



19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	-448.391	
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
373.078	25 de Junio de 1.973	Norteamérica

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

24 TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para la preparación de aminas aromáticas N-alquiladas.-

71 SOLICITANTE (S)
American Cyanamid Company.-

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
Stephen David Levy, Robert Eugene Diehl, William Henry Castrock. Lawrence James Ross.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. José Miguel Gomez-Acábo Pombo.

La presente invención se refiere a un método para N-alquilar aminas aromáticas para producir compuestos útiles en métodos de nitración, de actividad herbicida.

5. Tal como se ha mencionado antes, el primer aspecto de esta invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de 2,6-dinitroanilinas N-alquiladas y N,N-dialquiladas que son útiles como agentes herbicidas.

10. Esta invención se refiere a una nueva reacción de alquilación reductiva opcionalmente usada para preparar ciertas anilinas N-alquiladas que son nitradas para preparar 2,6-dinitroanilinas herbicidas.

15. Se han revelado métodos para la alquilación reductiva de aminas aromáticas directamente o por vía de precursores de oxidación usando cetonas, gas de hidrógeno, un catalizador de metal noble y un promotor ácido; por ejemplo, la alquilación reductiva de anilina y nitrobenzeno en presencia de platino y un ácido mono-carboxílico, o un ácido de halógeno es ya conocida. La alquilación reductiva de aminas aromáticas y compuestos nitro en presencia de hidrógeno, acetona, metanol, platino y ácido fosfórico es también conocida.

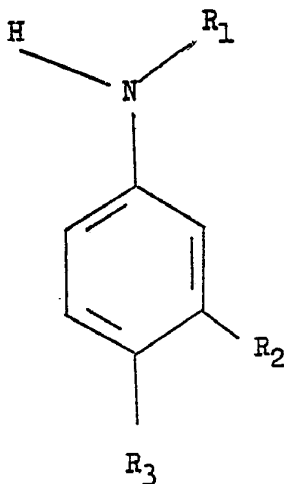
20. En general, los métodos de la técnica anterior utilizan ácidos débiles, tal como ácido acético o ácidos fuertes tal como ácido clorhídrico y tienen ciertas desventajas. Estas desventajas incluyen bajo rendimiento, largo tiempo de reacción, bajas conversiones y subproductos indeseables debido a las reacciones laterales, tales como la reducción del anillo aromático y/o la reducción de la acetona al carbinol.

30. Por consiguiente, un objeto principal es salvar una o más de las desventajas precedentes en la fabricación de cier-

tas aminas N-alquiladas aromáticas.

Las aminas N-alquiladas aromáticas producidas por el procedimiento de la presente invención tienen la fórmula:

5.



(I)

10.

15.

donde R₁ es cicloalquilo C₃-C₆, alquilo secundario C₃-C₈ opcionalmente monosustituido con un halógeno o un grupo C₁-C₄ alcoxi; R₂ representa hidrógeno, halógeno, alcoxi C₁-C₄, alquilo C₁-C₄ y alquilo C₁-C₄ monosustituido donde el sustituyente es halógeno o alcoxi C₁-C₄; y donde R₃ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, trifluorometilo, metilsulfonilo o halógeno.

20.

25.

Son sustituyentes de halógeno ilustrativos el fluor, cloro, bromo y yodo. Son sustituyentes alquilo C₁-C₄ ilustrativos el metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, t-butilo, sec-butilo y similares. Los cicloalquilos incluyen ciclo-propilo, -butilo, -hexilo, etc.

30.

Son sustituyentes alquilo secundarios C₃-C₈ ilustrativos el 2-propilo, 2-butilo, 3-pentilo, 3-metilo-2-butilo, 2-heptilo, 2-octilo y similares.

Son sustituyentes alquilo monosustituidos ilustra-

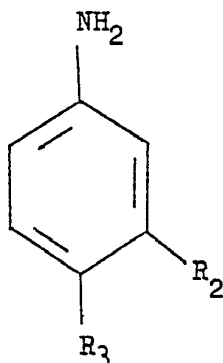
tivos que incluyen los substituyentes alquilo monosubstituidos secundarios el 3-cloro-2-propilo, 4-metoxi-2-butilo, 3-bromo-2-butilo, 2-cloropropilo, 2-etoxibutilo y similares.

- Entre los compuestos ilustrativos de la fórmula XX
5. que pueden producirse por el procedimiento de la presente invención se incluyen por ejemplo: N-2-butil-3,4-dimetilanilina; N-3-pentil-3,4-dimetilanilina; N-2-propil-3,4-dimetilanilina; N-2-butil-3-metil-4-t-butilanilina; N-3-pentil-3-metil-4-cloroanilina; N-3-pentil-3-metil-4-trifluorometilanilina;
10. N-2-hexil-3,4-dimetilanilina; N-3-pentil-3-metoximetil-4-metilanilina; N-3-pentil-3-metoximetil-4-trifluorometil-anilina; N-2-butil-4-bromo-3-metilanilina; N-2-pentil-4-bromo-3-metilanilina; N-2-hexil-4-cloro-3-metilanilina; N-2-pentil-3-etoxi-4-metilanilina; y N-2-butil-
15. 3-(2-cloroetil)-4-butilanilina.

- Las aminas aromáticas N-alquiladas se producen haciendo reaccionar la correspondiente amina aromática con la cetona apropiada, un catalizador de metal noble y un ácido que tiene un valor pKa que varía de 0,3 a 2,0 y de preferencia de 0,5 a 1,0. El valor pKa se define como el logaritmo negativo en la base 10 de la primera constante de ionización del ácido en agua.
- 20.

Las aminas aromáticas usadas en el procedimiento de la presente invención tienen la fórmula:

25.



(II)

30.

donde R_2 y R_3 son tal como se ha definido para la fórmula XX precedente.

5. Entre las aminas ilustrativas se incluyen, por ejemplo, 3,4-xilidina, 3,4-dietilanilina, 3,4-di-n-butilanilina, 3-metil-4-etilanilina, 3-metil-4-trifluorometilanilina, 3-metil-4-cloroanilina, 3-etil-4-bromoanilina, 3-clorometil-4-metilanilina, 3-metoximetil-4-metilanilina y similares.

10. Las aminas pueden hacerse reaccionar directamente con la cetona o sus precursores de oxidación pueden emplearse para producir indirectamente la amina aromática N-alquilada. Son precursores de oxidación ilustrativos de la fórmula II las aminas aromáticas que incluyen el compuesto correspondiente a las mismas, nitro, nitroso, hidrazo, azo, azoxi, hidroxilamina, sal de diazonio o base de Schiff.

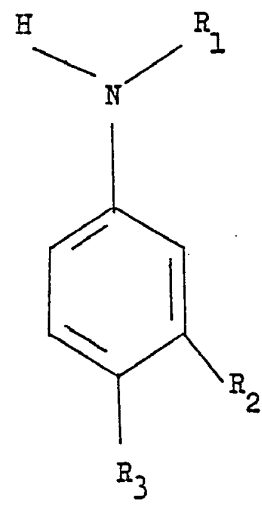
15. Entre los ácidos ilustrativos se incluyen, por ejemplo, el ácido 2-naftalensulfónico, el ácido p-toluensulfónico, el ácido etilbencensulfónico, el ácido tricloroacético y similares.

