

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 956 363**

51 Int. Cl.:

C07D 271/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2020** **E 20210923 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2023** **EP 3831816**

54 Título: **Procedimiento para la síntesis de 4,6-dinitrobenzofuroxano**

30 Prioridad:

03.12.2019 DE 102019132863

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.12.2023

73 Titular/es:

**DYNITEC GMBH (100.0%)
Kaiserstraße 3
53840 Troisdorf, DE**

72 Inventor/es:

**SCHULZ, BJÖRN;
SCHIRRA, RAINER;
BARGON, STEPHAN y
VIGNOLD, BURKHARDT**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 956 363 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

Procedimiento para la síntesis de 4,6-dinitrobenzofuroxano

5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la síntesis de 4,6-dinitrobenzofuroxano.

Para la preparación de 4,6-dinitrobenzofuroxano (4,6-DNBF) se pueden encontrar en la literatura dos vías principales y una combinación de ambas vías principales:

10 Ruta de síntesis 1: Descomposición térmica de la picrilazida

Una ruta de síntesis comprende la descomposición térmica de la picrilazida. En este caso, 2,4,6-trinitroclorobenceno (cloruro de picrilo) se transforma con azida sódica (NaN_3) en 2,4,6-trinitroazidobenceno (picrilazida). A continuación, el anillo de cierre del grupo nitro con el grupo azido adyacente se realiza mediante termólisis en un disolvente de mayor punto de ebullición, por ejemplo, ácido acético, tolueno o xileno, para formar un anillo de furoxano, por lo que se origina 4,6-dinitrobenzofuroxano (Ernst Schrader: Ber. Dsch. Chem. Ges. 50, 777 (1917); P. A. S. Smith, J. H. Boyer; Org. Syn. 31, 14 (1951); Org. Syn., Coll. Vol. 4, 74 (1963); Vol. 37, 1 (1957)).

Según una variante de síntesis de Korczynski y Namylslowski, el cloruro de picrilo y la azida sódica se pueden convertir en ácido acético glacial a 90 °C en una reacción de un solo cocido a 4,6-DNBF sin tener que aislar la delicada etapa explosiva intermedia de picrilazida (A. Korczynski, St. Namylslowski, Bull. Soc. Chim. 35, 1186 (1924)). Spear et al. y Agrawal et al. han aplicado posteriormente esta variante para sintetizar cantidades de gramos de 4,6-DNBF (Robert J. Spear, William P. Norris, Roger W. Read, MRL-TN-470 (1983); J. P. Agrawal, Mehilal, R. B. Salunke, P. D. Shinde, Propell. Explos. Pyrotech., 2003, 28, 77).

25 Ruta de síntesis 2: nitración de benzofuroxano

Además, Drost 1899 ha descrito como segunda ruta de síntesis la nitración directa de benzofuroxano con ácido sulfúrico y ácido nítrico concentrados dentro del rango de temperatura de 0 °C a 5 °C y a 40 °C. Debido a la falta de conocimiento de la estructura heterocíclica correcta, que solo pudo aclararse en la década de 1950, Drost ha llamado a este compuesto o-dinitrosobenceno o la forma nitrificada como "nitroderivados del o-dinitrosobenceno". En este método de preparación, el benzofuroxano se disuelve bajo enfriamiento en ácido sulfúrico concentrado, frío, se añade nitrato de potasio disuelto en ácido sulfúrico o ácido nítrico disuelto en ácido sulfúrico bajo enfriamiento y se calienta la mezcla a 40 °C. A continuación, se deja enfriar a temperatura ambiente y se vierte para la precipitación del 4,6-DNBF en agua helada (P. Drost, Liebigs Ann, Chem., B. 370, 49-69 (1899)).

Green y Rowe describieron un procedimiento a base de ácido sulfúrico muy similar, donde mediante estequiometría adaptada sintetizan además de 4,6-dinitrobenzofuroxano, también 6-nitrobenzofuroxano (A. G. Green, F. M. Rowe, J. Chem. Soc. 103, 2023 (1913); J. Chem. Soc. 113, 67 (1918)).

40 Spear et al. describen un procedimiento basado en Drost con ligeras modificaciones, según el cual el benzofuroxano se disuelve en ácido sulfúrico caliente y se vuelve a enfriar en hielo. Se añade una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico en porciones, donde la temperatura se mantiene por debajo de 25 °C. A continuación, se calienta a 40 °C, se mantiene a esta temperatura durante 5 minutos y se vierte sobre hielo. El 4,6-DNBF crudo se recristaliza a partir de cloroformo. El rendimiento se indica en poco menos del 55% (Robert J. Spear, William P. Norris, Roger W. Read, MRL-TN-470 (1983)).

