



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

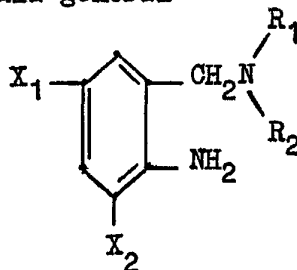
por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COMPUESTOS ORGANICOS NITROGENADOS HALOGENADOS", a favor de Don Jesús M^o. CUIXART GRANDE, de nacionalidad española, domiciliado en BARCELONA, General Mola, n^o 29-9^o.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos nitrogenados halogenados.

Esta invención se refiere a la obtención de compuestos de la fórmula general





en donde: X_1 representa un halógeno: Br o Cl

X_2 representa un halógeno: Br o Cl, o bien un hidrógeno

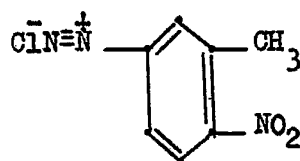
5. R_2 representa un radical alquilo: n-hexilo, ciclohexilo, o ciclopentilo

R_1 representa un radical alquilo: metilo, etilo, o bien hidrógeno,

y sus sales clorhidrato, bromhidrato y yodhidrato.

10. Estos compuestos se han obtenido del modo que a continuación se detalla:

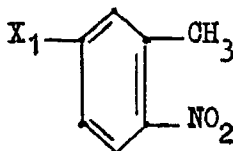
15. Se parte del compuesto 2-nitro-5-amino tolueno: Este producto por diazotación (nitrito sódico en medio de ácido orgánico fuerte) a temperatura de alrededor de $+1^{\circ}\text{C}$, se transforma en la sal de diazonio correspondiente de la fórmula:



20. Esta sal se trata sin aislarla del medio reaccional con cloruro cuproso disuelto en ácido clorhídrico, dando como resultado la sustitución del grupo diazo por cloro en el caso en que X_1 representa Cl, o bien se trata con bromuro cuproso con ácido bromhídrico, en el caso en que quiera introducirse el radical Br. De esta forma se obtienen los



productos monohalogenados con buen rendimiento, que corresponden a la fórmula general



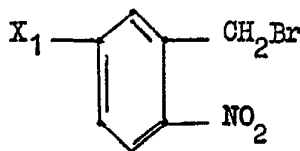
5.

en donde: X₁ representa Cl o Br.

Estos productos se broman en el metilo (en la cadena lateral) tratándolos en solución anhidra en un disolvente inerte (tetracloruro de carbono, cloroformo) con bromoftalimida o bromosuccinimida en proporción estequiométrica y utilizando el peróxido de bezoilo como catalizador.

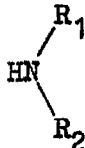
10.

Se obtiene así el bromuro de 2-nitro-5-halotoluido correspondiente, de fórmula general



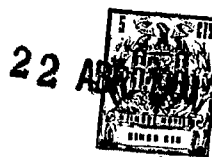
15.

Este producto se condensa con aminas de fórmula general



20.

En donde R₁ representa un radical alquilo, etilo o

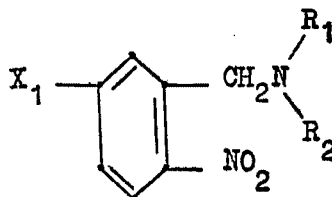


metilo.

R_2 representa un radical n-hexilo, ciclohexilo o ciclopentilo

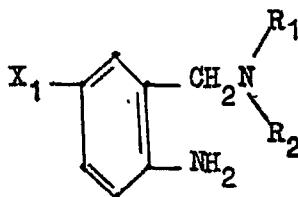
5. manteniendo los dos componentes en cantidades equimolares, a reflujo en solución con isopropanol u otro alcohol y añadiendo al líquido reaccionante, un exceso de carbonato sódico para que reaccione con el ácido bromhídrido desprendido.

10. De esta forma se obtienen productos de la fórmula general



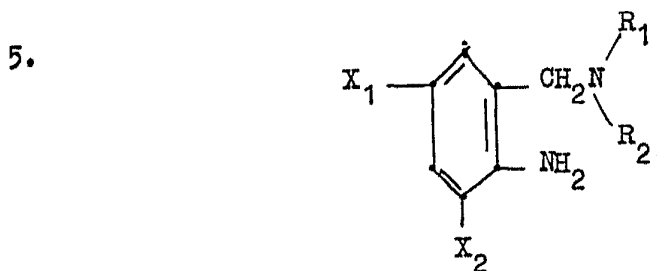
15. Se realiza luego la reducción del grupo NO_2 a NH_2 por los métodos clásicos: reducción catalítica con hidrógeno y catalizada a base de un metal como paladio o platino. Esta reducción también se puede realizar con hidrato de hidrazina y níquel Raney.

20. Se obtienen así los productos de la fórmula general





Estos productos de broman o cloran fácilmente en el núcleo bencénico, tratándolos en solución en tetracloruro de carbono o cloroformo con el halógeno correspondiente dando como resultado productos del tipo:



en donde X₁ representa Cl o Br,

X₂ representa Cl o Br,

10. R₁ representa etilo o metilo

R₂ representa n-hexilo, ciclohexilo, ciclopentilo

15. Los productos realizados dan directamente la sal bromhidrato o clorhidrato según el ácido o halógeno utilizado en el último paso y pueden aislarse como tales en lugar de obtener la base libre. Estas sales se purifican cristalizándolas en metanol, isopropanol, o etanol.

