

433 642



3 OCT 1975

Int. Cl.: C07C // C09B

PATENTE DE INVENCION

Ref: Ls A 15 441-Spa.

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DERIVADOS NITRO DE
COMPUESTOS AROMATICOS DE DIFICIL NITRACION".

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente
te en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Ale-
mana.

La invención se refiere a un procedimiento -
mejorado para la obtención de derivados nitro de com-
puestos aromáticos de difícil nitración.

Ya se conoce desde hace tiempo el obtener de
5. rivados nitro de compuestos aromáticos de difícil ni-



5. tración mediante la nitración de los correspondientes compuestos aromáticos. Generalmente se disuelve el compuesto aromático en un ácido mineral, preferentemente ácido sulfúrico, y se nitra mediante tratamiento con ácido nítrico o un agente nitrador. El aislamiento del derivado nitro se efectúa entonces generalmente diluyendo la mezcla de nitración con agua y separación por filtración del derivado nitro formado.

10. Una desventaja considerable del procedimiento usual es, sin embargo, el empleo de grandes cantidades de ácido mineral como disolvente que, después de la dilución, se han de elaborar bajo elevados costos o conducen a una correspondiente carga de las aguas residuales, que ya hoy día y mucho más en el futuro, representa el problema más difícil en los procedimientos técnicos. La solución del problema conduciendo el ácido mineral empleado en circuito aporta, por otra parte, 15. problemas nuevos en relación con el desarrollo aparativo del procedimiento, por ejemplo, con respecto a la protección contra la corrosión y la seguridad de servicio.

20. Por esta razón es deseable efectuar la nitración sin el empleo de disolventes o bien bajo empleo de un disolvente fácilmente recuperable.

25. Asimismo se conoce el realizar la nitración de derivados de benceno en disolventes orgánicos. Sin embargo, en los disolventes orgánicos inertes, por ejemplo, cloroformo, tetraclorometano y nitrometano se presenta solo una ionización reducida y hasta muy reducida del ácido nítrico a iones nitroilo, por lo que la nitración en disolventes orgánicos inertes solamente se seleccionará justamente cuando no se hayan de tomar medidas enérgicas, y se haya de nitrar en forma muy cuidadosa (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4ª edición (1.971) Stuttgart, tomo X/1, página 484). Pero ya para la nitración de benceno se necesita sin embargo una amplia ionización o bien 30.



alta concentración de iones nitronio, tal y como está presente, por ejemplo, en el ácido sulfúrico (loc. cit. página 485).

5. Los sustituyentes negativos en el núcleo bencénico, tales como los grupos nitrilo, nitro, amida de ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, ácido sulfónico, sulfónamida, sulfocloruro, el grupo aldehído y el grupo ácido carboxílico, así como los grupos acilo, tales como los grupos carbonilo y sulfonilo sustituidos por restos hidrocarburo, dificultan considerablemente la nitración del núcleo bencénico y exigen unas condiciones considerablemente más severas que el mismo benceno. Por ejemplo, para la nitración de ácidos carboxílicos aromáticos, tales como el ácido benzoico y, especialmente, los ácidos benzoicos halógeno-sustituidos, se precisan de concentraciones considerablemente más altas de ácido sulfúrico y/o ácido nítrico, y temperaturas de reacción más altas que para la nitración de benceno o halógeno-benceno (loc. cit. páginas 619, 624). Por lo tanto, el empleo de disolventes orgánicos en la nitración de compuestos aromáticos, que están sustituidos negativamente en el núcleo, parece ser imposible o como mínimo poco ventajoso.

10.

15.

20. Sorprendentemente se ha descubierto, sin embargo, que se pueden obtener, por nitración, derivados nitro de compuestos aromáticos, de difícil nitración, en forma sencilla y con buenos rendimientos, si los compuestos aromáticos correspondientes se tratan, en presencia de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, que estén una o varias veces sustituidos por halógeno, el grupo nitro o un grupo alquilsulfonilo, con ácido nítrico o un agente nitrador y a continuación se aísla el derivado nitro formado.

25.

30. Como compuestos aromáticos de difícil nitración se entienden, especialmente, el benceno y el naftaleno, así como sus derivados que están sustituidos en el núcleo, como mínimo, por un sustituyente negativo. Otros compuestos de difícil nitración en el sentido del pro



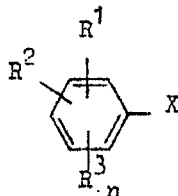
cedimiento de la presente invención son, por ejemplo, antraquinona, - fenantrenquinona, difenilsulfona, N-óxido de piridina, pirimidina, qui- nolina, N-óxido de quinolina e isoquinolina, así como sus derivados.

5. Como sustituyentes negativos del benceno y del naftaleno, - así como de sus derivados, sean mencionados, por ejemplo; el grupo nitro (-NO₂), el grupo nitrilo (-CN), el grupo aldehído (-CHO), el grupo carboxilo (-COOH), el grupo carbalcoxi (-COO-alquilo), el gru- po ácido sulfónico, sulfocloruro y el grupo sulfonamida, en caso dado sustituido por alquilo (-SO₃H o bien -SO₂CL, -SO₂NH₂, o bien -SO₂NH- 10. alquilo, o bien SO₂N(alquilo₂) y los grupos acilo.

15. Naturalmente los compuestos aromáticos de difícil nitración antes mencionados pueden estar ulteriormente sustituidos arbitraria- mente por uno o varios sustituyentes inertes bajo las condiciones de nitración, debiendo estar presente, naturalmente, como mínimo además un átomo de hidrógeno sustituible.

20. Como sustituyentes inertes bajo las condiciones de nitración entran en consideración: grupos alquilo, alcoxi, aciloxi, acilamino, carbalcoxi y halógeno; los compuestos aromáticos están aquí, por lo - general, sustituidos por hasta dos, preferentemente sin embargo uno - de estos sustituyentes, pudiendo sin embargo, en caso dado, estar tam- bién presentes más de dos de estos sustituyentes.

25. En una forma de ejecución especial del procedimiento de la presente invención se emplean como compuestos aromáticos de difícil - nitración, los derivados bencénicos de fórmula general



(I)

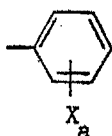
30.



donde R^1 significa hidrógeno, halógeno, el grupo nitro o un grupo acilo, en caso dado sustituido,

R^2 significa hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo, alcoxi, carbalcoxi, o acilamino, o el grupo

5.



