

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES

NUMERO	479.320
FECHA DE PRESENTACION	5-4-1979

19 A1

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

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
893.952	6-4-1978	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	A01B 71/04	

64 TITULO DE LA INVENCION
"COJINETE MEJORADO PARA UTILES DE CULTIVO DEL SUELO"

71 SOLICITANTE (ES)
DEERE & COMPANY (Case No. 11210 SPN/PO-06 (Co))

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Moline, Illinois 61265, EE.UU.

72 INVENTOR (ES)
William Rudolph Frank

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-71.488)

jga

1 La invención se refiere a un procedimiento para
la preparación de N-fenil-para-fenilendiaminas asimétricas
sustituidas en N' mediante alcoholación por reducción de pa
5 ra-nitroso-difenilhidroxilamina con un aldehído o con una
cetona en presencia de hidrógeno y paladio o de sulfuro de
platino sobre carbón como catalizador de hidrogenación.

Ya es sabido alcoholar por reducción compuestos
nitrosados mediante reacción con un aldehído o con una ceto
na en presencia de hidrógeno y de un catalizador de hidroge
10 nación. Como catalizadores de hidrogenación fueron utiliza
dos en tal caso determinados compuestos metálicos, por ejem
plo cromito de cobre (memoria de patente británica 804.113;
memoria de patente de la Unión Soviética 230.828), sulfuro
de níquel (DE-AS 1.542.171), un seleniuro, un telururo o ca
15 talizadores de níquel y cromo (patente checoslovaca 119.336
o mezclas de dos o más de los metales pesados hierro, manga
neso, cobre, cromo, níquel, plata, cerio y plomo en forma
de su óxido, hidróxido o carbonato (DE-OS 1.941.009). Todos
estos conocidos catalizadores producen no obstante reaccio
20 nes secundarias, especialmente la reducción del aldehído o
de la cetona para formar el correspondiente alcohol.

Según el procedimiento conocido a partir de la me
moria de patente británica para la preparación de N-fenil-
-N'-alcohol-para-fenilendiaminas se hace reaccionar para-ni
25 troso-difenilhidroxilamina con hidrógeno y con un aldehído
o cetona en presencia de un catalizador de hidrogenación a
temperaturas en el margen desde la temperatura ambiente has
ta 200°C. Como catalizador de hidrogenación se utiliza un
metal del grupo VIII del sistema periódico, por ejemplo ní
30 quel, cobalto, rutenio, paladio y platino, que, si se desea

1 están aplicados sobre un material de soporte inerte, tal co
mo carbono, óxido de aluminio o gel de sílice. En este pro-
cedimiento se consiguen ciertamente rendimientos de N-fe-
nil-N'-alcohol- y N-fenil-N'-cicloalcohol-para-fenilendiami-
5 nas de aproximadamente 95% de la teoría, pero para la prepa-
ración técnica de estos productos son insuficientes todavía
el rendimiento y la selectividad que se han logrado hasta
ahora. Por lo demás se necesitan cantidades de catalizador
demasiado elevadas y por consiguiente las pérdidas de cata-
10 lizador son también considerables.

Objeto de la presente invención es un procedimien-
to para la preparación de N-fenil-para-fenilendiaminas asi-
métricas sustituidas en N' mediante alcoholación por reduc-
ción de para-nitroso-difenilhidroxilamina con un aldehído o
15 con una cetona en presencia de hidrógeno y paladio o de sul-
furo de platino sobre carbón como catalizador de hidrogena-
ción y eventualmente en presencia de un disolvente inerte,
que se caracteriza porque se utiliza el catalizador de hi-
drogenación en una cantidad que corresponde a menos de 1
20 por ciento en peso de paladio o de sulfuro de platino refe-
rido a la para-nitroso-difenilhidroxilamina utilizada, y co-
mo catalizador adicional se emplea carbón activo con una su-
perficie específica de por lo menos 700 m²/g y un contenido
de cenizas de menos de 7,5 por ciento en peso.

25 La para-nitroso-difenilhidroxilamina es un com-
puesto fácilmente obtenible mediante dimerización catalíti-
ca de nitrosobenceno. Según un procedimiento más reciente,
especialmente ventajoso, se obtiene ésta en rendimiento
prácticamente cuantitativo, si se utiliza como catalizador
30 un ácido sulfónico con un valor $pK_a \leq 1$, por ejemplo ácido

1 metano-, etano- o trifluorometano-sulfónico, o bien ácido
perclórico o ácido trifluoroacético (patente española n^o
465.875). El nitrosobenceno necesario para la preparación
de para-nitroso-difenilhidroxilamina es asimismo fácilmente
5 accesible, se le obtiene mediante reducción catalítica de
nitrobenceno. La reducción transcurre con elevado grado de
conversión y elevada selectividad, si según un procedimien-
to igualmente más reciente se utiliza como agente reductor
un hidrocarburo alifático, cicloalifático, olefínico o aro-
10 mático (patente española n^o 467.335).

Los compuestos obtenibles conforme a la invención
llevan en cada uno de los casos junto al átomo N un radical
fenilo como sustituyente, pero en cambio llevan junto al
átomo N' uno o dos sustituyentes alifáticos, cicloalifáti-
15 cos o aromáticos, pudiendo ser iguales o diferentes los sus-
tituyentes en el último caso. La selección del aldehído o
de la cetona que ha de utilizarse se ajusta naturalmente al
derivado de para-fenilendiamina deseado. Para la prepara-
ción de N-fenil-para-fenilendiaminas monosustituidas en N'
20 se utiliza un aldehído, y para la preparación de N-fenil-pa-
ra-fenilendiaminas disustituidas en N' se utiliza una ceto-
na. Ejemplos de compuestos carbonílicos adecuados son: alde-
hídos alifáticos tales como por ejemplo formaldehído, alco-
hil-alcohol-cetonas tales como por ejemplo acetona, cetonas
25 cíclicas tales como por ejemplo ciclobutanona, aril-aril-ce-
tonas tales como por ejemplo benzofenona, alcohol-aril-ceto-
nas tales como por ejemplo acetofenona y metilbencilcetona,
alcohol-cicloalcohol-cetonas tales como por ejemplo metilci-
clohexilcetona, aril-cicloalcohol-cetonas tales como por
ejemplo fenilciclohexilcetona, aldehídos aromáticos tales

1 como por ejemplo benzaldehido, aldehidos cíclicos tales como por ejemplo ciclohexilaldehido así como dicetonas tales como por ejemplo 2,4-pentanodiona.

5 El procedimiento conforme a la invención se emplea preferentemente para la preparación de N-fenil-N'-monoalcohol-para-fenilendiaminas, N-fenil-N'-dialcohol-para-fenilendiaminas y para la preparación de N-fenil-N'-cicloalcohol-para-fenilendiaminas. Para ello se necesitan aldehidos, alcohol-alcohol-cetonas o cetonas cíclicas.

