



259388

259388

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA REDUCCION DE COMPUESTOS AROMATICOS",  
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada  
en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se ha encontrado que se puede llevar a cabo con éxito reducciones de compuestos aromáticos con grupos reducibles, como por ejemplo grupos nitro, nitroso, o ceto, incorporando estos compuestos a temperatura ambiente, o a temperatura aumentada, en soluciones o suspensiones de compuestos de ferropiridina de la fase ferrosa, dejándolos en esta solución, o bien suspensión, durante tanto tiempo hasta que esté completa la reducción.

Los compuestos de ferropiridina que en parte están bien definidos en la literatura, corresponden a la fórmula

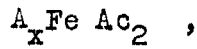
5.

10.



259388

general



en la que representan

A piridina, x por lo menos 1, y

5. Ac el anión de un ácido monovalente, orgánico o inorgánico, como por ejemplo ácido fórmico, ácido acético, ácido clorhídrico; pudiendo ser

Ac<sub>2</sub> también el anión de un ácido bivalente, por ejemplo ácido sulfúrico.

10. En lugar de la propia piridina pueden utilizarse asimismo los homólogos de la piridina, por ejemplo las picolinas, lutidinas, u otros homólogos de piridina, o mezclas de los mismos. Los términos "piridina", o bien "compuesto de ferropiridina" han de entenderse en este sentido más general.

15. No es necesario utilizar para la reducción una cantidad de sales de ferropiridina tan grande como se calcula estequiométricamente, sino que basta con aplicar una pequeña fracción de la cantidad calculada. A esta carga, no obstante, se debe adicionar en cantidad suficiente hierro

20. en forma de polvo de hierro o virutas de hierro. Esta adición de hierro produce el efecto de que las sales ferrosas de piridina, que son oxidadas al incorporar el producto a reducir, vuelvan a pasar otra vez en la fase ferrosa.

25. Para poder llevar a cabo la reducción en tiempo breve, es recomendable adicionar una tal cantidad de sales ferrosas de piridina, que sea equivalente a la cantidad de las sales de hierro que se originan por la cuantía de ácido, con el cual se decapa de modo usual el hierro en las llamadas reducciones de Béchamp.

30.

259388



- Con empleo de cantidades esencialmente más pequeñas de estas sales, la realización de la reacción requiere un gasto de tiempo mucho más grande, ya que entonces para la introducción del producto a reducir sólo pueden tomarse porciones muy pequeñas, pues de acuerdo con la experiencia se ha de evitar que se introduzca de golpe mayores cantidades del producto a reducir que la cantidad de sal ferrosa presente en el medio reductor, es apta para reducir inmediatamente.
- 5.
10. No es necesario producir el compuesto ferroso de piridina en una fase operatoria particular, sino se puede amasar con más o menos agua el hierro desmenuzado de modo deseado, adicionar entonces la cantidad seleccionada de ácido y, después de que ha tenido lugar la formación de la sal de hierro, añadir tal cantidad de piridina que sea equivalente por lo menos a la mitad de la cantidad de ácido agregada al principio, si bien puede ser también cualquier múltiple de la cantidad de ácido aplicada. La sal ferrosa de piridina también puede ser preparada de modo que polvo de hierro sea amasado con piridina y agua, siendo calentado, después de la adición del ácido, durante algún tiempo.
- 15.
- 20.
25. Con concentración baja, la sal ferrosa de piridina es disuelta en color amarillo limón, con concentraciones más altas, en cambio, puede segregarse la sal de hierro, especialmente la del ácido clorhídrico, en parte como cristales amarillos brillantes.
30. Los valores pH de tales soluciones, o bien suspensiones, son más altos que los valores pH de las suspensiones de hierro que son preparadas de modo usual para las reducciones de Béchamp. Se hacen tanto más elevados, cuanto más piridina

253388



es adicionada en proporción al ácido utilizado. Pero también con cantidades muy grandes de piridina, por ejemplo 16 moles de piridina frente a 1 equivalente de ácido, el pH se ajusta siempre sólo a alrededor del valor de aproximadamente 7, mientras que una solución de 10 partes de piridina en 100 partes de agua ya presenta un pH de más allá de 9.

