

P.- 39.995

691/.211 C

361234

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	C 07
SUBCLASE	C

Mémoire descriptiva

31 DIC. 1968



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 275 Winchester Avenue, New Haven, Connecticut, Estados Unidos de América

por: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ISOCIONATO ORGANICO"
(Clase Internacional C07c)

23.12.68.



3 -

Esta invención se refiere a sistemas catalíticos útiles en la preparación de isocianatos orgánicos a partir de nitro-compuestos orgánicos.

5 Los isocianatos orgánicos se utilizan en gran escala en la preparación de espumas, revestimientos y fibras de uretano, así como en la preparación de insecticidas, pesticidas y similares. Los procedimientos industriales para preparar isocianatos orgánicos utilizan la hidrogenación catalítica de un nitro-compuesto orgánico para
10 formar la amina correspondiente, seguida por la reacción de la amina con fosgeno para formar el isocianato correspondiente. Estos procedimientos son complejos y costosos, siendo evidente la necesidad de un procedimiento simplificado, menos costoso.

15 Con objeto de proporcionar una técnica simplificada, se ha propuesto hacer reaccionar un nitro-compuesto orgánico con monóxido de carbono en presencia de un catalizador. Por ejemplo, la Patente Británica Número
20 1.025.436 describe un procedimiento para la preparación de isocianatos a partir de los nitro-compuestos correspondientes haciendo reaccionar un nitro-compuesto orgánico con monóxido de carbono en presencia de un catalizador con una base de metal noble. Este procedimiento no se utiliza industrialmente, debido a que no se forman más que cantidades traza de isocianatos orgánicos cuando un nitro-compuesto orgánico tal como dinitrotolueno se hace reaccionar
25 con monóxido de carbono utilizando un catalizador con base de metal noble, tal como tricloruro de rodio, dicloruro de paladio, tricloruro de iridio, tricloruro de osmio y similares.

30
23.12.68.



Otras técnicas simplificadas propuestas utilizan otros sistemas catalíticos. Por ejemplo, la Patente Belga Núm. 672.405 titulada "Procedimiento para la Preparación de Isocianatos Orgánicos", describe el uso de un sistema de catalizador constituido por un metal noble y/o un ácido de Lewis en la reacción entre un nitro-compuesto orgánico y monóxido de carbono.

5

Desgraciadamente, el rendimiento de isocianato orgánico proporcionado por estas técnicas simplificadas no ha sido lo bastante importante para justificar su utilización en escala industrial.

10

Es un objeto primario de esta invención el proporcionar un procedimiento mejorado para la preparación de isocianatos orgánicos.

15

Otro objeto de la invención es proporcionar un nuevo sistema de catalizador útil en la conversión directa de nitro-compuestos orgánicos en los isocianatos orgánicos correspondientes.

20

Todavía un objeto ulterior es proporcionar un procedimiento mejorado para preparar isocianatos aromáticos tales como isocianato de fenilo, diisocianatos de tolueno, e isocianato-nitrotoluenos.

25

Estos y otros objetos de la invención resultarán evidentes examinando la siguiente descripción detallada de la misma.

Se ha descubierto ahora que los objetos arriba mencionados se consiguen cuando se hace reaccionar un nitro-compuesto orgánico con monóxido de carbono a una elevada presión y alta temperatura en presencia de un sistema de catalizador constituido por

30

23.12.68.



I. una mezcla de

A. al menos un compuesto heteroaromático seleccionado del grupo constituido por

(1) un compuesto heteroaromático que contiene

(a) entre 5 y 6 miembros en el anillo.

(b) solamente nitrógeno y carbono en el anillo.

(c) no más de dos átomos de nitrógeno en el anillo, y

(d) al menos dos dobles enlaces en el anillo,

(2) derivados de IA (1), y

B. al menos un haluro de un metal noble, o

II. un complejo de un compuesto de IA y un haluro de IB.

Ciertos compuestos metálicos promueven la efectividad del sistema de catalizador, incluyendo óxidos de metales de los Grupos VB y VIB de la Tabla Periódica, mostrada en la Tabla Periódica de los Elementos en el Handbook of Chemistry and Physics, 47ª edic., 1966-67, por Weast.

Cualquier nitro-compuesto orgánico capaz de convertirse en un isocianato orgánico puede emplearse como reactivo. Generalmente, pueden hacerse reaccionar mono- o poli-nitro-compuestos aromáticos, cicloalifáticos, y alifáticos, los cuales pueden estar sustituidos, si se desea, para formar los correspondientes mono- o poli-isocianatos por el nuevo procedimiento de esta invención. El término "nitro-compuesto orgánico" se utiliza en toda la descripción y se reivindica que define nitro-compuestos orgánicos no-sustituidos así como sustituidos del tipo que se descri

30
23.12.68.



be aquí. Ejemplos típicos de nitro-compuestos orgánicos adecuados que pueden hacerse reaccionar para formar isocianatos incluyen los siguientes:

I. Nitro-Compuestos Aromáticos

- 5
- a) Nitrobenceno
 - b) Nitronaftalenos
 - c) Nitroantracenos
 - d) Nitrobifenilos
 - e) Bis(nitrofenil)metanos
 - 10 f) Bis(nitrofenil)éteres
 - g) Bis(nitrofenil)tioéter
 - h) Bis(nitrofenil)sulfonas
 - i) Nitrodifenoxi alcanos
 - j) Nitrofenotiazinas

15 II. Nitrocicloalcanos

- a) Nitrociclobutano
- b) Nitrociclopentano
- c) Nitrociclohexano
- d) Dinitrociclohexanos
- 20 e) Bis(nitrociclohexil)metanos

III. Nitroalcanos

- a) Nitrometano
- b) Nitroetano
- c) Nitropropano
- 25 d) Nitrobutanos
- e) Nitrohexanos
- f) Nitrooctanos
- g) Nitrooctadecanos
- h) Dinitroetano
- 30 i) Dinitropropanos

23.12.68.



- j) Dinitrobutanos
- k) Dinitrohexanos
- l) Dinitrodecanos
- m) Fenil nitrometano
- 5 n) Bromofenil nitrometanos
- o) Nitrofenil nitrometanos
- p) Metoxi fenil nitrometanos
- q) Bis-(nitrometil)ciclohexanos
- r) Bis-(nitrometil)bencenos

10 Todos los compuestos que acaban de mencionar-
 se pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes
 adicionales tales como nitro, nitro-alcoholo, alcoholo,
 alqueno, alcoxi, ariloxi, halógeno, alcoholtio, ariltio,
 carboxialcoholo, ciano, isocianato, y similares, y emplear
 15 se como reactivos en el nuevo procedimiento de esta inven-
 ción. Ejemplos específicos de nitro-compuestos orgánicos
 sustituidos adecuados que pueden utilizarse son como si-
 gue:

- 1. o-Nitrotolueno
- 20 2. m-Nitrotolueno
- 3. p-Nitrotolueno
- 4. o-Nitro-p-xileno
- 5. 2-Metil-1-nitronaftaleno
- 6. m-Dinitrobenceno
- 25 7. p-Dinitrobenceno
- 8. 2,4-Dinitrotolueno
- 9. 2,6-Dinitrotolueno
- 10. Dinitromesitileno
- 11. 4,4'-Dinitrobifenilo
- 30 12. 2,4-Dinitrobifenilo

30
 23.12.68.