10 Ejemplos de aldehidos adecuados son: formaldehido, acetaldehido, propionaldehido, butiraldehido, valeraldehido. Ejemplos de alcohol-alcohol-cetonas adecuadas son: acetona, metil-etil-cetona, metil-propil-cetona, metil-butil-cetona, metil-isobutil-cetona, metil-amilcetona, metil-isoamil-cetona, metil-hexil-cetona, metil-heptilcetona, metil-octil-cetona, dietil-cetona, etil-propil-cetona, etil-butil-cetona, etil-amil-cetona, etil-hexil-cetona, etil-heptil-cetona, 5-metil-heptanona-(3), dipropilcetona, dibutilcetona, diisobutilcetona, diamilcetona, dihexilcetona, diheptilcetona, diisodecilcetona. Ejemplos de cetonas cíclicas adecuadas son: ciclobutanona, ciclohexanona, ciclohexanona y ciclooctanona.

25 No es indispensablemente necesario utilizar hidrógeno puro, más bien pueden emplearse conjuntamente también gases portadores tales como por ejemplo nitrógeno. Igualmente pueden emplearse también mezclas gaseosas, las cuales además de hidrógeno contienen monóxido de carbono, tales como por ejemplo gas de agua y gas de gasógeno. En estos casos el monóxido de carbono participa asimismo en la reducción, pero debe estar presente tanta cantidad de hidrógeno

1 - que se garantice una reducción total.

5 Como catalizador de hidrogenación se utiliza el paladio o el sulfuro de platino usuales, es decir catalizadores con los tipos usuales de carbón como soportes, por ejemplo carbón, negro de humo y carbón activo. Por sulfuro de platino se entiende el "platino sulfurado" usual en el comercio, el cual se obtiene mediante sulfuración de platino. Aun cuando no se trata aquí de un sulfuro de platino de finido, tales catalizadores son designados en la técnica como sulfuro de platino, para simplificar (véase Robert I. Peterson, Hydrogenation Catalysts, Noyes Data Corp. Parkridge New Jersey, Estados Unidos 1977, páginas 256-261). El tipo de material de soporte desempeña un papel secundario, al contrario que el tipo de carbón activo que ha de añadirse adicionalmente como catalizador. Sin embargo se utiliza también preferentemente como material de soporte un carbón activo con una superficie específica de por lo menos 700 m²/g y con un contenido de cenizas de menos de 7,5 por ciento en peso.

20 La alcoholación por reducción de la para-nitrosodifenilhidroxilamina transcurre ampliamente sin problemas si tal como en los procedimientos convencionales, se utilizan cantidades de catalizador con más de uno por ciento en peso de paladio o sulfuro de platino, referido a la sustancia de partida. Cantidades tan elevadas de catalizador aumentan no obstante considerablemente los costos de la síntesis, toda vez que las pérdidas de catalizador son igualmente considerables en el caso de elevadas cantidades de catalizador. Además resultan en tal caso debido a la sobrehidrogenación ya cantidades grandes de productos hidrogenados en

1 el núcleo, que pueden separarse sólo difícilmente de las de
seadas N-fenil-para-fenilendiaminas sustituidas en N'. Adi-
cionalmente se efectúa una amplia hidrogenación del compues-
to carbonílico en exceso que sirve eventualmente de disol-
5 vente, para formar el alcohol indeseado (véase ejemplo com-
parativo). En el procedimiento conforme a la invención, por
el contrario, el catalizador de hidrogenación se utiliza en
una cantidad que corresponde a menos de 1 por ciento en pe-
so de paladio o de sulfuro de platino, referido a la para-
10 -nitroso-difenilhidroxilamina utilizada, a saber preferente-
mente en cantidades de 0,05 hasta 0,2 por ciento en peso de
paladio o sulfuro de platino referido a la para-nitroso-di-
fenilhidroxilamina utilizada. En tal caso se reprime prácti-
camente de forma completa la formación de alcohol mediante
15 hidrogenación de compuesto carbonílico eventualmente en ex-
ceso. Asimismo, en estas condiciones no tiene lugar ninguna
hidrogenación en el núcleo de la deseada N-fenil-para-fe-
nilendiamina sustituida en N'.

El catalizador de hidrogenación que consta del pa-
20 ladio o del sulfuro de platino y del material de soporte
carbón puede contener 0,05 hasta 10 por ciento en peso de
paladio o sulfuro de platino. Preferentemente la impurifica-
ción del mismo asciende a 0,5 hasta 5 por ciento en peso de
paladio o sulfuro de platino, y especialmente pasan a utili-
25 zarse los catalizadores de metal noble sobre carbón usuales
en el comercio, que contienen aproximadamente 1 hasta 5 por
ciento en peso de paladio o de sulfuro de platino. Por con-
siguiente la cantidad de catalizador de hidrogenación, refe-
rida a para-nitroso-difenilhidroxilamina asciende, según la
30 impurificación con metal noble, a como máximo 0,1 por cien-

1 to en peso (en caso de impurificación con metal noble al
10%) hasta 20 por ciento en peso (en caso de impurificación
con metal noble al 0,05%).

5 Sorprendentemente se ha manifestado que en el ca-
so de la utilización conjunta conforme a la invención de
carbón activo como catalizador se incrementan considerable-
mente tanto la selectividad como también el rendimiento de
la alcoholación por reducción y puede aumentarse considera-
blemente la duración del sistema de catalizador en el caso
10 de un modo de funcionamiento continuo. Este efecto es pecu-
liarmente pronunciado sólo en el caso de catalizadores de
paladio y de sulfuro de platino; en el caso de otros meta-
les de catalizadores en cambio apenas se pone de manifiesto.

15 La naturaleza y calidad del carbón activo que ha
de utilizarse como catalizador adicional es esencial para
la invención. Se ha manifestado que la eficacia catalítica
sólo aparece en el caso de clases de carbón activo altamen-
te activas. La superficie específica del carbón activo debe
20 ser de por lo menos $700 \text{ m}^2/\text{g}$. Para la eficacia catalítica
del carbón activo es decisivo asimismo su contenido de cen-
zas; éste debe ascender a menos de 7,5 por ciento en peso.
Por contenido de cenizas se entienden tanto el componente
insoluble de cenizas como también el soluble. Clases de car-
25 bón activo, que se obtienen a partir de sustancias de parti-
da naturales tales como lignito, turba, madera, huesos,
etc., contienen por lo general cantidades de cenizas esen-
cialmente mayores, y por ello no son adecuadas sin más para
la utilización en el procedimiento conforme a la invención.
30 No obstante, si se disminuye mediante lavado cuidadoso con

1 - ácidos el contenido de cenizas a menos de 7,5 por ciento en
peso, y estas clases poseen la superficie específica grande
requerida, entran igualmente en consideración. Elementos
traza no ejercen obviamente ninguna influencia o en todo ca
5 so una sólo secundaria sobre la eficacia de los catalizado-
res de carbón. La selección de clases adecuadas de carbón
se ajusta por ello a los dos criterios mencionados anterior
mente. Aun cuando todos los carbones activos con una super-
ficie específica de más de $700 \text{ m}^2/\text{g}$ y con un contenido de
10 cenizas de menos de 7,5% manifiestan actividad catalítica
en el procedimiento conforme a la invención, se prefieren,
a causa de su pureza, carbones activos que han sido prepara-
dos a partir de petróleo, gas natural, hulla o celulosa.

