

P.- 37.070

340335

U.S. 602.469 and
602.471

Memoria descriptiva



27

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de GULF RESEARCH & DEVELOPMENT COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Gulf Building, 7th Avenue and Grant Street,
Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de
América

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN AROMATICO HALO-
GENADO " (Clase Internacional C07c)

24.1.68



Esta invención describe un procedimiento para preparar un hidrocarburo aromático clorado en el núcleo o bromado en el núcleo, particularmente clorobenceno y bromobenceno.

5

10

15

20

La cloración o bromación de hidrocarburos aromáticos se puede efectuar, por ejemplo, pasando cloro o bromo gaseosos a su través en apropiadas condiciones de reacción. Sin embargo, estos procedimientos son indeseables porque para la producción de un mol de hidrocarburo aromático halogenado se produce también un mol de HCl o HBr no deseado y generalmente inutilizable. En el procedimiento Raschig, se ha desarrollado una técnica en la que el HCl se utiliza para clorar el benceno, pero ésta cloración oxidativa implica una reacción en fase vapor con oxígeno y altas temperaturas. El procedimiento Raschig no es satisfactorio para aromáticos, excepto para benceno, pues éstos se oxidan fácilmente a elevadas temperaturas, y en todos los casos se deben mantener bajos los grados de conversión (10 por ciento o menos) debido a que la dicloración llega a ser apreciable.

25

30

Se ha encontrado de acuerdo con esta invención, que la cloración o bromación en el núcleo de un hidrocarburo aromático se puede realizar fácilmente, sin recurrir a reacciones en fase vapor, y se pueden conseguir buenas conversiones y elevados rendimientos en el producto deseado calentando dicho hidrocarburo aromático en presencia de una sustancia seleccionada entre un grupo consistente en hierro, metales nobles, compuestos de hierro y compuestos de metales nobles, un ión nitrato o sustancias convertibles en un ión nitrato y una sustancia conteniendo halógeno



elegida entre el grupo consistente de ión cloruro, ión bromuro y ácido perclórico.

5 También se ha encontrado de acuerdo con ésta invención que un compuesto aromático se puede clorar eficazmente a bajas temperaturas mediante el recurso de calentar una mezcla que contenga el compuesto aromático, una sustancia seleccionada entre el grupo consistente de hierro, metales nobles, compuestos de hierro y compuestos de metales nobles, un ión nitrato o sustancias convertibles en un ión nitrato y ácido perclórico. Esto es sorprendente pues 10 la misma mezcla en ausencia de ácido perclórico proporcionará acetato de fenilo, por ejemplo, y en ausencia de un ión nitrato ión bifenilo, por ejemplo.

15 El hidrocarburo aromático reactante empleado puede ser un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo aromático halogenado (clorado, bromado, fluorado o yodado), o un éster de un ácido carboxílico y un hidroxiaromático. La parte de ácido carboxílico puede estar derivada del grupo de ácidos carboxílicos, con cadena recta o ramificada, que 20 tienen de uno a cuarenta, preferiblemente de dos a seis átomos de carbono. Ejemplo de tales ácidos carboxílicos son el fórmico, acético, propiónico, butírico, pivalico, octanoico, isoctanoico, benzoico, laurico esteárico, isobutírico, paratoluico, gamma clorobutírico, tetracontanoico, fenilacético, ciclohexano carboxílico, crotonico, furoico, heptanoico, eicosanoico, etc. 25

También el hidrocarburo aromático reactante empleado puede ser un éster de un ácido aromático en el que el sustituyente puede ser un derivado de metanol, etanol y alcoholes superiores de cadena lineal o ramificada. De éstos 30



son los preferidos el metanol y el etanol. Ejemplos de hidrocarburos aromáticos que se pueden utilizar aquí incluyen el benceno, tolueno, etilbenceno, cumeno, naftaleno, antraceno, bifenilo, fenantreno, t-butilbenceno, α -fenilnaftaleno, para-xileno, poliestireno, trifenil, 3-fenilheptano, 1-4-difenil butano, difenil metano, tetralina, anión propilium etc.

