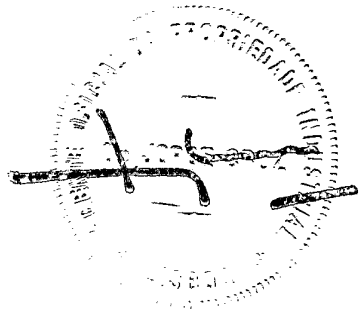


MEMORIA DESCRITIVA

Resumo

Os bis (grupos contendo amina)benzeno-dióis, são preparados por hidrogenação e desalogenação das bis (grupo contendo amina)-di-halobenzoquinonas, empregando-se o ácido fórmico, sais formato ou suas misturas, na presença de um catalisador de metal nobre. Um exemplo de um composto, produzido por este processo, é o 2,5-diamino-1,4-

==========

THE DOW CHEMICAL COMPANY

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE BIS(GRUPO CONTENDO AMINA)--BENZENODIÓIS"



-benzenodiol.

Os benzenodióis, produzidos pelo processo deste invento, são proveitosos como monómeros, na preparação de polibenzoxazóis de elevada estabilidade térmica e de elevada resistência à compressão.

Este invento relaciona-se com a hidrogenação de compostos benzoquinona. Mais especificamente, ele diz respeito a um processo para a hidrogenação de bis (grupo contendo amina)-dihalobenzoquinona, para produzir o bis (grupo contendo amina)-benzenodiol.

Os bis (grupo contendo amina)-benzenodióis, são proveitosos como monómeros, na preparação de polibenzenexazóis (PBO). Os polibenzoxazóis podem ser preparados fazendo reagir os benzenodióis, contendo aminas, com bis-ácidos, com haletos de bis-ácidos, com bis-ésteres ou com bis--nitrilos. As fibras de polibenzoxazol têm uma resistência à tracção elevada e uma estabilidade térmica elevada, e são desejáveis para aplicações militares, de espaço aéreo e outras, que requerem materiais rigidos.

Os processos conhecidos, para a preparação de monómeros de benzenodióis, envolvem, tipicamente, uma síntese de fases múltiplas, em que se tornam necessários reagentes dispendiosos e em que o rendimento total é insuficiente. Por exemplo, um processo envolve a bis-hidroxilação oxidativa de hidroquinona, com peróxido de hidrogénio e um alcali, para produzir 2,5-dihidroxi-p-benzoquinona. A reacção do cloreto de hidrogénio e metanol, com a dihidroxibenzoquinona, dá origem a 2,5-dimetoxi-p-benzoquinona, que é aminada com amónia, e, em seguida, é reduzida com o cloreto estanoso, em ácido clorídrico concentrado, para se obter o 2,5-diamino--1,4-benzenodiol, com um rendimento total de apenas cerca de 20 por cento. Veja R. Wolf, M. Okada e C. S. Marvel, J. Polymer Science, Parte A, 6, 1503 (1968). Outros processos envolvem a redução de uma dihalodiaminobenzoquinona a uma correspondente dihaloaminohidroquinona, sem a eliminação dos substituintes de halogénio. Veja,por exemplo, a Patente Nº 4.337.196, dos Estados Unidos da América, a Patente Nº 1.130.275, da Grã Bretanha, e a Patente Nº 1.544.504, da França.

Torna-se necessário um processo económico simples, que proporcione um rendimento elevado e permita tanto a redução da benzoquinona, como a eliminação dos substituintes de halogénios, sem a produção de subprodutos, que sejam perigosos e difíceis de se libertarem, convenientemente. Um tal processo permitiria a produção eficiente dos monómeros de bis (grupo contendo amina)-benzenodiol, para emprego na preparação dos polibenzoxazóis elevadamente desejáveis.