La cantidad del catalizador de carbón activo que
15 ha de utilizarse adicionalmente conforme a la invención as-
ciende a 10 hasta 200 por ciento en peso, referido a para-
nitroso-difenilhidroxilamina utilizada. Depende de la can-
tidad de metal noble, referida a para-nitroso-difenilhidro-
xilamina, y de la impurificación con metal noble del catali-
20 zador de hidrogenación, y por consiguiente de la proporción
cuantitativa de metal noble sobre carbón de soporte. Para
lograr rendimientos igualmente elevados, se requiere en el
caso de disminución de la cantidad de metal noble un aumen-
to de la cantidad de catalizador de carbón activo. Entre la
25 impurificación con metal noble del catalizador de hidrogena-
ción y la cantidad necesaria de catalizador de carbón acti-
vo existe la siguiente relación: En el margen de la impuri-
ficación con metal noble de aproximadamente 1 hasta 10 por
ciento en peso del catalizador de hidrogenación la cantidad
30 de catalizador de carbón activo requerida para un grado de

1 conversión igualmente elevado disminuye al disminuir la im-
purificación con metal noble. En el margen de la impurifica-
ción con metal noble de 0,05 hasta 1 por ciento en peso con
decreciente impurificación con metal noble se necesitan can-
5 tidades crecientes de catalizadores de carbón activo para
conseguir un grado de conversión igualmente elevado.

En la forma de realización preferida del procedi-
miento conforme a la invención se utilizan 0,01 hasta 20
por ciento en peso del catalizador de paladio o de sulfuro
10 de platino sobre carbón con 0,05 hasta 0,2 por ciento en pe-
so de metal noble y 10 hasta 200 por ciento en peso de car-
bón activo como catalizador adicional.

La cantidad de aldehído o de cetona asciende a 1
hasta 10 equivalentes por cada equivalente de para-nitroso-
15 -difenilhidroxilamina, preferentemente a 2 hasta 10 equiva-
lentes. Es posible también utilizar mayores cantidades de
aldehído o de cetona, en este caso el exceso sirve como di-
solvente.

Si se desea, pueden utilizarse también otros di-
20 solventes inertes (disolventes conjuntos) por ejemplo hidro-
carburos alifáticos o aromáticos, sus derivados halogenados
o éteres, tales como tolueno, monoclorobenceno, dicloroben-
ceno, 1,2,4-triclorobenceno, o 1,1,2-trifluoro-1,1,2-tricloro-
roetano. Disolventes inertes especialmente adecuados son
25 los alcoholes inferiores tales como por ejemplo metanol,
etanol, isopropanol, propanol, butanol, pentanoles, isopen-
tanoles y 4-metilpentanol-2. La utilización de los disolven-
tes inertes es ventajosa especialmente si el agua de reac-
ción formada en el transcurso de la reacción no es soluble
o es sólo poco soluble en la cetona o en el aldehído que se
30

1 utiliza, de tal manera que además de la fase orgánica se
forma una fase acuosa. En los casos en los cuales el aldehí
do o la cetona son miscibles con agua en una medida tal que
no se forma ninguna segunda fase, preferentemente no se uti
5 liza ningún disolvente adicional. Es posible también utili
zar en el procedimiento conforme a la invención para-nitro-
so-difenilhidroxilamina húmeda con agua con hasta 100% en
peso de agua. Aquí el agua representa igualmente un disol
vente conjunto. Tampoco se requiere que la para-nitroso-di
10 fenilhidroxilamina esté presente en forma disuelta, es de
cir que la reacción se efectúa en fase homogénea. Preferen
temente la reacción se realiza en fase heterogénea. Esto
tiene la ventaja de que el volumen de reacción resulta rela
tivamente pequeño y se facilita el tratamiento de la mezcla
15 de reacción.

El procedimiento conforme a la invención puede
ser realizado tanto discontinua como también continuamente.
La temperatura de reacción y la presión de reacción no son
críticas. El procedimiento conforme a la invención puede
20 realizarse ya a presión normal y a temperatura ambiente, pe
ro debido a la influencia de la presión y de la temperatura
sobre la velocidad de reacción se realiza convenientemente
a temperatura elevada y a presión elevada. Se recomienda
trabajar en el margen de temperaturas de 20 hasta 150°C. La
25 temperatura de reacción preferida asciende a 25 hasta 125°C
especialmente a 40 hasta 100°C. La presión de hidrógeno pue
de encontrarse dentro de un amplio margen, por ejemplo en
tre 1 y 150 bares. Asciende preferentemente a 5 hasta 15 ba
res, especialmente a 7 hasta 12 bares. El tiempo de reac
30 ción asciende por lo general a desde 15 minutos hasta 5 ho-

1 ras, preferentemente a desde 0,5 hasta 3 horas.

El tratamiento de la mezcla de reacción se efectúa de manera usual. Primeramente el catalizador es separado por filtración, el disolvente es eliminado eventualmente y a continuación la amina es destilada o cristalizada. El modo de procedimiento adecuado en cada caso depende de las propiedades físicas de la amina y del disolvente utilizado. El catalizador puede ser conducido en circuito cerrado.

En los procedimientos convencionales el catalizador está parcialmente contaminado después de haberse efectuado la alcoholación por reducción. En el caso de una nueva utilización manifiesta una actividad disminuida, de tal manera que debe ser repuesto en la práctica por una determinada cantidad de catalizador de nueva aportación. En el procedimiento conforme a la invención se ha manifestado, por el contrario, que mediante la adición del catalizador de carbón activo el catalizador de hidrogenación usado retiene ampliamente su actividad, de tal manera que en caso de utilizarse ulteriormente el mismo, no debe añadirse ninguna cantidad, o sólo una cantidad relativamente pequeña, de catalizador de hidrogenación de nueva aportación para conseguir la actividad original. Si se utiliza, por ejemplo en el caso de una alcoholación por reducción según el procedimiento conforme a la invención, en el primer ciclo de reacción un catalizador con 0,2 por ciento de paladio -referido a para-nitroso-difenilhidroxilamina-, se necesitan en el segundo ciclo de reacción, además del catalizador de hidrogenación usado sólo 0,01 por ciento en peso más de paladio -referido a para-nitroso-difenilhidroxilamina-. Después de algunos otros ciclos de reacción la canti-

1 -dad adicional de catalizador de nueva aportación requerida
para la misma actividad de catalizador disminuye a sólo
0,005 por ciento en peso. Finalmente pueden realizarse in-
cluso varios ciclos de reacción más sin adición de cataliza-
5 dor de hidrogenación de nueva aportación. Solamente se re-
quiere añadir catalizador de carbón activo de nueva aporta-
ción en cada nuevo ciclo de reacción. Por término medio el
consumo de catalizador de hidrogenación por cada ciclo de
reacción se encuentra por consiguiente en menos de 0,01 por
10 ciento en peso de paladio, referido a para-nitroso-difenil-
hidroxilamina utilizada. Si se utiliza, por ejemplo, en el
caso de metilisobutilcetona en el primer ciclo de reacción
un catalizador con 0,2 por ciento en peso de sulfuro de pla-
tino y 100% en peso de carbón activo -referido a para-nitro-
15 so-difenilhidroxilamina-, pueden realizarse 15 ciclos de
reacción más, sin que el sistema de catalizador sufra ningun-
na pérdida de actividad. Si se realiza esta misma serie sin
carbón activo, el rendimiento de N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fe-
nil-para-fenilendiamina (DBPPD) asciende en el primer ciclo
20 a sólo 60% de la teoría (frente a 95% de la teoría en caso
de la presencia de carbón activo) y desciende ya en el se-
gundo ciclo a 38% de la teoría (frente a un rendimiento
inalterado de 95% de la teoría, en el caso de presencia de
carbón activo).