10.

donde X tiene el significado indicado a continuación y a representa - uno de los números 1 ó 2, pudiendo este grupo estar, además, en caso da do sustituido por sustituyentes inertes bajo las condiciones de nitración,

R^3 significa un grupo alquilo,

15.

n representa los números 0, 1 ó 2, donde, cuando n representa el número 2, los dos restos R^3 , cuando se encuentran en la posición o entre sí, pueden formar juntos también un resto alquileno divalente, en ca so dado sustituido, con 3 a 5 átomos de carbono y

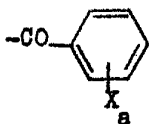
20.

X significa el grupo nitro, el grupo nitrilo, el grupo aldehído, el grupo carboxilo, el grupo carbónamida, el grupo ácido sulfónico o el grupo cloruro sulfónico, un grupo sulfónamida en caso dado mono- o dial quil-sustituido, un grupo alcoxi carbonilo, un grupo aminocarbonilo - en caso dado mono- o dialquil-sustituido o un grupo acilo.

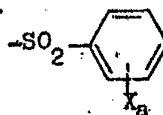
25.

Como grupos acilo entran en consideración los grupos alquil-carbonilo y alquilsulfonilo, los grupos fenil-carbonilo y -sulfonilo, así como los grupos

30.



y

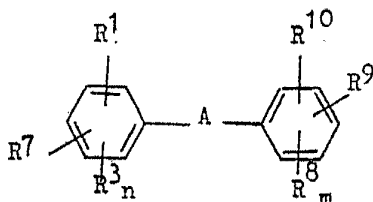




donde X y a tienen el significado antes indicado.

Por lo tanto, en una ulterior forma de ejecución especial del procedimiento de la presente invención se pueden emplear como compuestos aromáticos de difícil nitración especialmente los derivados benzenicos de fórmula

5.



10.

en la que R^1 , R^3 y n tienen el significado antes indicado, R^7 significa hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo, alcoxi, carbalcoxi o acilamino,

15.

A significa un grupo carbonilo ($-CO-$) o sulfona ($-SO_2-$) R^8 significa uno de los restos indicados para R^3 , R^9 significa uno de los restos indicados para R^7 y R^{10} significa uno de los restos indicados para R^1

20.

o, en cada caso, un resto R^3 y R^8 siempre que se encuentren en posición o con respecto a A, también pueden significar juntos un enlace simple y m representa uno de los números 0, 1 ó 2.

Como halógeno sean mencionados, fluor, cloro, bromo y yodo, preferentemente cloro.

25.

Como grupos alquilo sean mencionados los grupos alquilo de cadena recta o ramificada con hasta 12, preferentemente hasta 6, especialmente con 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, los grupos pentilo y hexilo isómeros.

30.

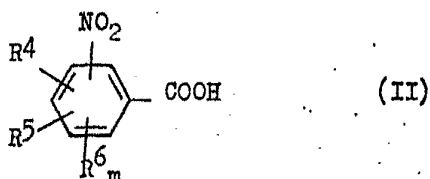
El alcance del significado anteriormente mencionado para el



quilo entra asimismo en consideración para los restos de alcoxi, alcoxycarbonilo, alquilaminosulfonilo, dialquilaminosulfonilo, alquilaminocarbonilo, dialquilaminocarbonilo, alquilcarbonilo y alquilsulfonilo, antes mencionados.

5. En una ulterior forma de ejecución preferente del procedimiento de la presente invención se obtienen ácidos nitro-bencénicos - de fórmula general

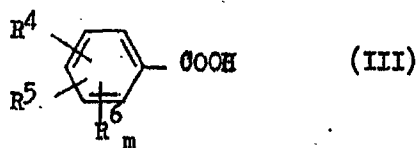
10.



15.

donde R⁴ significa hidrógeno, halógeno, el grupo nitro, un grupo fenil carbonilo o fenilsulfonilo, en caso dado sustituido en forma inerte bajo las condiciones de reacción, o un grupo acilo en caso dado sustituido, R⁵ significa hidrógeno, halógeno, nitrofenilo, un grupo alquilo, alcoxi, carbalcoxi o acilamino, y R⁶ significa un resto alquilo y m - representa los números 0, 1 ó 2, donde, cuando m representa el número 2, los dos restos R⁶, cuando se encuentran en posición o entre sí, juntos pueden formar también un resto alquileno divalente, en caso dado sustituido, con 3 a 5 átomos de carbono, si ácidos benzoicos de fórmula general

25.



30.

donde R⁴, R⁵, R⁶ y m tienen el significado arriba indicado, se emplean



como compuestos de partida, es decir, como compuestos aromáticos de difícil nitración.

5. Como hidrocarburos sustituidos, que se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención, sean mencionados los hidrocarburos alifáticos y alicíclicos con hasta 12, preferentemente hasta 6 átomos de carbono, que pueden estar sustituidos una o varias veces por halógeno (flor, cloro, bromo, yodo), el grupo nitro o un grupo alquilsulfonilo. Como cuerpos básicos de tales hidrocarburos sustituidos sean mencionados, por ejemplo: metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, ciclopentano, y ciclohexano; en esta enumeración, en forma de ejemplo, se incluyen naturalmente, además de los isómeros de cadena recta, también los isómeros de cadena ramificada, así como los cicloalcanos alquil-sustituidos.

10. Preferentemente sean mencionados los hidrocarburos sustituidos por cloro, por ejemplo, cloruro metilénico, cloroformo, tetraclorocarbono, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, pentacloroetano, 1,2-dicloropropano, y 1,3-dicloropropano, 1,2,3-tricloropropano, 1,1,2,3- y 1,1,3,3-tetracloropropano, 1,1,1,3,3-pentacloropropano, 1,1,1,2,3,3- y 1,1,1,2,2,3-hexacloropropano, 1,1,1,2,2,3,3- y 1,1,1,2,3,3,3-heptacloropropano, 1,2- y 1,4-diclorobutano.

15. Como hidrocarburos sustituidos por bromo sean mencionados, por ejemplo: bromuro metilénico, bromoformo, tetrabromometano, 1,2-dibromoetano y 1,2-dibromopropano.

20. En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear asimismo hidrocarburos que estén sustituidos simultáneamente por ejemplo, por fluor o por halógenos diferentes, por ejemplo, fluortriclorometano, difluordiclorometano, difluordibromometano, 1,1,2-trifluor-1,2,2-tricloroetano y perfluor-1,3-dimetilciclohexano.

25. De los hidrocarburos sustituidos por el grupo nitro sean men-

30.



cionados, especialmente nitrometano y nitroetano.

Como hidrocarburos sustituidos por un grupo alquilsulfonilo, sean mencionados, preferentemente, dimetilsulfona y tetrametilensulfona.

5. En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear también mezclas de dos o de más de los hidrocarburos sustituidos antes mencionados.

La cantidad del, o de los hidrocarburos sustituidos a emplear según la presente invención puede variar entre amplios límites.

