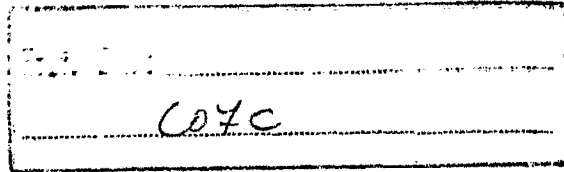


Concedido el Registro de acuerdo
a las leyes que rigen en la
sua aplicación y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

Case No. 24.676



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA MONONITRAR O-XILENO.-

Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne,
Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

La presente invención se relaciona con la nitración selectiva de o-xileno. Más particularmente, se relaciona con la mononitración de o-xileno utilizando una mezcla de tetróxido de nitrógeno (N_2O_4) o bióxido de nitrógeno (NO_2) y un gas que contiene oxígeno, tal como oxígeno

5.



- no o HNO_3 concentrado en presencia de una sal de mercurio disuelta en ácido acético o un anhídrido de ácido monocarboxílico alifático para obtener o-xileno mononitrados con buenos rendimientos que tienen por lo menos una relación 70:30 de 4- a 3-nitro-o-xilenos. Aún más particularmente, la presente invención se relaciona con la nitración de o-xileno utilizando una mezcla de N_2O_4 ó NO_2 y un gas que contiene oxígeno o HNO_3 concentrado ambos en presencia de una sal de mercurio y un disolvente de ácido monocarboxílico alifático inerte para obtener o-xilenos mononitrados con buenos rendimientos que tienen por lo menos una relación de 70:30 de distribución de 4- a 3-nitro isómero.
5. Se sabe que se obtienen buenos rendimientos de o-xilenos nitrados utilizando una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico como el agente nitrante. Sin embargo, estos ácidos mezclados resultan en una relación relativamente baja de 4- a 3-nitro-o-xilenos, esencialmente, de aproximadamente 45% de 4-nitro-xileno a aproximadamente 55% de 3-nitro-o-xilenos, respectivamente. Desafortunadamente, para ciertas aplicaciones señaladas no puede utilizarse el 3-nitro isómero.
10. En un intento para mejorar la distribución de isómero, se ha incorporado un catalizador de mercurio en el medio nitrante de ácido mezclado anteriormente citado. Aquí nuevamente, se enfrentan serios problemas en que se obtienen bajas conversiones empleando solamente ácido nítrico y ocurre una precipitación de sulfato mercuríco con pérdida de la actividad del ácido mezclado en medios de ácido mezclado convencionales.
15. Si podría desarrollarse un procedimiento para disminuir el rendimiento del 3-isómero mientras que se aumenta el rendimiento total del 4-isómero por lo cual se evitan las dificultades
- 20.
- 25.
- 30.



tades tales como la precipitación de sulfato mercuríco, tal procedimiento satisfacería una larga necesidad en el arte.

5. Se ha hallado inesperadamente que la mononitración de o-xileno ocurre cuando el o-xileno es sometido a una mezcla de tetróxido de nitrógeno o bióxido de nitrógeno y aire u oxígeno o HNO_3 concentrado en presencia de un catalizador de mercurio bajo condiciones de reacción críticas señaladas más adelante aquí. El deseado isómero de 4- a 3-nitro-o-xileno, ausente cualquier derivado de dinitro o-xileno, se obtiene sorprendentemente con buenos rendimientos.
- 10.

