

440107

PATENTE DE INVENCION

Le A 16 063-Sp

Int. Cl.²: C07C

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DIAMINONAFTALENOS.

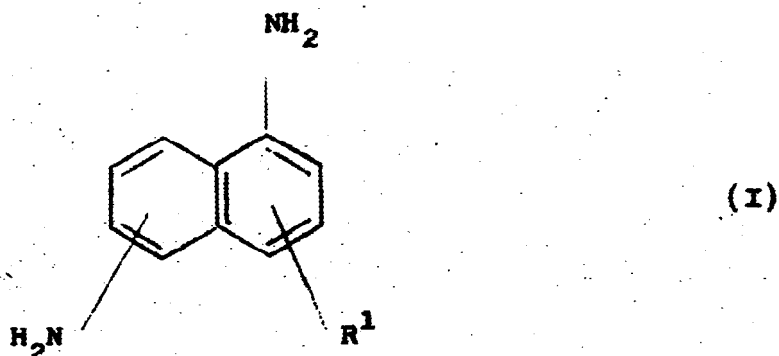
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de diaminonaftaleno por hidrogenación catalítica de dinitronaftaleno.

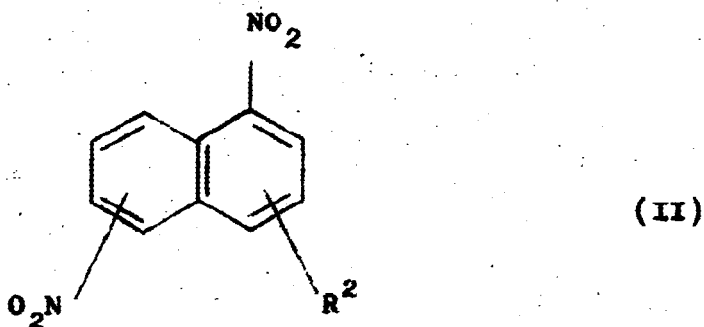
Ya es conocida la reducción de dinitronaftalenos por hidrogenación catalítica en

distintos disolventes orgánicos, tales como etanol, dioxano, nitrobencono (Beilstein, tomo 13, III, Erg. Werk, 390, 398), pero los procedimientos conocidos no han encontrado hasta ahora aplicación industrial. La reducción de dinitronaftalenos a diaminonaftalenos por hidrogenación catalítica en escala industrial es un problema que hasta ahora no se ha resuelto.

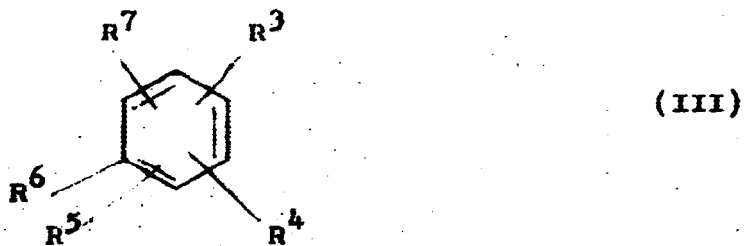
Se ha descubierto que se obtiene diaminonaftaleno de fórmula



donde R^1 significa hidrógeno o el grupo amino, el dinitronaftaleno de fórmula



donde R^2 significa hidrógeno o el grupo nitro, se trata con hidrógeno en presencia de catalizadores de hidrogenación y disolventes orgánicos de fórmula



donde R³ significa hidrógeno, halógeno o alquilo, R⁴ significa hidrógeno, halógeno, alquilo o un grupo hidroxilo o alcoxi, ó un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, y R⁵ significa hidrógeno, cloro, alquilo, un grupo hidroxilo o alcoxi, un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, R⁶ y R⁷ son iguales o diferentes y significan o bien hidrógeno o alquilo, o juntos un grupo $-(CH_2)_4$, en caso dado una o varias veces sustituido por metilo y/o etilo.

Como halógeno sean mencionados fluor, cloro, bromo, iodo, preferentemente, sin embargo cloro.

Como alquilo sean mencionados los grupos alquilo de cadena recta o ramificada con hasta 6, preferentemente hasta 4 átomos de carbono. Como ejemplo sean mencionados, además de los grupos hexilo y pentilo isómeros, el butilo, isobutilo, terc.butilo, propilo, isopropilo y en especial etilo y metilo.

Los restos alquilo de los grupos alcoxi, alquilamino y los grupos dialquilamino tienen por lo general el mismo margen de significados.

Como disolventes de fórmula (III) sean mencionados como ejemplos: benceno, tolueno, o-, m- y p-xileno, etilbenceno, o-, m- y p-dietilbenceno, cumol, o-, m- y p-diiisopropilbenceno, 1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,5-triisopropilbenceno, o-, m- y p-etiltolueno, tetralino, α - y β -metil- y -etil-tetralinas clorobenceno, o-, m- y p-diclorobenceno, triclorobenceno, tales como 1,2,4-triclorobenceno, o-, m- y p-clorotolueno, diclorotolueno, tales como 2,4-, 3,4-, 2,5- y 2,6-diclorotolueno; fenol, anisol, fenetol, alcoxitoluenos (toliléteres); o-, m- y p-clorofenol, diclorofenoles, tales como, por ejemplo, 2,4- y 2,5-diclorofenol; anilina, N-metilanilina, N,N-dimetil-

anilina, monoalquil-, dialquil-, trialquil- y tetralquil-anilinas, o-, m- y p-toluedina, xilidinas, diaminotoluenos, anisidina, fenetidina. Naturalmente también entran en consideración, como disolventes de fórmula (III), los isómeros y mezclas de isómeros no mencionados anteriormente en detalle.

Asimismo se pueden emplear las mezclas de los distintos disolventes de fórmula (III).

Puede ser también ventajoso, por ejemplo, con respecto a la elaboración de la mezcla de reacción obtenida, emplear los disolventes de fórmula (III) en mezcla con metanol o con agua.