10. Por lo general se encuentra entre 0,5 a 25, preferentemente entre 1 a 10 y especialmente entre 2 y 5 partes en volumen por parte - en peso del compuesto aromático de difícil nitración empleado.

Como ácidos benzoicos se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención con preferencia, por ejemplo, los siguientes compuestos: ácido benzoico, ácido o-tolílico, ácido m-tolílico, ácido p-tolílico, ácido 2,3-dimetilbenzoico, ácido 2,4-dimetilbenzoico, ácido 2,5-dimetilbenzoico, ácido 2,6-dimetilbenzoico, ácido p-isopropilbenzoico, ácido o-clorobenzoico, ácido m-clorobenzoico, ácido p-clorobenzoico, ácido o-bromobenzoico, ácido m-bromobenzoico, ácido p-bromobenzoico, ácido 2-cloro-p-tolílico, ácido 2,4-diclorobenzoico, ácido 2,5-diclorobenzoico, ácido 2,6-diclorobenzoico, ácido 3-nitrobenzoico, ácido 3-acetilbenzoico, ácido 2-metoxibenzoico, ácido 2-etoxibenzoico, ácido 4-metoxibenzoico, ácido 4-etoxibenzoico, ácido 4'-nitrodifenilcarboxílico-(4), ácido 2', 4'-dinitro-difenilcarboxílico-(4), ácido 5-nitronaftalincarboxílico-(1).

25. Otros compuestos aromáticos, que se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención como producto de partida son, por ejemplo: ácido 2-benzoilbenzoico, ácido 4-benzoilbenzoico, ácido 3-fenilsulfonilbenzoico, ácido 4-(4-piridil)benzoico, ácido naftalincarboxílico-(1), ácido naftalincarboxílico-(2), ácido 4-cloronaftalen

30.



carboxílico-(1), ácido 5-cloronaftalencarboxílico-(1), anhídrido de ácido naftalin-1,8-dicarboxílico, naftamida; ácido antraquinoncarboxílico-(1), ácido antraquinoncarboxílico-(2); - aquí entran en consideración, además de los ácidos carboxílicos libres

5. mencionados, también sus derivados, es decir, las correspondientes amidas de ácido carboxílico y ésteres de ácido carboxílico, así como los nitrilos basados en los ácidos carboxílicos libres.

Como compuestos aromáticos, que se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención como productos de partida, sean -

10. mencionados además, por ejemplo: benzaldehído, o-clorobenzaldehído, m-clorobenzaldehído, p-clorobenzaldehído, 2,4-diclorobenzaldehído, 4-metilbenzaldehído, 5-bromonaftalen-aldehído-(1); Acetona, benzofenona, 4-metilacetofenona, 2-cloroacetofenona, 4-cloroacetofenona, 4-nitrobenzofenona, fenantrenquinona, 1-cloroantraquinona, 2-cloroantraquinona,

15. 1,5-diaminoantraquinona, 2-metilantraquinona, fluorenona; metilfenilsulfona, clorometilfenilsulfona, difenilsulfona, 3-nitrodifenilsulfona, 4-clorodifenilsulfona, difenilsulfona, 3-nitrodifenilsulfona, nitrobenzoceno, o-nitrotolueno, m-nitrotolueno, p-nitrotolueno, o-cloronitrobenzoceno, m-cloronitrobenzoceno, p-cloronitrobenzoceno, sulfocloruro bencénico, sulfocloruro p-toluénico, sulfonamida, p-toluénica,

20. ácido naftalensulfónico-(1), ácido naftalensulfónico -(2), ácido antraquinonsulfónico-(1), ácido antraquinonsulfónico-(2), ácido 5-cloronaftalensulfónico-(1), ácido 8-cloronaftalensulfónico-(1), ácido 8-acetamidonaftalensulfónico-(1), ácido naftalendisulfónico-(1,5), sulfocloruro naftalenico-(1), sulfocloruro naftalenico-(2), quinolina, 2,4-dimetilquinolina, N-óxido de piridina.

25.

Preferentemente se pueden obtener, según el procedimiento de la presente invención, ácidos nitrobenzoicos; como ejemplos sean - mencionados:

30. ácido 3-nitrobenzoico, ácido 3,5-dinitrobenzoico, ácido 3-nitro-2-me-



- tilbenzoico, ácido 5-nitro-2-metilbenzoico, ácido 3,5-dinitro-2-metilbenzoico, ácido 2-nitro-3-metilbenzoico, ácido 2,6-dinitro-3-metilbenzoico, ácido 3-nitro-4-metilbenzoico, ácido 3,5-dinitro-4-metilbenzoico, ácido 4,6-dinitro-2,3-dimetilbenzoico, ácido 3-nitro-2,4-dimetilbenzoico, ácido 5-nitro-2,4-dimetilbenzoico, ácido 3,5-dinitro-2,4-dimetilbenzoico, ácido 3,6-dinitro-2,5-dimetilbenzoico, ácido 3,5-dinitro-2,6-dimetilbenzoico, ácido 3-nitro-2-clorobenzoico, ácido 5-nitro-2-clorobenzoico, ácido 3,5-dinitro-2-clorobenzoico, ácido 6-nitro-3-clorobenzoico, ácido 3-nitro-4-clorobenzoico, ácido 3-nitro-2-bromobenzoico, ácido 5-nitro-2-bromobenzoico, ácido 3-nitro-4-bromobenzoico, ácido 6-nitro-3-bromobenzoico, ácido 3-nitro-2-cloro-4-metilbenzoico, ácido 5-nitro-2-cloro-4-metilbenzoico, ácido 5-nitro-2,4-diclorobenzoico, ácido 5-nitro-2,6-diclorobenzoico, ácido 5-nitro-3-acetilbenzoico, ácido 3,5-dinitro-2-metoxibenzoico, ácido 2,2',4'-trinitrodifenilcarboxílico-(4).

