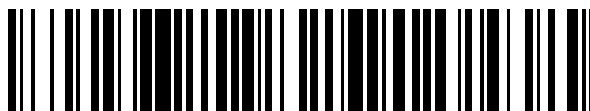


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 001**

51 Int. Cl.:  
**C07C 205/45** (2006.01)  
**C07C 205/56** (2006.01)  
**C07C 211/60** (2006.01)  
**C07C 209/22** (2006.01)  
**C07C 209/36** (2006.01)  
**C07C 263/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03011471 .4**  
96 Fecha de presentación: **21.05.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1369412**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2003**

54 Título: **PROCESO PARA LA PREPARACIÓN DE 5-NITRO-3,4-DIHI-DRO-1(2H)-NAFTALENONA, 1,5-NAFTALENDIAMINA Y 1,5-NAFTALENDIISOCIANATO.**

30 Prioridad:  
**03.06.2002 DE 10224463**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**24.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**24.11.2011**

73 Titular/es:  
**BAYER MATERIALSCIENCE AG  
51368 LEVERKUSEN, DE**

72 Inventor/es:  
**Zechlin, Joachim, Dr.;**  
**Verkerk, Kai, Dr.;**  
**Wastian, Dietmar;**  
**Joschek, Katrin, Dr.;**  
**Loddenkemper, Tim;**  
**Pinke, Wilfried;**  
**Schelhaas, Michael, Dr. y**  
**Ronge, Georg, Dr.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 369 001 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de 5-nitro-3,4-dihidro-1(2h)-naftalenona, 1,5-naftalendiamina y 1,5-naftalendiisocianato

5 La invención se refiere a un procedimiento para preparar 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona por hidrólisis de 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo y por reacción del ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico producido.

El documento DE-A-397 150 divulga la preparación de 5-nitro-3,4-dihidro-1(24)-naftalenona por oxidación de 1-nitronaftaleno.

10 La 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona es un intermediario para la preparación de 1,5-naftalindiamina, que se puede obtener por aminación, aromatización y posterior hidrogenación de 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona. La 1,5-naftalindiamina se puede seguir haciendo reaccionar por fosgenación para dar 1,5-naftalendiisocianato.

15 Distintos procedimientos para la preparación de 1,5-naftalendiamina ya se conocen de la literatura. En general, la obtención de la 1,5-naftalendiamina parte de la naftalina que se sustituye de modo apropiado. De esta manera, en el documento JP-A2-07 278 066, se describe la síntesis de 1,5-naftalendiamina a través de un intercambio de amina-bromo en 1,5-bromoaminonaftalina. El educto necesario se genera en este procedimiento por bromación de 1-nitronaftalina.

En los documentos JP-A2-04 154 745, JP-A2-56 059 738 y DE-A1-2 523 351, se describe la síntesis de 1,5-naftalendiamina en combinación con 1,8-naftalendiamina por reducción de una mezcla de 1,5- y 1,8-dinitronaftalina. En el documento DE-C1-3 840 618, se describe la síntesis de 1,5-naftalendiamina por hidrólisis alcalina de naftalen-1,5-disulfonato disódico y posterior reacción con amoníaco.

20 Todos estos procedimientos tienen la desventaja de que el producto o un producto intermediario generado en el curso del procedimiento se produce como una mezcla isomérica que, además del isómero 1,5, también contiene otros isómeros que deben ser separados. Además, el procedimiento descrito en el documento DE-C1-3 840 618 se realiza en condiciones de reacción muy drásticas y corrosivas.

25 Es objeto de la presente invención, por ello, proporcionar un procedimiento simple para la preparación de intermediarios para la producción de 1,5-naftalendiamina, según el cual se puede preparar 1,5-naftalendiamina sin que se produzcan otros isómeros en cantidades dignas de mencionar y se deban separar. También es objeto de la presente invención poner a disposición un procedimiento de 1,5-naftalendiamina y 1,5-naftalendiisocianato a base de estos intermediarios.

