



CAS R-2439  
**PATENTE DE INVENCION**

400007

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			10 FEB. 1978		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
77/04638	11-2-77	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	Cote	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPUESTOS AMINO-AZO-AROMATICOS"		
71 SOLICITANTE (S)		
RHONE-POULENC INDUSTRIES.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
22, Avenue Montaigne, 75 PARIS 8ème (Francia)		
72 INVENTOR (ES)		
Serge RATFON y Bernard BOTANNET.		
73 TITULAR (ES)		
RHONE-POULENC INDUSTRIES.		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.		

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos aminoazoaromáticos, mediante diazotación de una amina aromática con vapores nitrosos, copulación de la sal de diazonio con una amina aromática y reordenación del compuesto diazoaminoaromático intermedio formado. El procedimiento de la invención se refiere, más concretamente, a la preparación de p-aminoazobenceno a partir de anilina.

En la literatura se describen procedimientos para la preparación de compuestos aminoazoaromáticos, partiendo de una amina aromática. Se han realizado estos procedimientos en una o varias etapas. Así, según Fierz-David (Grundlegende operationen der Farbenchemie 8ª edición 1952, páginas 265-6), se consigue p-aminoazobenceno en tres etapas a partir de anilina, diazotando primeramente la anilina a baja temperatura, copulando seguidamente la sal de diazonio con anilina y separando el diazoaminobenceno (o triaceno) en estado sólido, después de precipitar, finalmente en una última etapa, se reordena el triaceno que se convierte en p-aminoazobenceno, disolviendo el triaceno en anilina y añadiendo clorhidrato de anilina.

Por consiguiente, se ha procurado conseguir los compuestos aminoazoaromáticos, reduciendo el número de etapas y realizando el procedimiento en unas condiciones determinadas para que la sal de diazonio y/o el triaceno se transformen directamente dentro del mismo medio, a medida que se obtengan. De esta forma se ha recomenda-

- do, de conformidad con la patente de la Alemania Oriental nº 77 985, realizar simultáneamente las tres etapas inyectando ácido clorhídrico en una mezcla de anilina, agua y nitrito sódico, sometida a una temperatura superior a los 50°C, y generalmente, cercana a los 100°C. En este procedimiento se alcanza una temperatura elevada en presencia de cantidades relativamente grandes de agua, pero presenta cierto número de inconvenientes, entre ellos concretamente, un rendimiento bajo de p-aminoazobenceno por producirse una cantidad relativamente grande de o-aminoazobenceno.
- 5.
- 10.

- También se ha logrado obtener en una sola etapa clorhidrato de aminoazobenceno, a partir de anilina y utilizando un alcohol que posea a lo sumo tres átomos de carbono, en unas condiciones muy precisas de concentración. Se describe esta técnica en la patente americana 2 538 431. No obstante, la presencia de un alcohol favorece las reacciones secundarias y aumenta la complejidad del procedimiento. Asimismo se debe asegurar un control permanente de la reacción, a fin de evitar la formación y acumulación de nitrito de alcohol, en el medio, siendo conocido este último por su inestabilidad.
- 15.
- 20.

- En la patente francesa 1 192 374 de GOODRICH se describe un procedimiento para la preparación del compuesto aminoazoaromático en dos etapas y esencialmente, p-aminoazobenceno, mediante la adición de nitrito entre 0° y 50°C en un medio reaccional constituido por anilina, clorhidrato de anilina y agua, encontrándose en unas proporciones en las que existen, para cada mol de
- 25.

- nitrito empleado, 2,5 a 12 moles de anilina y 1,03 a 2,5 equivalentes moleculares ácidos. En una segunda etapa, realizada entre 40 y 75°C, el diazoaminobenceno se reordena en aminoazobenceno, realizándose la reordenación
5. preferentemente en presencia de un ácido de Lewis el cual acelera el proceso de reordenación. Este procedimiento que exige dos etapas realizadas a temperaturas diferentes, permite obtener p-aminoazobenceno con un rendimiento aproximado del 90%, durando la reacción generalmente
10. una o varias horas. El empleo de cloruro de aluminio da lugar, en este procedimiento, a complicaciones técnicas importantes y el coeficiente de transformación del triaceno no es cuantitativo; al final de la reacción se obtiene aminoazobenceno que contiene algo de triaceno,
15. lo cual constituye, por una parte, una pérdida de rendimiento, y por otra, un inconveniente no desdeñable para la purificación del p-aminoazobenceno.