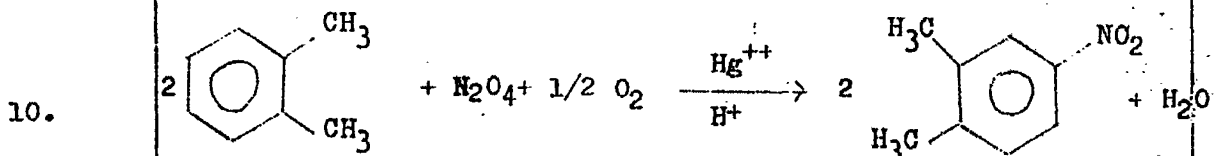
- De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, se obtiene una mejorada relación de 4-nitro-o-xileno a 3-nitro-o-xileno sometiendo o-xileno preferiblemente en un solvente, tal como ácido acético o propiónico, y conteniendo una sal de mercurio, tal como acetato mercuríco o propionato mercuríco, a la acción de N_2O_4 o NO_2 y un gas que contiene oxígeno o HNO_3 concentrado a temperaturas por encima de aproximadamente 20°C , y generalmente entre aproximadamente 25°C y 80°C . Es una buena práctica hacer reaccionar
15. aproximadamente 1 mol de o-xileno con una mezcla de aproximadamente 0,5 mol de N_2O_4 o 1 mol de N_2O_4 y de aproximadamente 0,25 mol a 1 mol de oxígeno o por lo menos 1 mol de aire en presencia de HNO_3 concentrado de 0,01 mol a 0,08 mol de una sal de mercurio, tal como acetato mercuríco, propionato mercuríco o benzoato mercuríco, a una temperatura
20. que varía de aproximadamente 55°C a 65°C para obtener óptimos rendimientos de la distribución deseada de isómero. El tiempo de reacción puede variar de aproximadamente 1 hr a aproximadamente 8 hr. Ventajosamente, puede emplearse un
25. solvente de ácido monocarboxílico alifático inferior inerte,
- 30.



tal como ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butírico, ácido pentanoico, y similares. Estos últimos pueden estar presentes en una cantidad que varía de aproximadamente 1,0 mol a 10 moles del ácido por mol de o-xileno empleado como reactivo.

5.

El procedimiento total puede representarse estructuralmente, por ejemplo, como sigue:



en donde una relación de 4-nitro a 3- de relación de nitro-xileno es aumentada de aproximadamente 45:55, respectivamente, a aproximadamente 70:30, y más, respectivamente, y un rendimiento total de 70% a 95%, o más.

15.

En una realización preferida, se mantienen o-xileno y ácido acético o anhídrido acético que contiene acetato

mercúrico en un reactor adecuado a aproximadamente 60°C mientras se introduce tetróxido de nitrógeno gaseoso en una corriente de oxígeno o junto con HNO₃ concentrado. La reacción

20.

se determina cuando aproximadamente 80% del o-xileno ha sido convertido principalmente a una mezcla isómera de 75:25 de 4- y 3-nitro-o-xileno determinada por cromatografía de fase de vapor. Durante la reacción, no se forman productos de

25.

dinitro. La mezcla resultante luego se destila para eliminar ácido acético y o-xileno no reaccionado. Estos se reciclan al reactor al cual se introduce tetróxido y o-xileno adicionales. El mercurio se separa de la fase orgánica luego de tratar la mezcla cruda de nitro-o-xileno/mercurio con gas cloro en presencia de ácido clorhídrico acuoso. La fase acuosa así

30.



5. separada luego se trata con hierro para formar una amalgama de mercurio/hierro que se recicla al reactor. La fase orgánica que contiene el nitro-o-xileno crudo se somete a destilación fraccionada para separar el 4-nitro-o-xileno del 3-nitro isómero para obtener por lo menos un rendimiento de 70%-75% de 4-nitro-o-xileno, en base al o-xileno convertido.

10. Ventajosamente, se obtienen mínimos subproductos durante la reacción, particularmente cuando se termina la reacción luego de haberse convertido el 80% del o-xileno. Además, no se forman derivados de dinitro-o-xileno. Esto ocurre en el procedimiento de nitración con ácido mezclado de la práctica anterior.

15. En general, se hacen reaccionar cantidades equimolares de o-xileno, un anhídrido de ácido monocarboxílico alifático, tal como anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido butírico, y ácido nítrico concentrado. Pueden tolerarse moderados excesos de cualquier reactivo. Sin embargo, la concentración del ácido nítrico en sí debe mantenerse durante la reacción a niveles entre 68% y 98%. Cuando la concentración del ácido nítrico disminuye por debajo de 20. 68%, la relación deseada de 4-nitro a 3-nitro-o-xilenos no puede obtenerse.

25. La presente invención se ilustrará en combinación con los siguientes ejemplos. Todas las partes son en peso, a menos que indique lo contrario.