También está presente en el sistema de reacción el hierro, un metal noble (platino, paladio, iridio, rodio, osmio y rutenio), compuestos de hierro o compuestos de metales nobles. Ejemplos de hierro y compuestos de hierro que se pueden utilizar incluyen el hierro metálico, acetato férrico, propionato férrico, acetato básico de hierro (hidroxiacetato férrico), cloruro férrico hidróxido férrico, nitrato férrico, fosfato férrico, sulfato férrico, acetato ferroso, nitrato ferroso, lactato ferroso, bromuro ferroso, etc. Ejemplos de metales nobles y compuestos de metales nobles incluyen al paladio, rodio, iridio, osmio, rutenio, platino, formiato de rodio, acetato de paladio, propionato de paladio, butirato de iridio, pivalato de paladio, octanoato de paladio isooctanoato de osmio, benzoato de paladio, laurato de paladio, estearato de rutenio, isobutirato de paladio, paratoluato de paladio, gamma clorobutirato de platino tetracontanoato de rutenio, fenilacetato de osmio, ciclohexano-carboxilato de iridio, crotonato de rodio, furoato de paladio, heptanoato de paladio, eicosanoato de paladio, cloruro de paladio, nitrato de paladio, óxido de paladio, bromuro de rodio, sulfato de iridio, cianuro de osmio, perchlorato de rutenio, ioduro de rodio, fluoruro de platino, fosfato de platino, pirofosfato de platino, óxido de rutenio,



bromuro platínico, bromuro platinoso, óxido de platino, cianuro platinoso, hidróxido de platino, sulfato de rodio, óxido de rodio, tetróxido de osmio, tricloruro de rutenio, óxido de iridio, etc.

5

Entre los compuestos de metales nobles utilizados se prefiere una sal de metal noble de ácido carboxílico.

10

Así, la parte catiónica, de la sal puede ser uno de los metales nobles indicados, preferiblemente paladio, mientras que la parte aniónica puede derivar del grupo de los ácidos carboxílicos, con cadena lineal o ramificada, que tengan de uno a cuarenta átomos de carbono, preferiblemente de dos a seis átomos de carbono, ejemplos de los cuales han sido dados anteriormente. Ejemplos de sales de ácidos carboxílicos de metales nobles que se pueden emplear incluyen el formiato de rodio, acetato de paladio, propionato de paladio, butirato de iridio, pivalato de paladio, octanoato de paladio, isooctanoato de osmio, benzoato de paladio, laurato de paladio, estearato de rutenio, isobutirato de paladio, paratoluato de paladio, gamma, clorobutirato de platino, tetracontanoato de rutenio, fenilacetato de osmio, ciclohexano,-carboxilato de iridio, crotonato de rodio, furato de paladio, heptanoato de paladio, eicosanoato de paladio, etc.

15

20

25

30

Con el fin de obtener la conversión deseada es imperativo que los materiales anteriores se pongan en contacto entre sí en presencia de una sustancia elegida del grupo consistente en iones nitrato y sustancias convertibles en iones nitrato. Por " iones nitrato" se entiende NO_3^- , un anión con una carga compuesto por un átomo de nitrógeno y tres átomos de oxígeno. Por * " sustancia con



vertibles en iones nitrato" se entiende incluir compuestos, iones o radicales que contienen nitrógeno y oxígeno los cuales por ionización, oxidación o desproporción bajo las condiciones definidas en este procedimiento dan NO_3^- , tales como ácido nítrico, óxido nítrico, anhídrido nitroso, ión nitrito, ácido nitroso, dióxido de nitrógeno, tetróxido de nitrógeno, anhídrido nítrico.etc.

Adicionalmente deben estar presentes en el sistema de reacción iones cloruro o iones bromuro en cantidades suficientes para halogenar al compuesto aromático anteriormente definido. Por "iones cloruro o iones bromuro" se entiende un átomo de cloro o de bromo con una sola carga negativa. Aunque el ión cloruro o el ión bromuro se puede obtener a partir de un compuesto de hierro o de un compuesto de un metal noble, tales como cloruro férrico, o cloruro de paladio, no es esto preferido. Preferiblemente el ión cloruro o el ión bromuro se obtiene de cualquier compuesto que sea capaz de disociarse en el sistema de reacción en iones cloruro o bromuro, tales como el cloruro de hidrógeno, bromuro de hidrógeno, cloruro amónico, bromuro amónico, cloruros y bromuros orgánicos tales como el hidrocloreto de anilina, hidrocloreto de metilamina, bromuro de benciltrimetil-amonio y cloruros y bromuros metálicos tales como el cloruro sódico, bromuro potásico, cloruro de rubidio, bromuro de magnesio, cloruro cúprico, cloruro bórico, cloruro cálcico, bromuro de aluminio, etc. La cantidad de ión cloruro o bromuro presente en el sistema respecto al hidrocarburo aromático reactante en base molar puede estar entre aproximadamente 10:1 y aproximadamente 1:20, preferiblemente entre 2:1 y 1:2 aproximadamente.



