

381362

P.- 45.173

U.S. 839.042  
SECCION TECNICA  
CLASIFICACION C  
CLASE  
SUBCLASE



**Memoria descriptiva**

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: "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPUESTO AROMATICO  
HALOGENADO"

(Clase Internacional C07c)

14 JUL.



Un compuesto aromático halogenado, elegido del grupo que consta de cloroaromáticos y bromoaromáticos, puede ser obtenido por un procedimiento que comprende -  
calentar un compuesto aromático, elegido del grupo que  
5 consta de un hidrocarburo aromático y un hidrocarburo --  
aromático halogenado, con un compuesto elegido del grupo  
que consta de cobre, manganeso, cerio, cobalto, vanadio,  
cromo, hierro, níquel, cadmio, estaño, antimonio, mercurio,  
bismuto y los metales nobles, y compuestos de estos  
10 metales, con una sustancia elegida del grupo que consta  
de iones nitrato, iones nitrito, NO y NO<sub>2</sub>, un ión halógeno  
elegido del grupo que consta de iones cloruro e iones  
bromuro, y un disolvente orgánico inerte.

En el método anterior, el metal o compuesto -  
15 metálico y el disolvente orgánico definidos pueden ser  
eliminados, con tal de que haya agua y oxígeno molecular  
presentes, y aún se obtendrá el cloroaromático o bromo-  
aromático deseado. En otras palabras, el procedimiento  
implica calentar un compuesto aromático, elegido del --  
20 grupo que consta de un hidrocarburo aromático y un hi--  
drocarburo aromático halogenado, con una sustancia ele-  
gida del grupo que consta de iones nitrato, iones nitri-  
to, NO y NO<sub>2</sub>, un ión halógeno elegido del grupo que cons-  
ta de iones cloruro e iones bromuro, agua y oxígeno mo-  
25 lecular. De esta manera se obtiene un sistema simple y  
económico, ya que la presencia de disolvente orgánico y  
metal o compuesto metálico tiende a originar problemas -  
difíciles y serios de recuperación y purificación. Esto  
se expone en la solicitud de patente española pendiente  
30 nº 367.387, presentada el 19 de mayo de 1.969.

10.7.70

381362



Se ha hallado ahora, inesperadamente, que en el método anterior la presencia de un ácido fuerte aumenta la velocidad de conversión del hidrocarburo aromático y el hidrocarburo aromático halogenado, y, en el caso de que dichos hidrocarburos aromáticos lleven al menos un sustituyente alcohilo que tenga al menos un hidrógeno en el átomo de carbono adyacente al anillo aromático, -- hay una reacción reducida de dicho alcohilo con halógeno, oxígeno, etc. Como "ácido fuerte" se pretende incluir -- los ácidos protónicos que tienen constantes de ionización mayores que aproximadamente  $10^{-2}$  a 25°C. Entre tales ácidos se incluyen el ácido perclórico, ácido toluen sulfónico, ácido trifluoroacético, ácido sulfúrico, ácido yódico, etc. Los ácidos que caen fuera de esta definición, por ejemplo el ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido mandélico, ácido benzoico, etc. no serían adecuados para ser usados aquí.

El hidrocarburo aromático reaccionante aquí empleado puede ser un hidrocarburo aromático o un hidrocarburo aromático halogenado (cloro, bromo, fluoro o yodo). Entre los ejemplos de tales hidrocarburos aromáticos, que pueden ser empleados aquí, se incluyen el -- benceno, tolueno, etilbenceno, cumeno, naftaleno, antraceno, bifenilo, fenantreno, terc-butilbenceno, alfa-fenilnaftaleno, p-xileno, poliestireno, terfenilo, 3-fenilheptano, 1,4-difenilbutano, difenilmetano, tetralina, anión propilio, etc. Entre los ejemplos de tales hidrocarburos aromáticos halogenados que pueden ser empleados aquí se incluyen el clorobenceno, o-bromotolueno, m-yodobifenilo, p-fluorobifenilo, 2,3-dicloronaftaleno, o-clorotolue-



no, m-clorotolueno, p-clorotolueno, 1-fenil-4-cloronafta-  
leno, 1-(3-fluorofenil)-4-etilnaftaleno, 2-yodofenantreno,  
6-cloronaftaceno, 4,10-diclorocriseno, 1,5,6,10-tetra-  
bromopireno, 1-fluor-4-cloro-5-bromo-7-yodotrifenileno,  
5 tri-(2-clorofenil)metano, fluorobenceno, bromobenceno, -  
yodobenceno, o-diclorobenceno, m-diclorobenceno, p-diclo-  
robenceno, etc.