Por lo general se emplean los disolventes de fórmula (III) o sus mezclas en una cantidad tal, de manera que resulte una solución y/o dispersión del dinitronaftaleno de fórmula (II) empleada de un 5 - 40 % en peso, preferentemente de un 10 - 30, con especial preferencia de un 20 - 25 %. También es posible emplear menos o más disolventes de fórmula (III) pero esto, por lo general, no aporta ninguna ventaja.

Los dinitronaftalenos de fórmula (II) que se pueden emplear como productos de partida en el procedimiento de la presente invención, ya son conocidas (Véase US 3 326 983, publicaciones alemanas DOS 1 518 225, DOS 1 643 059; BIOS Final Report Nº 1152, págs. 43 a 48; publicaciones alemanas DAS 1 618 109; DOS 1 150 965; DAS 1 179 545; JA 6269/66; JA 2551/66; W. Seidenfaden, D. Pawellek, Houben-Weyl, tomo 10, págs. 494 y 495; JA 9001/546). Con especial ventaja se puede emplear el procedimiento de la presente invención para la reducción de 1,5- y 1,8-dinitronaftaleno a los correspondientes diaminonaftalenos, especialmente cuando como productos de partida se dispone de mezclas de nitronaftalenos, cuyos -

contenidos en 1,5- y 1,8-dinitronaftaleno es superior a un 90 y en especial a un 95 % en peso.

5 Como catalizadores de hidrogenación entran en consideración los conocidos catalizadores de hidrogenación véase Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo IV/2, 5. 163 - 192 (1955); preferentemente entran en consideración los metales del octavo grupo del sistema periódico de los elementos que, por ejemplo, también se pueden emplear en forma de sus óxidos, sulfuros y haluros; en especial se pueden
10 emplear los metales del grupo platino y paladio, tales como osmio, iridio, platino, rutenio, rodio y paladio, especialmente se emplean platino y el mismo paladio.

Naturalmente se pueden emplear los mencionados metales y sus óxidos, sulfuros y haluros, también en forma de los catalizadores sobre soporte, que entran en consideración para los conocidos soportes de catalizadores, tales como carbonatos y sulfatos de los metales alcalino-térreos, por ejemplo, carbonato de bario, sulfato de bario, carbonato de calcio y sulfato de calcio, además, arcillas, óxidos de
15 aluminio, dióxido de silicio y ácidos silícicos. Tienen preferencia como soportes del catalizador el carbón, especialmente en forma de carbón activo.

Por lo general asciende la cantidad de catalizador a un 0,005 - 0,5, preferentemente a un 0,01 - 0,1 y en especial a un 0,02 - 0,05 % en peso de metal, referido
25 a la cantidad de compuesto nitro empleado.

Si se emplea un catalizador en soporte se calcula la cantidad a emplear según su contenido en metal conforme a las indicaciones efectuadas más arriba con respecto a las cantidades de catalizador. Con preferencia se emplean ca-
30

talizadores con un contenido en metal-catalizador de un 0,1 a 5,0 % en peso, especialmente platino/carbón.

En la realización del procedimiento de la presente invención puede depender la selección del disolvente o de la mezcla de disolventes a emplear, más conveniente, de la pureza del producto de partida empleado.

Si el producto de partida contiene solo reducidas cantidades de impurezas, por ejemplo, después de una recristalización previa, entonces se pueden emplear con especial preferencia bencenos alquilados, especialmente tolueno y xileno.

Según aumentan las cantidades de impurezas puede ser recomendable emplear en mezcla, o en lugar de bencenos alquilados, otros disolventes de fórmula (III). Con preferencia sean mencionados: clorobencenos, anilinas, toluidinas, N,N-dimetilanilina, anisol y anisoles sustituidos.

El disolvente o la mezcla de disolventes mas adecuada para la reducción del producto de partida previsto se puede determinar, en caso dado, fácilmente mediante ensayos previos.

Como la reacción se desarrolla exotérmicamente es por lo general conveniente trabajar dentro de la zona de temperaturas entre 20 y 180°C, con preferencia entre 30 y 100°C y en especial entre 40 y 80°C; es posible sobrepasar el límite superior del margen de temperatura de 180°C, pero esto por lo general no aporta ninguna ventaja. Debido a la necesidad de tener que evacuar grandes cantidades de calor se presentan dificultades en la refrigeración que solo se pueden vencer mediante grandes gastos y existiendo el peligro de que la reacción se salga de control y finalmente se desarrolle en

forma explosiva.

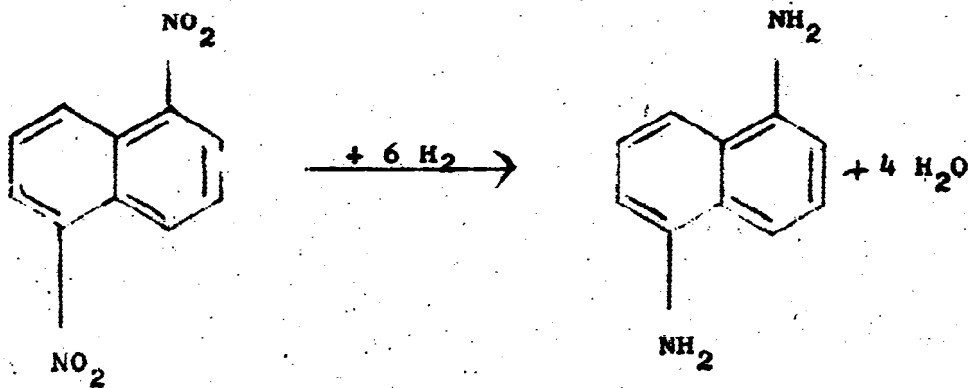
Por lo general se trabaja bajo una presión de hidrógeno de hasta 50 bar, preferentemente en la zona entre 3 y 20, especialmente entre 5 y 15 bar. Si bien el tiempo de reacción depende también de la presión, de manera que contra mayor sea la presión de hidrógeno menores son los tiempos de reacción, con grandes presiones de hidrógeno se pueden presentar dificultades en los aparatos que anulen las ventajas logradas. Por lo general dependen el tiempo de reacción de distintos factores de manera que sobre la duración no se puede hacer ninguna indicación general; influyen la clase y la cantidad del disolvente empleado y tanto la clase como también la cantidad del catalizador seleccionado, al igual que la presión de hidrógeno y la temperatura. Por lo general se puede determinar el final de la reacción por la terminación de la recepción de ulterior hidrógeno, según métodos conocidos; con especial ventaja se emplea la determinación de la terminación de la reacción de los compuestos de partida mediante muestras tomadas en forma discontinua o continua, según métodos analíticos conocidos, tal como el de la cromatografía de gas.