20. La cetona se selecciona para que corresponda con el grupo N-alquilo deseado. Por ejemplo, si un sustituyente 2-propilo es deseado como R_1 , se emplearía directamente dimetilcetona.

25. Con más detalle, las cetonas empleadas aquí pueden representarse por las fórmulas IV y VI más abajo.

Para estas aminas aromáticas N-alquiladas de la fórmula:

5.



10.

donde R_1 representa alquilo C_3-C_7 secundario y R_2 y R_3 son tal como se han definido para la fórmula I anterior, se emplearía la siguiente cetona:

15.

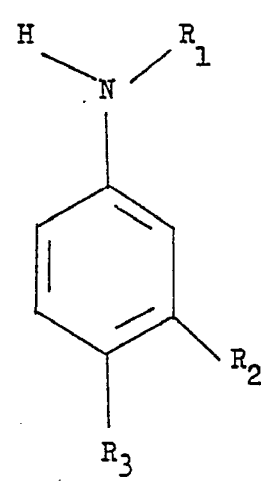


20.

donde R_4 y R_5 son alquilo C_1-C_5 inferior siempre que la cantidad total de átomos de carbono en R_4 más R_5 no exceda de seis, asegurando por lo tanto una gama de átomo de carbono de desde C_3 a C_7 en R_1 .

Quando se desea producir aminas aromáticas N-alquiladas de la fórmula:

25.



30.

donde R_1 representa un alquilo C_3-C_4 monosustituido secundario donde el sustituyente es halógeno o alcoxi C_1-C_4 y R_2 y R_3 son tal como se han definido para la fórmula I anterior, se emplearía una cetona de la fórmula:

5.



10. donde R_6 y R_7 son alquilo inferior C_1-C_2 siempre que el contenido total de carbón de R_6 más R_7 no exceda C_3 y R_6 ó R_7 es un sustituyente mono con un grupo halo o un grupo alcoxi C_1-C_4 .

15. Son cetonas ilustrativas que pueden usarse en el procedimiento de esta invención por ejemplo la acetona, 2-butanona, 2-pentanona, 3-pentanona, 2-hexanona, 3-hexanona, 2-heptanona, 3-heptanona, 4-heptanona, 1-cloro-3-pentanona, 1-metoxi-3-pentanona, etoxi-2-propanona, metil isobutil cetona, y similares.

20. En los catalizadores de metal noble usados son los usados convencionalmente en la reacción de hidrogenación, es decir, los miembros del grupo VIII de la Tabla Periódica en las familias de platino y paladio. Se hallan de preferencia en forma finamente dividida absorbidas o soportadas en un substrato adecuado. El platino y el paladio son los catalizadores preferidos. El platino sobre un soporte de carbón se prefiere en razón de que es más fácilmente asequible de las fuentes comerciales y su uso evita la conversión de la cetona al carbinol correspondiente lo que ocasionalmente podría ocurrir cuando se emplea paladio. Los rendimientos obtenidos de este modo son de un 95% o superiores.

25.

30.

Un procedimiento típico para practicar la alquilación reductiva de esta invención es el que sigue. Un reactor de presión se carga con la amina aromática o un precursor de oxidación de la misma, la cetona apropiada, el promotor ácido y el catalizador de metal noble. El reactor es de preferencia desoxigenado por evacuación seguido por purga con nitrógeno purificado. El reactor es luego sometido a presión a 0,7030-5,6240 kg/cm² (aunque presiones superiores se verían limitadas por el equipo empleado pueden usarse si se desean) con gas hidrógeno y la mezcla de reacción se calienta para efectuar la reacción. Las temperaturas en la gama de 40°C a 150°C son generalmente adecuadas, siendo las temperaturas preferidas las que varían entre 60°C a 125°C. Los periodos de reacción de 10 min. a varias horas, durante el tiempo que la presión en el reactor es mantenida, si se desea, sometiendo nuevamente a presión con gas de hidrógeno o dejándolo disminuir, son generalmente suficientes para asegurar la finalización de la reacción. Por consiguiente, la mezcla de reacción se deja enfriar, el reactor es ventilado y abierto, y se retiran los contenidos. El producto deseado es trabajado de la manera convencional.

Se obtienen resultados satisfactorios cuando la cantidad de ácido usado en el sistema promotor es tan bajo como de 0,1 mol por 100 moles de la amina o su precursor de oxidación. El límite superior de ácido está solamente limitado por consideraciones prácticas. La cantidad que se prefiere de ácido varía entre 1 a 3 moles de ácido por 100 moles de amina o su precursor de oxidación.

El catalizador de metal noble se usa preferiblemente en una cantidad que no es menor que aproximadamente 0,3

5. g de metal noble (de preferencia platino) por mol de la amina o precursor de amina que ha sido alquilado. Si el catalizador es adsorbido en un substrato, deben hacerse ajustes en la cantidad de material usado de modo que por lo menos una proporción de aproximadamente 0,3 g de metal por mol de la amina o su precursores se halle presente, a pesar de la cantidad de substrato sobre el cual ha sido adsorbido.

10. La cantidad de metal típicamente hallada en los catalizadores comerciales varía de 1% a 50% basado en el peso del soporte. Un catalizador comercial preferido contiene 5% de platino sobre carbono el cual es usado en una cantidad de aproximadamente 5 % de la amina ya sea presente en la mezcla de reacción o formada del precursor de oxidación.

15. El catalizador usado en el procedimiento de esta invención puede ser reciclado de manera convencional, pero es preferible fortificar el catalizador gastado con catalizador fresco suficiente para mantener su nivel de actividad. La cantidad de catalizador fresco agregado es normalmente menor de 10% del de uso original y de preferencia es un 2% a un 5%.

20. El catalizador puede ser prereducido o puede utilizarse el óxido de metal noble y reducirlo al metal en la mezcla de reacción.

25. La cetona y la amina aromática se combinan en base equimolar. Un solo mol de hidrógeno se consume en la conversión de la amina al correspondiente compuesto N-alkilado. Cuando se emplea un precursor de oxidación en vez de la amina, se requerirá hidrógeno adicional en la reducción del precursor. La relación molar preferida de cetona a

30.

amina es desde aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 1,5 :1.

5. El hidrógeno es usualmente empleado en un nivel bastante en exceso del requerido para la conversión. Se emplea de preferencia en cantidad suficiente para mantener una presión de aproximadamente $0,7030 \text{ kg/cm}^2$ prefiriéndose las presiones desde aproximadamente $2,8120$ a $5,6240 \text{ kg/cm}^2$.

10. Las aminas aromáticas N-alquiladas producidas por este procedimiento son útiles como intermediarios en la preparación de 2,6-dinitroanilina herbicidas y los reguladores de crecimiento de los brotes.

