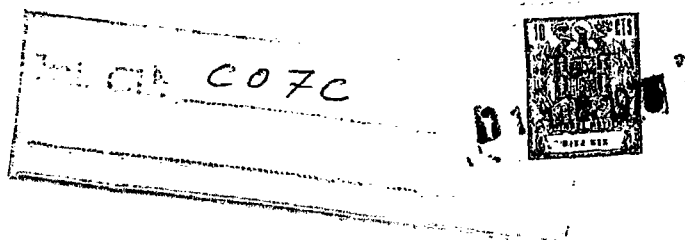


418439



MEMORIA DESCRIPTIVA  
correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: ATLANTIC RICHFIELD COMPANY

Residencia: Arco Plaza, 515 S. Flower Street, LOS ANGELES  
California, USA.

Prioridad: De la sol. de Pat. estadounidense No 284.872 del  
30-8-72

Enunciado: " UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR URETANOS ".

- - - - -

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la fabricación de uretanos (ésteres de ácido carbónico) y con coproducción de aminas y, más particularmente con un procedimiento para la fabricación de uretanos mediante reacción de un compuesto que contiene un grupo de hidroxilo, monóxido de carbono y un compuesto nitrogenoso bajo condiciones de temperatura y presión elevadas en presencia de un catalizador y una base y/o agua.

Anteriormente, se llenaban las necesidades comerciales para uretano por lo menos en parte haciendo reaccionar un isocianato con un compuesto que contenía un grupo de hidroxilo bajo condiciones de temperatura elevada. El gasto de los

**POOR  
QUALITY**



compuestos de partida de isocianato y los problemas de toxicidad han ocasionado que se busquen nuevos métodos para la producción comercial de uretanos.

Las Patentes Norteamericanas Números 3,338,956 y 3,448,140, por ejemplo, han propuesto que la fabricación de uretanos se lleve a cabo haciendo reaccionar un compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo de hidroxilo con monóxido de carbono y un compuesto nitrogenoso bajo presión superior a la atmosférica y condiciones de temperatura elevada, en presencia de un catalizador, tales como los compuestos Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Os e Ir. Aún cuando los procedimientos descritos mediante estas patentes emplean compuestos nitrogenosos de costo bajo como los materiales de partida, varios factores incluyendo los rendimientos de productos relativamente bajos, los períodos de tiempo de reacción prolongados y la alta presión, han impedido que los procedimientos sean económicos para obtener uretanos de alta pureza sobre una base comercial. Entre los problemas involucrados con estos procedimientos del ramo anterior está el hecho de que muchos de los catalizadores sugeridos son costosos y difíciles de separar de los productos de uretano deseados. A no ser que el catalizador pueda separarse para reutilizarse, la pérdida de catalizador por lo general tiende a hacer prohibitivo en gasto de usar el procedimiento para objetos comerciales. Además, el no ser posible la sepa-

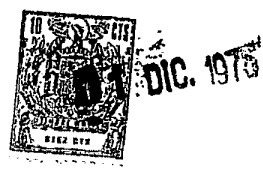


ración del catalizador da por resultado contaminación de metal de los productos de uretano.

Se ha encontrado ahora que un compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo de hidroxilo puede hacerse reaccionar con monóxido de carbono y un compuesto nitrogenoso a una temperatura y presión elevadas en presencia de un catalizador que consiste de azufre, selenio, un compuesto de azufre, un compuesto de selenio o mezclas de los mismos para formar un uretano. El procedimiento para la producción de uretano se lleva a cabo normalmente en presencia de una base y puede también llevarse a cabo en presencia de un solvente. Se ha encontrado además que la presencia de agua, ya sea en el sitio como una adición a la base, puede dar por resultado una mejora en el rendimiento de los productos de uretano deseados.

De conformidad con la invención, por lo tanto, se proporciona un procedimiento para preparar uretanos que consiste de hacer reaccionar un compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo de hidroxilo con monóxido de carbono y un compuesto orgánico nitrogenoso a una temperatura y presión elevadas en presencia de un catalizador que es por lo menos un selenio, azufre o un compuesto de selenio, un compuesto de azufre o una mezcla de los mismos y, por lo menos, una base o agua.

Los compuestos que contiene un grupo de hidroxi-



Lo apropiados para utilizarse en el procedimiento de la presente invención incluyen los alcoholes mono- o polihídricos que contienen grupos de hidroxilo primarios, secundarios o terciarios, así como fenoles mono- y poli-hídricos. Las mezclas de estos compuestos pueden también utilizarse. Los alcoholes pueden ser alifáticos o aromáticos y pueden llevar otros substituyentes además de los grupos de hidroxilo, pero los substituyentes, tal y como se describirá a continuación, de preferencia deben ser no reactivos con el monóxido de carbono bajo las condiciones de tratamiento.

Por lo general, los compuestos que contienen un grupo de hidroxilo se conforman a una o a la otra de las fórmulas generales  $R(OH)_n$  y  $R'(OH)_n$  en donde n es 1 o más, y de preferencia de 1 a 3, R es un grupo alifático, cicloalifático o aralifático opcionalmente substituido, que contiene de preferencia de 1 a 20 átomos de carbono, R' es un grupo aromático que contiene uno o más anillos de bencenoide y de preferencia no más de tres anillos, que pueden fundirse o unirse mediante enlaces de valencia sencillos, de manera directa o a través de grupos de conexión que pueden ser por ejemplo, átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre o grupos de sulfóxido, sulfona, amina, amida o carbonilo, o grupos de alquileo en donde si se desea la cadena del carbono puede interrumpirse, por ejemplo, mediante átomos de oxígeno o de azufre, grupos de sulfóxido, ~~sulfonato carbonilo~~ por ejem-

POOR  
QUALITY



plo, grupos de metileno, oximetileno, dimetilensulfona o dimetilencetona.

El grupo R puede ser alquilo, cicloalquilo, alquileo, cicloalquileo o aralquilo y la cadena de carbono principal si se desea puede interrumpirse, por ejemplo, mediante átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre, grupos de sulfóxido, sulfona, amina, amida, carbonilo o de éster carboxílico. La cadena principal puede llevar como constituyentes, por ejemplo, grupos de alquilo, alcoxi, arilo o ariloxi que contienen normalmente menos de 10 átomos de carbono. Los compuestos especialmente apropiados de la fórmula  $R(OH)_n$  son los alcoholes monohídricos tales como los alcoholes de metilo, etilo, n- y sec-propilo, n-, iso- y ter-butilo, amilo, hexilo, laurilo, cetilo, bencilo, clorobencilo y metoxibencilo, así como dioles tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y dipropilenglicol, trioles tales como glicerol, trimetilolpropano, hexanotriol, tetroles tales como pentaeritritol y los éteres de dichos polioles con la condición de que por lo menos un grupo de OH permanezca no eterificado. El grupo de eterificación en dichos alcoholes de éter normalmente contiene hasta 10 átomos de carbono y de preferencia es un grupo de arilo, cicloalquilo o aralquilo que puede substituirse por ejemplo, un grupo de halogenoalquilo. Los compuestos especialmente de la fórmula  $R(OH)_n$  son los alcanos inferiores. Los compuestos preferidos son metano, etanol,



- 6 -

n-propanol, isopropanol, butanol, butanol secundario, isobutanol, etilenglicol, glicerol y trimetol-propano.

Los compuestos fenólicos de la fórmula general  $R'(OH)_n$  pueden llevar substituyentes en los anillos de bencenoide, por ejemplo, grupos de alquilo y de alcoxi que contienen hasta 10 átomos de carbono y átomos de halógeno. Los fenoles monohídricos y polihídricos apropiados incluyen fenol, clorofenol, fenoles de metilo, etilo, butilo y alquilo, catecol, resorcionol, quinol, 4,4'-di-hidroxi-difenilmetano, naftoles, cloronaftoles, naftoles de metilo, etilo, butilo y octilo, antranoles, cloroantranoles, antranoles de metilo, etilo, butilo y octilo, fenantroles, clorofenantroles, fenantroles de metilo, etilo, butilo y octilo, pirogalol, floroglucinol, hidroxiquinol y los ésteres de los polihidroxi-fenoles, con la condición de que por lo menos un grupo de OH permanezca sin esterificar. El grupo de esterificación en dichos ésteres contiene normalmente hasta 10 átomos de carbono y de preferencia es un grupo de alquilo, cicloalquilo o aralquilo que puede substituirse, por ejemplo, un grupo de halogenoalquilo. Entre los compuestos aromáticos anteriormente mencionados se prefieren particularmente el fenol, clorofenol, octifenol, 4,4'-dihidroxi-difenilmetano, naftoles, antranoles y fenantroles y especialmente el fenol mismo.

