(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 285 934**

(21) Número de solicitud: 200601011

(51) Int. Cl.:
C07C 209/36 (2006.01)
B01J 23/66 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación: **10.04.2006**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **16.11.2007**

Fecha de la concesión: **24.09.2008**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2008**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente: **16.12.2008**

(73) Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia**
CTT-Edif. 6G - Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

(72) Inventor/es: **Corma Canós, Avelino y**
Serna Merino, Pedro

(74) Agente: **No consta**

(54) Título: **Procedimiento para preparar compuestos amino utilizando catalizadores de oro.**

(57) Resumen:
Procedimiento para preparar compuestos amino utilizando catalizadores de oro.
La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos amino que comprende una hidrogenación catalítica del correspondiente compuesto nitro aromático utilizando un catalizador de oro.

ES 2 285 934 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar compuestos amino utilizando catalizadores de oro.

Campo de la técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de compuestos amino mediante la hidrogenación selectiva de compuestos nitro en presencia, o no, de otros grupos funcionales reducibles, utilizando catalizadores de oro.

Antecedentes

En los últimos años, la utilización de catalizadores basados en metales nobles para la obtención de aminas a partir de los correspondientes nitro compuestos ha sido ampliamente investigada. La minimización de subproductos de reacción no deseados es uno de los principales retos de los nuevos sistemas catalíticos, considerando los altos costes que generalmente se derivan de cualquier proceso de separación. Actualmente, todavía existen algunos problemas sin resolver en relación al empleo de catalizadores heterogéneos efectivos cuando grupos tales como enlaces carbono-carbono insaturados, carbonilos, nitrilos, ésteres, amidas, halógenos, etc., están presentes simultáneamente al grupo nitro a reducir.

En US-3,832,401 y WO-2005.070.869 se propone el uso de catalizadores de hierro para llevar a cabo la hidrogenación selectiva de grupos nitro en compuestos aromáticos, en presencia de distintos grupos funcionales reducibles. A pesar del bajo coste de los catalizadores de hierro para este proceso, la compleja recuperación del catalizador de la corriente de reacción puede representar un importante problema desde un punto de vista industrial y para el medio ambiente.

En la patente US-5,856,578 se propone el envenenamiento controlado de catalizadores heterogéneos basados en platino para hidrogenar selectivamente grupos nitro en presencia de enlaces carbono-carbono insaturados. A pesar de que estos catalizadores pueden reducir selectivamente grupos nitro, en presencia de dobles enlaces y otros grupos funcionales, la adición de un segundo metal para mejorar la selectividad del proceso parece ser crítica y difícil de controlar. Por otra parte, la introducción de metales tales como plomo, mercurio, bismuto, cadmio, arsénico o antimonio son poco recomendables desde un punto de vista medioambiental. Además, el control de la actividad del platino como catalizador de hidrogenación, vía el envenenamiento con un segundo metal, produce un receso en la velocidad de las etapas intermedias de reducción, de forma que sales solubles de metales, tales como vanadio o hierro, tienen que ser añadidas para evitar una progresiva acumulación de productos intermedios de reacción. Pese a que US-5,856,578 reivindica la incorporación de oro en la composición del catalizador, éste se encuentra sólo como elemento modificador, siendo siempre la fase activa el platino.

La patente FR-2,792,630 divulga la preparación de catalizadores del grupo VIII para hidrogenar distintos grupos funcionales en la estructura de compuestos orgánicos, entre los que se encuentra el grupo nitro. No obstante, en la composición del catalizador siempre se incluye dos metales diferentes del grupo VIII. Además, la quimioselectividad de la hidrogenación de grupos nitro en presencia de otros grupos funcionales no es considerada.

En todos los ejemplos mencionados anteriormente, el oro no ha sido utilizado como la fase activa del catalizador, dado que era generalmente aceptado que el oro por sí solo era poco o nada reactivo como catalizador. En la presente invención, se ha encontrado sorprendentemente que el oro, por sí mismo, es un catalizador activo y selectivo para reducir grupos nitro, tanto cuando el grupo nitro es el único grupo funcional reducible de la molécula como cuando están presentes otros grupos funcionales reducibles, empleando H_2 u otra molécula donante de hidrógeno como agente reductor.

Objeto de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos amino, caracterizado porque comprende una hidrogenación catalítica del correspondiente compuesto nitro aromático utilizando un catalizador de oro.