- Además, según el procedimiento de la presente invención se pueden obtener, por ejemplo:
- ácido 2-(3-nitrobenzoyl)-benzoico, ácido 4-(nitrobenzoyl)-benzoico, ácido 3-(3-nitrofenilsulfonil)-benzoico, ácido 3-nitro-4(4'-piridil)benzoico;
- ácido 5-nitronaftalincarboxílico-(1), ácido 8-nitronaftalinocarboxílico-(1); 3-nitrobenzaldehído, 5-nitro-2-clorobenzaldehído, 6-nitro-3-clorobenzaldehído, 5-nitro-2,4-diclorobenzaldehído, 3-nitro-4-metilbenzaldehído, 5-bromo-8-nitronaftalinaldehído-(1);
- 3-nitroacetofenona, 3-nitropropiofenona, 4-nitrobenzofenona, 4,4'-dinitrobenzofenona, 3-nitro-4-metilacetofenona, 5-nitro-2-cloroacetofenona, 3-nitro-4-cloroacetofenona, 2-nitro-fenantrenquinona, 4-nitro-fenantrenquinona, 4-nitro-1-cloroantraquinona, 1-nitro-2-cloroantraquinona, 4,8-dinitro-1,5-dicloroantraquinona, 4-nitro-1-aminoantraquinona, 4,8-dinitro-1,5-diaminoantraquinona, 1-nitro-2-metil-antraquinona,



- metil-(3-nitrofenil)-sulfona, clorometil-(3-nitrofenil)sulfona, 3-nitrodifenilsulfona, 3,3'-dinitrodifenilsulfona, 4-cloro-3'-nitrodifenil sulfona, 4-cloro-3,3'-dinitrodifenilsulfona, 3-nitrodifenilensulfona, 3,3'-dinitrodifenilensulfona, m-dinitrobenceno, 2,4-dinitrotolueno, - 2,6-dinitrotolueno, 3,4-dinitrotolueno, 3,5-dinitrotolueno, 2,5-dinitro-
5. tro-tolueno, 2,4-dinitroclorobenceno, 3,5-dinitroclorobenceno; sulfo-
cloruro de 3-nitro-benceno, sulfocloruro de 3-nitro-p-tolueno, ácido 5-nitro-naftalensulfónico-(1), ácido 8-nitro-naftalinsulfónico-(1), - ácido 8-nitro-5-cloro-naftalensulfónico-(1), ácido 5-nitro-8-cloro- - naftalensulfónico-(1), ácido 3-nitro-naftalendisulfónico-(1,5); sulfo
10. cloruro de 5-nitronaftaleno-(1), ácido 5-nitro-antraquinonsulfónico-
(1), ácido 8-nitro-antraquinonsulfónico-(1), ácido 5-nitro-antraqui-
nonsulfónico-(2), ácido 8-nitro-antraquinonsulfónico-(2), ácido 8-ni-
tro-5-cloro-naftalensulfónico-(1), ácido 5-nitro-8-acetaminonaftalen-
sulfónico-(1);
15. 5-nitroquinolina, 8-nitroquinolina, 6-nitro-2,4-dimetil-quinolina, N-
óxido de 4-nitro-piridina.

El compuesto aromático de difícil nitración, que se puede -
emplear en el procedimiento de la presente invención, como compuesto
de partida, se denominan a continuación, por razones de brevedad, sim-
plemente como compuestos aromáticos.
20.

Por lo general se realiza el procedimiento de la presente in-
vención presentando el compuesto aromático, que se emplea como produc-
to de partida, y el hidrocarburo sustituido y realizando la reacción
en la forma usual con ácido nítrico o un agente de nitración que con-
tenga ácido nítrico.
25.

Aquí no es necesario que el compuesto aromático, empleado
como producto de partida, se disuelva en el hidrocarburo sustituido -
empleado; también puede ser ventajoso si el compuesto aromático emplea-
do está, parcial o totalmente, solo suspendido en el hidrocarburo sus-
tituido. Esto puede, en caso dado, ser ventajoso para lograr una mayor
30.

selectividad y/o tiempos de reacción más breves o bien mayores rendimientos por volúmen-tiempo.

5. Como agentes de nitración se emplean preferentemente ácido nítrico o agentes nitradores que, además de ácido nítrico, contengan otros ácidos minerales fuertes o ácidos de Lewis, por ejemplo, ácido sulfúrico, oleum, trióxido de azufre, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, pentóxido de fósforo, ácido fluorhídrico o ácidos alcanosulfónicos, por ejemplo, ácido metanansulfónico, ácido perfluormetansulfónico, ácido perfluorbutansulfónico.
10. Por lo general se emplean hasta 50, preferentemente hasta unos 15 y en especial unos 1 a 2 moles de ácido nítrico por mol de grupo nítro a introducir en el compuesto aromático. Si el agente de nitración, además de ácido nítrico, contiene otros de los ácidos arriba mencionados, entonces asciende la proporción de los ácidos minerales o ácidos Lewis agregados, por lo general, hasta aproximadamente 5 moles, preferentemente hasta unos 3 moles y especialmente unos 0,5 a 1,5 moles, calculado sobre la cantidad molar de ácido nítrico.
15. Por lo general se emplea ácido nítrico con un contenido de aproximadamente un 90 a 100% en peso de HNO_3 , pero también se puede emplear ácido nítrico diluido con un 50% en peso de HNO_3 si el agente de nitración contiene simultáneamente ácidos minerales o bien ácidos de Lewis fuertes que sean capaces de ligar agua, tales como por ejemplo los antes mencionados. Asimismo pueden estar presentes mezclas de estos ácidos en el agente de nitración y el ácido nítrico se puede sustituir, en caso dado, total o parcialmente por nitratos, preferentemente nitrato amónico y nitratos alcalinos.
20. A la mezcla de reacción se le pueden agregar, además, agentes que ligen el agua introducida por el agente de nitración y/o que se forma durante la reacción. Por lo general se emplean para ello los ácidos antes mencionados, así como sus mezclas.
- 25.
- 30.



Estos agentes pueden contener, a su vez, ya hasta un 20% en peso, preferentemente, sin embargo, solo hasta un 10% en peso de agua ligada. Por lo general se agregan estos agentes junto con los agentes de nitración, en caso dado también en mezcla, a la mezcla de reacción o también antes o después de la adición del agente de nitración. Algunos, por ejemplo, trióxido de azufre, se pueden agregar también como solución en uno de los disolventes orgánicos a emplear según la presente invención.

5.

Convenientemente se seleccionará la cantidad del agente --
10. aceptor de agua según la cantidad de agente de nitración empleada, el contenido en agua y la temperatura de la mezcla de reacción.

Con preferencia se emplean hasta 10, especialmente hasta 2 --
moles del agente aceptor de agua, referido a 1 mol del grupo nitro a introducir en el compuesto aromático. En el empleo preferente de 1 a
15. 2 moles de ácido nítrico por mol de grupo nitro a introducir en el -- compuesto aromático es por lo general necesaria la presencia de un -- agente aceptor de agua. Bajo circunstancias puede actuar el mismo compuesto aromático a nitrar como agente aceptor de agua, por ejemplo, -- ácidos sulfónicos aromáticos, tales como ácido naftalensulfónico-(1).

15.

La temperatura de reacción se puede variar entre amplios límites. Por lo general se efectúa la reacción a temperaturas entre -20 y + 125°C, preferentemente entre 0 y 105°C y especialmente en la zona de temperaturas entre 20 y 90°C.