Por lo general se realiza el procedimiento de la presente invención como sigue:

El compuesto dinitro, el disolvente seleccionado y el catalizador se presentan en el aparato correspondiente y bajo presión de hidrógeno seleccionada se mezcla constantemente bien, por ejemplo, mediante agitación. Mediante calentamiento se lleva la mezcla de reacción a la temperatura de reacción seleccionada terminándose el calentamiento tan pronto como comienza un correspondiente autocalentamiento debido a la reacción exotérmica. De mantener la temperatura de

reacción se cuida a continuación, mediante enfriamiento. Aquí se puede desarrollar en el transcurso de la reacción una fase acuosa en la mezcla de reacción por el agua de reacción que se forma.

La reducción de los dinitronaftalenos de fórmula (I) transcurre, como es sabido, bajo formación de agua según la ecuación de reacción indicada a continuación, por ejemplo, para la 1,5-dinitronaftaleno:



Por lo general se efectúa el empleo del catalizador en forma húmeda de agua para excluir con seguridad la catalisis de la reacción de gas explosivo por el catalizador al cargar y llenar el aparato con hidrógeno. Las reducidas cantidades de agua así introducidas son, en los casos donde no se emplee ya el disolvente de fórmula (III) en mezcla con agua, tan poco molestas como el agua de reacción que se forma.

El hidrógeno consumido en la reacción se puede alimentar, en la forma usual, de distintas maneras. Se puede alimentar el hidrógeno tanto en forma continua y trabajar así con presión de hidrógeno mantenida igual o también alimentar el hidrógeno en forma intermitente, aumentando la caída correspondiente de la presión de hidrógeno de nuevo a su valor original ó a otro valor.

30

En todos los casos se puede apreciar la terminación de la reacción en el cese del consumo de hidrógeno, lo que se puede determinar fácilmente según los métodos físicos usuales.

5 Terminada la reacción se elabora la mezcla de reacción en la forma usual. Por ejemplo, después de destensar y enfriar se puede separar el catalizador por filtración aún a temperatura alta, entre unos 30 y 100°C, preferentemente en la zona entre 40 y 60°C. Ventajosamente se puede trabajar
10 así mismo a una temperatura en la que -dependiendo de la clase y la cantidad de disolvente seleccionado - aún no haya cristalizado la amina obtenida como producto de reacción. Así mismo puede ser conveniente, y en caso dado ventajoso, separar por ejemplo, en la reducción de mezclas de 1,5- y 1,8-
15 dinitronaftaleno, primeramente la amina de mas difícil solubilidad y que cristaliza a temperatura más alta (1,5-diaminonaftaleno) junto con el catalizador y a continuación, en la forma usual, por ejemplo, por disolución en un disolvente, separar del catalizador y a continuación aislarlo, mientras
20 la amina que queda en la solución de reacción (1,8-diaminonaftaleno) se aísla en la forma usual de la solución, por ejemplo, por cristalización a temperatura mas baja y separación (filtrado, centrifugación) o eliminación del disolvente de la solución, por ejemplo, por destilación.

25 El agua formada en la reacción se puede separar, en caso dado, junto con el agua agregada a la mezcla con el disolvente de fórmula (III) siempre que se forme una fase acuosa propia, de la fase de reacción orgánica, en la forma usual, por ejemplo, antes de separar el catalizador;
30 sin embargo tambien se puede separar junto con el disolvente,

al aislar los productos de reacción.

La amina obtenida como producto de reacción se puede aislar en la forma usual, por ejemplo, por cristalización o, convenientemente, por separación por destilación del disolvente; asimismo se puede aislar mediante transformación en la forma usual en la correspondiente sal amónica. También una purificación de la amina o de la sal amónica, preparada en la forma usual con el fin de aislarla y/o purificarla, se puede realizar en la forma usual, por ejemplo, por destilación o recristalización.

El procedimiento de la presente invención permite, en forma especialmente ventajosa, la reducción de dinitronaftalenos de fórmula (II) a los correspondientes diaminonaftalenos de fórmula (I) mediante hidrogenación catalítica. En comparación con el actual estado de la técnica permite el trabajar con mayor concentración y menor cantidad de catalizador, es decir, un mayor rendimiento volumen-tiempo; además, la eficacia del catalizador, especialmente al emplear producto de partida impurificado, no cede prácticamente o sólo muy lentamente, mientras que en los disolventes hasta ahora empleados, tales como alcoholes, cede parcialmente con rapidez (véanse los ejemplos 2, 7).

En comparación con los procesos industrialmente usuales de la reducción con hierro metálico (BIOS Final Report nº 1152, Item nº 22, págs. 48-54) ofrece el procedimiento de la presente invención especialmente la ventaja de que en lugar de hierro metálico sirve como agente de reducción el hidrógeno fácilmente obtenible y no existe ninguna obtención forzosa de óxidos de hierro.

Las aminonaftalinas son conocidos produc-

tos intermedios para la obtención de los correspondientes lac-
cinatos y de colorantes.