25 El procedimiento conforme a la invención posee
frente al procedimiento conocido de la memoria de patente
británica 1.295.672 considerables ventajas. Según el ejem-
plo de realización 1 de la memoria de patente británica ha
de poder obtenerse por ejemplo N-isopropil-N'-fenil-para-fe-
nilendiamina (IPPD) en un rendimiento de 93%. En tal caso

1 no se trata sin embargo de un rendimiento genuino de la para-
fenilendiamina sustituida deseada, sino que más bien se
supuso de modo inadmisibile que la cantidad de producto de
reacción remanente después de separar el disolvente por des-
5 tilación consistía exclusivamente en la sustancia deseada.
Tal como lo muestra la comprobación del ejemplo, aparece
ciertamente un grado de conversión cuantitativo de la sus-
tancia de partida, pero el producto de reacción es una mez-
cla de sustancias con una proporción de sólo aproximadamen-
10 te 78% de N-isopropil-N'-fenil-para-fenilendiamina (IPPD).
Además se necesitan en tal caso la elevada cantidad de 0,3
por ciento en peso de paladio -referido a para-nitroso-fe-
nilhidroxilamina- y tiempos de reacción largos, y se traba-
ja además de ello a una presión de 50 bares. Por consiguien-
15 te, no sólo se obtienen mayores pérdidas de N-isopropil-N'-
-fenil-para-fenilendiamina (IPPD) mediante su hidrogenación
ulterior para formar N-isopropil-N'-ciclohexil-para-fenilen-
diamina (ICPPD), sino que se efectúa también una amplia re-
ducción de la cetona en exceso para formar el alcohol, no
20 deseado. En el caso del procedimiento conforme a la inven-
ción se necesitan en cambio presiones y temperaturas más ba-
jas, menores cantidades de catalizadores de metales nobles
y tiempos de reacción esencialmente más cortos, y además la
selectividad en lo que se refiere a la formación de la para-
25 ra-fenilendiamina sustituida deseada es esencialmente supe-
rior y se reprime la formación de alcohol mediante reduc-
ción del compuesto carbonílico. Si se realiza el procedi-
miento de la memoria de patente británica a temperaturas in-
feriores, por ejemplo a menos de 150°C, y a presiones más
30 bajas, por debajo a menos de 50 bares, la reacción transcu-

1 rre de forma esencialmente menos selectiva que en condicio-
nes más drásticas. En tal caso se obtienen, en efecto, como
productos secundarios aproximadamente 25 hasta 50% del pro-
ducto de reacción no alcohilado y aproximadamente 2,5 hasta
5 10% de una cetimina. El rendimiento de para-fenilendiamina
sustituida deseada asciende sólo a 12 hasta 70%, el resto
consiste en compuesto de partida no reaccionado y en los
compuestos secundarios expuestos anteriormente. El procedi-
miento conforme a la invención se distingue por consiguien-
10 te por el hecho de que se realiza a temperaturas y presio-
nes relativamente bajas, de que el consumo de metal noble
es muy bajo, y de que con tiempos de reacción cortos, eleva
do grado de conversión y elevada selectividad conduce al
producto deseado.

15 Los compuestos obtenibles según el procedimiento
conforme a la invención se necesitan en la industria en
grandes cantidades como antioxidantes y antiozonantes del
caucho.

Ejemplos núms. 1 hasta 9 (ejemplos comparativos)

20 Las reacciones se efectuaron en un autoclave de
vidrio de 1 litro, que estaba provisto con válvula de sali-
da por el fondo, tubo de introducción de gases, rompedor de
circulación y un agitador de paletas (agitación magnética).
Pasaron a utilizarse 20 g (93,2 milimoles) de para-nitroso-
25 -difetilhidroxilamina (NDHA) y 200 ml de acetona. La reac-
ción se realizó entre 30 y 75°C, la presión de hidrógeno es
taba entre 9 y 10 bares, la duración de la reacción fue de
una hora y la velocidad de agitación de 1.500 rpm. El auto-
clave fue primeramente puesto en vacío y luego ventilado
30 con hidrógeno. A continuación el autoclave fue alimentado

1 con la mitad del medio de reacción y finalmente se suspen-
dió la para-nitroso-difenilhidroxilamina (NDHA) juntamente
con el catalizador de paladio sobre carbón en el resto del
medio de reacción, y se añadió dosificadamente a través de
5 la válvula de entrada. Después de ello se introdujeron a
presión 9 hasta 10 bares de hidrógeno al autoclave y se ca-
lentó cuidadosamente. Según la cantidad de paladio, la reac-
ción se inició entre 20 y 70°C. Después de cesar el desgren-
dimiento de calor de reacción, se siguió calentando todavía
10 a 75°C, de tal manera que la duración de la reacción fue en
conjunto de una hora.

En la tabla I siguiente se muestra la influencia
de la cantidad de metal noble sobre el rendimiento de N-iso-
propil-N'-fenil-para-fenilendiamina (IPPD). La composición
15 del catalizador de paladio sobre carbón, la cantidad de me-
tal referida a para-nitroso-difenilhidroxilamina utilizada,
así como los rendimientos de N-fenil-para-fenilendiamina
asimétrica sustituida en N' y la cantidad de las cetiminas
resultantes como producto secundario acompañante y de deri-
vados de para-fenilendiamina no alcoholados están agrupados
20 en la tabla I.

En la tabla se emplean las siguientes abreviatur-
ras:

25 NDHA = para-nitroso-difenilhidroxilamina

ADA = 4-amino-difenilamina

IPPD = N-isopropil-N'-fenil-para-fenilendiamina

Cetimina = N-isopropiliden-N'-fenil-para-fenilendiamina

TABLA I

Ejemplo nº	NDHA g	mili moles	Disolvente acetona ml	Catalizador de hidrogenación E10 _R g	Impurificación % en peso de Pd	% en peso de Pd referido a NDHA	Producto de reacción en % en peso			
							IPPD	ADA	Cetimina	NDHA
1	20,0	93,2	200	4,0	5	1,0	94,3	<0,1	<0,2	<0,1
2	20,0	93,2	200	3,0	5	0,75	92,6	1,1	0,65	0,1
3	20,0	93,2	200	2,0	5	0,50	86,3	2,2	3,6	<0,1
4	20,0	93,2	200	1,0	5	0,25	68,2	26,7	2,4	1 - 2
5	20,0	93,2	200	0,80	5	0,20	58,1	48,4	3,2	~ 5
6	20,0	93,2	200	0,50	5	0,125	40,2	50,2	3,5	~ 7
7	20,0	93,2	200	0,40	5	0,10	12,7	76,8	7,6	~ 10
8	20,0	93,2	200	0,20	5	0,05	7,1	48,3	28,7	~ 15
9	20,0	93,2	200	0,040	5	0,01	2,8	28,9	49,8	~ 20

1 Los resultados de estos ensayos comparativos mues-
tran de forma convincente que en caso de utilización de una
cantidad de catalizador, que corresponde a 1 por ciento en
peso de paladio referido a para-nitroso-difenilhidroxilami-
5 na utilizada, la alcoholación por reducción transcurre toda-
vía con selectividad relativamente elevada para formar la
N-isopropil-N'-fenil-para-fenilendiamina deseada. En caso
de utilizarse menores cantidades de catalizador disminuye
en cambio rápidamente la selectividad en lo que se refiere
10 a la formación de la N-isopropil-N'-fenil-para-fenilendiami-
na. En el caso de cantidades de catalizador de 0,20 por
ciento en peso de paladio ésta se encuentra ya considerable-
mente por debajo de 10%.