La reacción aquí definida, de manera preferente, se realiza en presencia de oxígeno molecular. Cuando se hace esto, se necesita menos ión nitrato, se necesita menos hierro o metal noble o sal, y el proceso se puede realizar de modo continuo, La cantidad de oxígeno molecular que se puede emplear respecto al hidrocarburo aromático reactante en una base molar, puede estar entre aproximadamente 1000:1 a aproximadamente 1:10, preferiblemente entre aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:1.

Preferiblemente los reactivos utilizados se calientan juntos en un disolvente el cual no afectará adversamente al desarrollo de la reacción y no reaccionará con los reactivos ni o con los productos que se originan.

Ejemplos de tales disolventes son éteres, amidas, sulfóxidos, cetonas, tales como meta dioxano, dimetilacetamida, dimetilformamida, sulfóxido de dimetilo, acetona, etc. De manera preferente, sin embargo, el disolvente es un ácido carboxílico, de cadena lineal o ramificada, que tenga de uno a 10 átomos de carbono, preferiblemente de dos a seis átomos de carbono, ejemplos específicos de los cuales han sido indicados anteriormente.

Las condiciones de reacción definidas inmediatamente después se refieren a la cloración o bromación en el núcleo de un hidrocarburo aromático en la que están presentes los metales o compuestos metálicos indicados, un ión nitrato un ión cloruro o bromuro.

La reacción aquí indicada se realiza sencillamente colocando los materiales en contacto entre sí en condiciones determinadas. La cantidad de hierro, metal noble o compuestos de éstos, como metal, en una base molar, que



se emplea, puede variar entre alrededor de 0'0001 por ciento hasta aproximadamente 5 por ciento, preferiblemente entre alrededor de 0'01 por ciento a aproximadamente 1 por ciento. La cantidad de ión nitrato utilizada, en una base molar, respecto al compuesto aromático, puede estar entre alrededor de 1:1 a 1:10⁶ aproximadamente, preferiblemente entre 1:3 y 1:10⁶ aproximadamente. La cantidad de disolvente utilizada puede estar entre unos 0'1 a 1000 aproximadamente, preferiblemente entre uno a 50 moles aproximadamente, por mol de compuesto aromático. La temperatura utilizada en el procedimiento puede variar entre unos 15°C a unos 200°C aproximadamente, preferiblemente entre 60 y 150°C aproximadamente, la presión entre 0'007 y 700 kg/cm² man. aproximadamente preferiblemente desde aproximadamente 0'7 hasta aproximadamente 70 kg/cm² man., y el tiempo de contacto entre 0'0001 y 200 horas, y preferiblemente entre una y 10 horas aproximadamente.

Al final del periodo de reacción, el compuesto aromático clorado o bromado deseado se puede recuperar de la mezcla de reacción de cualquier manera conveniente, por ejemplo, por destilación a una temperatura de unos 50°C a unos 200°C y una presión de unos 0'00007 a unos 0'7 kg/cm² man. Dependiendo de los puntos de ebullición de los productos de la mezcla de reacción, los componentes individuales de ésta, incluyendo el aromático clorado o bromado deseado, se separarán individualmente por la parte superior y pueden así ser fácilmente recuperados.

El procedimiento de la invención puede ilustrarse mejor con el siguiente.

30
22.1.68



EJEMPLO I

Una mezcla de reactantes, con la composición indicada en la Tabla I, se mantuvo en reflujo a presión atmosférica y 115 °C. El análisis por cromatografía de gases proporcionó los datos presentados en la Tabla I.