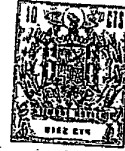
Los compuestos nitrogenosos posibles son aquellos que contienen por lo menos un grupo no cíclico en donde un



- 7 -

-átomo de nitrógeno está fijado directamente a un átomo de nitrógeno sencillo y a través de un enlace doble en el átomo de oxígeno u otro átomo de nitrógeno. Dichos compuestos incluyen los compuestos orgánicos, nitro, nitroso, azoico y azoxi que contienen, por lo general, hasta 24 átomos de carbono, de los cuales los compuestos orgánicos de nitro son generalmente los preferidos y los compuestos nitroaromáticos y nitroalifáticos terciarios son los que se prefieren especialmente.

Los compuestos de nitro para utilizarse en el procedimiento incluyen compuestos de mononitro tales como nitrobenzeno, nitrobenzenos de alquilo y alcoxi en donde el grupo de alquilo contiene hasta 10 átomos de carbono, nitrobenzenos de arilo y ariloxi en donde el grupo de arilo es fenilo, toliilo, xililo, naftilo, clorofenilo, clorofenilo, clorotoliilo, cloroxililo o cloronaftilo, cloronitrobenzenos, compuestos de dinitro tales como dinitrobenzeno tales como orto-, meta-, y para-dinitrobenzeno, dinitrobenzenos de alquilo y alcoxi en donde el grupo de alquilo contiene hasta 10 átomos de carbono, dinitrobenzenos de arilo y ariloxi en donde el grupo de arilo es cualquiera de aquellos anteriormente mencionados, clorodinitrobenzenos, compuestos de trinitros tales como trinitrobenzeno, trinitrobenzenos de alquilo y de alcoxi, trinitrobenzenos de arilo y ariloxi, siendo los substituyentes aquellos ya mencionados y los cloronitrobenzenos así como



Los derivados de mono y polinitro substituidos de manera semejante de la serie de naftaleno, difenilo, difenilmetano, antraceno y fenantralo. Los compuestos de nitro alifáticos substituidos o no substituidos tales como nitrometano, nitroetano, nitropropano, nitrobutano, 2,2-dimetilnitrobutano, nitrociclopentano, nitrociclohexano, nitrociclobutano, 3-metilnitrobutano, nitrooctadecano, 3-nitropropen-1, nitrometano de fenilo, nitrometano de p-bromofenilo, nitrometano de p-nitrofenilo, nitrometano de p-metoxifenilo, dinitroetano, dinitropropano, dinitrobutano, dinitrohexano, dinitrodecano, dinitrociclohexano, dinitrometilciclohexano, di-(nitrociclohexil)-metano, pueden también utilizarse, sin embargo, se prefieren menos los compuestos primario, secundario o cicloalifáticos, puesto que rinden una mezcla de productos en donde el uretano puede ser un componente secundario. De este grupo de compuestos de nitro, los compuestos de nitro aromáticos tales como nitrobenceno, nitrotolueno, dinitrobenceno, dinitrotolueno, trinitrobenceno, 4,4'-dinitrofenilmetano, p-nitroanisol, p-nitrofenetol, o-nitrofenetol, 2,4-dinitroanisol, 2,4-dinitrofenetol, 3,5-dinitrobencilacetato, 1-cloro-2,4-dimetoxi-5-nitrobenceno, 1,4-dimetoxi-2-nitrobenceno, -fenilnitrometano y los compuestos de nitro alifáticos terciarios tales como 2-metil-2-nitropropano y 1-metil-hidrociclohexano son los preferidos. Los compuestos de nitro aromáticos, es decir, los dos 2,4-; 2,5-; y 2,6-dinitrotoluenos; meta- y para -dinitrobence-



nos y 4,4'-dinitrodifenil metano, son particularmente preferidos.

Los ejemplos de los compuestos nitrosos son los compuestos nitrosos aromáticos tales como nitrobenzeno, nitrosotolueno, dinitrosobenceno, dinitrosotolueno y compuestos nitrosos alifáticos tales como nitrosobutano, nitrosociclohexano y dinitrosometilciclohexano.

Los compuestos azóicos posibles tienen la fórmula general  $R_1 - N = N - R_2$ , en donde  $R_1$  y  $R_2$  son ya sea grupos de arilo o alquilo iguales o diferentes, substituidos o no substituidos que se seleccionan entre aquellos ya enumerados en la descripción de nitro apropiados. El azobenceno, nitroazobenceno, cloroazobenceno y azobencenos substituidos mediante alquilo o arilo, son particularmente preferidos.

Los compuestos de azoxi posibles tienen la fórmula general  $R_3 - N = N - R_4$  en donde  $R_3$  y  $R_4$  pueden ser grupos de alquilo o de arilo iguales o diferentes, substituidos o no substituidos, que se seleccionan de aquellos ya enumerados en la descripción de compuestos de nitro apropiados. El azoxibenceno, nitroazoxibenceno, cloroazoxibenceno, azoxibencenos substituidos mediante alquilo y arilo, son particularmente preferidos.

La invención incluye el uso de una mezcla de compuestos de nitro, compuestos nitrosos, compuestos azoicos o de azoxi, con una mezcla de compuestos de hidroxilo y también el



uso de compuestos que contienen ambas funciones, es decir, compuestos de hidroxinitro, compuestos hidroxinitrosos, compuestos hidroxiazocicos y de hidroxiazoxi tales como 2-hidroxinitroetano, 2-hidroxinitrosoetano, nitrofenoles, naftoles de nitro, nitrosfenoles, nitrosnaftoles, hidroxiazobencenos e hidroxiazoxibencenos. Las mezclas de estos compuestos que contienen nitrógenos pueden también utilizarse.

El procedimiento de la invención, por lo general, se ha encontrado que proporcionan los rendimientos más elevados cuando se emplean los compuestos de nitro. Consiguientemente se prefiere usar los compuestos de nitro en vez de los compuestos nitrosos, azocicos o de azoxi.

Los catalizadores para utilizarse en esta invención incluyen azufre, selenio, compuestos de azufre, compuestos de selenio y mezclas de los mismos. Otros miembros de los metales de los grupos VIA de la Tabla Periódica de Elementos, tales como metal de telurio, se ha encontrado que no son tan eficaces como los catalizadores mostrados en los Ejemplos que ilustran el procedimiento de la presente invención.

El metal de selenio, de preferencia en forma de polvo, se ha encontrado que es por lo menos tan bueno o mejor que la mayoría de los compuestos de selenio. Sin embargo, se han obtenido buenos rendimientos con dichos compuestos como el dióxido de selenio, trióxido de selenio así como las mezclas de los óxidos: oxiclорuro de selenio y diselenuro de



titanio y disulfuro de selenio. Pueden asimismo emplearse selenita de sodio, selenita de zinc, selenuro de zinc, selenuro de tungsteno, sulfuro de selenio, ácido selénico, selenuro de dimetilo, selenuro de dietilo, diselenuro de dietilo, selenuro de difenilo y selenuro de carbonilo. Los poliselenuros tales como dietilpoliselenuro y dibutilpoliselenuro pueden también utilizarse. Sin embargo, las conversiones y rendimientos no son necesariamente equivalentes para todos los compuestos de selenio.

Además, del funcionamiento algo mejor del metal de selenio, de preferencia en forma pulverizada, que aquel de muchos de los compuestos de selenio anteriormente mencionados, el selenio tiende a proporcionar rendimientos algo mejores, que los catalizadores de azufre. Los catalizadores de azufre incluyen en azufre mismo, varios compuestos de azufre inorgánicos tales como sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, sulfuro de sodio, sulfuro de potasio, dicloruro de azufre y compuestos de azufre orgánicos, tales como polisulfuros y mercaptanos y tioéteres que tienen hasta 20 átomos de carbono, es decir, pueden utilizarse polisulfuro de dietilo, polisulfuro de dioctilo, mercaptano de metilo, mercaptano de etilo, mercaptano de cetilo y semejantes.

