



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

10 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 473527	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	20-9-78	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
835.087	21-9-77	ESTADOS UNIDOS

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

64 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA DISMINUIR LA CONCENTRACION DE AGENTES DE NITROSACION

71 SOLICITANTE (S)
ELI LILLY AND COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
307 East McCarty Street, INDIANAPOLIS, Indiana, Estados Unidos.

72 INVENTOR (ES)
WILLIAN NATHANIEL CANNON y RICHARD FRANK EIZEMBER, ambos de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

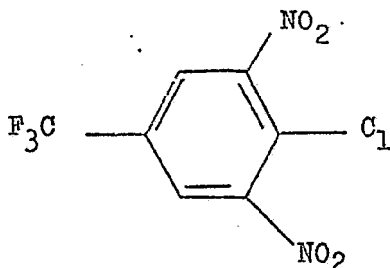
1

La presente invención está dirigida a un procedimiento para separar agentes de nitrosación de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benzeno.

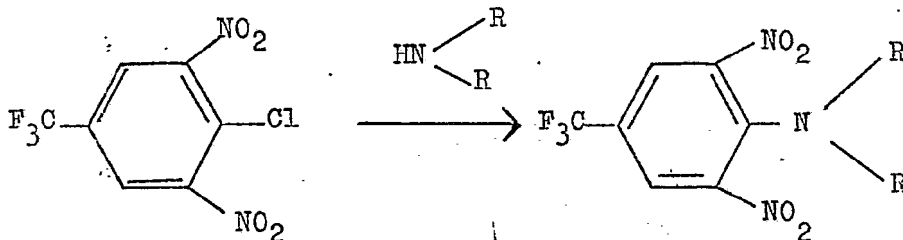
5

El compuesto 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benzeno:

10



15



20

para obtener las diversas dinitroanilinas.

25

Debido a la aparición de un nuevo dispositivo analítico conocido como analizador de energía térmica (AET), ahora es posible hacer análisis con respecto al grupo nitroso a concentraciones tan bajas como de 0,02 ppm - mucho menores que en las técnicas analíticas anteriores. El análisis de varias dinitroanilinas por medio del AET revela que algunas de las dinitroanilinas contienen cantidades muy pequeñas de nitrosamina. Se ha demostrado que algunos compuestos de bitrosamina son carcinógenos en animales. Por lo tanto, es deseable reducir al mínimo las concentraciones de nitrosami

30

1 na en las dinitroanilinas.

Una discusión general del mecanismo de nitrosación se encuentra en *Advanced Organic Chemistry; Reactions, Mechanisms and Structure*, March 484-487 McGraw Hill (1968) &  
5 Russ. Chem. Rev. 40 34-50 (Inglés) (1971). En *Advanced Inorganic Chemistry*, Cotton y colaboradores 254-260 Interscience Publishers (1962) se hace un análisis de los diferentes óxidos de nitrógeno y el papel potencial de algunos de ellos como agentes de nitrosación.

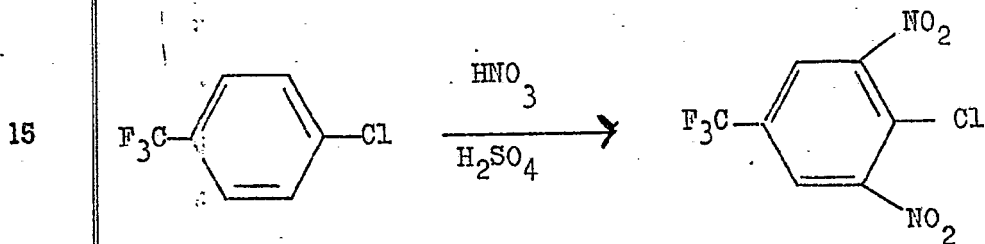
10 En la técnica anterior, numerosas referencias se refieren a la separación de los óxidos de nitrógeno de gases de desecho poniendo en contacto el gas de desecho con una solución acuosa de una base. Se han hecho experimentos para  
15 determinar la absorción máxima -- incluyendo estudios de la oxidación de la corriente de gas de desecho para obtener las relaciones de los óxidos de nitrógeno preferidas para lograr una absorción máxima. Ilustrativos de esta técnica anterior son Chem. Abst. 85 36735n (1977), 33 7053<sup>8</sup> (1939), 56 5795c (1962), 62 14210a (1965), 74 143782v (1971) y Nenryo Oyobi  
20 Nensho 42 745-55 (1975).

El presente procedimiento difiere y no es evidente en la técnica anterior. En lugar de a los gases de desecho, la presente invención se relaciona con la separación de  
25 agentes de nitrosación de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno, en una fase líquida. Además, el presente procedimiento incluye el tratamiento con un gas no reactivo, simultáneamente o después del tratamiento con una base.

