

nº 427.156

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de

**CONCEDIDA**  
ETHYL CORPORATION  
- 1 JUN. 1976

entidad norteamericana, domiciliada en 330 South 4th Street, Richmond, Virginia, U.S.A., relativa

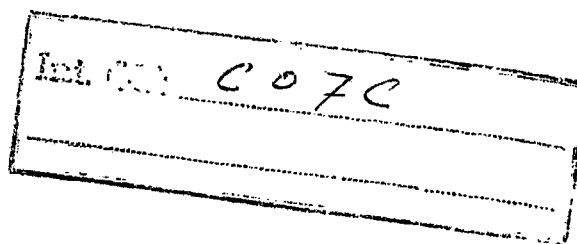
a)

"PROCEDIMIENTO PARA ALQUILIZAR SELECTIVAMENTE

AMINAS AROMATICAS"

Inventores: Luke Joseph Governale y John Charles Hollensat

Prioridades: Solicitudes de patente en U.S.A. n.ºs. 365.996 y 449.837 de fechas 4 junio 1973 y 11 marzo 1974, respectivamente.



MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES

- Los aminas aromáticas alquiladas son valiosos intermedios de tintes y se utilizan en la fabricación de varios herbicidas selectivos.
5. Los productos más deseables son las ortoalquilaniilinas. Las aminas aromáticas pueden alquilarse selectivamente en una posición orto por reacción con una olefina en presencia de un catalizador de aniluro de aluminio, como se describe en la patente norteamericana nº 2.814.646 de Kolka et al Stroh et al, en la patente norteamericana nº 3.275.690, describen el uso
10. de catalizadores de Friedel-Crafts, solos o conjuntamente con aniluro de aluminio para efectuar la ortoalquilación. Klopfer, en la patente norteamericana nº 3.654.331 (que corresponde a la patente española 374.413), describe la ortoalquilación de aminas aromáticas utilizando haluros de alquilaluminio. Schærling, en la patente norteamericana nº 3.222.401,
15. describe la cicloalquilación aleatoria de aminas aromáticas en las posiciones orto, meta y para, utilizando un catalizador de Friedel-Crafts o de haluro de hidrógeno. Schærling, en la patente norteamericana nº 3.230.257, describe la N-alquilación y la alquilación nuclear aleatoria de sales de haluro de hidrógeno de aminas aromáticas por reacción con olefinas. - - -

RESUMEN

Según la presente invención, la ortoalquilación selectiva de aminas aromáticas, utilizando un catalizador de aniluro de aluminio, se fomenta (es decir, se aumenta el régimen de reacción) por medio de la adición de haluro de hidrógeno a la mezcla de alquilación. - - - - -

5.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Una realización preferida de la invención es una mejora en el proceso de alquilación de aminas aromáticas, selectivamente, en una posición nuclear orto, teniendo dicha amina aromática una posición orto no substituida y por lo menos un átomo de hidrógeno enlazado a dicho átomo de nitrógeno de la amina, comprendiendo dicho procedimiento hacer reaccionar dicha amina aromática con una olefina a una temperatura de unos 200-500°C, en presencia de un catalizador de aniluro de aluminio, comprendiendo dicha mejora el añadir haluro de hidrógeno a la mezcla de alquilación en una cantidad para proporcionar hasta dos átomos de halógeno por átomo de aluminio, aumentando con ello el régimen de alquilación. - - - - -

10.

15.

El procedimiento mejorado es aplicable a una amplia gama de aminas aromáticas. El único requisito es que la amina aromática tenga por lo menos una posición nuclear orto no substituida y por lo menos un átomo de hidrógeno enlazado al átomo de nitrógeno de la amina. Tales compuestos

20.

- son bien conocidos en la técnica anterior. Incluyen todas las aminas aromáticas que pueden alquilarse por medio del procedimiento básico revelado en la patente norteamericana 2.814.646, citada aquí a título de referencia. Pueden ser mono- o polinucleares y también mono- o poliamino, como por ejemplo aminobencenos, aminonaftalenos, aminoantracenos, aminofenantrenos, amino-  
5. crisenos, aminopirenos y similares. La amina aromática puede también tener otros sustituyentes nucleares, tales como alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, cicloalquilo, cicloalquilo substituido, halogeno, alcoxi, ariloxi y similares. Asimismo, los sustituyentes nucleares pueden formar un anillo  
10. cerrado, tal como en el caso del indeno. De las distintas aminas aromáticas, las preferidas son las aminas mono, di- o trinucleares y, particularmente, los aminobencenos. - - - - -

Los ejemplos de las aminas adecuadas incluyen: - - - - -

15. m-toluidina  
o-toluidina  
4-isobutilanilina  
4-sec-eicosilanilina  
N-metil-anilina  
2-terc-butilanilina  
20. 4-fenilanilina  
4-alfa-metilbencilanilina  
4,4'-metilénbisanilina  
4,4'-isopropilidénbisanilina

- p-fenilendiamina

N,N'-dimetil-p-fenilendiamina

6-sec-eicosil-alfa-naftilamina

alfa-naftilamina
- 5. 

beta-naftilamina

N-metil-alfa-naftilamina

alfa-aminoantraceno

3-aminofenantreno

7-aminoindeno
- 10. 

