

402959



402959

PATENTE DE INVENCION

Int. Cl.²: C07D

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

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS HETERO-
CICLICOS NITROGENADOS"

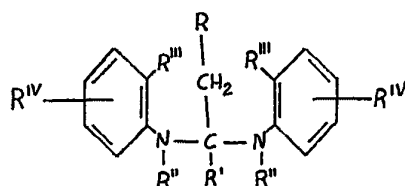
Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente Nº 24466 A/71,
depositada en Italia en
13 de Mayo de 1971

402959



La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos heterocíclicos nitrogenados, pertenecientes al grupo del indol o de la quinoleína, mediante pirólisis de compuestos que tengan la fórmula



5 en la que R, R', R'' y R''' pueden ser hidrógeno o un radical alquilo; R^{IV} puede ser hidrógeno, un radical alquilo o arílico, o un grupo nitro, halógeno, ciano, amino, o alcoxi. Síntesis de compuestos heterocíclicos son ya conocidas, pero generalmente se basan en métodos que requieren materias primas y/o
10 catalizadores de elevado coste, y en procesos complicados que dan lugar a bajos rendimientos del producto final.

Se ha encontrado ahora un método más ventajoso para la preparación de compuestos heterocíclicos nitrogenados, pertenecientes al grupo de indol o de quinoleína, susceptible de
15 ser aplicado industrialmente y que se basa en un proceso sencillo y de bajo coste.

La reacción según la presente invención se basa en una pirólisis de compuestos fácilmente obtenibles mediante métodos bien conocidos en la técnica, por ejemplo mediante
20 una reacción a baja temperatura entre una amina aromática y un aldehído alifático, o mediante una reacción entre el derivado de sodio de la amina aromática y un hidrocarburo alifático

402959



que contengan dos átomos halógenos sobre el mismo átomo de carbono.

Según el procedimiento de la invención, la reacción tiene lugar hasta la formación de los compuestos heterocíclicos, mientras que una parte de la amina aromática de partida es recuperada y puede ser reciclada a la síntesis del compuesto que deba ser sometido a la pirólisis.

Ejemplos representativos de la reacción según la invención comprenden la preparación de indol a partir de 1,1'-difenilamino etano, de quinoleína a partir de 1,1'-difenilaminopropano o de 1,1'-di(o-metil)fenil-aminoetano, de 2-metilindol a partir de 2,2'-difenilaminopropano, 5-metilindol a partir de 1,1'-di (p-metil) fenilaminoetano, de 2-metilquinoleína a partir de 2,2'-difenilamino-n-butano y similares.

La reacción se lleva a cabo a temperaturas que varían entre 300^o y 800^oC, preferentemente entre 500^o y 700^oC, sin catalizadores o con empleo de catalizadores apropiados, tales como, por ejemplo, sílice, alumina, sílice-alumina, sílice-aluminatos, óxidos o mezclas de óxidos de metales pertenecientes a los grupos 3^o, 4^o, 5^o, 6^o y 8^o del sistema periódico.

Se ha comprobado que el uso de sílice resulta particularmente ventajoso.

La presión de la reacción puede variar ampliamente, es decir entre algunos mmHg y 10 atmósferas; sin embargo, es preferible que la reacción se lleve a cabo a presión atmosférica.



402959

La reacción tiene lugar en ausencia de oxígeno o de cualquier otro agente oxidante. No obstante se puede utilizar aire o cualquier otro gas siempre que sea un agente débilmente oxidante, si se desea reducir la temperatura de la reacción, no debiendo ser la relación molar entre el aire o el gas débilmente oxidante y el compuesto orgánico superior a 20:1, para evitar la combustión del reactivo.

El compuesto orgánico que debe ser sometido a la reacción de pirólisis es alimentado en estado gaseoso, preferiblemente mezclado con un disolvente inerte a la reacción, tal como vapor, dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno, argón o hidrocarburos estables bajo las condiciones de la reacción.

Los tiempos de contacto durante los cuales tiene lugar la reacción varían entre 0,01 y 20 segundos, preferiblemente entre 0,1 y 10 segundos, entendiéndose por tiempo de contacto la relación entre el volumen del reactor en el que se lleva a cabo la reacción y la cantidad total de alimentación en estado gaseoso y bajo las condiciones de la reacción.