Este procedimiento para la hidrogenación selectiva de compuestos nitro aromáticos, se puede llevar a cabo cuando el grupo nitro es el único grupo funcional reducible o en presencia de otros grupos funcionales reducibles, tales como por ejemplo aldehídos, cetonas, olefinas, nitrilos, ésteres, amidas, etc., utilizando catalizadores de oro. El compuesto nitro aromático puede además comprender uno o más grupos nitro.

De manera general, los términos “compuesto nitro aromático” y “amino compuestos”, en el contexto de la presente invención, hacen referencia a aquellos sistemas tales que obedecen la regla del electrón 4n+2 de Hückel, por ejemplo hidrocarburos aromáticos, tales como benzenos, hidrocarburos policíclicos (incluyendo aquellos parcialmente hidrogenables, como por ejemplo el tetralín); bifenilos; anión ciclopentadienilo; compuestos heteroaromáticos, tales como piridinas, pirroles, azoles, diazinas, triazinas, triazoles, furanos, tiofenos y oxazoles; compuestos aromáticos condensados, tales como indoles, quinolinas, isoquinolinas, carbazoles, purinas, ftalacinas, benzotriazoles, benzofuranos, cinnolinas, quinazoles, acridinas y benzotiofenos.

En el procedimiento de la presente invención, el compuesto nitro aromático tiene una fórmula general Ar-NO_2, donde Ar es un anillo aromático seleccionado entre anillos arilo sin sustituir y anillos arilo con una o más sustituciones.

Dichas sustituciones se refieren a sustituciones de grupos seleccionados entre grupos alquilo C1 a C8, grupos vinilos aromáticos o alifáticos C1 a C4, grupos viniloxi aromáticos o alifáticos C1 a C4, grupos alcoxi C1 a C8, ariloxi C_6H_5 a $C_{10}H_8$, grupos flúor, grupos cloro, grupos bromo, grupos yodo, grupos hidroxi, grupos con enlaces insaturados carbono-carbono, grupos O-(CO)-alquilo, grupos O-(CO)-arilo, grupos COOH, grupos OH, grupos SH, grupos CN, grupos SO_3-, grupos SO_2-alquilo, grupos NH_2, grupos NH-alquilo, grupos NH_2SO_2, grupos NSO_2-(alquilo)$_2$, grupos SO_2-NH-alquilo, grupos aldehído aromático o alifático C1 a C4, grupos cetona alifáticos o aromáticos, grupo imino C1 a C6, grupos éter C1 a C6, tioéster, sulfuros y combinaciones de los mismos.

El término enlace carbono-carbono insaturado, de acuerdo con la presente invención, incluye enlaces de alquenos, alquenos y alenos.

La hidrogenación de grupos nitro con catalizadores de oro, de acuerdo con la presente invención, puede llevarse a cabo utilizando hidrógeno molecular a presiones entre 1 y 100 bares, y a temperaturas entre 20ºC y 250ºC, preferiblemente a un presión entre 5 y 50 bares y a temperaturas entre 100ºC y 150ºC.

Además, en el procedimiento de la presente invención, la hidrogenación selectiva puede conseguirse a través de oro soportado o encapsulado en un soporte inorgánico. El oro, u oro modificado, cómo se explica más adelante en esta memoria, se soporta con el fin de aumentar su dispersión y disminuir el tamaño de partícula sobre soportes de naturaleza inorgánica o carbonácea, tal y como es conocido en el campo de los catalizadores metálicos.

El porcentaje en peso entre el oro y el soporte inorgánico en el que está soportado está presente entre un 0.1 y un 15% de oro, más preferentemente entre un 0.5 y un 5% de oro.

Según lo expuesto anteriormente, el oro se puede aplicar en forma metálica o fónica en dicho soporte inorgánico.

Según una realización particular, dicho soporte inorgánico está seleccionado entre carbón activo, óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cerio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, sílice, ácido silícico, óxido de lantano, alúmina, óxido de zinc, carbonato cálcico, fosfato cálcico, sulfato cálcico, sulfato de bario, óxido de plomo, sulfato de plomo o carbonato de plomo y combinaciones de los mismos. Algunos de estos óxidos de metal pueden jugar un papel mecanístico en el proceso catalítico de reducción de grupos nitro, de manera que es posible evitar la acumulación de hidroxilamina y otros productos intermedios de reacción.