El material catalizador tal y como se indica en lo que antecede puede estar autosustentado o puede depositar-



se sobre un soporte inerte o portador para dispersar el catalizador a fin de aumentar su superficie efectiva. La alúmina, sílice, sulfato de bario de carbono, carbonato de calcio, asbesto, bentonita, tierra de diatomeas, tierra de bantán, resinas de intercambio de ión orgánicas y materiales análogos son útiles como portadores para este objeto. Un ejemplo específico de uncatalizador sustentado es una resina de intercambio de iones que contiene selenio como el catión y una función de ácido sulfónico o carboxílico, como la parte del anión de la resina, tal como selenio que contiene resina de divinilbenceno de estireno, macraporosa, sulfonada. Los tamices moleculares que contienen selenio o azufre pueden también emplearse, así como los complejos de selenio o de azufre con un líquido.

Pueden también añadirse a la reacción una base y/o agua. Se ha encontrado que son efectivas las bases orgánicas y las sales de metal de los ácidos carboxílicos. Las bases orgánicas apropiadas para la reacción incluyen tales aminas como trietilamina, piridina, quinolina, N,N-dimetil-anilina, dietilamina, butilamina terciaria, 1,4-diazo-biciclo[2,2,2]octano, polietilénpoliaminas tales como N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, tetrametildiamina, etilendiamina y semejantes. Por lo tanto, pueden emplearse en la reacción las aminas alifáticas, alifático-aromáticas y aromático-heterocíclicas. Además, las aminas pueden constituir



parte de un polímero tal como piridina de polivinilo. Los compuestos que se consideran normalmente como bases débiles tales como las sales de metal de los óxidos carboxílicos, ácidos sulfónicos y ácido fosfórico, son las bases preferidas. Los ejemplos de dichos compuestos y sales de otros ácidos débiles son: acetato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de paladio, acetato de rutenio, la sal del litio del ácido p-toluenosulfónico, la sal de litio del ácido metilsulfónico, el fosfato del ácido de litio, la sal de litio del ácido bórico, acetato de calcio, formiato de sodio, formiato de litio y triacetato de antimonio. Las sales de ácido pueden añadirse preformadas o pueden elaborarse en la mezcla de reacción añadiendo cantidades apropiadas de la base y el ácido correspondientes. No hay límite en el tipo de ácido que se usa o del óxido de metal o hidróxido de metal correspondiente empleado. Por lo tanto, pueden emplearse ácidos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, tales como ácido propiónico, octanóico, ciclohexancarboxílico, benzoico, oxálico, malónico y semejantes. Sin embargo, los óxidos o hidróxidos de los compuestos del metal de transición tienden a ser más costosos que los hidróxidos de metal alcalino y de metal alcalinotérreo.

En vista de las enseñanzas del ramo anterior de que el agua debe excluirse enteramente si van a obtenerse rendimientos óptimos, fue inesperado el uso ventajoso



1973

- 14 -

de el agua, en la reacción de la presente invención. Por ejemplo, el uso de acetato de sodio que contiene el agua de la cristalización se ha encontrado que da por resultado una mayor conversión de un compuesto nitrogenoso que el uso de acetato de sodio anhidro. En contraste, el ramo anterior da a conocer el uso de reactivos estrictamente anhidros. Aún cuando se han obtenido los rendimientos bastante elevados usando agua sin una base, normalmente es deseable usar tanto una base como el agua.

Aún cuando el procedimiento de la invención puede típicamente hacerse funcionar de manera efectiva en ausencia de un solvente, puede emplearse un solvente. Los solventes aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno; los solventes de nitrilo tales como acetonitrilo y benzonitrilo; los solventes del tipo de amida tales como N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida; los solventes acrílicos o aromáticos de sulfóxidos y sulfona, tales como dimetilsulfóxido; los hidrocarburos halogenados alifáticos tales como 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoetano; los hidrocarburos aromáticos halogenados tales como monoclorobenceno, diclorobenceno y triclorobenceno; las cetonas, ésteres, y solventes de éter tales como tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, 1,2-dimetoxietano y semejantes, todos pueden emplearse como solventes. Los compuestos de éter, por ejemplo, pueden ser alifáticos, aromáticos o heterocíclicos, y pueden también ser monoésteres o poliésteres o

combinaciones de estos compuestos. Cuando el compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo de hidroxilo es un líquido bajo las condiciones de la reacción, algunas veces puede funcionar como un solvente y, por lo general, se prefiere.

A temperaturas y presiones elevadas, el procedimiento de la invención puede llevarse a cabo ventajosamente en un diluyente inerte. Los diluyentes inertes preferidos son aquellos en los cuales son solubles los reactivos no gaseosos incluyendo algunos de los solventes anteriormente mencionados. Los diluyentes inertes apropiados incluyen hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como n-pentano, o-tolueno, éteres, cetonas y ésteres.

El procedimiento de preferencia se lleva a cabo estando presentes cantidades por lo menos molares del compuesto que contiene hidroxilo, monóxido de carbono y el compuesto orgánico nitrogenoso. De preferencia, sin embargo, estarán presentes un exceso molar del compuesto que contiene hidroxilo del compuesto nitrogenoso o ambos.

La relación molar del compuesto nitrogenoso al catalizador puede variar a través de una amplia escala, es decir de 5:1 a 2000:1, sin embargo, una escala más preferida de moles del compuesto nitrogenoso al catalizador es de 10:1 a 1000:1. Se comprenderá que con referencia a los "moles" del catalizador se quiere dar a entender el selenio



o azufre elemental, o el compuesto si el catalizador es un compuesto. Asimismo, con respecto al compuesto nitrogenoso puede hacerse referencia al grupo que contiene nitrógeno activo v. gr., el grupo de nitro, por lo tanto, si el compuesto nitrogenoso es un compuesto de dinitro, por ejemplo, dinitrotolueno, el número de moles sería de la mitad, es decir, la relación equivalente.

De manera semejante con respecto a la cantidad de la base que se emplea la relación molar (basada en los grupos que contienen nitrógeno equivalentes en el compuesto nitrogenoso) puede variar desde 50:1 hasta 1:10 del compuesto nitrogenoso con respecto a la base. Aún cuando el agua puede omitirse enteramente y la reacción puede llevarse a cabo únicamente en presencia de bases orgánicas, si se emplea agua se prefiere usar una cantidad basada en la cantidad del catalizador. Por lo tanto, la relación molar de agua al catalizador es decir de Se o S, puede variar desde una cantidad tan pequeña así como de 0.5:1 hasta tanto así como de 1000:1 o más, pero la escala preferida es de 1:1 a 200:1. Además se ha encontrado que a temperaturas de reacción mayores desde 175°C. el agua sola puede emplearse en ausencia de una base aún cuando a temperaturas menores de 175°C. se emplea una base para obtener buenos rendimientos de los productos deseados y, por lo general, se prefiere usar cantidades pequeñas de agua junto con la base. El agua puede producirse



in situ, por ejemplo, cuando se emplean una base tal como hidróxido de potasio y un ácido tal como ácido acético en cantidades molares iguales, para proporcionar el compuesto débilmente básico, el acetato de potasio y el agua en cantidades equimolares. Por lo general se prefiere emplear como la cantidad adicional de la base requerida, una base orgánica tal como piridina o trietilamina.

Se ha encontrado también que aún cuando por lo general los uretanos son el producto predominante de la reacción de esta invención, se obtienen ciertos subproductos. Los subproductos principales son las aminas y bajo ciertas condiciones de reacción, pueden convertirse en el producto predominante. Las condiciones de reacción que provocan la producción de amina aumentada incluyen el uso de un catalizador de azufre y/o mayores cantidades de agua. Parece ser que los catalizadores de azufre son algo más favorables para la producción de las aminas que los catalizadores de selenio y, en algunos casos, las cantidades algo mayores de agua favorecen también la producción de amina.