Zbarsky, Stepashkow y Yudin describen la nitrificación de benzofuroxano y derivados de mononitrobenzofuroxano con ácido nítrico solo y con ácido mixto en un rango de temperatura de -10 a 0 °C:

- 50
- i. El 4-nitrobenzofuroxano (4-NBF) se agita en ácido nítrico al 98% a temperatura ambiente durante 2 semanas. El rendimiento de 4,6-DNBF se indica con un 60% y el volumen se designa como no completo.
 - ii. El 6-nitrobenzofuroxano (6-NBF) se nitrifica en 4,6-DNBF con ácido nítrico al 98% a temperatura ambiente. La reacción se termina en el plazo de 24 horas. Después de lavar con agua fría, el rendimiento es del 50%. La nitración con ácido mixto produce un rendimiento de 52 a 55% después del lavado con agua.
 - 55 iii. El benzofuroxano se nitrifica con ácido nítrico al 98%, dosificándolo lentamente a ácido nítrico frío a -10 °C y manteniendo la temperatura por debajo de 0 °C. Después de un tiempo de agitación indeterminado, la mezcla se vierte sobre hielo, se filtra y se lava con agua fría.
 - iv. El benzofuroxano se nitrifica por medio de ácido mixto, disolviéndolo en ácido sulfúrico entre -10 °C y -5 °C. A continuación, se añade ácido nítrico o ácido mixto. El producto se aísla de forma análoga a iii. El rendimiento se indica con como máx. 77%. (V. L. Zbarsky, D. M. Stepashkov, N. V. Yudin, new trends in research of energetic
- 60

materials (Ntrem), 704-707 (2004))

Ruta de síntesis 3: combinación de acidificación y nitración

- 5 Bailey y los gases describen la acidificación de 2,4-dinitroclorobenceno con azida sódica a 2,4-dinitroazidobenceno, la posterior nitración a 2,4,6-trinitroazidobenceno y la descomposición térmica con cierre de anillo a 4,6-DNBF (A. S. Bailey, J. R. Case, Tetrahedron, 113-131 (1958)).

- Como otro estado de la técnica se puede mencionar Dong Yan: "Preparation of 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzenfuroxan",
10 Baopo Qicai, 1 de enero de 2013, páginas 10.13, XP055785914 y MacCormack P. et al: "Unusual structure in Meisenheimer complex formation from the highly electrophilic 4,6-dinitrobenzofuroxan", J. Org. Chem., Vol. 53, Nº. 18, 1988, páginas 4407-4409.

Objeto de la invención

- 15 En todas las rutas de síntesis conocidas es problemático que se produzcan o empleen compuestos altamente peligrosos, explosivos y/o tóxicos. Este hecho obstaculiza o dificulta significativamente la producción a gran escala de 4,6-dinitrobenzofuroxano.
- 20 Por lo tanto, la presente invención tiene el objetivo de proporcionar un procedimiento con el que se puedan producir grandes cantidades, por ejemplo, cantidades diarias en el rango de kilos de dos dígitos de 4,6-dinitrobenzofuroxano en un corto período de tiempo. El procedimiento debe ser lo más fácil posible de llevar a cabo y, en particular, debe comprender unos pocos pasos. El rendimiento debe ser lo suficientemente alto por razones económicas y ecológicas. Otro objetivo consiste en proporcionar un procedimiento que produzca un producto puro, por lo que se simplifique el
- 25 procesamiento del producto. En particular, el producto no debe recristalizarse para su posterior conversión. Las impurezas, en particular el compuesto isomérico 5,6-dinitrobenzofuroxano, se deben originar en la menor cantidad posible. Preferentemente, también es fácil la purificación de las sustancias consumidas y/o una parte de las soluciones es reutilizable. Se debe evitar la formación de residuos de disolventes orgánicos y gases tóxicos. Las temperaturas muy altas durante largos períodos de tiempo, por ejemplo, un calentamiento a reflujo durante varias horas, deben
- 30 evitarse en la medida de lo posible por razones económicas y de seguridad.

- Al menos uno de estos objetivos se consigue mediante un procedimiento continuo para la síntesis de 4,6-dinitrobenzofuroxano, que comprende preferiblemente la nitración de benzofuroxano y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano en ácido nítrico concentrado a una temperatura de 42 a 90 °C, donde el ácido nítrico concentrado
- 35 contiene de 60 a 100% en peso de ácido nítrico y donde para la nitración no se emplea ácido sulfúrico.

- Es ventajoso que el procedimiento comprenda una síntesis de una etapa, con lo que se posibilita un procedimiento sencillo. Para la nitración, la temperatura utilizada en el estado de la técnica para la nitración de benzofuroxano se eleva significativamente. La mayor temperatura de reacción conduce a una mayor velocidad de reacción, con lo que
- 40 primero se posibilita un procedimiento continuo. El procedimiento continuo según la invención presenta una elevada productividad en comparación con los procedimientos por lotes conocidos. La gestión continua del proceso también conduce a que no hay cantidades muy grandes de materia en un lugar singular. Dicha concentración representa un riesgo en el caso de los reactivos, productos intermedios y/o productos finales de la síntesis de 4,6-dinitrobenzofuroxano. Debido a la distribución espacial y temporal de las cantidades de sustancia, la temperatura de
- 45 síntesis significativamente elevada es menos crítica. En otras palabras, la temperatura de reacción más alta permite una gestión continua del procedimiento y la gestión continua del procedimiento permite la temperatura de reacción más alta. Gracias a la gestión continua del proceso se pueden producir de forma segura y económica cantidades a granel de alta pureza. Sorprendentemente, mediante el procedimiento según la invención se obtiene además un producto más puro. A pesar del aumento de la temperatura se evita la formación de la impureza isomérica 5,6-
- 50 dinitrobenzofuroxano. Como único agente nitrurante se utiliza ácido nítrico altamente concentrado. Se puede prescindir del uso de ácido sulfúrico u otros ácidos mixtos, por ejemplo, una mezcla de ácido nítrico y anhídrido acético. También mediante el uso de ácido nítrico puro como agente nitrurante se suprime la formación de la impureza isomérica 5,6-dinitrobenzofuroxano. Igualmente no es necesaria una purificación especial, en particular una recristalización.