31



- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 23.12.68.
13. 4,4'-Dinitrodibencilo
 14. Bis(p-nitrofenil)metano
 15. Bis(2,4-dinitrofenil)metano
 16. Bis(p-nitrofenil)éter
 17. Bis(2,4-dinitrofenil)éter
 18. Bis(p-nitrofenil)tioéter
 19. Bis(p-nitrofenil)sulfona
 20. Bis(p-nitrofenoxi)etano
 21. α, α' -Dinitro-p-xileno
 22. 2,4,6-Trinitrotolueno
 23. 1,3,5-Trinitrobenceno
 24. 1-Cloro-2-nitrobenceno
 25. 1-Cloro-4-nitrobenceno
 26. 1-Cloro-3-nitrobenceno
 27. 2-Cloro-6-nitrotolueno
 28. 4-Cloro-3-nitrotolueno
 29. 1-Cloro-2,4-dinitrobenceno
 30. 1,4-Dicloro-2,4-dinitrobenceno
 31. alfa-Cloro-p-nitrotolueno
 32. 1,3,5-Tricloro-2-nitrobenceno
 33. 1,3,5-Tricloro-2,4-dinitrobenceno
 34. 1,2-Dicloro-4-nitrobenceno
 35. alfa-Cloro-m-nitrotolueno
 36. 1,2,4-Tricloro-5-nitrobenceno
 37. 1-Bromo-4-nitrobenceno
 38. 1-Bromo-2-nitrobenceno
 39. 1-Bromo-3-nitrobenceno
 40. 1-Bromo-2,4-dinitrobenceno
 41. α, α' -Dibromo-p-nitrotolueno
 42. α -Bromo-p-nitrotolueno



43. 1-Fluoro-4-nitrobenceno
44. 1-Fluoro-2,4-dinitrobenceno
45. 1-Fluoro-2-nitrobenceno
46. Isocianato de o-nitrofenilo
- 5 47. Isocianato de m-nitrofenilo
48. Isocianato de p-nitrofenilo
49. o-Nitroanisol
50. p-Nitroanisol
51. p-Nitrofenetol
- 10 52. o-Nitrofenetol
53. 2,4-Dinitrofenetol
54. 2,4-Dinitroanisol
55. 1-Cloro-2,4-dimetoxi-5-nitrobenceno
56. 1,4-Dimetoxi-2-nitrobenceno
- 15 57. m-Nitrobenzaldehido
58. p-Nitrobenzaldehido
59. Cloruro de p-nitrobenzoílo
60. Cloruro de m-nitrobenzoílo
61. Cloruro de 3,5-dinitrobenzoílo
- 20 62. p-Nitrobenzoato de etilo
63. o-Nitrobenzoato de metilo
64. Cloruro de m-nitrobencenosulfonilo
65. Cloruro de p-nitrobencenosulfonilo
66. Cloruro de o-nitrobencenosulfonilo
- 25 67. Cloruro de 4-cloro-3-nitrobencenosulfonilo
68. Cloruro de 2,4-dinitrobencenosulfonilo
69. Anhídrido 3-nitroftálico
70. p-Nitrobenzonitrilo
71. m-Nitrobenzonitrilo
- 30 72. 1,4-Dinitrociclohexano

23.12.68.



73. Bis(p-nitrociclohexil)metano

74. 1-Nitro-n-hexano

75. 2,2-Dimetil-1-nitrobutano

76. 1,6-Dinitro-n-hexano

5 77. 1,4-Bis(nitrometil)ciclohexano

78. 3,3'-Dimetoxi-4,4'-dinitro-bifenilo

79. 3,3'-Dimetil-4,4'-dinitro-bifenilo

10 Además, pueden emplearse también isómeros y mezclas de los nitro-compuestos orgánicos y nitro-compuestos orgánicos sustituidos mencionados, así como homólogos y otros compuestos relacionados. Pueden emplearse también como reactivos compuestos que tienen al mismo tiempo sustituyentes nitro e isocianato, tales como el 2-isocianato-4-nitrotolueno.

15 El procedimiento de esta invención es particularmente efectivo en la conversión de nitro-compuestos aromáticos en isocianatos orgánicos. Tal como se utiliza aquí, el término "nitro-compuestos aromáticos" representa aquellos nitro-compuestos aromáticos que tienen al menos
20 un grupo nitro unido directamente a un núcleo de un hidrocarburo aromático, tal como benceno, naftaleno, y análogos, donde el núcleo de hidrocarburo aromático puede estar sustituido como se ilustra arriba. Entre los nitro-compuestos orgánicos preferidos que pueden utilizarse en la práctica
25 de esta invención se encuentran los nitrobencenos, tanto mono- como poli-nitro, incluyendo mezclas de isómeros de los mismos; los nitroalcoholbencenos, incluyendo los diversos toluenos nitrados y los xilenos nitrados; bifenilo nitrado y difenilmetileno nitrado. Otros reactivos preferidos incluyen los bis(nitrofenoxi)alquilenos y los

30
23.12.68.



bis(nitrofenoxi)alcohol-éteres. Generalmente, los nitro-compuestos orgánicos y los nitro-compuestos orgánicos sustituidos contienen entre 1 y aproximadamente 20 átomos de carbono, y preferiblemente entre aproximadamente 6 y aproximadamente 14 átomos de carbono.

5

El sistema de catalizador de esta invención es una mezcla o complejo de al menos un compuesto heteroaromático de nitrógeno con al menos un haluro de un metal noble. El compuesto heteroaromático de nitrógeno es uno que contiene entre cinco y seis miembros en el anillo, conteniendo sólo nitrógeno y carbono en el anillo, conteniendo no más de dos átomos de nitrógeno en el anillo, y conteniendo al menos dos dobles enlaces en el anillo. Compuestos adecuados de este tipo han sido descritos en The Ring Index, por Patterson & Capell, Segunda Edición, American Chemical Society, 1960, y Suplemento I, II y III. Derivados de los compuestos heteroaromáticos de nitrógeno pueden utilizarse también. El término "derivados", cuando se emplea en relación con compuestos heteroaromáticos a lo largo de toda la descripción y de las reivindicaciones, tiene por objeto incluir adiciones al anillo heteroaromático nitrogenado original, del tipo siguiente:

10

15

20

I. Sustituyentes en el Anillo

25

- a. haluros tales como cloro, bromo, yodo y flúor
- b. alcoholo conteniendo entre 1 y 40 átomos de carbono
- c. arilo tal como fenilo, cresilo y xililo
- d. olefínicos tales como alilo, vinilo
- e. hidróxi
- f. mercapto

30

23.12.68.



- 31
- g. amino
 - h. alcoholamino
 - i. ciano
 - j. oximino
 - 5 k. aldehido
 - l. éteres tales como éteres de arilo, alcoholo, y alquenilo
 - m. tioéteres tales como tioéteres de arilo, alcoholo y alquenilo
 - 10 n. carboxi
 - o. carbalcoxi
 - p. carbamilo
 - q. carboariloxi
 - r. tiocarbamilo
 - 15 II. Análogos Policíclicos
 - a. benceno condensado
 - b. cicloalifáticos condensados
 - c. heteroaromáticos nitrogenados condensados
 - III. Sales Simples
 - 20 IV. Sales Cuaternarias
 - V. Oxidos
 - VI. Complejos con Sustancias Inorgánicas Distintas de los Haluros de Metales Nobles
 - VII. Mezclas de Dos o Más Adiciones de los Tipos I-VI
 - 25 Abajo se enumeran compuestos heteroaromáticos nitrogenados típicos y derivados de los mismos que son adecuados para uso como componentes del nuevo sistema catalizador de esta invención.