30 Ahora se halló un procedimiento por medio del cual a partir de 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo se puede obtener 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona como intermediario para la preparación de 1,5-naftalendiamina de forma sencilla e isoméricamente pura.

La invención se refiere a un procedimiento para preparar de 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalinona que contiene una etapa en la que se hace reaccionar 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo para dar ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico.

35 El 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo se puede preparar a partir de orto-nitrotolueno y acrilnitrilo preferentemente a temperaturas de -10 °C a 100 °C. Con preferencia especial, se trabaja de 20 °C a 75 °C, con preferencia a muy especial, a temperaturas de 30 °C a 60 °C.

40 La reacción se realiza catalizada con bases. Como bases se pueden usar óxidos, hidróxidos y carbonatos de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario o aluminio, así como mezclas de ellos. Son particularmente apropiados hidróxido de sodio y de potasio. Se usan preferentemente soluciones de la base. Las soluciones de la base se pueden usar también en combinación con un catalizador de transferencia de fases. Estos catalizadores de transferencia de fases son, por ejemplo, sales de amonio cuaternario. Los compuestos de amonio apropiados son halogenuros e hidrógeno-sulfatos de tetraalquilamonio tales como cloruro de tributilmetilamonio, cloruro de trioctilamonio, cloruro de tetrabutilamonio o hidrógeno-sulfato de tetrabutilamonio. Asimismo es apropiado el uso de las correspondientes sales de tetraalquil- o bien tetraarilfosfonio tales como bromuro de tetrametilfosfonio y bromuro de tetrafenilfosfonio, así como el uso de solubilizantes como dimetiléteres de polietilenglicol.

Con preferencia, se emplean las soluciones de la base sin catalizador de transferencia de fases.

50 Como disolventes se usan básicamente agua, así como todos los disolventes orgánicos estables en bases. Con preferencia, se emplean disolventes aromáticos como benceno, tolueno, xileno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, nitrobenceno o nitrotolueno, así como dimetilsulfóxido, dimetilformamida e hidrocarburos alifáticos como ligroína, ciclohexano, pentano, hexano, heptano, octano. Se usa con preferencia dimetilsulfóxido en una concentración del 10-80 % en peso referido a orto-nitrotolueno, con preferencia especial en una concentración del 30 - 60 % en peso.

El orto-nitrotolueno se usa preferentemente en exceso. Con preferencia, por mol de acrilnitrilo se usan 1 a 40 moles de orto-nitrotolueno, con preferencia, 5 a 20 moles de orto-nitrotolueno.

En una primera forma de realización, el procedimiento para preparar 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona contiene las etapas:

a) reacción de 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo con un ácido o una base para dar ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico,

5 b) ciclación del ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico formado en la etapa a) para dar 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona.

La hidrólisis de 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo para dar ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico se realiza en sustancia o en un disolvente en presencia de uno o varios ácidos o una o varias bases.

Ácidos apropiados son ácidos fuertes como ácidos minerales diluidos o concentrados como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, así como hidrógeno-sulfatos y dihidrógeno-fosfatos.

10 Bases apropiadas son bases fuertes tales como óxidos, hidróxidos y carbonatos de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario o aluminio, así como mezclas de ellos, así como soluciones acuosas o suspensiones de hidróxidos y carbonatos de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario o aluminio. Son particularmente apropiadas soluciones acuosas de hidróxido de sodio o de potasio.

15 Disolventes apropiados son hidrocarburos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos tales como ligroína o ciclohexano, pentano, hexano, heptano, octano, así como disolventes aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno. Con preferencia se trabaja en sustancia.

Por mol de 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo se usan preferentemente 0,5 a 20 moles de ácido o base, con preferencia especial 1 a 10 moles de ácido o base, con preferencia muy especial, de 1,5 a 6 moles de ácido o base.

20 La reacción se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 0 °C a 150 °C, con preferencia especial de entre 30 °C y 120 °C, con preferencia muy especial, de entre 50 °C y 100 °C.