También está presente en el sistema de reacción  
una sustancia elegida del grupo que consta de iones ni-  
10 trato, iones nitrito,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ . Así, puede emplearse --  
cualquier compuesto que caiga en la anterior definición,  
o que produzca el mismo, por ejemplo por ionización, oxi-  
dación o desproporcionamiento, bajo las condiciones de -  
reacción aquí definidas. Entre los "iones nitrato" se --  
15 pretende incluir el  $\text{NO}_3^-$ , anión de carga única que con-  
tiene un átomo de nitrógeno y tres átomos de oxígeno. En  
los "iones nitrito" se pretende incluir el  $\text{NO}_2^-$ , anión  
de carga única que contiene un átomo de nitrógeno y dos  
átomos de oxígeno. Entre los ejemplos de compuestos que  
20 se pueden emplear se incluyen el ácido nítrico, nitrato  
sódico, nitrato de cesio, nitrito sódico, nitrito potási-  
co, óxido nítrico, anhídrido nitroso, ácido nitroso, dió-  
xido de nitrógeno, tetróxido de nitrógeno, anhídrido ní-  
trico, cloruro de nitrosilo, bromuro de nitrosilo, cloru-  
25 ro de nitroxilo, etc.

Adicionalmente, debe haber presentes en el sis-  
tema de reacción iones cloruro o iones bromuro, en canti-  
dad suficiente para halogenar el compuesto aromático an-  
tes definido. Por "iones cloruro o iones bromuro" se quie-  
30 re decir un átomo de cloro o bromo con una sola carga --



negativa. Deseablemente, el ión cloruro o ión bromuro -  
se obtiene de cualquier compuesto que sea capaz de di-  
sociarse en el sistema de reacción a iones cloruro o bro-  
muro, tal como cloruro de hidrógeno y bromuro de hidró-  
5 geno. También están presentes en el sistema de reacción  
agua, oxígeno molecular y un ácido fuerte.

La reacción aquí definida se efectúa simplemen-  
te poniendo los materiales en contacto entre sí, bajo -  
condiciones especificadas. La cantidad de ión cloruro o  
10 bromuro presente en el sistema de reacción, en relación  
al hidrocarburo aromático reaccionante, en base molar, -  
puede ser de aproximadamente 20:1 a aproximadamente 1:20,  
preferiblemente de aproximadamente 6:1 a aproximadamen-  
te 1:2. La cantidad de ión nitrato, ión nitrito, NO o -  
15 NO<sub>2</sub> empleado, en base molar, en relación al compuesto -  
aromático, puede ser de aproximadamente 1:1 a aproxima-  
damente  $k:10^6$ , preferiblemente de aproximadamente 1:3 -  
a aproximadamente  $1:10^6$ . En base molar, en relación al  
compuesto aromático, el agua puede estar presente entre  
20 aproximadamente 1000:1 y aproximadamente 0,1:1, preferi-  
blemente entre aproximadamente 10:1 y aproximadamente -  
2:1. La cantidad de oxígeno molecular que se puede em-  
plear, en relación al compuesto aromático reaccionante,  
en base molar, puede ser de aproximadamente 1000:1 a -  
25 aproximadamente 1:10, preferiblemente de aproximadamente  
10:1 a aproximadamente 1:1. La cantidad de ácido fuerte  
empleado, en relación al agua, en base molar, puede ser  
de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:20, preferi-  
blemente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:8.-  
30 La temperatura empleada durante el procedimiento puede



5 estar comprendida entre aproximadamente 15 y aproximada-  
 mente 200°C, preferiblemente entre aproximadamente 60 y  
 aproximadamente 150°C, la presión entre aproximadamente  
 0,007 y aproximadamente 700 kg/cm<sup>2</sup> manom., preferible-  
 mente entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 70 -  
 kg/cm<sup>2</sup> manom., pero más preferiblemente entre aproxima-  
 damente 3,5 y aproximadamente 10,5 kg/cm<sup>2</sup> manom., y el  
 tiempo de contacto entre aproximadamente 0,0001 y aproxi-  
 madamente 200, preferiblemente entre aproximadamente 1  
 10 y aproximadamente 10 horas.

