



408273

P - 52.173

Hoe 71/F 293

Memoria descriptiva

Int. Cl.²: 507C 11609B

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
VORMALS MEISTER LUCIUS & BRUNING

entidad alemana

con domicilio en Frankfurt/Main, República
Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
4-CLORO-2,5-DIMETOXI-ANILINA"
(Clase Internacional C07c)

3.10.72

408273



El invento concierne a un procedimiento para la preparación de 4-cloro-2,5-dimetoxi-anilina por reducción catalítica de 4-cloro-2,5-dimetoxi-nitrobenceno con hidrógeno, en presencia de un catalizador de platino sobre carbono sulfurado o sulfitado, con adición de sustancias tam-
5 pón.

La 4-cloro-2,5-dimetoxi-anilina constituye un valioso producto intermedio para la preparación de colorantes. La preparación técnica se efectúa en general reduciendo con hierro el compuesto nitrado correspondiente de acuerdo con Béchamp (BIOS FINAL REPORT 986, páginas 79 a 81). En este caso, no obstante, se obtienen productos que contienen alquitranes, coloreados de pardo hasta violeta, que para la mayor parte de las finalidades de utilización deben ser purificados mediante nueva disolución y precipitación.
10 El rendimiento, referido al compuesto nitrado empleado, es entonces sólo de 89,5% de la teoría y el punto de solidificación se encuentra en 116°C.
15

En la reducción catalítica con hidrógeno de compuestos aromáticos nitrados y halogenados, al emplearse los catalizadores usuales tales como níquel, paladio o platino se efectúa, tal como es sabido, una separación de halógeno en parte considerable. Para evitarla se conocen toda una serie de métodos, según los cuales o bien se utiliza, además de los catalizadores usuales, un agente aditivo tal como
20
25



408273

mo óxido o hidróxido de magnesio (memoria de patente británica 859.251), bases nitrogenadas cicloalifáticas (memoria de patente alemana 1.187.243) y tiocianatos o fosfitos de triarilo (memorias de publicación alemanas 1.643.379 y 1.643.389), o bien se modifica el catalizador empleado por diferentes métodos (memoria de patente alemana 1.260.444, DAS 1.959.578, memoria de publicación alemana 2.042.368). En todas las citas bibliográficas indicadas no se hace men-
5 ción de la reducción catalítica de compuestos aromáticos
10 nitrados y clorados, que en calidad de sustituyentes en el núcleo contienen uno o varios grupos alcoxi. Únicamente en la memoria de publicación alemana 2.105.682 se describe la preparación de 2-cloro-para-anisidina por reducción catali-
15 tica con hidrógeno del compuesto nitrado utilizando un catalizador de platino sobre carbono sulfitado (obtenido de acuerdo con la memoria de publicación alemana 2.105.780 con rendimiento y calidad excelentes).

Al transferir estas condiciones a la reducción de 4-cloro-2,5-dimetoxi-nitrobenceno se obtienen, en efecto,
20 mejores rendimientos y calidades que en el caso de la utilización de los catalizadores no modificados usuales, pero el resultado todavía no es satisfactorio, ya que por causa de la constitución del compuesto nitrado el átomo de cloro es separable de modo especialmente fácil y además de ello
25 puede tener lugar una separación de los grupos metoxi.

408275



Se ha encontrado ahora con sorpresa que se puede obtener la 4-cloro-2,5-dimetoxi-anilina por reducción catalítica del compuesto nitrado añadiendo un disolvente aromático a temperatura elevada y presión elevada, con rendimiento prácticamente cuantitativo y elevado grado de pureza, si se utiliza un catalizador sulfurado, que contiene preferiblemente 5% de platino sobre carbono (preferiblemente correspondientemente a la DAS 1.959.578), o preferiblemente un catalizador sulfitado, que contiene preferiblemente 5% de platino sobre carbono (correspondientemente a la memoria de publicación alemana 2.105.780) y se añaden cantidades catalíticas, preferiblemente desde alrededor de 0,01 hasta alrededor de 0,2 moles, especialmente desde alrededor de 0,03 hasta alrededor de 0,1 moles, referido a 1 mol de compuesto nitrado, de una sustancia que en solución acuosa da lugar a un valor de pH de 8 a 10, preferiblemente de 8,5 a 9,5. En cantidad de tales sustancias aditivas, que en lo que sigue se designarán como "sustancias tampón", son apropiados por ejemplo diborato disódico, bórax, formiato sódico, acetato sódico y preferiblemente hidrógenofosfato disódico. En tal caso, a estas sustancias no corresponde evidentemente ningún único efecto de neutralización, ya que - tal como lo mostraron ensayos con otras sustancias con reacción alcalina - en caso contrario no se obtendría ningún rendimiento cuantitativo con elevado grado de pureza. Más bien hay que

