



221957

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E    D E    I N V E N C I O N  
en  
E s p a ñ a  
por 20 años.

a nombre de FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, entidad alemana, establecida en Frankfurt (M) - Hoechst (Alemania) por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION  
DE NITROCOMPUESTOS AROMATICOS MEDIANTE AMALGAMA ALCALINA".

La presente invención concierne un procedimiento para la reducción de nitrocompuestos aromaticos mediante amalgama alcalina.

- Es conocido el procedimiento de reducir nitrocompuestos aromaticos con amalgama de sodio, y/o amalgama de potasio sin empleo de disolventes, en azoicos e hidrazoicos. Se conoce ademas el realizar la reducción con empleo de alcohol etilico y alcohol metilico como disolvente. Tambien se conoce ya la reducción de nitrocompuestos aromaticos empleando disolventes dificilmente solubles o insolubles en agua, como benzol, clorobenzol y nafta di-
- 5.
- 10.



22:957

solvente.

- Los procedimientos conocidos para la reducción de nitrocompuestos aromaticos para la obtención de los azoicos e hidrazoicos correspondientes que utilizan amalgama de sodio y/o amalgama de potasio tienen inconvenientes. La reducción sin empleo de disolventes hasta la fase de hidrazoico, bien produce malos rendimientos o, para la obtención de rendimientos aceptables con procedimientos que emplean cinc y hierro, requiere un procedimiento en dos fases, para lo cual, para
15. la subsiguiente reducción ulterior de la fase azoica a la fase hidrazoica, se trabaja con otro agente de reducción. La reducción con empleo de alcohol etílico y alcohol metílico u otros disolventes facilmente solubles en agua origina dificultades tecnicas y economicas en la preparación, y especialmente en la destilación. Los procedimientos conocidos, que emplean en la reducción disolventes dificilmente solubles en
20. agua, conducen bien a rendimientos tecnicamente no utilizables, bien a bases de difenilo intensamente coloreadas con grandes perdidas de transposición y a la formación de una cantidad relativamente grande de amina en comparación con otros procedimientos de reducción.
25. 30.

- Ahora bien, se ha comprobado que pueden reducirse con gran ventaja nitrocompuestos aromaticos con amalgama alcalina, como por ejemplo amalgama de sodio y/o amalgama de potasio si según la invención se emplea un disolvente dificilmente soluble o insoluble en agua en presencia de lejia alcalina trabajando con una concentración de lejia adaptada al producto y fase de reducción.
- 35.

- En general, se puede emplear para ello, desde un principio, una concentración de la lejia alcalina de más de
- 40.



221957

- un 25% aproximadamente. Además, se comprobó que las especiales dificultades técnicas de procedimiento que se oponen a una tal reducción a consecuencia de una formación de un precipitado y de una intensa emigración de mercurio en la fase inicial de la
45. reducción a través de los aparatos, pueden ser eliminados mediante el empleo de una velocidad de paso de la emulsión sobre la amalgama a la cual se alcanza con alguna aproximación, o eventualmente se supera, el coeficiente crítico de Reynolds para la correspondiente concentración de la lejía alcalina.
50. Como disolventes son de considerar para la aplicación del procedimiento según la invención, además de la nafta disolvente, por ejemplo también xilol puro, benzol, toluol, clorobenzol y similares.
55. Como especialmente ventajosa se ha revelado una forma de ejecución del procedimiento según la cual el disolvente existe ya al empezar la reducción, Sin embargo, puede también convenir trabajar de forma que la adición del disolvente tenga lugar solo después de una parcial reducción.
60. Particularmente ventajosa se ha demostrado una forma de ejecución del procedimiento por la cual se mantiene desde un principio una concentración de la lejía de sosa o de la lejía de potasa de más del 25% aproximadamente. Sin embargo, el campo de concentración óptimo de la lejía puede también llegar, según la clase del material inicial para la reducción, a
65. concentraciones aún inferiores. Así, dicho campo, por ejemplo en el caso del p-nitrotoluol, puede llegar hasta una concentración de alcali de aproximadamente el 10%. El campo óptimo de concentración de la lejía alcalina es en general uno distinto para cada nitrocompuesto aromático. Como límite superior es en
70. general de considerar una concentración de lejía del 59% aproxi-



221957

madamente, En el transcurso de la reducción, la concentración de la lejía alcalina puede mantenerse sobre un valor constante superior al límite inferior del campo óptimo de concentración o puede oscilar subiendo y bajando dentro de este intervalo.

75. Así por ejemplo en el caso del nitrobenzol, para evitar la obtención de bencidina coloreada en la ulterior elaboración de los productos de reducción, es de elegir convenientemente una concentración inicial de la lejía de sosa o de potasa de más del 25% aproximadamente. Como forma particularmente ventajosa de

80. ejecución del procedimiento, en el caso del nitrobenzol se ha revelado la de mantener una concentración de la lejía de sosa o de potasa de más del 40% aproximadamente para la obtención de elevados rendimientos y de pequeñas pérdidas de transposición. Para el o-nitrotolulol, el campo óptimo de concentración

85. de la lejía alcalina empieza convenientemente por encima de una concentración de 35% aproximadamente y se ha revelado particularmente ventajoso el mantener una concentración de la lejía de sosa o de potasa de más del 40% aproximadamente. Otro caso aún es por ejemplo el del o-nitroanisol, para el cual es parti-

90. cularmente ventajoso elegir desde un principio una concentración de la lejía de sosa o de potasa de más del 25%. Aquí ha dado buenos resultados especialmente un intervalo entre el 30% y el 59% aproximadamente.

95. La concentración de iones de alcali puede también ser alcanzada mediante simultánea aportación de iones de alcali, como iones de sodio o iones de potasio, en combinación con otros aniones, eventualmente por simultáneo empleo o cloruro de sodio o cloruro de potasio.

