

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

ES

11

NUMERO

478.478

A1

22

FECHA DE PRESENTACION

9-Marzo-1.979

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 28 10 666.3	11-3-78	R.F.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C87/50	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PARA-AMINO-DIFENILAMINA"

71 SOLICITANTE (S)
AKZO NV (Pos. A3GW31322)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

72 INVENTOR (ES)
Dr. Hans-Georg Zengel y Dr. Manfred Bergfeld

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-71.305)

MCS/.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de para-amino-difenilamina por hidrogenación catalítica de para-nitroso-difenilhidroxilamina.

5 La hidrogenación de para-nitroso-difenilhidroxilamina para formar para-amino-difenilamina es ya conocida. Según un procedimiento descrito en la DE-OS 19 41 008 el compuesto nitrosado se hidrogena en una mezcla líquida con un disolvente hidroxílico tal como agua, un alcohol primario o un alcohol secundario, o en fase gaseosa. Como catalizadores se emplean combinaciones de dos o más de los metales pesados hierro, manganeso, cobalto, cobre, níquel, plata, cerio y plomo, en forma de sus óxidos, hidróxidos o carbonatos. La hidrogenación se lleva a cabo a temperaturas de desde 100 hasta 250°C y preferentemente a presión elevada, y debe proporcionar la para-amino-difenilamina deseada en un rendimiento de 74 a 93 por ciento. Sin embargo, en este caso no se trata de rendimientos de un producto con pureza analítica, sino de los rendimientos brutos obtenidos después de la eliminación del disolvente. Por consiguiente hay que partir de que en este caso eran abarcados los productos secundarios, tales como por ejemplo productos hidrogenados en el núcleo.

15
20
25 Según el procedimiento conocido por la memoria de patente británica 12 96 211, la para-nitroso-difenilhidroxilamina se emplea como derivado de un metal alcalino, y se hidrogena a temperaturas entre la temperatura ambiente y 120°C, en presencia de un catalizador de hidrogenación, en medio acuoso. Como catalizadores pasan a utilizarse metales del grupo VIII del sistema periódico, por ejemplo ní-

quel, cobalto, rutenio, paladio o platino, que en caso de-
seado son depositados sobre un soporte inerte. La cantidad
de catalizador es de 0,1 a 10,0 por ciento en peso, de pre-
ferencia 0,1 a 2 por ciento en peso. La hidrogenación se
5 lleva a cabo de modo habitual a temperaturas de desde la
temperatura ambiente hasta 120°C, y preferentemente a pre-
sión elevada. En este procedimiento, se emplea de preferen-
cia adicionalmente un disolvente orgánico inerte, parcial
o totalmente miscible con agua, por ejemplo metanol, etanol,
10 n-butanol o dioxano, o un disolvente orgánico inerte no mis-
cible con agua, tal como tolueno, xileno o monoclorobenceno.
También en este procedimiento los rendimientos de para-ami-
no-difenilamina están en el margen desde 40 hasta 88 % (pro-
ducto bruto). Como se puede deducir de la memoria de paten-
te británica 13 04 525, en el caso de emplearse alcoholes
15 como disolvente, sólo en el caso del propanol, isopropanol,
n-butanol e isobutanol se pueden alcanzar buenos rendimien-
tos (71 ó 83 % de la teoría, de producto bruto), mientras
que en el caso de otros alcoholes, tales como etanol, alco-
hol n-amílico y alcohol isoamílico los rendimientos son
20 esencialmente más bajos (32,5, 45,8 ó 41,6 % de la teoría,
de producto bruto).

Por la DE-OS 27^o 15 785 es conocido reducir
para-nitroso-difenilhidroxilamina para formar para-aminodi-
25 fenilamina mediante hidrogenación catalítica por transferen-
cia. La hidrogenación se lleva a cabo en presencia de un ca-
talizador a base de un metal noble del grupo VIII del siste-
ma periódico. Como donador de hidrógeno sirven ácido fórmico
o un formiato, un compuesto de fósforo con al menos un
30 átomo de hidrógeno directamente unido al fósforo, o hidra-

zina que puede contener hasta dos grupos metilo. El catalizador se emplea en cantidades de hasta 25 por ciento en peso, de preferencia de hasta 10 por ciento en peso de metal noble, referido al sustrato. Preferentemente la reacción se realiza en una mezcla de agua y tetrahidrofurano. A pesar de la elevada cantidad de catalizador, el rendimiento de para-amino-difenilamina está sólo entre 70 y 90 %.

Objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de para-amino-difenilamina por hidrogenación catalítica de para-nitroso-difenilhidroxilamina en presencia de un disolvente orgánico y de uno o varios metales rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, o de sus compuestos sulfídicos, eventualmente sobre un material de soporte, como catalizador, a temperaturas de 20 a 200°C, que está caracterizado porque como disolvente se emplea anilina o la amina de un homólogo de benceno con 7 a 12 átomos de carbono, sus derivados monoalcohilamínicos o dialcohilamínicos con 1 a 6 átomos de carbono en el o los grupos N-alcoholo.

La para-nitroso-difenilhidroxilamina es un compuesto fácilmente obtenible por dimerización catalítica de nitrosobenceno. Según un procedimiento más reciente, especialmente ventajoso, se le obtiene con rendimiento prácticamente cuantitativo si como catalizador se emplea un ácido sulfónico con un valor $pK_a \leq 1$, por ejemplo ácido metansulfónico, etansulfónico o trifluorometansulfónico, o ácido perclórico o ácido trifluoroacético (solicitud de patente alemana P 27 03 919). El nitrosobenceno necesario para la preparación de para-nitroso-difenilhidroxilamina es asimismo fácilmente obtenible; se le obtiene por reducción catalítica de nitrobenceno. La

reducción transcurre con una conversión elevada y con elevada selectividad sí, según un procedimiento asimismo más reciente, como agente reductor se emplea un hidrocarburo alifático, cicloalifático, olefínico o aromático (solicitud de patente alemana P 27 13 602).

Sorprendentemente se ha encontrado que las aminas a emplear como disolvente según la invención son muy superiores, tanto en cuanto a la conversión como también en cuanto a la selectividad, a los disolventes habituales tales como agua, alcoholes, hidrocarburos y acetona. Esto es tanto más sorprendente cuanto que según la bibliografía es sabido que los compuestos aromáticos nitrosados se pueden combinar muy fácilmente con aminas aromáticas primarias, con separación de agua, para formar compuestos azoicos, o por reacciones de condensación en posición "para" formándose derivados de difenilamina. Además, compuestos aromáticos nitroso-hidroxilados, que se presentan en forma quinoídica, pueden formar con arilaminas, en lugar de compuestos azoicos, fenilaminas (anilinas). Por la bibliografía es sabido que precisamente la para-nitroso-difenilhidroxilamina forma muy fácilmente una forma híbrida quinoídica, y que de ello pasa a participar en reacciones, como por ejemplo metilaciones. A este respecto se remite a las siguientes citas bibliográficas:

W. Seidenfaden en Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4ª edición (1971), Editorial Georg Thieme, Stuttgart, tomo X/1, página 1077; H. Feuer, The Chemistry of Nitro and Nitrosogroups, en la serie The Chemistry of Functional Groups de S. Patai, partes I y II, Editorial Interscience Publishers, Nueva York, 1969, páginas 252 a 287; P.A.S.

Smith, The Chemistry of Open Chain Nitrogen Compounds, tomos 1 y 2, Editorial W.A. Benjamin, Inc., Nueva York - Amsterdam, 1966, páginas 361 a 368.

5 En el procedimiento según la invención, en calidad de catalizadores pueden ser empleados todos los metales del grupo del platino y paladio, o sus compuestos sulfídicos, es decir rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, o sus compuestos sulfídicos. Por "compuestos sulfídicos" se entienden los catalizadores usuales en el comercio que se obtienen por sulfuración de los metales mencionados. Aunque aquí no se trata de determinados sulfuros metálicos homogéneos, tales catalizadores, por razón de simplicidad, se designan en la técnica como sulfuro de paladio, sulfuro de platino, etc (véase Robert I. Peterson, Hydrogenation Catalysts, Noyes Data Corp. Parkridge New Jersey, Estados Unidos 1977, páginas 254 a 261).

