

432989

3. COPIA

PATENTE DE INVENCION

Int. Cl. C_{07C} Le A 15 396-Spa.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AMINAS AROMATICAS.

CONCEDIDA

15 OCT. 1976

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

Constituye el objeto de la invención un procedimiento para la producción de aminocompuestos aromáticos que contienen todavía enlaces C-C múltiples, por reducción catalítica selectiva de nitrocompuestos que contienen todavía enlaces C-C múltiples.

5

BAD ORIGINAL

Hasta ahora aún no existe ningún procedimiento que generalmente sea aplicable técnicamente, para la reducción catalítica selectiva de grupos juntos a enlaces olefinicos. Particularmente hasta ahora no fué solucionado técnicamente el problema de la reducción catalítica selectiva de grupos nitro juntos a enlaces olefinicos mono- o disustituídos o activados.

Los nitrocompuestos técnicamente producidos contienen a menudo impurezas, provenientes de su producción, que permiten una hidrogenación en presencia de catalizadores de metales preciosos o de Raney tan solo a una temperatura elevada y con una aplicación elevada de catalizadores. Dado que la selectividad de un catalizador disminuye fuertemente a medida que aumenta la temperatura, los nitrocompuestos técnicos, ya ligeramente contaminados con grupos olefinicos, dejan de ser reducidos selectivamente. Es totalmente inhibida la hidrogenación de un grupo nitro con catalizadores de paladio ya por pequeñas cantidades de cianuro, sulfuro, bisulfito o sulfito de sodio (H. Greenfield, J. Org. Chem. 28, 2434 (1963)).

Hasta ahora se dieron a conocer tan solo unos pocos ejemplos, en que un grupo nitro aromático fué reducido en la coexistencia de un enlace doble monosustituído. El 3-nitro-estireno fué reducido con un catalizador de renio a 200 bares de H_2 y $135^\circ C$ con un rendimiento de 17 %, para formar 3-aminoestireno. (M. Freifelder: Practical Catalytic Hydrogenation, New York 1971, página 193). Broadbent y Seegmüller informan sobre la reducción del nitroestireno al m-aminoestireno sobre $R_eO \cdot 2H_2O$ como catalizador. Este catalizador puede ser producido tan solo por operaciones costo-

sas (J. org. Chem. 28, 2350(1963)).

La producción técnica de ácido 4,4'-diamino-estilbena-2,2'-disulfónico es efectuada hasta ahora solamente por reducción del correspondiente dinitroácido con hierro en solución ácida (H.E.Fierz David y L.Blängeli, Grundlegende Operationen der Farbchemie, 5a Edición (1943), página 143). En ese procedimiento el catalizador se presenta como un lodo de hidróxido de hierro difícilmente filtrable. Este lodo de hidróxido de hierro, para ser depositado o aplicado para un empleo técnico, ha de ser elaborado previamente por secado o calcinación. Una reducción catalítica del ácido 4,4'-dinitroestilbena-2,2'-disulfónico no ha sido posible hasta ahora, en vista de que los usuales catalizadores metálicos de hidrogenación no solo reducen los grupos nitro selectivamente, sino también el enlace doble C=C.

La hidrogenación del éster de ácido nitrocínámico al éster de ácido aminocínámico, si bien es en principio posible con níquel Raney como catalizador, pero después de la reducción del grupo nitro, la absorción de hidrógeno no termina, sino que procede ulteriormente. Técnicamente es extraordinariamente difícil determinar el exacto punto final de la reducción del grupo nitro de la hidrogenación de ácidos nitrocínámicos o de ésteres de ácidos nitrocínámicos e interrumpir la reducción. Además se obtienen rendimientos tan solo poco satisfactorios y productos de una pureza insuficiente (E. K. Blaut y D.C. Silbermann, J.Am. Soc. 66, 1442 (1944)).

La inexistencia de un método generalmente satisfactorio para la hidrogenación de grupos nitro coexistentes con enlaces olefínicos surge también de un relato de Rylander,

según el cual la hidrogenación es posible tan solo en algunos casos con relaciones estéricas especiales, en donde ha de emplearse PtO_2 como catalizador (Rylander: Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals, N.Y. 1967, 173).

5 El mismo concepto de Rylander es sostenido en "Katalitische Hydrierung im organisch chemischen Laboratorium (Enke Verlag 1965), página 90: "aminas insaturadas son obtenidas solamente de un grupo determinado, en donde el enlace doble C-C por razones estéricas u otras es difícilmente atacable por hidrógeno catalíticamente activo".

10 En algunos casos hasta es posible hidrogenar selectivamente los enlaces olefinicos, quedando intacto el grupo nitro. Según G.V.Smith y J.A. Roth (Journal of Catalysis 4, 406 (1965)), la reducción de acrilato de p-nitrofenilo con tres distintos catalizadores proporciona propionato de p-nitrófenilo.

15 Ahora se encontró un procedimiento particularmente ventajoso para la producción de aminas aromáticas que contienen adicionalmente enlaces múltiples C-C, el cual se caracteriza porque nitrocompuestos aromáticos que contienen todavía enlaces múltiples C-C, se someten a hidrogenación, en un disolvente inerte, en presencia de sulfuros metálicos de fórmula



30 como catalizadores, en cuya fórmula x es uno de los números de 1 a 4 y Me es un miembro del grupo consistente en un átomo de un metal del grupo 3 del sistema periódico y renio, a temperaturas de 20 a 140°C, particularmente entre 30 y

125°C, y a una presión de hidrógeno de 5 a 150 bares, particularmente de 10 a 80 bares.

Metales particularmente apropiados son hierro, cobalto, níquel, rutenio, renio y platino.

5 Una forma de realización preferida se caracteriza porque los catalizadores aplicados son sulfuros de rutenio y de renio.