La Patente de los Estados Unidos Nº 2.669.576 está dirigida a un procedimiento para purificar bis(2-nitroxi  
30 etil)nitramina haciendo pasar aire a través del compuesto en

1 un estado fundido, seguido por tratamiento del compuesto se-  
parado con un aceptor de amina aromática para los óxidos de  
nitrógeno. El presente procedimiento difiere en que no se em-  
plea amina aromática, y la ventilación es simultánea con o  
5 sigue al tratamiento con carbonato de sodio o potasio o con  
hidróxido de sodio o de potasio.

El presente procedimiento proporciona un método  
único para disminuir las concentraciones de nitrosamina en  
las dinitroanilinas. El compuesto precursor, el 1-cloro-2,6-  
10 dinitro-4-(trifluorometil)benceno, generalmente se prepara me-  
diante nitración del 1-cloro-4-(trifluorometil)benceno corres-  
pondiente:



Ahora se cree que el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)  
20 benceno, como se produce de esta manera, contiene como impu-  
rezas pequeñas cantidades de agentes de nitrosación, inclu-  
yendo sustancias que pueden reaccionar para formar las espe-  
cies de nitrosación reales. Se supone que los agentes de ni-  
trosación forman nitrosaminas al exponerse a la amina emplea-  
da en la etapa de aminación subsiguiente.

25 Al disminuir la concentración de agentes de ni-  
trosación en el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno,  
el presente procedimiento también reduce la concentración de  
nitrosamina en cualquier producto de dinitroanilina resul-  
30 tante.

1 Este procedimiento proporciona un procedimiento para disminuir la concentración de agentes de nitrosación en el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno, caracterizado por, en cualquier orden:

- 5 (1) poner en contacto 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno que contiene agentes de nitrosación con una solución acuosa de una base inorgánica a una temperatura de 50-100°C., y opcionalmente separar el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno tratado;
- 10 (2) burbujear un gas que no sea reactivo con el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno a través de una mezcla acuosa de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno, a una temperatura de 50-100°C., y opcionalmente, separar el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno tratado;
- 15 (3) y opcionalmente repetir las etapas (1) y/o (2) cualquier número de veces.
- 20

El presente procedimiento puede llevarse a cabo en varias formas. El tratamiento con la base puede ser simultáneo con el tratamiento con el gas. Alternativamente, el tratamiento con la base puede llevarse a cabo primero, seguido por el tratamiento con el gas, ya sea en agua o en una solución acuosa de una base adicional. Puede utilizarse una pluralidad de tratamientos con base, siempre y cuando siga al tratamiento con la base un tratamiento con gas.

25

En una modalidad preferida, la base es carbonato de sodio, el gas es aire y la ventilación se lleva a cabo si

30

1 multáneamente con el tratamiento con la base. En otra moda-  
lidad preferida un primer tratamiento con solamente una so-  
lución acuosa de carbonato de sodio es seguido por un segun-  
do tratamiento combinado tanto con una solución acuosa de  
5 carbonato de sodio como con ventilación.

En el presente procedimiento, el 1-cloro-2,6-di-  
nitro-4-(trifluormetil)benceno que contiene agentes de nitro-  
sación se trata en fase líquida. El compuesto, cuando está  
puro, funde a una temperatura de aproximadamente 52°C. Gene-  
ralmente son adecuadas temperaturas de tratamiento de 50-  
10 100°C. Las temperaturas preferidas son de 60-70°C.

La cantidad de base que se emplea no es crítica,  
siempre y cuando la cantidad sea efectiva para disminuir la  
concentración de agentes de nitrosación. En general, debe  
15 utilizarse suficiente base para proporcionar un pH final de  
8 a 11. Cuando se realizan tratamientos secuenciales, es ne-  
cesaria menor cantidad de base en el tratamiento con venti-  
lación, o el tratamiento con ventilación puede realizarse  
solamente en agua; pero el pH final debe estar en la misma  
20 escala de 8 a 11. La base inorgánica que se utiliza puede  
ser carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidróxido de  
sodio o hidróxido de potasio.

El gas que va a emplearse no es crítico, siem-  
pre que no sea reactivo con el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(tri-  
25 fluormetil)benceno. Se han empleado con resultados satisfac-  
torios aire, nitrógeno y dióxido de carbono. El régimen de  
introducción tampoco es crítico, siempre que la cantidad to-  
tal de gas que se proporcione sea efectiva para disminuir la  
concentración de los agentes de nitrosación. En una escala  
30 de laboratorio, la ventilación a un régimen de 450 ml./minu-

1 to por 100 gramos de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)-  
benceno, durante un período de tratamiento de 30 minutos, ha  
proporcionado buena reducción de los agentes de nitrosación.  
En una escala mayor, la ventilación a un régimen de 16 a  
5 25 ml./minuto por 100 gramos de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(tri-  
fluormetil)benceno, durante un período de tratamiento de 30  
minutos a 6 horas, ha proporcionado buena reducción de los  
agentes de nitrosación. Se nota que un volumen mayor de gas  
puede requerirse para un solo tratamiento sin separación.