22.1.68

T A B L A - I

Experi- mento Nº	sal	Mili- moles de sal	Mili- moles de acetato de pala- dio	Mili- moles de ben- ceno	Mili- moles de HNO ₃	Mili- moles de ácido acé- tico	Tiempo de reac- ción horas	Mili- moles NaNO ₃	Producto	Mili- moles de produc- tos
1	acetato sódico	10,0	1,0	20,0	5,0	400	66	0,0	acetato fenilo	0,03
2	NaF	10,0	1,0	20,0	5,0	400	66	0,0	acetato de fenilo C ₆ H ₅ Cl	0,93
3	NaCl	10,0	1,0	20,0	5,0	400	66	0,0	C ₆ H ₅ Br	4,1
4	NaBr	10,0	1,0	20,0	5,0	400	66	0,0	Ninguno	2,8
5	NaI	10,0	1,0	20,0	5,0	400	66	0,0	Ninguno	0,0
6	KCN	10,0	1,0	20,0	5,0	400	66	0,0	Ninguno	0,0
7	KCN	10,0	1,0	20,0	15,0	400	24	0,0	Ninguno	0,0
8	KCN	10,0	1,0	20,0	10,0	400	24	0,0	Ninguno	0,0
9	KCN	5,1	1,0	160,0	0,0	400	24	0,0	Ninguno	0,0
10	KCN	5,6	1,0	20,0	0,0	400	24	0,0	Ninguno	0,0
11	KCN	5,1	1,0	160,0	5,0	400	24	0,0	Ninguno	0,0
12	KCN	5,6	1,0	20,0	5,0	400	24	0,0	Ninguno	0,0
13	NaCl	10,0	1,1	20,0	0,0	400	24	11,0	C ₆ H ₅ Cl	7,2



EJEMPLO II



Una mezcla de reactantes, con la composición indicada en la Tabla II, se mantuvo en reflujo a presión atmosférica y 115°C. El análisis por cromatografía gaseosa proporcionó los siguientes datos.

T A B L A II

Experimento Nº	Sal	Mili moles de acetato de no padio	Mili moles de beneno	Mili moles de HNO ₃	Mili moles de NaNO ₃	Mili moles de HCl	Mili moles de ácido acético	Tiempo de reacción horas	Mili moles de producto	Producto
14	acetato só-dico	10,0	20,0	5,0	0,0	0,0	400	66	0,03	acetato de fenilo
15	ninguna	0,0	20,0	10,0	0,0	0,0	400	24	3,3	acetato de fenilo
16	NaCl	10,0	20,0	5,0	0,0	0,0	400	66	4,1	C ₆ H ₅ Cl
17	NaCl	10,0	20,0	0,0	11,0	0,0	400	24	7,2	C ₆ H ₅ Cl
18	Ninguna	0,0	20,0	0,0	0,0	12,0	400	24	0,0	Ninguna





Los datos anteriores muestran que con el fin de obtener la halogenación deseada es necesario que esté presente el ión nitrato.

5

EJEMPLO III

Se realizaron una serie de experimentos en los que una mezcla de reactantes se mantuvo a reflujo a presión atmosférica y 115°C. El análisis del producto de reacción por cromatografía gaseosa proporcionó los datos siguientes que demuestran que los metales nobles son eficaces

10

T A B L A - III

Experi- mento N°	Metal	átomos gramo de metal	Mili moles HNO ₃	Sal	Mili moles de sal	Mili moles de ben- ceno	Mili moles de NaNO ₃	Mili moles de HCL	Tiempo de reac- ción en horas	Mili moles de ácido acé- tico	Produc- to	Mili moles de pro- ducto
19	Pd	0,13	1,0	NaCl	10,0	20,0	0,0	0,0	93	400	C ₆ H ₅ Cl	2,6
20	Pt	0,10	1,0	NaCl	10,0	20,0	0,0	0,0	93	400	C ₆ H ₅ Cl	0,45
21	Rh	0,25	1,0	NaCl	10,0	20,0	0,0	0,0	93	400	C ₆ H ₅ Cl	0,12
22	Ir	0,13	1,0	NaCl	10,0	20,0	0,0	0,0	93	400	C ₆ H ₅ Cl	0,09
23	Ru	0,24	1,0	NaCl	10,0	20,0	0,0	0,0	93	400	C ₆ H ₅ Cl	0,01
24	Ru	0,28	1,0	NaBr	10,0	20,0	0,0	0,0	93	400	C ₆ H ₅ Br	0,03
25	Pd	0,12	10,0	NaBr	11,0	20,0	0,0	0,0	17,5	400	C ₆ H ₅ Br	0,17
26	Pt	0,13	10,0	NaCl	10,0	20,0	0,0	0,0	17,5	400	C ₆ H ₅ Cl	2,3
27	Pd	0,13	10,0	NaCl	10,0	20,0	0,0	0,0	17,5	400	C ₆ H ₅ Cl	2,9
28	Ru	0,11	10,0	NaCl	10,0	20,0	0,0	0,0	17,5	400	C ₆ H ₅ Cl	4,2
29	Rh	0,23	10,0	NaCl	10,0	20,0	0,0	0,0	17,5	400	C ₆ H ₅ Cl	2,5
30	Ir	0,16	10,0	NaCl	10,0	20,0	0,0	0,0	17,5	400	C ₆ H ₅ Cl	2,9
31	Pd	0,12	10,0	NaBr	11,0	20,0	0,0	0,0	24	400	C ₆ H ₅ Br	0,67
32	Pt	0,13	10,0	NaCl	10,0	20,0	0,0	0,0	24	400	C ₆ H ₅ Cl	0,8
33	Pd	0,13	10,0	NaCl	10,0	20,0	0,0	0,0	24	400	C ₆ H ₅ Cl	3