Sin embargo, el objeto principal de esta invención es producir uretano, puesto que la producción de amina por lo general no sería económicamente favorable en comparación con las alternativas comercialmente utilizadas. Sin embargo, se muestran a continuación varios ejemplos en donde el nitrobenzeneo se convierte en anilina y en donde el dinitrotolueno se con-



- 18 -

vierte en los compuestos de mononitromonoamina correspondientes.

El orden de mezclado de los reactivos usualmente no es crítico y puede variarse dentro de los límites del equipo empleado. Un procedimiento sencillo es cargar el compuesto nitrogenoso, el compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo de hidroxilo, un catalizador, la base y/o el agua en el recipiente de reacción, introducir la cantidad apropiada del monóxido de carbono y luego calentar la mezcla para obtener la reacción deseada. Un recipiente de presión apropiado tal como un autoclave que de preferencia se proporciona con un dispositivo de calentamiento y un dispositivo de agitación, tal como un agitador, o un mecanismo oscilatorio externo, se emplea para la reacción.

Por lo general, la cantidad del monóxido de carbono en el espacio libre del reactor es suficiente para mantener la presión deseada así como para proporcionar un reactivo para el procedimiento. A medida que la reacción avanza puede alimentarse monóxido de carbono adicional al reactor ya sea de manera intermitente o continuamente. Aún cuando pueden emplearse, si se desea, mayores o menores cantidades del monóxido de carbono, por lo general, la cantidad total del monóxido de carbono que se añade durante la reacción es entre aproximadamente 3 y aproximadamente 50 moles y de preferencia entre aproximadamente 8 a aproximadamente 15 moles de monóxido



de carbono por el grupo ni cíclico en donde el átomo de nitrógeno del compuesto orgánico nitrogenoso está fijado directamente a un solo átomo de carbono y también se fija por medio de un enlace doble a un átomo de oxígeno u otro átomo de nitrógeno. Los requisitos más elevados de monóxido de carbono por lo general se utilizan en un procedimiento en donde el monóxido de carbono se añade continuamente pero una recirculación apropiada de corrientes de gas que contienen monóxido de carbono, reduce grandemente el consumo total del monóxido de carbono.

La temperatura de la reacción por lo general se mantiene dentro de la escala de 60° a 250°C. y de preferencia dentro de la escala de 100° a 200°C. Estas escalas de temperatura permiten que se logre un régimen de reacción conveniente mientras que se evitan reacciones secundarias indeseables. Se comprenderá sin embargo, que pueden utilizarse cualesquiera de las temperaturas elevadas menores a las cuales los materiales de partida o los productos se descompongan. La reacción se lleva a cabo tal y como se indica en lo que antecede a presiones superiores a las atmosféricas que son normalmente de 10 a 500 atmósferas, aún cuando pueden emplearse presiones de reacción más elevadas o más bajas si se ajustan apropiadamente las otras condiciones de la reacción. De preferencia, sin embargo, se emplean únicamente presiones moderadas de monóxido de carbono dentro de la esca-



DIC 1978

la de 10 a 100 atmósferas y la reacción se lleva a cabo convenientemente a temperaturas menores de 200°C, dentro de esa escala de presión. Consecuentemente, el procedimiento de la presente invención puede hacerse funcionar ventajosamente a temperaturas y presiones más bajas que las presiones y temperaturas que se cree generalmente que son necesarias en relación con el uso de otros materiales catalíticos que se han sugerido anteriormente para convertir los compuestos de hidroxilo y los materiales nitrogenados en productos de uretano.

Aún cuando la reacción de la presente invención normalmente se lleva a cabo intermitentemente, si se desea, la reacción puede llevarse a cabo semicontinúanente o aún continuamente. Los catalizadores de tipo de intercambio de iones, por ejemplo, son particularmente apropiados para las reacciones continuas. El tiempo de la reacción depende de la naturaleza de los reactivos, la temperatura, la presión y el tipo de catalizador empleado, así como del tipo de equipo que se utiliza. Normalmente el tiempo de reacción es menor de 180 minutos y por lo general la eficacia de los catalizadores de la presente invención permite que la reacción se complete dentro de un período de tiempo entre aproximadamente diez minutos y aproximadamente 75 minutos.

Después de haberse completado la reacción, la temperatura de la mezcla de reacción puede disminuirse hasta ten-



peratura ambiente y el recipiente de presión puede descargarse. El producto de reacción luego se trata mediante procedimientos convencionales incluyendo filtración, destilación, otras técnicas de separación apropiadas para efectuar la separación del uretano del material de partida no reaccionado, el solvente, el subproducto, el catalizador, etcétera.

Los productos de uretano obtenidos mediante la invención contienen uno o más grupos de uretano y pueden ser de naturaleza monomérica o polimérica. Por lo tanto, el procedimiento de la invención puede adoptarse para la preparación de monoureтанos a partir de compuestos de mononitro, compuestos nitrosos, compuestos azoicos, o compuestos de azoxi y compuestos de monohidroxi y adoptarse para preparación de poliuretanos a partir de compuestos de polinitro, o polinitrosos, compuestos azoicos y de azoci substituidos mediante nitro o nitrógeno y compuestos de hidróxi monofuncionables. Los productos de uretano resultantes, en particular aquellos ureтанos que contienen no más de tres grupos de uretano por molécula, pueden convertirse en los isocionatos correspondientes de manera apropiada incluyendo técnicas térmicas y catalíticas.

Como se ha señalado, las aminas también pueden producirse mediante el método de esta invención y se producen monoaminas a partir de los compuestos de mononitro, por ejemplo. En general, tal y como se ha manifestado, los monoureта-



nos son el producto predominante, sin embargo, tal y como se mostrara en los Ejemplos, es también posible reducir cantidades de las aminas iguales o aún predominantes.

En el caso de los compuestos de dinitro, por ejemplos, los productos de amina por lo general son el compuesto de monoa-  
mina de mononitro, es decir solamente uno de los grupos de nitro se reduce en la amina.

Además, los poliuretanos pueden obtenerse mediante la interacción de los compuestos azoicos o de azoxi substituidos mediante polinitro, polinitrosol o nitro con materiales de poliol o monóxido de carbono. De esta manera, los poliuretanos lineales útiles para ejemplo como fibras o elastómeros pueden obtenerse directamente de dioles, compuestos de dinitro y monóxido de carbono o de compuestos de hidroxinitro y monóxido de carbono, mientras que los poliuretanos reticulados útiles como materiales de plástico flexibles o rígidos, pueden obtenerse a partir de mezclas de los compuestos de di- o polinitro, dioles o polioles y monóxido de carbono.

La invención se ilustra además pero no queda limitada a los siguientes Ejemplos. La reacción dada a conocer en estos ejemplos se llevó a cabo en autoclaves de agitación, de acero inoxidable 316. Sin embargo, se comprenderá que pueden utilizarse formas menos costosas de acero inoxidable y que los recipientes de reacción equivalentes



deseados, tales como recipientes forrados con vidrio, pueden también emplearse. Las conversiones y rendimientos dados a conocer mediante los ejemplos se determinaron mediante análisis cromatográfico de gas y cromatografía de líquido analítica.

#### EJEMPLO I

Diez mililitros de nitrobenceno y 15 mililitros de metanol se cargaron en una autoclave de capacidad de 110 mililitros y se mantuvieron bajo una presión de monóxido de carbono inicial de 182.780 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica. 1.6 gramos de metal de selenio y 1.6 mililitros de piridina también estaban presentes en la autoclave. Después de 45 minutos a una temperatura de reactor de 200° a 225°C., la conversión del nitrobenceno fue de 98 por ciento y el rendimiento del producto de uretano resultante (N-fenilcarbamato de metilo) era del 88 por ciento.

Cuando se repitió el procedimiento idéntico con la excepción de que los reactivos se mantienen bajo la condición descrita durante un período de tres horas, ocurrió la descomposición y el rendimiento máximo del producto de uretano obtenido fue solamente del 53 por ciento.



EJEMPLO II

Diez mililitros de nitrobenceno y 15 mililitros de metanol se cargaron en una autoclave de capacidad de 110 mililitros y se mantuvieron a temperatura de entre aproximadamente 200° y aproximadamente 225 grados C. bajo una presión de monóxido de carbono inicial de 189.810 kilogramos por centímetro cuadrado. Estaban también presentes en la autoclave 1.6 gramos de metal de selenio y 1 gramo de trietilamina. Después de 45 minutos la conversión del nitrobenceno fue del 72 por ciento y el rendimiento del producto de uretano fue del 74 por ciento.