25 La ciclación de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico para dar nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona se lleva a cabo en sustancia o en un disolvente en presencia de uno o varios ácidos. Los ácidos apropiados son ácidos fuertes de Lewis o de Bronsted tales como, por ejemplo, tricloruro de aluminio, trifluoruro de boro, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, pentóxido de fósforo, ácido metansulfónico, ácido trifluorometansulfónico, ácido trifluoroacético, ácido de niobio o mezclas de pentafluoruro de antimonio y ácido de fluorosulfúrico. También se pueden usar mezclas de los ácidos. También se pueden usar ácidos heterogenizados tales como, por ejemplo, ácido polifosfórico o ácidos aril- o alquilsulfónicos parcial o perfluorados sobre materiales de soporte como dióxido de silicio, trióxido de dialuminio o también ácidos aril- o alquilsulfónicos poliméricos parcial o perfluorados.

30 Por mol de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico se usan con preferencia 0,1 a 100 moles de ácido, con preferencia especial de 0,5 a 50 moles de ácido, con preferencia muy especial, de 1 a 25 moles de ácido.

La reacción se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 50 °C a 300 °C, con preferencia especial entre 100 °C y 250 °C, con preferencia muy especial, entre 120 °C y 230 °C.

35 Disolventes apropiados son hidrocarburos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos tales como ligroína o ciclohexano, pentano, hexano, heptano, octano, disolventes aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, disolventes tales como dimetilsulfóxido, dimetilformamida, así como derivados de alquilbenceno o benceno resistentes a altas temperaturas y con alto punto de ebullición tales como dibenciltoluenos isoméricos, di- y triarilalquilos, bi- o triarilóxidos, terfenilos y sus análogos parcialmente hidrogenados e hidrogenados, benciltoluenos alquilados o no sustituidos con alquilo. Pero también se puede trabajar en sustancia.

40 Todas las etapas de reacción se pueden llevar a cabo de forma continua o discontinua, por ejemplo, en reactores de calderas de agitación o reactores tubulares.

En una segunda forma de realización, el procedimiento para la preparación de 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona contiene las etapas:

a) reacción de 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo con un ácido o una base para dar ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico,

45 b) cloración del ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico formado en la etapa a) para dar el cloruro de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico,

c) ciclación del cloruro de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico formado en la etapa b) para dar 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona.

50 La reacción (hidrólisis) de 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo con un ácido o una base para dar ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico se lleva a cabo análogamente a la etapa a) de la primera forma de realización preferida en sustancia o en un disolvente en presencia de uno o varios ácidos o una o varias bases.

Ácidos apropiados son ácidos fuertes tales como ácidos minerales diluidos o concentrados tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico así como hidrógeno-sulfatos y dihidrógeno-fosfatos.

5 Bases apropiadas son bases fuertes tales como óxidos, hidróxidos y carbonatos de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario o aluminio, así como mezclas de ellos, así como soluciones acuosas o suspensiones de hidróxidos y carbonatos de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario o aluminio. Son particularmente apropiadas las soluciones acuosas de hidróxido de sodio o de potasio.

Disolventes apropiados son hidrocarburos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos tales como ligroína o ciclohexano, pentano, hexano, heptano, octano, así como disolventes aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno. Se trabaja preferentemente en sustancia.

10 Por mol de 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo se emplean preferentemente 0,5 a 20 moles de ácido o base, con preferencia especial de 1 a 10 moles de ácido o base, con preferencia muy especial, de 1,5 a 6 moles de ácido o base.

La reacción se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 0 °C a 150 °C, con preferencia especial entre 30 °C y 120 °C, con preferencia muy especial, entre 50 °C y 100 °C.

15 La cloración del ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico para dar el cloruro de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico se realiza con agentes de cloración tales como cloro, cloruro de tionilo, fosgeno, cloruro de fosforilo, tricloruro de fósforo o pentacloruro de fósforo. Se usa con preferencia cloruro de tionilo o fosgeno.