10 La cantidad de catalizador es por lo general de 0,0005 a 1,0 por ciento en peso de metal, de preferencia 0,001 a 0,5 por ciento en peso de metal, y en especial de 0,005 a 0,02 por ciento en peso de metal, referido a la para-nitroso-difenilhidroxilamina empleada. La cantidad introducida de metal sobre el material de soporte, en especial sobre el carbón activo, puede ser en tal caso de 15 a 0,1 por ciento en peso, de preferencia de 5 a 1 por ciento en peso.

25 En el procedimiento según la invención, se emplean como disolvente anilina o aminas de un homólogo de benceno con 7 a 12 átomos de carbono, o mezclas de las mismas. Por las aminas citadas en último lugar se entienden derivados de anilina que llevan uno o varios grupos alcohilo

en el anillo bencénico, siendo el número de los átomos de carbono en el o los grupos alcohol en total de 1 a 5. Ejemplos de tales compuestos son los homólogos de anilina orto-, meta- y para-toluidina, orto-, meta- y para-xilidina, 2,4,6-trimetil-anilina (mesidina), 2,3,5-trimetil-anilina (pseudocumidina), n-propil-anilina, orto-propil-anilina, para-isopropil-anilina (cumidina), para-ter-butyl-anilina, 2-isopropil-5-metil-anilina (timilamina), 5-isopropil-2-metil-anilina (carvacrilamina) y 2,3,4,5-tetrametil-anilina.

Disolventes adecuados son, además, los derivados N-monoalcohólicos y N-dialcohólicos de la anilina y de los homólogos de anilina antes citados, poseyendo el o los grupos N-alcohol en cada caso 1 a 6 átomos de carbono. En tal caso puede tratarse de los derivados monometílicos, monoetílicos, monopropílicos, monobutílicos, monopentílicos, monohexílicos, dimetílicos, dietílicos y dipropílicos, o de compuestos con grupos alcohol mixtos. Ejemplos de tales compuestos son dimetil-, dietil- y dipropil-anilina, así como las correspondientes toluidinas y xilidinas sustituidas en N. Algunas de las aminas aromáticas citadas son cuerpos sólidos en las condiciones del procedimiento según la invención, y por consiguiente son empleadas sólo en mezcla con otras aminas, líquidas entre 20 y 60°C. Son preferidos los homólogos de la anilina y derivados sustituidos en N de anilina y de sus homólogos, cuyos puntos de fusión y/o de ebullición están suficientemente por debajo del punto de fusión y del punto de ebullición de la para-aminodifenilamina (66-67°C y 354°C en H₂, respectivamente), de modo que sea posible una sencilla separación por destilación y/o cristalización. Por razones económicas, se emplean como disolven-

te de preferencia anilina, orto-toluidina y meta-toluidina.

La cantidad de disolvente no es crítica. También en fase heterogénea se logra obtener elevadas conversiones y selectividades en la hidrogenación. La cantidad de disolvente debe ser dosificada de modo que la suspensión sea bien agitable. Además, para lograr una separación económicamente favorable del catalizador respecto de la para-amino-difenilamina formada, es conveniente elegir la concentración de la para-nitroso-difenilhidroxilamina de modo tal que al final de la reacción, la para-amino-difenilamina formada esté completamente disuelta. En tal caso se ha manifestado como proporción favorable una concentración de 10 - 25% en peso de para-amino-difenilamina en el disolvente. Evidentemente un exceso mayor de disolvente no es perjudicial, pero es desfavorable económicamente a causa del efecto de dilución.