15. En los ejemplos 1 a 56 se describe la alquilación reductiva en términos de compuestos de 4-nitro-o-xileno y 3,4-xilidina, pero debe entenderse que cualquiera de las aminas o sus precursores de oxidación pueden ser substituidos por las mismas. En cada caso las partes y porcentajes usados serán en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

20. Se cargaron en una autoclave cantidades de 24,2 g (0,20 mol) de 3,4-xilidina, 38,4 g (0,44 mol) de dietilcetona, 1,2 g de paladio sobre carbono al 5% y 0,90 g (2 mol por ciento) de ácido 2-naftalensulfónico y se selló la autoclave, se evacuó, se purgó con nitrógeno y se sometió a presión con gas hidrógeno a $3,3041 \text{ kg/cm}^2$. La temperatura del contenido de la autoclave se elevó a 60°C y se mantuvo a $60 - 65^\circ\text{C}$ durante aproximadamente $3/4$ hr y luego descendió a aproximadamente 25°C . Se aireó la autoclave, se abrió y se secaron los contenidos y se filtraron para separar el catalizador. La capa inferior del filtrado se separó en un embudo separador y la torta catalítica, el frasco de filtro

25.

30.

y embudo separador se enjuagaron con 10 ml de dietilcetona que se combinó con la fase orgánica y se evaporó a un peso constante de 38,2 g. El producto resultante fué 97,2% puro, con una conversión de 97,2% y un rendimiento de 97,2% de N-(3-pentil)-3,4-xilidina.

5.

Ejemplos comparativos 2 - 19

Los siguientes ejemplos ilustran la influencia de los diferentes ácidos promotores en la conversión para un paso único y el rendimiento del producto N-alquilado obtenido.

10.

El procedimiento general empleado fué el mismo que el del Ejemplo 1 con un mol % de ácido usado basado en 100 moles de 3,4-xilidina y las cantidades relativas de cetona y catalizador notadas en la Tabla I, junto con las condiciones de reacción, el porcentaje de 3,4-xilidina no reaccionada,

15.

el porcentaje de 3,4-xilidina convertida al producto deseado, el porcentaje del producto producido y el porcentaje de rendimiento teórico. En todos los casos los materiales de partida fueron dietilcetona, y 3,4-xilidina. Se usó platino sobre carbono al 5% fresco generalmente pero en

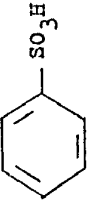
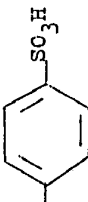
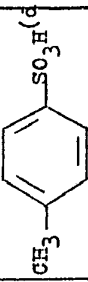
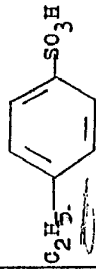
20.

algunos casos el catalizador se recicló y en varios casos se usó platino sobre carbono al 10%. Estos resultados muestran que los ácidos que tienen esencialmente valores pKa cero y los que tienen valores pKa por encima de 2,0, tales como ácido fosfórico, acético y benzoico, producen rendimientos más bajos y conversiones más bajas que los que tienen un valor pKa de aproximadamente los ácidos arilsulfónicos.

25.

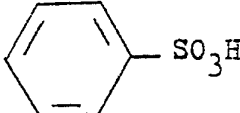
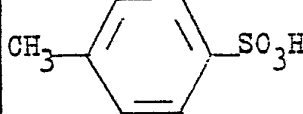

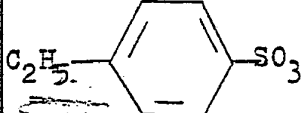
T A B L A I

Alquilación Reductiva de 3,4-silidina

Eje. No	cetona (m) xilidina (m)	A c i d o	pKa	Mol % Acido	Catalizador (ε) xilidina (m)	Temp °C	Presión kg/cm ²	Hrs. hasta completar	% Producto	% sin reacc.	% conversión	% Rend.
2	2.2	H ₂ SO ₄	0.0	2.0	6.0	9-69	3,51-2,24	1,0	70.1	13.6	70.1	81.7
3	2.2	HCl	0.0	2.0	6.0	0-69	3,51-2,24	0.3	77.4	13.6	70.5	88.0
4	2.2	Cl ₃ CCO ₂ H	0.70	2.0	6.0	6-70	3,51-2,39	0.3	90.1	0.2	89.0	89.3
5	2.2		0.70	2.0	6.0	8-65	3,23-1,96	0.5	95.9	0.7	94.7	95.8
6	2.2		0.90	2.0	6.0	9-70	3,51-2,24	0.3	88.8	4.1	85.7	91.3
7	2.2		0.90	2.0	6.0	61-70	3,51-2,24	0.3	75.7	10.7	73.3	87.5
8	2.2		0.90	2.0	6.0	60-67	3,51-2,24	0.4	88.8	0.0	96.8	96.8
9	2.2	H ₃ PO ₄	2.12	2.0	6.0	55-63	3,51-2,24	1,25	85.5	5.2	81.5	88.4
10	2.2	ClCH ₂ CO ₂ H	2.85	2.0	6.0	66-76	3,51-2,39	0.2	83.2	3.5	80.9	85.5

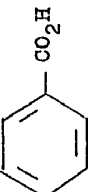
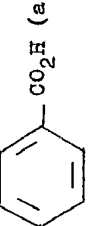
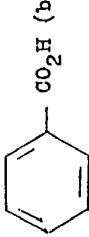
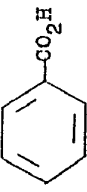

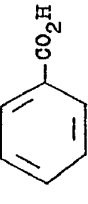
T A B L A I

Alquilación Reductiva de 3,4-silidina

Eje. Nº	cetona (m) xilidina (m)	A c i d o	pKa	Mol % Acido	Catalizador (g) xilidina (m)	Temp °C	
2	2.2	H ₂ SO ₄	0.0	2.0	6.0	9-69	3,!
3	2.2	HCl	0.0	2.0	6.0	0-69	3,!
4	2.2	Cl ₃ CCO ₂ H	0.70	2.0	6.0	6-70	3,!
5	2.2	 SO ₃ H	0.70	2.0	6.0	8-65	3,!
6	2.2	 CH ₃ -SO ₃ H	0.90	2.0	6.0	9-70	3,!
7	2.2	 CH ₃ -SO ₃ H ^(d)	0.90	2.0	6.0	61-70	3,
8	2.2	 C ₂ H ₅ -SO ₃ H	0.90	2.0	6.0	60-67	3,
9	2.2	H ₃ PO ₄	2.12	2.0	6.0	55-63	3
10	2.2	ClCH ₂ CO ₂ H	2.85	2.0	6.0	66-76	3



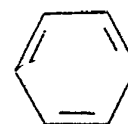
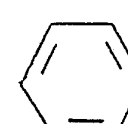
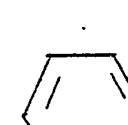
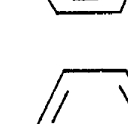
Temp °C	Presión kg/cm ²	Hrs. hasta completar	% Producto	% sin reacc.	% conver sión	% Rend.
9-69	3,51-2,24	1,0	70.1	13.6	70.1	81.7
0-69	3,51-2,24	0.3	77.4	13.6	70.5	88.0
6-70	3,51-2,39	0.3	90.1	0.2	89.0	89.3
8-65	3,23-1,96	0.5	95.9	0.7	94.7	95.8
9-70	3,51-2,24	0.3	88.8	4.1	85.7	91.3
61-70	3,51-2,24	0.3	75.7	10.7	73.3	87.5
60-67	3,51-2,24	0.4	88.8	0.0	96.8	96.8
55-63	3,51-2,24	1,25	85.5	5.2	81.5	88.4
66-76	3,51-2,39	0.2	83.2	3.5	80.9	85.5