20 Disolventes apropiados son hidrocarburos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos tales como ligroína o ciclohexano, pentano, hexano, heptano, octano, así como disolventes aromáticos tales como benceno, xileno, monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno. Se trabaja con preferencia en sustancia.

La reacción se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 0 °C a 250 °C, con preferencia especial entre 20 °C y 200 °C, con preferencia muy especial, entre 30 °C y 180 °C.

25 La ciclación del cloruro de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico formado en la etapa b) para dar la 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona se lleva a cabo en sustancia o en un disolvente en presencia de ácidos. Los ácidos apropiados son ácidos fuertes de Lewis o Bronsted tales como, por ejemplo, tricloruro de aluminio, tricloruro de hierro, dicloruro de estaño, tetracloruro de titanio, trifluoruro de boro, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, pentóxido de fósforo, ácido metansulfónico, ácido trifluorometansulfónico, ácido trifluoroacético, ácido de niobio o mezclas de pentafluoruro de antimonio y ácido fluorosulfúrico. También se pueden usar mezclas de los ácidos. Además se pueden usar ácidos heterogenizados tales como, por ejemplo, ácido polifosfórico o ácidos aril- o alquilsulfónicos parcial o perfluorados sobre materiales de soporte tales como dióxido de silicio, trióxido de dialuminio o también ácidos aril- o alquilsulfónicos poliméricos parcial o perfluorados.

30 Disolventes apropiados son hidrocarburos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos tales como ligroína o ciclohexano, pentano, hexano, heptano, octano, disolventes aromáticos tales como monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno, disolventes tales como dimetilsulfóxido, dimetilformamida así como derivados de alquilbenceno o benceno resistentes a altas temperaturas y con alto punto de ebullición tales como dibenciltuolenos isoméricos, di- y triarilalquilos, bi- o triarilóxidos, terfenilos y sus análogos parcialmente hidrogenados e hidrogenados, benciltuolenos alquilados o no sustituidos con alquilo. Pero también se puede trabajar en sustancia.

Por mol de cloruro de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico, se usan preferentemente 0,1 a 100 moles de ácido, con preferencia especial de 0,5 a 50 moles de ácido, con preferencia muy especial, de 1 a 25 moles de ácido.

40 La reacción se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 50 °C a 300 °C, con preferencia especial de entre 100 °C y 250 °C, con preferencia muy especial, de entre 120 °C y 230 °C.

Todas las etapas de reacción se pueden llevar a cabo de forma continua o discontinua, por ejemplo en reactores de calderas de agitación o reactores tubulares.

45 La invención también se refiere a un procedimiento para preparar 1,5-naftalendiamina, que contiene una etapa en la que se hace reaccionar 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo para dar ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico.

A partir de 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona, se obtiene 1,5-naftalendiamina por aminación, aromatización e hidrogenación.

La aminación de 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona para dar nitro-imina o bien nitro-enamina se realiza por reacción con amoníaco, preferentemente en presencia de sales de amonio como cloruro de amonio.

50 La aromatización o deshidratación de la nitro-enamina 5-nitro-3,4-dihidro-1-naftilamina o bien de la nitro-imina 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftilimina para dar 5-nitro-1-naftilamina o 5-nitroso-1-naftilamina o una mezcla de los compuestos se lleva a cabo, por ejemplo, en un disolvente inerte sin catalizador o en presencia de un catalizador. En este caso, además del producto deshidratado 5-nitro-1-naftilamina, también se puede generar formalmente por

proporcionamiento sin 5-nitroso-1-naftilamina. En trazas, también se produce 1,5-naftalendiamina. Los productos se pueden seguir procesando en cualquier proporción de mezcla.

5 Disolventes apropiados son amoníaco e hidrocarburos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos tales como ligroína o ciclohexano, así como acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilacetamida y disolventes aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, nitrobenzono, nitrotolueno o monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno. La aromatización se puede llevar a cabo en ausencia de un disolvente.