- 55 En el procedimiento se utiliza preferentemente benzofuroxano como reactivo (de la nitración). En ciertas formas de realización del procedimiento, el reactivo contiene benzofuroxano así como 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano. En ciertas formas de realización del procedimiento se utiliza 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano como reactivo. En ciertas formas de realización del procedimiento, se utiliza una mezcla de benzofuroxano, 4-nitrobenzofuroxano y 6-nitrobenzofuroxano como reactivo.

- 60 Un procedimiento continuo contrasta en particular con el denominado «procedimiento por lotes».

La expresión "en ácido nítrico concentrado" pretende expresar que durante la síntesis (esencialmente solo) el ácido nítrico representa el agente nitrurante y el disolvente. Mediante este texto no se excluye por completo que el ácido nítrico concentrado contenga disolventes, en particular agua o también disolventes orgánicos. Además, el ácido nítrico concentrado puede contener pequeñas cantidades de anhídrido acético, por ejemplo, de 0 a 5% en peso o hasta 10% en peso de anhídrido acético, pero estas solo contribuyen de manera insignificante a la nitración.

El anhídrido acético contribuye esencialmente a la nitración, en particular, cuando el producto de la síntesis contiene 5,6-dinitrobenzofuroxano en el rango de un dígito en % en peso (es decir, al menos 1% en peso). En formas de realización preferidas, el ácido nítrico concentrado contiene (esencialmente) solo ácido nítrico y, opcionalmente, agua. En formas de realización preferidas, el ácido nítrico concentrado se compone de ácido nítrico, opcionalmente con una proporción de agua. En formas de realización preferidas, el ácido nítrico concentrado contiene del 80 al 100% en peso, preferiblemente del 90 al 99% en peso, de manera especialmente preferente aproximadamente del 98% en peso, de ácido nítrico. Preferiblemente, la diferencia en estas formas de realización se forma (esencialmente) a partir de agua.

Los verbos "contener" y "comprender" y sus conjugaciones comprenden el verbo "componerse de" y sus conjugaciones.

En las reivindicaciones dependientes también se indican otras formas de realización preferidas.

Las características y formas de realización de la descripción se pueden combinar entre sí a voluntad, a menos que se desprenda lo contrario de estas.

En una forma de realización preferida no se forma (esencialmente) ninguno o menos del 1% en peso de 5,6-dinitrobenzofuroxano. En otras palabras, el producto de la nitración no contiene o contiene menos del 1% en peso de 5,6-dinitrobenzofuroxano. En otras palabras, el 4,6-dinitrobenzofuroxano formado en el procedimiento por medio de nitración no contiene o contiene menos del 1% en peso de 5,6-dinitrobenzofuroxano como impureza.

Un efecto importante del uso de ácido nítrico puro es que el compuesto isomérico 5,6-dinitrobenzofuroxano no se forma, o cuyo contenido en el producto está por debajo del límite de detección analítica. Se obtiene un producto más puro y se vuelven superfluos otros pasos del proceso para aumentar la pureza, en particular una recristalización.

En una forma de realización preferida, para la nitración (de benzofuroxano y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano) no se utiliza anhídrido acético o un máximo del 10% en peso de anhídrido acético. En la nitración usando ácido sulfúrico, el producto principal deseado 4,6-dinitrobenzofuroxano está contaminado de forma especialmente intensa, es decir, en el rango porcentual de un dígito, con el compuesto isomérico 5,6-dinitrobenzofuroxano. Si se desea aumentar la pureza del 4,6-dinitrobenzofuroxano, esta contaminación 5,6-dinitrobenzofuroxano se debe separar mediante otra etapa del procedimiento, por ejemplo, una recristalización. Como ventaja adicional de un procedimiento según la invención de este tipo, es más económico eliminar o preparar ácido nítrico que un ácido mixto de ácido nítrico y ácido sulfúrico y/o anhídrido acético.

En una forma de realización preferida, el procedimiento comprende al menos una de las etapas seleccionadas entre A), B1), B2), B3), B4) y C), preferiblemente al menos las etapas A), B1), B2) y C):

A) una inicialización del procedimiento mediante la mezcla de ácido nítrico concentrado y benzofuroxano y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano en un primer reactor, donde se forma una mezcla, donde el ácido nítrico concentrado contiene de 60 al 100% en peso de ácido nítrico,

B) una continuación del procedimiento mediante

B1) adición de otro ácido nítrico y otro benzofuroxano y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano, preferentemente en el primer reactor y/o la mezcla, para formar otra mezcla, donde el ácido nítrico concentrado contiene de 60 a 100% en peso de ácido nítrico y donde la temperatura en el primer reactor se ajusta durante B) a 42 a 90 °C,

B2) transferencia de la mezcla, preferentemente del primer reactor, a un segundo reactor, donde la temperatura en el segundo reactor se ajusta a 42 a 80 °C,

eventualmente, B3) transferencia de la mezcla desde el segundo reactor a un tercer reactor, donde la temperatura en el tercer reactor se ajusta a 42 a 80 °C, eventualmente, B4) transferencia de la mezcla desde el tercer reactor a un cuarto reactor, donde la temperatura en el cuarto reactor se ajusta a 42 a 80 °C, y

C) una transferencia de la mezcla, preferentemente del último reactor, a un recipiente de precipitación, donde el

ES 2 956 363 T3

recipiente de precipitación contiene a una temperatura entre 0 y 25 °C agua o una solución acuosa con hasta el 55% en peso, preferiblemente del 25 al 45% en peso, de ácido nítrico, por lo que se precipita un precipitado que contiene 4,6-dinitrobenzofuroxano.