Ejemplos 10 hasta 21

15 El aumento del grado de conversión así como de la
selectividad, logrado según el procedimiento conforme a la
invención mediante adición de carbón activo con una superfi-
cie de por lo menos 700 m²/g y un contenido de cenizas de
menos de 7,5% en peso resulta claramente reconocible a par-
20 tir de los ejemplos o de los ejemplos comparativos de la ta-
bla II. Para este objeto, el ejemplo comparativo 7 de la ta-
bla I se repite una vez con adición de carbón activo y otra
sin adición de éste, y después de tiempos de reacción dis-
tintos en cada caso se determinan cuantitativamente el gra-
do de conversión y el rendimiento.

25 En cada caso se hicieron reaccionar 60 g (280 mi-
limoles) de para-nitroso-difenilhidroxilamina (NDHA) y 600
ml de acetona en presencia de 6,0 g de un catalizador de pa-
ladio sobre carbón (E10R de la firma Degussa) con una impu-
rificación paladio de 1,01 por ciento en peso, con una su-
30 rificación paladio de 1,01 por ciento en peso, con una su-

1 superficie específica de $1.100 \text{ m}^2/\text{g}$ y con un contenido de cenizas de $\leq 0,5$ por ciento en peso, de la manera descrita en los ejemplos 1 hasta 9.

5 En los casos de los ejemplos 17, 19 y 21 el rendimiento de N-isopropil-N'-fenil-para-fenilendiamina es menor que por ejemplo en el caso del ejemplo 15, dado que debido a los largos tiempos de reacción una parte del producto deseado había sido reducido adicionalmente para formar N-isopropil-N'-ciclohexil-para-fenilendiamina.

10

15

20

25

TABLA II

Ejemplo n ^o	NDHA g	NDHA mili- moles	Disolvente acetona ml	Catalizador de hidro- genación % en peso de Pd referido a NDHA	Tiempo de reacción minutos	% de carbón activo refe- rido a NDHA	Productos de reacción en %			
							IPFD	ADA	Cetimina NDHA	
10 ^x	60	280	600	6,0	15	-	2,2	43,5	23,2	25
11	60	280	600	6,0	15	100	90,0	6,4	1,8	< 1
12 ^x	60	280	600	6,0	30	-	7,8	50,2	15,2	18
13	60	280	600	6,0	30	100	95,0	0,95	0,5	< 0,1
14 ^x	60	280	600	6,0	60	-	12,7	76,0	7,6	10
15	60	280	600	6,0	60	100	96,5	0,1	0,2	< 0,1
16 ^x	60	280	600	6,0	120	-	17,7	58,0	18,5	5
17	60	280	600	6,0	120	100	95,5	0,1	0,1	< 0,1
18 ^x	60	280	600	6,0	180	-	24,2	50,5	12,8	~ 1
19	60	280	600	6,0	180	100	91,5	0,1	0,1	< 0,1
20 ^x	60	280	600	6,0	300	-	22,5	68,5	5,5	< 1
21	60	280	600	6,0	300	100	89,5	0,1	0,1	0,1

x Ejemplo comparativo

1 Ejemplos 22 hasta 32

5 Un autoclave de vidrio de 1,5 litros equipado con agitador de paletas, termómetro, tubo para la introducción de gas, manómetro, rompedor de corriente, válvula de salida de gases, válvula de salida por el fondo y bujía filtrante, fue cargado primeramente con una suspensión de 20 g de para-nitroso-difenilhidroxilamina y 0,8 g de catalizador de paladio sobre carbón (E 10R de la firma Degussa) con una im-
10 purificación con paladio de 5% (0,20% de Pd referido a para-nitroso-difenilhidroxilamina) así como 25 g de carbón ac-
15 tivo (firma Merck, en forma de polvo, secado, superficie es-
pecífica 1.050 m²/g, contenido de cenizas < 5% en peso) y 200 ml de metilisobutilcetona. Después de poner en vacío va-
rias veces y ventilar con hidrógeno se inició la reacción a
20 9 - 10 bares de presión de hidrógeno. La alcoholación por
reducción se inició a aproximadamente 40°C y después del en-
friamiento de la reacción exotérmica se mantuvo en total du-
rante 1 hora a 75°C con una velocidad de agitación de 1.500
rpm. Después de terminarse la reacción se separó, a través
25 de una bujía filtrante bajo presión de hidrógeno, el sustra-
to respecto del catalizador de hidrogenación y del cataliza-
dor de carbón activo y éste fue retrolavado a continuación
en el autoclave con metilisobutilcetona. Después de ello,
la siguiente carga, que consta de 20 g de para-nitroso-dife-
nilhidroxilamina y en conjunto de 200 g de metilisobutilce-
30 tona, fue mezclada con catalizador de carbón activo y even-
tualmente con catalizador de hidrogenación de nueva aporta-
ción, se hizo reaccionar de nuevo durante 1 hora a 75-80°C
y a 9-10 bares de presión de hidrógeno. Estos ensayos fue-
ron realizados en total durante 10 ciclos, de tal manera

1 que al final de la reacción pasaron en total 220 g de para-
-nitroso-difenilhidroxilamina a la alcoholación por reduc-
ción.

5 La cantidad del catalizador de hidrogenación así
como del catalizador de carbón activo -indicada en porcenta-
je en peso de paladio referido a la para-nitroso-difenilhi-
droxilamina utilizada en total- así como el rendimiento ob-
tenido de N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-para-fenilendiamina
(DBPPD), de para-amino-difenilamina (ADA) y de cetimina, es
10 tán indicados en la siguiente tabla III. Los resultados
muestran claramente que después de pocos ciclos de reacción
la cantidad de catalizador de hidrogenación de nueva aporta-
ción que ha de añadirse y la de carbón activo disminuyen
considerablemente.