10 Una forma de realización preferida ulterior se caracteriza porque el catalizador aplicado es sulfuro de cobalto.

15 Por lo general, los catalizadores son agregados a la solución del nitrocompuesto aromático a reducir conteniendo grupos olefínicos, pero los mismos pueden ser producidos también antes de la reducción o durante la reducción en esta solución a partir de una sal metálica no sulfídica, por ejemplo de un cloruro, carbonato, hidróxido, nitrato, óxido o sulfato, o también de una sal compleja corriente en el comercio, respectivamente del pertinente ácido, tal como $H_2(PtCl_6)$ ó $Na_2(PtCl_6)$, y un sulfuro o polisulfuro de metal alcalino o alcalinotérreo. Sulfuros de renio son producidos en la forma más conveniente a partir de NH_4ReO_4 .

20 También es posible tratar un metal finamente dividido, por ejemplo cobalto Raney, níquel Raney o hierro Raney con azufre o un compuesto del azufre bivalente. Para la preparación de los catalizadores, se aplican los compuestos metálicos y los compuestos de azufre en tal relación que la relación estequiométrica de metal a azufre es de entre 1 y 4, preferiblemente entre 2,0 y 3,5.

25 También es posible producir los componentes catalíticamente activos de tal manera que sobre un vehículo inerte

a 5%, calculadas sobre el nitrocompuesto aplicado. El catalizador puede ser reutilizado para varias hidrogenaciones, pudiendo ser ventajoso tratar el catalizador usado con una solución de sulfuro de álcali antes de emplearlo nuevamente.

5 En una forma de realización preferida del procedimiento, se hace que el sulfuro metálico se forme recién en la solución de reducción. Una ventaja especial de este procedimiento reside en que soluciones de una sal metálica, por un lado, y un compuesto de sulfuro apropiado, tal como $Na_2SNa_2S_x$, Na_4S_x ó $NaHS$, por otro lado, pueden ser agregados directamente a la solución a hidrogenar. En contraposición con los catalizadores sólidos, estas soluciones también pueden ser introducidas fácilmente mediante una bomba en los aparatos de reacción que ya están bajo presión, con el resultado de que, por ejemplo, un procedimiento continuo, en el cual catalizador debe ser agregado continuamente, puede ser realizado en forma técnicamente sencilla.

10 Disolventes apropiados son agua, alcoholes, éteres, hidrocarburos, hidrocarburos aromáticos clorados, amidas, tales como dimetilformamida, N-metilpirrolidona, sulfonas, tales como sulfolano y nitrilos. Una ventaja particular del procedimiento es aquella de que pueden aplicarse disolventes que, en las reducciones hasta ahora usuales, no eran suficientemente inertes, tales como acetonitrilo, pero que gracias a su elevada polaridad son disolventes excelentes.

15 Una reducción en agua, alcoholes y mezclas de alcohol/agua es siempre posible si el nitrocompuesto a reducir puede ser disuelto como sal, por ejemplo, ácido 4,4'-dinitro-estilbeno-2,2'-disulfónico.

El hidrógeno empleado para la reducción puede ser hidrógeno puro, por ejemplo hidrógeno de electrólito. Una ventaja particular del procedimiento sin embargo, es aquella de que puede emplearse también hidrógeno que, debido a impurezas, tales como H_2S , SO_2 , COS o CO , no es apropiado para una reducción del grupo nitro en presencia de otros catalizadores.

El procedimiento según el invento es apropiado para la reducción catalítica de grupos nitro en el anillo aromático o casi aromático en presencia de enlaces dobles olefínicos o enlaces triples, pudiendo estar presentes uno o varios grupos nitro. También es posible reducir selectivamente nitrocompuestos que contienen varios enlaces olefínicos.

El enlace olefínico puede estar aislado en una cadena de carbono, en o ligado a un anillo cicloalifático, en o ligado a un anillo heterocíclico o a un anillo aromático. El enlace olefínico puede estar en conjugación a un grupo carbonilo, carboxilo, nitrilo, sulfona o fósforo. El grupo olefínico puede estar monosustituído, por ejemplo, un grupo alilo o vinilo. El grupo conteniendo el enlace olefínico puede estar conectado directamente con el anillo aromático o casi aromático que lleva el grupo nitro a reducir, o indirectamente por medio de un grupo sulfona, éter, tioéter, carbonilo, carbonamido, carboxilo, amino, imino, imido, iminoimido, fenilo o un grupo heterocíclico, pudiendo el grupo heterocíclico o el grupo benceno estar condensado al anillo que lleva el grupo nitro.

El compuesto puede llevar enlazados con el anillo aromático o casi aromático, como también con el grupo que

tiene el resto olefínico, todavía otros sustituyentes, tales como Cl, Br, CN, amino, OH, alcoxi, SH, alquilmarcapto, alquilcarbonilo, fenilcarbonilo, carboxilo, sulfato, alquilsulfonilo o fenilsulfonilo.

5 Nitrocompuestos aromáticos apropiados con grupos olefínicos para la hidrogenación selectiva con sulfuros metálicos como catalizadores, son por ejemplo:

Acido 3-nitrocínámico,

ácido 4-nitrocínámico,

10 éster metílico de ácido 3-nitrocínámico,

éster etílico de ácido 3-nitrocínámico,

éster metílico de ácido 4-nitrocínámico,

éster etílico de ácido 4--nitrocínámico,

nitrilo de ácido 3-nitrocínámico,

15 amida de ácido 3-nitrocínámico,

éster alílico de ácido 4-nitrobenzónico,

éster alílico de ácido 3-nitrobenzónico,

éster propargílico de ácido 3-nitrobenzónico, N-alilamida de ácido 4-nitrobenzónico,

20 N-alilamida de ácido 3-nitrobenzónico, di-N-alilamida de ácido 4-nitrobenzónico,

di-N-alilamida de ácido 3-nitrobenzónico, N-alilamida de ácido 4-nitroftálico,

25 3-nitroestireno, (4-nitrofenil)-imida de ácido tetrahydroftálico, (4-nitrofenil)-imida de ácido endometilen-tetrahydroftálico, ácido 4,4'-dinitroestilbeno-2,2'-disulfónico,

N-(4-nitrofenil)-acrilamida, N-(2-nitrofenil)-metacrilamida, acrilato de 4-nitrofenilo, metilacrilato de 4-nitrofenilo, metacrilato de 2-nitrofenilo, acrilato de 2-nitrofenilo,

30

acrilato de 2-nitrofenilo, N-acril-3-nitrocarbazol, 1-acril-5-nitrobenzotiazol, 4-nitro-4-alil-anilina, 2-nitro-N-alil-anilina, (4-nitrofenil)-diálilamina, 4-nitro-N-propargil-anilina, 2-nitro-N-propargilanilina y 3-nitro-N-alilanilina.

