



ESPAÑA

ES 447827 A1

FECHA DE PRESENTACION
12 MAYO 1976

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 25 21 303.0	13.5.75	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE 2,5-DIMETOXI-4-CLOROANILINA.

71 SOLICITANTE (ES)

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)

Walter Böhm.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de 2,5-dimetoxi-4-cloroanilina por hidrogenación catalítica de 2,5-dimetoxi-4-nitrobenceno.

Es sabido que en la hidrogenación catalítica de
5 nitroaromas halogenados se disocia halógeno (Journal of American Chemical Society, 68, 261 (1946)). Para evitar la disociación de halógeno se conocen una serie de métodos, según los cuales o bien se emplean con los catalizadores usuales un aditivo tal como óxido o hidróxido de magnesio
10 (patente británica 959 251), bases de nitrógeno cicloalifáticas (patente alemana 1 187 243) y rodanuros o bien fosfitos triarílicos (publicaciones alemanas DOS 1 643 379 y 1 643 389) o el catalizador empleado se modifica mediante distintos métodos (patente alemana 1 260 444, publicación
15 alemana DAS 1 959 578, publicación alemana DOS 2 042 368), Por la publicación alemana DOS 2 156 051 se conoce la obtención de 2,5-dimetoxi-4-cloroanilina por reducción de 3,5-dimetoxi-4-cloro-nitrobenceno con hidrógeno en fase líquida a presión más alta y temperatura más elevada en presencia de un catalizador de platino/carbono sulfurado o
20 sulfitado a un pH entre 8 y 10.

Se ha hallado un procedimiento para la obtención de 2,5-dimetoxi-4-cloroanilina por hidrogenación catalítica de 2,5-dimetoxi-4-cloro-nitrobenceno en un disolvente a
25 temperatura más alta y presión más elevada, en el que 2,5-dimetoxi-4-cloro-nitrobenceno se hidrogena en presencia de un catalizador de hidrogenación y bajo adición de una amina alifática, aromática o heterocíclica.

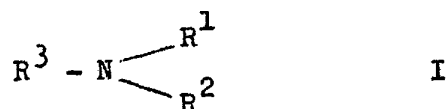
Para el procedimiento de la presente invención
30 se puede emplear el 2,5-dimetoxi-4-cloro-nitrobenceno tanto

5 en forma pura, como también impurificada. Como impurificaciones entran en consideración el 2-cloro-1,4-dimetoxibenceno y 2-nitro-1,4-dimetoxibenceno. La proporción en impurezas no deberá ascender, por lo general, a más de un 6 %, preferentemente un 0,5 a 1,0 %.

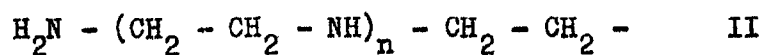
10 Como catalizadores entran en consideración todos los catalizadores de hidrogenación conocidos, con preferencia los catalizadores de paladio o níquel Raney, especialmente níquel Raney. También es posible emplear un catalizador, en el que el metal esté aplicado sobre un soporte, por ejemplo, carbón activo.

15 Para el procedimiento de la presente invención se emplea preferentemente un catalizador que contiene un 0,2 hasta 5 %, preferentemente un 0,5 hasta 1,5 % de metal sobre carbón activo.

Como aminas alifáticas para el procedimiento de la presente invención entran en consideración los compuestos de fórmula



20 donde R^1 , R^2 , R^3 pueden ser iguales o diferentes y significan restos C_1 - C_6 -alquilo de cadena recta o ramificada o el grupo



donde n representa un número de 0 a 6.

25 Como resto C_1 - C_6 -alquilo de cadena recta o ramificada entran en consideración, por ejemplo, el resto metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, terc.butilo, n-pentilo,

isopentilo, n-hexilo, o el resto isohexilo. Como ejemplos sean mencionados trietilamina, diisopropilmetilamina, tri-n-pentilamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina.

5 Como aminas aromáticas para el procedimiento de la presente invención entran en consideración los compuestos de fórmula



10 donde R^4 significa un resto, en caso dado sustituido, de la serie benceno.

Restos de la serie benceno son, por ejemplo, el resto fenilo, naftilo, tetracilo, antracilo y el resto bifenilo. Como sustituyentes sean mencionados, por ejemplo, los restos C_1-C_6 -alquilo, tales como el resto metilo, etilo, isopropilo, pentilo y el resto isohexilo, o el grupo amino. Como ejemplos sean mencionadas las siguientes aminas aromáticas: anilina, o-toluidina, m-toluidina, p-toluidina, 2,3-xilidina, 2,4-xilidina, 3,4-xilidina, 3,5-xilidina, 1-aminonaftalina, 1,5-diaminonaftalina y 1,8-diaminonaftalina.