100. Ha resultado conveniente, al emplear lejía de sosa, mantener para la concentración de la lejía un límite supe-



22 57

- rior del 54% aproximadamente y, al emplear lejía de potasa, no superar un límite superior del 59% aproximadamente. El control de la concentración de la lejía de sosa o de potasa puede por ejemplo realizarse mediante la adición, por porciones o continua, de agua.
- 105.
- La relación de mezcla entre el disolvente y la lejía en la emulsión puede oscilar dentro de amplios límites. Con bajas concentraciones de la lejía se emplea ventajosamente una relación de mezcla considerablemente superior a 1 : 1. Al
110. emplearse una elevada concentración inicial para la lejía alcalina se regula sin embargo convenientemente, en la fase inicial de la reducción, primero una relación de mezcla de aproximadamente 1 : 1 o aproximadamente 1 : 1 hasta aproximadamente 2 : 1
115. entre el disolvente y la lejía en la emulsión. Para obtener un mas elevado paso de amalgama con un simultaneo elevado rendimiento de corriente, es decir sin una intensa autodescomposición de la amalgama, es ventajoso, desplazar la relación de mezcla regulada entre el disolvente y la lejía - con presión estática menor, igual o también superior - hacia valores mas altos,
120. es decir eventualmente con intenso trasiego de líquido, hasta que la concentración del sodio o del potasio en la amalgama, al salir del reactor, sea reducida desde un 0,020 hasta 0,001 aproximadamente a un 0,001% aproximadamente o, especialmente en el ulterior transcurso de la reducción, a un valor
125. aun inferior. También puede ser aumentado la sola presión estática conservando la relación de mezcla. La relación de mezcla cada vez mas favorable depende naturalmente también de la concentración de nitrocompuestos aromaticos en el disolvente. La capacidad del reactor aumenta además al aumentar la
130. concentración de nitrocompuestos en el disolvente y al aumentar la



221957

turbulencia. Tambien, mientras no se presenta aún corriente turbulenta alguna, la capacidad del reactor aumenta al aumentar la velocidad de paso de la emulsión y la presión estática. Sin embargo, la superación de unas condiciones optimas en la carga del reactor en la fase inicial de la reducción es menos ventajosa, porque entonces, al aumentar la carga, se presenta una creciente emigración del mercurio y el mercurio en estado de finisima distribución que emigra vuelve a juntarse con mayor dificultad.

La concentración del sodio o del potasio en la amalgama puede moverse dentro de amplios limites, sin que se produzcan notables alteraciones en la composición de la solución reducida. Tambien un contenido de por ejemplo 0,5% de sodio en la amalgama no conduce a ningún aumento considerable de la formación de amina. Contenidos más bajos de sodio y de potasio en

la amalgama son, sin embargo, mas ventajosos, La ulterior reducción de un contenido residual del 3 - 4% aproximadamente del azoico, referido al nitrocompuesto aromático empleado, con un contenido muy reducido de sodio o de potasio en la amalgama es ventajosa. Sin embargo, se ha comprobado que es conveniente, con una elevada concentración inicial de la lejía en la fase inicial de la reducción, no bajar de momento en la salida del reactor de un contenido de sodio y respectivamente de potasio del 0,001% aproximadamente en el mercurio, ya que además de

por una demasiado baja velocidad de paso de la emulsión o por una relación de mezcla demasiado elevada entre el disolvente y la lejía, tambien al bajarse de un limite inferior para la concentración del sodio o del potasio en la amalgama a la salida del reactor resulta fuertemente favorecida la formación de un precipitado en la fase inicial de la reducción. Para obtener buenos rendimientos de corriente, se hace ventajosamente pasar



221957

165. por el reactor, durante la reducción, solo tanta amalgama -y respectivamente con un paso de amalgama regulado se gradua el trasiego del líquido- o ambas cosas a la vez, que en la salida del reactor no se supera o se supera solo de poco una concentración del sodio o del potasio en la amalgama del 0,001% aproximadamente.

El procedimiento según la invención es aplicado convenientemente a temperaturas superiores a 50° C. Como limite superior es de considerar una temperatura de aproximadamente 100° C. Para la reducción, especialmente en nafta disolvente, se ha revelado particularmente ventajoso el trabajar a una temperatura de aproximadamente 70° C - 80° C.

175. Naturalmente, la reducción puede realizarse tambien con amalgamas que contengan tanto sodio como tambien potasio. Como lejias alcalinas pueden emplearse, además de lejia de sosa y de potasa, tambien lejias alcalinas que contengan simultaneamente hidroxido de sodio o hidroxido de potasio.

180. La ejecucion de la reducción en contacto con la amalgama alcalina puede efectuarse por ejemplo bombeando la emulsión sobre la amalgama con simultanea reacción de la amalgama o bombeando la emulsión a través de la amalgama o según el principio de contracorriente.

185. En el procedimiento según la invención, es ventajoso mantener para el reactor dimensiones tales que en el mismo se alcance con alguna aproximación o supere el coeficiente critico de Reynolds tambien para la lejia empleada, y simultaneamente independientemente se realice el subsiguiente bombeo de la emulsión a través de un cuerpo hueco que regule tales velocidades de paso. La longitud más conveniente del cuerpo hueco depende de la carga correspondiente del reactor y aumenta al aumentar la carga. Ventajosa es tambien la producción de una corriente



221957

turbulenta antes de la entrada en el reactor, por ejemplo mediante empleo de una tubería de sección transversal adecuada.

195. Especialmente ventajosa puede ser también la introducción de otros cuerpos de paso con una velocidad de corriente relativamente elevada en comparación con el coeficiente crítico de Reynolds de la lejía empleada, por ejemplo de una tubería arrollada en espiral.

200. Además, se ha demostrado que es particularmente ventajoso, para impedir la emigración de mercurio del reactor, introducir un separador especial de mercurio en el cual la emulsión entra ventajosamente por arriba. También el retorno de la emulsión procedente del separador hacia el dispositivo desmezclador para la emulsión, es decir hacia el recipiente para la carga, puede efectuarse por arriba. Desde un tal separador de mercurio puede comodamente devolverse al reactor mercurio  
205. unido que antes había emigrado en forma de fina distribución. Convenientemente, el separador de mercurio está dispuesto en una parte del sistema en la cual el líquido ya no circula con velocidad elevada.