10 Catalizadores apropiados son catalizadores de deshidrogenación que se describen en la literatura (Römpp Lexikon Chemie; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 10. Auflage 1997, p. 891, capítulo "Dehydrierung", 1. Abschnitt; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 5. Auflage 1989, Vol A13, capítulo "Hydrogenation and Dehydrogenation", subcapítulo 2. "Dehydrogenation", p. 494-497). Aquí pertenecen los metales del grupo 8-10 del sistema periódico (G. J. Leigh [Editor], Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990, Blackwell Scientific Publications, Oxford, capítulo 1-3.8.1 "Groups of Elements in the Periodic Table and their Subdivision, p. 41-43), en especial platino, paladio, rutenio e iridio, hierro, cobalto, níquel y combinaciones de ellos.

15 Los metales también se pueden usar junto con otros metales tales como lantano, escandio, vanadio, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, estaño, estaño, cobre, plata o indio. Los metales mencionados pueden estar presentes, en este caso, como elementos puros como óxidos, sulfuros, halogenuros, carburos o nitruros, pero también se pueden usar combinados con otros ligandos orgánicos. Como ligandos son apropiados compuestos hidrocarbonados con grupos donantes tales como, por ejemplo, aminas, nitrilos, fosfinas, tioles, tioéteres, alcoholes, éteres o ácidos carboxílicos. Eventualmente se aplican los catalizadores sobre un material de soporte. Los materiales de soporte apropiados son carbón activo, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de circonio, óxido de zinc, zeolitas.

Eventualmente se trabaja en presencia de un agente de oxidación como oxígeno o aire. La reacción se lleva a cabo en general a temperaturas de 50 °C a 250 °C, con preferencia de 100 °C a 200 °C.

25 La posterior hidrogenación de 5-nitro-1-naftilamina o 5-nitroso-1-naftilamina o una mezcla de los compuestos para dar 1,5-naftalendiamina se lleva a cabo en presencia de un catalizador de hidrogenación.

30 Como catalizadores de hidrogenación son apropiados prácticamente todos los catalizadores heterogéneos que son conocidos como catalizadores de hidrogenación (Römpp Lexikon Chemie; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 10. Auflage 1997, p. 1831, capítulo "Hydrierung"; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 5. Auflage 1989, Vol A13, capítulo "Hydrogenation and Dehydrogenation", subcapítulo 1.2 "Catalysts", p. 488). Los catalizadores preferidos son los metales del grupo 8-10 del sistema periódico (G. J. Leigh [Editor], Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990, Blackwell Scientific Publications, Oxford, capítulo 1-3.8.1 "Groups of Elements in the Periodic Table and their Subdivision, p. 41-43.), cobre o cromo sobre soporte apropiado con un contenido de metal del 0,01 al 50 % en peso, con preferencia del 0,1 al 20 % en peso, referido al peso total del catalizador. También se pueden usar catalizadores que contienen uno o varios de los metales antes mencionados. Los metales preferidos son en especial platino, paladio y rodio, con preferencia especial platino y paladio. Otros catalizadores preferidos son níquel Raney y catalizadores de níquel soportados. También se pueden usar los metales antes mencionados o sus compuestos en forma pura como sólido. Como ejemplos de un metal en forma pura se han de mencionar negro de paladio y negro de platino.

40 Los catalizadores se pueden usar en variantes discontinuas de procedimiento en cantidades del 0,01 al 50 % en peso, referido a la 5-nitro- o 5-nitroso-1-naftilamina usada, con preferencia en cantidades del 0,01 al 20 % en peso, con preferencia especial en cantidades del 0,01 al 10 % en peso. En caso de una realización continua de la reacción, por ejemplo en una caldera de agitación con catalizador en forma de polvo o en una fase de flujo en el catalizador de lecho fijo, se pueden regular cargas de 0,01 a 500 g, con preferencia de 0,1 - 200 g, con preferencia especial de 1 a 100 g de 5-nitro- o 5-nitroso-1-naftilamina por g de catalizador y hora.

45 Las temperaturas de reacción son en general de -20 °C a 150 °C, en especial de 40 °C a 120 °C; la presión de hidrógeno es en general de 10 a 15.000 kPa, en especial de 50 a 7.000 kPa, con preferencia muy especial, de 100 a 5.000 kPa.