10 El avance del presente procedimiento dependerá  
de un número de factores, incluyendo la concentración origi-  
nal de agentes de nitrosación en el 1-cloro-2,6-dinitro-4-  
(trifluormetil)benceno, de si se lleva a cabo un tratamiento  
o mas, de la cantidad(es) de base que se utilice(n), del vo-  
lumen de gas que se utilice y de otros factores. Aunque no  
15 hay técnica conveniente para analizar los agentes de nitro-  
sación en el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno,  
el compuesto puede aminarse fácilmente a una de las dinitro  
anilinas, la cual luego puede analizarse con respecto al con-  
tenido de nitrosamina por medio de los procedimientos ordi-  
narios. En general, son adecuados tiempos de tratamiento de  
20 30 minutos a 2 horas. La concentración de nitrosamina en los  
productos de dinitroanilina finales generalmente disminuyen  
a menos de 20 ppm por medio del presente procedimiento (en  
25 comparación con concentraciones en la escala general de 100  
a 300 ppm con el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)bence-  
no no tratado).

30 Las condiciones preferidas hasta la fecha han va-  
riado con la escala de reacción. En una escala de laborato-  
rio, los Ejemplos 2 y 3 siguientes representan el mejor méto-

1 do. En una escala mayor, el mejor procedimiento es represen-  
tado por el Ejemplo 7, siguiente; sin embargo, un segundo  
tiempo de tratamiento más corto de solamente una hora es espe-  
cialmente satisfactorio en términos de disminución de los  
5 agentes de nitrosación, a la vez que acorta los tiempos de  
tratamiento totales.

En todas las modalidades, se ha encontrado pre-  
ferible que el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno  
sea bien separado de la porción acuosa de la mezcla de tra-  
tamiento antes de la aminación.  
10

En los ejemplos siguientes, los análisis con res-  
pecto a la nitrosamina se llevan a cabo por medio de los pro-  
cedimientos ordinarios (Cromatografía de Gases-Detección por  
Ionización de Llama ("CG-FID"), Cromatografía de Gases-Espec-  
troscopia de Masas ("CG-EM") o Cromatografía de Gases-Análi-  
sis de Energía Térmica ("CG-AET")).  
15

EJEMPLO 1: TRATAMIENTO SIMULTANEO, INDIVIDUAL

Se mezcla carbonato de sodio (6,25 gramos) con  
agua (20 ml.) y se agrega 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorme-  
til)benceno (28,9 gramos) a una temperatura de aproximadamen-  
te 70°C. La mezcla se agita vigorosamente a una temperatura  
de aproximadamente 70°C. y se rocía con aire, durante una  
hora.  
20

El 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno  
se amina, sin separación, con di-n-propilamina. Se encuentra  
que una muestra del producto de N,N-di-n-propil-2,6-dinitro-  
4-(trifluormetil)anilina contiene 8 ppm de N-nitroso-N,N-di-  
n-propilamina.  
25

EJEMPLOS 2 y 3: TRATAMIENTO SIMULTANEO, INDIVIDUAL

Una muestra de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorme-  
til)benceno  
30

1        til)benceno (34,7 gramos) se calienta a una temperatura de  
aproximadamente 70°C. y se añade a una solución de carbona-  
to de sodio (7,4 gramos) en agua (24 ml.). La mezcla se ca-  
lienta a temperatura de 70°C., y se burbujea aire a su tra-  
5        vés durante una hora.

El 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno  
se amina, sin separación, con di-n-propilamina. Se encuentra  
que el producto de N,N-di-n-propil-2,6-dinitro-4-(trifluor-  
metil)anilina contiene 3 ppm de N-nitroso-N,N-di-n-propila-  
10        mina (en comparación con 492 ppm en un control preparado a  
partir de una muestra de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluor-  
metil)benceno mantenido a temperatura de aproximadamente 70°C.  
durante media hora, como único tratamiento).

En otro tratamiento realizado de acuerdo con los  
15        mismos procedimientos, excepto que el 1-cloro-2,6-dinitro-4-  
(trifluormetil)benceno se aísla antes de la aminación, se  
encuentra que el producto de N,N-di-n-propil-2,6-dinitro-4-  
(trifluormetil)anilina resultante contiene 1 ppm de N-nitro-  
so-N,N-di-n-propil-amina.

20        EJEMPLOS 4 a 6: TRATAMIENTO SIMULTANEO, INDIVIDUAL, VARIANDO  
LA IDENTIDAD DEL GAS

Se realizan una serie de tres experimentos uti-  
lizando, como gas, aire, N<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub>.

25        Se suspende carbonato de sodio (7,4 gramos) en  
agua (24 ml.) y se agrega 1-cloro-2,6-dinitro-4-trifluorme-  
til)benceno (35 gramos) a una temperatura de aproximadamente  
70°C. La mezcla se mantiene a aproximadamente 70°C., y el  
gas respectivo se burbujea a su través durante 2 horas.

30        Cada lote tratado de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(tri-  
fluormetil)benceno se amina, sin separación, con di-n-propi-

1 lamina. El producto de N,N-di-n-propil-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina resultante se analiza con respecto a la N-nitroso-N,N-di-n-propilamina. Los resultados son los siguientes:

5	<u>Gas empleado en el Tratamiento</u>	<u>Concentración de N-nitroso-N,N-di-n-propilamina</u>
	aire	3-15 <sup>M</sup> ppm
	N <sub>2</sub>	" " "
	CO <sub>2</sub>	9 "

10 <sup>N</sup>En cada caso, el pico solapaba parcialmente con otro pico, y la concentración no pudo leerse con el grado de precisión usual.