5 Este procedimiento es especialmente ventajoso ya que comprende una precipitación del producto. Preferentemente, B) y C) se llevan a cabo de forma continua. En otras palabras, la continuación del procedimiento comprende preferentemente B) y C). El precipitado precipitado en C) se separa preferentemente, en particular de forma periódica, en particular se filtra por succión. El precipitado separado/filtrado por succión se lava preferentemente con agua. El agua utilizada para el lavado se guía preferentemente en el recipiente de precipitación. En la reacción o en la dilución
10 (precipitación), los gases nitrosos que se liberan se eliminan preferentemente del aire de escape mediante un depurador de gases de escape.

Preferiblemente, la temperatura en los reactores se ajusta adaptando la capacidad de enfriamiento del sistema de enfriamiento de los reactores a la velocidad de la reacción exotérmica (nitración). La velocidad de la reacción
15 exotérmica resulta en particular de la concentración de los reactivos y de la temperatura en los reactores.

Preferentemente, la mezcla se agita en cada reactor. Preferentemente, en cada reactor tiene lugar la nitración de benzofuroxano y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano a 4,6-dinitrobenzofuroxano.

20 Debido al precipitado, se puede formar una suspensión en el recipiente de precipitación. El término "solución acuosa con hasta el 55% en peso, preferiblemente del 25 al 45% en peso, de ácido nítrico", por otro lado, solo comprende las moléculas disueltas. En otras palabras, la "solución acuosa con hasta el 55% en peso, preferentemente del 25 al 45% en peso, de ácido nítrico" es un líquido que contiene hasta el 55% en peso, preferiblemente del 25 al 45% en peso, de ácido nítrico, y está presente en el recipiente de precipitación, eventualmente junto a sólidos suspendidos o
25 precipitados.

El "último reactor" es el segundo reactor si solo se utilizan un primer y un segundo reactor. Si se utiliza un tercer reactor (pero no un cuarto reactor), el tercer reactor será el último reactor. Si se utiliza un cuarto reactor, el cuarto reactor será el último reactor.

30 Preferentemente, A) se realiza durante un periodo de tiempo de 1 a 6 minutos. En otras palabras, la mezcla en el primer reactor se mezcla preferentemente de 1 a 6 minutos antes de añadir otro reactivo.

Preferentemente, B1) y B2) se realizan simultáneamente. Preferentemente, B) y C) se realizan simultáneamente.

35 Preferentemente, la mezcla se desplaza al primer reactor y/o la mezcla desde el primer reactor mediante una adición continua de ácido nítrico y benzofuroxano y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano y se transfiere al segundo reactor a través de una tubería.

40 Preferentemente también se desencadena la transferencia eventualmente llevada a cabo de mezcla desde el segundo reactor a un tercer reactor y la transferencia eventualmente llevada a cabo de mezcla desde un tercer reactor a un cuarto reactor y la transferencia de mezcla desde el último reactor a un recipiente de precipitación mediante una adición continua de ácido nítrico y benzofuroxano y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano al primer reactor y/o la mezcla y un desplazamiento de la mezcla. Preferentemente, la transferencia se realiza a través de al menos una
45 tubería.

Preferentemente, el procedimiento comprende B3). Este es en particular el caso cuando en la mezcla, cuando se transfiere al tercer reactor, se puede formar otro 4,6-dinitrobenzofuroxano a través de un tiempo de reacción más prolongado. En una forma de realización preferida, el procedimiento comprende B3) y B4). Este es en particular el caso cuando en la mezcla, cuando se transfiere al cuarto reactor, se puede formar otro 4,6-dinitrobenzofuroxano a través de un tiempo de reacción más prolongado. Preferentemente, la concentración de benzofuroxano en la mezcla disminuye a partir del primer reactor con cada reactor. Preferentemente, la temperatura de la mezcla disminuye a partir del primer reactor con cada reactor. Preferentemente, la adición de más benzofuroxanos y/o 4-nitrobenzofuroxanos y/o 6-nitrobenzofuroxanos en B1) al primer reactor y/o la mezcla se realiza a través de un tornillo dosificador.

55 En una forma de realización preferida, la temperatura en el primer reactor se ajusta durante B), en particular mediante refrigeración, a 42 a 90 °C, preferiblemente a 50 a 80 °C, de manera especialmente preferente a 55 a 72 °C.

La temperatura ajustada resulta del calor liberado durante la nitración y del enfriamiento del reactor. A esta
60 temperatura, la realización del procedimiento continuo es especialmente favorable.