Ejemplo 1

30. A un recipiente de reacción adecuado equipado con termómetro y salida de gas se introduce 0,05 mol de acetato mercuríco disuelto en 5 moles de ácido acético glacial. La mezcla se calienta a 60°C. Luego se agrega 1 mol de o-xileno



- mientras se introduce 1 mol de tetróxido de nitrógeno y 1 mol de oxígeno a la mezcla de reacción. El progreso de la reacción se sigue retirando periódicamente muestras y analizando con relación a xileno y nitro-xilenos por cromatografía de fase de vapor. El tiempo total de reacción es 6 hr.
5. Luego de completarse 80% de la reacción según se indica por cromatografía de fase de vapor, la reacción se termina vertiendo la mezcla en agua que resulta en la separación de una fase acuosa de una fase orgánica. Esta última fase se
10. extrae con cloroformo y se lava con agua. El cloroformo luego se evapora y el residuo se seca, se vuelve a disolver en cloroformo y se analiza por cromatografía de fase de vapor. Se obtiene un nitro-o-xileno, libre de dinitro-o-xilenos que se analiza como 82 partes de 4-nitro-o-xileno y 18 partes de 3-nitro-o-xileno. El rendimiento total de 4-nitro-o-xileno totaliza 75%, en base al peso de o-xileno.
- 15.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el uso de un agente nitrante de ácido mezclado.

20. Se sigue el procedimiento del Ejemplo 1 en todos sus aspectos excepto que se emplea como mezcla nitrante una mezcla de 0,5 mol de ácido nítrico concentrado y 0,5 mol de ácido sulfúrico concentrado en lugar de la mezcla de tetróxido de nitrógeno-oxígeno. Se obtiene una relación de isómero de 45:55 de 4-nitro-o-xileno a 3-nitro-o-xileno, respectivamente.
- 25.

Ejemplo 3

30. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 en todos sus detalles excepto que el tiempo total se reduce de 6 hr a 4 hr. Se obtiene una relación de isómero de 73:27 de 4-



nitro-o-xileno a 3-nitro-o-xileno, respectivamente.

Ejemplo 4

5. Se repite el procedimiento del Ejemplo 1 en todos sus detalles excepto que se emplea una temperatura de reacción de 35°C y una mezcla nitrante de 2,0 moles de dióxido de nitrógeno y 5 moles de aire. Al analizarse, se observa una relación de 76:24 de 4-nitro-o-xileno y 3-nitro-o-xileno, respectivamente con un rendimiento total de 80% de 4-nitro-o-xileno, en base al peso del reactivo de o-xileno. No se detecta ningún dinitro-xileno.

10. Ventajosamente, el procedimiento de la presente invención que utiliza como agente nitrante novedoso, esencialmente, ya sea tetróxido de nitrógeno o dióxido de nitrógeno y oxígeno o un gas que contiene oxígeno tal como aire, permite la formación de relaciones deseables de 4-nitro-o-xileno a 3-nitro-o-xileno por lo cual el 4-nitro isómero se recupera con buenos rendimientos. Simultáneamente, no se obtienen dinitro-o-xileno como en la práctica anterior.

Ejemplo 5

20. A un recipiente de reacción adecuado equipado con termómetro y salida de gas se introduce 0,05 mol de acetato mercuríco disuelto en 1 mol de o-xileno. La mezcla se calienta a 60°C. Simultáneamente luego se agregan 1 mol de anhídrido acético y 1 mol de ácido nítrico al 80% mientras se introduce 0,08 mol de tetróxido de nitrógeno en la mezcla de reacción. El progreso de la reacción se sigue retirando periódicamente muestras y analizando con relación a xileno y nitro-xilenos por cromatografía de fase de vapor. El tiempo total para la reacción es de 6 hr. El nivel de concentración del ácido nítrico se mantiene entre 72% y 75%. Luego

25.

30.



5. de completarse 80% de la reacción según se indica por cromatografía de fase de vapor, la reacción se termina vertiendo la mezcla en agua lo cual resulta en la separación de una fase acuosa de una fase orgánica. Esta última fase se extrae con cloroformo y se lava con agua. El cloroformo luego se evapora y el residuo se seca, se vuelve a disolver en cloroformo y se analiza por cromatografía de fase de vapor. Se obtiene un nitro-o-xileno, libre de dinitro-o-xilenos, que por análisis es 80 partes de 4-nitro-o-xileno y 20 partes de 3-nitro-o-xileno. El rendimiento total de 4-nitro-o-xileno totaliza 75%, en base al peso de o-xileno.

10.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra el uso de un agente nitrante de ácido mezclado.