EJEMPLO 7: DOS TRATAMIENTOS, VENTILACION EN EL SEGUNDO TRATAMIENTO

15 Se añade carbonato de sodio (500 kg.) a agua (4000 litros) y se calienta a una temperatura de 65°C.; y la solución se agita a aproximadamente 65°C., durante 30 minutos. Se agrega un total de 5790 kg. de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno a una temperatura de aproximadamente 20 70°C. Con agitación, la mezcla se ajusta a una temperatura de 65-70°C.; la agitación se continua durante 30 minutos. La mezcla luego se deja separar 45 minutos, a temperatura de 68-70°C., en dos fases.

25 Por separado, se disuelven 100 kg. de carbonato de sodio en 4000 litros de agua y la solución se calienta a una temperatura de 60°C. La capa de producto del primer procedimiento se añade, y la mezcla se agita a temperatura de 60-70°C., y se ventila a 1472 litros por segundo, durante 2 horas. Luego se separa el 1-cloro-2,6-dinitro-4-trifluormetil)benceno. 30

1                    Varias porciones del 1-cloro-2,6-dinitro-4-(tri  
fluormetil)benceno (tratado como se describe anteriormente)  
se aminan con N-n-butil-N-etilamina, para producir la N-n-bu  
5                    til-N-etil-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina, o con N-  
etil-N-metalilamina, para producir la N-etil-N-metalil-2,6-  
dinitro-4-(trifluormetil)anilina. Cada producto se analiza  
para determinar el contenido de nitrosamina. Se encuentra  
que la N-n-butil-N-etil-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anili  
10                    na contiene 7 ó 20 ppm de N-nitroso-N-n-butil-N-etilamina  
(dos laboratorios analíticos diferentes) y la N-etil-N-meta  
lil-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina se encuentra que  
contiene 16 ppm de N-nitroso-N-etil-N-metalilamina.

EJEMPLO 8: CUATRO TRATAMIENTOS, VENTILACION EN EL TERCER  
TRATAMIENTO

15                    Se agrega carbonato de sodio (60 gramos) con agi  
tación, a agua (475 ml.) y la solución se calienta a una tem  
peratura de 70°C. Una porción de 1046 gramos de un lote de  
1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno que ha sido pre  
20                    viamente tratado con una solución acuosa de carbonato de so  
dio a una temperatura de aproximadamente 70°C., durante 30  
minutos, se agrega a una temperatura de aproximadamente 70°C.,  
y la mezcla se agita a aproximadamente 70°C., durante 30 mi  
nutos. Luego se separa el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorme  
25                    til)benceno.

                    Se agrega carbonato de sodio (12 gramos) con  
agitación a agua (475 ml.) y la solución se calienta a tempe  
ratura de 70°C. Se agrega el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluor  
30                    metil)benceno del procedimiento anterior y la mezcla se ven  
tila a una temperatura de 70°C., durante 2 horas. Se separa  
el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno.

1

Se agrega carbonato de sodio (12 gramos) con agitación, a agua (475 ml.) y la mezcla se calienta a temperatura de 70°C. Se agrega el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno del procedimiento anterior y la mezcla se agita a una temperatura de aproximadamente 70°C, durante 30 minutos. Luego se separa el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno.

5

10

Cada una de las dos muestras del 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno tratado se hace reaccionar con di-n-propilamina, rindiendo la N,N-di-n-propil-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)anilina. Cada producto se analiza con respecto a la N-nitroso-N,N-di-n-propilamina por cada uno de los tres diferentes laboratorios analíticos (dos veces, en el método de CG-AET). Los resultados son los siguientes:

15

	<u>CG-FID</u>	<u>CG-FID</u>	<u>CG-AET</u>
Muestra 1	12 ppm	5 ppm	5 y 7 ppm
Muestra 2	11 "	4,0 "	6 y 10 "

20

EJEMPLOS 9 a 12: DOS TRATAMIENTOS, VENTILACION EN EL SEGUNDO, VARIANDO LA CANTIDAD DE CARBONATO DE SODIO

Se realiza una serie de cuatro reacciones, variando la cantidad de carbonato de sodio en cada uno de los dos tratamientos.

25

En el primer tratamiento, se utilizan tres procedimientos.

30

(A) Se calienta agua (300 ml.) a una temperatura de 70°C., y se agregan 483 gramos de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno a una temperatura de aproximadamente 70°C.

1

La mezcla se agita vigorosamente a una temperatura de 70°C., durante 30 minutos y se separa el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno.

5

(B) Lo mismo que en (A) excepto que se utilizan solamente 150 ml. de agua y 242 gramos de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno y que se agrega carbonato de sodio (4,16 gramos).