EJEMPLO III

Diez mililitros de nitrobenceno y 15 mililitros de metanol se cargaron en una autoclave de capacidad de 110 mililitros y se mantuvieron en la misma, a una temperatura de entre 200 grados y 225 grados C. bajo una presión inicial de monóxido de carbono de 182.780 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica en presencia de 0.5 gramos de metal de selenio y un gramo de trihidrato de acetato de sodio. Después de 45 minutos había ocurrido una conversión del 94 por ciento del nitrobenceno y el rendimiento del producto de uretano fue del 68 por ciento.

Cuando se repitió el procedimiento del ejemplo



III a una temperatura de reacción de 180°C. y los reactivos se mantuvieron por lo demás bajo condiciones idénticas durante un período de 90 minutos, la conversión del nitrobenceno disminuyó hasta solamente 23 por ciento. El rendimiento del producto de uretano, sin embargo, fue del 68 por ciento.

#### EJEMPLO IV

Diez mililitros de nitrobenceno y 15 mililitros de metanol se cargaron en una autoclave de capacidad de 110 mililitros y se mantuvieron a una temperatura de 170 grados C. bajo una presión inicial de 182.780 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica de monóxido de carbono en presencia de 1.5 gramos de metal metal se selenio y 1.6 mililitros de piridina. Después de 60 minutos la conversión del nitrobenceno fue del 22 por ciento, mientras que el rendimiento del producto de uretano fue del 50 por ciento.

Se obtienen conversiones semejantes cuando se hacen reaccionar nitrociclohexano y etilenglicol con monóxido de carbono bajo las condiciones especificadas en el Ejemplo IV.

#### EJEMPLO V

Diez mililitros de nitrobenceno y 15 mililitros de



etanol se cargaron en una autoclave de capacidad del 110 mililitros y se mantuvieron en la misma a una temperatura de reacción de 200° a 225 grados C. y bajo una presión inicial de monóxido de carbono de 182.780 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica en presencia de 0.5 gramos de metal de selenio y de 1.6 mililitros de piridina. Después de 60 minutos la conversión del nitrobenzono era de 10 por ciento y el rendimiento del producto de uretano era de 52 por ciento.

Se obtienen conversiones semejantes cuando se hacen reaccionar dinitrosotolueno y resorcinol con monóxido de carbono bajo las condiciones especificadas en el Ejemplo V.

#### EJEMPLO VI

Se cargaron diez mililitros de nitrobenzono y diez mililitros de metanol en una autoclave de capacidad de 110 mililitros y se mantuvieron en la misma a una temperatura de 200° a 225 grados C. bajo una presión de monóxido de carbono inicial de 193.330 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica en presencia de 2.2 gramos de dióxido de selenio y 1.6 mililitros de piridina. Después de 180 minutos, la conversión del nitrobenzono era de 53 por ciento y el rendimiento del producto de uretano era de 63 por



ciento.

EJEMPLO VII

Se cargaron diez mililitros de nitrobenceno y 15 mililitros de metanol en una autoclave de capacidad de 110 mililitros y se mantuvieron en la misma a una temperatura de 200 grados a 225 grados C. bajo una presión inicial de monóxido de carbono de 189.810 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica en presencia de 3.3 gramos de oxiclورو de selenio y 1.6 mililitros de piridina. Después de 60 minutos la conversión del nitrobenceno era del 100 por ciento y el rendimiento del producto de uretano era del 42 por ciento.

EJEMPLO VIII

Diez mililitros de nitrobenceno y 65 mililitros de metanol se hicieron reaccionar con monóxido de carbono en una autoclave oscilatoria de capacidad de 110 mililitros a una temperatura de 200 grados C. bajo una presión inicial de monóxido de carbono de 21.090 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica. Un gramo de metal de selenio estaba presente en la autoclave como un catalizador junto con 1.5 mililitros de piridina. Después de un período de tiempo de



reacción de 180 minutos, la conversión del nitrobenzeno era de 52 por ciento y el rendimiento del producto de uretano era del 76 por ciento.

EJEMPLO IX

Cinco mililitros de nitrobenzeno y 65 mililitros de metanol se cargaron en una autoclave de capacidad de 110 mililitros y se mantuvieron en la misma, a una presión inicial de monóxido de carbono de 21.090 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica a temperatura de 200 grados C. Se emplearon para la reacción 0.5 gramos de metal de selenio y 1.5 mililitros de piridina. Después de 150 minutos, la conversión de nitrobenzeno era del 30 por ciento y el rendimiento del producto de uretano era de 67 por ciento.

EJEMPLO X

Se cargaron cinco mililitros de nitrobenzeno y 65 mililitros de metanol en una autoclave oscilatoria de capacidad de 110 mililitros y se mantuvieron a temperatura de 200 grados C. bajo una presión inicial de monóxido de carbono de 21.090 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica. Estaban también presentes en recipientes de reacción 0.5 gramos de metal de selenio y 1.6 mililitros de piridina



junto con un gramo de trihidrato de acetato de sodio. Después de 75 minutos, la conversión de nitrobenceno era del 59 por ciento y el rendimiento del producto de uretano era del 50 por ciento.

Cuando se repitió el procedimiento idéntico del ejemplo 10 a una presión inicial de monóxido de carbono de 35.150 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica, la conversión del nitrobenceno después de 60 minutos era del 80 por ciento y el rendimiento del producto de uretano era del 67 por ciento.

#### EJEMPLO XI

Se cargaron 2.5 mililitros de nitrobenceno y 65 mililitros de metanol en una autoclave oscilatoria de capacidad de 110 mililitros y se mantuvieron bajo una presión inicial de monóxido de carbono de 35.150 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica a temperatura de 200 grados Centígrados (°C.). Se emplearon para la reacción 0.25 gramos de metal de selenio y un gramo de trihidrato de acetato de sodio. Después de diez minutos de tiempo de reacción la conversión del nitrobenceno era del 95 por ciento y el rendimiento del producto de uretano era del 78 por ciento.

#### EJEMPLO XII



Se cargaron cinco mililitros de nitrobenceno y 30 mililitros de metanol en una autoclave oscilatoria de capacidad de 110 mililitros y se mantuvieron a una presión inicial de monóxido de carbono de 56.240 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica a una temperatura de 200 grados C. Además, estaban presentes en la autoclave 0.5 gramos de metal de selenio, 35 mililitros de tetrahidrofurano y un gramo de trihidrato de acetato de sodio. Después de un período de reacción de 10 minutos, la conversión del nitrobenceno era del 64 por ciento y el rendimiento de producto de uretano era de 74 por ciento.

Cuando la reacción del Ejemplo XII se repitió a temperatura de 170 grados C., se obtuvieron una conversión de nitrobenceno de 72 por ciento y un rendimiento de producto de uretano de 70 por ciento después de 60 minutos.

#### EJEMPLO XIII

Se cargaron cinco mililitros de nitrobenceno, 30 mililitros de metanol y 35 mililitros de tetrahidrofurano en una autoclave oscilatoria de capacidad de 110 mililitros y se mantuvieron a una temperatura de 200 grados C. y bajo una presión inicial de monóxido de carbono de 56.240 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica. Además estaban presentes en la autoclave 0.5 gramos de metal de selenio

POOR  
QUALITY



2 gramos de trihidrato de acetato de sodio. Después de 10 minutos la conversión del nitrobenceno era de 70 por ciento y el rendimiento del producto de uretano era del 53 por ciento.

Cuando la reacción del Ejemplo XIII se repitió con la excepción de que se utilizó una temperatura de funcionamiento de 170 grados C. en vez de 200 grados C., la conversión de nitrobenceno fue del 100 por ciento y el rendimiento del producto de uretano fue del 74 por ciento.