ES 2 956 363 T3

En una forma de realización preferida, el ácido nítrico en A) presenta una temperatura de 35 a 90 °C, preferiblemente de 42 a 75 °C, de forma especialmente preferente de 45 a 60 °C, de forma muy especialmente preferente de aproximadamente 50 °C. Esta temperatura se refiere a la temperatura del ácido nítrico (inmediatamente) antes de la mezcla con benzofuroxano y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano. Preferentemente se dispone el ácido nítrico en A) y se añade benzofuroxano y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano al ácido nítrico, en particular a través de un tornillo dosificador.

Así, el procedimiento se puede iniciar de forma especialmente eficaz y sin riesgos. Mediante la mezcla y la reacción incipiente se libera calor, de modo que la temperatura mínima requerida para B1) se alcanza rápidamente. El procedimiento puede pasar entonces simplemente al procedimiento continuo.

En una forma de realización preferida, la temperatura en el segundo y/o eventualmente tercer y/o eventualmente cuarto reactor se ajusta a 50 a 72 °C, de forma especialmente preferente a 55 o 58 a 63 °C, en particular mediante refrigeración. En el segundo y/o eventualmente tercer y/o eventualmente cuarto reactor se puede continuar la nitración de benzofuroxano y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano en la mezcla. A medida que la concentración de reactivo no reaccionado disminuye con cada reactor, la mezcla se enfría cada vez más por sí sola, lo que es útil para la precipitación posterior. El enfriamiento se puede acelerar mediante una refrigeración del reactor respectivo.

En una forma de realización preferida, el tiempo medio de permanencia de la mezcla o de una molécula de la mezcla en cada reactor es de 3 a 30 minutos, preferiblemente de 5 a 10 minutos.

Durante este tiempo, se puede lograr un rendimiento óptimo para el procedimiento continuo en las condiciones mencionadas anteriormente. El tiempo medio de permanencia resulta de la velocidad de flujo continua del ácido nítrico y del volumen del reactor respectivo o de la cascada de reactores.

En una forma de realización preferida, la mezcla entre el último reactor y C) se enfría, preferentemente a través de al menos otro reactor con refrigeración y/o al menos un intercambiador de haces de tubos, preferentemente a una temperatura de 35 a 15 °C, de forma especialmente preferente a una temperatura de 25 a 10 °C.

Después de una refrigeración adicional o con la temperatura así alcanzada, se puede lograr un resultado óptimo en la precipitación posterior.

En una forma de realización preferida, el tamaño de grano o el tamaño de partícula medio del 4,6-dinitrobenzofuroxano o del precipitado precipitado en C) se puede ajustar o se ajusta a través de la temperatura del agua o de la solución acuosa en el recipiente de precipitación.

En una forma de realización preferida

- i) a través de una temperatura entre 10 y 15 °C se puede ajustar o se ajusta un tamaño de grano o tamaño de partícula medio de 100 a 150 µm y/o
- ii) a través de una temperatura inferior a 10 °C se puede ajustar o se ajusta un tamaño de grano o tamaño de partícula medio por debajo de 100 µm y/o
- ii) mediante una temperatura de 15 a 25 °C, preferiblemente alrededor de 20 °C, se puede ajustar o se ajusta un tamaño de grano o tamaño de partícula medio de 150 a 200 µm.

En una forma de realización especialmente preferida, a través de una temperatura entre 10 y 15 °C se puede ajustar o se ajusta un tamaño de grano o tamaño de partícula medio de 100 a 150 µm.

La temperatura en el recipiente de precipitación resulta del calor de la mezcla, del calor liberado por la dilución de la mezcla y de la temperatura del agua o de la solución acuosa. La temperatura en el recipiente de precipitación también se puede controlar mediante una refrigeración del recipiente de precipitación y la tasa de intercambio del líquido en el recipiente. Por lo tanto, el procedimiento se puede controlar de tal manera que el producto sea adecuado de forma óptima para el uso posterior, sin que se requieran otras etapas intermedias, como molienda, granulación, etc., para ajustar el tamaño de grano o tamaño de partícula medio. Por lo tanto, el procedimiento se simplifica aún más.

En una forma de realización preferida, el procedimiento comprende, por lo tanto, una precipitación de un precipitado, donde el precipitado contiene 4,6-dinitrobenzofuroxano y donde la precipitación se produce preferentemente mediante la dilución del ácido nítrico concentrado con agua o solución acuosa con hasta el 55% en peso, preferiblemente del 25 al 45% en peso, de ácido nítrico. Preferentemente, el tamaño de grano o tamaño de partícula medio del 4,6-dinitrobenzofuroxano o del precipitado se puede ajustar o se ajusta a través de la temperatura del agua o de la solución acuosa. Preferentemente,

i) a través de una temperatura entre 10 y 15 °C se ajusta un tamaño de grano o tamaño de partícula medio de 100 a 150 µm y/o

5 ii) a través de una temperatura inferior a 10 °C se puede ajustar o se ajusta un tamaño de grano o tamaño de partícula medio por debajo de 100 µm y/o

ii) a través de una temperatura de 15 a 25 °C, preferiblemente alrededor de aproximadamente 20 °C se ajusta un tamaño de grano o tamaño de partícula medio de 150 a 200 µm.