T A B I A I (continuación)
Alquilación Reactiva de 3,4-silidina

Ej. Nº	cetona (m) xilidina(m)	A c i d o	pKa	Mol % Acido	Catalizador (g) xilidina (m)	Tem. °C	Presión kg/cm ²	Hrs.hasta completar	% Producto	% sin Reaccion.	% conversión	% Rend.
11	2.2		4.19	1.0	6.0	58-60	3,51-2,39	1.33	88.9	4.6	-	-
12	2.2		4.19	1.0	6.0	50-65	3,51-2,39	0.97	85.5	6.2	81.3	89.7
13	2.2		4.19	1.0	6.0	50-83	3,51-2,37	2.0	87.8	7.2	82.3	92.1
14	2.2		4.19	1.0	6.0	55-56	3,51-2,39	2.0	80.3	4.9	83.1	90.2
15	2.2		4.19	1.0	6.0	55-59	3,51-2,39	2.0	80.8	4.9	83.1	90.0
16	2.2		4.19	1.0	3.0 (c)	56-61	3,51-1,96	18.8	90.6	0	89.5	89.5
17	2.2	CH ₃ CO ₂ H	4.75	1.7	3.0 (c)	58-62	3,51-2,24	1.8	89.3	3.6	85.3	90.3
18	2.2	CH ₃ CO ₂ H (d)	4.75	1.7	3.0 (c)	51-64	3,51-2,24	2.3	71.7	16.9	61.5	82.9
19	2.2	CH ₃ CO ₂ H	4.75	2.0	6.0	50-68	3,51-2,39	0.9	78.8	11.5	72.3	86.5

(a) El catalizador se recicló una vez (c) El catalizador era de platino sobre carbón al 10%
 (b) El catalizador se recicló dos veces (d) Se agregó agua a la mezcla de reacción

T A B L A I (continuación)
Alquilación Reactiva de 3,4-silidina

Ej. No	cetona (m) xilidina(m)	A c i d o	pKa	Mol % Acido	Catalizador (g) xilidina (m)	Tem. °C	Pr kg
11	2.2	 CO ₂ H	4.19	1.0	6.0	58-60	3,
12	2.2	 CO ₂ H (a)	4.19	1.0	6.0	50-65	3,
13	2.2	 CO ₂ H (b)	4.19	1.0	6.0	50-83	3,
14	2.2	 CO ₂ H	4.19	1.0	6.0	55-56	3,
15	2.2	 CO ₂ H	4.19	1.0	6.0	55-59	3,
16	2.2	 CO ₂ H	4.19	1.0	3.0 (c)	56-61	3
17	2.2	CH ₃ CO ₂ H	4.75	1.7	3.0 (c)	58-62	3,
18	2.2	CH ₃ CO ₂ H (d)	4.75	1.7	3.0 (c)	51-64	3,
19	2.2	CH ₃ CO ₂ H	4.75	2.0	6.0	50-68	3,

(a) El catalizador se recicló una vez

(c) El catalizador era de platino sobre carbón al 10%

(b) El catalizador se recicló dos veces

(d) Se agregó agua a la mezcla de reacción

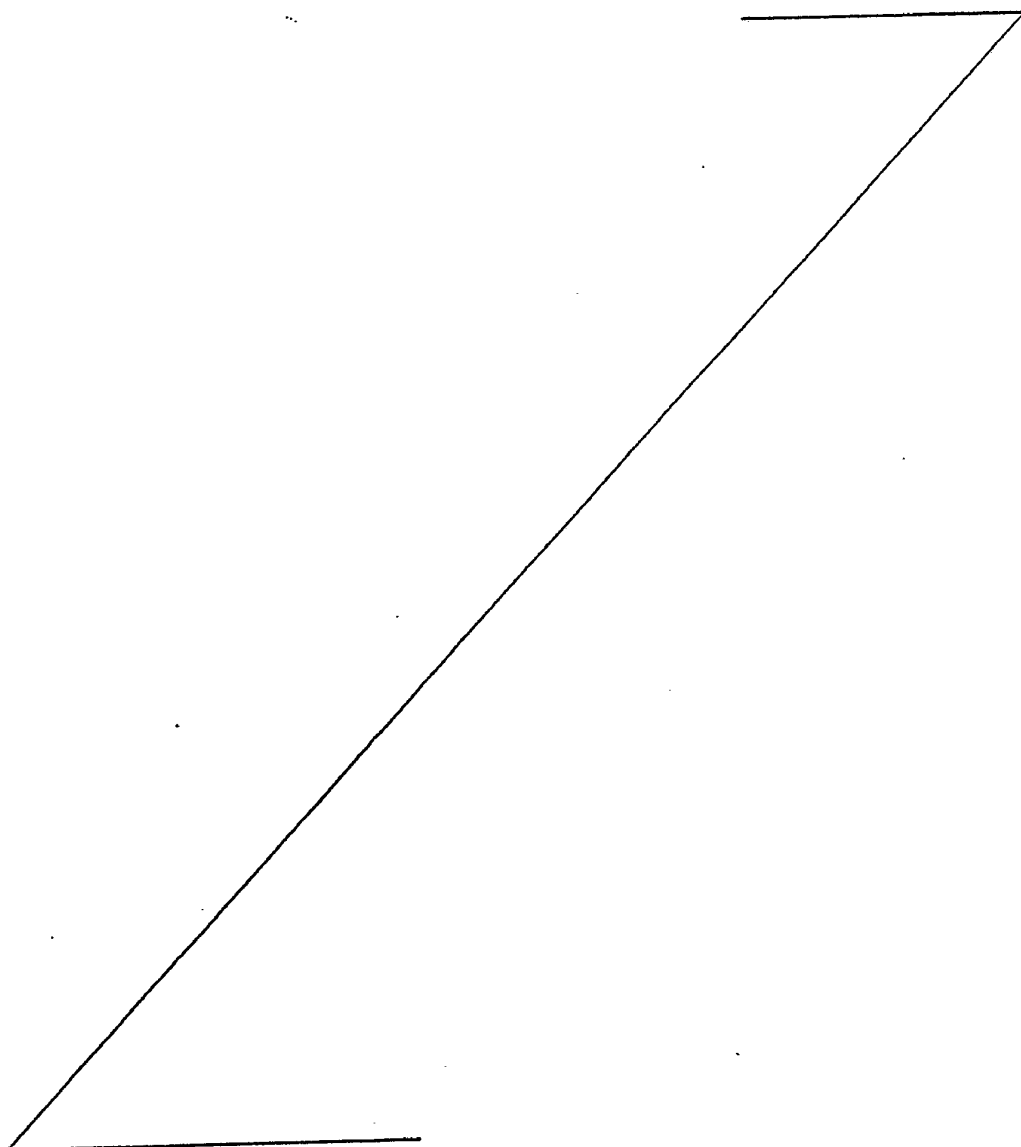
Tem. °C	Presión kg/cm ²	Hrs.hasta completar	% Producto	% sin Reaccion.	% conver- sión	% Rend.
58-60	3,51-2,39	1.33	88.9	4.6	-	-
50-65	3,51-2,39	0.97	85.5	6.2	81.3	89.7
50-83	3,51-2,37	2.0	87.8	7.2	82.3	92.1
55-56	3,51-2,39	2.0	80.3	4.9	83.1	90.2
55-59	3,51-2,39	2.0	80.8	4.9	83.1	90.0
56-61	3,51-1,96	18.8	90.6	0	89.5	89.5
58-62	3,51-2,24	1.8	89.3	3.6	85.3	90.3
51-64	3,51-2,24	2.3	71.7	16.9	61.5	82.9
50-68	3,51-2,39	0.9	78.8	11.5	72.3	86.5

Ejemplos 20 - 25

Los siguientes ejemplos ilustran el hecho de que el carbono sobre platino al 10% puede ser repetidamente reciclado como catalizador con ácido p-toluensulfónico como promotor ácido permaneciendo las conversaciones y rendimientos del producto excelentes. Los procedimientos generales empleados fueron los mismos que los usados en el Ejemplo 1 a partir de dietilcetona y 3,4-xilidina bajo las condiciones de reacción y resultados notados en la Tabla II.