210. Convenientemente, también el depósito para las dos fases fluidas de la carga puede estar provisto en su fondo de una válvula de salida de mercurio. Además, el dispositivo desmezclador es provisto ventajosamente de un conducto para gases y vapores que se formen, en el cual están montados un refrigerador de reflujo y  
215. un colector de agua para reducir las pérdidas de disolvente y para controlar la autodescomposición de la amalgama.

220. Una presión estática eventualmente algo más elevada en el aparato, a consecuencia de una elevada velocidad de paso de la emulsión, y eventuales oscilaciones considerables de la presión estática con ella relacionada, que pueden producirse espe-

22' 957



- cialmente en la fase inicial de la reducción con una elevada concentración de la lejía, pueden ser suprimidas mediante la adición de emulgadores. Para ello han resultado particularmente ventajosos los sulfatos de alkilo y los sulfonatos de alkilo, nafta
225. disolvente sin destilar eventualmente debilmente sulfonada mediante depuración preliminar con acido sulfurico, los productos conocidos bajo el nombre de "Mersolato", el alcohol estearilico sulfonado. En tal caso, la presión estática algo superior puede ser eliminada mediante un 1/10 a lo sumo de las cantidades de emul-
230. gadores que se necesitan para la obtención de emulsiones. Para este fin se puede emplear nafta disolvente sulfonada sin destilar. Mayores concentraciones de emulgador conducen tambien facilmente a la formación de capas intermedias en si poco deseables de emulsiones consistentes en el dispositivo desmezclador que se halla
235. entre ambas fases.

- Naturalmente, la reducción puede tambien ser interrumpida en una fase intermedia, por ejemplo en la fase azoica o según el procedimiento puede efectuarse de manera independiente la reducción de la fase azoica en la fase hidrazoica. En
240. los casos en los cuales se puede renunciar a una reducción completa hasta la fase hidrazoica, la reducción no completa de la fase azoica a la fase hidrazoica, con reducción de la formación de amina referida al circuito del disolvente, conduce a un aumento de los rendimientos.

245. Según el procedimiento propuesto según la invención las ventajas obtenidas por el empleo de nafta disolvente y amalgama de sodio o potasio tambien son de importancia especial para la reducción de nitrocompuestos aromaticos. En el tratamiento ulterior de la solución reducida no es necesaria separación alguna por destilación del disolvente, como es el caso del conocido
- 250.



221957

empleo de alcohol etílico y de alcohol metílico. Además no es necesaria separación alguna por filtración de los medios de reducción usados y ninguna extracción para la obtención completa del compuesto hidrazoico del agente de reducción usado. Además, el procedimiento puede ser ejecutado como proceso en una sola fase. En el procedimiento descrito es posible una reducción prácticamente completa hasta la fase hidrazoica. Con este procedimiento queda suprimida una complicada recuperación de mercurio que no se junta, en estado de finísima distribución, por ejemplo mediante un lavado independiente una vez concluida la reducción.

El procedimiento según la invención puede de manera especialmente ventajosa ser empleado para la producción de bases de difenilo y la ulterior elaboración a materias colorantes, además y especialmente para la producción de agua oxigenada mediante oxidación de compuestos hidrazoicos. El procedimiento es particularmente económico y de sencilla ejecución técnica, especialmente porque puede ser ejecutado de manera continua.

Ejemplo 1:

Se disuelven en 6,6 litros de nafta disolvente sometida a depuración preliminar y destilada 1.000 gr. de nitrobenzol. Como electrolito se añaden al empezar 4,8 litros de lejía de sosa al 30%. Se realiza la reducción a una temperatura de 75 - 80° C manteniendo una relación de mezcla de 2 : 1 entre nafta disolvente y la lejía de sosa haciendo subir lentamente la concentración de la lejía de sosa a 40%. En el recorrido entre la amalgama y el recipiente para la carga se dispone verticalmente un tubo de 30 milímetros de diámetro y una altura de 1000 mm. A este tubo sale bajando, un tubo arrollado en espiral de 1200 mm de longitud y 8 mm de diámetro. Este último tubo desemboca en un separador de mercurio de una capacidad



221957

- de 1,3 litros. Desde allí, la emulsión es devuelta al recipiente de la carga por un tubo que sale hacia arriba. El rendimiento de la bomba es de 1 litro de emulsión en 6 segundos. La reducción es realizada con un contenido de sodio de la amalgama
285. de 0,3 - 0,4%. Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 92% de hidrazobenzol en el circuito del disolvente y con un contenido residual de 2% de azobenzol se forma un 4% de anilina. Referido a la descomposición de la amalgama, el rendimiento de corriente es del 88%. Después de la transposición
290. en bencidina, se obtiene un producto claro de punto de fusión 128° C con un rendimiento del 78,5%. En el separador de mercurio se encuentran después de la reducción solo 2 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de cera no emigra mercurio.
295. Ejemplo 2 :
- Con una duración total de ensayo de 25 horas, se reducen primero 840 gr. de nitrobenzol durante 17 horas, sin adición de nafta disolvente, en 3,5 litros de lejía de sosa de la concentración inicial del 41,5%. Una vez transcurridas
300. las primeras 10 horas se añaden 100 cm<sup>3</sup> de agua, después de 12 horas en total otros 100 cm<sup>3</sup> de agua y después de 16 horas en total otros 100 cm<sup>3</sup> de agua. Después de las primeras 17 horas, se le añaden 5,5 litros de nafta disolvente sometida a depuración preliminar y destilada. Concluida la reducción, la
305. concentración de la lejía de sosa es del 52% aproximadamente. La reducción es realizada a una temperatura de aproximadamente 80° C. Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 92% de hidrazobenzol en el circuito del disolvente y con un contenido residual de 1% de azobenzol se obtiene un
310. 4,5% de anilina. El rendimiento de corriente, referido a la