10 En una forma de realización especialmente preferida, a través de una temperatura entre 10 y 15 °C se puede ajustar o se ajusta un tamaño de grano o tamaño de partícula medio de 100 a 150 µm.

En una forma de realización preferida, la mezcla se enfría antes de la precipitación, preferentemente a una temperatura de 35 a 15 °C, de forma especialmente preferente a una temperatura de 25 a 10 °C.

15 En el marco de la invención, el tamaño de grano o tamaño de partícula medio se mide por medio de dispersión láser en un Malvern Mastersizer 2000 y se indica como valor D50.

20 En una forma de realización preferida, el precipitado o el producto del procedimiento o el 4,6-dinitrobenzofuroxano formado en el procedimiento contiene al menos el 97% en peso, preferiblemente del 98 al 100% en peso, de 4,6-dinitrobenzofuroxano.

En otras palabras, el producto o el precipitado o el 4,6-dinitrobenzofuroxano es especialmente puro.

25 En una forma de realización preferida, el precipitado o el producto del procedimiento o el 4,6-dinitrobenzofuroxano formado en el procedimiento contiene menos del 4% en peso, preferiblemente menos del 2% en peso, de forma especialmente preferente menos del 1% en peso, de 5,6-dinitrobenzofuroxano.

30 En una forma de realización preferida, el precipitado o el producto del procedimiento o el 4,6-dinitrobenzofuroxano formado en el procedimiento contiene menos del 1% en peso de 6-nitrobenzofuroxano.

En una forma de realización preferida, el precipitado o el producto del procedimiento o el 4,6-dinitrobenzofuroxano formado en el procedimiento contiene menos del 1% en peso de 4-nitrobenzofuroxano.

35 En una forma de realización preferida, a la nitración o al primer reactor y/o a la mezcla por hora por kg de benzofuroxano (y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano) se le añaden de 6 a 12 l de ácido nítrico (calculado en un 98% en peso de ácido nítrico). Preferiblemente se suministran al recipiente de precipitación por hora por kg de benzofuroxano (y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano) 14 a 25 l de agua o preferiblemente se sustituyen en el recipiente de precipitación por hora por kg de benzofuroxano (y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano) 14 a 25 l de agua o una solución acuosa con hasta 55% en peso, preferiblemente 25 a 45% en peso, de ácido nítrico.

40 La indicación por kg de benzofuroxano (y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano) se refiere a 1 kg de reactivo que presenta una estructura básica de benzofuroxano.

45 En una forma de realización preferida, el benzofuroxano y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano se añade como polvo o granulado al primer reactor y/o la mezcla.

50 En una forma de realización preferida, el ácido nítrico y el benzofuroxano y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano en B1 presentan (inmediatamente) antes de la adición en el primer reactor y/o la mezcla una temperatura entre 10 y 40 °C, preferiblemente entre 15 y 30 °C.

En una forma de realización preferida, el procedimiento presenta un rendimiento estequiométrico de al menos el 44%, preferentemente del 35 al 80%.

55 En una forma de realización preferida, no se requiere una recristalización del precipitado o del producto del procedimiento o del 4,6-dinitrobenzofuroxano formado en el procedimiento.

En otras palabras, el 4,6-dinitrobenzofuroxano formado en el proceso se puede utilizar sin purificación adicional para la producción de materia inflamable (por ejemplo, KDnBF, K-HA-DnBF, CsDnBF, RbDnBF) o para la producción de heterociclos derivados del DnBF (por ejemplo, 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxano).

60 En una forma de realización preferida, el procedimiento no comprende una recristalización del precipitado o del

producto del procedimiento o del 4,6-dinitrobenzofuroxano formado en el procedimiento.

En una forma de realización preferida, no se utiliza ácido sulfúrico ni anhídrido acético en el procedimiento.

5 En una forma de realización preferida, en el procedimiento no se emplea cloruro de picrilo y/o 2,4-dinitroclorobenceno.

En una forma de realización preferida, en el procedimiento no se utiliza ninguna azida, en particular ninguna azida sódica.

10 En una forma de realización preferida, no se utiliza disolvente orgánico en el procedimiento.

En una forma de realización preferida, en el procedimiento no se forma 2,4-dinitroazidobenceno y/o 2,4,6-trinitroazidobenceno y/o ácido hidrazoico.

15 El objeto de la invención es también el precipitado, que puede obtenerse mediante el procedimiento según la invención.

También es objeto de la invención el 4,6-dinitrobenzofuroxano, que puede obtenerse mediante el procedimiento según la invención.

20 También es un objeto de la invención un dispositivo para llevar a cabo el procedimiento según la invención.

A continuación, la invención se describe mediante un ejemplo que no debe ser limitativo:

Ejemplo de diseño de ingeniería de procesos

25

En este ejemplo, la síntesis se realiza como un procedimiento continuo dentro de una cascada, que comprende ocho reactores de vidrio con cada vez un volumen útil de 12 l y refrigeración de cubierta y un tanque de precipitación refrigerado con agitador. Todos los reactores están equipados con agitadores de aire comprimido y sensores de temperatura. La cascada de nitración se abastece con ácido nítrico según el principio geodésico mediante un recipiente

