



10	ES	11	NUMERO	10	A 1
		21	<b>456576</b>		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			2 MAR 1977		

**PATENTE DE INVENCION**

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31) NUMERO				
	P 26 09 530.7		8.3.76		República Federal Alemana.

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

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE HIDRAZOBENCENO.

71	SOLICITANTE (ES)
	BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72	INVENTOR (ES)
	Dr. Günter Stephan, Dr. Karl Heinz Schünderhütte.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ-ACEBO.

El objeto de la invención es un procedimiento mejorado para la obtención de hidrazobenceno y de sus derivados de los correspondientes azoxibencenos, azobenceno o mezclas de azo- y azoxibencenos por reducción con hidrógeno o hidrazina en presencia de níquel Raney.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de compuestos de 4,4'-diaminodifenilo por reducción de azoxibencenos, azobencenos o mezclas de azo- y azoxibencenos con hidrógeno o hidrazina en presencia de níquel Raney y a continuación transposición de los hidrazobencenos así obtenidos, sin aislamiento intermedio.

Los compuestos de diaminodifenilo tienen una posición destacada como componente tetrazóico para la preparación de colorantes dis- y poliazóicos hidrosolubles y de difícil solubilidad en agua.

La preparación de estos compuestos comienza siempre en el nitrobenceno o en los nitrobencenos sustituidos, que se hacen reaccionar con los más distintos agentes reductores, en caso dado bajo aislamiento de etapas intermedias, tal como azoxibencenos, a los correspondientes hidrazobenzoles, que, a su vez, se transponen bajo la acción de un ácido mineral acuoso, dando los componentes tetrazóicos deseados.

Para este procedimiento de reducción ya se han efectuado muchas proposiciones; un resumen comparativo se

encuentra en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie. tomo X/2. Los procedimientos de reducción conocidos se pueden subdividir en cuatro grupos:

- 5 1. Reducción con metales, por ejemplo, el procedimiento ampliamente ejercido hoy en escala industrial con zinc en presencia de alcali,
2. el procedimiento de reducción electroquímico,
3. la reducción con agentes de reducción no metálicos, tales como formaldehído y
- 10 4. hidrogenación catalítica.

Los procedimientos de reducción se pueden realizar en una sola etapa, como también en dos etapas, por ejemplo, bajo aislamiento de los compuestos azoxi que se forman intermediariamente o de las mezclas de los compuestos azoxi y azóico que se forman intermediariamente, pudiéndose emplear en ambas etapas de reducción los mismos agentes de reducción o también distintos.

Los procedimientos, que trabajan con metales, además del zinc, también se han propuesto hierro, aleaciones de hierro-aluminio y amalgama de sodio, exigen grandes gastos de inversión en la elaboración de los agentes reductores.

Los procedimientos de reducción electroquímicos son muy costosos en sus aparatos y exigen mucha energía.

Los procedimientos de reducción, que emplean metanol, sulfuro sódico o formaldehído como agente reductor

suministran cantidades estequiométricas de productos secundarios, que no siempre son deseables o, tal como es el caso con el sulfuro sódico, por razones higiénicas del trabajo se evitan en las fábricas.

5            Todos estos procedimientos tienen en común que el hidrazobenceno se ha de aislar antes de que se transponga con ácido mineral al derivado diaminodifenílico.

10           Para eliminar las dificultades o desventajas de los procedimientos anteriormente mencionados, también se ha propuesto (Houben-Weyl, tomo X/2, páginas 721 hasta 724) reducir los compuestos azóicos y azoxi catalíticamente a compuestos hidrazo, empleándose como catalizadores paladio/carbonato cálcico, paladio/carbón, rutenio/carbón y óxido de platino(IV). Como fuente de hidrógeno se puede emplear  
15 aquí además de hidrógeno molecular, también hidrato de hidrazina. Las reducciones transcurren, por lo general, bajo condiciones benignas. Sin embargo, sigue siendo grande el peligro de que se presente sobrerreducción a las anilinas correspondientes, véase, por ejemplo, Methodicum Chemicum,  
20 tomo VI, 6. Aromatische Hydrazoverbindungen, página 161, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1974.