El procedimiento se presta particularmente bien para la reducción de nitrocompuestos aromáticos con un enlace doble C-C y especialmente para la reducción del ácido 4,4'-dinitro-estilbeno-2,2'-disulfónico al ácido 4,4'-diamino-estilbeno-2,2'-disulfónico.

Para la realización del procedimiento, el nitrocompuesto aromático que contiene un enlace olefínico, es disuelto o suspendido en un disolvente apropiado. Si el compuesto contiene adicionalmente un grupo ácido, convenientemente se trabaja en una solución alcalina acuosa. La solución o suspensión es mezclada con el catalizador en un recipiente usual resistente a la presión y es sometida a la hidrogenación bajo presión elevada y eventualmente a una temperatura elevada hasta que termina la absorción de hidrógeno. Subsiguientemente, la mezcla de reacción es separada del catalizador por decantación, centrifugación o filtración, ajustándose primeramente a la reacción alcalina, si se trata de productos ácidos de reducción. El catalizador puede encontrar aplicación para nuevas reacciones.

El procedimiento de la invención puede ser realizado de maneras técnicamente distintas. Puede ser realizado, por ejemplo, como hidrogenación de fase de fondo, en forma correspondiente a Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Tomo 10, páginas 503 y 560. A este objeto, la so-

lución o suspensión en presencia del catalizador necesario se hace pasar por un reactor o por varios reactores conectados en serie, pudiendo procederse de tal manera que mediante una bomba se hace pasar por un sistema de calderas en cascada o un sistema de hornos tubulares, eventualmente a una temperatura elevada y bajo una presión elevada. El catalizador necesario para la reacción puede ser suministrado como catalizador nuevo. Más ventajoso es reutilizar el catalizador, eventualmente bajo adición de catalizador nuevo.

Además, el procedimiento puede ser realizado como hidrogenación en fase de riego.

En esta hidrogenación, la solución de los nitrocompuestos se hace pasar sobre un catalizador fijo, eventualmente a una temperatura elevada y bajo presión elevada. La ventaja de esta variante de procedimiento descrita en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Tomo 7, página 448, reside en que una filtración del catalizador no hace falta.

Pueden emplearse disolventes de elevado poder disolvente que en presencia de los catalizadores usuales de hidrogenación no son suficientemente inertes. En comparación con la mayoría de los usuales catalizadores de hidrogenación, el catalizador de la invención tiene la ventaja de que se lo puede preparar en la forma más sencilla y que obtiene su forma activa bajo las condiciones del procedimiento según la invención.

Por consiguiente, no hace falta una etapa de elaboración costosa, como por ejemplo la requerida por el procedimiento de reducción con hierro. En la elaboración de

la mezcla de reacción, además es ventajoso el hecho de que el hidrógeno todavía disuelto en la misma protege contra la acción del oxígeno del aire los aminocompuestos muy sensibles al oxígeno.

5 Los aminocompuestos aromáticos obtenidos por el procedimiento según la invención, que tienen todavía por lo menos un enlace doble olefínico, son valiosos productos intermedios para por ejemplo colorantes y agentes aclaradores ópticos.

10

Ejemplo 1

Producción del catalizador CoS_3 .

15 Una solución de aproximadamente 90°C de 600 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ técnico y de 160 g de azufre en 3750 ml de agua, se hace entrar en una solución mantenida a 90°C de 600 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 3750 ml de agua bajo agitación. El precipitado es recogido de inmediato por filtración a succión en caliente.

20 La pasta de CoS_3 es digerida 2 a 3 veces con agua y nuevamente es aislada por filtración a succión. La torta de filtración que queda, contiene todavía aproximadamente 30% de CoS_3 y puede ser empleada como tal o puede ser digerida nuevamente con un disolvente orgánico, tal como metanol, etanol, isopropanol, dioxano o acetonitrilo para
25 la eliminación del agua restante.

Ejemplo 2

30 Se disuelven 50 g de 3-nitroestireno en 240 g de metanol. A la solución se agregan 10 g de una suspensión al 18% de CoS_3 en metanol. Se calienta la mezcla en un auto-

clave de acero inoxidable con 30 bares de H_2 a $100^\circ C$. Al cabo de 5 horas, la absorción de hidrógeno queda terminada. Se calienta todavía durante 30 minutos a 30 bares de H_2 a $110^\circ C$. El contenido enfriado del autoclave es mezclado con 0,5 g de ter-butilpirocatequina y es filtrado y el disolvente es eliminado por destilación. Se obtienen 37 g de 3-aminoestireno. P.e.₁₆ = $113-115^\circ C$. n_D^{20} = 1.6102.

El espectro RMN (resonancia magnética nuclear) no muestra señales para protones de un grupo etilo. Las señales para protones olefínicos geminales están a 5-5,8 ppm.

Ejemplo 3

300 g de éster etílico de ácido 3-nitrocínámico son hidrogenados en 480 g de etanol con 6 g de CoS_2 como catalizador a $115^\circ C$ y 50 bares de H_2 . La absorción de hidrógeno queda terminada al cabo de 6 horas. Se mantiene la mezcla de reacción todavía durante 30 minutos a $120^\circ C$ y 50 bares. Después de la filtración de la solución enfriada, por concentración mediante evaporación se obtienen 252 g de residuo cristalino, P.f. = $59^\circ C$, que son 97% de la teoría de éster etílico de 3-amino-cínámico. El cromatograma de capa delgada muestra tan solo una impureza menor de 0,1%.