15. Se sigue el procedimiento del Ejemplo 5 en todos sus aspectos excepto que como mezcla nitrante se emplea una mezcla de 0,5 mol de ácido nítrico concentrado y 0,5 mol de ácido sulfúrico concentrado en lugar de la mezcla de ácido nítrico concentrado, anhídrido acético, y tetróxido de nitrógeno. Se obtiene una relación de isómero de 45:55 de 4-nitro-o-xileno a 3-nitro-o-xileno, respectivamente.

20.

Ejemplo 7

Se repite el procedimiento del Ejemplo 5 en todos sus detalles excepto que el tiempo total se reduce de 6 hr. a 4 hr. Se obtiene una relación de isómero de 73:27 de 4-nitro-o-xileno a 3-nitro-o-xileno, respectivamente.

25.

Ejemplo 8

Se repite el procedimiento del Ejemplo 5 en todos sus detalles excepto que se emplea una temperatura de reacción de 35°C y una mezcla nitrante de 1,0 mol de ácido

30.



5. nítrico (68%), 0,05 mol de bióxido de nitrógeno y 1,3 moles de anhídrido acético. Por análisis se observa una relación de 76:24 de 4-nitro-o-xileno y 3-nitro-o-xileno, respectivamente, con un rendimiento total de 80% de 4-nitro-o-xileno, en base al peso del reactivo o-xileno. No se detectan dinitro-xilenos.

10. En cada uno de los ejemplos precedentes, se comprenderá claramente que la concentración del ácido nítrico en sí que debe mantenerse durante la reacción a un nivel de entre 68% y 98% es definida como la relación del peso de ácido nítrico al peso de ácido nítrico más agua. Esta relación luego se mantiene entre 0,68 y 0,98, y preferiblemente entre 0,72 y 0,80.

N O T A

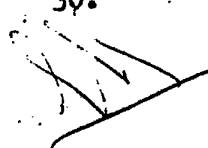
15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que

20. el invento corresponde a unas Solicitudes de Patente, presentadas en Norteamérica, bajo los siguientes números y fechas: 478.189 de 11 de junio de 1.974 y 478.190 de 11 de junio de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita

25. Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA MONONITRAR O-XILENO; caracterizándose por lo siguiente:

30.

1.- Procedimiento para mononitrar o-xileno, caracterizado porque comprende esencialmente las etapas: hacer





reaccionar estequiométricamente o-xileno con una mezcla de bióxido de nitrógeno o tetróxido de nitrógeno y un gas que contiene oxígeno o HNO_3 concentrado en presencia de una sal de mercurio disuelta en ácido acético o un anhídrido de ácido monocarboxílico alifático, a una temperatura de 25°C a 80°C aproximadamente durante 1,5 hr a 8,0 hr aproximadamente, y recuperar mononitro-o-xileno con buen rendimiento y con una relación de distribución de isómero de por lo menos 70:30 de 4-nitro-o-xileno a 3-nitro-o-xileno, respectivamente.

5.

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar 1 mol de o-xileno, 1 mol de bióxido de nitrógeno, por lo menos 0,25 moles de oxígeno aproximadamente y de 0,01 a 0,08 moles de una sal de mercurio.

15.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar un mol de o-xileno, 0,5 moles de tetróxido de nitrógeno, por lo menos 0,25 moles de oxígeno aproximadamente y de 0,01 a 0,08 moles de una sal de mercurio.

20.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se hace reaccionar 0,05 moles de acetato mercurico como la sal de mercurio y de 1 a 10 moles aproximadamente de ácido acético.

25.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar 0,02 a 0,1 moles de tetróxido de nitrógeno o bióxido de nitrógeno y de 0,01 a 0,01 moles de una sal de mercurio.

30.

6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se hace reaccionar 0,05 moles de acetato mer-



cúrico como la sal de mercurio y de 0,03 a 0,08 moles de tetróxido de nitrógeno o bióxido de nitrógeno.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal de mercurio es propionato mercuríico o benzoato mercuríico.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de nitración se termina cuando el 80% de la reacción de o-xileno se convierte a mononitro-o-xileno.

10. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración del ácido nítrico se mantiene a niveles que varían de 68% a 98%.

15. 10.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se emplean 5 moles de ácido acético para obtener una relación de distribución de isómero de 82:18 de 4-nitro-o-xileno y 3-nitro-o-xileno, respectivamente.

11.- Procedimiento para mononitrar o-xileno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 JUN. 1975

AMERICAN CYANAMID COMPANY.-

J. GOMEZ ACEBO Y MODER
D.º de Firmas de la Oficina Registrada