          Por razones económicas se dará, sin embargo, preferencia al níquel Raney. La reducción con níquel Raney ya ha sido propuesta (J. Am. Chem. Soc. 78, 5445 (1956), J. Am.  
25 Chem. Soc. 79, 5492 (1957) y patente US 1 589 936), pero

no transcurre, sin embargo, bajo condiciones benignas como con los costosos catalizadores ya mencionados. Así se indica en la patente US 1 589 936, que se ha de reducir a 100°C. Es necesario mantener exactamente esta temperatura, ya que  
5 a 126°C ya no se obtiene el compuesto hidrazo deseado, sino casi cuantitativamente la correspondiente anilina y a 80°C tampoco después de un período de reacción largo se produce hidrazobenceno, sino principalmente producto de partida. Resultados aún perres se describen en J. Am. Chem. Soc.  
10 56, 1411 hasta 1412 (1934). Allí se reduce en presencia de un catalizador de níquel a 99°C el azobenceno con buen rendimiento a anilina. Si la reducción se para después del consumo de 1 mol de hidrógeno por mol de azobenceno, se halla una mezcla de hidrazobenceno, anilina y azobenceno invariable.  
15 do. Si se baja la temperatura a 55°C, se ralentiza grandemente la recepción de hidrógeno y toma preferencia la formación de anilina sobre el hidrazobenceno.

La reducción de nitrobenceno a hidrazobenceno con hidrógeno en presencia de un catalizador de níquel en alcali acuoso se describe en la patente US 2 194 938. Como producto se obtiene una mezcla de hidrazobenceno, azobenceno y anilina, que se sigue reduciendo con hidrógeno. La reacción transcurre tan malamente que después de la transposición de hidrazobenceno en benzidina aún se ha de reducir ulterior  
20 mente el azobenceno aún existente con hierro/ácido clorhídri  
25

co, que a continuación se ha de transponer.

Debido al procedimiento tan complicado no es posible aprovechar industrialmente este procedimiento.

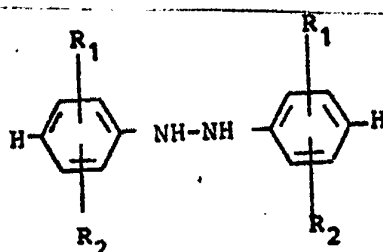
Sustituyendo el hidrógeno como agente reductor  
5 por hidrato de hidrazina se han de emplear altas concentra-  
ciones de este agente reductor para obtener los compuestos  
hidrazónicos. La realización de la reducción con hidrazina  
anhídrico, tal y como se propone en J. Am. Chem. Soc. 78,  
5446 (1956) es prohibitivo en una instalación industrial  
10 grande, y esto ya sólo por razones de seguridad, ya que la  
hidrazina anhídrico es extraordinariamente explosiva.

Con el procedimiento de la presente invención se  
logra ahora sorprendentemente realizar la reducción de azoxi-  
bencenos, azobencenos y mezclas de azoxibencenos y azobence-  
15 nos bajo condiciones benignas y sin un gran exceso en agen-  
te reductor en presencia de níquel Raney. El procedimiento  
para la obtención de hidrazobencenos a partir de azoxiben-  
cenos, azobencenos y mezclas de azoxibencenos y azobencenos  
por reducción catalítica con hidrógeno o hidrato de hidrazi-  
20 na en presencia de níquel Raney, se caracteriza porque se  
realizan en alcoholes inferiores acuosos o no acuosos, donde  
la cantidad de agua no sobrepasa un 50 % en peso, preferen-  
temente un 30 % en peso de la cantidad de disolvente total,  
en presencia de compuestos alcalinos y alcalinotérreos, de  
25 amoníaco o de bases orgánicas de efecto alcalino.

En forma totalmente inesperada transcurre la reducción deseada bajo estas condiciones a temperaturas entre 20 y 100°C, preferentemente entre 60 y 80°C en forma llana y rápida con altos rendimientos.

5 Alcoholes inferiores adecuados son, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol y glicolmonometiléter.

El procedimiento es especialmente adecuado para la preparación de hidrazobencenos de la fórmula siguiente:



10 donde  $R_1$  y  $R_2$  significan hidrógeno, amino,  $C_1$ - $C_4$ -alquilo,  $C_1$ - $C_4$ -alcoxi, en caso dado sustituido por carboxi, carboxi, sulfo o halógeno, preferentemente hidrógeno, metilo, metoxi o cloro.

15 Especialmente la preparación de los hidrazobencenos de esta manera no era de esperar según la literatura, ya que en las hidrogenaciones catalíticas en medio alcalino según F. Zymalkowski, Katalytische Hydrierungen im organisch-chemischen Labor, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1965), páginas 161 hasta 170 hay que contar con deshalogenizacio-

nes. Este temor está apoyado por J. Am. Che. Soc. 62,  
1687 hasta 1693 (1940) donde se indica que los átomos de  
cloro se mantienen durante la reducción de compuestos azóxi-  
cos en un disolvente neutro, pero que, sin embargo, en pre-  
5       sencia de alcali se presenta una deshalogenización.