20.

El procedimiento de la presente invención, pero también se
25. realiza por lo general a presión normal, pero también se puede trabajar a presión más reducida o más elevada. Al emplear disolventes de -- bajo punto de ebullición en el procedimiento de la presente invención, pudiera ser, en caso dado, forzosamente necesario trabajar a presión más elevada para alcanzar la temperatura de reacción seleccionada. Por
30. lo general se realiza el procedimiento de la presente invención disol-

25.

30.



5. viendo o bien suspendiendo el compuesto aromático en el disolvente orgánico empleado y adición del agente de nitración empleado en una sola vez, en cargas o en forma continua, y manteniendo la mezcla de reacción a la temperatura de reacción seleccionada hasta terminar la reacción. El agente aceptor de agua empleado se agregará antes, al mismo tiempo o bien en mezcla con el agente de nitración, o después, así mismo en una sola vez, por cargas o en forma continua.

10. Puede ser ventajoso interrumpir la nitración del compuesto aromático, empleado según el procedimiento de la presente invención, con una transformación de aproximadamente un 50 hasta aproximadamente un 90% en peso de la cantidad empleada y separar el derivado nitro, formado del compuesto aromático, como producto de reacción por lo general de difícil solubilidad. Ventajosamente se selecciona para esta variante del procedimiento un hidrocarburo sustituido en el que el derivado nitro formado sea correspondientemente de difícil solubilidad y el compuesto aromático correspondiente empleado como producto de partida lo más fácilmente soluble. La lejía madre que contiene el compuesto aromático sin reaccionar se puede emplear entonces, después de agregar una cantidad correspondiente más reducida del compuesto aromático empleado, de nuevo como solución o bien suspensión de partida en el procedimiento de la presente invención. En caso dado, esta variante del procedimiento puede ser especialmente ventajosa para la realización continua del procedimiento de la presente invención.

20. Preferentemente se efectúa sin embargo el procedimiento de la presente invención con una transformación prácticamente total del compuesto aromático empleado. Aquí se facilita, por la falta de producto de partida sin reaccionar en el producto de reacción, por lo general la elaboración de la mezcla de reacción.

25. Terminada la reacción se puede aislar en distintas formas el producto de reacción, por lo general de difícil solubilidad.

30.



5. Por ejemplo, la mezcla de reacción se puede mezclar con agua y separar la fase orgánica, o separar por destilación el disolvente orgánico y aislar de la fase acuosa un producto de reacción de difícil solubilidad en agua por ejemplo, por filtración o centrifugación. El disolvente separado por destilación o bien la fase orgánica, se puede volver a emplear o conducir en circuito, en caso dado bajo interconexión de, por ejemplo, una elaboración destilativa de la fase orgánica. Las medidas para ello necesarias son en sí conocidas.

10. Sin embargo, el producto de reacción, por lo general de difícil solubilidad, se puede aislar una vez terminada la reacción en forma directa, por ejemplo, por filtración o centrifugación, lavar con uno de los hidrocarburos sustituidos mencionados, preferentemente con el empleado en la nitración, en caso dado junto con poco ácido nítrico altamente concentrado y/o agua, y secar a continuación. Aquí puede ser
15. ventajosa la adición de poco ácido nítrico altamente concentrado al disolvente orgánico especialmente para lograr un producto de reacción más puro. Esto se puede efectuar al disolvente orgánico empleado como agente de lavado, pero ventajosamente se agregará a la mezcla de reacción una vez terminada la nitración y antes de la separación. En igual
20. forma se pueden emplear para esta finalidad ya un exceso correspondiente de ácido nítrico altamente concentrado para la nitración.

25. Por lo general se emplea como ácido nítrico altamente concentrado aquél con un 85 a 100% en peso de HNO_3 en una cantidad de hasta 50% en volumen, con especial ventaja hasta un 40, y muy especialmente con hasta un 20% en volumen del disolvente orgánico existente.

La adición de ácido nítrico altamente concentrado al hidrocarburo sustituido produce, por lo general, un aumento considerable de la solubilidad del compuesto aromático y/o de su derivado nitro o bien derivados nitro en el hidrocarburo sustituido.

30. El aumento de la solubilidad puede ascender, en comparación con el hidrocarburo sustituido puro, hasta 100 veces. Aumenta según -



decrece el contenido de agua en la mezcla de hidrocarburo sustituido ácido nítrico altamente concentrado. Aquí es especialmente sorprendente que, en la mezcla, la solubilidad del compuesto aromático o bien de sus derivados nitro no sea igual a la suma de las solubilidades parciales en los distintos componentes de la mezcla, si no que se presente un efecto sinérgico, de manera que la solubilidad en la mezcla, por lo general, es considerablemente superior a la suma de las solubilidades en los distintos componentes. Por lo general, la solubilidad del o de los derivados nitro del compuesto aromático es aquí superior a la del mismo, pero entre una mezcla de compuesto aromático y su o bien sus derivados nitro se disuelve preferentemente el compuesto aromático, mientras él o los derivados nitro se mantienen sin disolver; en forma correspondiente se precipitan de la solución, en caso dado efectuada, especialmente el o los derivados nitro del compuesto aromático.

Así se pueden separar el, o los derivados nitro, por lo general, en un rendimiento mayor o prácticamente cuantitativo y ésta - solo poco o prácticamente sin impurificar por material de partida sin reaccionar.

Ventajosamente se puede, mediante la adición de poco ácido nítrico altamente concentrado al hidrocarburo sustituido, debido al efecto sinérgico del aumento en la solubilidad, obtener frecuentemente también por lo general un producto de reacción más puro; por lo general, los productos secundarios nitrados de la reacción son más fácilmente solubles que el producto de reacción deseado y se mantienen, por lo tanto, en la lejía madre, mientras el compuesto de reacción deseado se precipita como compuesto de difícil solubilidad en forma especialmente pura y se puede separar.

Para mantener el efecto sinérgico del aumento de la solubilidad antes descrito se emplean, por lo general, 1 a 20 moles, preferentemente 2 a 10 moles de HNO_3 por mol de compuesto aromático a -



disolver o de su o bien de sus derivados nitro.

5. El procedimiento, antes descrito, para la separación de compuestos aromáticos de sus derivados nitro, o bien para la purificación de derivados nitro de compuestos aromáticos de isómeros mediante tratamiento con mezcla de los hidrocarburos sustituidos mencionados y ácido nítrico de alto porcentaje, es independiente del procedimiento de la presente invención en su conjunto y se puede emplear asimismo en compuestos aromáticos y sus derivados nitro que no se obtuvieron según el procedimiento de la presente invención, es decir, por nitración en forma en sí conocida sin la presencia de hidrocarburos sustituidos. 10. Con preferencia se emplea sin embargo, en la totalidad del procedimiento de la presente invención y representa una forma de ejecución preferente del procedimiento de la presente invención.