O invento em consideração é um processo de uma só fase, tão económico e fácil de compreender que proporciona um rendimento elevado de bis (grupo contendo amina)-benzenodióis. Este processo compreende o contacto de bis (grupo contendo amina)-dihalobenzoquinonas, com um excesso molar de um agente de redução, seleccionado do grupo constituido pelo ácido fórmico, pelo sal formato e pelas suas misturas, na presença de um catalisador contendo um metal nobre, sob condições de reacção tais que se produz o correspondente bis (grupo contendo amina)-benzenodiol. A este respeito, "contendo amina" refere-se a compostos que têm substituintes $-NH_2$, $-NHR$, ou $-NR_2$, em que R é, independentemente, em tal circunstância, alquilo C_1-C_{10}, arilalquilo C_1-C_{10} ou alquilarilo C_1-C_{10}. Tem-se verificado, com espanto, que o processo do invento em consideração tem, como consequência, um rendimento elevado e proporciona a redução da benzoquinona e a eliminação dos substituintes de halogénios, numa única fase.

Os bis (grupo contendo amina)-benzenodióis, produzidos deste modo, podem ser condensados com bis-ácidos, com haletos de bis-ácidos, com bis-ésteres ou com bis-nitrilos, para produzirem os polibenzoxazóis. As fibras do polibenzoxazol, como se indicou no precendente, são altamente proveitosas em diversas aplicações industriais.

De acordo com o processo do invento em consideração, o material de partida da benzoquinona é posto em

contacto com o ácido fórmico, com o sal formato ou com a sua mistura, na presença de um solvente e de um catalisador. Os compostos de benzoquinona preferidos, empregados como o material de partida do invento em consideração, correspondem à fórmula geral seguinte:

$$(X-)_2B-(NR^1R^2)_2$$

em que B é 1,4-benzoquinona; cada X é, independentemente, cloro, bromo, fluor ou iodo; e R^1 e R^2 são, independentemente, hidrogénio, alquilo C_1-C_{10}, arilalquilo C_1-C_{10} ou alquilarilo C_1-C_{10}. É preferível que X seja cloro e que R^1 e R^2 sejam, cada um, hidrogénio.

Os compostos de benzoquinona típicos incluem 2,5-dicloro-3,6-diamino-1,4-benzoquinona; 2,5-dibromo-3,6-diamino-1,4-benzoquinona; 2,5-dicloro-3,6-bis(benzilamino)-1,4-benzoquinona; 2,5-dicloro-3,6-bis(metilamino)-1,4-benzoquinona; 2,5-dicloro-3,6-bis(dimetilamino)-1,4-benzoquinona; 2,5-dicloro-3,6-bis(etilamino)-1,4-benzoquinona; sendo preferidas a 2,5-dicloro-3,6-diamino-1,4-benzoquinona; a 2,5-dicloro-3,6-bis(metilamino)-1,4-benzoquinona e a 2,5-dicloro-3,6-bis(benzilamino)-1,4-benzoquinona. O material de partida de benzoquinona o mais preferido é a 2,5-dicloro-3,6-diamino-1,4-benzoquinona. Estes materiais de partida de benzoquinona podem ser preparados por processos bem conhecidos na técnica. A preparação típica envolve, habitualmente, a reacção de um excesso de amónia ou de um excesso de hidróxido de amónio, com tetra-haloquinona. Veja, por exemplo, a Patente Nº 4.337.196, dos Estados Unidos da América.

Um catalisador é empregado, com vantagem, na prática do invento em consideração. O catalisador pode ser qualquer material que contenha um metal nobre e que catalise a transformação do material de partida benzoquinona, na presença do ácido fórmico, de um sal formato ou de uma sua mistura, no benzenodiol desejado. O catalisador pode não estar

suportado, ou pode estar suportado, em suportes bem conhecidos da técnica, tais como, por exemplo, a alumina, a sílica, os zeólitos, a titânia, os carbonatos de metais alcalinos terrosos ou o carbono. Os exemplos de catalisadores, proveitosos na prática do processo deste invento, incluem os metais nobre sobre o carbono, os óxidos de metais nobres e os metais nobres suportados nos carbonatos alcalino terrosos. O termo "metais nobres", tais como os empregados nesta Memória Descritiva, refere-se ao ouro, à prata, à platina, ao paládio, ao irídio, ao ródio, ao mercúrio, ao ruténio e ao ósmio. Os catalisadores preferidos incluem o paládio sobre o carbono, a platina sobre o carbono, e o óxido de platina. O catalisador mais preferido é o paládio sobre o carbono.