1-aminocriseno

2-aminopireno

4-ciclohexilanilina

4-fenilanilina

p-toluidina
- 15. 

2,4-dimetilanilina

2,5-dimetilanilina

o-etililanilina

m-etililanilina

p-etilanilina
- 20. 

2,4-dietilanilina

2,5-dietilanilina

1-metil-2-naftilamina

3-metil-2-naftilamina

o-fenilendiamina

m-fenilendiamina

p-fenilendiamina

4-metil-o-fenilendiamina

4-metil-m-fenilendiamina

5\*

4-etil-o-fenilendiamina

2-metil-p-fenilendiamina

2-etil-p-fenilendiamina

Las aminas más preferidas son los aminobencenos primarios y secundarios, denominados colectivamente "anilinas". Son ejemplo de éstas la anilina, N-metilanilina, N-etil-anilina, p-sec-docosilanilina, p-metoxianilina, p-bromoanilina, N-butil-m-bromoanilina y similares. De éstas, las altamente preferidas son la anilina y las anilinas alquilsubstituidas, por ejemplo alquilanilinas en C<sub>1-20</sub>. Los materiales de partida más preferidos son la anilina y la o-toluidina. - - - - -

Las olefinas utilizadas en el procedimiento incluyen olefinas que son olefinas mono- o poliinsaturadas, cíclicas o acíclicas, substituidas o no substituidas y terminales e internas. Los ejemplo de las monoolefinas acíclicas son etileno, propileno, butano-1, buteno-2, isobuteno, penteno-1, isopenteno, penteno-2, hexeno-1, hexeno-2, 2-metilpenteno-1, 2-metilpenteno-2, n-deceno-1, 2-etilocteno-1, 2-etilocteno-2, n-deceno-2, dodeceno-1, 2-etildeceno-1, 2-etildeceno-2, dodeceno-2, octadeceno-1, octadeceno-2, 2-metilheptadeceno-1, diisobutileno, eicoseno-1, eicoseno-2, 2-etiloctadeceno-1, docoseno-1, docoseno-2, triaconteno-1, 2-etiloctacoseno-1, tetraconteno-2,

15.

20.

pentaconteno-1 y similares. - - - - -

Los ejemplos de monoolefinas cíclicas son ciclopenteno, ciclohexano, cicloocteno, 1-metilciclohexano, 1-butilciclohexano, 1-metilcicloocteno y similares. - - - - -

5. Los polienos acíclicos útiles incluyen 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,4-pentadieno y similares. Algunos polienos cíclicos útiles son el ciclopentadieno, díciclopentadieno, 1,3-ciclooctadieno, 1,3-ciclopentadieno, 1,4-octadieno, 1,3,5-ciclooctatrieno y similares. - - - - -

10. Las olefinas sustituidas pueden tener cualesquiera substituyentes que no se interfieran con la reacción. Son ejemplos de tales substituyentes los halógenos, grupos alcoxi, grupos ariloxi, radicales arilo y similares. Los ejemplos ilustrativos de tales olefinas son 2-cloro-1,3-butadieno, cloruro de vinilo, cloruro de alilo, bromuro de vinilo, etilviniléter, fenilviniléter, butilviniléter, acrilato de laurilo, acrilato de metilo, indeno, alfa-metilestireno, 4-dodecilestireno, 4-sec-octil-alfa-metilestireno y similares.

15.

En general, los reaccionantes olefina altamente preferidos son las monoolefinas acíclicas alifáticas que contienen de 2 a 12 átomos de carbono, las olefinas cíclicas que contienen de 5 a 10 átomos de carbono y las monoolefinas arilsustituidas que contienen de 8 a 20 átomos de carbono. Las

20. más preferidas son el etileno y el propileno. - - - - -

La cantidad de olefina añadida a la amina aromática variará según se desee mono- o dialquilación. La cantidad exacta no es una característica crítica del procedimiento. En general, se añaden de unos 0,5 equivalentes molares a 8 equivalentes molares de olefina por cada mol de amina aromática. Una gama óptimamente útil es de unos 1 equivalente molar a 3 equivalentes molares de olefina por cada equivalente molar de amina aromática. - - - - -

Los catalizadores de aniluro de aluminio incluyen compuestos que tienen un átomo de aluminio enlazado a través de un átomo de nitrógeno amino a un anillo bencénico de un grupo aromático, que se denominan colectivamente, en la presente, "aniluros de aluminio". La estructura de la porción aromática de la molécula corresponde, en general, a la amina aromática que se está alquilando, aunque ello no es imprescindible. El catalizador puede prepararse por reacción de una composición que forme aniluro de aluminio con la amina aromática. Son ejemplos de composiciones que forman aniluro de aluminio el aluminio metálico y los alquilaluminios tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio y similares. La preparación de aniluro de aluminio con aluminio metálico se realiza en general por adición de aluminio granulado o de cinta de aluminio a la amina aromática y calentamiento a unos 100-300°C. Alternativamente, el catalizador puede prepararse haciendo reaccionar un alquilaluminio, tal como trietilaluminio, con la amina aromática. - - - - -

La cantidad de catalizador de aniluro de aluminio puede variar

ampliamente. Se expresa en términos de relación molecular de amina aromática con respecto al aluminio. En general, se obtienen buenos resultados utilizando 7,5-30 moles de amina aromática por mol de aluminio y, más preferentemente, 10-20:1 y, especialmente, unos 15:1. - - - - -