Ejemplos 1 - 4

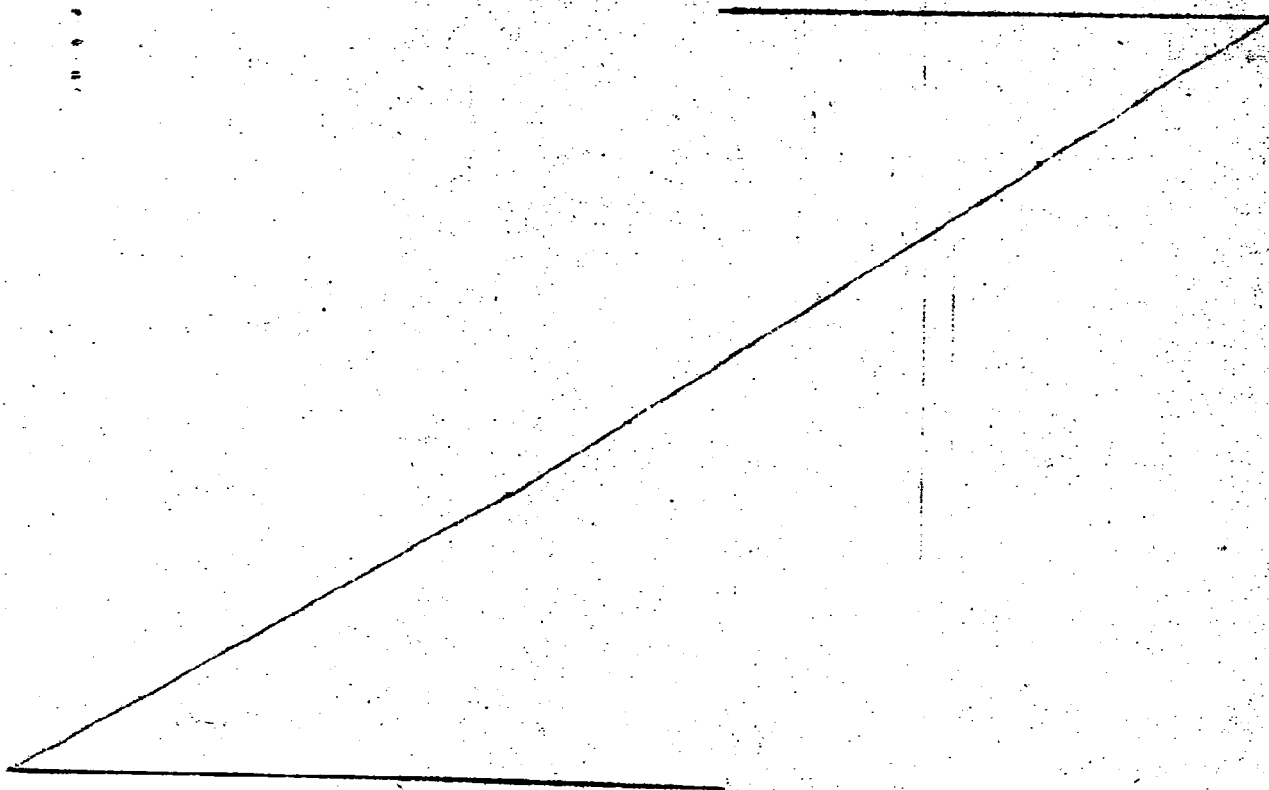
5 Como producto de partida se emplea dini-
tronaftaleno que contiene un 97,7% en peso de 1,8-dinitronaf-
taleno y, además de 7 impurezas no identificadas, menos de un
0,1 % en peso de 1,5- y 1,3-dinitronaftaleno. En un autoclave
10 provisto de agitador de 0,7 litros de capacidad se hidrogenan
catalíticamente, en cada caso, 22 g de este producto de parti-
da con 300 cc de disolvente mediante introducción discontinua
a presión de hidrógeno. Terminada la hidrogenación se preci-
pita el producto de reacción, después de separar el cataliza-
dor por filtración, con 300 cc de ácido clorhídrico al 36 % en
15 peso, como dihidrocloruro y se separa por filtración (Método
A) o, después de separar por filtración el catalizador, por
separación por destilación del disolvente y recristalización
del residuo en una mezcla de metano y agua en proporción 3:1
(Método B). El 1,8-diaminonaftaleno obtenido y su dihidrocloro-
ruro se seca en cada caso a 20°C /200 Torr.

20 La clase del disolvente, la clase y canti-
dad del catalizador, la temperatura de reacción, la presión
de hidrógeno durante la reacción, el método de elaboración, el
rendimiento y la pureza del producto, así como el rendimiento
puro, calculado en % de la teoría, se indican en la tabla I a
25 continuación.

T A B L A I

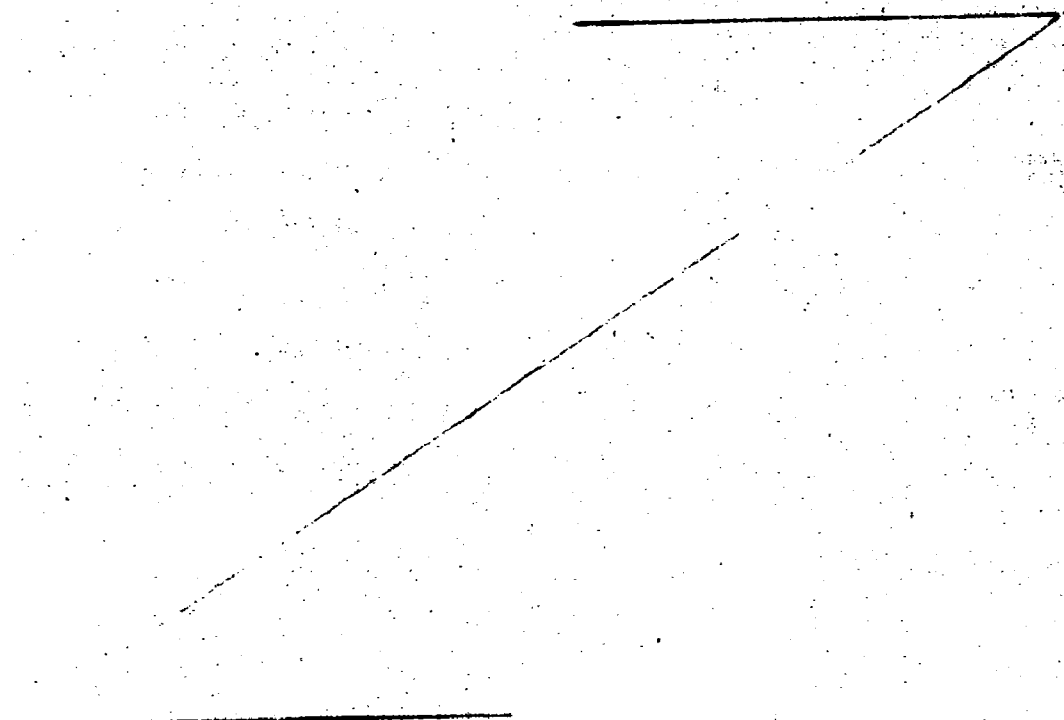
Ejem.	Disolvente	Catalizador	Tempera- tura de reacción °C	Presión de H ₂ Bar	Tiem- po de reac- ción	Método de labora- ción	1,8-diaminonaftale- no g(% de la teo- pure- ría za)	de la re- acción
1*	Isopropanol	2 g de Pd/ag cón activo al 0,5% en - peso	50-100	10-30	26,5	A	21(82)	76
2*	"	1 g de Pd/ag bón activo al 0,1% en peso	50-100	10-20	20		Transformación incom- pleta y parada de la reacción	
3	Anilina	"	30-40	10-20	4	A	22,5(78)	78
4	Tolueno	"	30-40	10-20	1,5	B	14,6(97,6)	93