5.

10.



T A B L A II

Alquilación Reductiva de 3,4-xilidina usando catalizador reciclado

Ejemplo	cetona (m) xilidina (m)	Mol % Acido	Catalizador(g) Xilidina (m)	Nº de re- ciclos	Temp. °C	Presión kg/cm ²	Hrs. hasta completar	% Producto	% sin reaccion.	% Conversión	% Rand.
20	2,2	2,0	3,0 (a)	0	63-71	3,51-2,24	0,3	87,6	3,6	88,8	94,3
21	2,2	2,0	3,0 (a)	1	61-69	3,51-2,24	0,3	92,6	1,3	91,8	94,0
22	2,2	2,0	3,0 (a)	2	60-68	3,51-2,24	0,4	93,4	0,3	93,4	93,9
23	2,2	2,0	3,0 (a)	3	61-66	3,51-2,24	0,5	94,4	0,0	94,3	94,3
24	2,2	2,0	3,0 (a)	4	59-62	3,51-2,39	2,5	98,0	0,1	99,9	100
25	2,2	2,0	3,0 (b)	5	59-62	3,51-2,31	0,9	96,0	0,0	98,7	98,7

T A B L A II

Alquilación Reductiva de 3,4-xilidina us

Ejemplo	cetona (m) xilidina (m)	Mol % Acido	Catalizador(g) Xilidina (m)	Nº de re- ciclos	Temp. °C
20	2,2	2,0	3,0 (a)	0	63-71
21	2,2	2,0	3,0 (a)	1	61-69
22	2,2	2,0	3,0 (a)	2	60-68
23	2,2	2,0	3,0 (a)	3	61-66
24	2,2	2,0	3,0 (a)	4	59-62
25	2,2	2,0	3,0 (b)	5	59-62

idina usando catalizador reciclado

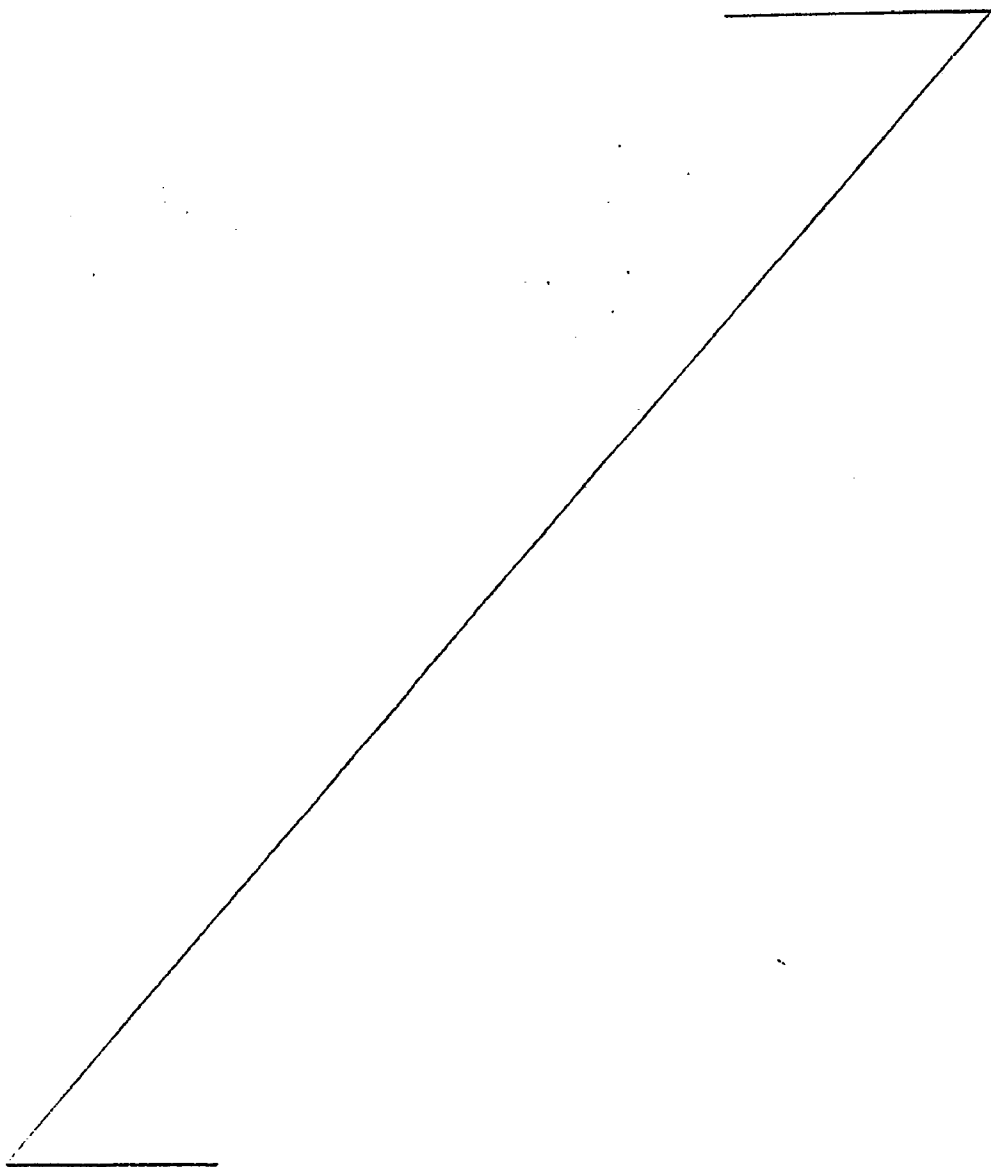
Temp. °C	Presión kg/cm ²	Hrs. hasta completar	% Producto	% sin reaccion.	% Conversión	% Rend.
63-71	3,51-2,24	0,3	87,6	3,6	88,8	94,3
61-69	3,51-2,24	0,3	92,6	1,3	91,8	94,0
60-68	3,51-2,24	0,4	93,4	0,3	93,4	93,9
61-66	3,51-2,24	0,5	94,4	0,0	94,3	94,3
59-62	3,51-2,39	2,5	98,0	0,1	99,9	100
59-62	3,51-2,31	0,9	96,0	0,0	98,7	98,7

Ejemplos 26 - 35

Los siguientes ejemplos ilustran la alquilación reductiva de 4-nitro-o-xileno con dietilcetona, empleando inicialmente 1,2 g de platino sobre carbono al 5% fresco y ácido β -naftalensulfónico reciclando luego el catalizador gastado con una pequeña cantidad de catalizador fresco. De esta manera, se mantienen las conversaciones y rendimientos excelentes después de reciclar el catalizador muchas veces. Estos resultados se muestran en la Tabla III.