O catalisador é empregado numa quantidade que seja suficiente para catalisar a transformação do material de partida, na presença do ácido fórmico, dos sais formato, ou nas suas misturas, no correspondente benzenodiol. De preferência, de 0,005 a 0,1 equivalentes molares do catalisador devem encontrar-se presentes, por equivalente do material de partida de benzoquinona. Com mais preferência, de 0,02 a 0,06 equivalentes do catalisador devem encontrar-se presentes, durante toda a reacção. É preferível adicionar-se o catalisador à mistura da reacção, sob uma atmosfera inerte. Os exemplos de atmosferas inertes incluem o árgon, o hélio e o azoto, sendo preferível o azoto.

Um solvente é empregado, com vantagem, no processo do invento em consideração. Os solventes, empregados no processo do invento em consideração, são solventes polares, nos quais são solúveis os produtos de benzenodiol. Os solventes preferidos incluem a água e os compostos polares orgânicos, de peso molecular reduzido. Os exemplos especificos de solventes preferidos incluem a água, o metanol, o etanol, o propanol, a dimetilformamida e o dioxano. A água é o solvente o mais preferido. De preferência, empregam-se de 1 a 50 volumes do solvente, por volume do material de partida de

benzoquinona. Com mais preferência, empregam-se de 5 a 10 volumes do solvente, por volume do material de partida de benzoquinona.

O ácido fórmico, os sais formatos ou as suas misturas, são empregados no processo do invento em consideração, como agentes de transmissão do hidrogénio. Quando se emprega o ácido fórmico, é preferível que ele seja o ácido fórmico aquoso. A concentração do ácido fórmico aquoso é, de preferência, não inferior a 5 por cento, numa base de peso, e não superior a 90 por cento, numa base de peso. É mais preferível que ela não seja inferior a 20 por cento, numa base de peso, e não superior a 60 por cento. É ainda mais preferível que a concentração do ácido fórmico seja 30 por cento, numa base de peso.

Qualquer sal formato, que desempenhe o papel de agente de transmissão de hidrogénio, para reduzir a benzoquinona e remover daí os halogénios, pode ser empregado na prática deste invento. Os sais de formato preferidos correspondem à fórmula

$$HCO_2M$$

em que M é Na, K, Ce, ou $(R^3)_3NH$; e R^3 é hidrogénio ou hidrocarbilo. Os exemplos de substituintes de hidrocarbilo, empregados na prática deste invento, incluem os substituintes alicíclicos de C_{1-6} e os substituintes alifáticos de C_{1-6}. É mais preferível que M seja $(R^3)_3NH$ e que R^3 seja hidrogénio, em cada caso. O sal formato deve, de preferência, apresentar-se num solvente polar. Os exemplos representativos de solventes polares adequados incluem a água, os alcanóis inferiores e o ácido acético. É preferível empregar-se o ácido acético, como um solvente, para o sal formatos.

O agente de transmissão de hidrogénio é empregado, na prática deste invento, numa quantidade suficien-

te para a redução do material de partida de benzoquinona ao produto de benzenodiol, e para a remoção dos substituintes de halogénios no material de partida de benzoquinona. É preferível empregar-se o agente de redução num excesso molar, baseado na quantidade molar do material de partida de benzoquinona empregado. É mais preferível empregar-se um excesso molar de 4a100, baseado na hidroquinona. É ainda mais preferível empregar-se um excesso molar de 10 a 25.

Os reagentes podem ser adicionados em qualquer ordem, ou quantidade, que permita que a reacção se prossiga. É preferível misturarem-se, primeiro, o reagente de benzoquinona e o ácido fórmico, ou o sal de formato, ou as suas misturas, e, em seguida, adicionar-se o catalisador.