La presión de reacción y la temperatura tampoco son críticas. Ya a presión normal y a temperatura ambiente puede ser llevado a cabo el procedimiento según la invención. Sin embargo, a causa de la influencia de la presión y de la temperatura sobre la velocidad de reacción, se trabaja de manera conveniente a temperatura elevada y a presión elevada. Se recomienda trabajar en el margen de temperaturas entre 20°C y 150°C, de preferencia de 30 a 125°C. Es posible sobrepasar este límite superior, pero por lo general esto no lleva consigo ninguna ventaja, puesto que la reacción transcurre exotérmicamente, y entonces, a causa de la necesidad de evacuar mayores cantidades de calor, surgen dificultades que sólo pueden ser controladas con mayor gasto técnico. Además aumenta el peligro de que la reacción se

vuelva incontrolable. Respecto a la presión de hidrógeno se puede trabajar en un amplio margen, empezando desde 1 bar hasta 150 bares, y de preferencia el intervalo es de 5 - 30 bares, en especial de 7 a 15 bares.

5

Como en el caso de todas las reacciones determinadas por transferencia de masas, también en el presente caso el tiempo de reacción depende de la presión, y pueden lograrse tiempos de reacción más cortos con presiones de hidrógeno crecientes. Sin embargo, por lo general con mayores presiones de hidrógeno surgen dificultades de aparatos y son necesarias inversiones mayores, por lo que de nuevo se anulan las ventajas logradas.

10

15

No es indispensablemente necesario emplear hidrógeno puro, sino que se pueden emplear también conjuntamente otros gases vehículo, tales como por ejemplo nitrógeno. Igualmente bien se pueden emplear también mezclas de gases que además de hidrógeno contienen también monóxido de carbono, tales como por ejemplo gas de agua y gas de gasógeno. En estos casos el monóxido de carbono toma parte asimilado en la reducción, pero tiene que estar presente una cantidad suficiente de hidrógeno para que se garantice una reducción completa.

20

25

Respecto al tiempo de reacción no es posible ninguna predicción general, puesto que depende de una serie de factores, tales como por ejemplo el tipo y cantidad del disolvente y del catalizador elegidos, la presión de hidrógeno, la temperatura de reacción y la velocidad de agitación. Por lo general este tiempo es de aproximadamente 15 a 45 minutos. El final de la reacción puede ser comprobado por métodos conocidos, tales como por ejemplo por el cese

30

de una absorción adicional de hidrógeno. En el caso presente, la comprobación de la conversión completa realizada de la para-nitroso-difenilhidroxilamina puede lograrse por un cromatograma en capa delgada de una muestra extraída. El procedimiento según la invención puede ser realizado tanto

5 continuamente como también discontinuamente.

Por lo general se procede del modo siguiente: en un reactor (recipiente de reacción) dimensionado de acuerdo con la magnitud de la carga se suspende para-nitroso-difenilhidroxilamina y el catalizador con una cantidad

10 correspondiente del disolvente elegido, el aire se desaloja por puesta en vacío y barrido con nitrógeno, y bajo la presión de hidrógeno elegida, se procura un mezclado íntimo, por ejemplo por agitación. Luego, la mezcla de reacción

15 se calienta hasta que se establezca un calentamiento espontáneo correspondiente, como consecuencia de la reacción exotérmica. Hay que procurar el mantenimiento de la temperatura de reacción a continuación mediante enfriamiento. Después de disminución del calor de reacción se deja seguir reaccionando durante un corto tiempo a temperatura elevada.

20 Por lo general el empleo del catalizador se realiza en forma húmeda con agua, para excluir con seguridad la catálisis de la reacción del gas detonante por el catalizador al alimentar y llenar el aparato con hidrógeno. Asimismo se recomienda emplear la para-nitroso-difenilhidroxilamina en estado húmedo con agua. Las cantidades de agua introducidas con ello son tan poco perturbadoras como el agua de reacción que se forma. En tal caso no es esencial que en el curso de la reacción esté presente una fase o que, por el agua de reacción resultante, se forme una segunda fase acuosa.

25

30

Después de terminada la reacción (por regla general con conversión cuantitativa) la mezcla de reacción se trata de modo habitual. Primero se enfría el contenido del reactor, se disminuye la presión en el reactor, y el catalizador se separa por filtración a temperaturas entre 20 y 60°C. El agua de reacción resultante puede ser separada después de modo habitual. No obstante, puede ser también eliminada conjuntamente con el disolvente en la separación de los productos de reacción, eventualmente por destilación.