Ejemplo 4

600 g de una pasta húmeda por presencia de agua de una sal disódica de ácido 4,4'-dinitroestilbeno-2,2'-disulfónico producida industrialmente (con un contenido de 52% de ácido dinitroestilbeno-disulfónico libre del peso molecular de 430, cromatograma de capa delgada: por 100 g de producto sólido:

0,1 g de ácido 4,4-dinitrodibencildisulfónico,
0,5 g de compuesto desconocido en el material de partida

0,1 g de ácido 4-nitrotoluensulfónico,

0,1 g de ácido 4-nitrobenzaldehido sulfónico)

5 son disueltos en 1,4 litros de agua y son introducidos con 4 g de bicarbonato de sodio y 120 ml de una solución al 7,7% de CoCl_2 (ésto corresponde a 12 g de CoS_3) y con 120 ml de una solución de sulfuro de sodio que en 375 g de agua contiene 60 g de Na_2S , $9\text{H}_2\text{O}$ y 16 g de azufre, en un autoclave agitador de acero afinado de una capacidad de 3 litros. La mezcla tiene un valor pH de 8,5.

10 Con 40 bares de H_2 se calienta a 110°C y se hidrogena dentro del margen de presión de 40 a 50 bares de H_2 durante una hora y media. Entonces queda absorbida la cantidad calculada de hidrógeno. Después de un calentamiento durante 30 minutos a 120°C a 40 bares de H_2 , se enfría, se quita la presión y se remueve por filtración el catalizador de cobalto precipitado. La solución resultante de color amarillo claro da, después de la evaporación del agua, 20 343 g de una pasta de sal que tiene 28,5 g de nitrito por cada 100 g, ésto es un contenido de 76,4% de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico.

25 Cromatograma de capa delgada (g en 100 g del producto al 100%)

1,0 g de ácido 4,4'-diamino di-bencil-2,2'-disulfónico,

0,8 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,

0,3 g de ácido 4-aminobenzaldehido-2-sulfónico,

30 0,5 g de compuesto desconocido como en el material

de partida.

Si se efectúa la hidrogenación en la misma forma a 60-80 bares de H₂ durante una hora a 110°C y 30 minutos a 120°C, se obtiene un producto con los siguientes productos secundarios (g por 100 g del producto sólido):

1,5 g de ácido 4,4-diaminodibencil-2,2'-disulfónico,

0,3 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,

0,1 g de ácido 4-aminobenzaldehído-2-sulfónico,

0,5 g de compuestos desconocidos como en el material de partida.

Ejemplos de comparación

4a) Se repite el ensayo del Ejemplo 4, pero en lugar de las soluciones de sal, se aplican 15 g de catalizador de hidrogenación de níquel que puede adquirirse en el comercio (aproximadamente 45% de níquel sobre tierra de infusorios). La hidrogenación comienza a 70°C y queda terminada al cabo de 4 horas y media.

Se obtiene una sal de color fuertemente amarillo que según el espectro RMN ya por 68,5 partes de sal de ácido diaminoestilbeno-disulfónico contiene 31,5 partes de la correspondiente sal de ácido diaminodifeniletano-disulfónico.

4b) Si se repite el Ejemplo 4 con 6 g de carbono-paladio (al 5%), al cabo de 6 horas a 40°C y 15 bares de H₂ se obtiene una solución de color rojo que, además de nitrocompuestos no reducidos, contiene ya 30% de la sal de ácido disulfónico del compuesto de diamino difeniletano.

5 4c) Si se repite el ensayo del Ejemplo 4 con 15 g de níquel de Raney como catalizador a un pH de 9, ni al cabo de 10 horas a 80-110°C y 50 bares fué absorbida la cantidad de hidrógeno necesaria para la reducción del grupo nitro. Además de un producto rojo insoluble, se obtiene el ácido diaminoestilbeno-disulfónico en una forma fuertemente contaminada con impurezas.

10 4d) Si se repite el ensayo del Ejemplo 4c) a 60-80°C a un valor pH de 7, además de compuestos que contienen todavía grupos nitro, el ácido diaminoestilbeno-disulfónico fuertemente rojo. Contiene según el espectro KR ya grandes proporciones de un compuesto que contiene grupos $-CH_2-CH_2-$.

15 Ejemplo 5

20 106 g de una pasta al 82% de la sal disódica del ácido 4,4'-dinitroestilbeno-2,2'-disulfónico que contiene aproximadamente 10% en moles de NaCN, se sometieron a la hidrogenación en 340 ml de agua con 3 g de CoS_3 como catalizador a 110-120°C y 30-50 bares de H_2 durante 2 horas. Después de la filtración, por acidificación de la solución acuosa con ácido clorhídrico, se obtuvo el ácido diaminoestilbeno-disulfónico con un rendimiento cuantitativo. Por 25 el cromatograma de capa delgada, se determinó la pureza como de un 99%.

Ejemplo 6

30 Si se repite el Ejemplo 5 con cada vez con 10% en moles de sulfito de sodio, 10% en moles de nitrito sódico,

10% en moles de yoduro de sodio o 10% en moles de sulfato de sodio e hidrógeno, en lugar de NaCN, se obtiene el mismo desarrollo de la hidrogenación y el mismo resultado que en el Ejemplo 5.

5

Ejemplo 7

478 g de éster alílico de ácido 3-nitrobenzónico son hidrogenados en 2 litros de metanol a 110°C y 30-50 bares de H₂ en presencia de 60 g de una pasta de sulfuro de cobalto que contiene 30% de CoS₃. La absorción de H₂ queda terminada en 2 horas. Después del enfriamiento, la solución metanólica conteniendo el catalizador suspendido es mezclada con 30 g de NaHCO₃, y es agitada durante 10 minutos y filtrada. Por destilación se obtienen 366 g de éster alílico de ácido 3-amino-benzónico, P.e._{0,35} = 135°C; n_D²⁰ = 1.5657.