* Ejemplo comparativo



Ejemplos 5 - 7

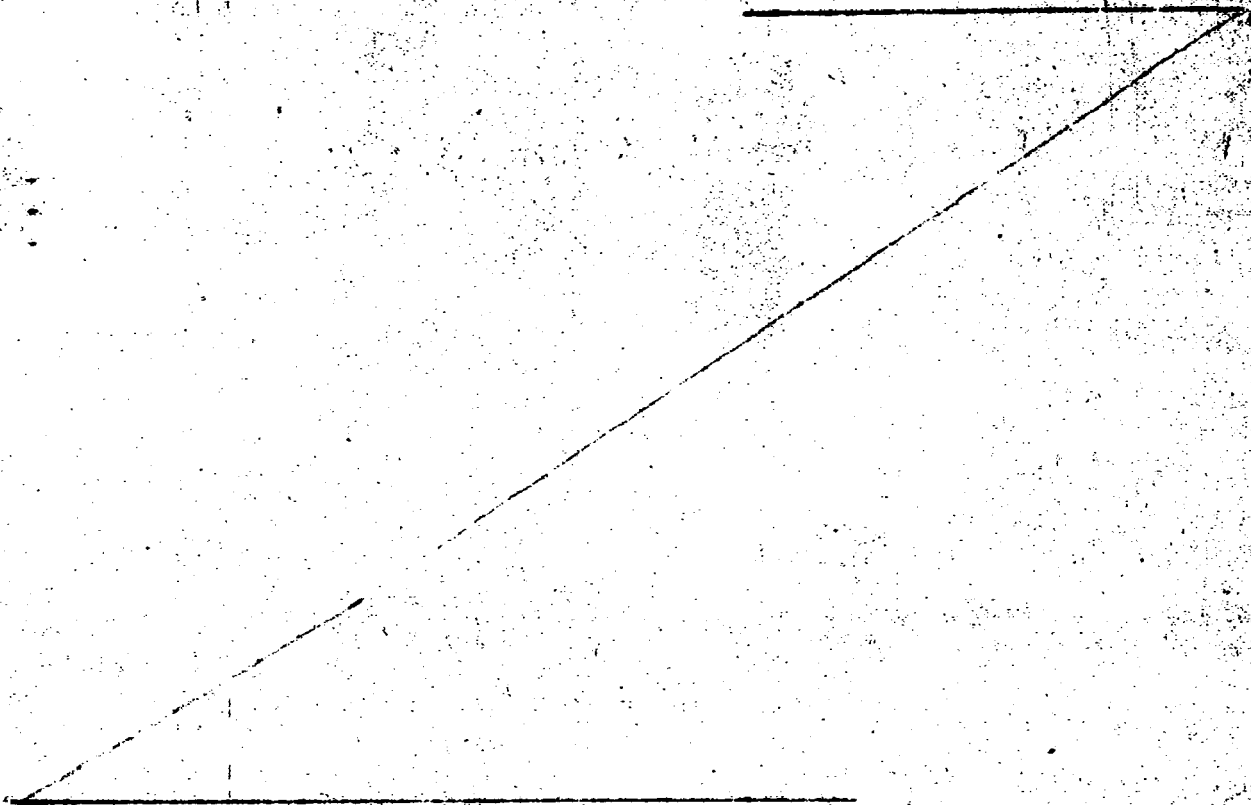
Como producto de partida se emplea un dinitronaftaleno que tiene un contenido de un 97,3% en peso de 1,8-dinitronaftaleno y en cada caso menos de un 0,1% en peso de las siguientes impurezas: 1,5- y 1,3-dinitronaftaleno, 1,3,8-trinitronaftaleno, 1,4,5-trinitronaftaleno, 1,3,5-trinitronaftaleno, 1,7-dinitronaftaleno, 1,6-dinitronaftaleno, 1,4-dinitronaftaleno, 1-nitronaftaleno. En igual forma como en los ejemplos 1 - 4 se hidrogenan catalíticamente en cada caso 22 g del producto de partida, en cada caso, en 75 cc de disolvente. Terminada la reacción se determina el grado de reacción por cromatografía de capa delgada (benceno/cloroformo/eranol (80/20/5); gel de sílice). Los datos experimentales se han resumido análogo a la tabla I en la tabla II.



