

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

2 FEB. 1978

ES

457558
FECHA DE PRESENTACION 5 ABR. 1977

A 1



ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

③ PRIORIDADES: ③1 NUMERO P 26 14 825.4		③2 FECHA 6.4.76	③3 PAIS República Federal Alemana.
④7 FECHA DE PUBLICIDAD	⑤1 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	⑤2 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	
⑥4 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AMINONITROFENOLES.			
⑦1 SOLICITANTE (S) BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.			
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.			
⑦2 INVENTOR (ES) Dr. Karl Linhart, Dr. Adolf Friedrich.			
⑦3 TITULAR (ES)			
⑦4 REPRESENTANTE GOMEZ-ACEBO			

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de aminonitrofenoles por reducción parcial de polinitrofenoles.

5 Ya se conoce el reducir parcialmente los polinitrofenoles electrolíticamente (Ber. 41, 3187 (1908)) y empleando dióxido de azufre en presencia de virutas de hierro (patente alemana 289 454).

10 También se conocen procedimientos para la reducción parcial de polinitrofenoles, en los cuales se emplean sulfuros de metal alcalino o polisulfuros como agentes de reducción. Así, en Organic Synthesis 25, 5 (1945) se describe un procedimiento en el que el 2,4-dinitrofenol se reduce con sulfuro sódico en solución acuosa amoniacaal bajo adición de cloruro amónico a 2-amino-4-nitrofenol. Aparte de rendimientos solamente moderados
15 (58 a 61 % de la teoría) solamente se logra un producto suficientemente puro, mediante recristalización adicional. Ulteriores desventajas de este procedimiento es la muy alta diluición de la mezcla de reacción, lo que exige un gran volumen de reacción, así como las grandes cantidades de cloruro amónico, que
20 se han de agregar para el tamponamiento.

En otro procedimiento (Recueil de Travaux Chimiques des Pays-Bas 65, 358 (1946)) se reduce 2,4-dinitrofenol en etanol en presencia de lejía sódica con disulfuro sódico. Aquí se forman, sin embargo, ambos monoisómeros, que se han de separar
25 entre sí mediante un costoso procedimiento de extracción con éter.

En la patente US 2 464 194 se describe un procedimiento para la reducción parcial de 2,4-dinitrofenol y 6-cloro-2,4-dinitrofenol con sulfuros de metal alcalino o bien polisulfuros,
30 en el que los fenoles se transforman primeramente en fenolatos

alcalinotérreos y se pueden separar como tales. Independientemente de los largos tiempos de reacción para la reducción resultan las diluciones muy altas exigidas en este procedimiento de gran desventaja económica.

5 Especialmente difícil resulta la reducción parcial de 2,4-dinitrofenoles según los procedimientos conocidos si no se emplea dinitrofenol puro como producto de partida, sino un producto residual impurificado con productos orgánicos secundarios. Las impurezas bloquean, en parte, la reducción parcial y suministran en grandes cantidades productos secundarios, que son muy difíciles de separar.

10 Se ha descubierto ahora que se pueden obtener aminonitrofenoles en forma industrialmente ventajosa por reducción parcial de los correspondientes polinitrofenoles si la reducción se realiza en solución acuosa con 1 a 8 moles de amoníaco por 1 mol de polinitrofenol en presencia de 2,5 a 6 moles de iones de sulfuro por mol de polinitrofenol en un margen de temperatura desde temperatura ambiente hasta 100°C.

15 Una forma preferente de la realización del procedimiento de la presente invención consiste en que la solución acuosa la proporción molar entre polinitrofenol y amoníaco asciende a 1 : 1 hasta 1 : 4, siendo especialmente favorable si por un mol de polinitrofenol se emplean 1,9 hasta 2,1 moles de amoníaco.

20 Además, para el procedimiento de la presente invención es ventajoso si para la reducción por mol de polinitrofenol se emplean 2,5 a 4 moles de iones de sulfuro. Especialmente ventajosos son aquí unos 3 a 3,2 moles de iones de sulfuro por mol de polinitrofenol.

25 Para la reducción de los polinitrofenoles ha demostrado

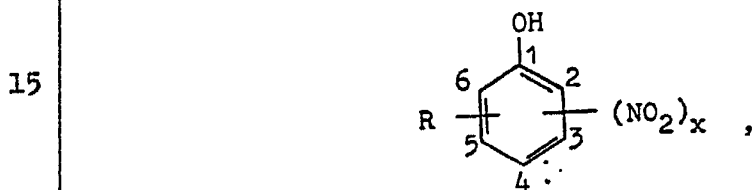
30

do ser ventajoso un margen de temperaturas entre 40 hasta 90°C, siendo especialmente favorable el margen desde 60 a 80°C.