#### EJEMPLO XIV

Se cargaron cinco mililitros de nitrobenceno y 30 mililitros de metanol en una autoclave oscilatoria de capacidad de 110 mililitros que se mantuvo en una presión inicial de monóxido de carbono de 56.240 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica a temperatura de 170°C. Además, estaban presentes en el reactor de la autoclave 35 mililitros de tetrahidrofurano, 0.008 moles de monohidrato de acetato de litio y 0.5 gramos de metal de selenio. Después de un tiempo de reacción de 10 minutos, se obtuvo una conversión de nitrobenceno del 94 por ciento y el rendimiento del producto de uretano era de 68 por ciento.

Duplicando el Ejemplo XIV con la excepción de que



el autoclave se mantuvo a temperatura de 160 grados C. en vez de 170 grados C., se obtuvieron una conversión de nitrobenzeno del 100 por ciento y un rendimiento de producto de uretano de 83 por ciento, después de un período de 60 minutos.

Cuando de nuevo se duplicó el procedimiento del Ejemplo XIV con la excepción de que se llevó a cabo a temperatura de funcionamiento de 150 grados C. en vez de 170 grados C., la conversión del nitrobenzeno era del 87 por ciento y el rendimiento de uretano era de 85 por ciento, después de 60 minutos.

Finalmente cuando se duplicó el procedimiento del Ejemplo XIV empleando una temperatura de reacción de 130 grados C. en vez de 170 grados C., la conversión de nitrobenzeno era de 89 por ciento y el rendimiento del producto de uretano era de 71 por ciento, después de un período de 140 minutos.

#### EJEMPLO XV

Se cargaron cinco mililitros de nitrobenzeno y 30 mililitros de metanol en un autoclave oscilatoria de capacidad de 110 mililitros junto con 35 mililitros de tetrahidrofurano, 0.1 gramo de disulfuro de titanio y 0.008 moles de monohidrato de acetato de litio. La autoclave se mantu-



vo a temperatura de 150 grados C, bajo una presión inicial de monóxido de carbono de 56.240 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica. Después de 60 minutos se obtuvieron una conversión de nitrobenceno del 96 por ciento y un rendimiento de producto de uretano de 88 por ciento.

Cuando se repitió el procedimiento del Ejemplo XV con la excepción de que se omitió el monohidrato de acetato de litio, ocurrió una conversión del 0 por ciento del nitrobenceno.

EJEMPLO XVI

0.29 gramos de hidróxido de litio, 0.72 gramos de ácido acético, 10 mililitros de nitrobenceno, 15 mililitros de metanol, 15 mililitros de dioxano y 0.5 gramos de disulfuro de selenio se cargaron en una autoclave de capacidad de 110 mililitros. La autoclave se mantuvo a temperatura de 200 grados C, durante 45 minutos bajo una presión inicial de monóxido de carbono de 182.780 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica. Después de 45 minutos, la conversión del nitrobenceno era del 100 por ciento y el rendimiento de uretano era del 96 por ciento.

EJEMPLO XVII



0.29 gramos de hidróxido de litio, 0.72 gramos de ácido acético, 0.5 gramos de azufre, 5 mililitros de nitrobenzeno, 30 mililitros metanol y 35 mililitros de tetrahidrofurano se cargaron en una autoclave de capacidad de 300 mililitros mantenida bajo presión inicial de monóxido de carbono de 56.240 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica y a temperatura de 170 grados C. durante un período de 75 minutos. Al final del período, la conversión del nitrobenzeno era del 100 por ciento y el rendimiento del producto de uretano (N-fenilcarbamato de metilo) era del 75 por ciento.

#### EJEMPLO XVIII

Diez mililitros de nitrobenzeno, 65 mililitros de metanol, 1 gramo de azufre, 1.6 mililitros de piridina y un gramo de trihidrato de acetato de sodio se cargaron en una autoclave de capacidad de 300 mililitros mantenida bajo una presión inicial de monóxido de carbono de 182.780 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica, y a una temperatura de 200 grados C. durante un período de tiempo de 45 minutos. La conversión del nitrobenzeno resultante fue del 83 por ciento, mientras que el rendimiento del producto de uretano fue del 38 por ciento.

Cuando se repitió el procedimiento del Ejemplo



XVIII con la excepción de que se usaron 2 gramos de azufre en vez de 1 gramo, la conversión de nitrobenzeno fue del 94 por ciento y el rendimiento del producto de uretano fue del 33 por ciento.

EJEMPLO XIX

Diez mililitros de nitrobenzeno, 65 mililitros de metanol, 0.5 gramos de azufre y 1 gramo de trihidrato de acetato de sodio se cargaron en una autoclave de capacidad de 300 mililitros mantenida a presión inicial de monóxido de carbono de 182.780 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica, y a una temperatura de 200 grados C. Después de 45 minutos, la conversión del nitrobenzeno era del 46 por ciento y el rendimiento del producto de uretano era del 32 por ciento.

EJEMPLO XX

Diez mililitros de nitrobenzeno, 15 mililitros de metanol, 15 mililitros de dioxano, 0.29 gramos de hidróxido de litio, 0.72 gramos de ácido acético, 0.10 gramos de metal de selenio y 0.30 gramos de azufre se cargaron en una autoclave de capacidad de 110 mililitros mantenido bajo una presión inicial de monóxido de carbono de 182.780 kilogramos



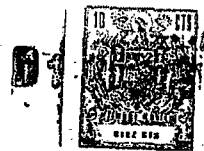
por centímetro cuadrado manométrica a una temperatura de 200 grados C. durante 45 minutos. Al final del periodo de tiempo, ocurrió una conversión de 75.2 por ciento de nitrobenzeno y el rendimiento del producto de uretano era del 82.5 por ciento.

EJEMPLO XXI

0.29 gramos de hidróxido de litio, 0.72 gramos de ácido acético, 0.25 gramos de azufre, 0.25 gramos de metal de selenio, 10 mililitros de nitrobenzeno, 15 mililitros de metanol y 15 mililitros de dioxano se cargaron en una autoclave de capacidad de 110 mililitros mantenida bajo una presión inicial de monóxido de carbono de 182.780 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica a una temperatura de 200 grados C. durante 45 minutos. Se obtuvieron una conversión de nitrobenzeno de 98 por ciento y un rendimiento del producto de uretano de 88.4 por ciento, tal y como se determina mediante análisis cromatográfico de gas.

EJEMPLO XXII

0.29 gramos de hidróxido de litio, 0.72 gramos de ácido acético, 0.5 gramos de metal de selenio, 5 mililitros de nitrobenzeno y 65 mililitros de metanol se cargaron en



una autoclave de capacidad de 300 mililitros bajo una presión inicial de monóxido de carbono de 56.240 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica a una temperatura de 150 gramos C. durante 60 minutos. La conversión de nitrobenzeno resultante era del 100 por ciento mientras que el rendimiento del producto de uretano era del 81.2 por ciento.

#### EJEMPLO XXIII

Se llevaron a cabo las siguientes pruebas en una autoclave de capacidad de 300 mililitros con los siguientes materiales que se cargaron en la autoclave junto con una base y/o agua:

10 mililitros de nitrobenzeno, 30 mililitros de metanol, 35 mililitros de 1,4-dioxano y 0.5 gramos de metal de selenio.

Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura de 200 grados C. durante 30 minutos y a una presión inicial del monóxido de carbono de 182.780 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica. El siguiente cuadro da a conocer la base y/o el agua que se emplean en la reacción en la reacción y la conversión de nitrobenzeno que ocurrió:



<u>Base</u>	<u>Conversión de Nitrobenzeno (porcentaje)</u>
1 gramo de trihidrato de acetato de sodio	100
1 gramo de acetato de sodio (fundido)	8
1 gramo de acetato de sodio (fundido) y 0.2 gramos de agua	100
0.48 gramos de hidróxido de sodio y 0.72 gramos de ácido acético	91
1 gramo de acetato de potasio anhidro	50
1 gramo de acetato de potasio anhidro y 0.2 gramos de agua	100
sin base sin agua	9
0.2 gramos de agua	64

EJEMPLO XXIV

0.29 gramos de hidróxido de litio, 0.72 gramos de ácido acético, 0.50 gramos de metal de selenio, 10.7 gramos de nitrosobenceno, 30 mililitros de metanol y 35 mililitros de dioxano se cargaron en una autoclave de capacidad de 300 mililitros y se mantuvieron a temperatura de 200°C. durante 30 minutos bajo una presión inicial de monóxido de carbono de 182.780 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica.