Preferentemente se realiza el procedimiento de la  
presente invención con hidrógeno.

Compuestos alcalino y alcalinotérreo de efecto  
alcalino adecuados son, por ejemplo, los hidróxidos y carbo-  
natos alcalinos y alcalinotérreos, tales como hidróxido só-  
10       dico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de  
bario, carbonato sódico y carbonato potásico. Como bases  
orgánicas entran en consideración, por ejemplo, mono-, di-  
y trialquilaminas, así como los correspondientes compuestos  
15       amónicos, piperidina, morfolina, quinolina, piridina, diaza-  
bicyclooctano y 1,5-diazabicyclo [4.3.0]-non-5-eno.  
Compuestos de efecto alcalino preferentes son los hidróxi-  
dos alcalinos y alcalinotérreos, especialmente el hidróxido  
de sodio, de potasio y de bario. La cantidad de alcali puede  
20       variar entre amplios límites y no es crítica para el proce-  
dimiento de la presente invención. El alcali una vez emplea-  
do no es prácticamente consumido por la reacción.

Por mol de compuesto azoxi a reducir se precisan  
teóricamente dos moles de hidrógeno y 1 mol de hidrato de  
25       hidrazina, por mol de compuesto azóxico a reducir 1 mol de

hidrógeno o medio mol de hidrato de hidrazina. En la práctica, se puede emplear el hidrógeno hasta en un exceso de un 10 % sin que se presente una sobre-reducción digna de mención. Una sobre-reducción con hidrato de hidrato ~~vapores~~ se presenta en excesos mayores, pero por razones económicas es totalmente suficiente un exceso de un 20 % para compensar las pérdidas de hidrato de hidrazina por reacciones secundarias.

La cantidad de níquel Raney puede oscilar entre amplios límites, por lo general son suficientes 0,1 hasta 5 g por mol de compuesto azóico o bien azoxi a reducir. Con cantidades mayores existe el peligro de una sobre-reducción. El catalizador se prepara según procedimientos usuales, tal y como se encuentran en la literatura correspondiente.

Los azoxibencenos, azobencenos o mezclas de azoxibencenos y azobencenos necesarios como productos de partida se pueden obtener según procedimientos de reducción conocidos a partir de nitrobencenos. Los productos de partida empleados para el procedimiento de la presente invención se prepararon preferentemente por reducción con formaldehído en NaOH acuoso según la publicación alemana DAS 1 029 005.

Un ulterior objeto de la invención es la preparación de los derivados de 4,4'-diaminodifenilo por reducción de azoxibencenos, azobencenos o mezclas de azoxibencenos y

azobencenos según el procedimiento de la presente invención y transposición por actuación de ácidos minerales sin aislamiento de los compuestos hidrazo formados intermedariamente. Como ácidos minerales entran en consideración los ácidos empleados usualmente para la así llamada transposición de benzidina, por ejemplo, el ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

#### Ejemplo 1

53,4 g de 2,2'-dicloroazoxibenceno se agitan en 60 cc de metanol. Se agregan 0,6 g de hidróxido sódico así como 11,8 cc de hidrato de hidrazina y se calienta a 65°C. Después de agregar níquel Raney (2-3 porciones, en total unos 0,05 g) se inicia un fuerte desarrollo de nitrógeno. Después de 30 minutos ha terminado la reducción. Se enfría a 10°C, se diluye con agua, el 2,2'-diclorohidrazobenceno cristalizado se separa por succión y se lava neutro con agua. Después de la transposición a 3,3'-diclorobenzidina y tetrazotación con ácido nitroso se obtiene un rendimiento del 86 % de la teoría.

Sin la adición de hidróxido sódico se obtienen sólo un 36 % de la teoría de 2,2'-diclorohidrazobenceno.

#### Ejemplo 2

53,4 g de 2,2'-dicloroazoxibenceno y 1,2 g de

hidróxido sódico se calientan en 140 cc de metanol junto con 11,3 cc de hidrato de hidrazina a 65°C. Después de agregar 0,05 g de níquel Raney se presenta un fuerte desarrollo de nitrógeno y la temperatura sube a 76°C. La reducción ha terminado después de 1 hora. En la solución clara no se puede demostrar cromatográficamente ningún 2,2'-dicloroazoxibenceno.

Si la reacción se realiza sin hidróxido sódico, se presenta sólo un desarrollo de nitrógeno moderado y aún después de 6 horas de reacción se aprecian en la mezcla de reacción aproximadamente un 20 % de 2,2'-dicloroazoxibenceno.