Al final del periodo de reacción, el compues-  
 to cloro o bromo aromático deseado puede ser recuperado  
 de la mezcla de reacción de cualquier manera adecuada,  
 por ejemplo por separación de fases y destilación, a una  
 15 temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente --  
 200°C, y a presión de aproximadamente 0,00007 a aproxi-  
 madamente 0,7 kg/cm<sup>2</sup> manom., Según los puntos de ebulli-  
 ción de los productos de la mezcla de reacción, sus com-  
 ponentes individuales, incluyendo el cloro o bromoaromá-  
 tico deseado, pasarán individualmente por la cabeza, y  
 20 así pueden ser recuperados fácilmente.

El procedimiento de la invención puede ser -  
 ilustrado además por lo que sigue.

Se efectuó una serie de experiencias en las -  
 25 que una mezcla de reaccionantes, según se indica a con-  
 tinuación en la tabla 1, fué calentada en atmósfera de  
 oxígeno. El análisis por cromatografía de gas produjo -  
 los datos que se reproducen a continuación en la tabla -  
 1.

30  
 10.7.70

381362



TABLA 1

<u>Experiencia nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
<u>Reaccionantes, milimoles</u>					
HCl	452	452	452	452	452
HNO <sub>3</sub>	50	50	50	50	50
H <sub>2</sub> O	4453	4386	4386	4453	4386
Tolueno	450	450	450	450	450
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	592	0	0	0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0	0	403	0	0
HClO <sub>4</sub>	0	0	0	588	0
p-toluensulfónico	0	0	0	0	401
Tiempo, horas	6,0	5,5	5,75	6,5	5,5
Temperatura, °C	80	80	80	80	80
Presión, kg/cm <sup>2</sup> manom.	11,9	11,9	11,9	11,9	11,9
Milimoles de oxígeno usados*	55,20	200,40	68,16	218,88	139,92
<u>Productos, % en peso en el producto</u>					
Tolueno	76,8	13,31	70,02	6,49	36,86
Clorotolueno	25,99	86,24	32,12	93,35	67,20
Benzaldehido ÷ cloruro					
de bencilo	1,16	2,17	1,84	1,00	0,45
Alcohol bencílico	0,22	0	0,18	0	0
Desconocido I	0	0,09	0,12	0,08	0,08
Clorobenzaldehido	0,11	0,08	0	0	0
Diclorotoluenos nucleares	0,77	2,16	0,76	2,13	0,56
Alfa, orto diclorotolueno	0,02	0,21	0,24	0,06	0
Alfa, para diclorotolueno	0,18	0,42	0	0,23	0
Triclorotoluenos	0,03	0,39	0	1,05	0,25
Conversión, % en moles (a clorotolueno)	20,3	83,0	25,6	91,8	55,7

381302



14

Ataque a cadenas secundarias, % 5,4 2,8 6,6 1,3 1,1

\* Determinado por pérdida de carga en el sistema.

5 El perfeccionamiento obtenido trabajando según los métodos aquí definidos puede verse por examen de los datos de la tabla 1. Nótese que en la experiencia nº 1, en la que no hubo ácido fuerte presente, la conversión a clorotolueno fué 20,3%, y el ataque a cadenas secundarias ascendió a 5,4%. En la experiencia nº 2, la presencia de ácido sulfúrico en el sistema de reacción aumentó la conversión a 83,0%, y el ataque a cadenas secundarias fué reducido al 2,8%. Por otra parte, el ácido fosfórico de la experiencia nº 3 solo dió un ligero perfeccionamiento de la conversión, y ayudó al ataque a cadenas secundarias. El ácido perclórico de la experiencia nº 4 dió los mejores resultados obtenidos en las experiencias registradas en la tabla 1. En la experiencia nº 5, el ácido p-toluensulfónico produjo un aumento sustancial de la conversión, y tuvo un éxito extremado en la inhibición del ataque a cadenas secundarias. Por "ataque a cadenas secundarias" se quiere decir la cantidad molar de reacción que tiene lugar en el grupo alcohol, dividida por la suma de la cantidad molar de reacción que tiene lugar en el grupo alcohol más la cantidad molar de reacción que tiene lugar en el núcleo aromático, multiplicado por cien.