10

15

El espectro KR (resonancia de núcleo) muestra señales a 5,3 ppm para los protones geminales y a 6 ppm para el protón individual del enlace doble, Señales de un grupo propilo no son prácticamente comprobables.

20

Ejemplo 8

35,4 g de 2-nitro-N-alil-anilina son disueltos en 400 ml de metanol e hidrogenados en presencia de 6 g de una pasta al 30% de CoS_x a 110° y 50 bares de H₂. La absorción de hidrógeno queda terminada al cabo de 4 horas. Se calienta durante media hora bajo la misma presión de H₂ a 120°C. La solución librada del catalizador por filtración es destilada.

25

30

Se obtiene una fracción que tiene el punto de ebulli-

ción de 75-80°C/0,2 mmHg; $n_D^{20} = 1.5920$.

En el espectro KR puede leerse el grupo alilo intacto de la señal a 5 ppm para el protón individual y a 5 ppm para los protones geminales del enlace doble. La señal del grupo metilo ligado al nitrógeno aparece a 3,5 ppm.

Ejemplo 9

En la misma forma que en el Ejemplo 8, a partir de 4-nitro-N-alil-anilina se obtiene el N-alil-1,4-diaminobenceno con un rendimiento de un 70%.

Ejemplo 10

180 g de 5-nitro-2-estiril-benzotriazol son sometidos a la hidrogenación con 20 g de la pasta de CoS_x preparada según el Ejemplo 1 y con 500 g de etanol en un autoclave con agitador a 110-120°C y 130-150 bares de H_2 . La adsorción de H_2 queda terminada al cabo de una hora y media.

Del filtrado enfriado pueden obtenerse 150 g de 5-amino-2-estirilbenzotiazol, P.f. = 154-156°C. Las propiedades del producto son idénticas con aquellas de una prueba preparada por reducción con hierro.

Ejemplo 11

38 g de 4-nitroestilbeno son hidrogenados en 120 g de etanol con 6 g de una pasta de CoS_x preparada según el Ejemplo 1 que fué digerida con etanol y que contiene aproximadamente 30% de CoS_x , en un autoclave agitador de acero afinado a 115°C con 80 bares de H_2 . Dentro de una hora queda terminada la absorción de la cantidad de hidrógeno cal-

culada para la reducción del grupo nitro. Se agita todavía durante 10 minutos a 120°C y 80 bares de H₂. Se filtra la mezcla de reducción y de la solución resultante se obtienen 30 g de 4-amino-trans-estilbeno; P.f. = 151°C.

5

Ejemplo 12

50 g de éster propargílico de ácido 2-acetilamino-4-nitrobenzónico son hidrogenados en 180 ml de dioxano con 10 g de una pasta de CoS_x que fué preparada como en Ejemplo 1, en un autoclave de acero inoxidable a 110°C y 70-90 bares de H₂. La absorción de hidrógeno queda terminada en 6 horas. Después de la filtración de la mezcla de reacción, por eliminación del disolvente mediante destilación, se obtienen 43 g de éster propargílico de ácido 2-acetamino-5-aminobenzónico como aceite.

10

15

Por reacción con la cantidad calculada de isocianato de metilo, el compuesto fué transformado en la correspondiente úrea. P.f. 239°C.

20

Ejemplo 13

35 g de imida de ácido N-(4-nitrofenil)- Δ -1-tetrahydroftálico son agitadas en 120 g de dioxano con 10 g de una pasta de CoS_x preparada según el Ejemplo 1 durante 3 horas y media a 110°C en una atmósfera de hidrógeno de 100 bares.

25

Después de la eliminación del disolvente por destilación, quedan 30 g de un residuo cristalino; P.f. = 159-162°C.

30

El espectro RMN, en comparación con el espectro de los nitrocompuestos, no muestra señales para nuevos proto-

nes alifáticos. La señal de los protones NH_2 está a 3,7 ppm.

Ejemplo 14

5 35 g de N-(4-nitrofenil)-3,6-endometilen- \triangle -4-tetrahidroftalimida son disueltos en 120 g de acetonitrilo. Esta solución es hidrogenada con 10 g de una pasta al 30% de CoS_x preparada según el Ejemplo 1 a 80-90, bares de H_2 y 100°C hasta la constancia de presión. Duración: 3 horas.
10 Se agita todavía durante media hora a 120 bares de H_2 y 120°C. La elaboración usual da un cristalizado en bruto que funde a 210-225°C y que fué recristalizado en una mezcla de dioxano y tolueno; P.f. = 232-234°C. Consumo de nitrilo: 26,8 g/100 g, correspondiente a 98,5%. La señal para los protones del enlace doble de biciclohepteno está en
15 el espectro KR a 6,2 ppm.

Ejemplo 15

Preparación del catalizador de sulfuro de níquel

20 Se calientan 60 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 16 g de azufre cristalino en 375 ml de agua durante una hora a 90°C, hasta que se haya producido la disolución total. Se instila esta solución dentro de una hora a 90°C en una solución de 66,3 g de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 375 ml de agua. Subsiguientemente se agi
25 ta la mezcla todavía durante 30 minutos a la misma temperatura. Se recoge por succión el precipitado y se lo lava con 1 litro de agua en 5 porciones. El catalizador así obtenido contiene aproximadamente 50% de agua. 50 g de una pasta húmeda, conteniendo agua, de una sal disódica de ácido
30 4,4'-dinitro-estilbeno-2,2'-disulfónico preparada indus-

trialmente (con un contenido de 59% de ácido dinitroestilbeno-disulfónico libre del peso molecular = 430, impurezas por cada 100 g de producto sólido según cromatograma de capa delgada:

- 5 1,2 g de ácido 4,4'-dinitrodibencil-2-disulfónico,
 0,5 g de ácido 4-nitrotolueno-2-sulfónico,
 <0,2 g de ácido 4-nitrobenzaldehído-2-sulfónico,
 0,5 g de una sustancia desconocida,
 0,5 g de otra sustancia desconocida),