T A B L A II

Ejem. no	Disolvente	Catalizador	Temperatura de reacción °C	Presión de H ₂ Bar	Tiempo de reacción	Transformación
5	Tolueno	lg de Pt/carbon activo al 1% en peso	30-50	20-50	12	Cuantitativa
6	Tolueno/metanol (1:1)	"	30-50	20-50	12,5	Cuantitativa
7*	Metanol	"	30-50	20-50	12	Parada de la reacción después de una transformación inferior al 80%

* Ejemplo comparativo



Ejemplo 8

88 g del dinitronaftaleno empleado en los ejemplos 5 - 7 se hidrogenan en 300 cc de tolueno en presencia de 4 g de platino-carbón activo al 1 % en peso en un autoclave provisto de agitador de 0,7 litros de capacidad, a 50°C y bajo una presión constante de hidrógeno de 10 bar. La hidrogenación ha terminado después de 5¹/₂ horas. La solución se separa por filtración del catalizador y el disolvente se separa por destilación. El residuo se recoge en 70 cc de metanol y se introduce en una mezcla de 80 g de hielo y 80 de ácido clorhídrico concentrado. El sólido se separa exactamente por succión y se seca a 50°C/200 Torr.

El rendimiento asciende a 85,2 g de dihidrocloruro de 1,8-diaminonaftaleno de un 95% de pureza; esto corresponde a un rendimiento de aproximadamente un 92 % de la teoría.

Ejemplo 9

88 g de dinitronaftaleno, con un contenido de un 89,9% en peso de 1,8-dinitronaftaleno, 7,8% en peso de 1,5- y 1,3-dinitronaftaleno, en cada caso menos de un 0 1 % en peso de 1,3,8-, 1,4,5-, 1,3,5-trinitronaftalina, 1,7-, 1,6- y 1,4-dinitronaftaleno, β -nitronaftaleno, así como menos de un 0,4 % en peso de otras impurezas desconocidas, se hidrogenan en 300 cc de tolueno en presencia de 4 g de platino-carbón activo al 1 % en peso de un autoclave provisto de agitador de 0,7 litros de capacidad a 50°C y una presión de hidrógeno constante de 10 Bar. Después de 10 horas ha terminado la hidrogenación, la solución de reacción se separa por filtración del catalizador y se destila fraccionadamente en vacío. Dentro del margen de ebullición de 140-142°C se obtienen



bajo una presión de 0,2 Torr 49 g de 1,8-diaminonaftaleno, una pureza del 98 - 99 %; esto corresponde a un rendimiento del 86 % de la teoría.

El residuo de destilación de punto de ebullición más alto, de 7 g, contiene según el análisis de cromatografía de capa delgada aun más del 90 % de 1,8-diaminonafaleno, de manera que el rendimiento total corresponde a un 97 % de la teoría.

Ejemplos 10 - 14

El dinitronaftaleno empleado como producto de partida contiene 96,6 % en peso de 1,8-dinitronaftaleno, en cada caso menos de un 0,1% en peso de 1,5- y 1,3-dinitronaftaleno, 1,3,5-trinitronaftaleno, 1,7-, 1,6-, 1,4-dinitronaftaleno, 1-nitronaftaleno. En cada caso 22 g de dinitronaftaleno se hidrogena en un autoclave provisto de agitador de 0,3 litros de capacidad, a 70°C y bajo una presión de hidrógeno de 9 - 10 bar. Terminada la hidrogenación se separa la solución de reacción del catalizador por filtración, el disolvente se destila y el residuo se recoge en 70 cc de metanol y se introduce en una mezcla de 80 g de hielo y 80 g de ácido clorhídrico concentrado. El dihidrocioruro de diaminonafaleno precipitado se separa por filtración y se seca a 50°C/200 Torr.

La clase y cantidad del disolvente empleado, el tiempo de reacción, la pureza y el rendimiento en producto de reacción en g y el rendimiento en 1,8-diaminonafaleno en % en la teoría se indican en la tabla III a continuación.

T A B L A III

Ejem. plo nº	Disolvente	tiempo de reac- ción horas	Dihidrocioruro de 1,8-diaminonaftaleno		
			Rendimiento, g	Pureza %	Rendimiento % de la teoría
10	75 ml cloro- benceno	6	20,3	93	85
11	75 ml o-diclo- robenceno	2,5	20,9	91	86
12	75 ml N,N-Di- metilanilina	5,5	20,2	91	83
13	150 ml fenol	20	Análisis cromatográfico de gas: 88 % de 1,8-Diaminonaptalina		
14	150 ml Anisd.	14	20,6	96	89

Ejemplos 15 y 16

5 Se emplea un producto de partida con un contenido de un 63,8 % en peso de 1,8-dinitronaftaleno y 34,8 % en peso de 1,5-dinitronaftaleno y como mínimo 8 impurezas apreciables, en cada caso, en un 0,2% en peso como máximo.

10 Cada vez 150 g de producto de partida se hidrogenan en un autoclave provisto de agitador de 1,3 litros de capacidad en presencia de, en cada caso, 7 g de platino-carbón activo al 1 % en peso a 50-70°C y una presión de hidrógeno de 9 - 10 bar. Germinada la hidrogenación se separa por filtración el catalizador de la solución de reacción y de la 1,5-diaminonaftaleno precipitado. El filtrado se libera por destilación del disolvente y el residuo se analiza por cromatografía de gas. El 1,5-diaminonaftaleno precipitada se disuelve en dimetilformamida, se separa por filtración del catalizador y se obtiene por cristalización a continuación.

15

Los disolventes y los rendimientos figuran en la tabla IV a continuación.