10

(C) Lo mismo que en (B) excepto que la cantidad de carbonato de sodio es 20,81 gramos.

15

Posteriormente cada muestra se trata una segunda vez en los siguientes procedimientos. A una temperatura de 70°C., se calienta agua (150 ml.) (una solución acuosa de carbonato de sodio en 150 ml. de agua, en el caso de los tratamientos que emplean carbonato de sodio) y se agrega 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno (209 gramos), a una temperatura de aproximadamente 70°C. La mezcla se ventila, con agitación vigorosa, durante 2 horas a una temperatura de aproximadamente 70°C. Se separa el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno.

20

25

Se aminan muestras del 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno con di-n-propilamina y el producto de N,N-di-n-propil-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)anilina final se analiza con respecto a la N-nitroso-N,N-di-n-propilamina. Los resultados son los siguientes:

30



	<u>Primer Tratamiento</u>	<u>Segundo Tratamiento</u>	<u>Concentración de N-nitroso-N,N-di-n-propilamina</u>
1	sin carbonato	sin carbonato	244 ppm
	sin carbonato	4,16 gramos de carbonato de sodio	146 "
5	4,16 gramos de carbonato de sodio	4,16 gramos de carbonato de sodio	29 "
	20,81 gramos de carbonato de sodio	4,16 gramos de carbonato de sodio	4 "

10 EJEMPLOS 13-14: DOS TRATAMIENTOS, VENTILACION EN EL SEGUNDO, VARIANDO LA CANTIDAD DE 1-CLORO-2,6-DINITRO-4-(TRIFLUORMETIL)BENCENO

15 Se llevan a cabo dos experimentos para determinar el efecto de variar la relación de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno con respecto al carbonato de sodio.

Cada experimento se lleva a cabo de la siguiente manera.

20 Se disuelve carbonato de sodio (12,0 gramos) en 95 ml. de agua y se calienta a una temperatura de 70°C., con agitación. Se agrega la cantidad especificada de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno, a una temperatura de aproximadamente 70°C., y la mezcla se agita vigorosamente a una temperatura de aproximadamente 70°C., durante 30 minutos. Luego se separa el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)ben

25 ceno.

30 Se disuelve carbonato de sodio (2,4 gramos) en 95 ml. de agua y se calienta a una temperatura de 70°C., con agitación. Se agrega una cantidad especificada del 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno del primer procedimiento, a una temperatura de aproximadamente 70°C., y la mezcla

1

se ventila con agitación a una temperatura de aproximadamente 70°C., durante una hora. Luego se separa el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno.

5

El producto de cada procedimiento se amina con di-n-propilamina, rindiendo la N,N-di-n-propil-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)anilina, la cual se analiza con respecto a la N-nitroso-N,N-di-n-propilamina. Los resultados son los siguientes:

10

<u>Cantidad de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno empleada en cada uno de los dos tratamientos</u>	<u>Concentración de N-nitroso-N,N-di-n-propilamina</u>
138 gramos	1 ppm
209 gramos	4 ppm

15

EJEMPLOS 15 a 17: DOS TRATAMIENTOS, VENTILACION EN EL SEGUNDO, DETERMINACIONES DEL PH

Se lleva a cabo una serie de tres experimentos, variando la cantidad de carbonato de sodio en el primer tratamiento y haciéndose determinaciones del pH en las capas acuosas al final de cada tratamiento.

20

En cada experimento, se agregan 175 gramos de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno, a una temperatura de aproximadamente 70°C., a una solución de carbonato de sodio en 121 ml de agua. La mezcla se mantiene a una temperatura de 70°C., durante 30 minutos, luego se deja que se separe en capas y se toma el pH de la capa acuosa. En el segundo tratamiento, se agrega el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno del primer tratamiento, a una temperatura de aproximadamente 70°C., a una solución de 3 gramos de carbonato de sodio en 121 ml. de agua. La mezcla se mantiene a una temperatura de aproximadamente 70°C., durante una hora con

25

30

1 ventilación, luego se deja que se separe en capas y se toma el pH de la capa acuosa.

5 Cada lote de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno se amina con di-n-propilamina y la N,N-di-n-propil-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina resultante se analiza con respecto a la N-nitroso-N,N-di-n-propilamina. Los resultados son los siguientes:

10

Cantidad de Carbonato de Sodio en el primer tratamiento	pH de la capa acuosa despues del:		Concentración de N-nitroso-N,N-di-n-propilamina
	Primer Tratamiento	Segundo Tratamiento	
15,1 gramos	8,7	11	2 ppm
9,1 gramos	8	11	3 ppm
9,1 gramos	8	11	2 ppm

15 EJEMPLOS 18 a 20: DOS TRATAMIENTOS, VENTILACION EN EL SEGUNDO, VARIANDO LA IDENTIDAD DE LA BASE

Se lleva a cabo una serie de cuatro experimentos, variando la base.

