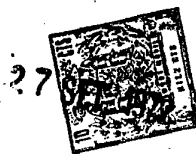


407065



PATENTE DE INVENCION

=====
Ref: Le A 13 995-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de derivados de nitrodifenilamina.

=====

Solicitante BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en 509 Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

Int. Cl. C 07c

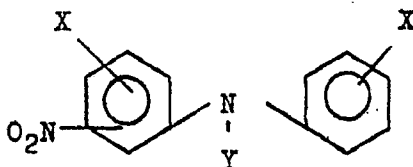
La publicación de la solicitud de patente alemana nº 1.030.834 describe un procedimiento para la obtención de 4-nitrodifenilamina por reacción de paranitroclorobenceno con anilina en presencia de una

5. cantidad molar de carbonato potásico como agente li-

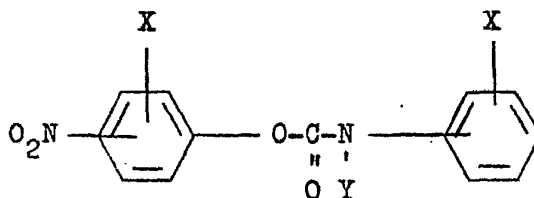


gador del ácido clorhídrico que se libera, y una sal de cobre como catalizador. Para lograr rendimientos industrialmente deseables se debe eliminar adicionalmente el agua que se forma durante la neutralización. La publicación de la solicitud de patente alemana nº 1.056.619 se refiere a empleo de anilinas aciladas como componentes de partida. También en este procedimiento se agregan cantidades molares de un aceptor de ácido obteniéndose siempre cantidades relativamente grandes de sal, que se han de eliminar durante la elaboración.

10. El objeto de la presente invención es un procedimiento, químicamente peculiar, para la obtención de derivados de nitrodifenilaminas de fórmula general



15. en la que los símbolos X pueden ser iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo, isocalquilo o cicloalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, grupos halógeno o nitro, mientras Y representa hidrógeno, alquilo, isocalquilo o cicloalquilo con hasta 6 átomos de carbono, caracterizado porque uretanos de fórmula general



20. en la que X e Y tienen los significados arriba indicados, se descarboxilan en presencia de una cantidad catalítica de una

407065

- 3 -



5. base fuerte a una temperatura comprendida entre 100°C y 250°C, preferentemente a una temperatura comprendida entre 150°C y 220°C, bien en presencia o en ausencia de un disolvente. El hecho de que los derivados de nitrodifenilaminas se puedan obtener de esta manera, a partir de nitrodifeniluretanos, o bien directamente a partir de los productos de reacción no aislados de nitrofenoles y fenilisocianatos, es sorprendente ya que los uretanos así obtenidos se descomponen fácilmente en fenoles e isocianatos según describe S. Petersen A. 562.207 (1949). Según J.M.Lyons, R.H.Thomsos, Soc. 1950, 1971 los fenoles ácidos, tales como el 2,4-dinitrofenol, "en ninguna circunstancia se pueden hacer reaccionar con fenilisocianatos".

10. Los uretanos, que se pueden emplear para la reacción de descarboxilación según la presente invención, se pueden obtener tanto por reacción de fenoles correspondientes con isocianatos, según describe McKinley en Ind.eng.Che.Anal. 16, 304 (1944) como por reacción de clorocarbonatos y aminas (S. Petersen, A. 562,207 et seq. (1949). Adicionalmente, la descarboxilación se puede realizar, preferentemente, sin aislar previamente los uretanos mediante reunión directa del nitrofenol y los componentes fenilisocianato y ulterior calentamiento entre 100 y 250°C en presencia de cantidades catalíticas de bases fuertes. Como disolventes se pueden utilizar aquellos disolventes que hierven a temperaturas de 150°C a 220°C y que no reaccionan con los isocianatos, pero no son imprescindibles. En el caso de combinar directamente nitrofenoles e isocianatos se emplea una proporción cuantitativa de isocianato y nitrofenol de 0,5 : 1 a 5 : 1, preferentemente de 1:1 a 2:1.