5 En el procedimiento se pueden emplear los sulfuros, polisulfuros y/o hidrógenosulfuros de los elementos del primero y segundo grupo principal del sistema periódico, por ejemplo, los sulfuros, polisulfuros y/o hidrógenosulfuros de los elementos litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario.

10 Con preferencia se emplean en el procedimiento de la presente invención el sulfuro de sodio, potasio, calcio y/o amonio, así como el hidrógenosulfuro de sodio, potasio, calcio y/o amonio.

Como polinitrofenol se pueden emplear para el procedimiento de la presente invención los compuestos de fórmula



donde x significa los números 2 ó 3 y R significa hidrógeno, alquilo, halógeno, alcoxi, arilo o aralquilo o un resto ácido sulfónico o ácido carboxílico, que también se pueden presentar en forma de sus amidas o ésteres.

20 Como restos R entran, por ejemplo, en consideración los restos de hidrocarburo con hasta 12 átomos de carbono, por ejemplo, restos alquilo, tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc.butilo, n-pentilo, isopentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, n-octilo, iso-octilo,
25 así como ciclohexilo; los restos arilo, tales como fenilo, nafti

lo; los restos aralquilo, tales como bencilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo; los restos alcoxi, tales como metoxi o etoxi.

5 Tienen preferencia los compuestos de la fórmula de arriba, donde R significa hidrógeno, alquilo inferior con hasta 4 átomos de carbono, flúor, cloro, bromo o un resto ácido sulfónico o ácido carboxílico.

Los grupos nitro se encuentran, por ejemplo, en la posición 2,4 ó 2,5 ó 2,6 ó 3,5 ó 2,4,6.

10 Los sustituyentes R se encuentran, por lo general, en la posición 3 ó 4 ó 5 ó 6.

Como compuestos correspondientes a la fórmula son de mencionar, como ejemplo: 2,4-dinitrofenol; 2,5-dinitrofenol; 2,6-dinitrofenol; 2,4,6-trinitrofenol; 6-cloro-2,4-dinitrofenol; 15 4-cloro-2,6-dinitrofenol; ácido 2,4-dinitrofenol-6-sulfónico; ácido 2,4-dinitrofenol-5-sulfónico; 3,5-dinitro-2-hidroxitolueno; ácido 3,5-dinitro-2-hidroxibenzóico; ácido 3,5-dinitro-4-hidroxibenzóico.

20 En el procedimiento de la presente invención se emplean con especial preferencia el 2,4- y 2,6-dinitrofenol, así como los derivados del 2,4- y 2,6-dinitrofenol, especialmente aquéllos que están sustituidos por cloro o un grupo sulfo, por ejemplo, 4-cloro-2,6-dinitrofenol.

25 Además, en el procedimiento de la presente invención se pueden emplear para la reducción parcial polinitrofenoles impurificados, por ejemplo, 2,4-dinitrofenol impurificado, cuyas impurezas se componen esencialmente de otros derivados del fenol y de compuestos aromáticos condensados. Por ejemplo, se emplea un 2,4-dinitrofenol húmedo, que contiene hasta un 10 %

de las impurezas arriba mencionadas.

Según el procedimiento de la presente invención, transcurre la reducción en unas 1 a 10 horas a una temperatura de unos 20 a 100°C. Preferentemente se dosifica en forma continua en el transcurso de 1/2 a 3 horas, dentro del margen de temperaturas de 60 a 90°C, en una mezcla de reacción conteniendo amoníaco, agua y polinitrofenol, el sulfuro en forma de una solución acuosa. Es especialmente ventajoso dosificar a una temperatura de unos 80°C una solución acuosa de hidrógenosulfuro sódico. La elaboración se puede realizar de la manera siguiente:

Después de la reducción se precipita por enfriamiento al margen de temperatura de 0 a 60°C el monoaminonitrofenol en forma de una sal. Esta se separa por filtración, se disuelve en agua y ajustando el pH adecuado, por ejemplo, en la zona de 0 a 7, se precipita como derivado fenólico. Pero también mediante adición de una cantidad suficiente de ácido se puede disolver el monoaminonitrofenol como sal ácida, filtrar para la ulterior purificación y a continuación ajustar con lejía a un pH adecuado, por ejemplo, en la zona de 0 a 7, con lo que también se precipita el derivado fenólico. Una ulterior forma de la elaboración de la mezcla de reducción consiste en filtrar primeramente en caliente, aislar la sal del filtrado por enfriamiento y después procediendo según uno de los dos procedimientos arriba descritos.

La pureza de los productos, determinado polarográficamente, es superior a un 98 %.

El procedimiento de la presente invención se caracteriza, ante todo, porque los aminonitrofenoles se obtienen en altos rendimientos y elevadas purezas, manteniéndose los volúmenes de reacción reducidos y no siendo necesaria la adición de sustan-

cias tampón.