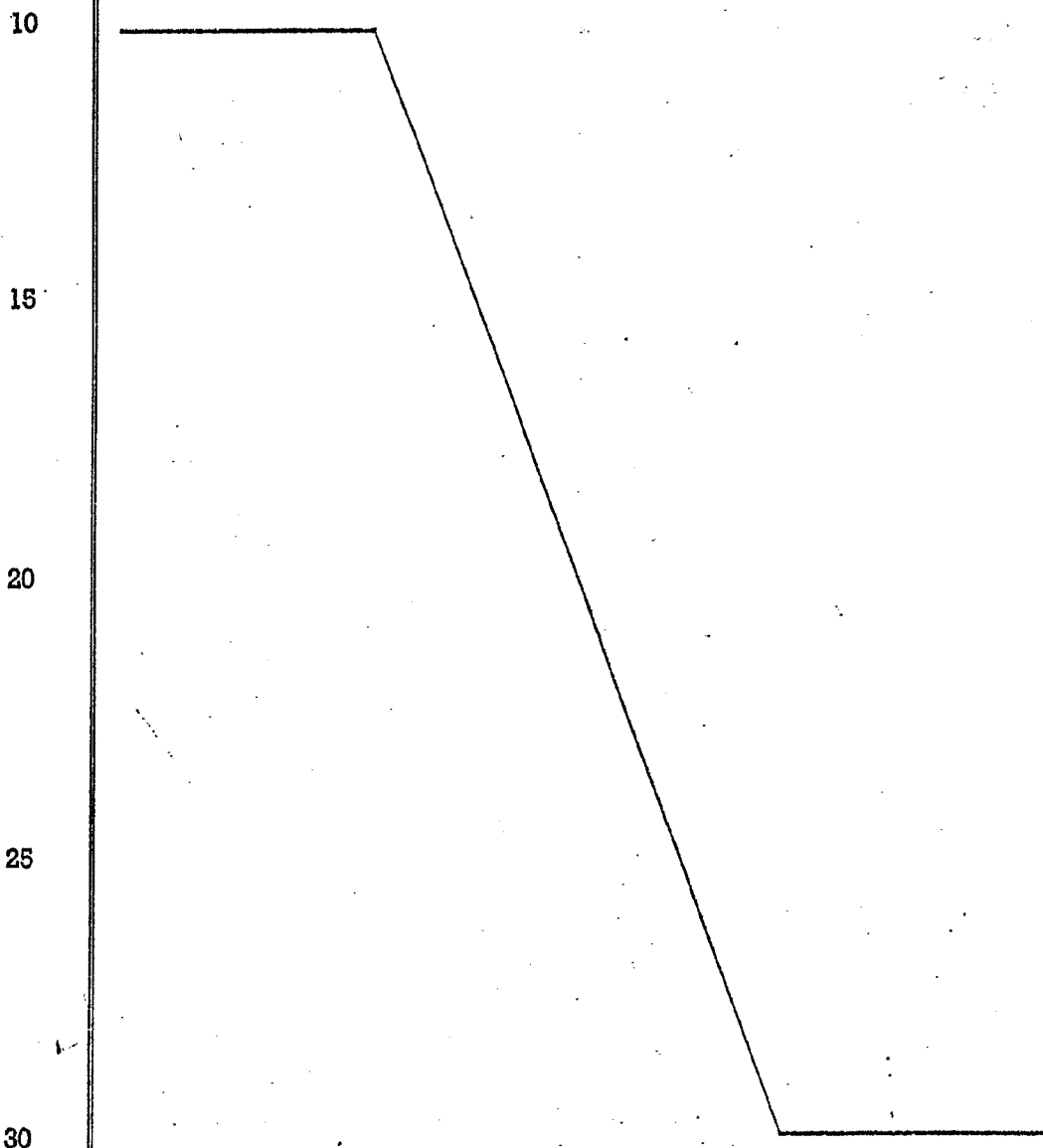
20 Cada experimento se lleva a cabo de acuerdo con los siguientes procedimientos. Se calienta a una temperatura de 65-70°C. agua (400 ml.) o una solución de una base seleccionada en 400 ml. de agua. Se agrega 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno (579 gramos), a una temperatura de aproximadamente 70°C., y la mezcla se agita durante 30 minutos a una temperatura de 65-70°C. La mezcla se deja que se separe en capas, y el pH de la capa acuosa se determina.

25 Se calienta a una temperatura de 65-70°C. una solución de la misma base en agua (400 ml.). Se agrega el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno del primer tratamiento, a una temperatura de aproximadamente 70°C., y la

30

1 mezcla se agita durante una hora a una temperatura de 65-70°  
C., mientras se rocía aire a través de la mezcla. La mezcla  
se deja que se separe en capas y se determina el pH de la  
capa acuosa.