30

de un día. Para iniciar la reacción, se precalientan de 4 a 10 litros del ácido nítrico al 98% en un recipiente de vidrio intermedio a aprox. 55 a 60 °C y se transfieren al primer reactor. A este respecto, de 150 a 300 g de benzofuroxano en polvo o granulado se transfieren a través de un tornillo dosificador con agitación al primer reactor, en el que se dispone el ácido nítrico a una temperatura de aprox. 50 °C. Después de iniciar la reacción, se siguen dosificando el benzofuroxano y el ácido nítrico al 98%, que tienen una temperatura de aprox. 15 °C a 30 °C. La temperatura se

35

mantiene en el primer reactor a aprox. 55 a 72 °C mediante refrigeración intensiva. Se debe evitar que la temperatura descienda por debajo de 45 °C, ya que la reacción se puede detener o retrasar de este modo. La cinética de la nitración es a este respecto tan rápida que la reacción química ya ha terminado en el 3^{er} a más tardar en el 4^o reactor. Los siguientes reactores en la planta multipropósito existente sirven para enfriar aún más el ácido nítrico que contiene DNBF. El ácido abandona la cascada a una temperatura de 19 a 30 °C y fluye a un recipiente de precipitación agitado

40

y fuertemente refrigerado. En este se presentan alrededor de 120 l de agua fría y se dosifica agua fría adicional (aprox. 5 a 10 °C) en la medida en que la suspensión de DNBF se alimenta. A este respecto, el ácido nítrico se diluye hasta aprox. un 25 a 45%, con lo que se precipita DNBF. La temperatura en el recipiente de precipitación refrigerado intensamente es de 5 a 20 °C. Se vacía hasta tal punto que se bombean aprox. 2/3 de la suspensión a uno o varios filtros de vacío. Mediante el vaciado parcial da como resultado un grano constante y relativamente grueso en toda la

45

capa. El ácido nítrico diluido separado se recoge por separado y se suministra a un tratamiento con ácido o eliminación. La torta de filtro se lava varias veces por aspiración con agua fría y se vierte en porciones en barriles. El agua de lavado se recoge y se vuelve a utilizar como agua de dilución. Durante la reacción o durante la dilución, los gases nitrosos que se liberan se eliminan del aire de escape mediante un depurador de gases de escape.

50 Dosificación:

Ácido nítrico (aprox. 98%):	80 a 140 l/h = 120 a 210 kg/h
Benzofuroxano (BFO):	5 a 20 kg/h
Agua de precipitación:	200 a 300 l/h

55

Rendimiento:

60

Con un tiempo de funcionamiento del reactor de aprox. 6 horas por día de trabajo (operación de 1 turno), se obtiene una cantidad neta de explosivos de alrededor de 50 a 60 kg de DNBF por día de trabajo. Esto corresponde a un rendimiento estequiométrico de aprox. 44%. Una cierta proporción permanece en el ácido residual y no se puede eliminar, la mayor parte probablemente se oxida por el ácido nítrico en subproductos gaseosos.

Caldera de precipitación (depósito de precipitación)

Diferentes perfiles de temperatura y dilución en la caldera de precipitación permiten producir distintas granulometrías.

- 5 En general, cuanto menor sea la temperatura en la caldera de precipitación y menor sea la concentración de 4,6-dinitrobenzofuroxano, menor será la granulometría, representado como el tamaño de grano medio de una distribución. En estas circunstancias, los cristales que se forman crecen menos rápidamente que en el caso de una temperatura de precipitación más alta y una concentración más alta.
- 10 A una temperatura de precipitación en el rango de 10 a 15 °C, se obtiene un tamaño de partícula medio (el llamado valor D50 en la difracción láser) de aproximadamente 100 a 150 µm. A temperaturas de precipitación entre 5 y 10 °C, el tamaño de partícula medio es significativamente menor de 100 µm, a temperaturas de alrededor de 20 °C, el tamaño de grano medio es de hasta 200 µm.

15 Más sobre los reactores

Mediante el diseño como una cascada de 8 reactores da como resultado la siguiente distribución típica de temperatura en los 8 reactores con las capacidades de dosificación mencionadas y la potencia de refrigeración utilizable (resultado de la potencia y el diseño del sistema de refrigeración y del diseño del reactor):

- 20
- 1) Reactor 1: 55 a 72 °C
 - 2) Reactor 2: 50 a 72 °C
 - 3) Reactor 3: 50 a 72 °C
 - 4) Reactor 4: 50 a 72 °C
- 25
- 5) Reactor 5: 30 a 50 °C
 - 6) Reactor 6: 15 a 30 °C
 - 7) Reactor 7: 10 a 25 °C
 - 8) Reactor 8: 10 a 25 °C
- 30
- 9) Recipiente de precipitación: 0 a 25 °C

- El uso de 8 reactores en una cascada no es absolutamente necesario para la nitración continua de benzofuroxano a temperaturas más altas. La alta velocidad de reacción solo requiere un tiempo de permanencia relativamente corto de los reactivos en los reactores. En el caso de las tasas de dosificación utilizadas, la reacción se finaliza en el 3^{er} y, a más tardar, en el 4^o reactor. Por lo tanto, también se pueden realizar diseños con solo 2 a 4 reactores. Por lo tanto,
- 35 los otros reactores, que en esta instalación solo sirven para refrigerar la solución de reacción, también se pueden sustituir por otros dispositivos de refrigeración técnicos, por ejemplo, por un intercambiador de calor de haces de tubos.