5. En una realización altamente preferida, el aniluro de aluminio se obtiene añadiendo a la amina aromática los residuos de destilación que quedan después de destilar el producto de alquilaluminio a partir de una mezcla de reacción formada haciendo reaccionar una alfa-olefina en  $C_{2-5}$  e hidrógeno con aluminio metálico según el bien conocido proceso del alquilaluminio de Ziegler. La reacción se conduce en presencia de aluminio alquilo que forma inicialmente hidruro de alquilaluminio que se añade a la olefina (H. Zeiss, "Organometallic Chemistry", A.C.S. Serie Monográfica págs. 194-196, Reinhold Publishing Corp., N.Y., 1960 y las referencias citadas en este trabajo, incorporadas aquí a título de referencia). Se describen varias ramificaciones del proceso del alquilaluminio de Ziegler en las patentes norteamericanas 2.787.626, 2.826.598, 2.886.581, 2.885.314, 3.100.786, 3.207.770, 3.207.772, 3.207.773 y 3.207.774 que también se citan aquí a título de referencia. - - - - -
- 10.
- 15.

20. Las olefinas que se utilizan para preparar el alquilaluminio según el proceso Ziegler son las olefinas alfa o terminales tales como etileno, propileno, n-buteno, isobuteno, alfa-penteno, 2-metil-1-buteno y similares. En general, la olefina es una alfa-olefina en  $C_{2-5}$ . - - - - -

El proceso del alquilaluminio se realiza bajo presión de hidrógeno. Se humecta aluminio metálico finamente dividido con trialquilaluminio bajo una atmósfera inerte y la mezcla se presuriza con hidrógeno a lo que sigue la alfa-olefina o una mezcla de hidrógeno y alfa-olefina a unas 10-300 atmósferas. La mezcla se hace reaccionar a unos 25-150°C y, preferentemente, 30-130°C durante un período suficiente para formar una cantidad substancial de alquilaluminio producto. - - - - -

El alquilaluminio producto se recupera de la mezcla de reacción por destilación. La destilación se conduce hasta que el producto que se destila empieza a contener una cantidad inaceptable de impurezas. Esto deja un residuo de destilación que contiene una mezcla bruta de compuestos de organoaluminio. Frecuentemente, estos residuos o "heel" se utilizan como activador para las preparaciones subsiguientes de alquilaluminio realizadas por adición de nuevo aluminio metálico al residuo y por una nueva presurización con hidrógeno y alfa-olefina como anteriormente. Cuando se sigue este proceso, la cantidad de residuos de destilación sigue aumentando y finalmente debe eliminarse una porción de los mismos. Esta porción de residuos era anteriormente un desecho y, en la práctica, planteaba un problema difícil de eliminación. - - - - -

Los haluros de hidrógeno preferidos son bromuro de hidrógeno y cloruro de hidrógeno. Debido a su bajo coste y excelentes resultados el haluro de hidrógeno más preferido es el cloruro de hidrógeno. - - - - -

El promotor de haluro de hidrógeno puede añadirse directamente a los residuos de destilación para proporcionar un relación atómica óptima halógeno/aluminio de hasta 2/1, por ejemplo 0,1/1 a 2/1. Alternativamente, tanto los residuos de destilación como el haluro de hidrógeno pueden añadirse directamente a la amina aromática en cantidades que proporcionen condiciones óptimas de alquilación. - - - - -

En otra realización preferida, el anhuro de aluminio se obtiene añadiendo a la amina aromática el residuo de destilación que queda después de destilar un sesquihaluro de alquilaluminio (por ejemplo, sesquicloruros de alquilaluminio) de una mezcla de reacción forzada haciendo reaccionar un alquilhaluro inferior (por ejemplo, cloruros de alquilo en C<sub>1-4</sub>) con aluminio metálico. La reacción de los alquilhaluros con aluminio metálico forma sesquihaluros de alquilaluminio (A. Von Grosse et al, J. Org. Chem. 5, págs. 106-121, 1940; G. E. Coates, "Organo-Metallic Compounds", págs. 140-142, John Wiley and Sons, Inc., N.Y., 1960, citadas aquí a título de referencia). Estos residuos de destilación contienen aluminio en varias formas y contienen también haluro. De manera general, existe insuficiente haluro para proporcionar las condiciones óptimas de alquilación de modo que, según esta realización, se provee haluro adicional por adición de cloruro de hidrógeno o de bromuro de hidrógeno para proporcionar hasta unos 2 átomos de halógeno por átomo de aluminio. El haluro de hidrógeno puede añadirse directamente al residuo de destilación y la mezcla resultante añadirse a la amina aromática o tanto al residuo de destilación como el haluro de

hidrógeno pueden añadirse directamente a la amina aromática en proporciones adecuadas para obtener la relación óptima haluro/aluminio. - - - - -

El proceso de alquilación de la amina aromática tiene lugar óptimamente a elevadas temperaturas. Una gama útil es desde unos 200 a 500°C.