TABLA III (Continuación)

Experi- Mento Nº	Metal	átomos gramo de metal	Mili moles HNO ₃	Mili moles de sal de ben- ceno	Mili moles de NaNO ₃	Mili moles de HCl	Tiempo de reac- ción en horas	Mili moles de áci- do acé- tico	Producto	Mili moles de pfo- ducto
34	Ru	0,11	10,0	10,0	20,0	0,0	24	400	C ₆ H ₅ Cl	4,2
35	Rh	0,23	10,0	10,0	20,0	0,0	24	400	C ₆ H ₅ Cl	3,0
36	Ir	0,16	10,0	10,0	20,0	0,0	24	400	C ₆ H ₅ Cl	4,6
37	Pd	0,12	15,0	11,0	20,0	0,0	16	400	C ₆ H ₅ Br	0,78
38	Pt	0,13	15,0	10,0	20,0	0,0	16	400	C ₆ H ₅ Cl	4,1
39	Pd	0,13	15,0	10,0	20,0	0,0	16	400	C ₆ H ₅ Cl	4,2
40	Ru	0,11	15,0	10,0	20,0	0,0	16	400	C ₆ H ₅ Cl	5,9
41	Ru	0,23	15,0	10,0	20,0	0,0	16	400	C ₆ H ₅ Cl	4,9
42	Ir	0,16	15,0	10,0	20,0	0,0	16	400	C ₆ H ₅ Cl	6,1
43	Pd	0,12	15,0	11,0	20,0	0,0	20	400	C ₆ H ₅ Br	0,80
44	Pt	0,13	15,0	10,0	20,0	0,0	20	400	C ₆ H ₅ Cl	4,2
45	Pd	0,13	15,0	10,0	20,0	0,0	20	400	C ₆ H ₅ Cl	4,2
46	Ru	0,11	15,0	10,0	20,0	0,0	20	400	C ₆ H ₅ Cl	5,5
47	Rh	0,23	15,0	10,0	20,0	0,0	20	400	C ₆ H ₅ Cl	4,2



T A B L A III (Continuación)

Experi- mento N°	Metal	átomos gramo de metal	Milli moles HNO ₃	T A B L A		Milli moles de HCl	Milli moles de HNO ₃	Milli moles de HCl	Tiempo de reac- ción en horas	Milli moles de ácido acé- tico	Producto	Milli moles c de pro- ducto
				Milli moles de sal	Milli moles de ben- ceno							
48	Ir	0,16	15,0	NaCl	10,0	20,0	0,0	0,0	20	400	C ₆ H ₅ Cl	5,1
49	Pd	0,14	0,0	NaCl	10,0	20,0	11,0	0,0	24	400	C ₆ H ₅ Cl	2,1
50	Pd	0,12	0,0	ninguna	0,0	20,0	0,0	12,0	24	400	ninguna	0,0
51	Pd	0,03	1,0	NaCl	11,0	20,0	0,0	0,0	19	400	C H Cl 6 5	trazos
52	Pd	0,03	6,0	NaCl	11,0	20,0	0,0	0,0	17	400	C ₆ H ₅ Cl	0,45

27



EJEMPLO IV



Se realizaron una serie de experimentos complementarios en los que varios compuestos aromáticos, acetato de paladio, NaCl, HNO₃ y ácido acético se mantuvieron a reflujo a la presión atmosférica y a una temperatura de 116°C. Los resultados se present^{an} tabulados en la Tabla IV