- Según otras técnicas, se ha propuesto preparar previamente la sal de diazonio o el triaceno y transformar
20. estos últimos en compuesto aminoazoaromático en una sola etapa. Así, K.H. MEYER [Berichte 54 2 265-2 272 (1921)], ha descrito la posibilidad de obtener p-aminoazobenceno partiendo del halogenuro de bencen-diazonio y clorhidrato de anilina, adicionando ácido acético y
25. una solución acuosa concentrada de formiato sódico, siendo no obstante los rendimientos escasos.

También se ha demostrado que se podía obtener directamente p-aminoazobenceno, partiendo del cloruro de bencen-diazonio y anilina, cuando se hacía reaccionar

clorhidrato de anilina con cloruro de diazonio en un medio acuoso que contenía ácido clorhídrico libre. Pero se trataba de una reacción muy lenta, llevada a cabo en un medio homogéneo y con un rendimiento muy bajo

5. [H.V. KIDD - Journal of organic Chemistry 2 198-207 (1937)].

Se ha propuesto finalmente, según GOLDSMITH [Zeitschrift für physikalische Chemie 110 251-265 (1924)] transformar el triaceno en p-aminoazobenceno en un medio constituido esencialmente por anilina y que contiene pequeñas cantidades de clorhidrato de anilina y, eventualmente, pequeñas cantidades de agua. Se ha demostrado que la presencia del agua disminuye la velocidad de la reacción de reordenación.

15. Se observa, a la vista de la literatura química, que la reacción de reordenación parece ser la más lenta e incompleta, considerando el conjunto de las reacciones de diazotación, copulando y reordenación. Se ha intentado activar esta reacción de reordenación por
20. medio de la adición de catalizadores (técnica de la patente francesa 1 192 374). o bien efectuando la reacción en presencia de cantidades muy determinadas de un alcohol alifático que tenga cuando más tres átomos de carbono (procedimiento descrito en la patente americana 2 538 431).
25. No obstante, estas técnicas no han permitido transformar de un modo rápido y total el compuesto diazoaminoaromático en compuesto aminoazoaromático, con unos rendimientos cuantitativos.

La patente francesa nº 2 306 977 de la Ameri-

- can Cyanamid, describe un procedimiento para la obtención del compuesto amino-azo-aromático, caracterizado porque se mezcla en un reactor tubular, una primera corriente de reactivos que contiene un gran exceso de amina aromática,
5. un exceso de ácido mineral respecto a la estequiometría de la reacción y agua, con una segunda corriente constituida por una solución acuosa de nitrito alcalino. Se obtiene de esta manera el compuesto amino-azo-aromático con unos buenos rendimientos y cinética rápida. La formación de
  10. cantidades estequiométricas de derivados minerales produce generalmente una heterogeneidad en el medio, que puede disminuir el coeficiente de transformación de los productos intermedios de la reacción, siendo necesario, por otra parte, disponer una separación y un tratamiento de
  15. estos derivados minerales, a fin de reducir la polución.

Ahora se ha conseguido, siendo el objeto de la presente invención, un procedimiento para la preparación de compuestos aminoazoaromáticos, mediante diazotación de una amina aromática con vapores nitrosos, copulación de la sal

20. de diazonio con la amina aromática y posterior reordenación del compuesto diazoaminoaromático, permitiendo realizar en una etapa todas las reacciones sin adicionar catalizador, con una cinética rápida, transformándose durante la misma el compuesto diazoaminoaromático en compuesto aminoazo-
25. aromático, totalmente y con rendimientos cuantitativos. Más concretamente, esta invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de compuestos aminoazoaromáticos por medio de una diazotación de amina aromática, copulación de la sal de diazonio con la amina aromática y posterior

reordenación del compuesto diazoaminoaromático, caracterizado porque se introducen vapores nitrosos en un medio constituido esencialmente por la amina aromática, una sal de amina aromática y agua. Los diferentes porcentajes

5. ponderales de estos tres compuestos en el medio reaccional, señalados respectivamente con  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , tienen unos valores que cumplen las relaciones siguientes, en cualquier instante de la reacción:

$$10 < \alpha < 70$$

10.

$$13 < \beta$$

$$5 < \gamma$$

$$\alpha + \beta + \gamma = 100$$

15. El medio donde se efectúa la reacción está constituido generalmente por una sola fase líquida que es de naturaleza orgánica y está compuesta esencialmente por una amina aromática, la sal de la amina aromática y agua. Además el medio reaccional no es necesariamente líquido, puede contener eventualmente una fase sólida dispersada que está constituida por la sal de la amina aromática.

20. Se describirá más concretamente el procedimiento de la invención dentro del marco de la obtención del p-aminoazobenceno, partiendo de la anilina o uno de sus productos intermedios.