5. Una gama preferida de temperaturas es desde unos 250-400°C y los resultados óptimos se obtienen usualmente a unos 300-350°C. - - - - -

La presión bajo la que se realiza la reacción no es una variable independiente y varía con la temperatura y con la presión de vapor de los reaccionantes. Con las olefinas inferiores, más volátiles, tales como etileno,

10. la presión de reacción será bastante alta mientras que con las olefinas superiores sólo se observarán moderadas presiones. Según los reaccionantes y la temperatura, la presión oscilará entre aproximadamente la atmosférica y 2500 psig (aprox., 175 kg/cm<sup>2</sup>). - - - - -

El procedimiento debe conducirse bajo una atmósfera substancialmente inerte. Las cantidades excesivas de oxígeno o de humedad detendrán la alquilación. Esto no quiere decir que los reaccionantes necesiten ser absolutamente anhidros, sino sólo que deben ser substancialmente anhidros. Además,

15. debe minimizarse la cantidad de oxígeno del reactor, en general por barrido del recipiente de reacción con un gas inerte tal como nitrógeno, metano, etano  
20. o propano, antes de realizar la reacción. - - - - -

La reacción puede conducirse en presencia de un disolvente inerte.

Los disolventes adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Son ejemplos de hidrocarburos aromáticos útiles el tolueno, el xileno, el mesitileno y similares. Son ejemplos de hidrocarburos alifáticos útiles el hexano, n-octano, isooctano, decano y similares. - - - - -

5. Según la presente invención, la velocidad de reacción de la olefina con la amina aromática aumenta substancialmente por adición de una cantidad de fomentadora de un haluro de hidrógeno a la mezcla de alquilatación. Una cantidad fomentadora es una cantidad suficiente para aumentar la velocidad o régimen de reacción. En general, ello puede lograrse añadiendo una cantidad de
10. haluro de hidrógeno a la reacción de alquilatación para proporcionar hasta unos dos átomos de halógeno por átomo de aluminio. Una gana útil es de unos 0,1-2 moles de haluro de hidrógeno por mol de aluminio. Una relación atómica más preferida de aluminio a halógeno es 1-2:1 y la relación óptimamente preferida es de unos 1:1. Aunque puede utilizarse cualquiera de los haluros de hidrógeno, tales como cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno, se prefiere
15. que el haluro de hidrógeno utilizado sea cloruro de hidrógeno debido a su bajo coste, fácil disponibilidad y alta eficacia.

- El haluro de hidrógeno puede añadirse directamente a la amina aromática o, cuando el catalizador se prepara por reacción de un alquilaluminio con la amina aromática, el haluro de hidrógeno puede añadirse al alquilaluminio para proporcionar la deseada relación atómica aluminio:halógeno. La
20. mezcla resultante de alquilaluminio-haluro de halógeno puede añadirse enton-

ces a la amina aromática para formar el catalizador de aniluro de aluminio que contiene el fomentador. Alternativamente, el alquilaluminio puede añadirse primero a la amina aromática para formar un catalizador de aniluro de aluminio y luego añadirse a la mezcla el haluro de hidrógeno. - - - - -

5. En otra realización preferida, se añade aluminio metálico a una amina aromática y la mezcla se calienta, haciendo que el aluminio reaccione con la amina aromática para formar un catalizador de aniluro de aluminio y subsiguientemente se añade a la mezcla el fomentador de haluro de hidrógeno.

10. En los siguientes ejemplos se ilustra la forma en que se realiza el procedimiento mejorado. - - - - -

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra el proceso del alquilaluminio a partir del cual se obtienen los residuos de destilación. - - - - -

15. Unas 250 partes de aluminio metálico finamente dividido se introducen en un autoclave, bajo una atmósfera seca, inerte y gaseosa de nitrógeno. El aluminio se prepara por fresado o limado en una atmósfera seca de nitrógeno. A esta carga se le añade suficiente trietilaluminio  $(C_2H_5)_3Al$ , para humedecer completamente todas las partículas de aluminio, siendo esta cantidad de unas 20 partes. El autoclave se cierra y se provoca en el auto-  
20. clave una presión de unas 5 atmósferas con hidrógeno gaseoso y una presión

adicional de 10 atmósferas con etileno gaseoso comercialmente puro. El contenido se agita lentamente por medio de un agitador accionado externamente y la temperatura se eleva desde la ambiente a unos 80-85°C. La contactación se prosigue durante un período de unas 5 a 6 horas, tiempo durante el cual la presión se mantiene en el orden indicado anteriormente. Al final de este período la temperatura se baja a unos 20-25°C y se extrae el exceso de reactivos. El espacio de vapor del autoclave se barre con nitrógeno gaseoso seco durante varios ciclos para eliminar totalmente los componentes reactivos y se recupera el trietilaluminio por destilación, dejando un residuo de destilación. - - - - -

5.

10.

El anterior proceso se repite añadiendo 250 partes de aluminio metálico y utilizando los residuos de destilación para humedecer el aluminio metálico. La cantidad de residuos de destilación aumenta con cada ciclo subsiguiente y proporciona una mayor cantidad de residuos de destilación para el uso en la preparación de los presentes catalizadores. - - - - -

15.

El anterior proceso general puede seguirse para obtener residuos de destilación utilizando otras alfa-olefinas tales como propileno, buteno-1, isobuteno, 2-metil-1-buteno y similares. - - - - -

20.