Con preferencia, para la aromatización (deshidratación) y la posterior hidrogenación se usa el mismo catalizador, en donde las dos etapas se pueden llevar a cabo de forma sucesiva en un recipiente de reacción.

50 Disolventes apropiados para la hidrogenación son alcoholes alifáticos lineales o ramificados tales como metanol, etanol, propanol, butanol, hidrocarburos alifáticos lineales, ramificados o cíclicos tales como ligroína o ciclohexano, así como dimetilformamida, dioxano, dimetilacetamida y disolventes aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, nitrobenzono, nitrotolueno o monoclorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno.

La 1,5-naftalendiamina se puede fosgenar de una manera conocida en sí en el 1,5-naftalendiisocianato.

55 **Ejemplos**

**Primera forma de realización preferida:****Ejemplo 1: Obtención de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico por hidrólisis de 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo con ácido fosfórico**

5 190 g de 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo (1 mol) y 1153 g de ácido fosfórico (85 % en moles) (10 mol) se disponen en un aparato de agitación con matraz de cuatro bocas de 2 l con agitador de pala, termómetro y refrigerador. Bajo agitación, se calienta hasta 100 °C y se agita durante 17 horas a 100 °C. A continuación se enfría lentamente hasta temperatura ambiente bajo agitación, solidificándose el ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico emulsionado. El ácido fosfórico excedente se decanta y el sólido se disuelve en 1000 ml de cloroformo. La solución se pasa a un embudo de separación y se lava tres veces con 50 ml de agua destilada por vez sin ácido fosfórico y se concentra en un evaporador rotativo a 80 °C y 2 kPa. El residuo (ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico) se tritura y se seca en un desecador sobre pentóxido de difósforo hasta masa constante.

El ácido fosfórico decantado se diluyó con 2 l de agua destilada y se extrajo con 500 ml de cloroformo. El extracto de cloroformo se concentra en un evaporador rotativo a 80 °C y 2 kPa y el residuo (ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico) se combina con el residuo del secado.

15 Pesaje de (ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico): 200,2 g correspondiente al 95,8 % de rendimiento en crudo (pureza: 99,3 % calculado por medio de cromatógrafo de gas (CG)).

**Ejemplo 2: Obtención de 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona por ciclación de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico con ácido polifosfórico**

20 En un matraz de dos bocas con agitador magnético, cabeza de columna, avance de vacío, matraz para colocación y embudo de dosificación calentable, se disponen 50 g de dibenciltolueno (mezcla isomérica, nombre comercial Marlotherm SH, Sasol Germany GmbH) y 10 g de ácido polifosfórico (85 % en peso de P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>). En el embudo de dosificación calentado a 90 °C se coloca una solución de 2 g de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico (NPBS, 9,57 mmol) en 20 g de dibenciltolueno (mezcla isomérica, nombre comercial Marlotherm SH, Sasol Germany GmbH). El aparato se evacúa y se calienta a reflujo bajo agitación (163 °C, 0,02 kPa). A continuación se vierte la solución de forma continua en un lapso de 20 minutos. La extracción del destilado se regula según el ingreso, de modo tal que el volumen de reacción quede constante en la base del matraz. Después de la adición completa de la solución, se enjuaga con 20 g de dibenciltolueno (mezcla isomérica, nombre comercial Marlotherm SH, Sasol Germany GmbH) y se destila a limpio.