25. Uno de los objetos de esta invención se refiere, más concretamente, a un procedimiento de preparación del p-aminoazobenceno mediante diazotación de anilina, copulación de la sal de diazonio con la anilina y posterior reordenación del diazoaminobenceno intermedio que se forma, caracterizándose porque se introducen vapores nitrosos en un medio formado esencialmente por

anilina, clorhidrato de anilina y agua, de manera que en cualquier instante, los porcentajes ponderales  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  en el medio reaccional, tengan unos valores que obedezcan a las reglas definidas anteriormente, a saber :

5.  $10 < \alpha \leq 70$   
 $13 < \beta$   
 $5 < \gamma$   
 $\alpha + \beta + \gamma = 100$

En el terreno de las concentraciones que se

10. acaba de definir, se observa que la reacción de reordenación es total en un período de tiempo bastante inferior a las 2 horas y a 50°C, la mayoría de las veces. Si se utiliza una cantidad relativamente pequeña de anilina (por ejemplo inferior al 45%), interesa aumentar ligeramente el umbral correspondiente al contenido mínimo de clorhidrato. Para cantidades mínimas de anilina próximas al 10%, se han obtenido resultados ventajosos cuando el contenido de clorhidrato de anilina no es inferior al 18 %, durante toda la reacción.
15. De esta manera es posible definir un punto M por medio de sus tres coordenadas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , en un diagrama ternario. En función de lo que precede, se obtendrán buenos resultados cuando el punto M, mientras dura la reacción, esté situado en la superficie del diagrama de la figura 1, estando limitada dicha superficie por los puntos A, B, C, D y E. Se obtendrán excelentes resultados, desde el punto de vista cinético y de los rendimientos, cuando el punto M está en la superficie del diagrama de la figura 1, encontrándose limitada esta superficie por los puntos
- 20.
- 25.

A, B', C' y D'. En el cuadro que sigue se señalan las coordenadas de los diversos puntos del diagrama :

5.

	A	B	C	D	E	B'	C'	D'
$\alpha$	10	10	70	70	50	10	55	20
$\beta$	18	85	25	13	13	62	40	19
$\gamma$	72	5	5	17	37	28	5	61

10.

Es evidente que el punto M evoluciona a medida que la reacción adelanta, cuando se introducen vapores nitrosos en el medio constituido por la anilina, clorhidrato de anilina y agua. Este medio se señalará, por conveniencia y en lo sucesivo, con el nombre de mezcla ter-

15.

naría. La evolución del punto M está relacionada, por una parte, con el consumo de anilina y el clorhidrato de anilina, estando relacionado, por otra parte, con el incremento de la cantidad de agua que procede de la reacción.

20.

Se pueden calcular las cantidades suplementarias de agua que procede de la propia reacción. Si el punto de salida M' está fuera de las superficies definidas antes, es suficiente disminuir la cantidad de agua introducida inicialmente para que el punto M' se sitúe dentro de la superficie.

25.

Los vapores nitrosos aprovechables pueden contener óxido de nitrógeno y/o peróxido de nitrógeno y/o anhídrido de nitrógeno en proporciones diversas. Los vapores nitrosos, cualquiera que sea su composición, permiten obtener los compuestos amino-azo-aromáticos con un

- rondimiento prácticamente cuantitativo respecto a la anilina consumida. La composición de los vapores nitrosos tiene, no obstante, una influencia apreciable sobre la cinética de la reacción y el consumo total de vapores nitrosos. Se utilizará con preferencia anhídrido de nitrógeno o mezclas de NO y  $N_2O_3$ , siendo por ejemplo el NO vehículo para el  $N_2O_3$  licuado, o también NO con  $NO_2$ , sirviendo el NO de vehículo para el  $NO_2$  ó  $N_2O_4$ , estando comprendida la proporción molar de  $NO_2$  entre 1 y 200, preferiblemente entre 2 y 100. La mezcla NO,  $NO_2$  se puede obtener, evidentemente, a partir de óxido de nitrógeno y oxígeno. Asimismo es posible diluir los vapores nitrosos con un gas inerte como nitrógeno. Se consiguen con comodidad los vapores nitrosos diluidos mezclando óxido de nitrógeno y aire.
15. La cantidad de vapores nitrosos introducida no debe ser demasiado pequeña, por razones evidentes de rentabilidad, ni demasiado grande a causa del peligro de que se desarrollen reacciones secundarias. En general la cantidad de vapores nitrosos es la adecuada para que en una
20. mezcla reaccional formada por una cantidad total de 1000 g de anilina, clorhidrato de anilina y agua, se introduzcan 0,05 a 1 y preferentemente 0,1 a 0,6 equivalentes del agente de diazotación. En lo sucesivo, se denominará AD a este equivalente correspondiente al agente de diazotación, siendo
25. variable según la naturaleza de los vapores nitrosos. Vale respectivamente 1/2, 1/2 y 2, para cada mol de NO,  $NO_2$  y  $N_2O_3$ . Según sea la mezcla empleada, los valores del AD se encuentran entre 1/2 y 2 para un mol de mezcla. Además, es preciso considerar que la mezcla NO,  $NO_2$  (con gran propor-