Se prepara una disolución de los residuos de destilación para el uso en el tratamiento subsiguiente por medio de la dilución de 500 gramos de los residuos de destilación con 268 gramos de aceite mineral neutro. Los residuos disueltos en aceite contienen un 17,3 por ciento en peso de aluminio. - - -

EJEMPLO 2

En un autoclave de alta presión se colocaron 325,5 gramos (3,5 moles) de anilina. El autoclave se barrió con nitrógeno. Se le añadieron, gota a gota, 36,4 gramos de los residuos de destilación, diluidos en aceite, preparados en el Ejemplo 1. Después de la adición el autoclave se hermetizó y se calentó a 200°C durante un período de 45 minutos. La presión ascendió a 230 psig (aprox., 16 kg/cm<sup>2</sup>). Entonces se enfrió a temperatura ambiente y se alivió la presión. Se presurizó HCl seco en el autoclave hermetizado para dar una relación atómica Cl/Al de 2,27 que es superior a la deseada. Mientras se agitaba, se calentó a 185°C. El autoclave se alivió y se hermetizó de nuevo. Entonces se bombearon 51 gramos de etileno en el mismo y el autoclave se calentó a 315°C (975 psig - aprox., 68 kg/cm<sup>2</sup>). La alimentación de etileno se inició otra vez a un régimen adecuado para mantener unas 1000 psig (aprox., 70 kg/cm<sup>2</sup>) a 315°C. Se añadió un total de 157 gramos de etileno en un período de 5 horas. El autoclave se enfrió, se alivió y se descargó el contenido (412,5 gramos). El producto contiene 25,1 por ciento de 2,6-dietilanilina, 24,3 por ciento de p-etilanilina y 8,8 por ciento de anilina, y se recupera por hidrólisis cáustica seguida por destilación al vacío. - - - - -

EJEMPLO 3

Este ejemplo se realizó de manera similar al Ejemplo 2 excepto que se añadió HCl a los residuos de destilación de trietilaluminio antes de añadirlos a la anilina. - - - - -

El autoclave se cargó con 325,5 gramos de anilina y se barrió con nitrógeno. En un recipiente separado, se inyectó HCl seco en 36,4 gramos de los residuos de trietilaluminio diluidos en aceite mineral descritos en el Ejemplo 1 para dar una relación Cl/Al de 0,53. La mezcla se espesó y fue necesario diluirla con 10 ml de hexano. Este se añadió a la anilina en el autoclave y el autoclave se hermetizó. Se calentó a 202°C (180 psig - aprox., 12,5 kg/cm<sup>2</sup>). Se enfrió entonces a 50°C y se alivió. Se hermetizó de nuevo y se calentó a 180°C y se inició la adición de etileno. El calentamiento se prosiguió hasta 315°C y se añadió un total de 231 gramos de etileno a 1000 psig (aprox., 70 kg/cm<sup>2</sup>) en un periodo de 71 minutos. El autoclave se enfrió y se descargó. El análisis demostró que el producto contenía 82,6 por ciento de 2,6-distilanilina, 0,8 por ciento de *o*-etilanilina, que no contenía anilina, y que el producto era fácilmente recuperable por hidrólisis cáustica seguida por destilación al vacío. - - -

EJEMPLO 4

15. Este ejemplo es igual que el Ejemplo 2 excepto que el etileno se añadió antes del calentamiento. - - - - -

Se introdujeron en un autoclave 325,5 gramos de anilina y entonces el autoclave se barrió con nitrógeno. Entonces se añadieron 36,4 gramos de los residuos de destilación de trietilaluminio, diluidos en aceite mineral, descritos en el Ejemplo 1. El autoclave se hermetizó y se calentó a 200°C (225 psig - aprox., 15,8 kg/cm<sup>2</sup>) y entonces se enfrió. A 60°C se alivió y se añadió HCl seco para dar una relación atómica Cl/Al de 0,685 al tiempo que se procedía al

- enfriado a 24°C. El autoclave se presurizó con etileno a 285 psig (aprox., 20 kg/cm<sup>2</sup>) y la mezcla se calentó a 315°C (600 psig - aprox., 42 kg/cm<sup>2</sup>) y la alimentación de etileno se reanudó para mantener 1000 psig (aprox., 70 kg/cm<sup>2</sup>) a 315°C. Después de 74 minutos se habían añadido un total de 230 gramos de etileno y la mezcla se enfrió, se alivió y se descargó (428 gramos). El producto dió un análisis de 82,6 por ciento de 2,6-dietilanilina, 2,8 por ciento de *o*-etilaniilina y trazas de anilina, con fácil recuperación por medio de hidrólisis cáustica seguida por destilación al vacío . . . .
- 5.

EJEMPLO 5

10. En este ejemplo se utilizó trietilaluminio para formar el catalizador en vez de los residuos de destilación. . . . .

- Se colocaron en un autoclave 325,5 gramos de anilina y el autoclave se barrió con nitrógeno. Mientras se agitaba, se añadieron gota a gota 26,6 gramos de trietilaluminio, después de lo cual se hermetizó el autoclave y se calentó a 200°C (295 psig - aprox. 20,7 kg/cm<sup>2</sup>). El autoclave se enfrió a 26°C y se alivió la presión. Se añadió HCl seco a 26-32°C para dar una relación Cl/Al de 1,11. El autoclave se hermetizó y presurizó a 615 psig (aprox., 43 kg/cm<sup>2</sup>) y luego se calentó hasta 315°C (740 psig - aprox., 52 kg/cm<sup>2</sup>). Se reanudó la alimentación de etileno para mantener unas 1000 psig (aprox., 70 kg/cm<sup>2</sup>) a 315°C. Después de 56 minutos se había añadido un total de 219 gramos de etileno y el autoclave se enfrió, se alivió la presión y se descargó (409 gramos). El producto dió un análisis de 88,8 por ciento de
- 15.
- 20.