5.

Las reducciones transcurren muy vivas y las más de las veces quedan terminadas en breve tiempo después de que haya quedado incorporada la última cantidad del compuesto a reducir.

10.

El presente procedimiento, de principio, puede ser aplicado a todos los productos que pueden ser reducidos según el procedimiento de Béchamp. En casos específicos son evitadas reacciones secundarias no deseadas, como vg. en la reducción de 5,8-dicloro-nitronaftalina, siendo logrados rendimientos más buenos. La reducción de por ejemplo la 1,5-dinitronaftalina que según Béchamp transcurre de modo muy poco satisfactorio, suministra según el presente procedimiento prácticamente rendimientos teóricos y una diamina de muy buena calidad.

15.

20.

En los ejemplos siguientes, en tanto que no se indique otra cosa, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por cientos en peso, y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

25.

E J E M P L O 1.

En un recipiente con agitador mecánico son amasadas 80 partes de hierro en 350 partes de agua y agitadas, después de la adición de 75 partes de ácido acético, durante tanto tiempo hasta que el ácido acético se haya transpuesto completamente con el hierro. Entonces se calienta a 80

30.

259388



- 90°, separando en caliente por filtración del hierro excesivo.

5. El filtrado verde es llevado a un segundo recipiente con mecanismo agitador y refrigerante, donde es mezclado con 395 partes de piridina. A 80 - 90° entonces son incorporadas por porciones 25,95 partes de 1-cloro-4-nitrobenzen-2-sulfonato sódico. Se forma una amina bajo segregación de óxido de hierro rojo. Después de una ebullición posterior de una hora son adicionadas 170 partes de lejía de sosa al 30%. Entonces el hierro queda totalmente precipitado.
10. Luego se elimina por destilación piridina y una parte del agua, siendo separado por filtración en caliente del residuo rojo de hierro.

15. Mediante titulación de la lejía madre con nitrito se puede verificar que se ha formado el ácido 1-cloro-4-aminobenzen-2-sulfónico en rendimiento bueno. La lejía madre puede ser inmediatamente elaborada ulteriormente, si bien el ácido 1-cloro-4-aminobenzen-2-sulfónico también puede ser segregado por acidulado con ácido mineral y precipitación mediante sal común.
- 20.

EJEMPLO 2.

25. En un recipiente con mecanismo agitador y refrigerante de reflujo son disueltas 160 partes de cloruro ferroso en 300 partes de agua, adicionando 390 partes de piridina. Al efecto se segrega el ferropiridincompuesto en hermosos cristales amarillos como papilla rígida.

30. Entonces se calienta a 90 - 95° y al efecto se origina una solución clara en la que son incorporadas en pequeñas porciones 12 partes de 5,8-dicloronitronaftalina. Las porciones deben ser dosificadas de tal manera que una prueba

259388



5. sacada poco tiempo después de la incorporación, alcalinizada con lejía de sosa, da en alcohol una solución incolora, no amarilla. Entonces se sigue hirviendo todavía durante una hora bajo reflujo y se añade 335 partes de lejía de sosa al 30%. Al efecto es precipitado el hierro totalmente. Entonces son separadas por destilación la piridina y el agua y seguidamente el residuo es extraído a fondo mediante xileno. El xileno es eliminado por soplado con vapor de agua. En el destilador se separa, después de enfriamiento, en rendimiento bueno y de buena calidad, la
10. 5,8-dicloro-1-naftilamina.

E J E M P L O 3.

15. En un recipiente con agitador son agitadas 20 partes de polvo de hierro con 10 partes de agua y 12,2 partes de ácido clorhídrico al 30% y calentadas durante tanto tiempo a 80 - 90° hasta que todo el ácido clorhídrico haya formado cloruro ferroso.

20. Entonces son añadidas 32 partes de piridina y se separa por filtración en caliente del hierro que haya quedado sin disolver.