ción de NO) equivale claramente a la mezcla NO, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Cuando el punto M está situado en la zona preferente del diagrama, se pueden utilizar grandes cantidades de vapores nitrosos, siendo dichas cantidades

5. mayores que 0,5 AD para 1000 g de mezcla, sin que exista el riesgo de que aparezcan reacciones secundarias. Desde el punto de vista industrial, esto tiene gran importancia, pues implica una gran productividad para un reactor determinado.

10. Las relaciones molares anilina/AD y clorhidrato de anilina/AD, se encuentran preferentemente entre los intervalos siguientes :

$$5 < \frac{\text{anilina}}{\text{A.D.}} < 30$$

$$1 < \frac{\text{clorhidrato de anilina}}{\text{A.D.}} < 30$$

15. Al término de la reacción, se puede separar del medio reaccional el p-aminoazobenceno producido, mediante cualquier método conocido, como los que se describen en la patente francesa 1.192.374 y la patente americana 2.538.431. El p-aminoazobenceno puede ser separado por destilación o precipitación y posterior recristalización, en estado libre
20. o en forma de clorhidrato. También se puede separar una fase orgánica constituida por anilina y p-aminoazobenceno, después de añadir agua al medio reaccional. Puede someterse esta fase orgánica a una destilación, a fin de eliminar la anilina, y a una recristalización del aminoazobenceno en un
25. disolvente, por ejemplo, éter de petróleo.

Además se puede extraer la mezcla reaccional por medio de un hidrocarburo alifático o aromático, como benceno o tolueno, que permite separar selectivamente el

p-aminoazobenceno. Este procedimiento de extracción parece ser nuevo y constituye otro objeto de esta invención, siendo un ejemplo de medio destinado especialmente a realizar el procedimiento de la presente invención.

5. El otro objeto de la invención está constituido, por consiguiente, por un procedimiento de extracción del p-aminoazobenceno, obtenido introduciendo vapores nitrosos en un medio compuesto esencialmente de anilina, clorhidrato de anilina y agua, obedeciendo los porcentajes ponderales  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  a las reglas previamente expuestas. El procedimiento de extracción se caracteriza porque se pone en contacto paraaminobenceno con un hidrocarburo alifático o aromático, preferentemente benceno o tolueno. Como norma general, se emplean cantidades de hidrocarburo aromático adecuadas para que la relación ponderal de hidrocarburo respecto a la masa del medio que contienen paraaminobenceno, esté comprendida entre 0,3 y 5, preferiblemente de 0,5 a 1. Después de la extracción, se somete el extracto a una destilación, de forma que se separe el disolvente y destile la anilina arrastrada. La cantidad de amina que se ha arrastrado varía de conformidad con las proporciones de los diversos componentes del medio que contiene el paraaminobenceno.
- 10.
- 15.
- 20.

25. El procedimiento para la obtención del compuesto amino-azo-aromático, como se ha definido antes, puede aplicarse también con otras aminas aromáticas, aparte de la anilina. Pueden utilizarse las orto, meta o para toluidinas, naftilaminas, anilinas halogenadas y las alcoilanilinas que tengan 1 ó 2 grupos alcilos no unidos

al nitrógeno y que posean 1 a 4 átomos de carbono.

Se ha observado que el hecho de obedecer a las reglas que relacionan los porcentajes ponderales  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ; a saber :

$$\begin{aligned} 5. \quad & 10 < \alpha < 70 \\ & 13 < \beta \\ & 5 < \gamma \\ & \alpha + \beta + \gamma = 100, \end{aligned}$$

10. permitía conseguir una total y rápida transformación. Sin embargo, la substitución de la anilina por otra amina aromática, puede implicar eventualmente un pequeño reajuste de los límites que se han definido anteriormente. Generalmente se obtendrán buenos resultados, cuando la relación molar amina/clorhidrato de amina se encuentre entre 0,25 y 8, preferentemente de 0,25 a 5, y cuando las relaciones molares amina/AD y sal de amina/AD se elijan dentro de los intervalos definidos antes, al exponer el procedimiento llevado a cabo partiendo de anilina y clorhidrato de anilina.