2,6-dietilanilina, 0,3 por ciento de o-etililanilina y no contenía anilina, los cuales productos eran fácilmente recuperables por hidrólisis cáustica y destilación. - - - - -

EJEMPLO 6

5. Este ejemplo ilustra el procedimiento cuando el catalizador se prepara a partir de aluminio metálico y el haluro de hidrógeno se añade subsiguientemente. - - - - -

En un autoclave se introducen 325,5 gramos de anilina y 6,3 gramos de aluminio metálico granular. Se barre con nitrógeno y se hermetiza. Se calienta a unos 250°C para formar aniluro de aluminio y se enfría a 30°C. Se alivia la presión y se añaden 8,5 gramos de HCl seco. Se agita durante 30 minutos y luego se presuriza a 600 psig (aprox., 42 kg/cm<sup>2</sup>) con etileno y se calienta a 315°C. Se añade etileno para mantener el autoclave a 1000 psig (aprox., 70 kg/cm<sup>2</sup>). Cuando se detiene la toma de etileno se enfría, se alivia la presión y se descarga. Se recupera 2,6-dietilanilina por hidrólisis cáustica y destilación. - - - - -

15. En los ejemplos anteriores se han utilizado anilina y etileno. Es fácilmente comprensible que puede realizarse el mismo proceso utilizando cualesquiera de las otras aminas aromáticas indicadas y también cualquiera de las varias olefinas. Asimismo, son de esperar buenos resultados cuando el HCl es substituido por otros haluros de hidrógeno, tales como HBr. - - - - -

20.

EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra el proceso realizado utilizando residuos de destilación procedentes de un proceso de sesquicloruro de etilaluminio (EASC). El proceso del EASC se realiza añadiendo aluminio metálico granular a un autoclave y suficiente EASC para humedecer el aluminio metálico. Entonces se bombea cloruro de etilo en el autoclave y la mezcla se hace reaccionar a unos 110-120°C y a unas 400 psig (aprox., 28 kg/cm<sup>2</sup>) hasta que no tiene lugar ulterior absorción de cloruro de etilo. Entonces se alivia la presión del autoclave, se añade aceite neutro como lavador de destilación y el EASC producto se recupera por destilación. El residuo de destilación contiene 7,6 por ciento en peso de aluminio metálico, 9,2 por ciento en peso de compuestos organoaluminicos, 15,2 por ciento en peso de cloruro, 43 por ciento en peso de aceite neutro más otros componentes varios. La relación atómica cloruro/aluminio es 0,689/1. A 161 libras (aprox. 73 kg) de este residuo en un reactor cerrado y agitado se les añaden 29,5 libras (aprox., 13,4 kg) de HCl seco. Mientras se agita, la mezcla se calienta a 200°C y luego se enfría a 50°C y se alivia la presión del reactor. El residuo tiene ahora una relación atómica cloruro/aluminio de 1,5/1. - - - - -

En un autoclave se colocan 1395 libras (aprox., 632 kg) de anilina y el reactor se barre con nitrógeno. Se añaden las 190,5 libras (aprox., 86,3 kg) de la mezcla residuo de destilación-HCl y se hermetiza el autoclave. Se presuriza el autoclave a 500 psig (aprox., 35 kg/cm<sup>2</sup>) con propileno y se

calienta a 300°C mientras se agita. Se reanuda la alimentación de propileno para mantener una presión de 1000 psig (aprox., 70 kg/cm<sup>2</sup>). Cuando se detiene la admisión de propileno (aprox., 9 horas) se enfría y se alivia la presión. Se descarga y se lava el producto con cáustico acuoso para eliminar el aluminio y entonces se destila bajo vacío para recuperar, como producto principal, 2,6-diiisopropilaniilina. - - - - -

En las realizaciones más preferidas descritas anteriormente el catalizador se derivó de los residuos de destilación obtenidos por destilación de trietilaluminio producto de una mezcla de reacción formada por reacción de alfa-olefina, hidrógeno y aluminio metálico según las bien conocidas condiciones de la reacción Ziegler. Aunque no tan eficaz como el proceso fomentado con haluro de hidrógeno, los residuos de destilación solos pueden utilizarse para catalizar la alquilación de aminas aromáticas con olefinas y ello representa otra realización de la invención. - - - - -

En esta realización, los residuos de destilación se añaden a la amina aromática en una cantidad que proporcione aproximadamente un mol de aluminio por 5-30 moles de amina aromática. La mezcla se calienta para formar el catalizador. Una concentración preferida de catalizador es de aproximadamente un mol de aluminio por 7,5-15 moles de amina aromática. El procedimiento es aplicable a las mismas aminas aromáticas descritas anteriormente y, especialmente, a la anilina y a las alquilaniilinas. Pueden utilizarse las mismas olefinas y las mismas condiciones de presión y temperatura que se han aplica-

do. Los tiempos de reacción para obtener rendimientos equivalentes son más largos. Esta relación se ilustra por medio del siguiente ejemplo. - - - - -