A continuación se especifica, a título de ejemplo no limitativo de la reacción según la presente invención, la preparación de indol a partir de 1,1'-difenilaminoetano.

Ejemplo 1

En un reactor de acero inoxidable de 38 mm de diámetro interno se introdujo 1,1'-difenilaminoetano mezclado con tolueno, como disolvente, en proporción molar de 1:18.

La temperatura era de 580°C y el tiempo de contacto de

402959



2,5 segundos.

Se obtuvo una conversión de 100 % de 1,1'-difenilaminoetano, con una selectividad para el indol del 5 % y para la anilina del 80 %.

5 Ejemplo 2

En el mismo reactor del ejemplo 1 se introdujeron 526 g de sílice, preparados mediante atomización y extrusión de un sol de sílice coloidal al 30 % en peso de SiO_2 , estabilizado con 0,25 % en peso de NH_3 (Sílice "Ludox" A.S.).

10 El lecho catalítico así obtenido tenía una longitud de 0,5 m. Se introdujo 1,1'-difenilaminoetano a una temperatura de 630°C mezclado con tolueno, en una proporción molar de 1:20, y con un tiempo de contacto de 4 segundos.

15 El análisis de la cantidad efluente del reactor mostró una conversión total del producto de partida, con una selectividad del 23 % para indol y del 100 % para anilina.

En los ejemplos arriba citados, los términos de conversión y de selectividad tienen el significado siguiente:

$$\begin{aligned} 20 \text{ Conversión} &= \frac{\text{moles reaccionados de 1,1'-difenilaminoetano}}{\text{moles alimentados de 1,1'-difenilaminoetano}} \cdot 100 \\ \text{Selectividad para indol} &= \frac{\text{moles producidos de indol}}{\text{moles reaccionados de 1,1'-difenilaminoetano}} \cdot 100 \\ 25 \text{ Selectividad para anilina} &= \frac{\text{moles recuperados de anilina}}{\text{moles reaccionados de 1,1'-difenilaminoetano}} \cdot 100 \end{aligned}$$

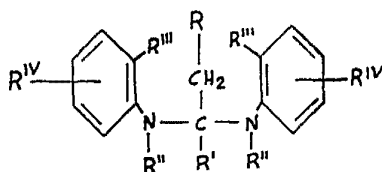
402959



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente N° 24466 A/71, depositada en Italia en 13 de Mayo de 1971, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para la preparación de compuestos heterocíclicos nitrogenados, caracterizado porque se efectúa una reacción de pirólisis sobre compuestos de la fórmula



en la que R, R', R'' y R''' son hidrógeno o un radical alquilo; R^{IV} es hidrógeno, un radical alquilo o arílico, o un grupo nitro, halógeno, ciano, amino o alcoxi.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía entre 300° y 800°C, preferiblemente entre 500° y 700°C.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracteri-

402959



zado porque la reacción se lleva a cabo a una presión que varía entre algunos mmHg y 10 atmósferas, y preferiblemente a presión atmosférica.

4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto es enviado a la reacción de pirólisis mezclado con disolventes inertes a la reacción, seleccionados de entre vapor, dióxido de carbono, monóxido de carbono, nitrógeno, argón o hidrocarburos estables bajo las condiciones de la reacción.

5 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque dicho disolvente inerte a la reacción es tolueno.

6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en ausencia de catalizadores.

15 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de catalizadores seleccionados de entre sílice, alumina, sílice-aluminatos, óxidos o mezclas de óxidos de metales pertenecientes a los grupos 3ª, 4ª, 5ª, 6ª
20 y 8ª del sistema periódico.

8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque el catalizador empleado preferentemente es sílice.

9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva
25 a cabo con un tiempo de contacto que varía entre 0,01 y 20 segundos y preferiblemente entre 0,1 y 10 segundos.

10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones

402959



ciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en ausencia de oxígeno o de otro agente oxidante.

11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un gas débilmente oxidante en una proporción molar con respecto al compuesto orgánico inferior a 20:1.

12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el compuesto orgánico que entra en la reacción es 1,1'-difenilaminoetano.

13ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS HETEROCICLICOS NITROGENADOS, tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de ocho hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 12 de Mayo de 1972.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET

a. o. firmados W. Stäheli Stanz