23.12.68.



- 3 1
- 5 1. Anillo de Cinco Miembros Conteniendo un Solo Atomo de Nitrógeno
- a. 1-metil pirrol
 - b. 1.fenil pirrol
- 10 2. Anillo de Cinco Miembros Conteniendo Dos Atomos de Nitrógeno
- a. imidazol
 - b. 1-metil imidazol
 - c. pirazol
- 15 3. Derivados Bencénicos Condensados y Heteroaromáticos Nitrogenados Condensados de Anillos de Cinco Miembros Conteniendo un Solo Atomo de Nitrógeno.
- a. indol
 - b. indolenina (3-pseudoindol)
 - c. 2-isobenzazol
 - d. indolizina
 - e. 4aH-carbazol
 - f. carbazol
- 20 4. Anillo de Seis Miembros Conteniendo un Solo Atomo de Nitrógeno y Derivados del Mismo.
- a. piridina
 - b. 2,6-dimetilpiridina
 - c. 2,4,6-trimetilpiridina
 - d. 4-fenilpiridina
 - e. 2-vinilpiridina
 - f. 2-estirilpiridina
 - g. 2-bromopiridina
 - h. 2-cloropiridina
 - i. 3-cloropiridina
 - j. 2,6-dicloropiridina
- 25
- 30



- k. 2-bromo-4-metilpiridina
- l. 2-fluoropiridina
- m. 2-aliloxipiridina
- n. 4-feniltiopiridina
- 5 o. 2-metoxipiridina
- p. ácido picolínico
- q. ácido nicotínico
- r. 2,6-dicianopiridina
- s. piridina-2-aldehído (aldehído picolínico)
- 10 t. 2-aminopiridina
- u. 4-dimetilaminopiridina
- v. difenil-4-piridilmetano
- w. 4-hidroxipiridina
- x. 2-mercaptopiridina
- 15 y. 2-oximinopiridina (picolinaldoxima)
- z. 4-terciariobutilpiridina
- aa. 2-metil-5-etilpiridina

5. Derivados Bencénicos Condensados y Heteroaromáticos Nitrogenados Condensados de Anillos de Seis Miembros Conteniendo Un Solo Atomo de Nitrógeno

- 20 a. quinolina
- b. 2-cloroquinolina
- c. 8-hidroxiquinolina
- d. isoquinolina
- 25 e. acridina
- f. fenantridina
- g. 7,8-benzoquinolina
- h. 4H-quinolizina
- i. naftiridina
- 30 j. carbolina

30
23.12.68.



- k. fenantrolina
 - l. Benzo [h] isoquinolina
 - m. Benzo [g] quinolina
 - n. Benzo [g] isoquinolina
 - 5 o. Benzo [h] quinolina
 - p. Benzo [f] quinolina
 - q. Benzo [f] isoquinolina
 - r. 1H-Benzo [de] quinolina
 - s. 4H-Benzo [de] quinolina
 - 10 t. 4H-Benzo [de] isoquinolina
 - u. 1H-Benzo [de] isoquinolina
 - v. purina
 - w. adenina
 - x. pteridina
 - 15 y. 7H-Pirazino [2,3-c] carbazol
 - z. Pirazino [2,3-d] piridazina
 - aa. 4H-Pirido [2,3-c] carbazol
 - bb. Pirido [1',2':1,2] imidazo [4,5-b] quinoxalina
 - cc. 6H-perimidina
 - 20 dd. perimidina
6. Anillo de Seis Miembros Conteniendo Dos Atomos de Nitrógeno y Derivados del Mismo
- a. pirazina
 - b. 4,6-dimetilpirimidina
 - 25 c. 2,6-dimetilpirazina
 - d. piridazina
7. Derivados Bencénicos Condensados y Heteroaromáticos Nitrogenados Condensados De Anillos de Seis Miembros Conteniendo Dos Atomos de Nitrógeno
- 30 a. quinoxalina



- b. 2,3-dimetilquinoxalina
- c. ftalazina
- d. quinazolina
- e. fenacina
- f. cinnolina

5

8. Sales Simples de Compuestos Heteroaromáticos Nitrogenados o Derivados de los Mismos Comprendidos en las Secciones 1-7 Anteriores

a. Las sales simples incluyen nitratos, halogenohidratos, sulfatos y acetatos de estos compuestos tales como los siguientes:

10

- 1. clorhidrato de piridina
- 2. clorhidrato de 2-cloropiridina-1-óxido
- 3. clorhidrato de 4-cloropiridina
- 4. diclorhidrato de 4,4'-bipiridilo

15

9. Sales Cuaternarias De Compuestos Heteroaromáticos Nitrogenados o Derivados de los Mismos Comprendidos en las Secciones 2 y 4-7 Anteriores

a. Haluros de alcoholo, en los que el alcoholo contiene 1-40 átomos de carbono, haluros de acilo, y haluros de nitroarilo, tales como:

20

- 1. Cloruro de 1-metilquinolinio
- 2. Cloruro de laurilpiridinio
- 3. Clorhidrato del cloruro de 1-(4-piridil)piridinio

25

10. Oxidos de Bases Heteroaromáticas y Derivados de las Mismas de las Secciones 2 y 4-7 Anteriores.

a. Los óxidos incluyen óxidos de quinolina, piridina, isoquinolina e imidazol, y se ilustran por los óxidos siguientes:

- 1. 1-óxidos de piridina

30

23.12.68.



- 2. 1-óxido de 4-bromopiridina
- 3. 1-óxido de 2-hidroxipiridina
- 4. 1-óxido del ácido picolínico
- 5. 1-óxido de 4-metoxi-piridina
- 5 6. 1-óxido de 2-bromo-6-metilpiridina
- 7. 1-óxido de 2-picolina
- 8. 1-óxido de 4-picolina

11. Complejos de Compuestos Heteroaromáticos Nitrogenados con Sustancias Inorgánicas (Distintas de los Haluros Metales Nobles) de las Secciones 2 y 4-7 Anteriores.

10 a. Los complejos incluyen complejos de piridina, quinolina e isoquinolina, ilustrados por los complejos de piridina siguientes:

- 15 1. (piridina)₃.FeCl₃
- 2. piridina . SO₃
- 3. piridina . CrO₃
- 4. piridina . VCl₃
- 5. piridina . V₂O₅
- 6. piridina . MoO₃

20 Todos los compuestos heteroaromáticos nitrogenados precedentes y derivados de los mismos pueden utilizarse como un componente del sistema catalizador junto con el haluro de metal noble, bien sea como mezcla o como complejo. El complejo se forma entre los dos componentes, como se describe con más detalle abajo. Complejos típicos

25 incluyen los siguientes:

12. Complejos de un Compuesto Heteroaromático Nitrogenado o Derivados del Mismo y un Haluro de Metal Noble

- a. Rh(piridina)₃Cl₃
 - b. Pd(piridina)₂Cl₂
- 30
23.12.68.