T A B L A IV

Experi- mento N°	Compuesto aromático	Mili moles de compues to aromáti co.	Mili moles de aceta to de pa ladio	Mili moles de NaCl	Mili moles de HNO ₃	Tiempo de reac ción en horas	Mili moles de ácido acéti co	Producto y milimoles de Producto
53	acetato de fenilo	20,0	1,0	13,0	10,0	21	400	p-clorofenol (0'04), acetato de p-clorofenilo (0'01) y ace- tato de o-clorofenilo
54	tolueno	20,0	1,2	12,0	10,0	21	400	o-clorotolueno (0'9) y m-- y p-clorotolueno (4'5)
55	anisol	20,0	1,0	9,0	10,0	21	400	pequeñas cantidades de un núme- ro de compuestos no identifi- cados
56	clorobenceno	20,0	1,0	10,0	10,0	21	400	O-diclorobenceno(0'35), m- diclorobenceno(0'22) y p-di clo- robenceno(0'89)
57	benzoato de metilo	20,0	1,0	11,0	10,0	21	400	pequeñas cantidades de un nú- mero de compuestos no identi- ficados
58	acetofenona	20,0	1,0	10,0	10,0	21	400	no hay reacción
59	naftaleno	20,0	1,1	10,0	10,0	21	400	2-cloronaftaleno(0'47) y 1-cloronaftaleno(0'7)





EJEMPLO V

Una mezcla de 3'9 gramos de cloruro de hidrógeno, 2'0
mililitros de ácido nítrico acuoso al 70 por ciento, 15'4
gramos de benceno, 100 gramos de ácido acético y 1'77 gra-
5 mos de cloruro de paladio se colocó en un reactor de vidrio
de alta presión que también tenía un agitador magnético y
una cavidad para un termopar. La mezcla agitada tenía una
presión de 1'82 kg/cm² man. La presión se elevó hasta 4'2
kg. total con oxígeno y se volvió a subir a éste valor con
10 oxígeno cuando la presión total cayó por debajo de 2'8 kg/
cm² man. durante un periodo de dos horas. La caída total
de presión en el sistema ascendió a 6'3kg/cm² man. El au-
mento en peso del producto fué de 3'9 gramos y se encontró
por cromatografía gaseosa, 8'8 gramos de clorobenceno,
15 0'12 gramos de ortodichlorobenceno y 0'19 gramos de para-di
chlorobenceno. El oxígeno permite formarse más producto que
el que se puede justificar por la sal de paladio o el áci-
do nítrico. Entonces ésto ilustra una verdadera reacción
catalítica.

20

EJEMPLO VI

Una mezcla de 0'2282 gramos de acetato de pala-
dio, 0'6298 gramos de cloruro sódico, 0'7405 gramos de ni-
trito sódico, 1'83 gramos de benceno y 25 mililitros de áci-
25 do acético se mantuvo en reflujo durante 20 horas a presión
atmosférica y una temperatura de 110°C. El análisis por
cromatografía gaseosa demostró la presencia de 4'1 milimo-
les de clorobenceno.

30



EJEMPLO VII

5 Una mezcla de 2'04 milimoles de acetato de paladio, 252 milimoles de HCL, 310 milimoles de tolueno, 10 milimoles de ácido nítrico acuoso al 70% y 159 gramos de ácido acético se mantuvo a reflujo y 100°C. bajo una presión de oxígeno de 9'8 kg/cm² man. durante cinco horas. El análisis por cromatografía gaseosa demostró la presencia de 80 milimoles de orto clorotolueno, 155 milimoles de para clorotolueno y 1'35 milimoles de diclorotolueno. Por tanto se formaron 118 moles de producto por mol de paladio y 24 moles de producto por mol de ácido nítrico.

EJEMPLO VIII

15 Después de permanecer durante 208 horas a 25°C, una mezcla que originalmente contenía sólo ** 1'035 milimoles de acetato de paladio, 10'6 milimoles de cloruro sódico, 20'5 milimoles de ácido nítrico introducidos en forma de solución acuosa al 70 por ciento, y 418 milimoles de ácido acético se encontró mediante análisis por cromatografía gaseosa que contenía 0'73 milimoles de para clorotolueno y 0'46 milimoles de orto clorotolueno.

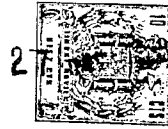
25 Las condiciones de reacción que se definen a continuación se refieren a la cloración en el núcleo de un aromático cuando se emplea ácido perclórico como compuesto halogenado.