5.

10.



T A B L A III

Alquilación Reductiva de 4-nitro-o-Ximino usando catalizador de Platino sobre carbón reciclado.

Ejemplo	Observaciones	Catalizador adicional (g)	Temperatura °C	Hor _s hasta Copleter	% Alcohol dest. DEK	Ensayo producto		% Conversión	% Rendimiento
						Xilidina	Xilidina		
26	Catalizador fresco	ninguno	29-70	1,23	17	87,5	2,0	91,0	94,0
27	1º reciclo	ninguno	28-67	0,90	< 2	85,5	7,4	84,3	98,2
28	2º reciclo	ninguno	26-70	0,97	5	96,9	0,14	98,8	98,9
29	3º reciclo	0,24 g	28-69	0,82	5	86,7	0,0	96,9	96,9
30	4º reciclo	0,12 g.	27-68	0,86	5	88,5	0,0	97,0	97,0
31	5º reciclo	0,12 g.	29-67	0,58	< 2	86,5	0,39	98,1	99,0
32	6º reciclo	0,12 g.	28-60	0,85	< 2	85,8	0,38	96,8	97,3
33	7º reciclo	0,12 g.	30-69	0,97	7	95,2	0,0	96,4	96,4
34	8º reciclo	0,12 g.	29-63	-	< 2	95,1	0,0	96,4	96,4
35	9º reciclo	0,12 g.	30-57	-	3	95,5	0,0	97,7	97,7

T A B L A III

Alquilación Reductiva de 4-nitro-o-xileno usar
Platino sobre carbón reciclado.

Ejemplo	Observaciones	Catalizador adicional(g)	Temperatura °C	Hor., hasta completar
26	Catalizador fresco	ninguno	29-70	1,23
27	1º reciclo	ninguno	28-67	0,90
28	2º reciclo	ninguno	26-70	0,97
29	3º reciclo	0,24 g	28-69	0,82
30	4º reciclo	0,12 g.	27-68	0,86
31	5º reciclo	0,12 g.	29-67	0,98
32	6º reciclo	0,12 g.	28-60	0,85
33	7º reciclo	0,12 g.	30-69	0,97
34	8º reciclo	0,12 g.	29-63	-
35	9º reciclo	0,12 g:	30-57	-

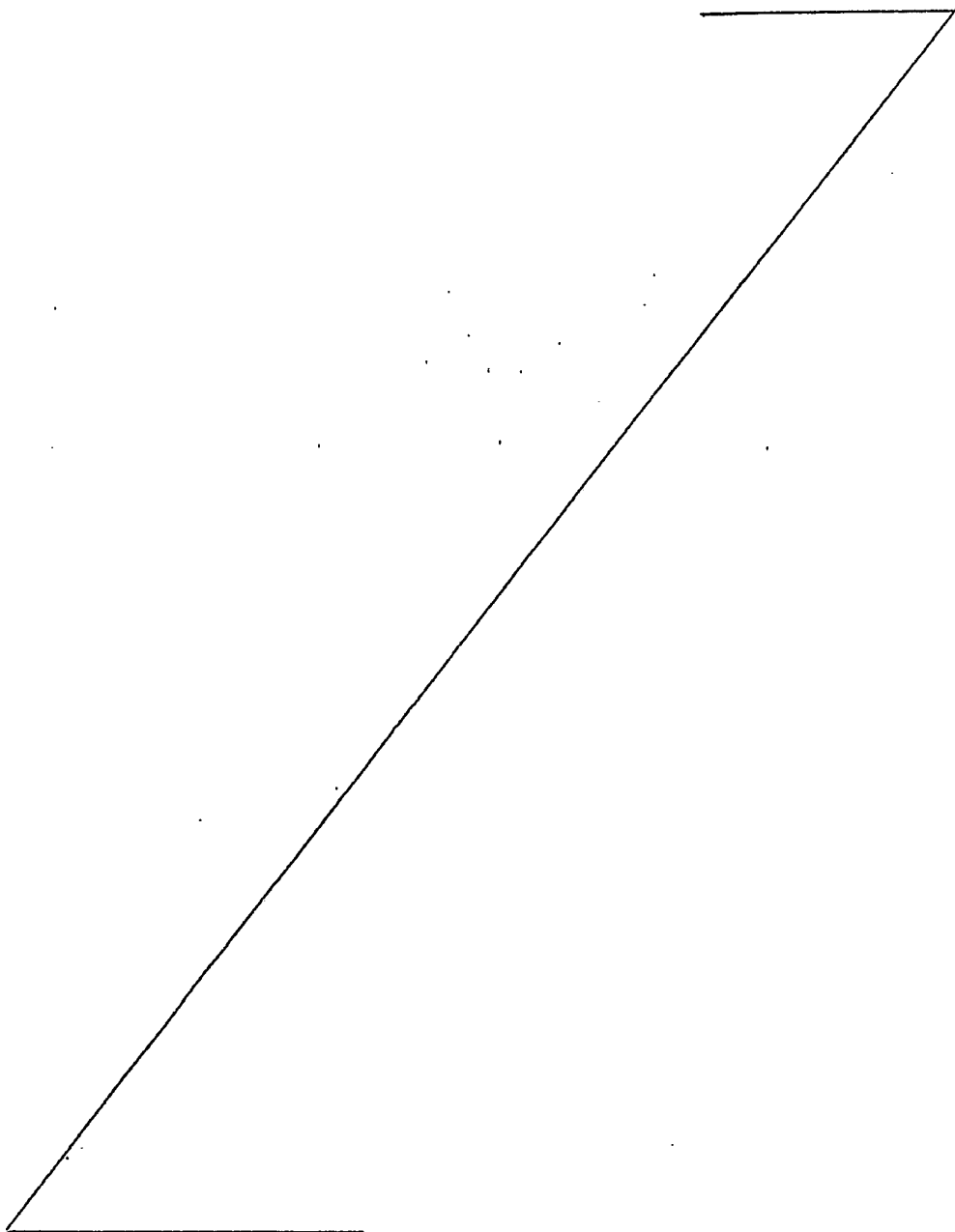
III

-0-xi no usando catalizador de

Hor ₃ hasta Cupletar	% Alcohol dest. DEK	Ensayo		% Conversión	% Rendimiento
		producto	Xilidina		
1,23	17	87,5	2,0	91,0	94,0
0,90	< 2	85,5	7,4	84,3	98,2
0,97	5	96,9	0,14	98,8	98,9
0,82	5	86,7	0,0	96,9	96,9
0,86	5	88,5	0,0	97,0	97,0
0,98	< 2	86,5	0,39	98,1	99,0
0,85	< 2	85,8	0,38	96,8	97,3
0,97	7	95,2	0,0	96,4	96,4
-	< 2	95,1	0,0	96,4	96,4
-	3	95,5	0,0	97,7	97,7

Ejemplos 36 - 40

Los siguientes ejemplos de la alquilación reductiva de 4-nitro-o-xileno con dietilcetona en presencia de ácido 2-naftalensulfónico y platino sobre carbono al 5% se llevaron a cabo a 70 - 80°C y 2,81-3,51 kg/cm² usando el procedimiento general del Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla IV.