- c. Rh(isoquinolina)₃Cl₃
- d. Pd(isoquinolina)₂Cl₂
- e. Ir(piridina)₃Cl₃
- f. Ir(isoquinolina)₃Cl₃
- 5 g. Cloropaladito de isoquinolinio
([isoquinolina]₇H₂PdCl₄)
- h. Pd(isoquinolina)₂Cl₄
- i. Pd(piridina)₂Cl₄
- j. Pd(piridina)₂Br₂
- 10 k. Pd(isoquinolina)₂Br₂
- l. Pd(piridina)₂I₂
- m. Pd(isoquinolina)₂I₂
- n. Pd(2-metil-5-etilpiridina)₂Cl₂

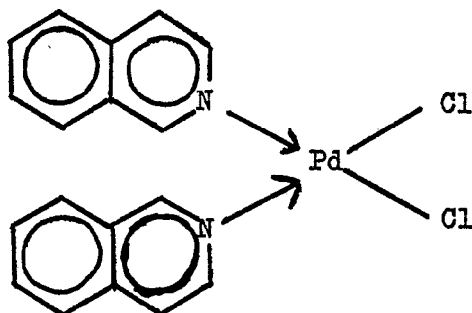
El segundo componente del sistema catalizador es al menos un haluro metálico de un metal noble capaz de formar un complejo con el compuesto heteroaromático nitro-genado descrito anteriormente. Los metales nobles incluyen rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, plata y oro. Se prefiere que el metal sea uno de la serie del platino, incluyendo un haluro metálico seleccionado del grupo constituido por los haluros de paladio, rodio, platino, iridio, y mezclas de los mismos. Ejemplos típicos de haluros adecuados incluyen dibromuro paladioso, dicloruro paladioso, difluoruro paladioso, diyoduro paladio-so, tribromuro de rodio, tricloruro de rodio, trifluoruro de rodio, triyoduro de rodio; bromuro platínico, bromuro platinoso, cloruro platínico, cloruro platinoso, fluoruro platínico, yoduro platinoso, yoduro platínico, tricloruro de renio, tetracloruro de renio, tetrafluoruro de renio, hexafluoruro de renio, tribromuro de renio, tribromuro de

30
5.3.69.



iridio, tetrabromuro de iridio, dicloruro de iridio, tri-
cloruro de iridio, tetracloruro de iridio, triyoduro de
iridio, tetrayoduro de iridio, y mezclas de los mismos.
Pueden emplearse también óxidos de los metales nobles y
5 el término "haluro de un metal" tal como se utiliza en to-
da la descripción y en las reivindicaciones tiene por ob-
jeto incluir tanto los haluros metálicos arriba menciona-
dos como los óxidos correspondientes, tales como óxido de
paladio, óxido de rodio, óxido de platino, etc., y simila-
10 res.

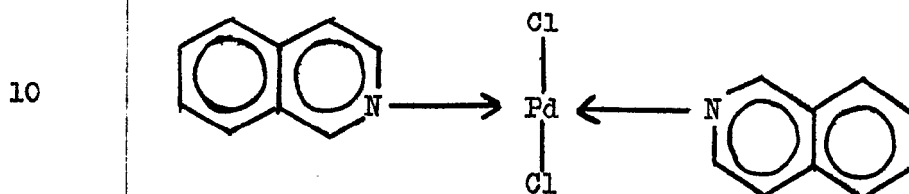
El compuesto heteroaromático nitrogenado y el
haluro metálico pueden añadirse cada uno por separado al
nitro-compuesto orgánico reactivo, o si se desea, se pue-
den premezclar con anterioridad a su adición al nitro-com-
15 puesto orgánico. Cuando se desea utilizar complejos del
compuesto heteroaromático nitrogenado y un haluro metálico,
los componentes pueden hacerse reaccionar primeramente en
un disolvente adecuado tal como monoclorobenceno, etanol,
o un exceso del compuesto heterocíclico nitrogenado para
20 formar un complejo orgánico de haluro metálico, el cual se
aisla después como un sólido cristalino y se añade a la
mezcla de reacción. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar
isoquinolina con dicloruro paladioso en medios orgánicos
anhidros para formar un complejo cis de la fórmula estruc-
25 tural:



30
23.12.68.



El correspondiente complejo trans puede prepararse haciendo reaccionar el compuesto heteroaromático con una solución acuosa de un cloropaladito (formado disolviendo dicloruro paladioso en una solución acuosa de un haluro inorgánico, tal como cloruro sódico o cloruro amónico). El complejo trans tiene la fórmula estructural siguiente:



15 Todos los restantes compuestos heteroaromáticos arriba especificados pueden utilizarse también para formar los correspondientes complejos orgánicos de haluro metálico con los haluros metálicos mencionados para uso como catalizador en la invención. Tanto las formas cis como las trans son efectivas como sistema catalizador en el procedimiento de esta nueva invención. Estos complejos heteroaromáticos pueden prepararse de acuerdo con el procedimiento descrito arriba para el complejo isoquinolina-dicloruro paladioso, incluyendo tanto las formas cis como las trans.

20 Otros complejos adecuados y otras técnicas para preparar los complejos del compuesto heteroaromático nitrogenado y haluros de un compuesto seleccionado del grupo constituido por paladio, rodio, iridio y platino, se pueden ver en Advanced Inorganic Chemistry, por Cotten y Wilkinson, publicado por Interscience Publishers, 1962, así como en los

25 documentos siguientes:

30
23.12.68.



- 5
- (1) "Isomería del Enlace Inorgánico del Ion Tiocianato", por John L. Burmeister y Fred Basolo, Inorganic Chemistry, Vol. 3, Nov., 1964.
- (2) "Síntesis y Estudio en el Infrarrojo de Algunos Compuestos de Coordinación de Rodio", por James P. Collman y Henry F. Holtzclaw, Jr., Journal of American Chemistry Society, Vol. 80, 5 de Mayo de 1958, págs. 2054-2056.
- 10
- (3) "Enfoques Catalíticos de los Compuestos Complejos de Rodio (III)", por R.D. Gillard, J.A. Osborn, y G. Wilkinson, Journal Chemical Society, páginas 1951-1965, 1965.
- 15
- (4) "La Acción de los Agentes Reductores sobre los Complejos de Piridina de Rodio (III)", por B.N. Figgis, R.S. Nyholm, y G. Wilkinson, Journal Chemical Society, páginas 5189-5193, 1964.

Aunque todos los sistemas catalizadores mencionados tienen algún efecto mejorador del rendimiento en isocianato, ciertos sistemas son apreciablemente más efectivos que otros. Incluidos en estos sistemas más efectivos se encuentran mezclas y/o complejos de los haluros metálicos con los compuestos heteroaromáticos siguientes:

- 25
1. 7,8-Benzoquinolina
 2. 4-Fenilpiridina
 3. 1-Oxido de 4-picolina
 4. 1-Oxido de 3-picolina
 5. 8-Hidroxiquinolina
 6. Piridina
 7. Quinolina
 8. Isoquinolina



9. 3-Cloropiridina
10. Acido picolínico
11. Imidazol
12. Cloruro de lauril piridinio

5 El sistema catalizador puede soportarse por sí mismo o depositarse sobre un soporte o portador para dispersar el sistema catalizador a fin de aumentar su superficie efectiva. Alúmina, sílice, carbono, sulfato de bario, carbonato cálcico, asbesto, bentonita, tierra de diatomeas, tierras de batán, y materiales análogos son
10 útiles como soportes para este propósito.