El análisis al final del período de reacción demostró una conversión del 100 por ciento y un rendimiento



del producto del 70 por ciento.

EJEMPLO XXV

0.29 gramos de hidróxido de litio, 0.72 gramos de ácido acético, 0.5 gramos de metal de selenio, 19.8 gramos de azoxibenceno, 30 mililitros de metanol y 35 mililitros de dioxano se cargaron en una autoclave de capacidad de 300 mililitros y se mantuvieron a temperatura de 200°C. durante 30 minutos bajo una presión inicial de monóxido de carbono de 182.780 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica. Al final del período de reacción el análisis demostró una conversión del 86 por ciento y un rendimiento del producto del 69 por ciento.

Se llevó a cabo un número de pruebas con 2,4-dinitrotolueno a fin de demostrar que se producen diuretanos correspondientes mediante el método de esta invención. Los ejemplos que se dan a continuación que muestran el uso de 2,4-dinitrotolueno se seleccionaron de un gran número de pruebas en donde las condiciones o reactivos se variaron extensamente dando por resultado ocasionalmente de esta manera rendimientos indeseablemente bajos o una gran cantidad de subproductos indeseados. Las pruebas descritas en los siguientes ejemplos produjeron altas conversiones y rendimientos de los productos deseados. Todas las pruebas



se llevaron a cabo en un recipiente a presión de un aparato agitador de acero inoxidable 316 de capacidad de 300 mililitros a presión de monóxido de carbono de 56.240 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica (presión inicial).

#### EJEMPLO XXVI

Una mezcla de reacción que consistía de 10.9 gramos (0.06 moles) de 2,4-dinitrotolueno, 65 mililitros (1.11 moles) de alcohol etílico, 0.56 gramos (0.01 mol) de hidróxido de potasio, 0.60 gramos (0.01 mol) de ácido acético y 0.5 gramos de polvo de metal de selenio (0.006 moles) se cargó en el reactor que luego se dotó de presión con monóxido de carbono. A una temperatura de reacción de 170°C. durante 15 minutos se obtuvo una conversión del 100 por ciento del dinitrotolueno y se obtuvo un rendimiento de diuretano de 72 por ciento. Una segunda prueba semejante llevada a cabo a temperatura de 150°C. durante 60 minutos proporcionó una conversión del 100 por ciento de un dinitrotolueno y un rendimiento del 72 por ciento del diuretano.

#### EJEMPLO XXVII

Una mezcla que consiste de 10.9 gramos (0.06 moles)



de 2,4-dinitrotolueno, 35 mililitros (0.6 moles) de alcohol etílico 30 mililitros (0.21 moles) de trietilamina y 0.5 gramos (0.006 moles) de polvo de metal de selenio se cargaron en un reactor y se dotaron de presión con monóxido de carbono hasta 56.240 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica. A la temperatura de reacción de 150°C. durante 60 minutos se obtuvo una conversión del 100 por ciento de dinitrotolueno en un rendimiento del 73 por ciento del diuretano y 3 por ciento del monouretano es decir, un grupo de nitro no se convirtió proporcionando un rendimiento combinado del producto del 76 por ciento.

EJEMPLO XXVIII

Una mezcla que consiste de 10.9 gramos (0.06 moles) de 2,4-dinitrotolueno, 35 mililitros (0.6 moles) de alcohol etílico, 30 mililitros (0.37 moles) de piridina, 0.56 gramos (0.01 mol) de hidróxido de potasio, 0.60 gramos (0.01 mol) de ácido acético y 0.05 gramos (0.0006 moles) de polvo de metal de selenio se cargaron en un reactor que luego se dotó de presión hasta 56.240 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica con monóxido de carbono. A una temperatura de 160°C. durante 60 minutos se obtuvo una conversión del 100 por ciento del dinitrotolueno y los productos eran 1 por ciento de los dos isómeros del nitroaminotolueno, 19 por ciento



del nitromonouretano y 71 por ciento de diuretano. El rendimiento total o selectividad de los uretanos era del 90 por ciento. En una prueba semejante, se usaron 0.072 gramos (0.006 moles) de dióxido de selenio en vez de polvo de metal de selenio, el catalizador y la reacción se llevó a cabo a temperatura de 150°C. durante 50 minutos; y se obtuvo una conversión de dinitrotolueno del 100 por ciento con un rendimiento del producto de 3 por ciento de nitroaminotoluenos, 34 por ciento de monouretanos y 56 por ciento de diuretanos.

#### EJEMPLO XXIX

Una mezcla que consiste de 10.9 gramos (0.06 moles) de 2,4-dinitrotolueno, 65 mililitros (1.11 moles) de alcohol etílico, 1.12 gramos (0.02 moles) de hidróxido de potasio, 1.2 gramos (0.02 moles) de ácido acético y 0.05 gramos (0.0006 moles) de polvo de metal de selenio se cargaron en el reactor que luego se dotó de presión hasta 56.240 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica con monóxido de carbono. La reacción se llevó a cabo a temperatura de 150°C. durante 20 minutos y se obtuvo una conversión de dinitrotolueno de 100 por ciento. El rendimiento del producto fue el 70 por ciento en peso de monouretano y se obtuvo 19 por ciento en peso de diuretano proporcionando una selectividad total para los uretanos del 89 por ciento. En una prueba semejante

94 DIC



en donde se emplearon 1.68 gramos (0.03 moles) de hidróxido de potasio y 1.80 gramos (0.03 moles) de ácido acético, siendo los otros reactivos iguales, se obtuvo una conversión del 100 por ciento de dinitrotolueno en 50 minutos a temperatura de 150°C. y un rendimiento de producto de 3 por ciento de los nitroaminotoluenos, del 50 por ciento de los monouretanos y del 44 por ciento de los diuretanos, proporcionando una selectividad del 94 por ciento para los uretanos.

EJEMPLO XXX

Una mezcla que consiste de 10,9 gramos (0.06 moles) de 2,4-dinitrotolueno, 35 mililitros (0.6 moles) de alcohol etílico, 15 mililitros (0.19 moles) de piridina, 15 mililitros (0.11 moles) de trietilamina y 0.5 gramos de polvo de metal de selenio (0.0006 moles) se cargaron en el reactor que se había dotado de presión hasta 56,240 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica con monóxido de carbono. A una temperatura de reacción de 160°C. durante 60 minutos se obtuvo una conversión del 100 por ciento de dinitrotolueno con un rendimiento del producto de 8 por ciento de los nitroaminotoluenos, 66 por ciento de los monouretanos y 15 por ciento de los diuretanos para un total de 78 por ciento de los uretanos. Cuando se añadió 0.01 gramo de agua a esta misma mezcla de reacción y la reacción se llevó a cabo a tem-



peratura de 160°C, durante 40 minutos, se obtuvo una conversión de 98 por ciento de dinitrotolueno con un rendimiento del producto de 14 por ciento de los citroaminotoluenos, 75 por ciento de los monouretanos y 18 por ciento de los diuretanos, proporcionando un total de 93 por ciento para los uretanos.