5 Se amina una porción del 1-cloro-2,6-dinitro-4-  
(trifluormetil)benceno de cada uno de los tratamientos con  
di-n-propilamina y la N,N-di-n-propil-2,6-dinitro-4-(trifluor  
metil)anilina resultante se analiza con respecto a la N-nitro  
so-N,N-di-n-propilamina. Los resultados son los siguientes:



Base	Cantidad de Base		Concentración de H-nitroso- N,N-di-n-propilamina	pH de la capa acuosa al final del:	
	Primer Tratamiento	Segundo Tratamiento		Primer Tratamiento	Segundo Tratamiento
-(control)	---	---	75,8 ppm	---	---
Carbonato de sodio	50 g.	10 g.	3,1 ppm	9,7	10,8
Carbonato de potasio	65,3 g.	12,9 g.	2,9 ppm	9,7	10,6
Hidróxido de sodio	18,9 g.	3,8 g.	1,4 ppm	11,9	11,2

1

5

10

15

20

25

50

1	Base	Cantidad de Base		Concentración de I N,N-di-n-propilam
		Primer Tratamiento	Segundo Tratamiento	
	-(control)	---	---	75,8 ppm
5	Carbonato de sodio	50 g.	10 g.	3,1 ppm
	Carbonato de potasio	65,3 g.	12,9 g.	2,9 ppm
	Hidróxido de sodio	18,9 g.	3,8 g.	1,4 ppm
10				
15				
20				
25				
30				

<u>Ad de Base</u>	<u>Segundo Tratamiento</u>	<u>Concentración de N-nitroso-N,N-di-n-propilamina</u>	<u>pH de la capa acuosa al final del:</u>	
			<u>Primer Tratamiento</u>	<u>Segundo Tratamiento</u>
---		75,8 ppm	---	---
10 g.	.....	3,1 ppm	9,7	10,8
12,9 g.	.....	2,9 ppm	9,7	10,6
3,8 g.	.....	1,4 ppm	11,9	11,2

-----

1 EJEMPLOS 21-22: DOS TRATAMIENTOS, VENTILACION EN EL SE-  
GUNDO, EFECTO DEL CARBONATO DE SODIO EN  
EL SEGUNDO

5 Se realizan dos experimentos en los cuales se va  
ría solamente la etapa del segundo tratamiento -- en el pri-  
mer experimento, realizado por triplicado, el segundo trata-  
miento incluye carbonato de sodio; en el segundo experimen-  
to, también realizado por triplicado, el segundo tratamiento  
se lleva a cabo sin que esté presente carbonato de sodio.

10 Se disuelve carbonato de sodio (15,1 gramos) en  
agua (121 ml.) y la solución se calienta a una temperatura  
de 70°C., con agitación. Se agrega 1-cloro-2,6-dinitro-4-  
(trifluormetil)benceno (175 gramos) a una temperatura de apro-  
ximadamente 70°C., y la mezcla se mantiene a una temperatura  
15 de 70°C., con agitación, durante 30 minutos. Luego se separa  
el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno.

20 Una solución de carbonato de sodio (3 gramos) en  
agua (121 ml.) (en el primer experimento) o agua solamente  
(121 ml.) (en el segundo experimento) se calienta a una tem-  
peratura de 70°C. Se agrega el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(tri-  
fluormetil)benceno del procedimiento anterior y la mezcla se  
mantiene a una temperatura de 70°C., con ventilación, duran-  
te una hora. Luego se separa el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(tri-  
fluormetil)benceno.

25 Cada uno de los dos lotes tratados de 1-cloro-  
2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno subsiguientemente se  
amina con di-n-propilamina y el producto de N,N-di-n-propil-  
2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina se analiza con respecto  
a la N-nitroso-N,N-di-n-propilamina. Los resultados son los  
30 siguientes:

1

Segundo Tratamiento

Concentración de N-nitroso-N,N-di-n-propilamina

con carbonato de sodio agregado	2 ppm, <0,5 ppm, 2 ppm
sin carbonato de sodio	6 " 1 " <0,5 ppm

5

EJEMPLOS 23-25: TRATAMIENTO SIMULTANEO, INDIVIDUAL, VS. DOS TRATAMIENTOS CON VENTILACION EN EL SEGUNDO

10

Se realiza una serie de experimentos para comparar un tratamiento simultáneo, individual, con dos tratamientos, con carbonato de sodio en ambos pero con ventilación solamente en el segundo tratamiento. Los experimentos se realizan por triplicado.

15

Se llevan a cabo los experimentos de dos tratamientos esencialmente de la siguiente manera. Se agrega 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno (175 gramos) a una temperatura de aproximadamente 70°C., a una solución de carbonato de sodio (15,1 gramos) en agua (121 ml.) a una temperatura de 70°C. La mezcla se mantiene a 70°C., durante treinta minutos y luego se separa el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno y se agrega a otra solución de carbonato de sodio (3 gramos) en agua (121 ml.) a una temperatura de aproximadamente 70°C. Esta segunda mezcla se mantiene a 70°C., con ventilación durante una hora, luego se deja que se separe.

20

25

Los experimentos de un solo tratamiento se llevan a cabo esencialmente de la siguiente manera. Se agrega 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno (175 gramos), a una temperatura de aproximadamente 70°C., a una solución de carbonato de sodio (15,1 gramos) en agua (121 ml.) a temperatura de 70°C. La mezcla se mantiene a 70°C., con ventila

30

1 lación, durante una hora, y luego se separa el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno.