25. El filtrado amarillo claro que al enfriarse tiende a cristalización, es mezclado en un segundo recipiente con agitador, refrigerante de reflujo y termómetro, con 85 partes de hierro y calentado a 90°. Entonces la calefacción exterior es desconectada y se incorpora, en cantidades de aproximadamente 6 partes, en total 121 partes de 5,8-dicloro-1-nitronaftalina.

30. Cada adición causa una viva generación térmica; la masa reaccional llega a ebullición. Se espera con la adición de la próxima porción hasta que haya quedado atenuada la reacción. La incorporación puede haber terminado dentro



25335

de dos horas. Aproximadamente 10 minutos después de su terminación se saca una prueba. Esta es alcalinizada marcadamente con lejía de sosa y extraída con alcohol hirviendo.

El extracto filtrado es mezclado con agua y entonces se

5. determina el punto de fusión de la amina precipitada. La misma prueba es repetida al cabo de aproximadamente una hora. El punto de fusión no ha cambiado; por consiguiente ya había terminado la reacción después de la primera prueba.

10. Entonces se añade a 90° 13,5 partes de lejía de sosa al 30%. Una prueba demuestra que el hierro está precipitado completamente. La piridina entonces es separada en su mayor parte por destilación (si bien se puede renunciar a la separación por destilación de la piridina).

15. Entonces son añadidas 350 partes de xileno, el contenido de la caldera es hervido durante 1/2 hora, seguidamente es filtrado en caliente y el lodo de hierro es extraído a fondo con xileno. Seguidamente el xileno es eliminado por soplado con vapor de agua y el producto remanente es granulado, vertiéndolo en agua, siendo separado por filtración. El rendimiento es de un 98 - 99% del teórico.

25. En vez de como se describe en el primer párrafo, se puede agitar también 20 partes de polvo de hierro en 20 partes de agua con 4,9 partes de ácido sulfúrico, o 4,6 partes de ácido fórmico, o 6 partes de ácido acético, del modo indicado, hasta la completa formación de sal, adicionar 32 partes de piridina y filtrar en caliente. De los filtrados amarillos, claros, se segrega, con empleo de ácido clorhídrico y enfriamiento, inmediatamente el ferropiridinocompuesto en cristales de un amarillo brillante, mien-
- 30.

254338



tras que en cambio, la cristalización con aplicación de ácido sulfúrico, o ácido fórmico, solamente se produce después de un prolongado reposo. La preparación producida con ácido acético presenta menos tendencia a la cristalización.

5. Por adición de sal común a los últimos filtrados se segrega después de breve agitación un compuesto de ferropiridina amarillo en hermosos cristales. Las soluciones, o bien suspensiones, adoptan por la acción del oxígeno del aire una coloración oscura. Los filtrados con o sin segregación cristalina pueden ser mezclados en un segundo recipiente con agitador y refrigerante de reflujo, con cada vez 85 partes de hierro, ser calentados a  $90^{\circ}$ , y ser ulteriormente utilizados del modo indicado para la reducción de 121 partes de 1-nitro-5,8-dicloronaftalina.
- 10.

15. EJEMPLO 4.

- En un recipiente con agitador, refrigerante de reflujo y termómetro son amasadas 85 partes de polvo de hierro en 25 partes de agua, y calentadas con 6 partes de ácido acético glacial durante tanto tiempo hasta que se haya transpuesto la totalidad del ácido acético. Entonces son adicionadas 32 partes de piridina. Luego sigue la incorporación de 121 partes de 5,8-dicloro-1-nitronaftalina del modo indicado en el ejemplo 3, e igualmente se elabora ulteriormente del mismo modo. Aquí, rendimiento y calidad son los mismos como en el Ejemplo 3.
- 20.
- 25.

- El mismo resultado es logrado también, si se amasa 85 partes de polvo de hierro en 25 partes de agua y 32 partes de piridina y si se efectúa solamente entonces la adición de las 6 partes de ácido acético. Después de un calentamiento durante alrededor de una hora a  $80-90^{\circ}$  se presenta el mismo
- 30.



259388

medio reductor como antes descrito.

EJEMPLO 5.