221957

descomposición de la amalgama, es del 92%. Después de la transposición en bencidina, se obtiene un producto claro de punto de fusión 128° C con un rendimiento del 85,3%,

Ejemplo 3 :

315. Se disuelven 1000 gr. de nitrobenzol en 6,6 litros de nafta disolvente que se componen de 6,3 litros de nafta disolvente destilada y sometida a depuración preliminar con lejía de sosa diluida y ácido sulfurico concentrado y 0,3 litros de nafta disolvente sin destilar sometido a depuración preliminar con lejía de sosa y ácido sulfurico. Tambien pueden emplearse 6,6 litros de nafta disolvente destilada sometida a depuración preliminar y 3-6 grs. de un producto (al 74%) conocido en el comercio con el nombre de "Mersolato". Como electrolito se añaden al empezar 4,8 litros de lejía de sosa al
320. 41,5%. Se realiza la reducción manteniendo una relación de mezcla de 1 : 1 entre nafta disolvente y lejía de sosa en la emulsión a una temperatura de 75 - 80° C, con amalgama de sodio. Con una duración total de la reacción de 24 horas, se añaden despues de 10 horas 120 cm<sup>3</sup> de agua, despues de un total de 12
330. horas otros 120 cm<sup>3</sup> de agua y despues de un total de 16 horas otros 120 cm<sup>3</sup> de agua, La reducción es realizada con una concentración del sodio en la amalgama del 0,2 - 0,3%. Una vez concluida la reducción, la concentración de la lejía de sosa es del 51 - 52%. En el recorrido entre la amalgama y el recipiente
335. para la carga se dispone verticalmente un tubo de 30 mm de diametro y de una altura de 1000 mm. De este tubo sale, bajando, un tubo enrollado en espiral de 1200 mm de longitud y 8 mm de diametro. Este ultimo tubo desemboca en una separador de mercurio de una capacidad de 1,3 litros. Desde alli, la emulsión para la carga es devuelta por un tubo que sale por arriba.
- 340.



221-57

Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 97,5 - 98% de hidrazobenzol referido al nitrobenzol empleado en el circuito del disolvente y, con un contenido residual de 0,5 - 1% de azobenzol se forma un 1-2% de anilina referido al nitrobenzol empleado. El rendimiento de corriente referido a la descomposición de la amalgama es del 97%. Después de la transposición en bencidina, se obtiene un producto claro de punto de fusión 128° C con un rendimiento del 91% referido al nitrobenzol introducido. Una vez concluida la reducción, se encuentran en el separador de mercurio unos 10 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente para la carga no emigra mercurio.

Ejemplo 4 :

La reducción es realizada en las condiciones del ejemplo 3 con amalgama de potasio al 0,3 - 0,4%. Al empezar, se introduce lejía de potasa al 41,2%. Se deja aumentar la concentración de la lejía de potasa hasta un 54% aproximadamente. Con una reducción así ejecutada, se obtiene un rendimiento del 97% de hidrazobenzol referido al nitrobenzol introducido en el circuito del disolvente y con un contenido de 0,5 - 1% de azobenzol se forma un 1,75% de anilina referido al nitrobenzol introducido. El rendimiento de corriente referido a la descomposición de la amalgama es del 97%. Después de la transposición en bencidina, se obtiene un producto claro de punto de fusión 128° C con un rendimiento del 90,5% referido al nitrobenzol introducido. En el separador de mercurio se encuentran una vez concluida la reducción unos 10 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de la carga no emigra mercurio.

370. Ejemplo 5 :



22157

- Se disuelven 1000 gr. de nitrobenzol en 7 litros de nafta disolvente, compuestos por 6,7 litros de nafta disolvente destilada sometida a depuración preliminar con lejía de sosa diluida y ácido sulfurico concentrado y 0,3 litros de
375. nafta disolvente sin destilar sometida a depuración previa con lejía de sosa y ácido sulfurico. Como electrolito se añaden al empezar 4,8 litros de lejía de sosa al 23,5% saturada a 75° C con sal de cocina. El electrolito contiene luego 850 gr. de sal de cocina en disolución y es al 17,5% con respecto
380. a la lejía de sosa. Con una duración total de la reacción de 24 horas, se realiza la reducción durante las primeras 22 horas manteniendo una relación de mezcla de 1 : 1 hasta 3 : 1 entre la nafta disolvente y la lejía de sosa en la emulsión, y luego, hasta el final de la reacción, con una relación de mezcla de 6 : 1 con amalgama de sodio a una temperatura de 70 -
385. 80° C. Durante la reducción, se añaden en pequeñas porciones 2 litros de agua para que no precipite cantidad alguna de sal de cocina. Al final de la reducción, el electrolito, con respecto a la lejía de sosa, es al 28%. La reducción es realiza-
390. da con una concentración del sodio en la amalgama de 0,36% hasta 0,16%. El trasiego de la emulsión se realiza bajo las condiciones del Ejemplo 1, con una capacidad de la bomba de 1 litro de emulsión en 7 segundos. Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 84% de hidrazobenzol, referido al nitrobenzol introducido, en el circuito del disolvente,
400. y con un contenido residual de 0,3 de azobenzol, se forma un 3,5% de anilina referido al nitrobenzol introducido. Después de la transposición en bencidina, se obtiene un producto claro de punto de fusión 128° C con un rendimiento de 78%
405. referido al nitrobenzol introducido. En el separador de mercurio



22157

rio se encuentran, una vez concluida la reducción, unos 5 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Al recipiente de la carga no emigra mercurio.