15. El procedimiento de la presente invención se puede realizar en forma discontinua, por ejemplo, en una caldera de agitación o también en forma continua, por ejemplo, en una cascada de calderas, o en un tubo de intervalos, en una instalación de circuito o aparatos similares.

20. En comparación con los procedimientos del actual estado de la técnica ofrece el procedimiento de la presente invención considerables ventajas. Así, el hidrocarburo sustituido empleado en el presente procedimiento se puede volver a emplear, bien directamente o, en caso dado, después de elaboración, por ejemplo, por destilación; también la fase ácido que contiene agua, que prácticamente está libre de productos secundarios disueltos, se puede volver a concentrar mediante adición de los agentes aceptores, de agua arriba mencionados, 25. o, por ejemplo, anhídridos de ácido correspondientes y ser reciclado.

30. Asimismo se pueden aislar según el procedimiento de la presente invención directamente los derivados nitro prácticamente puros, pudiéndose prescindir de una purificación en otro caso complicada y



costosa.

5. Ante todo se prescinde totalmente, en el procedimiento de la presente invención, del empleo de ácidos minerales como diluyentes o disolventes. Esto implica, en comparación con el actual estado de la técnica, no sólo un ahorro disminuidor en costas de ácido mineral, si no que resuelve simultáneamente los problemas que van ligados con la elaboración o eliminación de tales cantidades de ácido. Este último punto es de especial importancia con respecto a las crecientes exigencias relacionadas con la protección ambiental y ya por sí solo justifica el progreso del procedimiento de la presente invención en comparación con los de la actual estado de la técnica.

10. Los derivados nitro de los compuestos aromáticos de difícil nitración son valiosos productos intermedios para la obtención de colorantes, por ejemplo, se transforman, por reducción, en los correspondientes compuestos aminos que son de especial importancia como componentes de copulación para la obtención de colorantes azoicos.

15. En los ejemplos a continuación se refieren los porcentajes a % en peso, siempre que no se indique otra cosa. Las indicaciones de contenido de los ácidos minerales se refieren a % en peso, el resto no mencionado es agua.

20. Ejemplo 1

25. 78,25 g (0,5 moles) de ácido 4-clorobenzoico se suspenden en 200 cc de cloruro metilénico y, a temperatura ambiente, se mezcla, bajo agitación, con 35,5 g (0,55 moles) de ácido nítrico al 98%. Bajo agitación se calienta a temperatura de ebullición y a esta temperatura se gotean 63,5 g de ácido sulfúrico al 100% en el plazo de 1 hora, se enfría a 42°C y se sigue agitando durante 2 horas a esta temperatura.

30. La mezcla de reacción se vierte en 300 cc de agua y a continuación se separa por destilación el cloruro metilénico. La suspensión residual se filtra, el residuo se lava con agua y se seca a —



90°C. Se obtienen así 98,4 g (97,3% de la teoría) de ácido 4-cloro-3-nitro-benzoico del punto de fusión 182,9 a 184,0°C con una pureza del 99,5%; el contenido en ácido 4-cloro-benzoico sin reaccionar asciende solo aproximadamente a 0,1%.

5.

Ejemplo 2

78,25 g de ácido 4-cloro-benzoico se suspenden en 400 cc de 1,2-dicloroetano. A 40°C se gotean bajo agitación, en el transcurso de 3 horas, 99,0 g de un ácido mixto con un contenido de un 35,2% de ácido nítrico y 64,2% de ácido sulfúrico, se agita durante 2 horas a esta temperatura y la mezcla de reacción se vierte entonces sobre 300 cc de agua. A continuación se separa por destilación el 1,2-dicloroetano y de la suspensión acuosa residual se separa el producto de reacción por filtración, se lava con agua y se seca a 90°C.

10.

Se obtienen así 97,8 g (96,8% de la teoría) de ácido 4-cloro-3-nitrobenzoico del punto de fusión 182,9 a 184,0°C con una pureza del 99,5%; el contenido en ácido 4-cloro-benzoico sin reaccionar asciende solo a aproximadamente un 0,1%.

15.

Ejemplo 3

78,25 g de ácido 2-cloro-benzoico se suspenden en 400 cc de 1,2-diclorometano y, a temperatura ambiente, se mezcla, bajo agitación, con 35,5 g de ácido nítrico al 98%. Se calienta a 60°C y continuando la agitación se gotean 63,5 g de ácido sulfúrico al 100% en el plazo de 1 hora y se sigue agitando aún durante 3 horas a 60°C. A continuación se vierte la mezcla de reacción en 300 cc de agua y el 1,2-dicloroetano se separa por destilación. La suspensión acuosa residual se separa por filtración, el residuo se lava con agua y se seca a 90°C. Se obtienen así 97,5 g (96,3% de la teoría) de una mezcla de un 87,5% de ácido 2-cloro-5-nitro-benzoico y 12% de ácido 2-cloro-3-nitrobenzoico.

20.

25.

30.

Ejemplo 4



5. 61 g de ácido benzoico se suspenden en 200 cc de 1,2-dicloro-
roetano. Se agregan 38,6 g (0,60 moles) de ácido nítrico al 98% y se
caliente a 40°C. A esta temperatura se gotean entonces 63,5 g de áci-
do sulfúrico al 100% en el transcurso de 2 horas y se sigue agitando
durante otras 3 horas. A continuación se enfría a 20°C y el precipita-
do se separa por filtración. El residuo de filtración se lava 4 veces,
cada una con 25 cc de 1,2-dicloroetano y a continuación con agua y se
seca a 90°C. Se obtienen así 32,6 g (39% de la teoría) de ácido 3-ni-
tro-benzoico.

10. La lejía madre de 1,2-dicloroetano se agita con 200 cc de -
agua y el precipitado cristalizado se separa por filtración. La fase
acuosa del filtrado se separa y se deshecha, la fase orgánica se eva-
pora hasta sequedad. En total se obtienen así 33,5 g (32% de la teo-
ría) de ácido dinitrobenzoico.

15. Ejemplo 5

20. 61 g de ácido benzoico se suspenden en 200 cc de 1,2-dicloro-
roetano y se mezcla con 82,5 g (1,3 moles) de ácido nítrico al 99%. -
Después se calienta a 50°C y bajo agitación se gotean 110 g de oleum
al 20% en el transcurso de 3 horas, y se sigue agitando durante 2 ho-
ras a 50°C, y durante otras 2 horas a 70°C. A continuación se vierte
la mezcla de reacción en 600 cc de agua, el 1,2-dicloroetano se separa
por destilación y de la suspensión acuosa se aísla el material sólido
por filtración. El rendimiento asciende a 96,5 g (91% de la teoría) -
de ácido dinitrobenzoico.