EJEMPLO 8

Se colocaron en un autoclave 226 gramos de anilina. Se calentaron a 50°C y el reactor se barrió con nitrógeno. Se añadieron 36,4 gramos de residuos de destilación de TEA diluidos en aceite mineral del Ejemplo 1 (0,233 m Al). Se utilizaron otros 100 gramos de anilina para enjuagar los residuos. El autoclave se hermetizó y se calentó a 200°C. Entonces se bombearon 40 gramos de etileno y el calentamiento prosiguió hasta 315°C. Se reanudó la alimentación de etileno para mantener 1000 psig (aprox., 70 kg/cm<sup>2</sup>). Después de 155 minutos se habían bombeado dentro del autoclave un total de 232 gramos de etileno y se detuvo la admisión de etileno. La mezcla de reacción se agitó a 315°C durante otros 15 minutos, después de lo cual se enfrió a 90°C y se descargó. La mezcla de reacción se lavó con cáustico acuoso para eliminar aluminio. El producto dió un análisis por CFV de 67,4 por ciento de 2,6-dietilanilina, 23,4 por ciento de 2-etilanilina, 5,2 por ciento de anilina, 3,4 por ciento de 2-sec-butil-6-etilanilina y el resto era material de alto punto de ebullición. - - - - -

De una manera similar, el residuo de destilación que queda después de destilar un sesquihaluro de alquilaluminio (por ejemplo sesquicloruro de alquilaluminio) de una mezcla de reacción formada haciendo reaccionar un haluro de alquilo inferior (por ejemplo alquilcloruros en C<sub>1-4</sub>) con aluminio metálico puede añadirse a la amina aromática para formar el catalizador. Se utili-

za como catalizador una pequeña cantidad de haluro de alquilaluminio. Opcio-  
 nalmente puede utilizarse como catalizador una porción del residuo de desti-  
 lación procedente de un ciclo anterior. La destilación se conduce hasta que  
 5. se ha separado una porción substancial del sesquihaluro de alquilaluminio,  
 como lo demuestra la aparición de impurezas en el destilado. Este residuo  
 de destilación es el mismo residuo mencionado previamente al que puede aña-  
 dirse HCl para optimizar la relación atómica Cl/Al. Incluso sin esta adición  
 de HCl el residuo forma un catalizador eficaz cuando se añade a la amina aro-  
 10. mática en una cantidad que proporcione una relación molar aluminio/amina  
 aromática de unos 1/5-30 y, más preferentemente, 1/10-20. El siguiente ejem-  
 plo ilustra esta realización. - - - - -

EJEMPLO 9

Se introducen en un autoclave 1395 libras (aprox., 632 kg) de  
 15. anilina. Se barre con nitrógeno y se añaden 161 libras (aprox., 73 kg) del  
 residuo de destilación de EASC descrito en el Ejemplo 7 pero sin el ajuste  
 con cloruro HCl. Se calienta a 150°C y luego se enfría y se alivia la pre-  
 sión. Se presuriza a 500 psig (aprox., 35 kg/cm<sup>2</sup>) con etileno y se calienta  
 a 315°C. Se reanuda la alimentación de etileno para mantener unas 1000 psig  
 20. (aprox., 70 kg/cm<sup>2</sup>). Después de que cesa la admisión de etileno, se enfría  
 y se alivia la presión. Se lava el producto con cáustico acuoso para elimi-  
 nar aluminio y se destila al vacío para recuperar, como producto principal,  
 2,6-dietilanilina. - - - - -

Como se ha mencionado anteriormente, tanto la composición de

formación del aniluro de aluminio (por ejemplo aluminio metálico, alquilaluminios tales como trietilaluminio, residuos de destilación de alquilaluminio y similares) como el haluro de hidrógeno pueden añadirse directamente a la amina aromática en la relación adecuada para formar el catalizador activo. Los Ejemplos 2 y 4-6 ilustran la secuencia en que se añade primero la composición que forma el aniluro de aluminio a la amina aromática, después de lo cual se añade el haluro de hidrógeno para proporcionar hasta unos dos átomos de halógeno por átomo de aluminio. El siguiente ejemplo ilustra el proceso en el que se añade primero el haluro de hidrógeno a la amina aromática, después de lo cual se añade la composición que forma aniluro de aluminio. - - - - -

EJEMPLO 10

Se colocaron en un autoclave 250 gramos de anilina. El autoclave se hermetizó y se inyectaron 8,5 gramos de HCl seco en la anilina. Entonces el autoclave se barrió con nitrógeno y se añadieron 36,4 gramos de residuos de destilación de trietilaluminio (que contenían 0,233 moles de aluminio). Se enjuagó todo utilizando 76 gramos de anilina para dar una relación atómica de Al:Cl de 1:1. El autoclave se hermetizó y se calentó a 200°C y se mantuvo a esta temperatura durante 25 minutos. Entonces se enfrió, se alivió la presión y luego se presurizó a 350 psig (aprox., 21,5 kg/cm<sup>2</sup>) con etileno. Se calentó a 315°C y se añadió etileno para elevar la presión a 1000 psig (aprox., 70 kg/cm<sup>2</sup>). La alquilación se prosiguió durante 1,5 horas a 315°C al tiempo que se añadía etileno para mantener 1000 psig (aprox., 70 kg/cm<sup>2</sup>). Se utilizó un total de 220 gramos de etileno. Entonces el autoclave se enfrió y la mezcla

de reacción se descargó e hidrolizó con 300 gramos de cáustico acuoso al 13,5 por ciento. La capa de cáustico se drenó y el producto se filtró y se secó bajo vacío para dar 408 gramos de producto que analizado por CFV contenía principalmente 84,2 por ciento en peso de 2,6-dietilanilina, 2,9 por ciento en peso de 2-etilanilina y 2,9 por ciento en peso de anilina no reaccionada. - - - - -