Por este método se han obtenido los productos siguientes:

20. -alfa,2-diamino-3,5-dibromo-N,alfa-ciclohexil-N,alfa-metil-tolueno y suclorhidrato y bromhidrato

-alfa,2-diamino-3,5-dibromo-N,alfa-n-hexil-N,alfa-metil tolueno y su clorhidrato,



-alfa,2-diamino-3-bromo-5-cloro-N,alfa-ciclohexil-N,alfa-metil tolueno y su clorhidrato, bromhidrato y yodhidrato

Ejemplo

Bromuro de 2-nitro-5-cloro toluilo

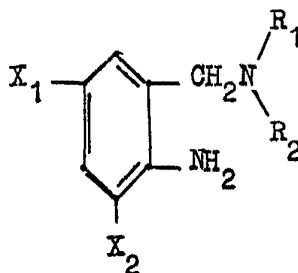
5. 10 g de 2-nitro-5-clorotolueno se disuelven en 100 cc de tetracloruro de carbono y se añaden 12 g de N-bromosuccinimida y 0,5 g de peróxido de dibenzoilo. Se mantiene durante 15 horas a reflujo y en las últimas horas se observa que el sólido que permanecía en el fondo, flota. Se filtra y el
10. filtrado se evapora hasta sequedad. Cristaliza en alcohol absoluto. Rendimiento 10 g.



N O T A

Hecha la descripción del presente invento, lo que se declara como nuevo y de propia invención, comprende las siguientes reivindicaciones.

1. Procedimiento para la obtención de compuestos orgánicos nitrogenados halogenados, de la fórmula general
- 5.



10. en donde X_1 representa un halógeno: Br o Cl.
 X_2 representa un halógeno: Br o Cl, o bien un hidrógeno.

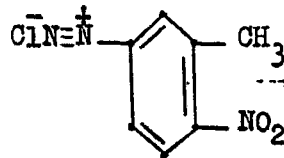
R_2 representa un radical alquilo: n-hexilo, ciclohexilo, o ciclopentilo

15. R_1 representa un radical alquilo: metilo, etilo, o bien hidrógeno,
y sus sales clorhidrato, bromhidrato y yodhidrato, carac-

22 ABR 1952

terizado esencialmente por el hecho de partirse del compuesto 2-nitro-5-amino tolueno que por diazotación se transforma en la sal de diazonio correspondiente de la fórmula:

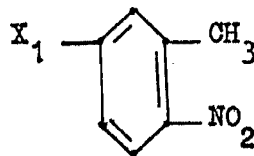
5.



10.

tratándose esta sal, sin aislarla del medio reaccional, con cloruro cuproso disuelto en ácido clorhídrico, dando como resultado la substitución del grupo diazo por cloro en el caso en que X_1 representa Cl_1 , o bien se trata con bromuro cuproso con ácido bromhídrico, en el caso en que quiera introducirse el radical Br, obteniéndose de ésta forma los productos mono halogenados con buen rendimiento, que corresponden a la fórmula general

15.

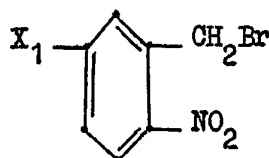


20.

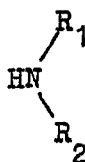
en donde: X_1 representa Cl o Br; bromando estos productos en el metilo, tratándose en solución anhidra en un disolvente inerte con bromoftalimida o bromosuccinimida en proporción estequiométrica y utilizando el peróxido de benzoilo como catalizador, obteniéndose así el bromuro



de 2-nitro-5-halotoluido correspondiente, de fórmula general

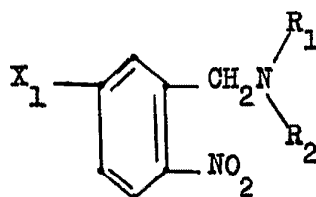


5. condensándose este producto con aminas de fórmula general



10. En donde R_1 representa un radical alquilo, metilo o etilo y R_2 representa un radical n-hexilo, ciclohexilo o ciclopentilo

15. manteniendo los dos componentes en cantidades equimolares, a reflujo en solución con isopropanol u otro alcohol y añadiendo al líquido reaccionantes, un exceso de carbonato sódico para que reaccione con el ácido desprendido, obteniéndose de esta forma productos de la fórmula general



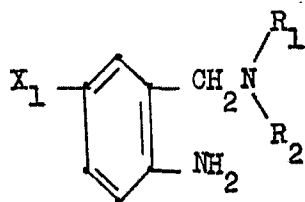
20.

realizándose luego la reducción del grupo NO_2 a NH_2 por



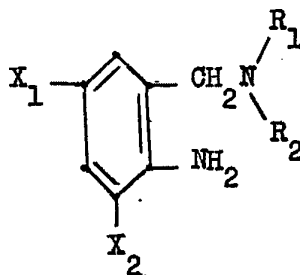
los métodos clásicos, obteniéndose así los productos de la fórmula general

5.



estos productos se broma o cloran fácilmente en el núcleo bencénico, tratándolos en solución en tetracloruro de carbono o cloroformo con el halógeno correspondiente dando como resultado productos del tipo:

10.



15.

en donde X_1 representa Cl o Br,

X_2 representa Cl o Br,

R_1 representa metilo o etilo

R_2 representa ciclohexilo, n-hexilo o ciclopentilo,

en forma de la sal bromhidrato o clorhidrato, de las cuales pueden aislarse de la base libre.

2. Procedimiento para la obtención de compuestos




orgánicos nitrogenados halogenados.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 22 ABR. 1968

D.a.

JAIME ISERIS
E P


Firmado: LUIS REY PADILLA

mg