31.10.72
MCM



413,273

5 suponer que cuando se utilizan estas sustancias tampón se logra una selectividad aún más mejorada de los catalizadores empleados para el modo de trabajo reivindicado. Esta suposición viene apoyada por el hecho de que cuando se emplean estas sustancias tampón como aditivo a los catalizadores no modificados usuales tales como, por ejemplo, níquel, paladio o platino no puede impedirse la separación de halógeno.

10 A causa de la solubilidad relativamente mala tanto del compuesto nitrado así como también del compuesto amínico, para lograr un rendimiento volumétrico máximo se emplea un disolvente aromático tal como benceno, clorobenceno, diclorobencenos y triclorobencenos o mezclas de éstos, etilbenceno, cumeno, pero preferiblemente tolueno o
15 especialmente xilenos.

El procedimiento de reducción se puede llevar a cabo de acuerdo con el invento en aparatos normales de presión, trabajándose a temperaturas entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 110°C, preferiblemente de 90°C hasta 100°C y a presiones de desde aproximadamente 5 atmósferas manométricas hasta aproximadamente 50 atmósferas manométricas, preferiblemente de 10 a 20 atmósferas manométricas.
20

Para la rentabilidad del procedimiento es importante que el catalizador, que se emplea en una proporción
25



408273

ponderal de compuesto nitrado a platino entre aproximadamente 10.000:1 y aproximadamente 1.000:1, preferiblemente de 4.000:1, pueda ser utilizado al menos quince veces sin purificación ni regeneración.

5 La reducción se lleva a cabo cargando en el autoclave compuesto nitrado, disolvente, catalizador y la solución acuosa de la sustancia tampón, y después de la evacuación del aire, lo cual se efectúa convenientemente mediante nitrógeno, se calienta con agitación. Se agrega a presión hidrógeno hasta tanto que ya no tiene lugar ninguna
10 disminución de presión. La deseada temperatura de reacción es mantenida por enfriamiento desde el exterior. Una vez terminada la reducción se separa por filtración el catalizador, siempre bajo nitrógeno, y el producto filtrado en
15 xileno se agita hasta el enfriamiento. La 4-cloro-2,5-dimetoxi-anilina separada por cristalización, que resulta en forma casi incolora, es separada por filtración y secada. El disolvente separado del agua es devuelto sin purificación a la siguiente carga de reducción y puede ser empleado
20 de nuevo al menos diez veces más, sin que se produzcan menoscabos de rendimiento y calidad, de manera que también con ello se puede demostrar la superioridad del modo de trabajo de acuerdo con el invento.

25 El procedimiento de acuerdo con el invento permite, por consiguiente, preparar la 4-cloro-2,5-dimetoxi-anilina



1972

273

lina de modo especialmente rentable por reducción catalítica del correspondiente compuesto nitrado con rendimiento casi cuantitativo y elevada pureza.

Ejemplo 1.

- 5 En un autoclave de acero inoxidable, con dispositivo de agitación magnético, dispositivo de calentamiento y sistema de enfriamiento, se disponen previamente:
- 217,5 g (1 mol) de 4-cloro-2,5-dimetoxi-nitrobenceno
800 cm³ de xileno (técnico)
- 10 0,07 g de platino, en forma de 3 g de catalizador sulfitado, de 5% de platino sobre carbono, que tiene 50% de contenido de agua (correspondiente a la DOS 2.105.780).
- 15 5 g (0,035 moles) de hidrógenofosfato disódico
80 cm³ de agua.