15

20

25

TABLA III

Ejemplo Nº	NDHA 'g milimoles	MIBK ml Disolvente	Catalizador de hi- drogenación g% en peso de Pd referido a NDHA	Carbón activo		Productos de reacción				
				g% en peso	peso	DBPPD	% en peso ADA Cetimina NDHA			
22	20	200	0,8	0,20	25	120	95	0,1	0,5	< 0,1
23	40	400	1,2	0,15	25	62,5	93	0,5	1,0	~ 0,5
24	60	600	1,2	0,10	30	50	95	0,1	0,5	< 0,1
25	80	800	1,2	0,075	30	37,5	86	1,7	2,8	~ 1
26	100	1000	1,5	0,075	40	40	95	0,3	0,5	< 0,1
27	120	1200	1,5	0,0625	40	33,3	88	2,8	4,5	< 1
28	140	1400	1,5	0,0536	50	35,7	92,5	0,6	1,2	< 0,1
29	160	1600	1,5	0,047	50	31,25	83	3,6	5,9	~ 2
30	180	1800	1,5	0,0416	65	36	91	1,0	1,3	~ 0,5
31	200	2000	1,5	0,0375	65	32,5	44	18,0	33,0	~ 5
32	220	2200	1,5	0,034	85	38,6	78,5	3,5	2,5	~ 1

1 - Ejemplos 33 hasta 45

Los ejemplos o los ejemplos comparativos siguientes muestran tanto la influencia de la cantidad del carbón activo añadido (ejemplos 33 hasta 36) como también la influencia del tipo de carbón activo (ejemplos 37 hasta 45) sobre el transcurso de la alcoholación por reducción.

Las reacciones fueron realizadas de la manera descrita en los ejemplos 1 hasta 9. Se utilizaron en cada caso 20 g de para-nitroso-difenilhidroxilamina (NDHA) y 150 ml de metilisobutilcetona (MIBK). Como catalizador de hidrogenación se utilizó un catalizador de paladio sobre carbón (E 106R de la firma Degussa) con una impurificación con paladio de 1,02 por ciento en peso. Como carbones activos pasaron a utilizarse carbones activos sintéticos de las firmas Degussa o Merck con diferentes superficies específicas y contenidos de cenizas, así como diversos carbones activos a base de materias primas naturales.

Los ejemplos comparativos 42 hasta 45 muestran claramente que tanto en los casos de una superficie específica demasiado pequeña como también en los casos de un contenido demasiado elevado de cenizas de los carbones activos, los rendimientos de N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-para-fenilendiamina (DBPPD) son bajos.

25

TABLA IV

Ejem- plo n°	NDHA g	MIBK ml	Catalizador de hidrogenación g % en peso de Pd refe- rido a NDHA	% en peso referido a NDHA	Tipo	Superficie específica m ² /g	Cenizas %	DBPPD	ADA	Cetimina	NDHA
33 ^x	20	150	2,0	0,1	-	-	-	63,0	15,5	16,0	~ 2
34	20	150	2,0	0,1	R10	900-950	0,7-0,75	86,5	4,65	4,5	< 0,1
35	20	150	2,0	0,1	R10	900-950	0,7-0,75	94,0	1,29	1,1	< 0,1
36	20	150	2,0	0,1	R10	900-950	0,7-0,75	95,5	1,12	0,9	< 0,1
37	20	150	2,0	0,1	R101	1100	1,0	92,5	2,4	2,7	< 0,1
38	20	150	2,0	0,1	R102	900	4,7	73,2	14,2	9,9	< 0,1
39	20	150	2,0	0,1	R103	1000	0,72	89,5	4,5	3,28	< 0,1
40	20	150	2,0	0,1	R106	950	0,53	86,5	5,6	5,4	< 0,1
41	20	150	2,0	0,1	R106	1000	0,44	85,5	6,65	4,8	< 0,1
42 ^x	20	150	2,0	0,1	Merck purísimo	1000-1050	0,63	88,5	4,5	4,0	< 0,1
43 ^x	20	150	2,0	0,1	Carbón animal	150	78,5	57,0	22,7	17,5	~ 5
44 ^x	20	150	2,0	0,1	Carbón de made- ra de tilo	300	3,65	29,5	26,9	40,0	~ 2
45 ^x	20	150	2,0	0,1	Carbón de made- ra de haya	450	4,78	51,5	19,9	25,5	5

x ejemplos comparativos

1 Ejemplos 46 - 55

5 Los siguientes ejemplos, cuyos resultados están representados en la tabla V, muestran que en el procedimiento conforme a la invención, en caso de adición de catalizador de carbón activo, el catalizador de hidrogenación usado conserva ampliamente su actividad incluso en presencia de grandes cantidades de N-fenil-para-fenilendiaminas sustituidas en N' (producto final), de tal manera que en caso de utilización adicional de los mismos no debe añadirse ninguna cantidad, o sólo deben añadirse cantidades relativamente pequeñas, de catalizador de hidrogenación de nueva aportación para alcanzar nuevamente la actividad original. Además se muestra la influencia favorable de un disolvente inerte, adicional (disolvente conjunto) en los casos en los que el agua de reacción resultante no es soluble o sólo es poco soluble en la cetona utilizada para la alcoholación por reducción y se llega a la formación de una segunda fase acuosa sin adición del disolvente conjunto.

10
15

20 La reacción se efectuó en el sistema de aparatos de 1,5 litros ya descrito en los ejemplos 22-32. La temperatura de reacción ascendió a 75-100°C, la presión de hidrógeno ascendió a 9 - 10 bares, la duración de la reacción fue de 1,5 horas y la velocidad de agitación fue de 1.000-1.500 rpm. Después de cada ciclo se tomó en cada caso una pequeña muestra para la determinación analítica de la mezcla de reacción y después se añadió bajo presión de H₂ a través de la válvula de entrada a la mezcla de reacción ya totalmente reaccionada en cada caso la siguiente carga que constaba de 25 10 g de para-nitroso-difenilhidroxilamina (NDHA), 50 ml de ciclohexanona y 50 ml de disolvente conjunto, así como, de-

30

1 -pendiendo del ensayo una cantidad adicional de catalizador
de carbón activo o de catalizador de paladio sobre carbón
de nueva aportación. Estos ensayos se realizaron por un to-
tal de 10 ciclos, de tal manera que al final de las reaccio-
5 nes pasaron a la alcoholilación por reducción en total 100 g
de para-nitroso-difenilhidroxilamina (NDHA) con ciclohexano
na.

10

15

20

25

TABLA V

Ejemplo n°	NDHA g	Ciclohexano	Disolvente con ml junto tipo	Catalizador de hidrogenación g % en peso referido a NDHA	Carbón activo g % en peso referido a NDHA	Producto de reacción % en peso CFPD ADA C. Cetimina NDHA
46	10	50	50 Metanol	0,6 0,3	-	25,2 25,6 ~ 3
47	20	100	100 Metanol	0,6 0,15	10 50	94,5 0,8 < 0,1
48	30	150	150 Metanol	1,8 0,30	10 33	96,5 < 0,1 < 0,1
49	40	200	200 Metanol	1,8 0,225	10 25	87,1 1,6 ~ 1
50	50	250	250 Metanol	1,8 0,18	20 40	95,8 0,2 < 0,1
51	60	300	250 Metanol	2,16 0,18	20 33	90,1 2,9 ~ 0,5
52	70	350	250 Metanol	2,16 0,15	35 50	93,5 0,6 0,95 < 0,1
53	80	400	100 Etanol 250 Metanol	2,16 0,135	35 43,7	83,5 3,9 ~ 1
54	90	450	150 Etanol 250 Metanol	2,16 0,12	50 55	91,5 0,9 1,2 ~ 0,5
55	100	500	200 Etanol 250 Metanol 250 Etanol	2,16 0,108	100 100	93,5 ~ 0,5 0,7 < 0,1

CPFD = N-fenil-N'-ciclohexil-para-fenilendiamina

1 Ejemplo 56 (Ejemplo comparativo)

Comprobación del ejemplo 1 de la patente británica 12 95 672; 50 g de para-nitroso-difenilhidroxilamina (NDHA) fueron suspendidos juntamente con 5 g de paladio al 3% sobre carbón activo (E10R, Degussa; correspondientes a 0,3% de Pd referido a NDHA) en 790 ml de acetona en un autoclave de acero inoxidable de 2 litros provisto con agitador de ancla, tubo para la introducción de gases, manómetro, válvula de sobrepresión y válvula de salida por el fondo.