La reacción se lleva a cabo en presencia de una proporción catalítica del sistema de catalizador. La proporción de sistema catalizador está comprendida generalmente entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente
15 500 por ciento, y preferiblemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 por ciento en peso del nitro-compuesto orgánico. No obstante, pueden emplearse proporciones mayores o menores si se desea.

20 La relación molar del compuesto heteroaromático nitrogenado al anión del haluro de metal noble está comprendida generalmente entre aproximadamente 0,1:1 y aproximadamente 10:1, y preferiblemente entre aproximadamente
25 0,5:1 y aproximadamente 1,5:1, pero pueden emplearse relaciones mayores o menores si se desea.

El procedimiento de esta invención opera eficazmente en ausencia de un disolvente, pero pueden obtenerse rendimientos globales mejorados de los isocianatos orgánicos cuando se emplea un disolvente que es químicamente
30 inerte frente a los componentes del sistema de reacción.

23.12.68.



Disolventes adecuados incluyen disolventes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos tales como n-heptano, ciclohexano, benceno, tolueno, y xileno, e hidrocarburos halogenados alifáticos y aromáticos tales como diclorometano, tetracloroetano, triclorotrifluoroetano, monocloronaftaleno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, y percloroetileno, así como dióxido de azufre, mezclas de los mismos y similares.

La proporción de disolvente no es crítica, y puede emplearse cualquier proporción que no requiera un equipo excesivamente grande para contenerla. Generalmente el porcentaje en peso del nitro-compuesto orgánico en el disolvente está comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 5,0 hasta aproximadamente 75 por ciento, pero pueden emplearse si se desea proporciones mayores o menores.

El orden de mezclado de los reactivos no es crítico y puede variarse dentro de las limitaciones del equipo empleado. En una realización, el nitro-compuesto orgánico, sistema catalizador, y si se desea, disolvente, se cargan a un recipiente de presión adecuado tal como un autoclave que se ha purgado previamente con nitrógeno, y que está preferiblemente provisto de medios de agitación tales como un agitador o un mecanismo basculante externo. Al principio, se introduce monóxido de carbono en el autoclave hasta que se alcanza una presión, a la temperatura ambiente, que está comprendida generalmente entre aproximadamente 2,1 y aproximadamente 703 kg/cm². Una vez que tiene lugar la reacción y se aplica calor, la presión puede aumentar hasta tanto como 2.110 kg/cm². La presión de

30
23.12.68.



3

reacción preferida está comprendida entre aproximadamente 7 y aproximadamente 1.400 kg/cm². No obstante, pueden emplearse si se desea presiones mayores o menores.

5 Generalmente, la cantidad de monóxido de carbono en el espacio libre del reactor es suficiente para mantener la presión deseada así como para proporcionar reactivo para el procedimiento, a medida que progresa la reacción. Si se desea, puede introducirse en el reactor monóxido de carbono adicional de manera intermitente o con
10 tinua a medida que progresa la reacción. Se cree que la reacción progresa de acuerdo con la siguiente ecuación:



15 donde R es el resto orgánico del nitro-compuesto orgánico reactivo del tipo definido arriba, y n es el número de grupos nitro en el nitro-compuesto orgánico. La cantidad total de monóxido de carbono añadida durante la reacción está comprendida generalmente entre aproximadamente 3 y aproximadamente 50 y preferiblemente entre aproximadamente
20 8 y aproximadamente 15 moles de monóxido de carbono por grupo nitro en el nitro-compuesto orgánico. Se pueden emplear cantidades mayores o menores si se desea. Se utilizan generalmente los requisitos máximos de monóxido de carbono en un procedimiento en el cual el monóxido de carbono
25 se añade continuamente, pero el reciclo adecuado de las corrientes gaseosas que contienen monóxido de carbono reduce notablemente el consumo global de monóxido de carbono.

La temperatura de reacción se mantiene generalmente por encima de unos 250°C y preferiblemente entre apro

30
23.12.68.



ximadamente 100 y aproximadamente 250°C. Pueden emplearse medios internos y/o externos de calentamiento y enfriamiento para mantener la temperatura en el interior del reactor dentro del campo deseado.

5 El tiempo de reacción depende del nitro-compuesto orgánico que se hace reaccionar, de la temperatura, de la presión, y de la cantidad de catalizador que se carga, así como del tipo del equipo empleado. Usualmente se requieren entre media hora y 20 horas para obtener el grado de reacción deseado, en una técnica discontinua, pero pueden emplearse tiempos de reacción más cortos o más largos. En un procedimiento continuo, la reacción puede ser mucho más breve, es decir, prácticamente instantánea, y el tiempo de residencia puede ser sustancialmente menor que el tiempo de una reacción discontinua.

10

15

La reacción puede llevarse a cabo de manera discontinua, semicontinua o continuamente.

Una vez que la reacción ha sido completa, la temperatura de la mezcla cruda de reacción puede hacerse descender hasta la temperatura ambiente, se expansiona a la atmósfera el recipiente de presión, y los productos de reacción se extraen del recipiente de reacción. Pueden emplearse la filtración u otras técnicas adecuadas de separación sólido-líquido para separar el catalizador del producto de reacción, y se emplea preferiblemente la destilación fraccionada para aislar el isocianato orgánico del producto de reacción. No obstante, otras técnicas adecuadas de separación tales como extracción, sublimación, etc., pueden emplearse para separar el isocianato orgánico del nitro-compuesto orgánico que no ha reaccionado y de cua-

20

25

30

23.12.68.

31 D



lesquiera sub-productos que se puedan formar.

Los isocianatos orgánicos producidos de acuerdo con la técnica de esta invención son adecuados para uso en la preparación de composiciones de poliuretanos tales como espumas, revestimientos, fibras, y similares, por reacción del isocianato orgánico con un poliéter polialcohol adecuado en presencia de un catalizador y, si se desea, de un agente espumante. Asimismo, los isocianatos orgánicos se pueden utilizar en la preparación de compuestos biológicamente activos.

Como se ha indicado previamente, algunos de los sistemas catalizadores mencionados son más efectivos que otros. Se obtienen resultados un tanto variables en situaciones en las que están unidos entre sí dos núcleos de piridina. Compuestos de este tipo resultan insatisfactorios cuando se utilizan como componentes del sistema catalizador, si la configuración de los dos nitrógenos es tal que después de la coordinación con el haluro de metal noble se forma un anillo de cinco miembros. Composiciones de este tipo que son insatisfactorias para uso como componente catalizador incluyen 2,2'-bipiridilo, 1,10-fenantrolina, 2,2'-biquinolina ó 2-piridin-aldazina. Sin embargo, en casos en que no puede formarse un anillo complejo de coordinación de cinco miembros con el haluro orgánico-metalico, por ejemplo, compuestos tales como los clorhidratos de 2,2'-piridilo y 4,4'-bipiridilo, estos compuestos se comportan satisfactoriamente como catalizadores para la conversión de nitro-compuestos en isocianatos.

