



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	12 A1
21	487792	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	17 ENE 1980	

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

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 29 01 863.1	18 de Enero de 1979	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C M9/K2	
64 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE BASES DE SCHIFF.		
71 SOLICITANTE (ES)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Joachim George.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. José Miguel Gómez Acebo y Pombo.		

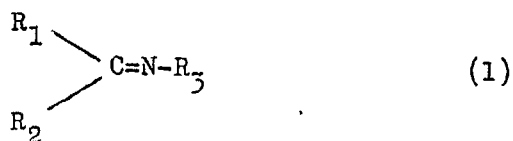
La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de bases de Schiff por reacción de aminas aromáticas con cetonas en presencia de catalizadores.

5 La condensación de aminas aromáticas con cetonas es una reacción de equilibrio. Esta se desplaza a favor de la formación de la base de Schiff si se retira de la reacción el agua que se forma. Esto se realiza en forma conveniente mediante destilación azeotrópica con un agente de arrastre.

10 Si la reacción se realiza sin aditivos que fomenten la disociación de agua, se forma en tiempos de reacción relativamente largos la base de Schiff deseada solo en rendimientos reducidos.

15 Se ha descubierto ahora, que mediante la adición de determinados compuestos se acelera la disociación de agua y con ello la obtención de las bases de Schiff. Simultáneamente se obtiene el producto final deseado en altos rendimientos.

Objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de la base de Schiff de fórmula (1)



20 por reacción de una amina aromática primaria de fórmula (2)

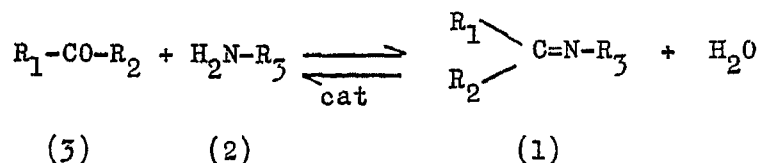


con una cetona de fórmula (3)



que se caracteriza, porque la reacción se efectúa en presencia de hidrogenofosfato de calcio, apatita, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y/o tierra de blanqueo y, en forma conocida, el agua formada se retira por destilación azeotrópica.

La reacción se ilustra mediante el siguiente esquema de fórmulas:



En la fórmula (3) de arriba R_1 significa un resto C_1-C_3 -alquilo, tal como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, iso-propilo, preferentemente metilo, etilo e iso-propilo; R_2 significa un resto C_2-C_9 -alquilo de cadena recta o ramificada, tal como, por ejemplo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo, iso-pentilo, hexilo, iso-hexilo, heptilo, iso-heptilo, octilo, iso-octilo, nonilo, iso-nonilo, preferentemente etilo, propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, terc-butilo; además R_1 y R_2 pueden estar enlazados entre sí y formar un anillo C_5-C_7 -alquilo cíclico, tal como por ejemplo, ciclohexilo ó metilciclohexilo.

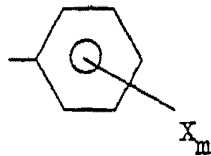
Como ejemplos sean mencionados en detalle los siguientes compuestos:

Butanona-2, 3-metilbutanona-2, 4-metilpentanona-3, 5-metilhexanona-2, 5-metilhexanona-3, 4,4-dimetilpentanona-2, ciclohexanona, 4-metilciclohexanona.

En la fórmula 2 de arriba significa R_3 un resto fe-

nilo, en caso dado sustituido con hasta 3 grupos C_1-C_3 -alquilo, tal como fenilo, tolilo, xililo, trimetilfenilo, etilfenilo, dietilfenilo ó un resto di-otriifenilamino que, en caso dado, puede estar una hasta tres veces sustituido por C_1-C_3 -alquilo o restos amino, encontrandose todos los sustituyentes en el anillo fenilo que no esta enlazado con el grupo NH_2 . En general esto se puede reflejar mediante las siguientes fórmulas:

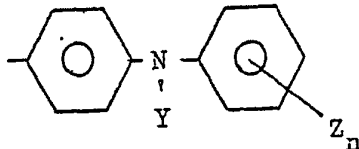
5



donde $X = C_1-C_3$ -alquilo y

$m = 0$ hasta 3, preferentemente
0 hasta 2

y



donde $Z = C_1-C_3$ -alquilo, amino

$Y = H$, fenilo

$n = 0$ hasta 3, preferentemente
0 hasta 1

10

En detalle sean mencionados como ejemplos los siguientes compuestos:

Anilina

o-, m-, p-toluidina

m-fenilen-diamina

15

p-fenilendiamina

4-etil-anilina

4-amino-difenilamina

2-metil-4'-aminodifenilamina

3-metil-4'-aminodifenilamina

20

4-metil-4'-aminodifenilamina

4,4'-diaminotriifenilamina

En el producto final de fórmula 1 tienen los restos R₁, R₂ y R₃ los significados ya indicados. Como ejemplos sean mencionadas las siguientes bases de Schiff:

- N-1-metilpropiliden-fenilimina
- 5 N-1,3-dimetilbutiliden-fenilimina
- N-1,4-dimetilpentiliden-4-tolilimina
- N-ciclohexiliden-fenilimina
- N-ciclohexiliden-4-tolilimina
- N,N'-Bis(1,3-dimetilbutiliden)-1,4-diiminobenceno
- 10 N,N'-Bis(1,4-dimetilpentiliden)-1,4-diiminobenceno
- N-1-metilpropiliden-4-iminodifenilamina
- N-1,3-dimetilbutiliden-4-iminodifenilamina
- N-1,4-dimetilpentiliden-4-iminodifenilamina
- N-ciclohexiliden-4-iminodifenilamina
- 15 N-1,3-dimetilbutiliden-4-imino-4 -metildifenilamina
- N-1,3-dimetilbutiliden-4-imino-3 -metildifenilamina
- N-1,3-dimetilbutiliden-4-imino-2 -metildifenilamina
- N-1,4-dimetilpentiliden-4-imino-4-metildifenilamina
- N,N'-Bis(1,3-dimetilbutiliden)-4,4 -diiminotrifenilamina

20 Como compuestos que aceleran según la presente invención la formación de las bases de Schiff sean mencionados:

- 1) Hidrogenofosfato de calcio (CaHPO₄) este producto debera estar sintetizado y ser anhidro, pero no estar calcinado.
- 2) Apatita $[Ca_5(PO_4)_3(OH)]$
- 25 3) Hidróxidos y óxidos de aluminio.

Estos productos preferentemente no debieran estar recocidos y solamente secados. Además deberan ser solubles en

ácido clorhídrico diluido, caliente (5 % a 70°C).

4) Tierras de blanqueo

Las tierras de blanqueo son silicatos de aluminio del tipo montmorillonita con gran superficie, que están activados por un tratamiento con ácido. Los productos utilizables deberán mostrar una reacción neutra (al suspender en agua).

Con preferencia se emplean los compuestos CaHPO_4 , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, AlOOH , Al_2O_3 , $\text{Al}_2(\text{SiO}_2)_3$ (K, Na, Ca).

Los compuestos 1 hasta 4 utilizables según la presente invención aceleran la reacción, aumentan la transformación e inhiben las reacciones secundarias, tal como la autocondensación de las cetonas. Los compuestos 1 hasta 4 se pueden emplear también en mezcla. Se utilizan preferentemente en cantidades de un 0,1 hasta 5 % en peso, con especial preferencia de un 0,5 hasta 2 % en peso, referido a la amina.

La proporción molar entre amina (2) y cetona (3) asciende, preferentemente, a 1:1 hasta 1:10, con especial preferencia a 1:1 hasta 1:3.

La temperatura de reacción asciende, por lo general, a 50 hasta 150°C, preferentemente 80 hasta 130°C.

Como medio de arrastre, así como también como disolvente, se emplea preferentemente la misma cetona. Como agente de arrastre auxiliar o agente disolvente auxiliar se pueden emplear los hidrocarburos, tales n- e iso-hexanos, -heptanos, -octanos, ciclohexano, metilciclohexanos, benceno, tolueno, xilenos o hidrocarburo clorado, tal como diclorometano, dicloroetano, triclorometano (cloroformo), tricloroetileno. Como ulteriores disolventes auxiliares se pueden emplear los alca-

noles tales como 4-metilpentanol-2, ciclohexanol. La proporción en peso entre cetona y disolvente auxiliar o medio de arrastre asciende preferentemente a 1:0,2 hasta 1:5.