5. Se procede como en el ejemplo 4; solamente que aquí están substituídas potestativamente las 32 partes de piridina por 38 partes de alfa-picolina, o 38 partes de una mezcla de beta- y gamma-picolina, o 40 partes de una mezcla de bases de piridina técnica que hierve entre 122 y 148°, siendo aun miscible con agua, o 50 partes de una mezcla de bases de piridina técnica que hierve entre 160 y 180°, siendo solamente poco soluble en agua.
- 10.

También aquí, corresponden rendimiento y calidad al resultado del ejemplo 3.

EJEMPLO 6.

15. En un recipiente con agitador como en el ejemplo 2 son amasadas 145 partes de polvo de hierro con 120 partes de agua y calentadas con 10 partes de ácido acético glacial hasta que se haya transpuesto la totalidad del ácido acético. No se adiciona piridina.

20. Entonces se incorpora, a 93 - 95°, 121 partes de 5,8-dicloro-1-nitronaftalina en pequeñas porciones. La reacción es menos viva que en los ejemplos precedentes y la incorporación requiere un tiempo notablemente más largo. Puede suceder que la reacción sobre hierro disuelto se haga pasajeramente negativa, si el nitrocompuesto es incorporado demasiado rápidamente. Después de que todo haya quedado introducido y que se haya agitado posteriormente durante 1/2 hora, el punto de fusión aun es insatisfactorio y la prueba disuelta en alcohol presenta coloración amarilla. Solamente después de una agitación prolongada a
- 25.
30. unos 95° se hace la solución de la prueba en alcohol in-



250388

colora y se mejora algo el punto de fusión. No obstante, está situado sensiblemente más bajo que con las pruebas según los ejemplos 1 y 2.

5. Para la precipitación del hierro disuelto se necesita esencialmente más lejía de sosa que en los ejemplos anteriores. Después de la precipitación del hierro son adicionadas 350 partes de xileno y se separa mediante destilación azeotrópica tanta agua, hasta que la masa reaccional acusa una temperatura de 105 - 110°. Es necesaria la separación de una parte del agua, ya que de lo contrario el producto no filtra bien. Entonces es separado por filtración, y acabado como en los ejemplos precedentes.

10. Aquí, el rendimiento es sólo de un 94%, el punto de fusión no es satisfactorio, la titulación de nitrito de la amina aislada (calculada sobre moles 212) rebasa 100%. El análisis elemental indica una disociación de cloro de la que se puede concluir que un 13% de la dicloronaftilamina ha quedado transformado en el derivado de monocloro. La disociación de cloro puede ser comprobada también, hirviendo el residuo de hierro con agua y determinando los iones de cloro en el agua de extracción. El valor de cloro encontrado aquí corresponde al gasto adicional de lejía de sosa, al análisis elemental de la amina y también a la titulación de nitrito.

20. Exámenes correspondientes de los productos según los ejemplos 3 y 4 enseñan que no se ha producido ninguna disociación de cloro.

E J E M P L O 7.

25. Aquí, se procede como en el ejemplo 3, no obstante, con la variante de que se reduce la cantidad de piridina de 32

30.



259388

partes a 8 partes.

Con transcurso, por lo demás idéntico, se presenta una disociación de cloro de la que se puede concluir que 2,8% del derivado de la dicloronaftalina ha sido transformado en monocloronaftilamina.

5.

EJEMPLO 8.

En un recipiente con agitador y refrigerante de reflujo son amasadas 145 partes de polvo de hierro con 60 partes de agua y mezcladas con 10 partes de ácido acético glacial, siendo mantenidas a 80-90° durante tanto tiempo, hasta que el ácido acético ha formado totalmente acetato de hierro. Entonces son adicionadas 350 partes de piridina, y a 90° sigue la introducción de 121 partes de 5,8-dicloro-1-nitronaftalina. Una vez terminada la reducción que presenta un transcurso bueno, son añadidas 22,5 partes de lejía de sosa al 30%. Con ello el hierro es precipitado totalmente. Seguidamente se filtra en caliente, se lava el lodo de hierro con piridina y la piridina es eliminada ampliamente mediante destilación, finalmente al vacío. La base fundida es granulada, vertiéndola en agua fría. La piridina puede ser eliminada también por destilación con vapor de agua.