O processo do invento em consideração pode ser levado a efeito a qualquer temperatura e pressão, às quais a reacção possa prosseguir. De preferência, o processo é levado a efeito a uma temperatura entre 20ºC e 100ºC, e, com mais preferência, entre 40º e 70ºC. O processo pode ser levado a efeito a pressões subatmosféricas ou superatmosféricas, sendo preferível, por conveniência, a pressão atmosférica.

Pode permitir-se que a reacção prossiga durante qualquer período de tempo, suficiente para permitir a transformação de, pelo menos, 50 por cento do material de partida. Um tempo total de reacção de 10 minutos a 1 hora é preferido, e de 10 minutos a 30 minutos é mais preferido ainda.

Uma quantidade muito pequena de agente de redução adicional, tal como o cloreto estanoso, é adicionada à mistura da reacção, para se impedir a oxidação do produto. O produto pode ser recuperado empregando-se processos de recuperação conhecidos, tal como a filtração. O produto é, geralmente, isolado e armazenado, como um sal de hidrohaleto, de modo a impedir-se a decomposição oxidativa. É uma

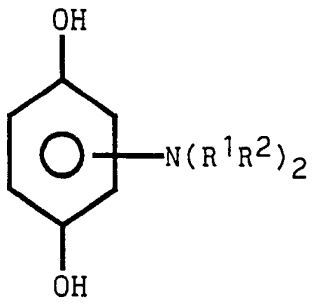
prática vulgar isolar-se o produto como um sal de qualquer ácido mineral, tal como o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico, o ácido nítrico ou o ácido fosfórico.

A transformação do material de partida de benzoquinona é, pelo menos de 70 por cento, de preferência ainda, de 95 por cento. A selectividade ao benzenodiol desejado é, também, pelo menos, 70 por cento, de preferência, pelo menos, 80 por cento, e, com mais preferência ainda, pelo menos 95 por cento. Deste modo, o rendimento total é, pelo menos, 50 por cento, de preferência, pelo menos, 75 por cento, e, com mais preferência ainda, pelo menos, 90 por cento.

O processo pode ser levado a efeito numa só parcela ou de uma maneira contínua.

com espanto, no processo do invento em consideração, os átomos de halogénio são removidos do sistema de anel benzoquinona, e a benzoquinona é transformada no benzenodiol correspondente, numa fase única. Os subprodutos do processo são o dióxido de carbono e/ou a amónia.

Os compostos de benzenodiol, preparados pelo processo do invento em consideração, correspondem à fórmula geral seguinte:



em que R^1 e R^2 são o que foi definido noprecedente. Os ben-

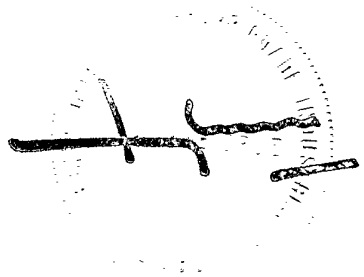
zenodióis típicos incluem o 2,5-diamino-1,4-benzenodiol, o 2,5-bis(benzilamino)-1,4-benzenodiol, o 2,5-bis(metilamino)--1,4-benzenodiol e o 2,5-bis(etilamino)-1,4-benzenodiol, sendo preferidos o 2,5-diamino-1,4-benzenodiol, o 2,5-bis(metilamino)-1,4-benzenodiol e o 2,5-bis(benzilamino)-1,4-benzenodiol. O benzenodiol o mais preferido é o 2,5-diamino-1,4--benzenodiol.

Os exemplos, que se seguem, são dados para se tornar claro o invento. Salvo indicação em contrário, todas as percentagens e proporções são dadas numa base de peso.