15  
20  
25  
30 Se hizo otra serie de experiencias en las que una mezcla de reaccionantes, según se indica en la siguiente tabla 2, fué calentada en atmósfera de oxígeno. El análisis por cromatografía de gas produjo los datos

10.7.70

381362



que se reproducen a continuación en la tabla 2.

TABLA 2.

<u>Experiencia nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
<u>Reaccionantes, milimoles</u>			
HCl	300	300	300
HNO <sub>3</sub>	50	50	50
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	582	435	339
H <sub>2</sub> O	3919	3911	4546
o-clorotolueno	150	150	175
Tiempo, horas	6,0	6,25	6,25
Temperatura, °C	80	80	80
Presión, kg/cm <sup>2</sup> manom.	11,9	11,9	11,9
Milimoles de oxígeno usados*	87,12	61,20	42,48
<u>Productos</u>			
o-clorotolueno	20,25	50,36	101,19
diclorotoluenos	95,81	80,80	65,53
alfa, ortodiclorotoluenos	5,67	5,96	3,60
Triclorotoluenos	24,17	10,84	3,78
Materiales desconocidos	1,43	0,68	0,66
Relación H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	1/6,7	1/9,0	1/13,4
Conversión, % en moles, basada en o-clorotolueno	86,50	66,43	42,18
Ataque a cadenas secundarias, %	3,7	5,5	4,7

\* Determinado por la pérdida de carga en el sistema.



Los datos de la anterior tabla 2 ilustran dos  
facetas de la presente invención. Primero, ilustran que  
el procedimiento reivindicado puede ser usado para ha-  
logenar un aromático halogenado, y, segundo, el efecto  
5 que la cantidad de ácido sulfúrico tiene sobre la conver-  
sión y sobre la cadena secundaria.

Evidentemente, se pueden hacer muchas modifi-  
caciones y variaciones de la invención, según ha sido -  
expuesta antes, sin salirse de ella.

10 La presente solicitud que corresponde a la -  
presentada en Estados Unidos de América, con fecha 3 -  
de Julio de 1.969, bajo el número 839.042, se acoge a -  
los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto so-  
bre Propiedad Industrial.

15

- REIVINDICACIONES -

20

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

30

1.- Procedimiento para preparar un compuesto -  
aromático halogenado elegido del grupo que consta de -  
cloroaromáticos y bromoaromáticos, caracterizado por ca-

10.770

- 10 - 381362



lentar un compuesto aromático, elegido del grupo que -  
consta de un hidrocarburo aromático y un hidrocarburo -  
aromático halogenado, con una sustancia elegida del -  
grupo que consta de iones nitrato, iones nitrito, NO y  
5 NO<sub>2</sub>, un ión halógeno elegido del grupo que consta de  
iones cloruro e iones bromuro, agua, oxígeno molecular,  
y un ácido fuerte.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque dicho compuesto aromático es un  
10 hidrocarburo aromático.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
caracterizado porque dicho compuesto aromático es tolue-  
no.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1,  
15 caracterizado porque dicho compuesto aromático es o-clo-  
rotolueno.

5.- Procedimiento según cualquiera de las -  
reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dichos -  
iones cloruro son obtenidos de HCl.

20 6.- Procedimiento según cualquiera de las -  
reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dichos -  
iones nitrato se obtienen de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

7.- Procedimiento según cualquiera de las rei-  
vindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho ácido -  
25 fuerte es ácido sulfúrico.

8.- Procedimiento según cualquiera de las -  
reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho áci-  
do es ácido perclórico.

30 9.- Procedimiento según cualquiera de las -  
reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho ácido

10.7.70



fuerte es ácido p-toluensulfónico.

10.- Procedimiento para preparar un compuesto aromático halogenado.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 14 JUL. 1970.

P.A.

Alberto de Eizoburu  
For Foden

10.7.70/RTA.-

381362