10 son disueltos en 200 ml de agua. A la solución se agregan
 10 g del catalizador arriba descrito y se introduce la mezcla en un autoclave de hidrogenación de una capacidad de 700 ml. La hidrogenación es efectuada bajo una presión de hidrógeno de 150 bares a 100°C dentro de 60 minutos. La
15 presión de hidrógeno descendente es restablecida cada vez por adición de hidrógeno ulterior hasta la presión de comienzo. Después de la reacción se quita la presión y se filtra la mezcla de reacción. El filtrado es de color amarillo claro y tiene un valor pH de 8,0. El análisis del
20 filtrado da un contenido de 10,5% de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico con las siguientes impurezas determinadas por cromatografía de capa delgada (g en cada 100 g del producto al 100%):

- 0,5 g de ácido 4,4'-diaminodibencil-2,2'-disulfónico,
25 0,2 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,
 0,5 g de ácido 4-aminobenzaldehído-2-sulfónico,
 0,3 g de compuestos desconocidos.

 Por titración con $TiCl_3$ deja de ser comprobable la existencia de nitrocompuestos.

Ejemplo 16

50 g de ácido 4,4'-dinitroestilbeno-2,2'-disulfónico son hidrogenados como en el Ejemplo 15, pero se emplea el catalizador recuperado del ensayo del Ejemplo 15. El filtrado obtenido después de la hidrogenación es de color amarillo claro, tiene el valor pH de 8,0 y un contenido de 10,6% de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico.

Las impurezas son (g en cada 100 g de la mercancía al 100%):

1,0 g de ácido 4,4'-diaminodibencil-2,2'-disulfónico,
0,1 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,
1,0 g de ácido 4-aminobenzaldehído-2-sulfónico.

El catalizador recuperado es utilizado en una mezcla de reacción ulterior que comprende 50 g de ácido 4,4'-dinitroestilbeno-2,2'-disulfónico.

Resultado:

El filtrado es una solución de color débilmente rojizo del valor pH = 8,0 con un contenido de un 11%, con las siguientes impurezas (g en cada 100 g de mercancía al 100%):

1,0 g de ácido 4,4'-diaminodibencilo-2,2'-disulfónico,
0,1 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,
1,0 g de ácido 4-aminobenzaldehído-2-sulfónico.

La existencia de nitrocompuestos no puede ser comprobada.

Ejemplo 17

Preparación del catalizador de sulfuro de renio.

10 g de perrenato de amonio (69,4% de Re) son disueltos en 200 ml de agua a 80°C. Después de la adición de

13,2 g de ácido clorhídrico concentrado, dentro de 30 minutos a la misma temperatura se hacen entrar 45 g de una solución acuosa al 18,5% de NaHS. Se deja depositar el precipitado de catalizador y se remueve por succión la solución superpuesta.

50 g de una pasta húmeda, conteniendo agua, de la sal sódica de ácido 4,4'-dinitroestilbeno-2,2'-disulfónico con un contenido de un 54,6% calculado sobre el ácido disulfónico libre, y de las siguientes impurezas (y en cada 100 g de mercancía al 100%)

0,5 g de ácido 4,4'-dinitrodibencil-2,2'-disulfónico,
<0,2 g de ácido 2-nitrotolueno-2-sulfónico,
<0,2 g de ácido 4-nitrobenzaldehído-2-sulfónico,

son disueltos en 200 ml de agua, y en la solución son distribuidos 10 g del fango de catalizador arriba descrito.

La mezcla de reacción es hidrogenada como en el Ejemplo 15 dentro de 60 minutos. Después de la hidrogenación, se deja depositar el catalizador. La solución decantada es de color amarillo claro, tiene el valor pH de 8,0, un contenido de substancia sólida de 10,2 % del correspondiente ácido diaminodisulfónico con las siguientes impurezas (g en cada 100 g de mercancía al 100%).

0,5 g de ácido 4,4'-diaminodibencil-2,2'-disulfónico,

0,3 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,
1,0 g de ácido 4-aminobenzaldehído-2-sulfónico.

La existencia de nitrocompuestos deja de ser comprobable.

Ejemplo 18

50 g de 4,4'-dinitroestilbena-2,2'-disulfónico son hidrogenados análogamente al Ejemplo 15 con el catalizador recuperado del ensayo del Ejemplo 17. Se obtiene una solución de color amarillo claro del valor pH de 8,0 con 10,9% de contenido de sustancia sólida de diaminocompuesto que contiene las siguientes impurezas (g en cada 100 g de mercancía al 100%):

1,0 g de ácido 4,4'-diaminodibencil-2,2'-disulfónico,
0,2 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,
0,5 g de ácido 4-aminobenzaldehído-2-sulfónico.

La existencia de nitrocompuestos ya no es comprobable.

El catalizador es recuperado nuevamente y es utilizado en una mezcla de reacción ulterior que comprende 50 g de ácido 4,4'-dinitroestilbena-2,2'-disulfónico. La realización de la reacción es análoga al Ejemplo 15.

La solución obtenida es de color amarillo claro, tiene el valor pH de 8,0, un contenido de diaminocompuesto de 10,0% con las siguientes impurezas (g en cada 100 g de mercancía al 100%).

1,0 g de ácido 4,4'-diaminodibencil-2,2'-disulfónico,
0,1 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,
0,5 g de ácido 4-aminobenzaldehído-2-sulfónico.

La existencia de nitrocompuestos ya no es comprobable.

Ejemplo 19

Preparación del catalizador de sulfuro de rutenio.

20 g de cloruro de rutenio (35% de Ru) son disueltos

en 200 ml de agua a 90°C. Dentro de 30 minutos se hace entrar en esta solución una mezcla de 33 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y de 2,2 g de azufre en 200 g de agua a 90°C. Se deja reaccionar ulteriormente a esta temperatura durante 30 minutos, se aísla por filtración el precipitado y se lo lava con aproximadamente 2,5 litros de agua.