15. Los uretanos empleados según la presente invención se



5. pueden obtener por reacción de, por ejemplo, paranitrofenol, ortonitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 4-nitro-2-clorofenol, 4-nitro-3-clorofenol, 3-cloro-2-nitrofenol, 4-cloro-2-nitrofenol, 5-cloro-2-nitrofenol, 6-cloro-2-nitrofenol, 2,6-dicloro-4-nitrofenol, 4-nitroortocresol, 4-nitrometaresol, 6-nitroortocresol, 6-nitrometaresol, 4-nitro-2-isopropilfenol, 4-nitro-2-isobutilfenol, 4-nitro-2-ciclohexilfenol con los siguientes isocianatos: fenilisocianato, metamilfenilisocianato, parametilfenilisocianato, metaisobutilfenilisocianato, meta-2-etilhexilfenilisocianato, metaciclohexilfenilisocianato, metaclorofenilisocianato, paraclorofenilisocianato, metanitrofenilisocianato y paranitrofenilisocianato.

10. En el caso de sintetizar los uretanos, según la presente invención, a partir de clorocarbonatos y derivados de anilina se hacen reaccionar, por ejemplo, los compuestos siguientes: paranitrofenilclorocarbonato, ortonitrofenilclorocarbonato, 2,4-dinitrofenilclorocarbonato, 4-nitro-2-clorofenilclorocarbonato, 4-nitro-3-clorofenilclorocarbonato, 3-cloro-2-nitrofenilclorocarbonato, 4-cloro-2-nitrofenilclorocarbonato, 5-cloro-2-nitrofenilclorocarbonato, 6-cloro-2-nitrofenilclorocarbonato, 2,6-dicloro-4-nitrofenilclorocarbonato, 4-nitro-2-metilfenilclorocarbonato, 4-nitro-3-metilfenilclorocarbonato, 6-nitro-2-metilfenilclorocarbonato, 6-nitro-3-metilfenilclorocarbonato, 4-nitro-2-isopropilfenilclorocarbonato, 4-nitro-2-diisobutilfenilclorocarbonato y 4-nitro-2-ciclohexilfenilclorocarbonato.

15. Como derivados de anilina sean mencionados como ejemplo, los compuestos siguientes: anilina, N-metil-anilina, N-isopropil-anilina, N-ciclohexil-anilina, 4-metil-anilina, N-etil-4-metil-anilina, N-isobutil-3-ciclohexil-anilina, 3-cloroanilina

407065

- 5 -



na, 4-cloroanilina, N-metil-2-cloroanilina, N-etil-2-cloroanilina, metanitroanilina, paranitroanilina, N-metilmetanitroanilina y N-isopropilmetanitroanilina.

5. Como disolventes según la presente invención, con un punto de ebullición comprendido de entre 100°C y 250°C, preferentemente comprendido entre 150°C y 220°C, entran en consideración aquellos que no poseen ningún átomo de hidrógeno activo según Zerewitinoff. Dentro de las clases de sustancias que se mencionan a continuación tienen preferencia especial los representantes polares.
- 10.
- 1) Hidrocarburos e hidrocarburos clorados: n-nonano, n-butilciclohexano, decahidronaftalina, n-undecano, n-dodecano, n-hexilciclohexano, dipenteno, 1-dodeceno, isopropilbenceno, 1,3-dietilbenceno, indeno, n-butilbenceno, tetralina, clorobenceno, 4-clorotolueno, 1,2-diclorobenceno, 2,4-diclorotolueno, 1,2,4-triclorobenceno, 2-cloro-4-isopropil-1-metilbenceno.
- 15.
- 2) Eteres, tales como, por ejemplo, anisol, ciclohexiletéter, dietilenglicoldimetiléter, bencilmetiléter, 4-metoxitolueno, paracloroanisol, di-n-hexiletéter.
- 20.
- 3) Cetonas, tales como, por ejemplo: 2-heptanona, ciclohexanona, 2-propilciclohexanona, fenil-n-propilcetona, 2-undecanona.
- 25.
- 4) Amidas de ácido sustituidas, tales como, por ejemplo: N,N-dimetilformamida, N,N-dietilformamida.
- 30.
- 5) Esteres, tales como, por ejemplo: etilenglicolmonometiléter-acetato, di-n-propilcarbonato, ciclohexilacetato, diisobutilcarbonato, dietilenglicolmonometiléter-acetato, diisoamilcarbonato.
- 6) Aminas sustituidas, tales como, por ejemplo: 2-etil



piridina, N,N-dimetil-2-metilanilina, N,N-dimetilanilina, N-metil-N-etilanilina, N,N-dimetil-2-cloroanilina, N,N-dietylana
lina, quinolina.