10.

15.

20.

El rendimiento es de 98 - 99% del teórico; no se presenta ninguna disociación de cloro.

Con el mismo éxito puede ser substituída la piridina por la 2-picolina, una mezcla de 3,4-picolina, o una mezcla barata de bases piridínicas, técnica.

25.

EJEMPLO 9.

En un recipiente con agitador y refrigerante de reflujo son amasadas 75 partes de polvo de hierro con 20 partes de agua y mezcladas con 18,2 partes de ácido clorhídrico al 30%, siendo agitadas durante tanto tiempo, finalmente a 90°, hasta que el ácido clorhídrico ha quedado transformado completamente en cloruro ferroso.

30.



259388

- Después de la adición de 100 partes de piridina son incorporadas a una temperatura exterior de unos 80°, 38,25 partes de 2-nitro-4-metil-1-oxibenceno en pequeñas porciones. La reacción transcurre muy enérgicamente. Se reduce
5. posteriormente durante una a dos horas y seguidamente se adiciona 55 partes en peso de lejía de sosa al 30%. Con ello queda precipitado el hierro y el aminocresol formado es transformado en la sal sódica. Entonces son separadas por destilación 110 partes de piridina y agua. Se completa con
10. 300 partes de agua, se hierve aproximadamente durante 1/2 hora y se filtra en caliente. El filtrado claro como agua es conducido en un recipiente con mecanismo agitador, en el cual hay cargadas previamente 36,5 partes de ácido clorhídrico al 30%. El residuo de hierro es lavado a fondo con 300 partes
15. de agua hirviendo y el agua de lavado es copulada con el primer filtrado. El filtrado es enfriado indirectamente a temperatura ambiente y mediante adición de lejía de sosa es ajustado el pH a 5,5 - 6,0. El 2-amino-p-cresol, segregado en bonitos cristales de un gris claro, es separado por filtración, lavado con poca agua, y secado. El producto se disuelve claramente en lejía de sosa y en ácido clorhídrico y funde a 135°. El rendimiento es de 89% del teórico.
- 20.

- El procedimiento, en rendimiento y en virtud de su realización más sencilla, es superior al procedimiento que ha llegado a ser conocido por el Fiat Final Report Nº 1313, página 27.
- 25.

E J E M P L O 10.

- En un recipiente con agitador y refrigerante de reflujo son amasadas 175 partes de polvo de hierro con 70 partes de agua y calentadas con 10 partes de ácido acético glacial
- 30.



25-13-10-2

durante tanto tiempo hasta que haya quedado transpuesta la totalidad de la cantidad de ácido. Entonces son adicionadas 100 partes de piridina, o 100 partes de una de las tres picolinas isómeras, o de una mezcla de las mismas, o

5. 100 partes de una fracción de piridina técnica con el orden de ebullición de 122 - 148°. A 75 - 85° entonces tiene lugar la incorporación de 140 partes de 1,3-dinitrobencen-4-sulfonato sódico. Esto tiene que efectuarse en pequeñas porciones y con refrigeración exterior, puesto que debido
10. a la reacción muy viva existe el riesgo del derrame de espuma. Después de terminada la incorporación se calienta aun durante un breve tiempo a 90 - 95°. A esta temperatura son añadidas 25 partes de lejía de sosa al 30% y se separa por destilación 130 partes de bases de piridina y agua.

15. El producto segregado en el recipiente con agitador como costras cristalinas, entonces es llevado a disolución por adición de 300 partes de agua y mediante ebullición, siendo filtrado a temperatura de ebullición.

20. El lodo de hierro que queda remanente como residuo de filtración es lavado a fondo con agua. Se recomienda utilizar el agua de lavado, o una parte del agua de lavado, para la disolución de la carga siguiente, en caso de que el ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico que se ha originado en rendimiento teórico no haya de ser ulteriormente elaborado en
25. solución, sino segregado.