30 El destilado contiene 626 mg de 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona (NT) y 1268 mg de NPBS (calculado por método estándar interno/CG):

Rendimiento NT 34,2 %

Producción NPBS 36,8 %

Selectividad 93,1 %

**Ejemplo 3: Obtención de 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona por ciclación de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico con ácido trifluorometansulfónico**

35 En un matraz de dos bocas de 100 ml con refrigerador de reflujo y agitador magnético, se disponen 1 g de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico (NPBS, 4,78 mmol) y 18 g de ácido trifluorometansulfónico (TFMS) a 20 °C (119,9 mmol). La solución se calienta bajo agitación con un baño de aceite precalentado hasta 130 °C y se agita durante 45 minutos a 130 °C. La solución se enfría y se pasa a un aparato de microdestilación. Con una temperatura de la parte superior de 52 °C y 0,05 kPa, se destila la mayor parte del TFMS en exceso. La parte de la base contiene 0,914 g de 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona y 3,44 g de TFMS (calculado por CG-ISTD/método estándar interno):

Rendimiento NT 99,3 %

Producción NPBS 100 %

Selectividad 99,3 %

**Segunda forma de realización preferida:****Ejemplo 4: Obtención de cloruro de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico por cloración de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico con cloruro de tionilo**

50 En un aparato de agitación de matraz de cuatro bocas de 4 l con agitador de pala, termómetro, refrigerador y tubo de secado, se disponen 744,3 g de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico (NPBS, 3,56 mol). Bajo agitación, se añaden gota a gota a temperatura ambiente 635,5 g de cloruro de tionilo (5,34 mol). En este caso, cae la temperatura a -6 °C. Con un hongo de calentamiento, se calienta lentamente hasta reflujo (máx. 80 °C). En este caso, bajo una fuerte

producción de gas, se genera un líquido marrón rojizo, ligeramente viscoso. Se agita durante una hora en condiciones de reflujo. A continuación se destila el cloruro de tionilo excedente bajo vacío de chorro de agua a 80 °C. El cloruro de ácido se purifica por destilación flash a una temperatura de destilación con aire caliente (260 °C de aire caliente, temperatura de la base < 180 °C, presión < 0,1 kPa).

- 5 Destilado: 767,7 g de cloruro de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico equivalente al 94,8 % de rendimiento en crudo (pureza: 92,7 % calculada por CG).

**Ejemplo 5: Obtención de cloruro de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico por cloración de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico con fosgeno**

- 10 En un matraz de cuatro bocas de 250 ml con agitador, termómetro, refrigerador (con conexión a una torre de destrucción de fosgeno), se disuelven a 35 °C 20 g de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico (95,7 mmol) en 180 g de 1,2,4-triclorobenceno. A través de un tubo de vidrio sumergido, se introducen 100 g/h de fosgeno. Bajo agitación, se calienta en un lapso de 20 minutos hasta 180 °C y se clora durante 2 horas con 100 g/h de fosgeno. La solución coloreada de marrón anaranjado profundo se desfosgena a 100 °C por destilación con nitrógeno. En un aparato de  
15 destilación con aire caliente (140 °C de temperatura del aire caliente, presión < 0,1 kPa), se destila el 1,2,4-triclorobenceno.

Residuo: 21,3 g de cloruro de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico equivalentes al 97,7 % de rendimiento en crudo (pureza: 91,0 % calculada por CG).

**Ejemplo 6: Obtención de 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona por ciclación de cloruro de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico con tricloruro de aluminio**

- 20 En un aparato de agitación de matraz de cuatro bocas de 10 l con agitador de pala, termómetro, refrigerador, tubo seco y embudo dosificador de polvos, se disuelven 762,2 g de cloruro de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico (del Ejemplo 4) en 4,5 l de disulfuro de carbono. A 15 °C se añaden 535,8 g de cloruro de aluminio (4,0 mol) a través de un embudo dosificador de polvos. En este caso, el cloruro de aluminio pasa casi por completo a solución y la temperatura de la base aumenta a 30 °C. Tras un breve tiempo, se forman dos fases, la fase inferior de complejo de  
25 cloruro de cetona-cloruro de aluminio es de color marrón rojizo y oleosa. Después de la adición completa de cloruro de aluminio, se agita durante otras 4 horas a temperatura ambiente, solidificándose la fase oleosa. A continuación se decanta el disulfuro de carbono y para la descomposición del complejo de cetona-cloruro de aluminio, se mezcla la fase sólida bajo enfriamiento con 2,6 l de agua destilada. La adición de 2,6 l de diclorometano acelera la hidrólisis y disuelve por completo la 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona formada. La fase orgánica se lava tres veces con un  
30 total de 1,4 l de agua destilada, una vez con 1000 ml de lejía de sosa (1 % en peso de NaOH) y a continuación con agua destilada hasta neutralidad. Con un evaporador rotativo, se concentra la solución y la 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona producida se seca en el desecador sobre pentóxido difosfórico hasta masa constante.