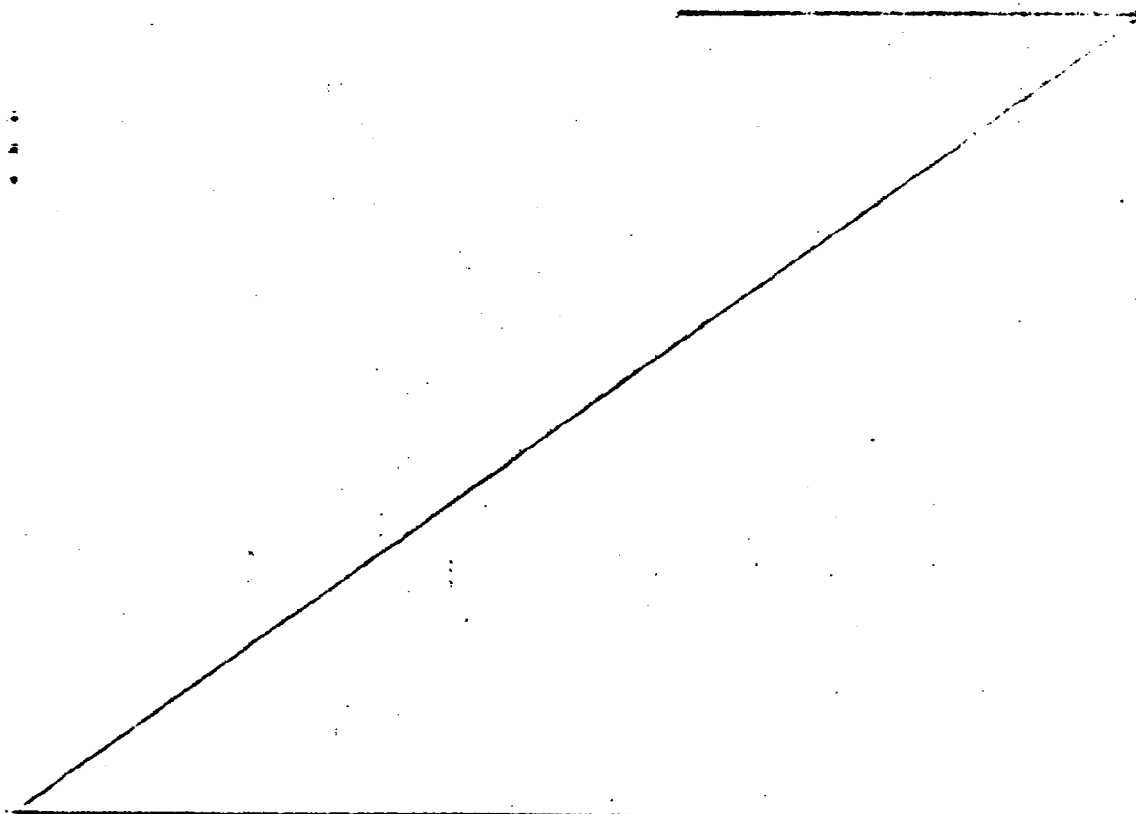
T A B L A IV

Ejem. plo nº	Disolvente	Tiempo de reac- ción* horas	1,5-Diamino- naptaleno	1,8-Diamino-	Rendimientos **	
					Análisis	% de la teoría; calculado
15	525 ml tolueno	1,5	35,4 g ***	70,6 g	98,2% de 1,8-DAN 0,7% de 1,5-DAN	95% de 1,5-DAN
16	525 ml N,N-dimetilanilina	3,75	28,0 g	83,8 g	6,6% disolvente 81,4 % de 1,8 DAN 11,9 % de 1,5 DAN	100% de 1,8-DAN 100% de 1,5-DAN 99% de 1,8-DAN

* La dinitronaftalina empleada reaccionó cuantitativamente en el tiempo de reacción indicado

** DAN = Diaminonaptaleno

*** Después de una sublimación.



Adicionalmente se destila fraccionadamente el residuo del ejemplo 14 (70,6 g) compuesto principalmente de 1,8-diaminonaftalina mediante destilación a 2-3 Torr a través de una columna de espejo de plata de 50 cm de longitud de 3 cm de diámetro llenada con anillos de Raschig de vidrio de 4 mm de diámetro.

Se obtienen:

59,0 g de 1,8-diaminonaftaleno de una pureza del 99%, correspondientes a un 85% de la teoría, como destilado; punto de fusión 65°C

35,4 g de 1,5-diaminonaftaleno, correspondientes a un 95 % de la teoría; punto de fusión 185 a 186°C

4,5 g de producto que se queda en la columna (89 % de 1,8- y 8 % de 1,5-diaminonaftaleno)

5,0 g de residuo de destilación (72 % de 1,8- y 21 % de 1,5-diaminonaftaleno).

Ejemplo 17

60 g (0,275 moles) de 1,5-dinitronaftaleno se suspenden en un autoclave provisto de agitador de 700 cc de capacidad en 340 cc de anilina y se mezcla con 8 g de catalizador de paladio-carbón activo al 5 % humedo de agua. Se hidrogena a una temperatura de unos 100°C y una presión inicial de hidrógeno de unos 10 bar. Tan pronto como durante la hidrogenación la presión de hidrógeno haya bajado a 5 bar se sigue impulsando hidrógeno hasta la presión inicial de 10 bar. Después de 104 minutos ha terminado la recepción de hidrógeno y la reacción. El catalizador se separa a unos 70°C por filtración, el filtrado se enfría a 20°C, con lo que cristaliza el 1,5-diaminonaftaleno. El cristalizado se separa -

entonces por filtración y se lava dos veces con 50 cc de metanol; se obtienen así 24 g de 1,5-diaminonaftaleno del punto de fusión 189-190°C.

5 La lejía madre se reúne con el metanol de lavado y de esta solución se separan por destilación de vapor de agua el metanol y anilina. De la solución acuosa, que queda, cristalizan al enfriar a 20°C otros 16 g de 1,5-diaminonaftaleno del punto de fusión 188 - 189.

10 El rendimiento total asciende por lo tanto a 40 g (91,9 % de la teoría) de 1,5-diaminonaftaleno.

Ejemplo 18

15 60 g (0,275 moles) de 1,5-dinitronaftaleno se suspenden en un autoclave provisto de agitador de 700 cc de capacidad en 340 cc de anilina y se mezcla con 18 g de catalizador de platino-carbón activo al 1 % húmedo de agua, correspondiente a 8 g de catalizador seco. La hidrogenación se realiza a 50°C y 10 bar de presión de hidrógeno - como descrito en el ejemplo 1. La recepción de hidrógeno ha terminado después de horas. El catalizador se separa a 80°C
20 por filtración y a continuación se expulsa la anilina por destilación de vapor de agua. El residuo de destilación se enfría a 18°C y el cristalizado precipitado se separa por filtración y se seca. Se obtienen así 40 g (92 % de la teoría) de 1,5-diaminonaftaleno del punto de fusión 188 - 189°C.