25. Ejemplo 6

30. 78,25 g de ácido 2-clorobenzoico se introducen en una mezcla
de 400 cc de 1,2-dicloropropano y 39 g (0,61 moles) de ácido nítrico
al 98%. Bajo agitación se calienta a 60°C y a esta temperatura se gotean,
en el transcurso de 1 hora, 62,5 g de oleum al 10% y se sigue agitando
durante 4 horas a igual temperatura. A continuación se vierte la mezcla

433648

5. de reacción en 600 cc de agua, el 1,2-dicloropropano se separa por destilación y de la suspensión acuosa residual se aísla el material sólido por filtración. Se obtienen 96,3 g del producto de reacción que contiene un 86,3% de ácido 2-cloro-5-nitro-benzoico (83% de la teoría) y 12% de ácido 2-cloro-3-nitro-benzoico (11% de la teoría).

Ejemplo 7

10. 104 g (0,48 moles) de difenilsulfona se introducen en una mezcla de 200 cc de cloruro metilénico y 33,2 g (0,52 moles) de ácido nítrico al 98% en peso, bajo agitación y a temperatura ambiente. A 42°C se gotean en el plazo de 3 horas 55,5 g de ácido sulfúrico al 100% en peso, se sigue agitando durante otra hora a igual temperatura y la mezcla de reacción se vierte entonces en 500 cc de agua; el cloruro metilénico se separa por destilación y de la suspensión acuosa residual se aísla el producto de reacción por filtración. Se obtienen 15. 124,2 g (91% de la teoría) de 3-nitro-difenilsulfona con una pureza de un 92%.

Ejemplo 8

20. 104 g (0,48 moles) de difenilsulfona se suspenden en 300 cc de cloruro metilénico y se disuelve con 75,5 g (1,17 moles) de ácido nítrico al 98% en peso. A la temperatura de ebullición de la solución se gotean, bajo reflujo y agitación, en el plazo de 3 horas, 148 g de ácido sulfúrico al 10% en peso y se agita aún durante otra hora a la misma temperatura. Después de enfriar a 20°C se separa por filtración el producto de reacción precipitado, se lava dos veces con 25. 100 cc de cloruro metilénico y después con agua y se seca a 100°C. Se obtienen 138 g de dinitro-difenilsulfona con un contenido de un 93% de 3,3-dinitro-difenilsulfona (87% de la teoría).

Ejemplo 9

30. 104 g (0,48 moles) de difenilsulfona se suspenden en 160 cc de cloruro metilénico y se disuelve ampliamente mediante adición -

POOR
QUALITY



5. de 39,3 g (0,61 moles) de ácido nítrico al 98% en peso. Después se go-
tean en el transcurso de 3 horas, bajo agitación, a temperatura de —
ebullición, 38,9 g de ácido sulfúrico al 100% en peso, comenzando des-
pués de la adición de aproximadamente 1/3 de la cantidad total de aci-
do sulfúrico, a cristalizar la 3-nitrodifenilensulfona formada. A con-
tinuación se agregan otros 140 cc de cloruro metilénico, se agitan du-
rante 1/2 hora a 42°C y a continuación se enfría a 20°C. El precipita-
do obtenido se separa por succión y se lava primeramente con 100 cc -
de cloruro metilénico, después neutro con agua y se seca a 100°C. Se
10. obtienen así 93,4 g (73% de la teoría) de 3-difenilensulfona con una
pureza de un 98%; como impureza está solamente presente dinitrodife-
nilensulfona.

15. De la lejía madre se aislan, después de agregar 200 cc de -
agua, separación por destilación del cloruro metilénico y filtración
de la suspensión que allí queda, otros 32,5 g de una mezcla de dife-
nilensulfona, 3-nitro-difenilensulfona y 3,3'-dinitrodifenilsulfona -
junto con restos de ulteriores productos secundarios; esta mezcla se
puede emplear ventajosamente como producto de partida para la nitra-
ción a 3,3'-dinitrodifenilensulfona, análogo al ejemplo 8.

20. Ejemplo 10

68,6 g (0,5 moles) de 4-nitrotolueno se disuelven en 80 cc de c
cloruro metilénico y 38,6 g (0,6 moles) de ácido nítrico al 98% en pe-
so y, a temperatura de reflujo, se mezcla, bajo agitación, en el pla-
zo de 1 hora con 40 g de ácido sulfúrico al 100% en peso. Se sigue --
25. agitándo durante otras 2 horas bajo reflujo y, sin enfriar, se separa
la fase cloruro metilénica y se lava en caliente 3 veces, cada una con
200 cc de agua. Después de una esmerada separación del agua de lavado
se separa por destilación el cloruro metilénico y se obtienen así ---
90,2 g de dinitrotolueno con un contenido de un 99% de 2,4-dinitroto-
lueno (98% de la teoría).
30.



Ejemplo 11

5. 68,6 g (0,5 moles) de 2-nitrotolueno se disuelven en 80 cc de cloruro metilénico y 38,6 g (0,6 moles) de ácido nítrico al 98% en peso y a temperatura de ebullición se mezola bajo reflujo y agitación en el plazo de 1 hora con 40 g de ácido sulfúrico al 100%. Se agita durante 2 horas bajo reflujo y entonces, sin enfriar, se separa la fase cloruro metilénica y se lava en caliente 3 veces, cada una con 200 cc de agua. Después de separar esmeradamente el agua de lavado, se separa por destilación el cloruro metilénico y se obtienen así 89,9 g -
10. (98% de la teoría) de dinitrotolueno con un contenido de un 99% de 2,4- o bien 2,6-dinitrotolueno.

Ejemplo 12

15. 150 g de 1,5-dinitronaftaleno industrial, con un contenido de un 95% de 1,5-dinitronaftaleno (resto: 1,8-dinitronaftaleno, trinitronaftalenos y otras impurezas) se suspenden en 280 cc de cloruro metilénico. A 40°C se vierten, bajo agitación, 180 cc de ácido nítrico al 98% en peso y se sigue agitando durante 15 minutos a esta temperatura. Las partes insolubles se separan por filtración a 40°C y del filtrado se precipita la 1,5-dinitronaftaleno mediante introducción y agitación de unos 800 cc de agua a unos 20°C. El precipitado se separa por succión, se lava primeramente con 100 cc de cloruro metilénico y a continuación neutro con agua, y se seca a 100°C. Se obtienen así -
20. 130 g de 1,5-dinitronaftaleno del punto de fusión 217°C.