Ejemplo 6 :

410. Se disuelven 850 gr. de o-nitrotoluoil en 6,6 litros de nafta disolvente compuestos por 6,3 litros de nafta disolvente sometida a depuración preliminar y destilada y por 0,3 litros de nafta disolvente sin destilar sometida a depuración preliminar con lejia de sosa y acido sulfurico. Tambien pueden emplearse 6,6 litros de nafta disolvente destilada sometida a depuración preliminar y 3 - 6 gr. de un producto (al 74%) conocido bajo el nombre comercial de "Mersolato". Como electrolito se añaden al principio 4,8 litros de lejia de sosa al 38%. Se realiza la reducción manteniendo una relación de mezola de 2:1 entre
415. la nafta disolvente y la lejia de sosa en la emulsión, a una temperatura 75 - 80° C con amalgama de sodio. Con una duración total de reacción de 16 horas, se añaden cada hora de 80 a 150 cm<sup>3</sup> de agua. La reducción es realizada a una concentración del sodio en la amalgama de 0,2 - 0,3%. Una vez concluida la reducción, la
420. concentración de la lejia de sosa es del 42%. En el recorrido entre la amalgama y el recipiente para la carga, se dispone verticalmente un tubo de 30 mm de diametro y de una altura de 1000 mm. De este tubo sale para abajo un tubo arrollado en espiral de una longitud de 1200 mm y de un diametro de 8 mm. este ultimo
425. tubo desemboca en un separador de mercurio de una capacidad de 1,3 litros. Desde alli, la emulsión es devuelta al recipiente para la carga por un tubo que sale hacia arriba. La potencia de la bomba es de 1 litro de emulsión en 8 segundos. Con una reducción asi realizada, se obtiene un rendimiento del 75% de o,o'-hi-
430. drazotoluoil, referido al o-nitrotoluoil empleado, en el circuito
- 435.

221957



del disolvente, y con un contenido residual de 2,8% o,o'-azotoluol, se obtiene un 3% de o-toluidina, referido al o-nitrotoluol empleado. El rendimiento de corriente, referido a la descomposición de la amalgama, es del 64%. Después de la transposición, se obtiene un 70,5% de o-tolodina, referido al o-nitrotoluol empleado. En el separador de mercurio se encuentran, una vez concluida la reducción, unos 2 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de la carga no emigra mercurio.

Ejemplo 7 :

445. En lugar de la lejía de sosa al 38% según el ejemplo 6, se emplea una solución de sosa al 41,5% al empezar la reducción de o-nitrotoluol. Se realiza la reducción manteniendo una relación de mezcla de 1 : 1 entre la nafta disolvente y la lejía de sosa en la emulsión, a una temperatura de 75 - 80° C, con amalgama de sodio. Con una duración total de ensayo de 19 horas, se añaden cada hora 60 cm<sup>3</sup> de agua. Una vez concluida la reducción, la concentración de la lejía de sosa es del 45,6%. Con una reacción así realizada, se obtiene un rendimiento del 84% de o,o'-hidrazotoluol, referido al o-nitrotoluol empleado, en el circuito del disolvente y, con un contenido residual del 3% de o,o'-azotoluol, se obtiene un 1,15% de o-toluidina, referido al o-hidrotoluol empleado. El rendimiento de corriente, referido a la descomposición de la amalgama, es del 83%. En el separador de mercurio se encuentran, una vez concluida la reacción, unos 10 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de la carga no emigra mercurio.

Ejemplo 8:

465. Se realiza la reducción de o-nitrotoluol según el ejemplo 7 con mayor paso de amalgama. Una vez concluida la reducción después de 17 horas, la concentración de la lejía de



221957

sosa es del 46%. Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 85% de o,o'-hidrazotoluol, referido al o-nitrotoluol empleado, en el circuito del disolvente, y, con un contenido residual del 3% de o,o'-azotoluol, se obtiene un 3% de o-toluidina, referido al o-nitrotoluol empleado. El rendimiento de corriente, referido a la descomposición de la amalgama, es del 71%. Una vez concluida la reducción, se encuentran en el separador de mercurio unos 10 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de la carga no emigra mercurio.

475. Ejemplo 9 :

La reducción es realizada esencialmente según el ejemplo 6 de forma que concluye después de 16 horas. La concentración final de la lejía de sosa es del 47%, con una adición horaria de 60 cm<sup>3</sup> de agua. La reducción ulterior a partir de un contenido residual de aproximadamente 3-4% de o,o'-azotoluol se realiza con un contenido de sodio en la amalgama de aproximadamente un 0,01%. Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 83% de o,o'-hidrazotoluol, referido al o-nitrotoluol empleado, en el circuito del disolvente, y, con un contenido residual de un 1% de o,o'-azotoluol, se obtiene un 3,75% de o-toluidina, referido al o-nitrotoluol empleado. El rendimiento de corriente, referido a la descomposición de la amalgama, es del 81%. En el separador de mercurio se encuentran una vez concluida la reducción, unos 5 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de la carga no emigra mercurio.

485. Ejemplo 10 :

Primero, en la reducción de o-nitrotoluol, se añaden durante 8 horas 60 cm<sup>3</sup> de agua cada hora, y luego 30 - 40 cm<sup>3</sup> de agua cada hora. Después de una duración de reducción de 17 horas, la concentración de la lejía de sosa es del 46,5%. La re-



221957

- ducción se realiza con una concentración del sodio en la amalgama del 0,2 - 0,3% hasta el final de la reducción. Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 83,5% de o,o'-hidrazotoluol, referido al o-nitrotoluol empleado en el
500. circuito del disolvente, y, con un contenido residual del 0,6% de o,o'-azotoluol, se obtiene un 6,4% de toluidina, referido al o-nitrotoluol empleado. El rendimiento de corriente, referido a la descomposición de la amalgama, es del 83%. Después de la transposición, se obtiene un 77,5% de o-toluidina, referido
505. al o-nitrotoluol empleado. En el separador de mercurio se encuentran, una vez concluida la reducción, unos 5 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de la carga no emigra mercurio.