T A B L A IV

Alquilación Reductiva nitro-o-xileno

Ejemplo	Condiciones de Reacción				Composición del producto				
	cetona (m) 4-nitro-o-xileno	Mol % Acido	Cataliza fresco	Catalizador gastado	Tiempo Hrs.	% Producto	% 3,4- xilidina	% conversión	% Rendimiento
36	1,6	2,0	1,2	0,0	-	88,8	1,7	90,0	92,7
37	1,2	2,0	1,2	0,0	1,50	88,2	4,2	89,0	95,9
38	1,2	3,0	1,2	0,0	3,00	90,0	1,0	98,1	99,8
39	3,0	2,0	0,1	2,5	0,63	96,5	0	96,3	96,3
40	1,2	3,0	0,0	2,8	3,00	69,7	19,5	65,5	94,5

T A B L A I V

Alquilación Reductiva nitro-o-xile

Ejemplo	Condiciones de Reacción			
	cetona (m) 4-nitro-o-xileno	Mol % Acido	Cataliza fresco	Catalizador gastado
36	1,6	2,0	1,2	0,0
37	1,2	2,0	1,2	0,0
38	1,2	3,0	1,2	0,0
39	3,0	2,0	0,1	2,5
40	1,2	3,0	0,0	2,8

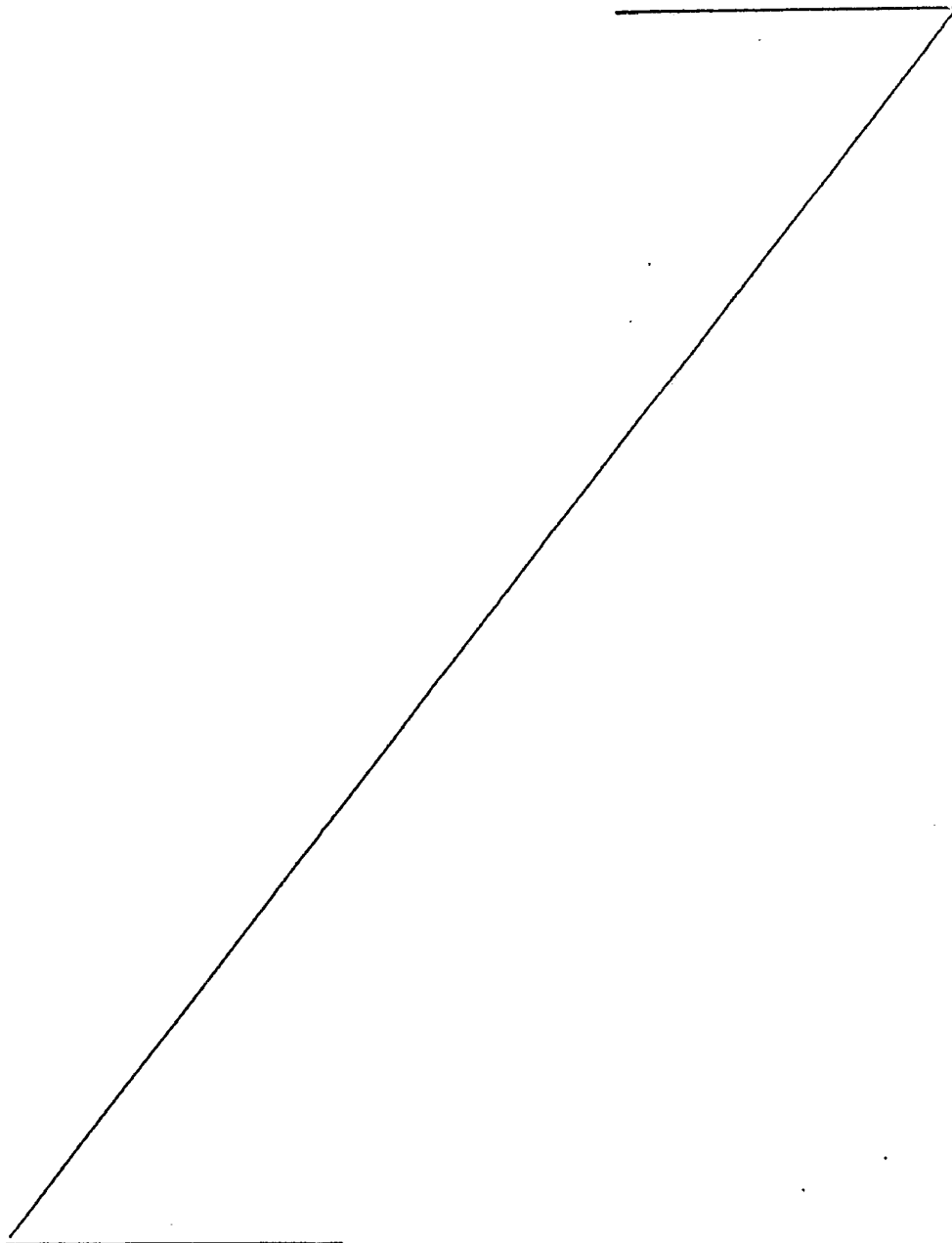
IV

va nitro-o-xileno

Condiciones		Composición del producto				
Concentración g/l	Catalizador gastado	Tiempo Hrs.	% Producto	% 3,4- xilidina	% conversión	% Rendimiento
1,2	0,0	-	88,8	1,7	90,0	92,7
1,2	0,0	1,50	88,2	4,2	89,0	95,9
1,2	0,0	3,00	90,0	1,0	98,1	99,8
0,1	2,5	0,63	96,5	0	96,3	96,3
0,0	2,8	3,00	69,7	19,5	65,5	94,5

Ejemplos 41 - 54

Los siguientes ejemplos de la alquilación reductiva de 4-nitro-o-xileno con dietilcetona en presencia de 0,78 g de platino sobre carbono al 5% y ácido 2-naftalensulfónico descritos en la Tabla V ilustran los efectos de temperatura, presión y concentración del promotor ácido en el porcentaje de la conversión.



T A B L A V

Alquilación Reductiva de 4-tro-o-xileno

Ejemplo	cetora (m) Nitro-o-xileno	Mol % Acido	Temp. °C	Presión- kg/cm ²	Tiempo Hrs.	% Producto	% 3,4- Xilidina	% Conversión	% Rendimiento
41	1,60	1	40	1,40	24	2,7	24,1	2,3	36,6
42	1,60	1	80	1,40	24	1,6	23,9	15,8	53,0
43	1,60	1	80	4,21	12,5	93,1	0	94,6	94,6
44	1,60	3	40	1,40	4,4	5,3	36,7	4,2	50,0
45	1,60	3	80	1,40	9,5	85,5	0	94,0	94,0
46	1,60	3	80	4,21	3,3	95,1	0	92,0	92,0
47	2,20	2	60	2,81	5,5	67,1	0	97,0	97,0
48	2,80	1	40	4,21	12,5	8,7	37,8	7,0	66,6
49	2,80	1	80	4,21	4,0	88,0	8,8	83,5	95,5
50	2,80	3	40	4,21	7,0	92,2	0	98,5	98,5
51	2,80	3	80	4,21	3,0	92,3	0,1	96,9	97,0
52	2,80	3	80	1,40	6,5	83,5	0	97,0	97,0
53	2,80	3	80	4,21	3,0	92,3	0,1	96,9	97,0
54	2,80	3	80	4,21	3,0	90,1	0	92,0	92,0