Ejemplo 13

25. 150 g de 1,8-dinitronaftaleno industrial, con un contenido de un 93% de 1,8-dinitronaftaleno (resto: 1,5-dinitronaftaleno y otras impurezas) se suspenden en 175 cc de cloruro metilénico y, a 40°C, se disuelve ampliamente mediante adición de 75 cc de ácido nítrico al 90%. Se separa por filtración de lo insoluble a 40°C y del filtrado se precipita la 1,8-dinitronaftaleno mediante introducción y agitación de -
- 30.



100 cc de agua. El precipitado se separa por succión, se lava primera- mente con 100 cc de cloruro metilénico y a continuación neutro con agua y se seca a 100°C. Se obtienen así 115 g de 1,8-dinitronaftaleno del - punto de fusión 169°C.

5.

Ejemplo 14

Una solución de 281 g de ácido naftalensulfónico en bruto — (66,0% de ácido naftalensulfónico-(1), 0,9% de ácido naftalinsulfónico- (2), 6,1% de ácidos naftalendisulfónicos, 4,3% de dinaftalensulfona y 11% de naftaleno; correspondiente a 0,9 moles de ácidos naftalenmono- sulfónicos) en 380 cc de cloruro metilénico, se mezcla a 0 - 10°C du- 10. rante 1 hora con una solución de 133 g de ácido nítrico al 98% (1,6 mo- les) en 180 cc de cloruro metilénico. Después se sigue agitando duran- te media hora a 0 - 10°C. A continuación se agita el preparado con 100 cc de agua y la fase acuosa se separa esmeradamente. La fase acuosa - 15. contiene 222 g de ácidos nitronaftalensulfónico con un contenido de un 27% de ácido 5-nitronaftalensulfónico-(1), (27% de la teoría) y 71% de ácido 8-nitronaftalensulfónico-(2) (70% de la teoría).

- N O T A -

20.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así co- mo la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que - las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modifi- caciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. -- 25. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 9 de enero de 1.974, bajo - el número P 24 00 887.5, acogiendo se por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que consti- tuye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA - 20.

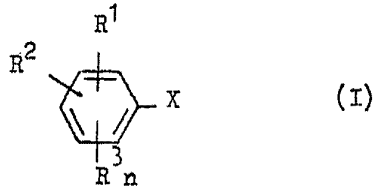


OBTENCION DE DERIVADOS NITRO DE COMPUESTOS AROMATICOS DE DIFICIL NITRACION; caracterizandose por lo siguiente:

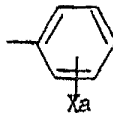
5. 1^a.- Procedimiento para la obtención de derivados nitro de compuestos aromáticos de difícil nitración, caracterizado porque los compuestos aromáticos correspondientes se tratan, en presencia de hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, que pueden estar sustituidos una o varias veces por halógenos, el grupo nitro o un grupo alquil-sulfonilo, con ácido nítrico o un agente de nitración y a continuación se aísla el derivado nitro formado.

10. 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto aromático de difícil nitración se emplean benceno y naftaleno, así como sus derivados, que están como mínimo sustituidos en el núcleo por un sustituyente negativo.

15. 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque como compuestos aromáticos se nitran los de fórmula:



25. donde R¹ significa hidrógeno, halógeno, el grupo nitro o un grupo acilo en caso dado, sustituido, R² significa hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo, alcoxi, carbalcoxi o acilamino, o el grupo



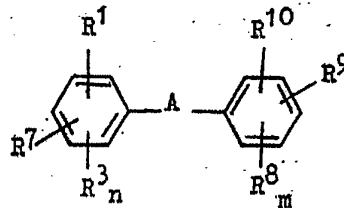


5. donde X tiene el significado indicado más abajo y a representa uno de los números 1 ó 2, pudiendo este grupo estar además, en caso dado, sustituido por sustituyentes inertes bajo las condiciones de nitración; R³ significa un grupo alquilo; n representa los números 0, 1 ó 2, donde, cuando n significa el número 2 los dos restos R³, cuando se encuentran en posición o entre sí, pueden formar juntos también un resto alquileno divalente, en caso dado también sustituido, con 3 a 5 átomos de carbono; y X significa un grupo nitro, grupo nitrilo, grupo aldehído, grupo carboxilo, grupo carbonamida, grupo ácido sulfónico o grupo sulfocloruro, un grupo sulfónamida, en caso dado mono- o di-alquilsustituido, un grupo aloxicarbonilo, un grupo aminocarbonilo, en caso dado mono- o di-alquil-sustituido, o un grupo acilo.

10.

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque como compuestos aromáticos se nitrán los de fórmula

15.



20.

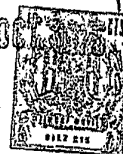
donde R¹, R³ y n tienen el significado antes indicado; R⁷ significa -hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo, alcoxi, carbalcoxi o acilamino, A significa un grupo carbonilo (-CO-) o sulfóna (-SO₂-); R⁸ significa -uno de los restos indicados para R³; R⁹ significa uno de los restos indicados para R⁷; y R¹⁰ significa uno de los restos indicados para R¹, o en cada caso un resto R³ y R⁸, siempre que se encuentren en la posición o con relación a A, también pueden significar juntos un enlace sencillo; y m representa uno de los números 0, 1 ó 2.

25.

30.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuesto aromático de difícil nitración se emplea antra-





quinona, fenantraquinona, difenilsulfona, N-óxido de piridina, pirimidina, quinolina, N-óxido de quinolina e isoquinolina y sus derivados.

5. 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se trabaja en presencia de cloruro metilénico, 1,2-dicloroetano o 1,2-diciclopropano.

7^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque por cada parte en peso de compuesto aromático de difícil nitración se emplean 2 a 5 partes en volumen de hidrocarburo sustituido.

10. 8^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el derivado nitro formado, en caso dado después de aislamiento intermedio, se trata con hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos que están sustituidos una o varias veces por halógeno, el grupo nitrato o un grupo alquilsulfonilo, en caso dado bajo adición de poco ácido nítrico altamente concentrado.

15. 9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el ácido nítrico altamente concentrado contiene un 85 - 100% en peso de HNO_3 .

20. 10^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la adición del ácido nítrico altamente concentrado asciende hasta un 20% en volumen de los hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos.

25. 11^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se emplean 1 a 20 moles de HNO_3 por mol de producto secundario indeseado.

12^a.- Procedimiento para la obtención de derivados nitro de compuestos aromáticos de difícil nitración, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

30. Esta memoria consta de 28 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 3 OCT. 1975

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MOJET

D. P. Firmado: L. Guate Fernández