- 20 Después de expulsar el aire del autoclave cerrado mediante nitrógeno la mezcla de reacción es calentada a 80°C y se incorpora con agitación hidrógeno hasta llegar a 20 atmósferas manométricas. La reducción se inicia inmediatamente con formación de calor y disminución de la presión de hidrógeno. Se deja subir la temperatura hasta 95°C y se mantiene en este valor con enfriamiento. La presión es mantenida en un margen de presiones de 10 a 20 atmósferas manométricas añadiendo a presión más cantidad de hidrógeno.
- 25 Cuando ya no tiene lugar ninguna disminución de la presión,



1972

408273

se continúa agitando durante 30 minutos a 95 hasta 100°C y con una presión de 20 atmósferas manométricas. El tiempo de reducción total es en promedio de 75 minutos.

5 Después de disminuirse la presión, el catalizador es separado a 95°C bajo nitrógeno en un filtro prensa y es devuelto a la siguiente carga de reducción. El producto filtrado prácticamente claro como el agua o transparente es agitado en un matraz con agitador barrido con nitrógeno hasta el enfriamiento a 20°C. Después de separar por filtración la 4-cloro-2,5-dimetoxi-anilina cristalina, casi incolora, que ya no es sensible al aire, se efectúa el secado de modo usual.

10 Tras separarse el agua, que muestra un valor de pH de 7,2, el producto filtrado en xileno, coloreado de rojizo, es devuelto a la siguiente carga de reducción. El rendimiento es, entonces y en las siguientes reducciones, de 99%, el punto de solidificación es de 117,8°C y el índice diazoico \cong 99,0%.

Ejemplo comparativo respecto del 1.

20 Se repitió el Ejemplo 1, pero sin adición de hidrógenofosfato disódico. El tiempo de reducción fue de 60 minutos. El rendimiento, al emplear de nuevo el producto filtrado en xileno, era de 76% de la teoría, y el p. de sol. era de 116°C. La amina estaba coloreada de violeta oscuro.

25 La fase acuosa separada del producto filtrado en xileno mos



1977

tró un valor de pH de 1.

Ejemplo 2:

Se repitió el Ejemplo 1, pero en lugar del hidrógenofosfato disódico se utilizaron 10 g (0,05 moles) de diborato disódico. Con un transcurso de la reacción prácticamente igual, el rendimiento después del tratamiento usual fue de 98% de la teoría, el p. de sol. de 117,6°C y el índice diazoico \cong 99,0%. El producto está coloreado débilmente de amarillo y el agua separada manifestó un valor de pH de 9,1.

Ejemplo 3.

Se repitió el Ejemplo 1, con la diferencia de que en lugar del catalizador sulfitado de platino sobre carbono se utilizó en la misma cantidad un catalizador sulfurado de platino sobre carbono (correspondientemente a la DAS 1.959.578) y el hidrógenofosfato disódico fue reemplazado por 10 g (0,12 moles) de acetato de sodio. Con un transcurso prácticamente igual de la reducción, el rendimiento después del tratamiento descrito era de 98,5% de la teoría, el p. de sol. era de 117,7°C y el índice diazoico de 99,0%. El producto es casi incoloro.

Preparación de los catalizadores.

a) De acuerdo con la DAS 1.959.578 :