Puede conseguirse alguna mejora en la conversión y en el rendimiento de isocianatos orgánicos emplean

30
23.12.68.

37 DIC



do un sistema catalizador que no sólo contenga una mezcla o complejo del compuesto heterocíclico nitrogenado y del haluro metálico mencionados, sino que contenga también un tercer componente constituido por ciertos óxidos metálicos. Los óxidos adecuados como tercer componente del sistema catalizador incluyen al menos un óxido de un elemento seleccionado del grupo constituido por vanadio, molibdeno, wolframio, niobio, cromo y tántalo, como se describe en la Solicitud también pendiente, Núm. de Serie 619.158, presentada el 28 de Febrero de 1967, para PROCEDIMIENTO, por Wilhelm J. Schnabel, Ehrenfried H. Kober y Theodore C. Kraus. Estos elementos se encuentran en los Grupos VB y VIB de la Tabla Periódica. Oxidos adecuados de este tipo incluyen el óxido crómico (Cr_2O_3), dióxido de cromo (CrO_2), y óxido cromoso (CrO); sesquióxido de molibdeno (Mo_2O_3), dióxido de molibdeno (MoO_2), y trióxido de molibdeno (MoO_3); monóxido de niobio (NbO), óxido de niobio (NbO_2), y pentóxido de niobio (Nb_2O_5); dióxido de tántalo (Ta_2O_2), tetróxido de tántalo (Ta_2O_4), y pentóxido de tántalo (Ta_2O_5); óxido wolfrámico (WO_2), y trióxido wolfrámico (WO_3); dióxido de vanadio (V_2O_2), trióxido de vanadio (V_2O_3), tetróxido de vanadio (V_2O_4), y pentóxido de vanadio (V_2O_5). Mezclas de dos o más de estos óxidos pueden emplearse como un componente de la mezcla catalizadora. La proporción del tercer componente del sistema catalizador, cuando se emplea dicho componente, es generalmente equivalente a una relación en peso del compuesto del metal del Grupo VIII al óxido metálico en el sistema catalizador comprendida generalmente en el intervalo que va desde aproximadamente 0,0001:1 hasta aproximadamente

30
23.12.68.



25:1, y preferiblemente en el intervalo que va desde aproximadamente 0,005:1 hasta aproximadamente 5:1.

Los siguientes ejemplos se presentan para describir la invención con más detalle sin intención alguna de que se limite a los mismos. Todas las partes y porcentajes son en peso a no ser que se especifique otra cosa.

EJEMPLOS 1-5

En estos ejemplos, el procedimiento incluyó la carga de 2,4-dinitrotolueno (5,0 gramos) y una mezcla catalítica de dicloruro paladioso ($0,4$ gramos, $2,26 \times 10^{-3}$ moles) y el co-catalizador indicado en la tabla ($4,52 \times 10^{-3}$ moles) en un autoclave limpio, de 100 ml. de capacidad y de acero inoxidable (grado 316), junto con ortodichlorobenceno como disolvente (5 ml.).

El autoclave se cerró herméticamente después de cargado así, y a continuación se puso bajo presión con nitrógeno y se ensayó en cuanto a pérdidas. Se dio salida al nitrógeno y se puso bajo presión el autoclave con monóxido de carbono a 176 kg/cm^2 manométricos, aproximadamente. Durante la reacción se hizo oscilar el autoclave en un oscilador (36 ciclos por minuto), y se calentó durante una hora a 190°C , con lo cual la presión interna ascendió a 268 kg/cm^2 manométricos, aproximadamente. Esta temperatura se mantuvo durante tres horas, y luego se redujo a la temperatura ambiente. Después de poner en comunicación con la atmósfera, se descargó y pesó el contenido, y se enjuagó el autoclave con dos porciones de 5 ml. de ortodichlorobenceno. La materia insoluble presente (catalizador sin reaccionar o sólidos formados durante la reacción) se sepa

30
23.12.68.



5 ró por filtración de la mezcla de reacción y se lavó con diclorobenceno, y luego con éter. Las soluciones de lavado se reunieron con el filtrado y la solución resultante se sometió a una determinación de su espectro infrarrojo para ensayar la presencia de isocianatos (que poseen una absorción de luz en el infrarrojo característica a 4,5 micras aproximadamente). El filtrado se sometió también a análisis por cromatografía en fase de vapor, para determinar el porcentaje en peso de 2,4-dinitrotolueno, 2,4-diisocianato de tolueno, 2-isocianato-4-nitrotolueno y 4-isocianato-2-nitrotolueno presente. La conversión del 2,4-dinitrotolueno se obtuvo por cálculo. Se calculó el rendimiento de 2,4-diisocianato de tolueno y el rendimiento combinado de isocianatos de mononitrotolueno, corrigiéndose luego ambos por la cantidad de 2,4-dinitrotolueno recuperada, en su caso.

10

15

23.12.68.

23.12.68.

Ejemplo	Cocatalizador	Porcentaje de Conversión	Rendimiento en Porcentaje	
			TDI ^x	TP ^{xx}
1	Piridina, 0,36 g.	89	20	60
2	Isoquinolina, 0,58 g.	85	28	60
3	3-cloropiridina, 0,51 g.	84	12	46
4	1-óxido de 3-picolina, 0,49 g.	96	21	49
5	Cloruro de lauril piridinio, 0,48 g.	100	14	42

x 2,4-Diisocianato de tolueno

xx Producto de isocianato total, incluyendo compuestos monoisocianato-mononitro.



31



EJEMPLOS 6-8

5

El procedimiento de los Ejemplos 1-5 se repitió excepto que el nitro-compuesto orgánico fue 2,6-dinitrotolueno (3,0 gramos) y el sistema catalizador el complejo indicado abajo en la tabla, en la proporción de 12 por ciento en peso del nitro-compuesto.

23.12.68.

23.12.68.

Ejemplo	Complejo de Catalizador	Porcentaje de Conversión	Rendimiento en	
			Porcentaje	% TP
6	Pd (Piridina) ₂ Cl ₂	92,2	30,8	81,4
7	Pd (Piridina) ₂ Cl ₄	90,1	27,1	75,9
8	Pd (Isoquinolina) ₂ Cl ₂	89,4	30,5	85,7



3

73



31 D

Para propósitos de comparación se empleó un procedimiento similar al anterior, excepto que el catalizador fue solamente PdCl_2 ó solamente RhCl_3 . Únicamente pudieron detectarse trazas de isocianato en ambos casos.

5

EJEMPLOS 9-11

10

15

20

En estos ejemplos se utilizó un autoclave de 300 mililitros de acero inoxidable provisto de un agitador accionado mecánicamente, serpentines interiores de refrigeración, y una manta calefactora externa. Se añadió al autoclave una solución de 10 gramos de 2,4-dinitrotolueno en 125 gramos de ortodichlorobenceno, junto con la mezcla catalítica indicada abajo en la tabla. Cada una de las reacciones se llevó a cabo a una temperatura de aproximadamente 200°C, con agitación, durante aproximadamente 3 horas y 20 minutos. La presión se mantuvo aproximadamente a 70,3 kg/cm² manométricos con monóxido de carbono. La velocidad de alimentación de monóxido de carbono a través de un tubo de borboteo en el autoclave fue aproximadamente de un litro por minuto.