30. El filtrado es ajustado bajo adición de ácido al pH 5,5 - 6,0 y se adiciona 20% del volumen en sal común y se agita durante unas horas a 10 - 20°. El ácido 1,3-diaminobencen-4-sulfónico, entonces segregado en cristales blancos, es filtrado y secado.



254388

E J E M P L O 11.

5. En un recipiente con agitador y refrigerante de reflujo son transpuestas 85 partes de polvo de hierro en 25 partes de agua, con 10 partes de ácido acético glacial hasta 90°. Entonces son adicionadas 55 partes de piridina e incorporadas por porciones 43 partes de 1-nitroso-2-naftol. Se agita a 90 - 95° durante tanto tiempo hasta que el color verde del compuesto de hierro formado primero haya desaparecido.

10. Entonces son agregadas 57 partes de lejía de sosa al 30% y se diluye con agua a 500 partes. La solución caliente de aproximadamente 90° entonces es introducida por filtración en un recipiente en el que han sido cargadas previamente 55 partes de ácido clorhídrico al 30%. Después de terminada la filtración el pH del filtrado es de aproximadamente 4,5. El 1-amino-2-naftol se segrega en buen rendimiento en cristales parduscos. El producto es soluble fácilmente en lejía de sosa y en ácido clorhídrico diluido.

20. El clorhidrato puede ser precipitado de la solución clorhídrica por adición de ácido clorhídrico concentrado, en hermosos cristales incoloros.

E J E M P L O 12.

25. En un recipiente con agitador y refrigerante de reflujo son amasadas 12 partes de polvo de hierro en 100 partes de agua, mezcladas con 2,45 partes de ácido clorhídrico al 30% y calentadas durante tanto tiempo a 80 - 90°, hasta que el ácido clorhídrico se haya transpuesto con el hierro. Entonces son adicionadas 12,8 partes de piridina y seguidamente son introducidas 20,8 partes de antraquinona. Después de una agitación posterior durante una hora es diluido con 30 300 partes de agua y son adicionadas 40 partes de lejía de



259388

sosa al 30%.

5. Cuando la mezcla reaccional, al principio verde amarillenta, haya virado a color rojo oscuro uniforme es filtrado en caliente en un recipiente con mecanismo agitador en el que han sido cargadas previamente 50 partes de ácido clorhídrico al 30% y 100 partes de agua. Al afluir el filtrado rojo en el ácido clorhídrico se segrega el 9,10-dihidroxi-antra-ceno en cristales amarilloverdosos.

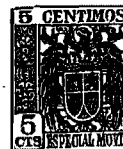
10. La solución alcohólica del producto presenta una fluorescencia viva de un amarillo verdoso. Esta desaparece al insuflar aire con segregación de antraquinona.

E J E M P L O 13.

15. En un recipiente con agitador y refrigerante de reflujo son amasadas 40 partes de hierro en 25 partes de agua, mezcladas con 6 partes de ácido acético glacial y calentadas a 90° hasta que el ácido acético haya reaccionado totalmente con el hierro. Entonces son agregadas 32 partes de piridina e incorporadas 10 partes del 6,6'-dietoxitio-indigo. Se agita durante tanto tiempo a 90 - 95° hasta que ya no es visible ningún colorante. Entonces tiene lugar la adición de 50 partes de lejía de sosa al 30% y de 600 partes de agua. A 90° es filtrado y el residuo de hierro es lavado con lejía de sosa caliente al aproximadamente 0,5%. En el filtrado puede ser segregado el leucocompuesto formado por acidulación, o introducción de ácido carbónico.
- 20.
- 25.

E J E M P L O 14.