30 La reacción se realiza sencillamente poniendo los diferentes materiales en contacto entre sí en condiciones especificadas. La cantidad de hierro, metal noble, o compuestos de éstos, como metal, en una base molar, puede va-



5 riar entre alrededor de 0'0001 por ciento a 5 por ciento
aproximadamente, preferiblemente de alrededor de 0'01 por
ciento a alrededor de uno por ciento. La cantidad de ión
nitrate empleada, en una base molar, respecto al compuesto
aromático, puede estar entre 1:1 y 1:10⁶ aproximadamente,
y preferiblemente al compuesto aromático puede variar entre
10:1 y 1:100 aproximadamente, preferiblemente entre 5:1 y
1:5 aproximadamente. La cantidad de disolvente empleado
puede estar entre alrededor de 0'1 a unos 1000 moles apro-
ximadamente, preferiblemente alrededor de uno a 50 moles
10 por mol de compuesto aromático. La temperatura empleada du-
rante el proceso puede variar entre 40°C y 200°C aproxima-
damente, preferiblemente entre alrededor de 60°C y 150°C
aproximadamente, la presión entre 0'007 y 700 kg/cm² man.
15 aproximadamente, preferiblemente desde aproximadamente 0,7
hasta aproximadamente 70 kg/cm² man, y el tiempo de contac-
to alrededor de 0:1 a 100 horas, preferiblemente de una*
a 10 horas aproximadamente.

20 Al final del periodo de reacción, el compuesto
cloro aromático deseado se puede recuperar de la mezcla de
reacción de una manera adecuada, por ejemplo, añadiendo
suficiente exceso de agua para extraer el ácido perclórico
que no haya reaccionado y destilando después la fase orgá-
nica, por ejemplo a temperatura entre 40 y 200°C aproxima-
25 damente y a una presión de alrededor de 0'000007 a 0'7 kg/cm²
man. Dependiendo de los puntos de ebullición de los produc-
tos que forman la mezcla de reacción los componentes indi-
viduales de ésta, incluyendo el aromático clorado buscado,
se separan individualmente por la parte superior y pueden
30 recuperarse fácilmente.



El procedimiento de la invención cuando se emplea ácido perclórico puede ser mejor ilustrado mediante el siguiente ejemplo.

EJEMPLO IX

5

Una mezcla de 0'60 gramos de nitrato de paladio, cinco mililitros de benceno y 25 mililitros de una solución normal de ácido perclórico en ácido acético se mantuvo a reflujo a 115°C y presión atmosférica durante 24 horas. El análisis del producto por cromatografía gaseosa demostró que contenía 0'44 por ciento de clorobenceno lo que representa un rendimiento del 40% basado en el paladio y el ácido perclórico.

10

EJEMPLO X

15

Una mezcla cinco milimoles de acetato de paladio, 10 milimoles de ácido nítrico, 10 milimoles de ácido perclórico disueltos en 100 mililitros de ácido acético glacial y 86 milimoles de benceno (Un total de 112 gramos) se mantuvo a reflujo a 115°C y presión atmosférica durante 19 horas. El producto analizado por cromatografía gaseosa contenía 0'21 por ciento de clorobenceno y 0'11 por ciento de clorobenceno y 0'11 por ciento de bifenilo.

20

EJEMPLO XI

25

Una mezcla de 1,15 gramos de nitrato de paladio, 100 mililitros de ácido acético que contenían 10 milimoles de ácido perclórico y 6'7 gramos de tolueno se mantuvo a reflujo a 115°C y presión atmosférica durante 19 horas. El análisis por cromatografía gaseosa del producto indicó

30



que éste contenía 0'01 por ciento de clorotoluenos y 0'01 por ciento de diclorotoluenos.

EJEMPLO XII

5 Al calentar una mezcla de 1'15 gramos de nitrato de paladio, 100 mililitros de ácido acético que contenían
de paladio, 100 mililitros de ácido acético que contenían
** 10 mililitros de ácido perclórico y 6'7 gramos de benzoa
to de metilo a 118°C y presión atmosférica durante 19 horas
se obtuvo un producto que el análisis por cromatografía ga
10 seosa demostró que contenía 0'10 por ciento de clorobenzoa-
to de metilo.