Según una realización preferente, el soporte inorgánico está seleccionado entre óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cerio, sílice y combinaciones de los mismos.

En el procedimiento de la presente invención, la relación molar entre el oro y el compuesto nitro (relación oro/nitro) se encuentra preferentemente entre 0.01 y 10%, y más preferentemente entre 0.05 y 3%.

Según una realización particular, el oro puede estar dopado con un segundo metal. Según esta realización particular, se introduce un metal distinto de oro como modificador de oro en el catalizador del procedimiento. Este metal puede modificar la relación actividad/selectividad del catalizador en función de la reacción a realizar. Además, este oro dopado o modificado también puede estar soportado, tal y como se ha explicado anteriormente.

De manera preferente, el metal modificador, o dopante, está seleccionado entre paladio, platino, rodio, níquel, cobre, rutenio, plomo, mercurio, bismuto, germanio, cadmio, arsénico, antimonio, plata, hierro, manganeso, cobalto, rutenio y combinaciones de los mismos. Además, la relación en peso entre el oro y el metal modificador es de manera preferente de 1:0.001 y más preferentemente de 1:0.5.

En el procedimiento de la presente invención la reacción de hidrogenación se realiza mediante una fuente de hidrógeno que puede ser cualquier molécula donante de hidrógeno.

Según una realización preferente, la fuente de hidrógeno está seleccionada entre formiato amónico, ácido fórmico, decaborano, ciclohexeno, ciclohexadieno, ácido fosfórico y combinaciones de los mismos.

Según esta realización, el procedimiento se lleva a cabo preferentemente a presión atmosférica y a una temperatura entre 25ºC y 120ºC.

Según otra realización preferente, la fuente de hidrógeno es hidrógeno molecular. Este procedimiento se lleva a cabo preferentemente a una presión entre 1 y 100 bares y a una temperatura entre 20ºC y 250ºC, y de manera más preferentemente a una presión entre 5 y 50 bares y a una temperatura entre 100ºC y 150ºC.

En este procedimiento, la reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo en presencia o en ausencia de disolvente. Una ventaja particularmente interesante del uso de oro, de acuerdo con la presente invención, consiste en que la elección del disolvente de reacción no es crítica. Es posible utilizar disolventes que normalmente no son inertes en presencia de catalizadores de paladio y platino.

En caso de que el procedimiento se realice con disolvente, éste está preferentemente seleccionado entre agua, alcoholes preferentemente seleccionados entre metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, butanoles isoméricos, ciclohexanol y combinaciones de los mismos; éteres preferentemente seleccionados entre dietil éter, metil tert-butil éter, tetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano y combinaciones de los mismos; ésteres preferentemente seleccionados entre etil acetato, butil acetato y combinaciones de los mismos; cetonas preferentemente seleccionadas entre butirolactona, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona y combinaciones de las mismas; ácidos carboxilicos preferentemente seleccionados entre ácido acético, ácido propiónico y combinaciones de los mismos; disolventes dipolares apróticos preferentemente seleccionados entre dimetilformamida, N-metilpirrolidina, dimetilacetamida, sulfolano, dimetil sulfóxido, acetonitrilo y combinaciones de los mismos; disolventes apolares preferentemente seleccionados entre tolueno, xileno y combinaciones de los mismos; hidrocarburos aromáticos clorados, cloruro de metileno, alcanos C3-C7, ciclohexano y combinaciones de los mismos. Dicho disolvente sirve como medio de disolución o para facilitar los procesos de separación.

De manera preferente, dicho disolvente está seleccionado entre tolueno, xileno, tetrahidrofurano, dioxano, metil etil cetona, metanol, etanol y combinaciones de los mismos.

El procedimiento de la presente invención puede además realizarse en presencia de uno o más co-disolventes. Dicho co-disolvente está preferentemente seleccionado entre etanol, acetona, acetonitrilo y combinaciones de los mismos.

Según una realización particular, el procedimiento se lleva a cabo en ausencia de disolvente. Según esta realización, los reactivos que se hidrogenan durante el procedimiento se encuentran preferentemente en fase líquida, gaseosa o en coexistencia de ambas.

En el procedimiento de la presente invención, la reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo en fase gas-sólido (catalizador), o en un sistema gas-líquido-sólido (catalizador).

Además dicho procedimiento se puede llevar a cabo en un reactor en modo discontinuo o continuo, y la recuperación del catalizador puede realizarse mediante recirculación o regeneración.