Los aminonitrofenoles obtenidos según el procedimiento de la presente invención son valiosos productos intermedios para la obtención de, por ejemplo, colorantes (operación básica de la química de los colorantes, Fierz-David u. Blangey, Viena 1952).

Las partes mencionadas en los ejemplos a continuación significan partes en peso, y los % son % en peso.

Ejemplo 1

La cantidad de 2,4-dinitrofenol impurificada correspondiente a 184 partes de 2,4-dinitrofenol se calienta con 150 partes de agua y 136 partes de solución acuosa al 25 % de amoníaco a 80°C. En la suspensión se dosifican a 80°C, en el transcurso de 2 horas, 487,5 partes de una solución acuosa al 35,4 % de hidrógenosulfuro sódico. A continuación se enfría la mezcla de reacción, en caso dado filtrada en caliente, a 20°C. Se precipita así la sal del 2-amino-4-nitrofenol en forma bien cristalina. Se aísla por filtración. La torta de filtración se introduce en una mezcla de 200 partes en agua y 218 partes de ácido clorhídrico al 30 %. La mezcla se calienta entonces a 50°C y se filtra. Del filtrado se precipita por ajuste de un pH entre 3 y 4 el 2-amino-4-nitrofenol. Después de secar se obtienen 114 - 118 partes, correspondientes a 74 hasta 76 % de la teoría, referido al producto de partida empleado, de 2-amino-4-nitrofenol con una pureza de > 99 %. Punto de fusión: 144 - 145°C.

Ejemplo 2

Se procede como descrito en el ejemplo 1, pero, sin embargo, en lugar de la solución de hidrógenosulfuro sódico se emplear 524 partes de una solución al 40 % de sulfuro amónico y se obtiene el producto descrito en el ejemplo 1 en igual rendimiento y en una pureza del 98 %. Punto de fusión: 144°C.