Ejemplo 11 :

510. La reducción de o-nitrotoluol es realizada con amalgama de potasio al 0,3 - 0,4%. Al principio se agregan 4,8 litros de lejía de potasa al 52,5%. Añadiendo agua en porciones, se hace subir lentamente la concentración de la lejía de potasa hasta
515. final del 59% . Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 80% de o,o'-hidrazotoluol, referido al o-nitrotoluol empleado, en el circuito del disolvente, y, con un contenido residual del 1% de o,o'-azotoluol, se obtiene un 3,7% de o-toluidina, referido al o-nitrotoluol empleado. El rendimiento
520. de corriente, referido a la descomposición de amalgama, es del 80%. En el separador de mercurio se encuentran, una vez concluida la reducción, unos 10 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de la carga no emigra mercurio. Después de la transposición, se obtiene un 72% de o-toluidina, referido al
525. o-nitrotoluol empleado.



221857

Ejemplo 12 :

- Se disuelven 980 gr. de o-nitroanisol en 6,6 litros de nafta disolvente destilada y sometida a depuración preliminar. Como electrolito, se añaden al empezar 4,8 litros de lejía de sosa al 30%. Se realiza la reducción manteniendo una relación de mezcla de 2 : 1 entre la nafta disolvente y la lejía de sosa en la emulsión, a una temperatura de 70 - 75° C, con amalgama de sodio. Con una duración total de reacción de 20 horas, se hace subir lentamente con adición continua de agua la concentración de la lejía de sosa al 36%. La reducción es realizada con una concentración del sodio en la amalgama del 0,3 - 0,2%. En el recorrido entre la amalgama y el recipiente de la carga, se dispone verticalmente un tubo de un diametro de 30 mm y de una altura de 1000 mm. De este tubo sale hacia abajo un tubo enrollado en espiral de una longitud de 1200 mm y de un diametro de 8 mm. Este ultimo tubo desemboca en un separador de mercurio de una capacidad de 1,3 litros. Desde allí, la emulsión es devuelta al recipiente de la carga por un tubo que sale hacia arriba.
- 530.
- 535.
- 540.
545. La capacidad de la bomba es de 1 litro de emulsión en 8 segundos. Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 74,5% de o,o'-hidrazoanisol, referido al o-nitroanisol empleado, en el circuito del disolvente, y con un contenido residual del 2% de o,o'-azoanisol, se obtiene un 12,9% de o-anisidina, referido al o-nitroanisol empleado. El rendimiento de corriente, referido a la descomposición de la amalgama, es del 70%. Después de la transposición, se obtiene un 67,5% de o-dianisidina, referido al o-nitroanisol empleado. Una vez concluida la reducción, hay en el separador de mercurio unos
555. 10 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de la



carga no emigra mercurio.

221957

Ejemplo 13 :

- Se disuelven 1000 gr. de o-nitroanisol en 7,5 litros de nafta disolvente destilada y sometida a depuración preliminar:
560. Como electrolito se añaden al empezar 3,9 litros de lejía de sosa al 34%. Se realiza la reducción a una temperatura de 70 - 80°C con amalgama de sodio. Con una duración total de reacción de 19½ horas se hace subir lentamente a 37,5% la concentración de la lejía de sosa, con adición continua de agua. La reducción es
565. realizada con una concentración del sodio en la amalgama del 0,1 - 0,3%. Durante las primeras 15 horas se reduce manteniendo una relación de mezcla de 1 : 1 hasta aproximadamente 2 : 1 entre la nafta disolvente y la lejía de sosa en la emulsión, luego se pasa a 6 : 1 aproximadamente. El trasiego de la emulsión se
570. realiza en las condiciones del ejemplo 12. Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 75% de o,o'-hidrazoanisol, referido al o-nitroanisol empleado, en el circuito del disolvente, y, con un contenido residual del 0,5 - 1% de o,o'-azooanisol, se obtiene un 4 - 6% de o-anisidina, referido al o-nitro-
575. anisol empleado. El rendimiento de corriente, referido a la descomposición de la amalgama, es del 70%. Después de la transposición, se obtiene un 67 - 68% de o-dianisidina, referido al o-nitroanisol empleado. En el separador de mercurio hay, una vez concluida la reducción, unos 10 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida.
580. Hacia el recipiente de la carga no emigra mercurio.

Ejemplo 14 :

- Se disuelven 400 gr. de o-nitroanisol en 6,6 litros de nafta disolvente destilada y sometida a depuración preliminar. Como electrolito se añaden al principio 4,8 litros de lejía de
585. sosa al 35%. Se realiza la reducción manteniendo una relación



221957

- de mezcla de 1 : 1 hasta 2 : 1 entre la nafta disolvente y la lejía de sosa en la emulsión, a una temperatura de 70 - 75° C, con amalgama de sodio. Con una duración total de reacción de 13 horas, se mantiene durante 12 horas la concentración de la lejía de sosa entre 35 y 36,5%, mediante adición continua de agua. Después se sigue reduciendo en lejía de sosa al 48%. La reducción es realizada con una concentración del sodio en la amalgama del 0,2 - 0,1%. El trasiego de la emulsión se realiza en las condiciones del Ejemplo 12. Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 82% de o,o'-hidrazoanisol, referido al o-nitroanisol empleado, en el circuito del disolvente y, con un contenido residual del 11% de o,o'-azoanisol, se obtiene un 8,9% de o-anisidina, referido al o-nitroanisol empleado. Después de la transposición se obtiene un 74,5% de o-dianisidina, referido al o-nitroanisol empleado, en el circuito del disolvente. En el separador de mercurio hay, una vez concluida la reducción, unos 5 cc3 de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de la carga no emigra mercurio.
- 590.
- 595.
- 600.

Ejemplo 15 :

605. Se disuelven 1000 gr. de o-nitroanisol en 7,9 litros de nafta disolvente destilada y sometida a depuración preliminar. Como electrolito se añaden al empezar 3,5 litros de lejía de potasa al 43%. Se realiza la reducción manteniendo una relación de mezcla de 1 : 1 hasta 2 : 1 entre la nafta disolvente y la lejía en la emulsión, a una temperatura de 70 - 80° C, con amalgama de potasio. En el transcurso de la reducción se hace lentamente subir a 54% la concentración de la lejía de potasa con adición continua de agua. La reducción es realizada a una concentración del potasio en la amalgama de 0,1 - 0,2%. El trasiego de la emulsión se efectúa en las condiciones del Ejemplo
- 610.
- 615.