5. 7) Nitrocompuestos, tales como por ejemplo: 1-nitrobuto-
tano, nitrociclohexano, 1-nitroheptano, nitrobenceno, 2-nitro-
tolueno, 2,4-dimetil-1-nitrobenceno.

8) Nitrilos, tales como, por ejemplo: N-capronitrilo,
benzonitrilo, tolunitrilo y fenilacetónitrilo.

10. Como catalizadores son adecuadas las sales alcalinas de
ácidos orgánicos, tales como, por ejemplo, acetato de litio,
acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de rubidio y de
cesio, formiato de sodio, benzoato de potasio y ftalato de po-
tasio. Además, los carbonatos de metal alcalino, preferente-
mente los carbonatos de sodio o de potasio, así como los óxi-
dos e hidróxidos de metales alcalinos, preferentemente el hi-
dróxido sódico o potásico. Son además adecuados los nitrofe-
nolatos y los compuestos básicos que pueden transformar los ni-
trofenoles en nitrofenolatos. Como ulterior clase de sustan-
cias de efecto catalítico sean mencionadas las bases de Lewis,
tales como las aminas y fosfinas terciarias de alto punto de
ebullición, tales como, por ejemplo, N-metil-di- β -hidroxidife-
niléter y tri-n-butilfosfina.

20. Los catalizadores se emplean en cantidades de 0,5 a 50
mol-%, preferentemente en cantidades de 1 - 10 mol-%, referido
a los moles de nitrofenol o bien de nitrofenil-N-feniluretano.

25. La nitrodifenilamina y sus derivados son importantes
productos intermedios para la síntesis de compuestos del tipo
p-alquilaminodifenilamina, que evitan ampliamente la oxidación
de cauchos naturales y/o sintéticos por el oxígeno. Poseen
30. por lo tanto una gran importancia industrial.

407065

- 7 -



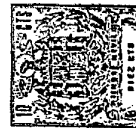
Ejemplo 1

5. Se calientan 139,1 g (1 mol) de nitrofenol seco y 10 g de acetato de potasio a 200°C en un matraz mezclador conectado a un medidor de gas. A esta temperatura se agregan 131 g (1,1 moles) de fenilisocianato a través de un embudo goteador y la temperatura de 190-200°C se mantiene durante 6 horas indicando entonces el medidor de gas 24 litros de dióxido de carbono (1 mol a 25°C). La cromatografía preparativa en capa delgada con gel de sílice y el eluyente benceno da, con un rendimiento del 78 % de la teoría, la 4-nitrodifenilamina, de punto de fusión 128-130°C. Después de recristalizar en tetracloruro de carbono, el punto de fusión asciende a 132-133°C. (Los espectros infrarrojos son idénticos a los de la sustancia standard).

10. Se recogen 251 g del producto en bruto a 50-60°C en 1500 cc de tolueno y a 60°C se agita junto con 1000 cc de lejía sódica al 5 %. Se separa la fase acuosa y se desecha mientras la fase orgánica, después de agitar con 500 cc de agua calentada a 60°C y clarificar con 15 g de tonsilo como ayuda de filtración, se destila en vacío. Quedan 162,5 g de 4-nitrodifenilamina, de punto de fusión 120 a 126°C. Con ácido sulfúrico concentrado se forma, al calentar, el color rojo-violeta típico de la 4-nitrodifenilamina. Rendimiento: 76 % de la teoría.