15. La sal de amina aromática que se puede en general utilizar en el procedimiento de la presente invención es el clorhidrato por razones de comodidad. Sin embargo, es evidente que se pueden usar otras sales de amina aromática, además del clorhidrato, como las del ácido bromhídrico, sulfúrico. (es necesario utilizar el ácido diluido para evitar reacciones de sulfonación), fosfórico y nítrico o también sales de ácidos orgánicos, por ejemplo, ácido acético. Si se desea, también se puede emplear una mezcla de varias sales de los ácidos anteriores.

20. Se han observado que el hecho de obedecer a las

reglas enunciadas que relacionan los porcentajes ponderales  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , permitía conseguir una transformación rápida y total.

- Sin embargo, la sustitución del ácido clorhídrico por otro ácido puede ocasionar, eventualmente, un pequeño reajuste de los límites definidos anteriormente.
5. Cuando se utiliza ácido nítrico en vez del clorhídrico, se ha determinado la zona preferente en la cual debe situarse el punto M, de manera que se obtengan resultados
10. excelentes desde el punto de vista cinético y de los rendimientos. Dicha zona está limitada por los puntos  $A'_1$ ,  $B'_1$ ,  $C'_1$  y  $D'_1$ , colocados en el diagrama de la figura 2. Se determinan las coordenadas de los diversos puntos del diagrama en el cuadro que sigue:

15.

	$A'_1$	$B'_1$	$C'_1$	$D'_1$
$\alpha$	10	10	45	25
$\beta$	20	62	45	25
$\gamma$	70	28	10	50

20.

- Además debe apuntarse que se obtendrán generalmente buenos rendimientos, con una amina aromática determinada y una sal de amina aromática precisa, cuando
25. las relaciones amina/sal de amina, amina/AD y sal de amina/AD, se oscogen entre los intervalos que se han definido al exponerse el procedimiento realizado partiendo de una amina aromática (anilina...) y clorhidrato de amina aromática.

El procedimiento para la obtención de compuestos amino-azo aromáticos de conformidad con la invención, se realiza en general a temperaturas que oscilan entre 25° y 100°, preferentemente entre 30° y 60°. En las zonas

5. preferentes la duración total de la reacción es bastante inferior a 1 h.

El medio donde se efectúa la reacción de reordenación del compuesto diazoamino aromático, como ya se ha dicho, está constituido esencialmente por la amina aromática, sal de amina aromática y agua. Según una variante

10. de esta invención, es posible adicionar eventualmente al medio reaccional, formado por la amina aromática, sal de amina aromática y agua, pequeñas cantidades de otro cuerpo, como un alcohol, que no modifique fundamentalmente la

15. realización del procedimiento y respete la principal característica principal del procedimiento, que es la obediencia a las reglas que relacionan los porcentajes ponderales  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ .

No obstante, las cantidades del compuesto que se añade eventualmente, son a lo sumo iguales al 25 % en

20. relación con la masa total de amina aromática, sal de amina aromática y agua. El uso de un compuesto, como un alcohol, permite disminuir la concentración de amina aromática, manteniendo al mismo tiempo constante la concentración de

25. sal de amina aromática. Esto es conveniente para un procedimiento industrial, pues se reducen las cantidades de amina aromática que se han de reciclar.

El procedimiento de la invención tiene gran importancia desde el punto de vista industrial. Simplifica

considerablemente la obtención de los compuestos aminoazo-  
aromáticos que pueden prepararse en una sola etapa a par-  
tir de una amina aromática, con un coeficiente de trans-  
formación cuantitativo respecto a los vapores nitrosos  
5. empleados, y con un rendimiento también cuantitativo, re-  
duciéndose mucho la duración total de la reacción.

El procedimiento de la invención evita la for-  
mación de derivados minerales, a diferencia de los pro-  
cedimientos que emplean nitritos alcalinos y que, por  
10. consiguiente, producen sales simultaneamente alcalinas.  
El procedimiento de la invención es, por esta razón, más  
sencillo desde el punto de vista tecnológico y también  
menos contaminante. Es una ventaja industrial incontestable.  
Por otra parte, no se podía prever que se alcanzaran  
15. estos resultados al reemplazar los nitritos alcalinos por  
vapores nitrosos.