221857

12. Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 66,5% de o,o'-hidrazoanisol, referido al o-nitroanisol empleado, en el circuito del disolvente, y con un contenido residual del 0,5% de o,o'-azoanisol se obtiene un 5,25% de o-anisidina, referido al o-nitroanisol empleado.
620. Despues de la transposición, se obtiene un 60% de o-dianisidina, referido al o-nitroanisol empleado. En el separador de mercurio hay, una vez concluida la reducción, unos 10 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de la carga no emigra mercurio.
625. Ejemplo 16 :
- Se disuelven 1000 gr. de p-nitrotoluol en 6,6 litros de nafta disolvente, compuestos por 6,3 litros de nafta disolvente destilada y sometida a depuración preliminar y 0,3 litros de nafta disolvente sin destilar y sometida a depuración preliminar
630. con lejia de sosa y acido sulfurico. Tambien pueden emplearse 6,6 litros de nafta disolvente y destilada y sometida a depuración preliminar y 3 - 6 gr. de mersolato (al 74%). Como electrolito se añaden al principio 4,8 litros de lejia de sosa al 41,5%. Se realiza la reducción manteniendo una relación de mezcla de 1 : 1 entre la nafta disolvente y la lejia de sosa en la emulsión, a una temperatura de 75 - 80° C, con amalgama de sodio. Con una duración total de reacción de 20½ horas, se hace subir lentamente la concentración de la lejia de sosa al 46,5%, con una adición horaria de 60 - 90 cm<sup>3</sup> de agua destilada. Se
635. realiza la reducción con una concentración del sodio en la amalgama del 0,35 - 0,15%. La reducción ulterior a partir de un contenido residual del 3-4% aproximadamente de p,p'-azotoluol se realiza con un contenido de sodio fuertemente reducido en la amalgama. En el recorrido entre la amalgama y el recipiente de
640. la carga se dispone verticalmente un tubo de un diametro de 30 mm
- 645.



221957

y de una altura de 1000 mm. De este tubo sale bajando un tubo arrollado en espiral de una longitud de 1200 mm y de un diámetro de 8 mm. Este último tubo desemboca en un separador de mercurio de una capacidad de 1,3 litros. Desde allí, la emulsión es de-

650. vuelta al recipiente de la carga por un tubo que sale hacia arriba. La capacidad de la bomba es de 1 litro de emulsión en 7 segundos. Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 84,7% de p,p'-hidrazotoluol, referido al p-nitrotoluol empleado, en el circuito del disolvente, y con un contenido residual de 1% de p,p'-azotoluol, se obtiene un 4,2% de p-toluidina,

655. referido al p-nitrotoluol empleado. El rendimiento de corriente, referido a la descomposición de la amalgama, es del 78%. En el separador de mercurio hay, una vez concluida la reducción, unos 10 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de la

660. carga no emigra mercurio.

Ejemplo 17:

Se realiza la reducción según el ejemplo 16. Con una duración total de la reacción de 20 horas, se hace subir la concentración de la lejía de sosa, sin adición de agua, del 32% al

665. 44%. La reducción es realizada a una concentración del sodio en la amalgama del 0,25 - 0,18%. A partir de un contenido residual del 3 - 4% aproximadamente de p,p'-azotoluol, la reducción ulterior se realiza con un contenido de sodio fuertemente reducido en la amalgama. Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 86,5% p,p'-hidrazotoluol, referido al p-nitrotoluol

670. empleado, en el circuito del disolvente y con un contenido residual del 1% de p,p'-azotoluol se obtiene un 3,7% de p-toluidina, referido al p-nitrotoluol, empleado. El rendimiento de corriente, referido a la descomposición de la amalgama, es del 86%. En el

675. separador de mercurio hay, una vez concluida la reducción, unos



221957

10 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de la carga no emigra mercurio.

Ejemplo 18 :

La reducción es realizada según el Ejemplo 16. Con una duración total de reacción de 19 horas, la concentración de la lejía de sosa aumenta desde una concentración inicial del 25%, sin adición de agua, a una concentración final del 41,4%. La reducción es realizada con una concentración del sodio en la amalgama del 0,30 - 0,17%. A partir de un contenido residual del 3-4% aproximadamente de p,p'-azotoluol, la reducción ulterior se realiza con un contenido de sodio fuertemente reducido en la amalgama. Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 88,6% de p,p'-hidrazotoluol, referido al p-nitrotoluol empleado, en el circuito del disolvente, y con un contenido residual de un 1% p,p'-azotoluol se obtiene un 7,7% de p-toluidina, referido al p-nitrotoluol empleado. El rendimiento de corriente, referido a la descomposición de la amalgama, es de un 87,8%. En el separador de mercurio hay, una vez concluida la reducción, unos 20 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de la carga no emigra mercurio.