15. Ejemplo 2

20. Se agitan 139,1 g (1 mol) de 4-nitrofenol y 2,8 g de hidróxido de potasio a 150°C y el agua se elimina mediante breve aplicación de vacío a la trompa de agua. Después se agregan 500 cc de nitrobenzono y se calienta al reflujo. A continuación se agregan 179 g (1,5 moles) de fenilisocianato



5. y se hierve al reflujo durante 8 horas. Se desprenden 23,7 litros de dióxido de carbono. El rendimiento, después de separar el nitrobenzeno por destilación y elaborar según el ejemplo 1, en 4-nitrodifenilamina aislada, de punto de fusión 130-131°C, asciende a un 80,6 % de la teoría.

Ejemplo 3

Se procede de modo análogo al del ejemplo 1, pero se trabaja con una proporción molar de fenilisocianato y paratrotrofenol de 2:1.

10. El rendimiento en 4-nitrodifenilamina asciende en este caso a un 83,5 % de la teoría.

Ejemplo 4

Se procede de modo análogo al ejemplo 2, pero se emplean 5,3 g de carbonato de sodio como catalizador. El rendimiento en 4-nitrodifenilamina asciende a un 72 % de la teoría.

15.

Ejemplo 5

Se procede como se ha descrito en el ejemplo 1, sin embargo se trabaja con 4,1 g de carbonato potásico. El rendimiento en 4-nitrodifenilamina asciende a un 75,5 % de la teoría.

20.

Ejemplo 6

Se calientan 92 g de 2,4-dinitrofenol (0,5 moles), 5 g de acetato potásico y 250 cc de nitrobenzeno hasta hervir y a 210°C se gotean 59,5 g (0,5 moles) de fenilisocianato. Después de 6 horas el contador de gas muestra 12,8 litros de dióxido de carbono. Se analiza una muestra mediante cromatografía preparativa de capa delgada (Sistema benceno-gel de sílice). El rendimiento en 2,4-dinitrodifenilamina de punto de fusión 154-155°C asciende a un 67,5 % de la teoría (Lit.: Beilstein 12, 751: punto de fusión 156°C).

30.

407065

- 9 -



Ejemplo 7

5. Se calientan 139 g de paranitrofenol (1 mol), 10 g de acetato potásico y 500 cc de nitrobenzeno a 210°C, a esta temperatura se agregan 230 g (1,5 moles) de metaclorofenilisocianato. A continuación se mantiene esta temperatura durante 8,5 horas. El contador de gas conectado indica, después de este periodo de tiempo, 21,3 litros de dióxido de carbono. La determinación del rendimiento a través de cromatografía preparativa de capa delgada da un 62,7 % de la teoría de 4-nitro-3'-clorodifenilamina de punto de fusión 127-128°C. Lit.: Beilstein: 12, 715, punto de fusión 128°C.

Ejemplo 8

15. Se procede como se ha descrito en el ejemplo 7 pero se trabaja con 1,5 moles de paraclorofenilisocianato. La reacción se desarrolla más lentamente. Después de 8,5 horas se han desarrollado 17,7 litros de dióxido de carbono. El rendimiento en 4-nitro-4'-clorodifenilamina asciende a un 61,7 % de la teoría en forma de agujas de color naranja de punto de fusión 180-181°C.

20. Análisis: Calculado: C 58,0, H 3,62, N 11,3
 Hallado: C 57,7, H 4,0, N 11,0.

Los espectros infrarrojos y de resonancia magnética nuclear confirman la constitución.

Ejemplo 9

25. Se procede de modo análogo al del ejemplo 7, pero se emplean 1,5 moles de metametilfenilisocianato. La cantidad de dióxido de carbono desarrollada después de 8 horas asciende a 25,7 litros a 27°C. El rendimiento en 4-nitro-3'-metildifenilamina en forma de agujas de color naranja de punto de fusión 129°C asciende a un 78,5 % de la teoría.
- 30.



Análisis: Caloulado: C 68,4, H 5,27, N 12,28, O 14,1
 Hallado: C 68,6, H 5,5, N 12,0, O 14,1.

Los espectros infrarrojos y de resonancia magnética nuclear concuerdan con la constitución de 4-nitro-3'-metildifenilamina.

5.