15

20

Como aminas heterocíclicas para el procedimiento de la presente invención entran en consideración, por ejemplo, los anillos de 5 o de 6 miembros, que, además de miembros carbono, contienen aún uno o varios átomos de nitrógeno. Los restos heterocíclicos pueden estar, en caso dado, sustituidos y, además, estar anillados a uno o varios restos de la serie benceno. Como sustituyentes entran, por ejemplo, en consideración los restos C_1-C_6 -alquilo tales como los restos metilo, etilo, isopropilo, pentilo o isohexi-

25

lo y el grupo amino. Como ejemplos sean mencionadas las siguientes aminas heterocíclicas: pirol, 2-metilpirol, indol, 2-metil-indol, piridina, 2-amino-piridina, 2-metil-piridina, 2,4-dimetil-piridina, 2,4,6-trimetilpiridina, quinolina, 4-aminoquinolina y quinaldina. Aminas preferentes para el procedimiento de la presente invención son tetraetilenpentina, anilina y piridina.

Las aminas alifáticas, aromáticas o heterocíclicas se emplean, por lo general, en cantidades de 0,004 hasta 0,45 moles, preferentemente 0,015 hasta 0,15 moles, referido a 1 mol del compuesto nitro.

Como disolventes son adecuados tanto los alcoholes tales como metanol, etanol e isopropanol, como también los hidrocarburos aromáticos tales como benceno, clorobenceno, di- y triclorobencenos, metilbenceno, cumol, tolueno y xileno.

La cantidad del catalizador empleada no es crítica. Por lo general, se efectúa el procedimiento de la presente invención en presencia de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente 2 a 7 % en peso de metal, referido al compuesto nitro empleado.

Por lo general, se realiza la reacción como sigue:

El 2,5-dimetoxi-4-cloronitrobenceno, la amina y el disolvente se introducen en un autoclave y después de cerrar el autoclave se expulsa el aire con nitrógeno y a continuación el nitrógeno con hidrógeno.

Para realización de la reacción se introduce el hidrógeno en forma gaseosa en la mezcla de reacción. Por lo general, se trabaja bajo una presión de hidrógeno de 5 a 50 bar, preferentemente 8 a 25 bar.

El procedimiento de la presente invención se realiza, por lo general, a una temperatura de 25 hasta 11°C, preferentemente desde 35° hasta 70°C.

5 Después de calentar a la temperatura de reacción se introduce hidrógeno hasta que no se aprecie ninguna caída de presión más.

Terminada la hidrogenación se separa el catalizador bajo nitrógeno. Después de separar el disolvente se obtiene 2,5-dimetoxi-4-cloroanilina prácticamente pura.

10 Es sorprendente que la hidrogenación de 2,5-dimetoxi-4-cloro-nitrobenzoceno se pueda realizar según el procedimiento de la presente invención sin que se formen productos secundarios, ya que, por ejemplo, por la patente US 2 233 128 es conocido que en la hidrogenación de nitrobenzoceno en medio básico en solución etanólica en presencia de catalizadores de metales nobles a temperaturas inferiores a 150°C y presiones superiores a 1 atmósfera se forman principalmente hidrazobenzoceno y azobenzoceno.

15 El 2,5-dimetoxi-4-cloro-amino-benzoceno, obtenido según el procedimiento de la presente invención, es un producto intermedio para colorantes.

Ejemplo 1

25 En un autoclave de acero inoxidable de 0,7 litros de capacidad, dotado de un mecanismo agitador y dispositivos calentadores y refrigeradores, se introducen:

40,7 g (0,187 moles) de 2,5-dimetoxi-4-cloronitrobenzoceno,
350 cc de metanol,
2,5 g de níquel Raney,
1 g (0,0075 moles) de tetraetilenpentamina.

5 Cerrando el autoclave y desplazando el aire con nitrógeno se calienta la mezcla de reacción a 25°C bajo agitación y a una presión de 10 bar se introduce hidrógeno. Mediante enfriamiento se mantiene la temperatura de reacción entre 35°C y 40°C. La hidrogenación ha terminado cuando la presión de hidrógeno se mantiene constante. Para completar la reacción se agita a continuación la mezcla de reacción durante 5 minutos a 35°C y 10 bar.

10 Después de efectuada la separación por filtración del catalizador sobre nitrógeno se separa el metanol por destilación hasta un volumen total de 160 cc. A continuación se enfría a 18°C y mediante adición de 320 cc de agua se precipita el 2,5-dimetoxi-4-cloroaminobenceno. Se obtienen 15 34,0 g de 3,5-dimetoxi-4-cloroaminobenceno (lo que corresponde a un rendimiento del 96,5 % de la teoría) y una pureza del 99,8 %. Punto de fusión 119° - 120°C.