Ejemplo 19

25 60 g (0,275 moles) de 1,5-dinitronaftaleno se hidrogenan como arriba descrito en 340 cc de anilina en presencia de 8 g de catalizador de paladio-carbón activo al 5 %, húmedo, correspondiente a 2,8 g de catalizador seco,
30 a 40 - 50 bar de presión de hidrógeno y 80°C. Después de se-

Parar el catalizador por filtración a 80°C y enfriar el filtrado a 18°C se obtienen 36 g (85,6 % de la teoría) de 1,5-diaminonaftaleno del punto de fusión 183-184°C.

Ejemplo 20

5
10
60 g (0,275 moles) de 1,8-dinitronaftaleno se hidrogenan como arriba descrito en 340 cc de o-toluidina en presencia de 10 g de catalizador de paladio-carbón activo al 5 % húmedo, correspondientes a 3,5 g de catalizador seco, a 100°C y 10 bar de presión de hidrógeno. La reacción ha terminado después de 70 minutos. Después de la separación del catalizador por filtración a 80°C y separación por destilación en vacío de la o-toluidina, quedan 39,5 g (90 % de la teoría) de 1,8-naftilendiamina en bruto.

Ejemplo 21

15
20
25
30
60 g de 1,8-dinitronaftaleno industrial, compuesto de 42,2 g de 1,8-dinitronaftaleno 4,5 g de 1,5-dinitronaftaleno, 3 g de dinitronaftalenos isómeros y 17,7 g de agua se hidrogenan como arriba descrito en 340 cc de anilina en presencia de 8 g de catalizador de paladio-carbón activo al 5 %, húmedo, correspondientes a 2,8 g de catalizador seco, a 100°C y 10 bar de presión de hidrógeno. La recepción de hidrógeno ha terminado después de 74 minutos. Después de separar el catalizador por filtración a 60°C se separa por destilación en vacío el agua que proviene de la reacción y la anilina. Quedan 42 g de 1,8-naftilendiamina en bruto. En la ulterior destilación en vacío del producto en bruto se obtienen 27 g de una fracción que destila a 170-190°C/3 mm de 1,8-naftalendiamina, lo que corresponde a un rendimiento del 88,2 % de la teoría referido a 42,2 g de 1,8-dinitronaftaleno.
El punto de fusión de la 1,8-naftilendia

mina, así obtenida, es de 60,5 °C.

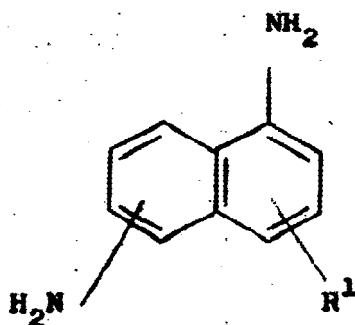
NOTA .-

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente in-

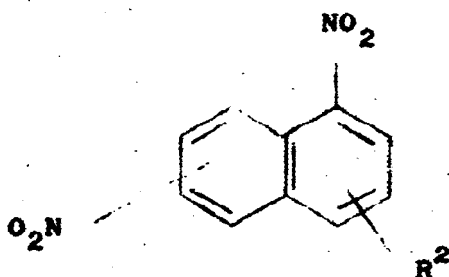
10 dicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a solicitudes de patentes presentadas en Alemania, bajo los números 24 38 642.0 y P 24 52 015.8, de fechas de 10 de agosto y 2 de noviembre de 1974, respectivamente, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,

15 sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DIAMINONAFTALENOS; caracterizándose por lo siguiente:

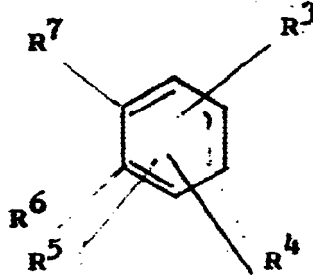
1°.- Procedimiento para preparar la diaminonaftaleno, de fórmula



donde R¹ significa hidrógeno o el grupo amino, caracterizado porque dinitronaftaleno de fórmula



donde R^2 significa hidrógeno o el grupo nitro, se trata con hidrógeno en presencia de catalizadores de hidrogenación y disolventes orgánicos de fórmula



donde R^3 significa hidrógeno, halógeno o alquilo, R^4 significa hidrógeno, halógeno, alquilo o un grupo hidroxilo o alcoxi, o un grupo amino, alquilamino o dialquilamino y R^5 significa hidrógeno, cloro, alquilo, un grupo hidroxilo o alcoxi, un grupo amino, alquilamino o dialquilamino, R^6 y R^7 son iguales o diferentes y significan o bien hidrógeno o alquilo, o juntos, un grupo $-(CH_2)_4$ en caso dado una o varias veces sustituido por metilo y/o etilo.

2°.- Procedimiento según la reivindicación 1°, caracterizado porque como catalizador de hidrogenación se emplea platino o paladio.

3°.- Procedimiento según las reivindicaciones 1° y 2°, caracterizado porque se emplea un catalizador de platino/carbón.

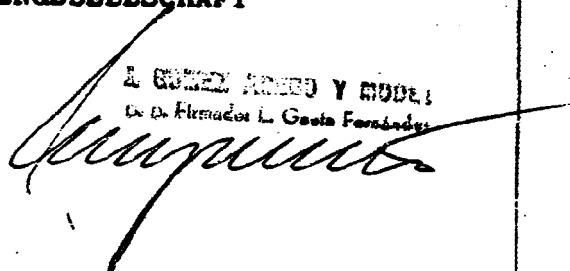
4°.- Procedimiento para preparar diamino-naftalenos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 ENE. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GONZALEZ ARNEJO Y C^{DA}
D. D. Firmados L. G^{on}zalez Arnejo



128