Ejemplo 10

Se hierven al reflujo 258 g (1 mol) de N-fenil-4-nitrofeniluretano durante 8 horas en 500 cc de nitrobenzeno con 2,8 g de hidróxido potásico. A continuación se extrae el nitrobenzeno y el producto en bruto se recoge a 50-60°C en 1,500 cc de tolueno y se agita con 1000 cc de lejía sódica al 5 %. La fase acuosa se separa y se desecha, mientras la fase orgánica, después de agitar con 500 cc de agua y clarificar con 15 g de tonsilo como agente auxiliar de filtración, se destila en vacío. Quedan 158 g de 4-nitrodifenilamina de punto de fusión 130-131°C; recristalizada en tetracloruro de carbono; rendimiento: 74 % de la teoría.

10.

15.

Ejemplo 11

Se procede como en el ejemplo 10. El producto en bruto obtenido se recristaliza sin embargo directamente en tetracloruro de carbono. De esta manera se obtienen 181 g de 4-nitrodifenilamina de punto de fusión 118 a 121°C. Rendimiento: 84 % de la teoría.

20.

- N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en

25.

30.

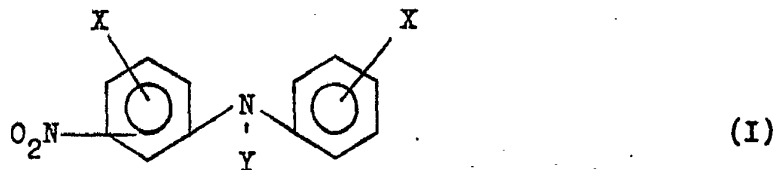
407065



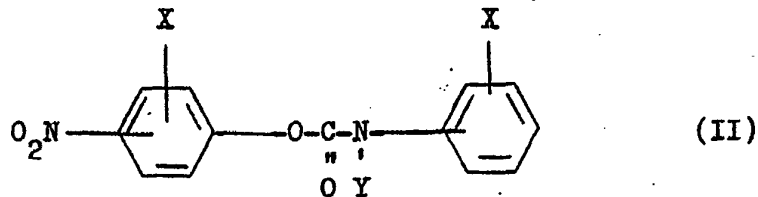
- 11 -

5. Alemania, con fecha 28 de septiembre de 1971, bajo el número P 21 48 223.5, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS DE NITRODIFENIL-AMINA; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de derivados de nitrodifenilamina, de fórmula general



10. en la que X son iguales o diferentes y significan hidrógeno, alquilo, iscalquilo o cicloalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, grupos halógeno y grupos nitro, Y significa hidrógeno, alquilo, iscalquilo o cicloalquilo con 1 a 6 átomos de carbono, caracterizado porque uretanos de fórmula general



15. en la que X e Y tienen los significados arriba indicados, se descarboxilan en presencia de cantidades catalíticas de bases fuertes a temperaturas de 110° a 250°C.

20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción se efectúa en presencia de un solvente.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracte

Rey



rizado porque el disolvente es un disolvente polar que hierve a temperaturas entre 100°C y 250°C.

5. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque el disolvente es triclorobenceno, nitrobenceno o dimetilformamida.

5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el catalizador es una sal alcalina de un ácido orgánico.

10. 6ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el catalizador es un carbonato de metal alcalino.

7ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el catalizador es un óxido o hidróxido de un metal alcalino.

15. 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el catalizador es acetato de potasio.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque el catalizador es carbonato potásico.

20. 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque el catalizador es hidróxido sódico ó potásico.

11ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 10ª, caracterizado porque la reacción se desarrolla a una temperatura entre 150°C y 220°C.

25. 12ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 11ª, caracterizado porque el catalizador se emplea en una cantidad de 0,5 a 50 mol-% referido a los uretanos.

30. 13ª.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el catalizador se emplea en una cantidad de un 1 a 10 mol-% referido a los uretanos.

Pej

407065

- 13 -



14^a.- Procedimiento para la obtención de derivados de nitrodifenilamina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5.

27 SET. 1972

Madrid

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

P p Firmado J. Gomez Acebo

Jesús Acebo

leg