#### Ejemplo 3

Reduciendo 53,4 g de 3,3'-dicloroazoxibenceno según la forma descrita en el ejemplo 1, se obtiene, después de un período de reacción de 30 minutos un 93 % de la teoría de 3,3'-diclorohidrazobenceno.

Trabajando, sin embargo, sin la adición de hidróxido sódico, asciende el rendimiento en 3,3'-diclorohidrazobenceno sólo a un 53 % de la teoría.

#### Ejemplo 4

53,4 g de 2,2'-dicloroazoxibenceno en 160 cc de metanol se mezclan con 11 cc de agua, 1,5 g de hidróxido

sódico y 0,25 g de níquel Raney. Se hidrogena a 65°C y una presión de hidrógeno de 10 bar. Después de un período de reacción de aproximadamente 1 hora se mantiene la presión constante. Se enfría a 10°C, se diluye con 100 cc de agua y el producto se aísla por filtración. El rendimiento en 2,2'-diclorohidrazobenceno asciende a un 88 % de la teoría.

Sin hidróxido sódico prácticamente no se presenta ninguna recepción de hidrógeno.

#### Ejemplo 5

10 La suspensión de 53,4 g de 3,3'-dicloroazobenceno en 60 cc de metanol y 15 cc de agua se mezcla con 1,2 g de hidróxido sódico y 0,25 g de níquel Raney y se hidrogena a una presión de hidrógeno de 10 bar. Después de 90 minutos se enfría a 10°C y se aísla por filtración. Se obtiene 15 el 3,3'-diclorohidrazobenceno en un rendimiento del 89 % de la teoría.

Trabajando bajo las mismas condiciones, pero sin hidróxido sódico, asciende la recepción de hidrógeno como máximo a un 17 % de la teoría.

#### 20 Ejemplo 6

La reducción de 45,2 g de 2,2'-dimetilazobenceno según las instrucciones dadas en el ejemplo 1 suministra el 2,2'-dimetilhidrazobenceno en un rendimiento del 70 %

de la teoría.

Sin hidróxido sódico se obtienen, por lo demás bajo las mismas condiciones, sólo un 20 % de la teoría.

Ejemplo 7

5                    53,4 g de 2,2'-dicloroazoxibenceno se mezclan en  
60 cc de metanol con 0,6 g de hidróxido sódico y 11,8 cc  
de hidrato de hidrazina. Se calienta a 65°C y, en total,  
se agregan 0,05 g de níquel Raney. Terminada la reacción se  
mezcla con 16 cc de agua y se enfría a temperatura ambiente.  
10                    En el transcurso de 45 minutos se gotean 29,3 cc de ácido  
sulfúrico (60°Bè), de manera que hacia finales del tiempo  
de goteo se alcance una temperatura de 50°C. Se agita enton  
ces a esta temperatura hasta que todo se haya transpuesto  
y después se calienta hasta hervir. Se enfría a 10°C, se  
15                    aísla y el residuo se lava con ácido sulfúrico muy diluído  
hasta que esté libre de productos secundarios diazotables.  
Se obtiene así el 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilsulfato  
puro en un rendimiento del 80 % de la teoría.

Ejemplo 8

20                    53,4 g de 3,3'-dicloroazoxibenceno se reducen co-  
mo descrito en el ejemplo 7. Después se enfría a 40°C y en  
el transcurso de 45 minutos se vierten 37,2 cc de ácido  
sulfúrico (60°Bè) a una temperatura de 40-45°. Se sigue agi

tando a esta temperatura hasta terminar la transposición. Mientras tanto, se agregan, poco a poco, en total 40 cc de agua. Terminada la transposición se agregan otros 35 cc de agua y se calienta hasta hervir. Después de enfriar a 20°C se aísla por filtración y se lava con agua ácido sulfúrica. El rendimiento en 2,2'-dicloro-4,4'-diaminodifenilsulfato asciende a un 90 % de la teoría.

Ejemplo 9

267 g de 2,2'-dicloroazoxibenceno se hidrogenan en 350 cc de metanol, 100 cc de lejía sódica al 40 % en volumen y 80 cc de agua en presencia de 1,2 g de níquel Raney a 65°C y una presión de hidrógeno de 10 bar. Después de una recepción de hidrógeno de aproximadamente un 105 % de la teoría ha terminado la reducción. Se enfría a 30°C y se vierten 193 cc de ácido sulfúrico (60°Bé), de manera que hacia finales se alcance una temperatura de 45-50°C. Se sigue agitando a 50°C hasta terminar la transposición, se agrega entonces agua hasta un volumen total de 1 litro y se calienta hasta hervir. Después de enfriar a 20°C se separa por succión y el residuo de filtración se lava en 3 porciones con un total de 600 cc de agua, que aún contienen 5 cc de ácido sulfúrico (60°Bé). Se obtiene el 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilsulfato puro en un rendimiento del 72,5 % de la teoría.