En un matraz con agitación intensa cargado con ní



1972

403273

trógeno se ponen en suspensión 25 g de un catalizador del tipo de 5% de platino sobre carbono (tamaño de cristallitos : aproximadamente 10Å; superficie metálica : alrededor de 10 m²/g; superficie específica (según BET); 800 m²/g; tamaño de las partículas de carbón : aproximadamente 44% < 20 μ; aproximadamente 99% < 80 μ) en una mezcla de 500 ml de agua y 8 g de ácido sulfúrico al 75% a una temperatura de 22°C. Se deja sedimentar y se expulsa con hidrógeno el nitrógeno que se encuentra por encima del líquido. En el aparato cerrado hacia el exterior se introduce, a partir de un cilindro de reserva con envolvente de líquido regulada termostáticamente, hidrógeno sobre la suspensión bien agitada. Después de alrededor de 30 minutos se ha alcanzado la saturación. El volumen del hidrógeno ocluido es leído en el cilindro de reserva. Este es de 600-630 ml a 22°C. Se reemplaza el hidrógeno situado por encima del catalizador sedimentado mediante sulfuro de hidrógeno gaseoso. El tratamiento con H₂S gaseoso se efectúa con agitación de modo similar al tratamiento con H₂ gaseoso a partir de un cilindro graduado, regulado termostáticamente, estando el aparato cerrado hacia el exterior. Cuando se hubieron absorbido alrededor de 300 ml de H₂S a 22°C, se hace cesar la agitación y se barre el aparato con nitrógeno hasta quedar libre de sulfuro de hidrógeno. El catalizador es separado del líquido mediante filtración y es lavado con agua destilada. Pasa a

408273



utilización en estado húmedo con un contenido de agua de alrededor de 50%.

b) de acuerdo con la memoria de publicación alemana 2.105.780:

- 5 En un matraz con agitación cargado con nitrógeno se suspenden bien, a una temperatura de 25°C, 25 g de un catalizador del tipo de 5% de platino sobre carbono (superficie activa alrededor de 800 m²/g, tamaño de cristalitas alrededor de 10⁸, superficie metálica aproximadamente 10 m²/g) en 500 cm³ de un ácido sulfúrico acuoso al 1% a una temperatura de 25°C. Se deja sedimentar y se expulsa mediante hidrógeno el nitrógeno que se encuentra por encima del líquido. Luego se introduce hidrógeno a través de un contador de gas por encima de la suspensión bien agitada.
- 10 Después de alrededor de 40 minutos se ha alcanzado la saturación. El consumo de hidrógeno es de aproximadamente 620 cm³ a 25°C. A continuación se añade gota a gota en el espacio de 10 minutos una solución de 1,76 g de Na₂SO₃ en 50 cm³ de H₂O y se agita ulteriormente durante 60 minutos. El
- 15 catalizador es separado del líquido mediante filtración y es lavado con agua destilada. Pasa a utilización con un contenido de agua de aproximadamente 50%.
- 20

Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 11 de Noviembre de 1.971, bajo el N° P 21 56 051.0, se acoge a los beneficios del ar

25



408273

título 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Procedimiento para la preparación de 4-cloro-
-2,5-dimetoxi-anilina por reducción catalítica con hidróge-
no del compuesto nitrado en fase líquida a temperatura y
presión elevadas, caracterizado porque la reducción se lle-
va a cabo en presencia de un catalizador de platino sobre
15 carbono sulfurado o sulfitado con adición de cantidades ca-
talíticas de sustancias tampón, que en solución acuosa dan
lugar a un valor de pH de 8 hasta 10.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se utiliza un catalizador de platino so-
bre carbono, que había sido saturado con hidrógeno en un
sistema acuoso con un valor de pH de 0 hasta 5 a una pre-
sión desde la presión normal hasta 1 atmósfera manométrica
y a continuación había sido tratado con 0,3 a 0,7 moles
de un agente de sulfuración o sulfitación por cada mol de
25 hidrógeno absorbido.

3.10.72



408273

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza un catalizador sulfitado de 5% de platino sobre carbono.

5 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se añaden aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 0,2 moles de la sustancia tampón por cada mol de compuesto nitrado.

10 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en calidad de sustancia tampón se utiliza hidrógenofosfato disódico.

15 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se trabaja a una temperatura de aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 110°C y a una presión de desde alrededor de 5 hasta alrededor de 50 atmósferas manométricas.

7.- Procedimiento para la preparación de 4-cloro-2,5-dietoxi-anilina.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.



408273

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid,

4 NOV. 1972

P.A.

Alberto de Eizaburu
For Podest

3.10.72
AMC/