Ejemplo 2

20 Se realiza el ejemplo bajo las mismas proporciones cuantitativas y las mismas condiciones de reacción como en el ejemplo 1, con la diferencia de que se trabaja sin la adición de una amina. Se obtienen 29,5 g (lo que corresponde a un 84,0 % de la teoría) de 2,5-dimetoxi-4-cloroaminobenceno con una pureza del 97,2 %. Punto de fusión: 113°-114°C.

Ejemplo 3

25 El ejemplo se efectúa bajo las mismas proporciones cuantitativas y bajo las mismas condiciones de reacción como en el ejemplo 1, con la variación de que como amina se agrega 1 g de piridina al preparado de reacción.

Se obtienen 34,0 g (lo que corresponde a un 96,9 %

de la teoría) de 2,5-dimetoxi-4-cloronitrobenceno con una pureza del 99,8 %. Punto de fusión: 119°-120°C.

Ejemplo 4

5 El ejemplo se realiza con las mismas proporciones cuantitativas y bajo las mismas condiciones de reacción como en el ejemplo 1, con la variación de que como amina se agrega 1 g de anilina al preparado de reacción.

10 Se obtienen 39,0 g (lo que corresponde a un 90,9 % de la teoría) de 2,5-dimetoxi-4-cloroanilina con una pureza del 99,2 %. Punto de fusión: 119°-120°C.

Ejemplo 5

15 En un autoclave de acero inoxidable de 0,7 litros de capacidad, dotado de un mecanismo agitador y de un dispositivo calentador y enfriador, se introducen:
61,6 g (0,187 moles) de 2,5-dimetoxi-4-cloronitrobenceno,
350 cc de tolueno,
2 g (0,015 moles) de tetraetilenpentamina,
5 g de un catalizador de paladio-carbón activo (1 % de paladio).

20 Cerrando el autoclave y desplazando el aire con nitrógeno se calienta la mezcla de reacción a 60°C y bajo agitación se hidrogena bajo una presión de 10 bar con hidrógeno.

25 Mediante enfriamiento se mantiene la temperatura entre 55°C y 60°C. La hidrogenación ha terminado después de 3 horas, cuando la presión de hidrógeno se mantiene constante. Para completar la reacción se sigue agitando la mezcla de reacción aún durante 5 minutos a 60°C y 10 bar.

Después de separar el catalizador por filtración se enfría la solución de reacción a 18°C. Se separan 51,0 g (96,0 % de la teoría) de 3,5-dimetoxi-4-cloroaminobenceno con una pureza del 99,8 %.

5 Punto de fusión: 117°C.

Ejemplo 6

El ejemplo se efectúa bajo las mismas proporciones cuantitativas y bajo las mismas condiciones de reacción como en el ejemplo 5, con la variación de que se trabaja sin la adición de una amina.

Se obtienen 34,0 g de 2,5-dimetoxi-4-cloroanilina (lo que corresponde a un rendimiento del 64,1 % de la teoría) con una pureza de un 80,3 %.

Punto de fusión: 106°C-108°C.

15

NOTA .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

20

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de 2,5-dimetoxi-4-cloroanilina por hidrogenación catalítica de 2,5-dimetoxi-4-cloronitrobenceno en un disolvente a temperatura más elevada y presión más alta, caracterizado porque 2,5-dimetoxi-4-cloronitrobenceno se hidrogena con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación y bajo adición de una amina alifática, aromática o heterocíclica.

25



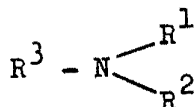
2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizador de hidrogenación se emplea paladio.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizador de hidrogenación se emplea níquel Raney.

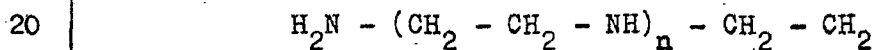
4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque la hidrogenación se efectúa a una temperatura entre 25°C y 110°C.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque la hidrogenación se efectúa a una presión de hidrógeno de 5 a 50 bar.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 5, caracterizado porque como amina alifática se emplea un compuesto de fórmula



donde R¹, R², R³ pueden ser iguales o diferentes y significan restos C₁-C₆-alquilo de cadena recta o ramificada o el grupo

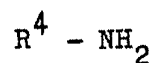


donde n representa un número de 0 a 6.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como amina alifática se emplea tetraetilenpentamina.

25 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como amina aromática se emplea un

compuesto de fórmula



donde R^4 significa un resto, en caso dado sustituido, de la serie benceno.

5 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5 y 8, caracterizado porque como amina aromática se emplea anilina.

10 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como amina heterocíclica se emplea un compuesto con un anillo de 5 o de 6 miembros, que, además de miembros de hidrocarburo contiene uno o varios átomos de nitrógeno.

15 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5 y 10, caracterizado porque como amina heterocíclica se emplea piridina.

12.- Procedimiento para la obtención de 2,5-dimetoxi-4-cloroanilina, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 MAYO 1976
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. G. BAYER AG
D. P. Filiales de la Compañía