El procedimiento según la invención hace posible de modo ventajoso la hidrogenación catalítica de para-nitroso-difenilhidroxilamina para formar para-amino-difenilamina, pudiéndose trabajar en especial con cantidades muy pequeñas de catalizadores de metales nobles. No era de esperar que precisamente por la elección de los disolventes a emplear según la invención se pudieran lograr mayores conversiones y selectividades que con los disolventes habituales, tales como por ejemplo tolueno, metanol, isopropanol y acetona. Además de ello, el procedimiento según la invención se distingue por su duración de reacción comparativamente corta, de aproximadamente 15 a 45 minutos, frente a lo cual en los procedimientos conocidos, incluso después de un tiempo de reacción de 6 horas, aún en el caso más favorable, se obtiene menos de 90 % de la teoría de para-amino-difenilamina.

La para-aminodifenilamina obtenible por el procedimiento según la invención es un producto intermedio para la preparación de colorantes, y es necesaria en especial en la preparación de derivados asimétricos de fenilendiamina, que encuentran utilización como antidegradantes en

mezclas de caucho.

Ejemplos 1 a 5

Las reacciones se realizaron en un autoclave de vidrio de 1 litro, que estaba provisto de válvula de purga en el fondo, tubo de entrada de gas, rompedor de corriente, un agitador de paletas y un manómetro. La reacción se llevó a cabo entre 40 y 150°C, la presión de hidrógeno estaba entre 5 y 30 bares, el tiempo de reacción era de 30 minutos, y la velocidad de agitación era de 1500 revoluciones por minuto. Primero, el autoclave se puso en vacío, después se barrió con hidrógeno, y a continuación se alimentó con la mitad del disolvente. La para-nitroso-difenilhidroxilamina se suspendió conjuntamente con el catalizador en la segunda mitad del medio de reacción, y se añadió dosificadamente a través de una válvula de admisión con presión de hidrógeno. Después de ello se introdujo hidrógeno a presión en el autoclave y se calentó cuidadosamente. Dependiendo de los demás parámetros de la reacción, ésta se inició entre 20 y 70°C. Después de la disminución del calor de reacción se continuó calentando aún, por lo que el tiempo total de reacción fue de 30 minutos. A continuación se redujo la presión del autoclave y se separó del catalizador por filtración a temperatura aún débilmente elevada (30 - 50°C). Después el catalizador, humedecido con disolvente, fué devuelto por lavado al espacio de reacción, cuando se le utilizó para ciclos adicionales. En el caso de emplearse una sola vez, el disolvente aún adherido fue separado por lavado, convenientemente con un disolvente más fácilmente volátil, tal como metanol o cloruro de metileno. Después, a partir del filtrado se obtuvieron separadamente por destilación fraccionada primero el

5 agua de reacción, después el disolvente y finalmente la para-amino-difenilamina. En el caso de la preparación de mayores cantidades de para-amino-difenilamina se recomienda conectar un desescamador o desprendedor de escamas a la columna de destilación. En este caso la para-amino-difenilamina se produce en forma de escamas blancas con una tonalidad ligeramente beige.

10 En la tabla siguiente están recopilados las condiciones del procedimiento y los rendimientos de para-amino-difenilamina obtenidos.

Se emplearon en cada caso 20,0 g (93,2 milimoles) de para-nitroso-difenilhidroxilamina.

Se emplearon los siguientes catalizadores de la firma Degussa:

15 A : E1OR, paladio sobre carbón, cantidad introducida de paladio 1 % en peso

B : E1OR, paladio sobre carbón, cantidad introducida de paladio 5 % en peso

20 C : F1O3RS, sulfuro de platino sobre carbón, cantidad introducida de platino 5 % en peso

D : E1O1RS, sulfuro de paladio sobre carbón, cantidad introducida de paladio 4,88 % en peso

E : F1O1R, platino sobre carbón, cantidad introducida de platino 1% en peso.