El proceso general anterior puede seguirse substituyendo los residuos de destilación de trietilaluminio utilizados en el ejemplo por otras formas de composiciones que forman aniluro de aluminio. Por ejemplo, se obtienen buenos resultados substituyendo cantidades molares iguales de trietilaluminio, 10 . triisobutilaluminio, residuos de destilación de triisobutilaluminio, residuos de destilación de sesquicloruro de metilaluminio, residuos de destilación de sesquicloruro de etilaluminio, aluminio metálico y similares. De manera similar puede utilizarse bromuro de hidrógeno en vez de cloruro de hidrógeno. 15. Además, la cantidad de haluro de hidrógeno puede hacerse variar para proporcionar hasta unos 2 átomos de halógeno por átomo de aluminio. Como se ha indicado anteriormente, la cantidad de aluminio puede hacerse variar para proporcionar una relación atómica anilina:aluminio de unos 7,5:1 a 30:1. De manera similar, puede utilizarse en vez de anilina cualquiera de las demás 20. aminas aromáticas previamente indicadas tales como o-toluidina, 4-fenilaminina, alfa-naftilamina, 3-aminofenantreno, 1-aminocriseno, 4-isobutilanilina, N-metilaminina, 1-metil-2-naftilamina, 4-metil-o-fenilendianina, difenilamina, p-metoxianilina, 2-bromoanilina, 4-cloroanilina y similares. Se logran también buenos resultados substituyendo el etileno por otras olefinas

II

tales como propileno, buteno, isobuteno y similares. - - - - -

Como se ha mencionado anteriormente, los productos proporcionados por la presente invención son útiles en muchas aplicaciones, particularmente como intermedios en la preparación de tintos, fármacos, sales diazo no sensibles a la luz que se utilizan para papeles de impresión diazo o

5. inhibidores que retardarían el deterioro oxidativo de varios materiales orgánicos tales como combustible de motores, particularmente gasolinas no saturadas como, por ejemplo, gasolina craqueada y gasolinas poliméricas, aceite diesel, aceite mineral, aceite lubricante, fuel oil, aceite secante,

10. grasas, monómeros de caucho tales como estireno, butadieno, etc. y similares. La ortoetilnilina proporcionada por esta invención puede convertirse fácilmente en indol siguiendo el proceso de la patente norteamericana nº

2.886.573. Otros productos, tales como la 2,6-dietilnilina, pueden utilizarse para preparar reguladores del crecimiento de las plantas, tales como  
15. los descritos en la patente norteamericana nº 3. 403.994. - - - - -

N O T A

Se declara de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

REIVINDICACIONES

20. 1.- Procedimiento para alquilar selectivamente aminas aromáticas, particularmente para alquilar en orto una amina aromática que presenta en su núcleo una posición orto no sustituida y que tiene por lo menos

II

un átomo de hidrógeno fijado al átomo de nitrógeno de la amina, por reacción con una olefina a una temperatura de unos 200-500°C en presencia de un catalizador que consiste en un anhídrido de aluminio o aluminio-anhídrido, caracterizado porque consiste en añadir hidrógeno clorado o bromado a la mezcla en curso de alquilación en proporciones elegidas de manera que existan hasta 2 átomos de halógeno por átomo de aluminio en la mezcla. - - - - -

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el anhídrido de aluminio utilizado como catalizador se forma por reacción de un alquilaluminio y de una amina aromática. - - - - -

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el alquilaluminio se obtiene como residuo de la separación por destilación de un trialquilaluminio, tal como el trietilaluminio, producido por reacción de una olefina, de hidrógeno y de aluminio metálico, en presencia de un alquilaluminio líquido. - - - - -

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el alquilaluminio se obtiene como residuo de la separación por destilación de un halogenuro de alquilaluminio, tal como el sesquicloruro de etilaluminio, producido por reacción de un halogenuro de alquilo y de aluminio metálico. - - - - -

20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el anhídrido de aluminio utilizado como catalizador se forma por reacción de aluminio metálico y de una amina aromática. - - - - -

II

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el hidrógeno halogenado se añade primero a la armina aromática, antes de la adición a esta última de un cuerpo que forme un alquiluro de aluminio. - - - - -

5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque el hidrógeno halogenado se añade al alquilaluminio y la mezcla así formada se añade a la armina aromática. - - - - -

8.- "PROCEDIMIENTO PARA ALQUILIZAR SELECTIVAMENTE ANILINA". - - -

10. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintiocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 31 MAYO 1974

F.A. H. CURELL SUÑOL