25. En un recipiente con camisa exterior para la calefacción y refrigeración, y con mecanismo agitador y refrigerante de reflujo, son amasadas 100 partes de hierro con 25 partes de agua y 8 partes de ácido acético glacial y



253328

- calentadas durante tanto tiempo hasta que la totalidad de ácido acético haya quedado transpuesta. Entonces son adicionadas 200 partes de piridina y la temperatura de la mezcla reaccional es ajustada mediante correspondiente ajuste del agua de refrigeración en la camisa exterior a 70 - 75°.
5. Entonces son introducidas en pequeñas porciones 54,5 partes de 1,5-dinitronaftalina. Como sea que la reacción transcurre intensamente exotérmica, la incorporación es regulada de tal manera que la próxima porción no es agregada entonces, sino cuando la temperatura interior haya descendido otra vez a la temperatura del líquido de refrigeración en la camisa exterior. Después de terminada la incorporación se hierve ulteriormente todavía durante una hora bajo reflujo, siendo adicionadas para la precipitación del hierro 20 partes de lejía de sosa al 30%. Es filtrado en caliente, hirviendo, y el lodo de hierro es lavado a fondo con piridina hirviendo. La piridina entonces es eliminada mediante calefacción indirecta al vacío hasta tanto que la masa reaccional acusa una temperatura de 130 - 135°. Entonces son adicionadas 600 partes de agua y se separa por filtración y se seca la 1,5-diaminonaftalina que se ha originado en buena calidad y en rendimiento prácticamente teórico. Si se utiliza en lugar de la dinitronaftalina pura (punto de fusión 217,5°) una técnica, por ejemplo la del punto de fusión 206-210°, entonces es recomendable separar por destilación la piridina, sin vacío, tanto hasta que se haya alcanzado una temperatura interior de 130-135°, y diluir entonces con 600 partes de agua. Con este modo operatorio son aisladas 37,5 partes de 1,5-dinaftilamina del punto de fusión 183/185° no corregido (rendimiento = 95% del teó-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



259388

rico). Por elaboración ulterior de la lejía madre pueden ser obtenidas aun 1,5 partes de una mezcla de naftilaminas.

La reducción puede ser llevada a cabo, asimismo, con pequeñas cantidades de piridina, por ejemplo de en lugar de 200 sólo 100 partes, y la piridina puede ser eliminada del residuo de hierro por destilación después de la adición de lejía de sosa, pero antes de la separación por filtración. La extracción de la 1,5-diaminonaftalina entonces puede efectuarse con otro disolvente, vg. xileno, éter glicolmonoe-  
tílico, o acetona. El xileno también puede ser eliminado del extracto mediante destilación por vapor de agua. Con aplicación de 1,5-dinitronaftalina técnica no obstante, se recomienda, concentrar los extractos hasta la incipiente cristalización mediante destilación, y enfriarlos entonces. Entonces cristaliza la 1,5-diaminonaftalina como producto muy puro.

La reducción descrita en este ejemplo es superior al procedimiento que ha llegado a ser conocido por la patente inglesa Nº 807,383 debido a que se logra un rendimiento más bueno. Más allá de ello el gasto calórico resulta considerablemente más bajo para la recuperación de los disolventes.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



259388

N O T A

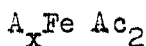
Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente suiza Nº 75.261 del 3 de Julio de 1.959.

5. 1. Procedimiento para la reducción de compuestos aromáticos, que presentan grupos reducibles, caracterizado por que se lleva a cabo la reducción mediante soluciones o suspensiones acuosas de compuestos de ferropiridina.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se reduce nitro-, nitroso- o cetocompuestos.

10. 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se utilizan sales ferropiridínicas de ácidos inorgánicos o alifáticos de bajo peso molecular.

15. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utilizan soluciones acuosas de sales de fórmula



en la que representan

A piridina, o bien homólogos, o mezclas de homólogos de piridina,

20. x por lo menos 1, y

Ac<sub>2</sub> el anión de un ácido bibásico, o 2 aniones de un ácido monobásico.

25. 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se reducen nitroarilcompuestos halogenados.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a

259388



5, caracterizado porque se lleva a cabo la reducción en presencia de pequeñas cantidades de sales de ferropiridina y polvo de hierro, o virutas de hierro.

5. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se preparan los compuestos de ferropiridina a utilizar mediante calentamiento de hierro en piridina y ácido, o por decapado de hierro con poco ácido y adición de piridina.

10. 8. Procedimiento para la reducción de compuestos aromáticos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 19 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 2 de Julio de 1960.

15. CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

R/pp.  
tr:jpt.