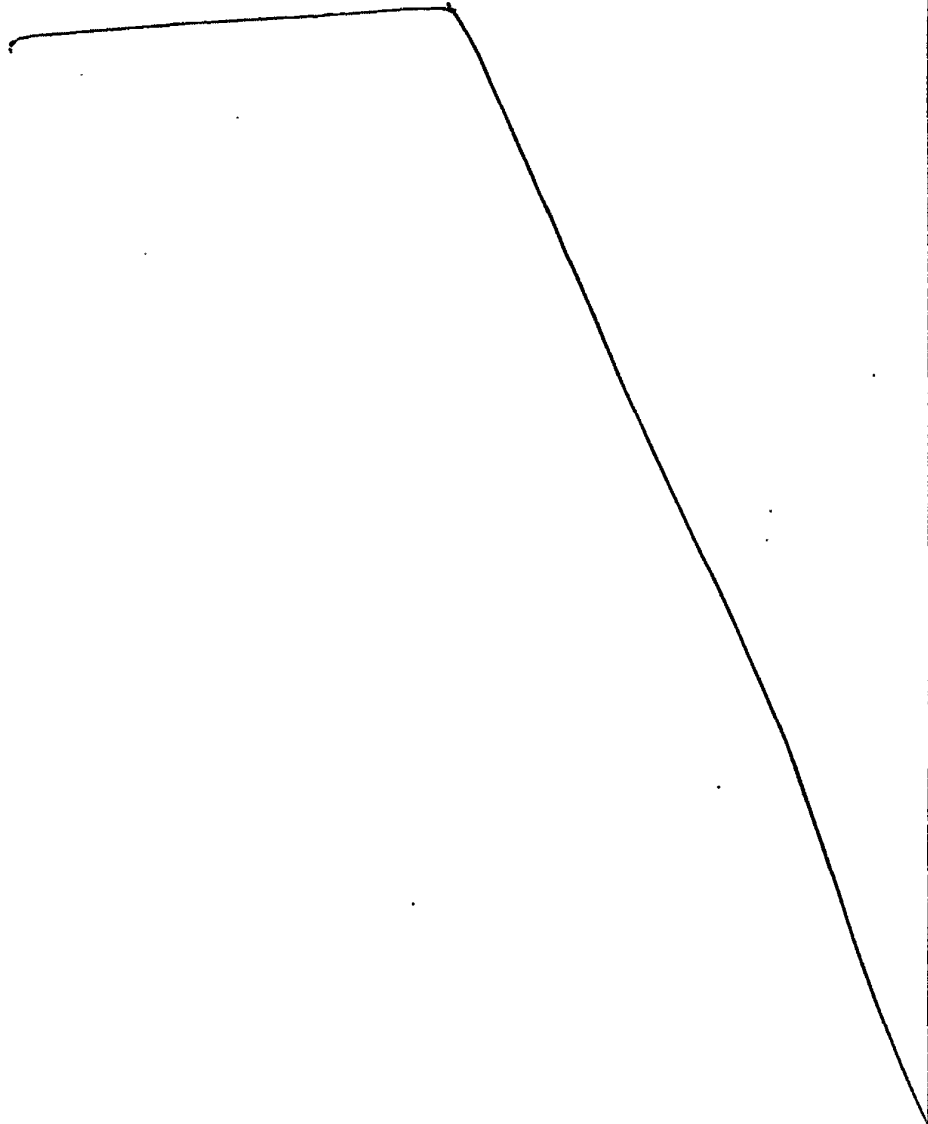
Ejemplo 3

218,5 partes de 2,4-dinitro-6-clorofenol se calientan con 500 partes de agua y 136 partes de una solución acuosa al 25 % de amoníaco a 80°C. En la suspensión se dosifican a 80°C, en el transcurso de 40 minutos, 487,5 partes de una solución acuosa al 35,4 % de hidrógenosulfuro sódico. Se agregan 15 partes de sal común y se enfría a temperatura ambiente. La sal bien cristalina precipitada se aísla. La torta de filtración se introduce en una mezcla de 260 partes de ácido clorhídrico al 30 % y 1000 partes de agua. Se calienta a 80°C y se filtra. Del filtrado se obtiene por ajuste de un pH de 3,5 el 2-amino-4-nitro-6-clorofenol. Después de secar se obtienen 135 - 140 partes, correspondientes a 71 hasta 74 % de la teoría, referido al producto de partida empleado, de 2-amino-4-nitro-6-clorofenol con una pureza > 99 %.

Ejemplo 4

Si se procede como descrito en el ejemplo 3, empleando, sin embargo, en lugar del 2,4-dinitro-6-clorofenol 218,5 partes de 4-cloro-2,6-dinitrofenol se obtiene el 4-cloro-6-nitro-2-aminofenol en un rendimiento del 73 a 76 % de la teoría, referido al producto de partida empleado, y con una pureza de > 98 %.

5 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.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de aminonitrofenoles por reducción parcial de polinitrofenoles, caracterizado porque la reducción se efectúa en solución acuosa con 1 a 8 moles de amoníaco por un mol de polinitrofenol en presencia de 2,5 a 6 moles de iones de sulfuro por mol de polinitrofenol en un margen de temperatura desde temperatura ambiente hasta 100°C.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por 1 mol de polinitrofenol se emplean 1 a 4 moles de amoníaco y 2,5 a 4 moles de iones de sulfuro.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque por 1 mol del polinitrofenol se emplean 1,9 a 2,1 moles de amoníaco y 3 a 3,2 moles de iones de sulfuro.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción se efectúa a una temperatura de 60 a 80°C en el transcurso de 1 a 10 horas mediante dosificación continua del sulfuro en forma de una solución acuosa.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la reacción se efectúa a 80°C en el transcurso de 2,5 horas.

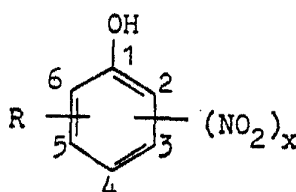
6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los iones sulfuro se emplean en forma de sus sales amónicas o como sales de los elementos del primer o segundo grupo principal del sistema periódico.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los iones sulfuro se emplean en forma de sus sales ácidas.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5,

caracterizado porque se emplea hidrógenosulfuro sódico.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque como compuestos polinitro se emplean compuestos de fórmula



donde x significa los números 2 ó 3 y R significa hidrógeno, alquilo, alcoxi, halógeno, arilo o aralquilo, o un resto ácido sulfónico o ácido carboxílico, que también se pueden presentar en forma de sus amidas o ésteres.

10 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque como polinitrofenoles se emplean compuestos de la fórmula de la reivindicación 9, donde R significa alquilo inferior, flúor, cloro, bromo o un resto de ácido carboxílico o sulfónico y x representa el número 2.

15 11.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se emplea el 2,4-dinitrofenol y/o 2,6-dinitrofenol y/o uno de sus derivados.

20 12.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque se emplea el 2,4- y/o 2,6-dinitrofenol sustituido por cloro o un grupo sulfo.

13.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque como polinitrofenol se emplea 2,4-dinitrofenol impurificado.

14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12,

caracterizado porque para la transformación del aminonitrofenolato en el aminonitrofenol la sal se disuelve en agua y se ajusta un pH de 0 a 7.

5 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la sal se disuelve como sal ácida y después de una filtración del filtrado se precipita el aminonitrofenol ajustando un pH de 0 a 7.

10 16.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la mezcla de reacción se filtra después de la reducción, del filtrado se aísla por enfriamiento el aminonitrofenolato y éste se transforma según las reivindicaciones 14 y 15 en el aminonitrofenol.

15 17.- Procedimiento para la obtención de aminonitrofenoles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 5 ABR. 1977
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