#### EJEMPLO XXXI

A fin de demostrar la síntesis continua de uretano, se construyó una unidad a escala de planta piloto en donde los reactivos líquidos se bombearon junto con un exceso estequiométrico de monóxido de carbono dentro de un reactor de tanque agitado que se hizo funcionar a presión de 70.300 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica. La mezcla líquida consistía de una prueba típica de 10 por ciento en peso de dinitrotolueno de calidad comercial (80 por ciento de 2,4-dinitrotolueno y 20 por ciento de 2,6-dinitrotolueno), 87 por ciento en peso de etanol comercial (un etanol desnaturalizado que contiene 2 por ciento de benceno), 1 por ciento en peso de ácido acético, 1 por ciento de nitroso de potasio y 1 por ciento en peso de dióxido de selenio como el catalizador soluble. De los resultados que se obtienen a varias condiciones se encontró que para este sistema las condiciones de funcionamiento óptimas eran: una temperatura de



reacción de  $177^{\circ}\text{C}$ . durante media hora a un nivel de presión de 70.300 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica. Bajo estas condiciones, se obtuvo una conversión de dinitrotolueno de 100 por ciento con las selectividades de diuretano siendo del 90 al 95 por ciento. A temperaturas menores de  $177^{\circ}\text{C}$ . por ejemplo, de  $163^{\circ}\text{C}$ ., la conversión se convierte en una función de tiempo de permanencia de manera que reduciendo el tiempo de permanencia de una hora a  $1/2$  hora hasta  $1/4$  de hora a temperatura de  $163^{\circ}\text{C}$ ., se reduce la conversión hasta 100 por ciento, hasta 90 por ciento y hasta 76 por ciento, respectivamente. Además, funcionando a temperatura menor de  $177^{\circ}\text{C}$ ., y  $1/2$  hora se proporcionan rendimientos bajos del diuretano y rendimientos más elevados del monouretano. Cuando se funciona a temperatura mayor de  $177^{\circ}\text{C}$ . durante un período más prolongado de media hora, se obtienen, por lo general, rendimientos más bajos de diuretanos junto con productos degradados. A las condiciones óptimas, la conversión del dinitrotolueno es rápida aún a concentraciones de catalizador bajas, por ejemplo, se obtienen conversiones del 90 por ciento con solamente 0.07 por ciento en peso del catalizador de selenio en la alimentación.

Estas pruebas continuas demuestran la factibilidad comercial excelente del procedimiento presente.

Se proporcionan los siguientes ejemplos para demos-



trar la producción de aminas. Estos son únicamente ilustrativos de un gran número de pruebas en donde las aminas se produjeron como uno de los productos. Se emplearon en estas pruebas, el mismo tipo de equipo y los mismos métodos que aquellos utilizados en los ejemplos intermitentes anteriores.

#### EJEMPLO XXXII

En una autoclave oscilatoria de acero inoxidable 316 de capacidad de 300 mililitros se cargaron 12.0 gramos (0.098 moles) de nitrobenzono, 79 gramos (2.46 moles) de metanol, 2.0 gramos (0.062 moles) de azufre (en polvo), 1.0 gramo (0.0073 moles) de trihidrato de acetato de sodio y 1.6 gramos (0.02 moles) de piridina. La autoclave se dotó de presión hasta 56.240 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica inicialmente con monóxido de carbono y la mezcla de reacción se mantuvo a temperatura de 220°C, durante 2 horas.

Al disminuir a temperaturas y presión ambiente se encontró que se habían convertido 77.4 por ciento molar del nitrobenzono y que el rendimiento de la anilina era del 56.6 por ciento molar y el rendimiento de uretano era de 6.5 por ciento molar.

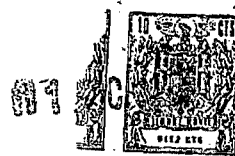
#### EJEMPLO XXXIII



En el mismo reactor de capacidad de 300 mililitros se cargaron 10 mililitros (0.098 moles) de nitrobenzeno, 100 mililitros de alcohol metílico, 1 gramo de acetato de sodio y 1 gramo de azufre en polvo. El reactor se dotó de presión con monóxido de carbono hasta 35.150 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica y la reacción se llevó a cabo durante 10 minutos a temperatura de 220°C. Se obtuvo una conversión del 35.5 por ciento molar de nitrobenzeno con una selectividad de 30.4 por ciento molar, es decir, rendimiento en anilina, y un rendimiento de uretano del 39.3 por ciento.

EJEMPLO XXXIV

Una mezcla que consiste de 10.9 gramos de 2,4-dinitrotolueno, 100 mililitros de alcohol etílico, 1.28 gramos de monohidrato de acetato de potasio y 0.5 gramos de polvo de azufre se cargaron en un reactor de capacidad de 300 mililitros y se dotó de presión hasta 35.150 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica con monóxido de carbono. La reacción se llevó a cabo a presión de 200°C. durante 1 hora y se obtuvo una conversión del 44.8 por ciento molar del 2,4-dinitrotolueno. La selectividad en porcentaje basándose en el dinitrotolueno convertido fue del 40.2 por ciento para los dos isómeros de monourethane, en donde un grupo de nitro



permaneció sin convertirse, 41 por ciento para los isómeros de nitroamino-tolueno y menos de aproximadamente 1.5 por ciento para los diuretanos.

EJEMPLO XXXV

Una mezcla de reacción que consiste de 10.9 gramos de 2,4-dinitrotolueno, 35 mililitros de alcohol etílico, 30 mililitros de piridina, 1 gramo de agua y 0.012 gramos de polvo de metal de selenio se cargaron en el reactor que luego se dotó de presión hasta 56.240 kilogramos por centímetro cuadrado manométrica con monóxido de carbono. La reacción se llevó a cabo a temperatura de 150°C. durante 90 minutos y se obtuvo una conversión del 83 por ciento del nitrotolueno. Se obtuvo un rendimiento del 14 por ciento de los mononitrouretanos y una traza de los diuretanos y un rendimiento del 78 por ciento de los nitroaminotoluenos. Se llevó a cabo una segunda prueba bajo condiciones idénticas a la prueba anterior con la excepción de que se utilizaron 0.4 gramos de agua y se emplearon 0.015 gramos de polvo de selenio. Se obtuvo una conversión del 90 por ciento de dinitrotolueno y un rendimiento del 55 por ciento de monouretano con una traza del diuretano y 46 por ciento de los nitroaminotoluenos.

De lo que antecede se verá que esta invención está bien adaptada para obtener todos los fines y objetos dados a



conocer en lo que antecede, junto con otras ventajas que son evidentes y que son inherentes al procedimiento. El procedimiento es capaz de producir comercialmente rendimientos elevados de productos de uretano y de subproductos de amina, a temperaturas y presiones de funcionamiento relativamente bajas y durante periodos de tiempo de reacción comparativamente cortos.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes

#### REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar uretanos que comprende hacer reaccionar un compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo de hidroxilo con monóxido de carbono y un compuesto orgánico nitrogenoso a una temperatura y presión elevadas en presencia de un catalizador, caracterizado en que el catalizador es selenio, azufre, un compuesto de selenio, un compuesto de azufre o una mezcla de los mismos y por lo menos una base o agua.
2. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 1, caracterizado en que el catalizador es metal de selenio.
3. Un procedimiento de conformidad con lo reivin-



dicado en la cláusula 1, caracterizado en que el catalizador es una mezcla de selenio y azufre.

4. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las cláusulas 1 a 3, caracterizado en que tanto la base como el agua están presentes durante la reacción.

5. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las cláusulas 1 a 4, caracterizado en que el procedimiento se lleva a cabo bajo una presión de monóxido de carbono inicial de 10 a 100 atmósferas.

6. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las cláusulas 1 a 5, caracterizado en que la temperatura se mantiene a menos de 200 grados C.

7. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 6, caracterizado en que la temperatura es de 100° a 200°C. y el catalizador está presente en una cantidad molar de 10 a 1 hasta 100 a 1 del compuesto orgánico nitrogenoso con respecto al catalizador.

8. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las cláusulas 1 a 7, caracterizado en que el compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo de hidroxilo, es etanol.

9. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las cláusulas 1 a 8, caracterizado en que el compuesto orgánico nitrogenoso es uno o más de los compuestos de nitro aromáticos, un compuesto de nitro alifáti-



co terciario, un compuesto de nitro cicloalifático terciario, un compuesto nitroso o un compuesto azóico.

10. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 9, caracterizado en que el compuesto de nitro aromático es un dinitrotolueno o un dinitrobenceno.

11. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 10, caracterizado en que el dinitrotolueno es 2,4-dinitrotolueno o 2,6-dinitrotolueno.

12. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las cláusulas 1 a 8, caracterizado en que el compuesto nitrogenoso contiene por lo menos un grupo no cíclico, en donde un átomo de nitrógeno está fijado directamente a un solo átomo de carbono y que está también fijado a través de un enlace doble en un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno.

13. Un procedimiento de conformidad con lo reivindicado en la cláusula 1, caracterizado en que un alcohol alifático o aromático o un fenol se hace reaccionar con un compuesto de nitro.

14. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
" UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR URETANOS ".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria que consta de cincuenta y una páginas mecanografiadas.

Madrid, 30 de Agosto de 1973

BERNARDO UNGRIA

p.p.