Exemplo 1

Preparação do 2,5-diamino-1,4-benzenodiol, empregando-se o ácido fórmico

Uma quantidade de 400 mg de um catalisador de paládio sobre o carbono a 10 por cento foi adicionada a um recipiente de reacção, contendo uma suspensão vigorosamente agitada a 4,14 gramas (20 mmoles) de 2,5-dicloro-3,6--diamino-1,4-benzenoquinona em 30 ml de água e 20 ml de ácido fórmico a 88 por cento, sob uma atmosfera de azoto. O azoto foi removido e a mistura foi agitada e aquecida a 60ºC, durante um período de 15 minutos. A mistura foi mantida a 60ºC, durante 10 minutos. Adicionaram-se cerca de 50 mg de cloreto estanoso, e a mistura foi filtrada e foi lavada com 15 ml de água. O cloreto de hidrogénio foi feito passar no filtrado, até a saturação. A mistura foi arrefecida de um dia para o outro, e as agulhas incolores de 2,5-dicloro-1,4-benzenodiol, como o sal de bis-hidrocloreto, foram filtradas e foram lavadas com etanol e água, num rendimento de 4,14 gramas ou 98 por cento, baseado na benzoquinona. O produto foi confirmado pela ressonância magnética protónica, como sendo o 2,5-diamino-1,4--benzenodiol.



Exemplo 2

Preparação do 2,5-diamino-1,4-benzenodiol, empregando-se o sal formato

Uma quantidade de 400 mg de um catalisador de paládio sobre o carbono a 10 por cento foi adicionada a um recipiente de reacção, contendo uma suspensão vigorosamente agitada de 1,40 gramas (7 mmoles) de 2,5-dicloro-3,6-diamino-1,4-benzoquinona, 3,15 gramas (50 mmoles) de formato de amónio, 20 ml de água e 5 ml de ácido acético, sob uma atmosfera de azoto. O azoto foi removido e a mistura foi agitada, à temperatura ambiente, durante uma hora. A mistura foi, em seguida, aquecida e agitada a 60ºC a 80ºC, durante 2 horas. Adicionaram-se cerca de 50 mg de cloreto estanoso e 10 ml de ácido cloridrico, e o catalisador foi filtrado. Em seguida, adicionaram-se, ao filtrado, 20 ml de ácido clorídrico concentrado. O filtrado foi arrefecido, de um dia para o outro, e as agulhas incolores de 2,5-diamino-1,4-benzenodiol, como o sal de bis-hidrocloreto, foram filtradas e foram lavadas com etanol e água. O rendimento foi 1,4 gramas, ou98 por cento, baseado no material de partida de benzoquinona. O produto foi identificado, pela análise elementar e pela ressonância magnética protónica, como sendo 2,5-diamino-1,4-benzenodiol.

Estes exemplos demonstram que o processo do invento em consideração é um processo simples e eficiente, capaz de produzir, com espanto, rendimentos elevados de bis (grupo contendo amina)-benzenodióis, contendo aminas.

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo para a preparação de bis (grupo contendo amina)-benzenodióis, caracterizado por compreender o contacto de uma bis(grupo contendo amina)di-halo-benzoquinona, com um excesso molar de um agente de redução, seleccionado a partir do grupo constituido por ácido fórmico, um sal formato e suas misturas, na presença de um catalisador contendo um metal nobre, sob condições de reacção tais que se produza o benzenodiol correspondente.

2ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o material de partida de benzoquinona corresponder à fórmula geral seguinte:

$$(X-)_2B-(NR^1R^2)_2$$

em que B é 1,4-benzoquinona, X é cloro, bromo, flúor ou iodo, e R^1 e R^2 são, independentemente, hidrogénio, alquilo de C_{1-10}, arilalquilo ou alquilarilo.

3ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o excesso molar do agente de redução se situar entre 4 e 100, baseado no material de partida de benzoquinona.

4ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se empregar um solvente polar.

5ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o catalisador ser um metal nobre, suportado num carbonato alcalino terroso.

6ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o catalisador ser um metal nobre, suportado em carbono.

7ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o catalisador se encontrar presente num excesso molar compreendido entre 0,005 e 0,1, baseado no material de partida de benzoquinona.

8ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o solvente ser água.

9ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o catalisador ser paládio sobre carbono.

10ª. - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o bis(grupo contendo amina)-benzenodiol, ser produzido com uma selectividade de, pelo menos, 70 por cento, e uma conversão de, pelo menos, 70 por

cento, baseadas no material de partida de bis(grupo contendo amina)-di-halobenzoquinona.

Lisboa, 26 de Outubro de 1988

J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.º
1200 LISBOA