23.12.68.

23.12.68.

Ejemplo	Sistema Catalizador	Porcentaje de	
		Conversión	Rendimiento, % % 2,4-TDI % TP
9	PdCl_2 : Isoquinolina (1:5 g)	100	65 65
10	PdCl_2 : Isoquinolina: RhCl_3 : MoO_3 (1:5:0,5:1 g)	100	58 66
(A) 11	PdCl_2 : Isoquinolina: MoO_3 (1:1:0,1 g)	100	57 65

(A) La presión fue de 105,5 kg/cm² manométricos.





EJEMPLOS 12-13

Utilizando un aparato similar al de los Ejemplos 9-11, pero que tenía un volumen de aproximadamente dos litros, se introdujo en el reactor una solución de 30 gramos de dinitrotolueno en 375 gramos de orto-diclorobenceno. Se añadió a la solución un complejo de dicloruro paladioso y piridina en la proporción indicada abajo en la tabla, se cerró el reactor y se puso bajo presión con monóxido de carbono a una presión inicial de 597 kg/cm² manométricos. Se calentó el reactor a una temperatura de 190°C durante 90 minutos con agitación a una velocidad de 1000 rpm. La presión se elevó a aproximadamente 1100 kg/cm² manométricos durante la reacción. El análisis del producto se presenta abajo en la tabla:

Ejemplo	Peso de catalizador, gramos	Porcentaje de Conversión	Rendimiento en Porcentaje	
			% 2,4-TDI	% TP
12	6	92	32	58
13	12	100	68	68

20

EJEMPLOS 14-84

Utilizando el procedimiento de los Ejemplos 1-5 ó 9-11, se utilizó el siguiente compuesto heteroaromático nitrogenado o derivado del mismo como componente de un sistema catalizador con un haluro de un metal noble como mezcla o complejo del mismo. En ambos casos se obtuvo una conversión apreciable del nitro-compuesto orgánico y/o un rendimiento apreciable de isocianato orgánico. El haluro de metal noble empleado con el co-catalizador fue dicloruro paladioso, a no ser que se indique otro haluro de metal noble. La proporción de haluro de metal noble es 0,4

30

23.12.68.



gramos, a no ser que se indique otra proporción.

	<u>Ejemplo</u>	<u>Co-Catalizador o Catalizador</u>
	14	2-Bromopiridina
	15	2-Cloropiridina-(RhCl ₃)
5	16	2,6-Dicloropiridina-(RhCl ₃)
	17	Acido nicotínico-(RhCl ₃)
	18	2-Cloroquinolina-(RhCl ₃)
	19	3-Cloropiridina-(RhCl ₃)
	20	2-Bromopiridina-(RhCl ₃)
10	21	Quinoxalina-(RhCl ₃)
	22	Aldehido picolínico-(RhCl ₃)
	23	1-Oxido de piridina
	24	1-Metilimidazol
	25	Clorhidrato de piridinio
15	26	Ftalazina
	27	Imidazol
	28	Quinolina
	29	Piridina
		PtCl ₄
20		RhCl ₃
	30	4-Dimetilamino-piridina
	31	4-Fenilpiridina
	32	1-Oxido de 4-picolina
	33	8-Hidroxiquinolina
25	34	7,8-Benzoquinolina
	35	2-Vinilpiridina
	36	Complejo piridina-SO ₃
	37	1-Oxido 2-bromo-metilpiridina
	38	2-Cloroquinolina
30	39	2,6-Lutidina

23.12.68.



<u>Ejemplo</u>	<u>Co-Catalizador o Catalizador</u>
	40 Acido picolínico
	41 Clorhidrato de 2-Cloropiridina-N-óxido
	42 Cloruro de 1-metilquinolinio
5	43 Acridina
	44 4-t-Butilpiridina
	45 2-aminopiridina
	46 4-hidroxipiridina
	47 2,2'-piridilo
10	48 RhCl ₃ /Fenantridina
	49 RhCl ₃ /Piridazina
	50 RhCl ₃ /2-vinilpiridina
	51 N-óxido-2-cloropiridina
	52 2-Piridinaldoxima
15	53 2-Estilbazol
	54 1-Fenilpirrol
	55 Clorhidrato de cloruro de 1-(4-piridilo)piridinio
	56 2-Bromo-4-metilpiridina
20	57 Pirazol
	58 Clorhidrato de 4-cloropiridina
	59 Acido 2,6-piridindicarboxílico
	60 RhCl ₃ /2-Bromopiridina
	61 RhCl ₃ /2-Cloroquinolina
25	62 2,6-Dicianopiridina
	63 RhCl ₃ /Piridina-SO ₃
	64 4-vinil piridina
	65 Difenil-4-piridil metano
	66 Isonicotinato de metilo
30	67 Bis(piridina)-óxido de cromo

23.12.68.



31

	<u>Ejemplo</u>	<u>Co-Catalizador o Catalizador</u>
	68	Acido picolínico-1-óxido
	69	PdCl_2 - 1 mol/8-hidroxiquinolina - 2 moles
5	70	Piridina - tricloruro de iridio
	71	Piridina - Tricloruro de renio
	72	Isoquinolina - tricloruro de iridio
	73	Isoquinolina - tricloruro de renio
	74	$\text{Pd} (\text{piridina})_2\text{Cl}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$
10	75	$\text{Pd} (\text{piridina})_2\text{Cl}_2$ impregnado sobre carbono (16:84)
	76	Aldehído picolínico
	76a	$\text{Pd} (\text{piridina})_2\text{Cl}_2 + \text{MoO}_2$
	77	2-Cloropiridina
15	78	S-colidina
	79	2-fluoropiridina
	80	2,6-dimetilpirazina
	81	$\text{Pd} (\text{piridina})_2\text{Br}_2$
	82	$\text{Pd} (\text{isoquinolina})_2\text{Br}_2$
20	83	$\text{Pd} (\text{piridina})_2\text{I}_2$
	84	$\text{Pd} (\text{isoquinolina})_2\text{I}_2$

EJEMPLOS 85-86

25 Se repitió el procedimiento de los Ejemplos 1-5 con la excepción de que el nitro-compuesto orgánico fue ó 4-monoisocianato-2-mononitrotolueno, ó 2-monoisocianato-4-mononitrotolueno. Se obtuvieron conversiones y rendimientos apreciables de 2,4-diisocianato de tolueno.

30 Pueden emplearse diversas modificaciones de la invención, algunas de las cuales se han citado arriba, sin
23.12.68.



desviarse del espíritu de la invención.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 18 de Diciembre de 1.967, bajo el número 691211, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

15 1.- Un procedimiento para preparar un isocianato orgánico por reacción de un nitro-compuesto orgánico con monóxido de carbono a una temperatura elevada y a alta presión en presencia de un catalizador, caracterizado por la mejora que comprende emplear como dicho catalizador, un sistema catalizador constituido por: I. Una mezcla de A. al menos un compuesto heteroaromático seleccionado del grupo constituido por (1) un compuesto heteroaromático que contiene (a) entre 5 y 6 miembros en el anillo, 20 (b) solamente nitrógeno y carbono en el anillo, (c) no más de dos átomos de nitrógeno en el anillo, y (d) al menos dos dobles enlaces en el anillo, (2) derivados de IA(1), y B. al menos un haluro de metal noble, o II. Un complejo de un compuesto de IA y un haluro de IB.