Después de que el autoclave fue liberado cuidadosamente de trazas de oxígeno, se introdujeron 50 bares de presión de hidrógeno y la reacción se inició mediante calentamiento a 60°C (15 minutos de tiempo de calentamiento). Después de haberse mantenido durante 1 hora a 60°C, la temperatura fue aumentada a 150°C en el espacio de 1 hora, después de ello fue reducida a 95°C (durante 15 minutos) y después de 6 horas se dejó a 95°C. Después de ello fue enfriado el reactor y el contenido fue separado del catalizador mediante filtración bajo gas protector hidrógeno. Después de separar el disolvente por destilación quedaron 93,25% (referidos a la deseada N-isopropil-N'-fenil-para-fenilendiamina (IPPD)), de una sustancia sólida de color gris-pardo. Esta mezcla de reacción fue investigada por análisis cuantitativo. Poseía la siguiente composición:

25	N-isopropil-N'-fenil-para-fenilendiamina	77,90%
	N-isopropil-N'-ciclohexil-para-fenilendiamina	6,95%
	4-amino-difenilamina	2,10%
	N,N'-diisopropil-para-fenilendiamina	0,96%
	N-fenil-N,N'-diisopropil-para-fenilendiamina	0,95%
30	N-fenil-N'-diisopropil-para-fenilendiamina	0,65%

1 - para-anilino-ciclohexanona 0,65%

Además, la mezcla contenía 2,84% de compuestos po-
límeros, que consistían predominantemente en unidades de
4-isopropilamino-difenilamina. Hay que mencionar especial-
5 mente los compuestos hidrogenados en el núcleo resultantes
a la presión elevada y a la temperatura elevada cuya separa-
ción respecto de la deseada N-isopropil-N'-fenil-para-fe-
nilendiamina es muy difícil. Además, aproximadamente 18% de
la acetona utilizada se ha transformado en isopropanol.

20 Ejemplos 57 hasta 68

De la manera descrita en los ejemplos 1 hasta 9
fueron hechos reaccionar 20 g (93,2 milimoles) de para-ni-
troso-difenilhidroxilamina (NDHA) con metilisobutilcetona
(MIBK) y con un catalizador de platino sulfurado (F 103 RS
15 de la firma Degussa, impurificación con sulfuro de platino
5 por ciento en peso) a una temperatura de como máximo 100°C
y a una presión de hidrógeno de 9 hasta 10 bares. La veloci-
dad de agitación ascendió a 1.500 rpm. El tiempo de reac-
ción fue de 45 minutos. El carbón activo poseía una superfi-
20 cie específica de 1.050 m²/g y un contenido de cenizas de
0,6%. (Carbón activo "purísimo" de la firma Merck).

Después de enfriar a 40 hasta 50°C se redujo la
presión del autoclave y bajo una ligera presión de nitróge-
no se separó mediante filtración respecto del catalizador y
25 eventualmente del carbón activo. Los demás parámetros del
procedimiento y la composición, determinada cuantitativamen-
te mediante cromatografía en gas, de las mezclas de reacción
obtenidas están recopiladas en la siguiente tabla V.

TABLA VI

Ejem- plo n°	MIBK ml	Disolvente conjunto g % referido a NDHA	Catalizador de platino g % de Pt referido a NDHA	Carbono activo g referido a NDHA	Grado de conversión	ADA % en peso	Cetimina % en peso	DBPPD % en peso
57	200	Agua 100 20	0,20	20	100	2,4	1,0	91,5
58	200	Agua 100 20	0,40	10	100	0,6	1,2	92,5
59	200	Agua 100 20	0,80	5	100	0,05	0,6	93,5
60 ⁺	200	Agua 100 20	0,20	-	95	56,8	4,0	33,1
61 ⁺	200	Agua 100 20	0,40	-	100	48,9	1,8	44,0
62 ⁺	200	Agua 100 20	0,80	-	100	33,7	1,5	59,4
63 ⁺	200	- Metanol	0,20	-	100	56,5	9,8	28,8
64 ⁺	120	80 3-metilpentanol-2	0,20	-	100	41,3	7,7	44,2
65 ⁺	150	50 250	0,20	-	90	63,1	8,2	21,2
66	200	- Metanol	0,20	20	100	0,65	0,9	92,9
67	120	80 400	0,20	20	100	1,9	2,3	89,1
68	150	50 250	0,20	20	100	2,2	2,8	88,6

+ Ensayos comparativos ADA = 4-aminodifenilo DBPPD = N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-para-fenilen diamina

1

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 N-fenil-para-fenilendiaminas sustituidas asimétricamente en N' mediante alcoholación por reducción de para-nitroso-difenilhidroxilamina con un aldehído o con una cetona en presencia de hidrógeno y de paladio o sulfuro de platino sobre carbón y eventualmente en presencia de un disolvente inerte, que se caracteriza porque se utiliza el catalizador de hidrogenación en una cantidad que corresponde a menos de 1 por ciento en peso de paladio o sulfuro de platino, referido a la para-nitroso-difenilhidroxilamina utilizada, y como catalizador adicional se utiliza carbón activo con una superficie específica de por lo menos 700 m²/g y un contenido de cenizas de menos de 7,5 por ciento en peso.

15

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque se utiliza el catalizador de hidrogenación en cantidades de 0,05 hasta 0,2 por ciento en peso de paladio o sulfuro de platino, referido a para-nitroso-difenilhidroxilamina utilizada.

25

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, que se caracteriza porque la cantidad de catalizador de carbón activo asciende a 10 hasta 200 por ciento en peso, referido a para-nitroso-difenilhidroxilamina utilizada.

30

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª

10049

1 hasta 3ª, que se caracteriza porque la cantidad de aldehído
o de cetona asciende a 2 hasta 10 equivalentes por cada
equivalente de para-nitroso-difenilhidroxilamina.

5 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª
hasta 4ª, que se caracteriza porque la reacción se realiza
en presencia de un disolvente inerte.

10 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª,
que se caracteriza porque como disolvente inerte se utiliza
metanol, etanol, isopropanol, propanol, butanol, pentano-
les, isopentanoles o 4-metilpentanol-2.

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª
hasta 6ª, que se caracteriza porque la reacción se realiza
a temperaturas de 25 hasta 125°C y a presiones de hidrógeno
de 1 hasta 150 bares.

15 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª
hasta 7ª, que se caracteriza porque la reacción se realiza
a temperaturas de 40 hasta 100°C y a presiones de hidrógeno
de 7 hasta 12 bares.

20 9ª.- Procedimiento para la preparación de N-fenil-
-fenilendiaminas sustituidas asimétricamente en N'.