Es concebible que en los reactores posteriores (por ejemplo, 2 y 3) se dosifiquen además reactivos (benzofuroxano). Sin embargo, se necesitarían uno o dos reactores o refrigerantes más para enfriar la solución de reacción caliente.

- 40 El diseño de ingeniería de procesos de la cascada de nitración se puede escalar. Solo hay que asegurarse de que la capacidad de refrigeración sea lo suficientemente alta como para disipar las cantidades de calor que se producen durante la nitración y la dilución del ácido nítrico altamente concentrado. Esto se puede lograr mediante diferentes medidas técnicas. El tamaño y el número de reactores dependen de la potencia deseada de la instalación y se deben
- 45 adaptar a la velocidad de la reacción de nitración y al enfriamiento del ácido nítrico que contiene DNBF.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo para la síntesis de 4,6-dinitrobenzofuroxano, que comprende la nitrificación de benzofuroxano y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano en ácido nítrico concentrado a una temperatura de 42 a 90 °C, donde el ácido nítrico concentrado contiene de 60 a 100% en peso de ácido nítrico, **caracterizado porque** para la nitrificación no se utiliza ácido sulfúrico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** para la nitrificación no se utiliza anhídrido acético.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, donde el procedimiento comprende al menos una de las etapas seleccionadas entre A), B1), B2), B3), B4) y C), preferiblemente al menos las etapas A), B1), B2) y C):
- A) una inicialización del procedimiento mediante la mezcla de ácido nítrico concentrado y benzofuroxano y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano en un primer reactor, donde se forma una mezcla, donde el ácido nítrico concentrado contiene de 60 al 100% en peso de ácido nítrico,
- B) una continuación del procedimiento mediante
- B1) adición de otro ácido nítrico y benzofuroxano y/o 4-nitrobenzofuroxano y/o 6-nitrobenzofuroxano, preferentemente en el primer reactor y/o la mezcla, para formar otra mezcla, donde el ácido nítrico concentrado contiene de 60 a 100% en peso de ácido nítrico y donde la temperatura en el primer reactor se ajusta durante B) a 42 a 90 °C,
- B2) transferencia de la mezcla, preferentemente del primer reactor, a un segundo reactor, donde la temperatura en el segundo reactor se ajusta a 42 a 80 °C,
- eventualmente, B3) transferencia de la mezcla desde el segundo reactor a un tercer reactor, donde la temperatura en el tercer reactor se ajusta a 42 a 80 °C,
- eventualmente, B4) transferencia de la mezcla desde el tercer reactor a un cuarto reactor, donde la temperatura en el cuarto reactor se ajusta a 42 a 80 °C, y
- C) una transferencia de la mezcla, preferentemente del último reactor, a un recipiente de precipitación, donde el recipiente de precipitación contiene a una temperatura entre 0 y 25 °C agua o una solución acuosa con hasta el 55% en peso, preferiblemente del 25 al 45% en peso, de ácido nítrico, por lo que se precipita un precipitado que contiene 4,6-dinitrobenzofuroxano.
4. Procedimiento al menos según la reivindicación 3, **caracterizado porque** la temperatura en el primer reactor se ajusta durante B), en particular mediante refrigeración, a 45 a 85 °C, preferiblemente a 50 a 80 °C, de manera especialmente preferente a 55 a 72 °C.
5. Procedimiento al menos según cualquiera de las reivindicaciones 3 o 4, **caracterizado porque** la temperatura en el segundo y/o eventualmente tercer y/o eventualmente cuarto reactor se ajusta a 50 a 72 °C, de manera especialmente preferente a 55 a 63 °C, en particular mediante refrigeración.
6. Procedimiento al menos según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado porque** el tiempo de permanencia medio de la mezcla o de una molécula de la mezcla en cada reactor es de 3 a 30 minutos, preferiblemente de 4 a 10 minutos.
7. Procedimiento al menos según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizado porque** la mezcla se enfría entre el último reactor y C), preferentemente a través de al menos otro reactor con refrigeración y/o al menos un intercambiador de haces de tubos, preferentemente a una temperatura de 35 a 5 °C, preferiblemente de 25 a 10 °C.
8. Procedimiento al menos según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el procedimiento comprende una precipitación de un precipitado, donde el precipitado contiene 4,6-dinitrobenzofuroxano, donde la precipitación se produce diluyendo el ácido nítrico concentrado con agua o solución acuosa con hasta 55% en peso, preferiblemente 25 a 45% en peso, de ácido nítrico, y donde el tamaño de grano o tamaño de partícula medio del 4,6- dinitrobenzofuroxano o del precipitado se ajusta por encima de la temperatura del agua o de la solución acuosa.
9. Procedimiento al menos según la reivindicación 8, **caracterizado porque**

ES 2 956 363 T3

- i) a través de una temperatura entre 10 y 15 °C se ajusta un tamaño de grano o tamaño de partícula medio de 100 a 150 μm o
- ii) a través de una temperatura por debajo de 10 °C se ajusta un tamaño de grano o tamaño de partícula medio por debajo de 100 μm o
- 5 iii) a través de una temperatura de 15 a 25 °C, preferiblemente alrededor de aproximadamente 20 °C se ajusta un tamaño de grano o tamaño de partícula medio de 150 a 200 μm .