T A B L A V

Alquilación Reductiva de 4-tro-o-xi

Ejemplo	cetona (m) Nitro-o-xileno	Mol % Acido	Temp. °C	Presión- kg/cm ²	Tiempo Hrs.	P.
41	1,60	1	40	1,40	24	
42	1,60	1	80	1,40	24	
43	1,60	1	80	4,21	12,5	
44	1,60	3	40	1,40	4,4	
45	1,60	3	80	1,40	9,5	
46	1,60	3	80	4,21	3,3	
47	2,20	2	60	2,81	5,5	
48	2,80	1	40	4,21	12,5	
49	2,80	1	80	4,21	4,0	
50	2,80	3	40	4,21	7,0	
51	2,80	3	80	4,21	3,0	
52	2,80	3	80	1,40	6,5	
53	2,80	3	80	4,21	3,0	
54	2,80	3	80	4,21	3,0	

4-tro-o-xileno

Tiempo Hrs.	% Producto	% 3,4- Xilidina	% Conversión	% Rendimiento
24	2,7	24,1	2,3	36,6
24	1,6	23,9	15,8	53,0
12,5	93,1	0	94,6	94,6
4,4	5,3	36,7	4,2	50,0
9,5	85,5	0	94,0	94,0
3,3	95,1	0	92,0	92,0
5,5	67,1	0	97,0	97,0
12,5	8,7	37,8	7,0	66,6
4,0	88,0	8,8	83,5	95,5
7,0	92,2	0	98,5	98,5
3,0	92,3	0,1	96,9	97,0
8,5	83,5	0	97,0	97,0
3,0	92,3	0,1	96,9	97,0
3,0	90,1	0	92,0	92,0

Ejemplo 55

Preparación de N-3-fenil- α, α, α -trifluoro-p-toluidina

5. En un recipiente bajo presión se cargaron 8,05 g (0,05 mol) de α, α, α -trifluoro-p-toluidina, 6,9 g (0,08 mol) de dietil cetona, 0,3 g de platino sobre carbono al 5% y 0,23 g de ácido 2-naftalensulfónico. Se cerró el recipiente y se calentó la mezcla de reacción a desde 55° a 60° C; se introdujo gas hidrógeno a un nivel de presión de 3,16 a 3,51 kg/cm². Se dejó reaccionar la mezcla hasta que se
10. cesó la toma de hidrógeno. Se enfrió luego a temperatura ambiente y se abrió el recipiente. Se eliminó la mezcla del recipiente se filtró y la capa acuosa inferior se eliminó del filtrado. Se evaporó el filtrado bajo vacío para obtener 11,2 g del producto deseado como aceite 97% de teoría).
15. La identidad del producto se verificó usando espectroscopia de resonancia magnética de protones y por análisis elemental que mostró un contenido de nitrógeno de 5,92% que corresponde a un valor teórico de 6,06%.

Ejemplo 56

20. Preparación de N-(2-butil)-4-t-butilanilina

25. Se agregaron cantidades de 18,0 g de p-t-butil-nitrobenceno (0,1 mol), 13,6 g de metiletilcetona (0,22 mol), 0,6 g de platino sobre carbono al 5% y 0,46 g de monohidrato de ácido 2-naftalensulfónico a un reactor de presión de 500 ml y se cerró el reactor. Se sometió el reactor a presión con gas hidrógeno y se hidrogenó a 60°C - 75°C hasta que se consumió aproximadamente el 6% más de la cantidad
30. teórica de hidrógeno. Se enfrió luego el sistema a temperatura ambiente, se aireó, y los contenidos se eliminaron del mismo y se filtraron. La capa inferior del filtrado se

5. descartó y la capa superior se concentró en vacío para obtener 20,7 g del producto deseado como material crudo (un rendimiento de aproximadamente 100% en teoría). El producto se identificó por su espectro de absorción infrarroja que fué idéntico al de una muestra analíticamente pura de N-(2-butyl)-4-t-butylanilina.

Ejemplo 57

Preparación de N-(2-butyl)-3-cloro-p-toluidina

10. Se cargaron cantidades de 28,3 g de 3-cloro-p-toluidina (0,2 mol), 23,0 g de metiletilcetona (0,32 mol), 1,2 g de platino sobre carbono al 5%, y 0,9 g de 2-naftalensulfónico ácido a un reactor de presión de 500 ml y se cerró el reactor. Se sometió a presión el reactor con gas hidrógeno a una presión de aproximadamente 3,58 kg/cm² y se elevó a la temperatura desde 40 a 65°C y se mantuvo hasta que
15. la baja de presión indicó que la cantidad teórica de hidrógeno había sido consumida. El sistema se enfrió luego a temperatura ambiente, se aireó y se eliminaron del mismo los contenidos. La capa acuosa inferior se descartó y la
20. capa superior se concentró en vacío para obtener el producto deseado como material crudo en un rendimiento del 100,1%. La comparación del material crudo por espectroscopia infrarroja y de resonancia magnético nuclear a la N-(2-butyl)-3-cloro-p-toluidina pura verificó su estructura y demostró
25. que estaba contaminada con menos de 5% de metiletilcetona y una pequeña cantidad de ácido 2-naftalensulfónico.

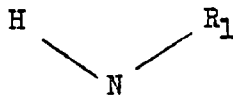
30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-

ren su principio fundamental.

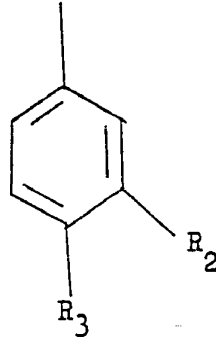
REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de aminas aromáticas N-alquiladas, de fórmula:

5.



10.

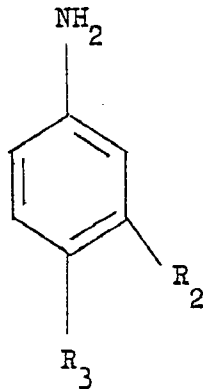


donde R_1 es cicloalquilo C_3-C_6 , alquilo secundario C_3-C_8 opcionalmente monosustituidos con un halógeno o un grupo alco-

15.

xi C_1-C_4 ; R_2 representa hidrógeno, halógeno, alcoxi C_1-C_4 , alquilo C_1-C_4 , y alquilo C_1-C_4 monosustituido donde el sustituyente es halógeno o alcoxi C_1-C_4 ; y donde R_3 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_4 alcoxi C_1-C_4 , trifluormetilo, metilsulfonilo o halógeno, caracterizado porque comprende hacer reaccionar una amina aromática de fórmula:

20.



25.

30.

donde R_2 y R_3 son como se han definido antes, con hidrógeno,

un catalizador de metal noble y una acetona, y un promotor ácido que tiene un valor pKa entre 0,3 y 2,0, siendo este preferentemente un ácido sulfónico aromático.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido es ácido 2-naftalensulfónico.

3.- Procedimiento para la preparación de aminas aromáticas N-alquiladas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 31 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 JUN. 1977

AMERICAN CYANAMID COMPANY.-

ALFONSO ESCOBAR Y POMBO