25 En la tabla se emplean las abreviaturas siguientes:

NDHA : para-nitroso-difenilhidroxilamina

ADA : para-amino-difenilamina

CPFD : N-ciclohexil-para-fenilendiamina

Tabla I

Ejemplo Nº	Catalizador		Disolvente		Agua, % refe- rido a NDHA	Tempe- ratura, °C	Presión, bares	Conver- sión, %	Rendimien- to de ADA, % de la teoría	Subproducto, CPPD, % de la teoría
	tipo	% en peso de metal, referido a NDHA	Amina	% en peso, referido a NDHA						
1	A	0,5	Anilina	1020	200	75	15	100	97,5	2,1
2	B	0,1	orto-to- luidina	724,5	150	100	10	100	98,2	0,8
3	C	0,5	Anilina	1020	200	125	15	100	99,2	-
4	D	0,2	Anilina	1020	200	120	15	100	97,5	0,2
5	E	0,5	meta-to- luidina	744,7	150	80	10	100	96,2	3,1

Ejemplos 6 a 15

Los siguientes ejemplos o ejemplos de comparación se llevaron a cabo del modo descrito en el caso de los ejemplos 1 a 5. Estos muestran la superioridad del procedimiento según la invención, que es considerable especialmente en el caso de empleo de catalizadores con un pequeño contenido de metal. Como catalizador de paladio se empleó el catalizador paladio-carbón ELOR de la firma Degussa con una cantidad introducida de paladio de 1 por ciento en peso, y como catalizador de níquel, se empleó níquel Raney.

Tabla 2

Ejemplo Nº	Catalizador		Disolvente		Agua % refe- rido a NDHA	Tempera- tura, °C	Presión, bares	Conver- sión, %	ADA, % de la teoría	
	Tipo	% en peso de metal, referido a NDHA	Tipo	ml						% en peso, referido a NDHA
6 x	Pd/C	0,01	Acetona	150	592	100	75	10	80	30
7 x	Pd/C	0,01	Metanol	200	790	-	100	10	30	26,5
8 x	Pd/C	0,01	Metanol	200	790	200	100	10	65	55
9 x	Pd/C	0,01	Isopropanol	200	785	20	125	15	50	15
10 x	Pd/C	0,01	Tolueno	200	871,5	-	100	10	20	15
11 x	Ni	10	Acetona	120	474	-	50-150	50	45	24,5
12 x	Ni	10	Etanol	150	592	-	85	50	30	20,5
13	Pd/C	0,01	Anilina	200	1020	-	100	10	100	94,6
14	Pd/C	0,01	Anilina	200	1020	100	100	10	95	92,5
15	Pd/C	0,01	orto-Tolui- dina	150	724,5	-	100	10	95	91

x ejemplos de comparación.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la preparación de para-amino-difenilamina por hidrogenación catalítica de para-nitroso-difenilhidroxilamina, en presencia de un disolvente orgánico y de uno o más de los metales rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, o de sus compuestos sulfídicos, eventualmente sobre un material de soporte, como catalizador, a temperaturas de 20 a 200°C, caracterizado por-
15 que como disolvente se emplea anilina o la amina de un homólogo del benceno con 7 a 12 átomos de carbono, sus derivados mono-alcohilamínicos o dialcohilamínicos con 1 a 6 átomos de carbono en el o los grupos N-alcohilo.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como catalizador se emplea paladio sobre carbón activo, platino sobre carbón activo, sulfuro de paladio sobre carbón activo o sulfuro de platino sobre carbón activo.

25 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo a temperaturas de 30 hasta 125°C.

30 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque como disolvente se emplea anilina, orto-toluidina o meta-toluidina.

5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 4^a, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo a una presión de hidrógeno de 1 a 30 bares.

5 6^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque la cantidad de catalizador es de 0,001 a 0,5 por ciento en peso de metal, referido a la para-nitroso-difenilhidroxilamina empleada.

7^a.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PARA-AMINO-DIFENILAMINA".

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 05.ABR.1979

P.A.

15 **Alberto de Elizaburu**
Por Poder,

20

25

30