50 g de ácido dinitroestilbenodisulfónico descrito en el Ejemplo 17 son disueltos en 200 g de agua. Se agregan 10 g del catalizador de sulfuro de rutenio. La mezcla es hidrogenada como en el Ejemplo 15. Pero el tiempo de reacción es de 10 minutos solamente. Después de la filtración se obtiene una solución de color amarillo claro del valor pH de 8,0 con un contenido de diaminocompuestos de 9,4% con las siguientes impurezas (g en cada 100 g de mercancía al 100%):

1,0 g de ácido 4,4'-diaminodibencil-2,2'-disulfónico,
0,2 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,
0,3 g de ácido 4-aminobenzaldehído-2-sulfónico.

La existencia de nitrocompuestos deja de ser comprobable.

El catalizador aislado por filtración es aplicado nuevamente para la hidrogenación de otros 50 g de ácido 4,4'-dinitroestilbeno-2,2'-disulfónico.

El tiempo de hidrogenación, sin embargo, es de 25 minutos y la temperatura de 50°C. Se obtiene una solución de color amarillo claro con un contenido de 10,2% de diaminocompuesto que contiene las siguientes impurezas (g en cada 100 g de mercancía al 100%):

1,0 g de ácido 4,4'-diaminodibencil-2,2'-disulfónico,
0,1 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,

0,5 g de ácido 4-aminobenzaldehído-2-sulfónico.

Ejemplo 20

5 Se disuelven 50 g del ácido dinitroestilbenodisulfónico mencionado en el Ejemplo 15, en 200 ml de agua. A esta solución se agregan 2 g del catalizador de sulfuro de platino que puede adquirirse en el comercio (Engelhard Ind.; distribución por Karl Roth nº 2.3610), de la composición:

10 2,54% de platino,
0,75% de azufre,
50,00% de agua,

siendo el resto carbono activo, con una pérdida por calcinación de 94,54%.

15 Esta mezcla es hidrogenada a 50°C y 150 bares dentro de 15 minutos. Subsiguientemente se mantiene la presión a la misma temperatura durante otros 10 minutos. Se aísla el catalizador por filtración y se obtiene una solución de color débilmente rojizo del valor pH = 8,0. La misma tiene un contenido de 10,2% de diaminocompuesto con las impurezas
20 (g en cada 100 g de mercancía al 100%):

0,5 g de ácido 4,4'-diaminodibencil-2,2'-disulfónico,
0,1 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,
1,0 g de ácido 4-aminobenzaldehído-2-sulfónico.

25 Con el catalizador aislado por filtración son hidrogenados otros 50 g de ácido dinitroestilbenodisulfónico. Se obtiene una solución rojiza del pH = 8,0 de la siguiente composición:

Contenido de diaminocompuesto: 10,5%, impurezas (g en cada 100 g de mercancía al 100%):

30

1,0 g de ácido 4,4'-diaminodibencil-2,2'-disulfónico,
0,1 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,
0,5-1,0 g de ácido 4-aminobenzaldehído-2-sulfónico.

5 Ejemplo 21

Preparación del catalizador de sulfuro de hierro.

En una solución de 70,1 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 375 ml de agua se hace entrar dentro de una hora a 90°C una mezcla de 60 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 16 g de azufre en 375 ml de agua y se calienta todavía durante otra hora a 90°C, hasta que se haya producido la disolución total.

Se aísla por filtración el precipitado de sulfuro de hierro y se lo lava con 2,5 litros de agua.

15 50 g del ácido dinitroestilbensulfónico descrito en el Ejemplo 15 son mezclados en 140 g de agua y 60 g de metanol con 10 g del catalizador de sulfuro de hierro arriba descrito. La mezcla es hidrogenada a 100°C y 125 bares de presión de hidrógeno dentro de 2 horas. Subsiguientemente se aísla el catalizador por filtración. La solución es de color rojizo y tiene el valor pH de 8,0. El contenido de diamino compuesto asciende a 10,5% con las siguientes impurezas (g por cada 100 g de mercancía al 100%):

20 0,5 g de ácido 4,4'-diaminodibencil-2,2'-disulfónico,
0,1 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,
25 6 a 7 g de ácido 4-aminobenzaldehído-2-sulfónico.

La existencia de nitrocompuestos ya no es comprobable.

Ejemplo 22

30 Se repite el ensayo del Ejemplo 15 con una solución

del ácido 4,4'-dinitroestilbeno-2,2'-disulfónico disuelto en una mezcla de 140 ml de agua y 60 ml de metanol. El tiempo de hidrogenación es de 2 horas.

5 En la filtración se forma una solución amarilla con un contenido de 10,5% de diaminocompuesto y las siguientes impurezas (g en cada 100 g de mercancía al 100%):

0,5 g de ácido 4,4'-diaminodibencil-2,2'-disulfónico,

0,2 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,

0,2 g de ácido 4-aminobenzaldehído-2-sulfónico.

10 La existencia de nitrocompuestos ya no puede ser comprobada.

El catalizador aislado por filtración es reutilizado para la hidrogenación de una nueva preparación a hidrogenar de 50 g del ácido dinitroestilbenodisulfónico en 200 ml de agua, se obtiene una solución de color amarillo claro del pH = 8,0 con un contenido de diaminocompuesto de 10,6% y de las siguientes impurezas (g en cada 100 g de mercancía al 100%):

1,0 g de ácido 4,4'-diaminodibencil-2,2'-disulfónico,

0,1 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,

1,0 g de ácido 4-aminobenzaldehído-2-sulfónico.

20 La existencia de nitrocompuestos ya no puede comprobarse.

25 Ejemplo 23

Preparación del catalizador de sulfuro de rutenio sobre carbón activo.