Ejemplo 10

En una mezcla de 270 cc de metanol, 90 g de hidróxi  
do sódico y 2 g de 2,3-dicloronaftoquinona-1,4 se gotean ba-  
jo agitación a 55-60°C 153 g de o-nitroanisol. Terminada  
5 la reacción exotérmica al 2,2'-dimetoxiazoxibenceno se agi-  
ta aún durante 4 horas a 55-60°C, después se enfría a 50°C  
y se mezcla con 30 g de hidrato de hidrazina. En varias  
porciones se agregan en total 0,3 g de níquel Raney, de ma-  
nera que se mantenga una temperatura de 45-50°C. Terminada  
10 la reacción, se enfría a 20°C, se aísla por filtración y se  
lava neutro con agua. El rendimiento en 2,2'-dimetoxihidra-  
zobenceno asciende a un 95 % de la teoría.

Ejemplo 11

Empleando en el ejemplo 10 en lugar de hidrato  
15 de hidrazina hidrógeno con una presión de 10 bar en presen-  
cia de 0,6 g de níquel Raney, se obtiene, por lo demás tra-  
bajando en igual forma, el 2,2'-dimetoxihidrazobenceno en  
un rendimiento del 95 % de la teoría.

Ejemplo 12

20 45,12 g de 2,2'-dimetilazoxibenceno se reducen co-  
mo descrito en el ejemplo 6. Se enfría a temperatura ambien-  
te y lentamente se gotean 37 cc de ácido sulfúrico (60°Bè).  
Después se agita hasta terminar la transposición. Se separa

entonces por succión y se lava con 100 cc de ácido sulfúrico al 1 %. El rendimiento en 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilsulfato asciende a un 70 % de la teoría.

5        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.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de hidrazo-  
benceno a partir de azoxibencenos, azobencenos y mezclas de  
azoxibencenos y azobencenos por reducción catalítica con  
5 hidrógeno o hidrato de hidrazina en presencia de níquel  
Raney, caracterizado porque la reducción se realiza en al-  
coholes inferiores acuosos o no acuosos, no sobrepasando la  
cantidad en agua un 50 % en peso de la cantidad de disolven-  
te total, en presencia de compuestos alcalinos o alcalino-  
10 térreos de efecto alcalino, de amoníaco o bases orgánicas.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque la reducción se efectúa en presencia de  
hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos.

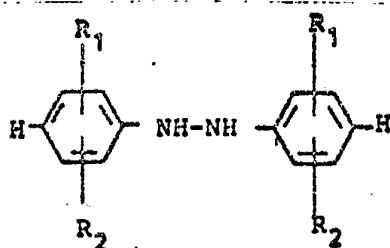
3.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
15 racterizado porque la reducción se efectúa en presencia de  
hidróxido sódico, hidróxido potásico o hidróxido de bario.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque la reducción se efectúa a temperaturas  
entre 20 y 100°C.

20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque la reducción se efectúa a temperaturas  
entre 60 y 80°C.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque como agente de reducción se emplea hi-  
25 drógeno.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se preparan hidrazobencenos de fórmula



donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> significan hidrógeno, amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcoxi,  
5 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo en caso dado sustituido por carboxi, carboxi,  
sulfo o halógeno, de los correspondientes azoxibencenos,  
azobencenos o mezclas de azoxibencenos y azobencenos.

8.- Procedimiento según la reivindicación 6, ca-  
racterizado porque se preparan hidrazobencenos, donde R<sub>1</sub>  
10 y R<sub>2</sub> significan hidrógeno, metilo, metoxi o cloro.

9.- Procedimiento según la reivindicación 6, ca-  
racterizado porque se preparan hidrazobencenos, donde R<sub>1</sub>  
significa hidrógeno o cloro y R<sub>2</sub> significa cloro.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
15 racterizado porque los hidrazobencenos obtenidos se trans-  
ponen por actuación de ácidos minerales sin aislar los com-  
puestos hidrazo formados intermediariamente.

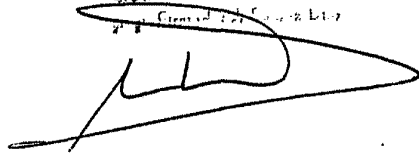
11.- Procedimiento para la obtención de hidrazo  
benceno, tal y como queda sustancialmente descrito en la  
20 presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 MAR. 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

STRECK, ABELE Y PONS  
C/Gran Vía, 21 - 28013 Madrid

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name of the firm.