24
23.12.68.



2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho haluro metálico es un haluro de un metal seleccionado del grupo constituido por paladio, rodio, iridio, platino, renio y mezclas de los mismos.

5 3.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la relación molar de dicho compuesto heteroaromático nitrogenado al anión de dicho haluro metálico está dentro del intervalo comprendido entre aproximadamente 0,1:1 y aproximadamente 10:1.

10 4.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la relación molar del compuesto heteroaromático nitrogenado al anión de dicho haluro metálico está dentro del intervalo comprendido entre aproximadamente 0,5:1 y aproximadamente 1,5:1.

15 5.- El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la proporción de dicho sistema catalizador está comprendida entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 500 por ciento en peso referida a dicho nitro-compuesto orgánico.

20 6.- El procedimiento de la reivindicación 5, en el que la proporción de dicho sistema catalizador está comprendida entre aproximadamente 1 y aproximadamente 100 por ciento en peso referida a dicho nitro-compuesto orgánico.

25 7.- El procedimiento de la reivindicación 6, en el que dicho nitro-compuesto orgánico es un nitro-compuesto aromático.

 8.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho nitro-compuesto aromático es nitrobenzeno.

30
23.12.68.



9.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho nitro-compuesto aromático es dinitrotolueno.

5 10.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que el compuesto heteroaromático nitrogenado se selecciona del grupo constituido por 7,8-Benzoquinolina, 4-Fenilpiridina, 1-Oxido-4-picolina, 1-Oxido-3-picolina, 8-Hidroxiquinolina, Piridina, Quinolina, Isoquinolina, 3-Cloropiridina, Acido picolínico, Imidazol, Cloruro de lauril piridinio, o 2-Metil-5-etilpiridina.

15 11.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho haluro de metal noble se selecciona del grupo constituido por dicloruro paladioso, tricloruro de rodio, tricloruro de iridio, tricloruro de renio, tetracloruro de platino y mezclas de los mismos.

12.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho sistema catalizador es un complejo de piridina y dicloruro paladioso que tiene la fórmula estructural $\text{Pd}(\text{Piridina})_2\text{Cl}_2$.

20 13.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho sistema catalizador es un complejo de piridina y tetracloruro paladioso, teniendo la fórmula estructural $\text{Pd}(\text{Piridina})_2\text{Cl}_4$.

25 14.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho sistema catalizador es un complejo de isoquinolina y tetracloruro paladioso, teniendo la fórmula estructural $\text{Pd}(\text{Isoquinolina})_2\text{Cl}_4$.

30 15.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho sistema catalizador es un complejo de isoquinolina y dicloruro paladioso, teniendo la fórmula es-

23.12.68.



structural $\text{Pd}(\text{Isoquinolina})_2\text{Cl}_2$.

5 16.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho sistema catalizador es un complejo de tricloruro de rodio y piridina, teniendo la fórmula estructu
ral $\text{Rh}(\text{Piridina})_3\text{Cl}_3$.

17.- El procedimiento de la reivindicación 7, en el que dicho sistema catalizador es un complejo de tricloruro de rodio e isoquinolina, teniendo la fórmula es-
tructural $\text{Rh}(\text{Isoquinolina})_3\text{Cl}_3$.

10 18.- El procedimiento de la reivindicación 10, en el que dicho haluro de metal noble se selecciona del grupo constituido por dicloruro paladioso, tricloruro de rodio, tricloruro de iridio, tetracloruro de platino, tricloruro de renio y mezclas de los mismos.

15 19.- El procedimiento de la reivindicación 18, en el que dicho nitro-compuesto aromático es dinitrotolue
no.

20 20.- El procedimiento de la reivindicación 19, en el que dicho sistema catalizador es un complejo de pi-
ridina y dicloruro paladioso, teniendo la fórmula estruc-
tural $\text{Pd}(\text{Piridina})_2\text{Cl}_2$.

25 21.- El procedimiento de la reivindicación 19, en el que dicho sistema catalizador es un complejo de pi-
ridina y tetracloruro paladioso, teniendo la fórmula es-
tructural $\text{Pd}(\text{Piridina})_2\text{Cl}_4$.

22.- El procedimiento de la reivindicación 19, en el que dicho sistema catalizador es un complejo de iso-
quinolina y tetracloruro paladioso, teniendo la fórmula
estructural $\text{Pd}(\text{Isoquinolina})_2\text{Cl}_4$.

30 23.- El procedimiento de la reivindicación 19,

23.12.68.



en el que dicho sistema catalizador es un complejo de isoquinolina y dicloruro paladioso, teniendo la fórmula estructural $\text{Pd}(\text{Isoquinolina})_2\text{Cl}_2$.

5

24.- El procedimiento de la reivindicación 19, en el que dicho sistema catalizador es un complejo de tricloruro de rodio y piridina, teniendo la fórmula $\text{Rh}(\text{Piridina})_3\text{Cl}_3$.

10

25.- El procedimiento de la reivindicación 19, en el que dicho sistema catalizador es un complejo de tricloruro de rodio e isoquinolina, teniendo la fórmula estructural $\text{Rh}(\text{Isoquinolina})_3\text{Cl}_3$.

15

26.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho sistema catalizador contiene un tercer componente constituido por un óxido de un metal seleccionado de entre los metales de los Grupos VB y VIB de la Tabla Periódica.

20

27.- El procedimiento de la reivindicación 18, en el que dicho sistema catalizador contiene un tercer componente constituido por un óxido de un metal seleccionado de entre los metales de los Grupos VB y VIB de la Tabla Periódica.

25

28.- El procedimiento de la reivindicación 23, en el que dicho sistema catalizador contiene un tercer componente constituido por un óxido de un metal seleccionado de entre los metales de los grupos VB y VIB de la Tabla Periódica.

30
23.12.68.

29.- El procedimiento de la reivindicación 28, en el que dicho óxido metálico se selecciona del grupo constituido por óxido crómico (Cr_2O_3), dióxido de cromo (CrO_2), y óxido cromoso (CrO); sesquióxido de molibdeno



(Mo_2O_3), dióxido de molibdeno (MoO_2), y trióxido de molibdeno (MoO_3); monóxido de niobio (NbO), óxido de niobio (NbO_2), y pentóxido de niobio (Nb_2O_5); dióxido de tántalo (Ta_2O_2), tetraóxido de tántalo (Ta_2O_4), y pentóxido de tántalo (Ta_2O_5); óxido wolfrámico (WO_2), y trióxido wolfrámico (WO_3); dióxido de vanadio (V_2O_2), trióxido de vanadio (V_2O_3), tetraóxido de vanadio (V_2O_4) y pentóxido de vanadio (V_2O_5), y mezclas de los mismos.

30.- El procedimiento de la reivindicación 26, en el que dicho óxido metálico es trióxido de molibdeno.

31. Procedimiento para preparar un isocionato orgánico.

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

Esta Memoria consta de cuarenta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 DIC. 1968

P. A.
Alberto de Elizalde
Por Poder

G.D.S.
23.12.68.