EJEMPLO XIII

15 Una mezcla de 1'0 gramos de acetato férrico, 6'7 gramos de benceno, 100 mililitros de ácido acético glacial que contenían 10 milimoles de ácido perclórico y 0'90 gramos de ácido nítrico acuoso al 70% se mantuvo a reflujo a 115°C durante 24 horas, El análisis por cromatografía ga-
seosa demostró que el producto contenía 0'035 por ciento
20 de clorobenceno.

EJEMPLO XIV

25 Que el compuesto portador de cloro debe ser el áci do perclórico se ilustra por lo siguiente. Dentro de un matraz de 50 mililitros se colocaron 25 mililitros de una solución consistente en 50% en peso de benceno y 50% en peso de ácido acético, un milimol de acetato de paladio y cinco milimoles de perclorato de litio. Después de mantener la en reflujo durante 24 horas a la presión atmosférica y a
30 una temperatura de 115°C, se analizó el sistema por/cromato-



grafia gaseosa, se añadieron cinco milimoles de ácido nítri-
co y después de un reflujo adicional de 68 horas se anali-
zó de nuevo. Al cabo de las 24 horas se observó la presencia de
algo de acetato de fenilo y de bifenilo y al cabo de las
5 68 horas se observó además algo de nitrobenceno, pero en
ningún caso se encontro clorobenceno.

Evidentemente, se pueden hacer muchas modificacio-
nes y variaciones de esta invención, según se describe an-
teriormente, sin apartarse de ella.

10 La presente solicitud que corresponde a la presen-
tada en Estados Unidos de América, el 19 de Diciembre de
1966 bajo los números 602.469 y 602.471 se acoge a los bene-
ficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
Industrial.

15

N O T A

20

Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
Invención en España por VEINTE años son los siguientes:

25 1.- Un procedimiento para preparar un aromático
halogenado elegido entre el grupo consistente en aromáticos
clorados y aromáticos bromados que comprende calentar un
compuesto aromático escogido entre el grupo consistente en
un hidrocarburo aromático, un hidrocarburo aromático halo-
genado, un ester de un ácido carboxílico y un hidroxiaromá-
30 tico y un ester de un ácido aromático con una sustancia me-



tálica o que contenga un metal elegido entre el grupo consistente de hierro, metal noble y compuestos de hierro y metal noble, una sustancia elegida entre el grupo consistente en iones nitrato y especies convertibles en iones nitrato, y una sustancia que contiene halógeno elegida entre el grupo consistente en iones cloruro, iones bromuro y ácido perclórico.

5
10 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el referido compuesto aromático es un hidrocarburo aromático.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicho compuesto aromático es el benceno.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicho compuesto aromático es el tolueno.

15 5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicho compuesto aromático es el clorobenceno.

20 6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicho compuesto aromático es el naftaleno.

7.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicho hidrocarburo aromático es el benzoato de metilo y la sustancia portadora de halógeno es el ácido perclórico.

25 8.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que los referidos iones cloruro se obtienen del NaCl.

30 9.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que los referidos iones cloruro se obtienen del HCl.



10.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que los referidos iones bromuro se obtienen del NaBr.

52 11.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la referida sustancia metálica es el paladio.

12.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la referida sustancia metálica es el rutenio.

10 13.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la referida sustancia metálica es el rodio.

15 14.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la referida sustancia metálica es el iridio.

15 15.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la referida sustancia que contiene un metal es una sal de metal noble.

20 16.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la referida sustancia que contiene un metal es la sal de un ácido carboxílico y un metal noble.

25 17.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la referida sustancia que contiene un metal es la sal de paladio de un ácido carboxílico.

18.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la referida sustancia que contiene un metal es el nitrato de paladio.

30 19.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera



de las reivindicaciones 1 a 10 en el que la referida sustancia que contiene un metal es el acetato férrico.

5 20.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 en el que los referidos iones nitrato se obtienen del HNO_3 ,

21.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 en el que los referidos iones nitrato se obtienen del NaNO_3 .

10 22.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21 en el que la reacción se realiza en un disolvente inerte.

23.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21 en el que la reacción se realiza en ácido acético.

15 24.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23 en el que la reacción se realiza en presencia de oxígeno molecular.

20 25.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21 en el que la referida reacción se realiza en un ácido carboxílico.

26.- Un procedimiento para preparar un aromático halogenado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

25 Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 FEB 1968

P.A.

Alberto de Eizaburu
Furciada