30 3,3 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 0,22 g de azufre cristalino son calentados en 200 ml de agua a 90°C durante una hora, hasta que se haya producido la disolución total. En esta

solución se introducen 14,3 g de un carbón activo corriente en el comercio (superficie interna determinada según el método BET= 800 m²/g; el 80% de este carbón tiene un tamaño de grano menor de 40 μ m). Dentro de 5 minutos se instala a 90°C una solución de 2 g de cloruro de rutenio (35% de Ru) en 200 ml de agua. Subsiguientemente, se filtra la mezcla de reacción. Se lava el producto separado por la filtración con 5 porciones de agua de 100 ml cada una.

50 g de ácido dinitroestilbenosulfónico, tal como el aplicado en el Ejemplo 17, son disueltos en 200 ml de agua e hidrogenados en presencia de 5 g del catalizador arriba descrito a 100°C y 150 bares de presión de hidrógeno en 2 horas. Después de la filtración se obtiene una solución amarilla del pH = 3,0 con un contenido de ácido 4,4'-diaminoestilbeno-2,2'-disulfónico y de las siguientes impurezas (g en 100 g de mercancía al 100%): :

1,5 g de ácido 4,4'-diaminodibencil-2,2'-disulfónico,
0,1 g de ácido 4-aminotolueno-2-sulfónico,
0,2 g de ácido 4-aminobenzaldehído-2-sulfónico.

La existencia de nitrocompuestos deja de ser comprobable.

El catalizador aislado por filtración es reutilizado para la hidrogenación de otras 4 preparaciones a hidrogenar con 50 g de ácido 4,4'-dinitroestilbeno-2,2'-disulfónico cada una (preparaciones b hasta e).

Contenido (g en cada 100 g de mercancía al 100 % de)

<u>Prepara-</u> <u>ción</u>	<u>Tiempo de</u> <u>reducción</u> <u>(en min.)</u>	<u>Color de</u> <u>la solu-</u> <u>ción</u>	<u>Contenido de</u> <u>diaminocom-</u> <u>puesto (%)</u>
b	120	amarillo claro	10,2
c	120	amarillo	10,1
d ¹⁾	60	amarillo	10,0
e ¹⁾	30	amarillo	10,1

1) En las dos últimas preparaciones, en el filtrado puede comprobarse la existencia de aproximadamente 0,1 g de nitrocompuesto en cada 100 g de mercancía al 100%.

Acido 4,4'-diamino- dibencil-2,2'-disul- fónico	Acido 4-amino- tolueno-2-sul- fónico	Acido 4-amino- benzaldehido-2- sulfónico
0,5-1,0	< 0,1	0,5-1,0
0,5-1,0	< 0,1	0,5-1,0
0,5-1,0	< 0,1	0,2
0,1-1,0	< 0,1	1,0

Ejemplo 24

Ester metílico de ácido 3-aminocinámico.

5 50 g de éster metílico de ácido 3-nitrocinámico son
hidrogenados en 350 ml de metanol en presencia de 1,5 g
del catalizador de sulfuro de platino descrito en el Ejem-
10 plo 20 (5% sobre carbón activo) durante 2 horas a 70°C y
durante media hora a 80°C bajo una presión de hidrógeno de
130 bares en un autoclave agitador de una capacidad de 700
ml. La caída de presión queda terminada al cabo de 2 ho-
ras. La solución librada del catalizador es concentrada
por evaporación. Se obtienen 43 g de éster metílico de áci-
do 3-aminocinámico del P.f. = 75°C.

15 En el espectro KR (de resonancia de núcleo) se en-
cuentran a 6,35 ppm y 7,6 ppm las señales características
para el enlace olefínico. Señales para una agrupación de
etileno no existen.

Ejemplo 25

20 35 g de 2-nitro-N-alilnilina son hidrogenados en
400 ml de metanol en presencia de 1,5 g del catalizador
descrito en el Ejemplo 20 a 75°C y 100-120 bares de pre-
sión de hidrógeno durante una hora y media a formar N-alil-
o-fenilendiamina. La solución librada de catalizador por
filtración es destilada.

25 El líquido del punto de ebullición de 75-80°C/0,2
mmHg, $n_D^{20} = 1.5922$, muestra en el espectro de resonancia
de núcleo señales a 6 ppm y 5 ppm para protones del enla-
ce doble de alilo.

Señales para un grupo propilo no son comprobables.

N O T A

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-
cerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en quan-
to no alteren su principio fundamental. También se hace
constar que el invento corresponde a una solicitud de Pa-
tente presentada en la República Federal Alemana con los
10 números P 23 62 730.7 de 18 de diciembre de 1973 y P 24
25 811.5 de 23 de mayo de 1974, acogiéndose por lo tanto
a los beneficios que conceden los Convenios Internaciona-
les en vigor, siendo lo que constituye la esencia del re-
ferido invento y por lo que se solicita Patente de Inven-
15 ción por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO PARA PRE-
PARAR AMINAS AROMATICAS ; caracterizándose por lo siguien-
te:

20 1.- Procedimiento para preparar aminas aromáticas,
que contienen adicionalmente enlaces múltiples C-C, carac-
terizado porque nitrocompuestos aromáticos, que contienen
todavía enlaces múltiples C-C, se someten a hidrogenación
en presencia de sulfuros metálicos de fórmula



25 como catalizadores, en cuya fórmula x es uno de los núme-
ros de 1 a 4 y Me es un miembro del grupo consistente en
un átomo de un metal del grupo 8 del sistema periódico y
renio, a temperaturas de 20 a 140°C, y a una presión de hi-
30 drógeno de 5 a 150 bares.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la fórmula de los catalizadores Me es un miembro del grupo consistente en hierro, cobalto, níquel, rutenio, renio y platino.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la fórmula de los catalizadores Me es un miembro del grupo consistente en rutenio y renio.

10 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la fórmula de los catalizadores Me es cobalto.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hidrogena a temperaturas de 30 a 125°C y a presiones de hidrógeno de 10 a 30 bares.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la referida fórmula de los catalizadores x es un número de 2 a 3,5.

7.- Procedimiento para preparar aminas aromáticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20 Esta Memoria consta de 34 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 DIC. 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GÓMEZ ACEBS Y MOBEY

Firmados L. Gaste Fernández