695. Ejemplo 19 :

La reducción es realizada según el Ejemplo 16 a una temperatura de 70 - 80° C y una relación de mezcla de 1 : 1 hasta 2 : 1 entre la nafta disolvente y la lejía de sosa en la emulsión. Con una duración total de la reacción de 20 1/4 horas, la concentración de la lejía de sosa aumenta desde una concentración inicial del 21%, sin adición de agua, a una concentración final del 39%. La reducción es realizada con una concentración del sodio en la amalgama del 0,40 - 0,15%. A partir de un contenido residual del 3-4% aproximadamente de p,p'-azotoluol, la reducción ulterior se realiza con un contenido de sodio fuertemente reduci-



22 957

- do en la amalgama. Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 91% de p,p'-hidrazotoluol, referido al p-nitrotoluol empleado, en el circuito del disolvente, y con un contenido residual del 1% de p,p'-azotoluol se obtiene un 6,25% de p-toluidina, referido al p-nitrotoluol empleado. El rendimiento de corriente, referido a la descomposición de la amalgama, es del 82%. En el separador de mercurio se encuentran, una vez concluida la reducción, unos 20 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de la carga no emigra mercurio.
- 710.
715. Ejemplo 20 :
- Se realiza la reducción, según el Ejemplo 16, a una temperatura de 70 - 80° C y con una relación de mezcla de 3 : 1 entre la nafta disolvente y la lejía de sosa en la emulsión. Con una duración total de reacción de 21½ horas, la concentración de la lejía de sosa aumenta desde una concentración inicial del 10%, sin adición de agua, a una concentración final del 32,8%. La reducción es realizada con una concentración del sodio en la amalgama del 0,35 - 0,10%. A partir de un contenido residual del 3-4% aproximadamente de p,p'-azotoluol, la reducción ulterior se realiza con un contenido de sodio fuertemente reducido en la amalgama. Con una reducción así realizada, se obtiene un rendimiento del 85,1% de p,p'-hidrazotoluol, referido al p-nitrotoluol empleado, en el circuito del disolvente, y con un contenido residual del 1% de p,p'-azotoluol se obtiene un 8,7% de p-toluidina, referido al p-nitrotoluol empleado. El rendimiento de corriente, referido a la descomposición de la amalgama, es del 73,5%. En el separador de mercurio hay, una vez concluida la reducción, unos 15 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente para la carga no emigra mercurio.
- 720.
- 725.
- 730.
735. Ejemplo 21 :



221857

Se disuelven 1000 gr. de p-nitrotoluoil en 6,6 litros de nafta disolvente, compuestos por 6,3 litros de nafta disolvente destilada y sometida a depuración preliminar y 0,3 litros de nafta disolvente sin destilar sometida a depuración preliminar

740. con lejía de sosa y ácido sulfurico. Como electrolito se añaden el principio 4,6 litros de lejía de potasa al 29%. Se realiza la reducción manteniendo una relación de mezcla de 2 : 1 hasta 4 : 1 entre la nafta disolvente y la lejía en la emulsión, a una temperatura de 70 - 75° C, con amalgama de potasio. Con una du-

745. ración total de reacción de 24 horas se hace subir la concentración de la lejía de potasa, sin adición de agua, a 51%. La reducción es realizada con una concentración del potasio en la amalgama del 0,30 - 0,15%. El trasiego de la emulsión se realiza en las condiciones del Ejemplo 16. Con una reducción así realizada,

750. se obtiene un rendimiento del 86,5% de p,p'-hidrazotoluol, referido al p-nitrotoluol empleado, en el circuito del disolvente, y con un contenido residual del 1,5% de p,p'-azotoluol se obtiene un 5,6% de p-toluidina, referido al p-nitrotoluol empleado.

El rendimiento de corriente, referido a la descomposición de la

755. amalgama, es del 81%. En el separador de mercurio hay, una vez concluida la reducción, unos 10 cm<sup>3</sup> de mercurio en forma unida. Hacia el recipiente de la carga no emigra mercurio.

#### REIVINDICACIONES

- 1ª).-Procedimiento para la reducción de nitrocompuestos aromaticos
760. mediante amalgama alcalina, como amalgama de sodio y/o amalgama de potasio, caracterizado por el hecho de emplearse un disolvente difícilmente soluble o insoluble en agua en presencia de lejía alcalina, trabajandose con una concentración de lejía adaptada al producto y a la fase de reducción.
765. 2ª).-Procedimiento según la reivindicación 1ª), caracterizado por



221957

el hecho de realizarse la reducción de forma que el disolvente empleado esta presente ya al empezar la reducción.

770. 3ª).-Procedimiento según la reivindicación 1ª), caracterizado por el hecho de realizarse la reducción de modo que el disolvente empleado está presente solo despues de una reducción parcial.
775. 4ª).-Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª), caracterizado por el hecho de que en caso de reducción de nitrobenzol y de o-nitroanisol se mantiene desde el principio, para la lejia alcalina, una concentración entre un 25% y un 59% aproximadamente.
780. 5ª).-Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª), caracterizado por el hecho de que en caso de reducción de o-nitrotoluol se mantiene para la lejia alcalina una concentración entre un 35% y un 59% aproximadamente.
- 6ª).-Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª), caracterizado por el hecho de que en caso de reducción de p-nitrotoluol se mantiene para la lejia alcalina una concentración entre un 10% y un 59% aproximadamente.
785. 7ª).-Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª), caracterizado por el hecho de que la concentración de iones de sodio y respectivamente de potasio es mantenida con simultanea aportación de iones de sodio y respectivamente de potasio en combinación con otros aniones.
790. 8ª).-Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª), caracterizado por el hecho de emplearse para la emulsión velocidades de peso en las que se alcanza con alguna aproximación, o se supera, el indice critico de Reynolds para la lejia alcalina empleada.
795. 9ª).-Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 8ª), carac-



221957

terizado por el hecho de preverse separadores de mercurio.

10<sup>a</sup>).-Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 9<sup>a</sup>), caracterizado por estar presentes durante la reducción emulgadores, como sulfatos alquílicos o sulfonatos alquílicos.

800. 11<sup>a</sup>).-Procedimiento según las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 10<sup>a</sup>), caracterizado por el hecho de que con una elevada concentración inicial para la lejía alcalina se mantiene en la emulsión en contacto con la amalgama alcalina, en la fase inicial de la reducción, una relación de mezcla de aproximadamente 1 : 1 hasta aproximadamente 2 : 1 entre el disolvente y la lejía.

12<sup>a</sup>).-PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION DE NITROCOMPUESTOS AROMATICOS MEDIANTE AMALGAMA ALCALINA.

Esta Memoria consta de veintiocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

Madrid, 27 de agosto de 1.955

P. F. Gallardo

*Lacort*