Pesaje: 548,5 g de 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona equivalentes al 85,7 % de rendimiento en crudo (pureza: 99,5 % calculada por CG).

- 35 **Ejemplo 7: Obtención de 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona por ciclación de cloruro de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico con ácido polifosfórico**

- En un matraz de dos bocas con agitador magnético, parte superior de columna, avance de vacío, matraz para colocación y embudo de dosificación calentable, se disponen 50 g de dibenciltolueno (mezcla isomérica, nombre comercial Marlotherm SH, Sasol Germany GmbH) y 10 g de ácido polifosfórico (85 % en peso de P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>). En el  
40 embudo de dosificación calentado hasta 90 °C se coloca una solución de 2,2 g de cloruro de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico (NPBSC, 9,67 mmol) en 20 g de dibenciltolueno (mezcla isomérica, nombre comercial Marlotherm SH, Sasol Germany GmbH). El aparato se evacúa y bajo agitación se calienta a reflujo (166 °C, 0,01 kPa). A continuación se vierte la solución de NPBSC de forma continua en un lapso de 20 minutos a la solución colocada de ácido polifosfórico y dibenciltolueno (mezcla isomérica, nombre comercial Marlotherm SH, Sasol Germany GmbH).  
45 Inmediatamente después de iniciado el goteo de la solución de cloruro de ácido, aumenta la presión en el aparato por formación de ácido clorhídrico gaseoso a aproximadamente 0,2 kPa. La extracción del destilado se regula según la afluencia de modo que el volumen de reacción en la base queda constante. Una vez terminada la adición de la solución, se enjuaga con 20 g de dibenciltolueno (mezcla isomérica, nombre comercial Marlotherm SH, Sasol Germany GmbH) y se destila hasta quedar limpio.

- 50 El destilado contiene 783 mg de 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona (NT) y 642 mg de NPBSC (calculado por CG/método estándar interno):

Rendimiento NT 42,7 %

Producción NPBSC 71,0 %

Selectividad 62,8 %

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona que contiene una etapa en la que se transforma 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo para dar ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene las etapas
  - 5 a) reacción de 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo con un ácido o una base para dar ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico,
  - b) ciclación del ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico formado en la etapa a) para dar 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene las etapas
  - 10 a) reacción de 4-(2-nitrofenil)-n-butironitrilo con un ácido o una base para dar ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico,
  - b) cloración del ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico formado en la etapa a) para dar cloruro de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico,
  - c) ciclación del cloruro de ácido 4-(2-nitrofenil)-n-butírico formado en la etapa b) para dar 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde se sigue haciendo reaccionar la 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftalenona para dar 1,5-naftildiamina.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que a continuación
  - 20 a) se amina la 5-nitro-3,4-dihidro(2H)-naftalenona para dar 5-nitro-3,4-dihidro-1-naftilamina o bien la 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftilimina tautomérica, y a continuación
  - b) se aromatiza la 5-nitro-3,4-dihidro-1-naftilamina formada en la etapa a) o la 5-nitro-3,4-dihidro-1(2H)-naftilimina tautomérica para dar 5-nitro-1-naftilamina y/o 5-nitroso-1-naftilamina, y a continuación
  - c) se hidrogena la 5-nitro-1-naftilamina formada en la etapa b) y/o la 5-nitroso-1-naftilamina para dar 1,5-naftalendiamina.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 ó 5, en donde la 1,5-naftalendiamina se fosgena para dar 1,5-naftalendiisocianato.