Los compuestos aminoazo aromático tienen gran  
importancia industrial : pueden ser transformados en dia-  
minas aromáticas fácilmente, según métodos conocidos, por  
20. hidrogenolisis. Entre éstas se pueden citar especialmente  
las diaminas en para, por ejemplo la p-fenilen-diamina  
que se obtiene partiendo de la anilina y que sirve para  
obtener poliamidas con módulos elevados.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención:

25. Ejemplo 1:

A 200 g de una mezcla ternaria mantenida a 50°C  
y que contiene, en peso, el 40% de anilina, 30% de clor-  
hidrato de anilina y un 30% de agua, se añaden 1,6 g de  
peróxido de nitrógeno  $\text{NO}_2$ , que se almacena en forma lí-

- quida y se conduce, durante 25 minutos, al medio reaccional mediante una corriente gaseosa de óxido de nitrógeno NO a 25°C con un caudal de 30 l/h. Se recicla el óxido NO que sale del reactor. Cuando se ha introducido todo el NO<sub>2</sub>, la masa reaccional se mantiene 5 minutos más a 50°C. Seguidamente se neutraliza la mezcla con sosa 2N para liberar la anilina de su clorhidrato. Los compuestos orgánicos se extraen con tolueno. Se elimina por medio de una destilación este disolvente junto con la anilina.

- Finalmente se obtiene un extracto seco de 16,1 g de aminoazobenceno cuya pureza es superior al 99%. El rendimiento en compuesto azoico es cuantitativo, en relación con la anilina transformada y a los vapores nitrosos también transformados.

#### Ejemplo 2.

Se reproduce íntegramente el ejemplo 1, pero se modifica el tratamiento de recuperación del aminoazobenceno.

- Al final de la reacción, se extrae directamente el medio reaccional dos veces con, respectivamente, 150 y 100 ml de tolueno. Se juntan los extractos toluénicos, eliminándose, por último, tolueno y anilina por medio de una destilación y aislándose 16 g de aminoazobenceno puro.

#### Ejemplo 3.

Se reproduce totalmente el ejemplo 1, pero se modifica el tratamiento de recuperación del aminoazobenceno:

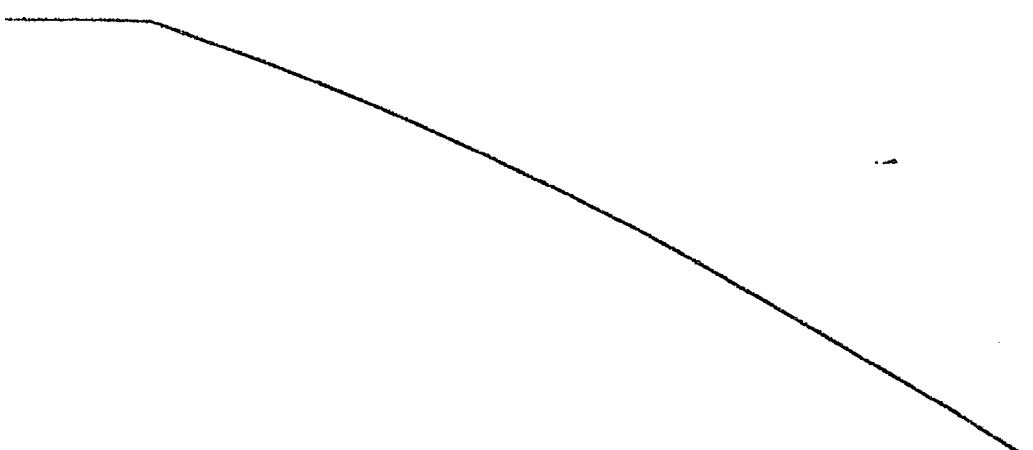
- Se somete la solución final reaccional a un arrastre con vapor de agua, que permite separar de la mezcla la anilina no salificada. El aminoazobenceno se encuentra en estado sólido, dispersado en la solución acuosa de clorhidrato de anilina. Por consiguiente, se filtra la mezcla obteniéndose, después de secar, 16,1 g de aminoazobenceno.

Ejemplo 4.

- De conformidad con la técnica descrita en el ejemplo 1, se han examinado diversos parámetros de la reacción:

- composición de la mezcla ternaria anilina, clorhidrato y agua,
- relación ponderal  $\text{NO}_2$ / mezcla ternaria,
- 15. - cantidad de  $\text{NO}$ ,
- naturaleza de los vapores nitrosos.

El cuadro adjunto que sigue precisa las condiciones para operar e indica los resultados obtenidos.