5 Las bases de Schiff obtenidas según el procedimiento de la presente invención representan valiosos productos intermedios para la obtención de fenilendiamina sustituida, que se pueden emplear, por ejemplo, como agentes protectores del envejecimiento para cauchos.

Ejemplo 1 (2,4-dimetil-butilen-4-imino-difenilamina)

10 1 mol de 4-aminodifenilamina se calienta con 2,5 moles de metilisobutilcetona en presencia de 5 g de hidrógeno-fosfato de calcio bajo reflujo sobre un separador de agua hasta hervir. Se presenta una temperatura en el pie de la columna de 130°C. Después de 3 horas se han disociado 17 g de agua. La
15 transformación asciende a un 92 %.

La realización de la reacción sin catalizador bajo las mismas condiciones suministra después de 6 horas solo un rendimiento del 62 %. Una ulterior continuación de la reacción no da ningún aumento de transformación.

20 Ejemplo 2 (2,5-dimetil-pentilen-4-imino-difenilamina)

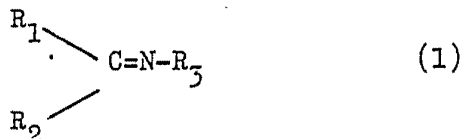
Bajo las mismas condiciones como indicadas en el ejemplo 1 se emplea en lugar de metilisobutilcetona la metilisoamilcetona. Se presenta una temperatura en el pie de la columna de 120°C. La transformación asciende a un 85 %.

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de bases de Schiff de fórmula general 1

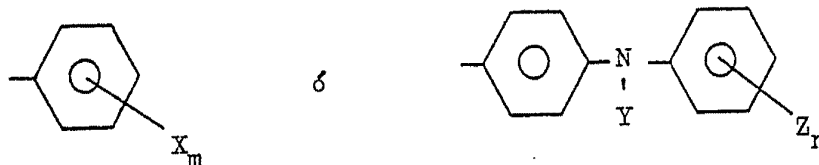


donde R_1 significa un resto C_1-C_3 -alquilo,

R_2 significa un resto C_2-C_9 -alquilo o

R_1 y R_2 juntos significan un anillo C_5-C_7 -alquilo cíclico y

R_3 un resto de fórmulas



donde X significa un resto C_1-C_3 -alquilo,

m representa 0 hasta 3,

Y significa hidrógeno ó fenilo,

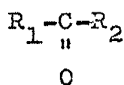
Z significa un resto C_1-C_3 -alquilo y/o amino y

n representa 0 hasta 3, caracterizado porque una amina

de fórmula 2



se hace reaccionar con una cetona de fórmula 3



5 donde R_1 , R_2 y R_3 tienen el significado arriba indicado, efectuándose la reacción en presencia de hidrogenofosfato cálcico, apatita, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y/o tierra de blanqueo y el agua formada se retira en forma conocida por destilación azeotrópica.

2.- Procedimientos según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar entre amina y cetona asciende a 1:1 hasta 1:10.


10 3.- Procedimientos según la reivindicación 1, caracterizado porque la proporción molar entre amina y cetona asciende a 1:1 hasta 1:3.

4.- Procedimientos según las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado porque el catalizador se emplea en cantidades de un 0,1 hasta 5 % en peso, referido a la amina.

15 5.- Procedimientos según las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado porque el catalizador se emplea en cantidades de un 0,5 hasta 2 % en peso, referido a la amina.

20 6.- Procedimientos según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque la temperatura de reacción asciende a 50 hasta 150°C.

7.- Procedimientos según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque la temperatura de reacción asciende a 80 hasta 130°C.



8.- Procedimiento para la obtención de bases de Schiff, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

17 ENE. 1900

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACEBR Y POMBO
p. p. Firmador: Alejandro Calle López

Rey