5 Cada lote de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno se amina con di-n-propilamina y el producto de N,N-di-n-propil-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)anilina se analiza con respecto a la N-nitroso-N,N-di-n-propilamina. Los resultados son los siguientes:

	<u>Tratamiento</u>	<u>Concentración de N-nitroso-N,N-di-n-propilamina</u>
10	--(control, sin tratamiento)	120 ppm
	un solo tratamiento	5 ppm
		1 ppm
		2 ppm
	Dos tratamientos	1 ppm
15		1 ppm
		< 0,5 ppm

EJEMPLOS 26 a 30: TRATAMIENTO SIMULTANEO, INDIVIDUAL, EFECTO DEL REGIMEN DE FLUJO DE AIRE

20 Se lleva a cabo una serie de cinco experimentos para determinar el efecto del régimen de flujo del gas, que es aire.

25 Cada experimento se realiza como sigue. Una muestra de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno (34,7 gramos) se calienta a una temperatura de aproximadamente 70°C., y se agrega a una suspensión de carbonato de sodio (7,4 gramos) en agua (24 ml.). La mezcla se calienta a una temperatura de 70°C., y se burbujea a su través aire, a diversos regímenes en cuatro de los experimentos. El quinto experimento se realiza sin nada de aire, para que sirva como

30

1 control. El tiempo de tratamiento es de 30 minutos.

5 Sin separación (excepto en uno de los experimentos), el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno tratado se amina con di-n-propilamina. Los productos de N,N-di-n-propil-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)anilina se analizan con respecto a la N-nitroso-N,N-di-n-propilamina. Los resultados son los siguientes:

<u>Tratamiento</u>	<u>Concentración de N-nitroso N,N-di-n-propilamina</u>
10 sin ventilación (control)	21 ppm
ventilación, aminación sin separación:	
450 ml./min.	5,8 ppm
300 ml./min.	7,7 ppm
15 ventilación, aminación sin separación:	
170 ml./min.	11,7 ppm
ventilación a 450 ml./min., aminación despues de la separación	1,4 ppm

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

REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento para disminuir la concentración de agentes de nitrosación en el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno, caracterizado por, en cualquier orden:

30 (1) hacer reaccionar los agentes de nitrosación contenidos en el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluormetil)benceno con una solución acuosa de una base inorgánica a una temperatura de 50-100°C., y opcionalmente separar el 1-

1

cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno tratado;

5

(2) burbujear un gas que no sea reactivo con el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno a través de una mezcla acuosa del 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno, a una temperatura de 50-100°C., y opcionalmente, separar el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno tratado;

10

(3) y opcionalmente repetir las etapas (1) y/o (2) cualquier número de veces.

15

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el gas que no es reactivo con el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno es aire, nitrógeno o dióxido de carbono.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, donde el gas que no es reactivo con el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno es aire.

20

4. Un procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la base inorgánica soluble en agua está seleccionada del grupo formado por:

25

- (a) carbonato de sodio,
- (b) carbonato de potasio,
- (c) hidróxido de sodio, o
- (d) hidróxido de potasio.

30

5. Un procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la base inorgánica soluble en agua es carbonato de sodio.

6. Un procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la temperatura es de 60 a 70°C.

1                   7. Un procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la mezcla acuosa de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno incluye una base inorgánica soluble en agua.

5                   8. Un procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la mezcla acuosa de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno incluye una base inorgánica soluble en agua, que está seleccionada del grupo formado por:

- 10                   (a) carbonato de sodio,  
                     (b) carbonato de potasio ,  
                     (c) hidróxido de sodio,  
                     (d) hidróxido de potasio.

15                   9. Un procedimiento según cualesquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la mezcla acuosa de 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno incluye una base inorgánica soluble en agua que es carbonato de sodio.

20                   10. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la etapa (1) se realiza en primer lugar y donde la base acuosa está seleccionada entre el grupo formado por:

- (a) carbonato de sodio,  
                     (b) carbonato de potasio,  
                     (c) hidróxido de sodio, o  
                     (d) hidróxido de potasio,

25                   y se separa el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno a continuación se realiza la etapa (2) donde la mezcla acuosa consta de (A) el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil)benceno tratado en la etapa anterior y (B) una solución acuosa de una base inorgánica seleccionada entre el grupo formado por:

30

1

- (a) carbonato de sodio,
- (b) carbonato de potasio,
- (c) hidróxido de sodio, o
- (d) hidróxido de potasio, y

5

separar el 1-cloro-2,6-dinitro-4-(trifluorometil) benceno, con una concentración reducida de agentes de nitrosación.

11.- Un procedimiento según la reivindicación 10, donde:

10

La base inorgánica soluble en agua de cada tratamiento se realiza a una temperatura de 60 a 70°C., y el gas es aire.

15

12.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por: UN PROCEDIMIENTO PARA DISMINUIR LA CONCENTRACION DE AGENTES DE NITROSACION.

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva, que consta de veinticinco páginas mecanografiadas.

25

Madrid, 20 Septiembre 1.978

BERNARDO UNGRIA

P.P.

30