TABLA

Ejemplo	Composición de la mezcla ternaria inicial en g.	Naturaleza de los vapores nitrosos	Cantidad de agente de diazotación	Composición de la mezcla ternaria final %	Duración de la introducción de los vapores nitrosos	Rendimiento de anilina transformada
4	anilina 69,3 clorhidrato 125,4 agua 104	NO + NO <sub>2</sub> r = 23 reciclado NO 30 l/h	1,6g NO <sub>2</sub>	anilina 19,5 clorhidrato 43,6 anilina 36,9	40 mn	98 %
5	anilina 30 clorhidrato 112,5 agua 157,5	NO + NO <sub>2</sub> r = 80 reciclado NO 30 l/h	0,23g NO <sub>2</sub>	anilina 9,3 clorhidrato 37,5 anilina 53,2	20 mn	99 %
6	anilina 165,9 clorhidrato 124,5 agua 28,6	NO + NO <sub>2</sub> r = 30 reciclado NO 30 l/h	1,6g NO <sub>2</sub>	anilina 49,6 clorhidrato 40,4 anilina 10	50 mn	99 %
7	anilina 68 nitrito de anilina 28 agua 4	NO + NO <sub>2</sub> r = 60 reciclado NO 30 l/h	0,8g NO <sub>2</sub>	anilina 65 nitrito de anilina 29,6 agua 5,4	50 mn	99 %
8	anilina 80 clorhidrato 60 agua 60	NO + NO <sub>2</sub> r = 30 reciclado NO 30 l/h	1,6g NO <sub>2</sub>	anilina 35,4 clorhidrato 31,7 anilina 32,8	30 mn	99 %
9	anilina 80 clorhidrato 60 agua 60	NO + N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> r' = 20 reciclado NO 30 l/h	2,64g N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	anilina 35,4 clorhidrato 31,7 anilina 32,8	30 mn	99 %

\* r = relación molar  $\frac{NO}{NO_2}$

\* r' = relación molar  $\frac{NO}{N_2O_3}$

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

5. 1. Procedimiento para la preparación de compuestos amino-azo-aromáticos, que especialmente comprende la diazotación de una amina aromática, copulación de la sal de diazonio con la amina aromática y posterior reordenación del compuesto diazo-amino-aromático, caracterizado porque la reacción de diazotación se lleva a cabo con vapores nitrosos en un medio constituido esencialmente por la amina aromática, una sal de amina aromática y agua, en forma tal, que en cualquier instante, los porcentajes ponderales de estos tres componentes en el medio reaccional, que se designan respectivamente con  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , cumplan las relaciones siguientes:

$$10 < \alpha < 70$$

$$12 < \beta$$

$$5 < \gamma$$

20. 
$$\alpha + \beta + \gamma = 100$$

y porque, eventualmente, se somete la masa reaccional a una etapa de extracción de p-amino-azobenceno con un hidrocarburo alifático o aromático, de preferencia tolueno.

25. 2. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización los vapores nitrosos reactivos están constituidos particularmente por el anhídrido nitroso.

3. Procedimiento de conformidad con la rei-

pey

vindicación 1, caracterizado porque para su realización los vapores nitrosos reactivos están constituidos también particularmente por mezclas de óxido de nitrógeno y peróxido de nitrógeno.

5. 4. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización los vapores nitrosos reactivos están formados también particularmente por mezclas de óxido de nitrógeno y anhídrido nitroso.

10. 5. Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su realización se prefiere como amina aromática la anilina y como sal aromática el clorhidrato de anilina.

15. 6. Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, en una forma preferente de su realización se hacen reaccionar los vapores nitrosos en un medio que contiene anilina, clorhidrato de anilina y agua, de modo que en cualquier instante de la reacción, el punto M, determinante de las condiciones favorables de la reacción, que está representado en el diagrama ternario de la figura 1 mediante sus tres coordenadas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , esté situado en la superficie del diagrama limitada por los puntos A, B, C, D y E, resultando en la reacción p-amino-  
20. -azobenceno.  
25.

7. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado en que más especialmente el citado punto M se encuentra, en cualquier instante, dentro de la superficie del diagrama correspondiente

pe

a la figura 1, limitada por los puntos A, B', C' y D'.

8. Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque también se selecciona para su realización como amina aromática de partida la anilina y como sal de amina aromática el nitrateo de anilina.

9. Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque también en una forma preferente de realización se hacen reaccionar los vapores nitrosos en un medio que contiene anilina, nitrateo de anilina y agua, en forma tal que en cualquier instante de la reacción, el punto M determinante de las condiciones favorables de la misma, que está representado en el diagrama ternario de la figura 2 por medio de sus tres coordenadas  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , se encuentra en la superficie del diagrama limitada por los puntos  $A'_1$ ,  $B'_1$ ,  $C'_1$  y  $D'_1$ .

10. Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en que la cantidad de vapores nitrosos introducida en la masa reaccional es la conveniente para que dicha masa reaccional esté formada por una cantidad total de 1000 g de amina aromática, sal de amina aromática y agua, posea 0,05 a 1 equivalente del agente de diazotación.

11. Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque en su realización las relaciones molares entre las cantidades iniciales de reactivos, se encuentran entre los siguientes límites:

5 < amina aromática < 30  
equivalente del agente de diazotación

5. 1 < sal de amina aromática < 30  
equivalente del agente de diazotación

12. Procedimiento para la preparación de compuestos amino-azo-aromáticos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 23 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 FEB. 1978

p. a.

~~JAIME ISERN~~

~~p. p.~~

Firmado: JOSE F. NIETO



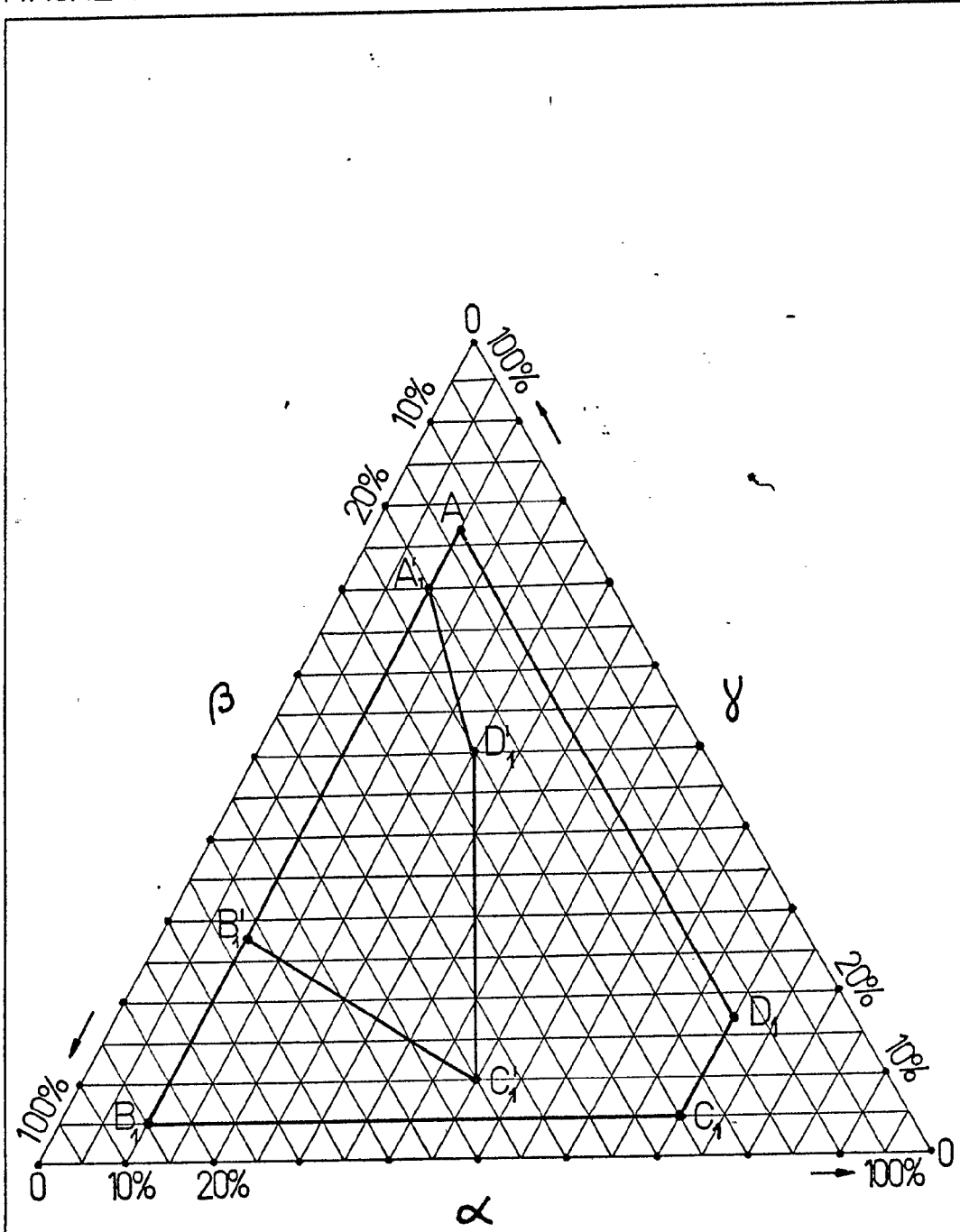


FIG: 2

Madrid FEB. 1978

JAIME ISERN  
p. p.

*[Handwritten signature]*

Firmado: JOSE F. NIETO