Tal y como se ha descrito en la memoria que ante-
cede y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de treinta y dos hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24. ABR. 1979

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

10049

F C M

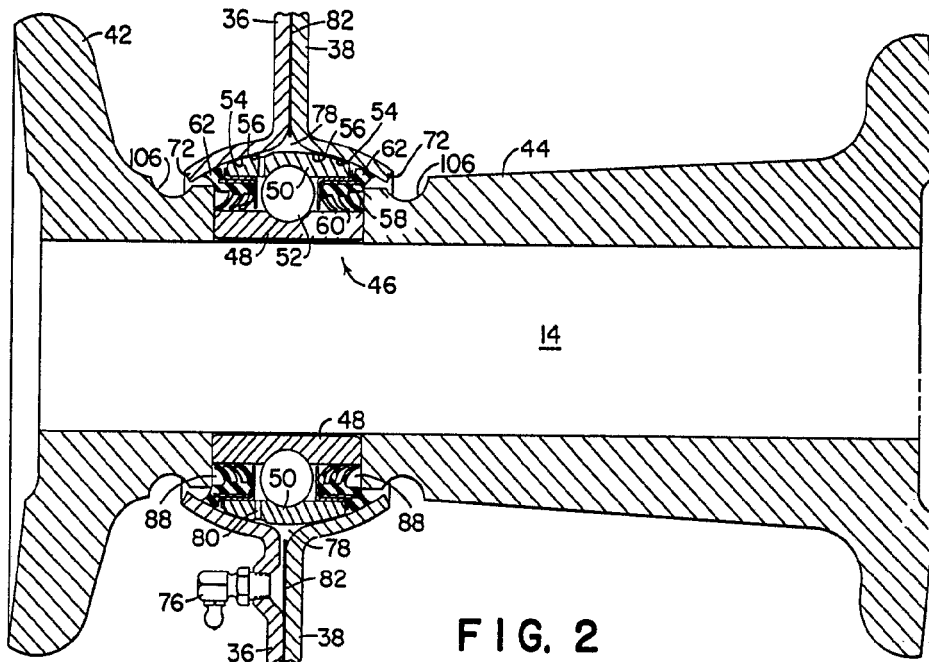


FIG. 2

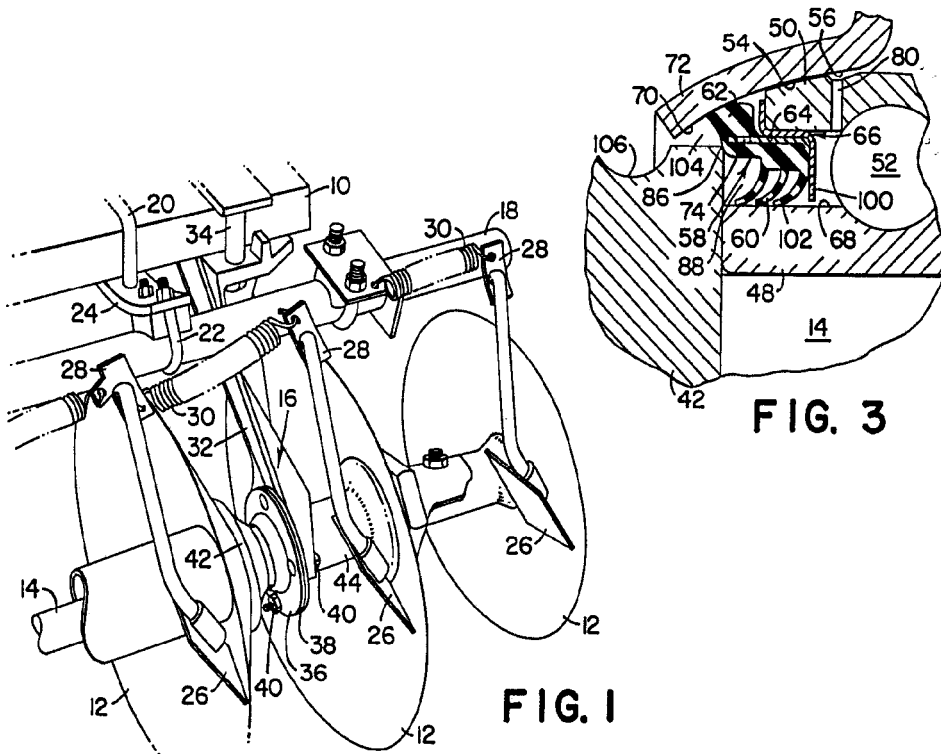


FIG. 1

FIG. 3

Fernando de Elizaburu
Por Poder

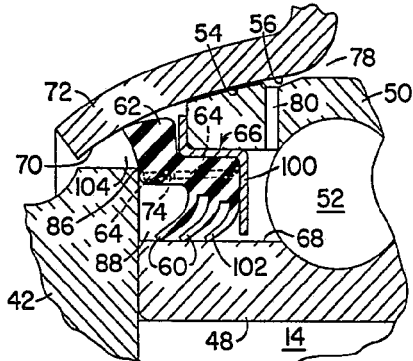


FIG. 4

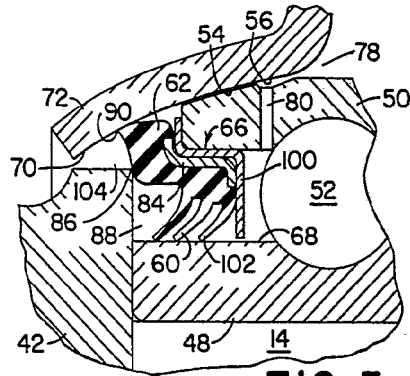


FIG. 5

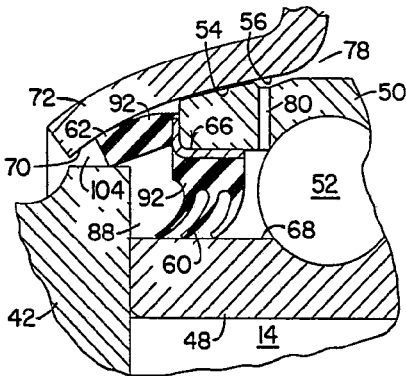


FIG. 6

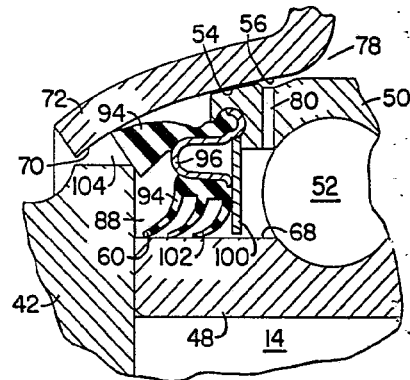


FIG. 7

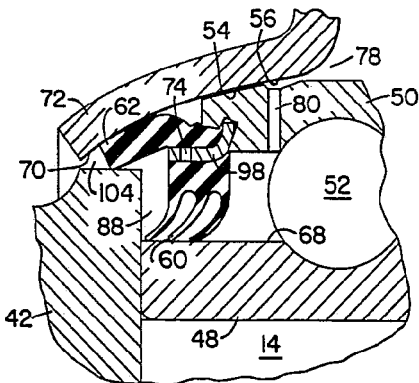


FIG. 8