De acuerdo a la presente invención, el uso de oro como catalizador puede ser complementado con cualquier aditivo promotor.

El proceso de la presente invención se describe a continuación utilizando ejemplos, los cuales son únicamente ilustrativos y no deben limitar el ámbito de aplicación de la presente invención:

Ejemplo-1

Preparación del catalizador 1,5% Au/TiO_2

El catalizador de oro soportado sobre óxido de titanio fue preparado por la técnica de deposición-precipitación. La deposición-precipitación del oro fue llevada a cabo adicionando el soporte a una disolución acuosa de $HAuCl_4$ (0,01M), previamente ajustada a un pH 7 con NaOH. Para preparar 1 g de catalizador, 75 mg de $HAuCl_4$ deben ser utilizados. La mezcla se mantuvo agitando a 343 K bajo agitación vigorosa durante 2 horas, controlando el pH a un valor de 7. A continuación la muestra fue filtrada, lavada con agua desionizada hasta que los cloruros fueron eliminados, secada a vacío a 353 K y calcinada a 673 K en aire.

Ejemplo-2

Preparación de 3-aminoestireno con H_2 utilizando el catalizador 1,5%Au/TiO_2

En un autoclave, 2.6 g de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 1, son añadidos a una disolución de 13 g de 3-nitroestireno en 100 mL de tolueno, y 1.1 g de o-xileno es usado como patrón interno de la reacción. El contenido del autoclave se calienta hasta 120ºC y se presuriza con 9 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La evolución de la reacción fue seguida en relación al consumo de gas (presión en el interior del reactor) y mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 6 horas de reacción, 3-aminoestireno fue producido con un rendimiento del 94%.

Ejemplo-3

Preparación de 4-aminobenzonitrilo con H_2 utilizando el catalizador 1,5%Au/TiO_2

En un autoclave, 3.2 g de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 1, son añadidos a una disolución de 6.1 g de 4-nitrobenzonitrilo en 100 mL de tetrahidrofurano, y 1.1 g de o-xileno es usado como patrón interno de la reacción. El contenido del autoclave se calienta hasta 140ºC y se presuriza con 25 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La evolución de la reacción fue seguida en relación al consumo de gas (presión en el interior del reactor) y mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 1.25 horas de reacción, 4-aminobenzonitrilo fue producido con un rendimiento del 96%.

Ejemplo-4

Preparación de 4-aminobenzamida con H_2 utilizando el catalizador 1,5%Au/TiO_2

En un autoclave, 1.6 g de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 1, son añadidos a una disolución de 3.3 g de 4-nitrobenzamida en 100 mL de una mezcla tetrahidrofurano/etanol 4/1 en peso, y 1.1 g de o-xileno es usado como patrón interno de la reacción. El contenido del autoclave se calienta hasta 120ºC y se presuriza con 15 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La evolución de la reacción fue seguida en relación al consumo de gas (presión en el interior del reactor) y mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 3 horas de reacción, 4-aminobenzamida fue producido con un rendimiento del 98%.

Ejemplo-5

Preparación del catalizador 4,5% Au/Fe_2O_3

El catalizador de oro soportado sobre óxido de hierro fue preparado por la técnica de deposición-precipitación. La deposición-precipitación del oro fue llevada a cabo adicionando el soporte a una disolución acuosa de $HAuCl_4$ (0,01M), previamente ajustada a un pH 7 con NaOH. Para preparar 1 g de catalizador, 200 mg de $HAuCl_4$ deben ser utilizados. La mezcla se mantuvo agitando a 343 K bajo agitación vigorosa durante 2 horas, controlando el pH a un valor de 7. A continuación la muestra fue filtrada, lavada con agua desionizada hasta que los cloruros fueron eliminados, secada a vacío a 353 K y calcinada a 673 K en aire.

Ejemplo-6

Preparación de 3-aminoestireno con H_2 utilizando el catalizador 4,5%Au/Fe_2O_3

En un autoclave, 1.5 g de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 5, son añadidos a una disolución de 13 g de 3-nitroestireno en 100 mL de tolueno, y 1.1 g de o-xileno es usado como patrón interno de la reacción. El contenido del autoclave se calienta hasta 130ºC y se presuriza con 12 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La evolución de la reacción fue seguida en relación al consumo de gas (presión en el interior del reactor) y mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 10 horas de reacción, 3-aminoestireno fue producido con un rendimiento del 92%.

Ejemplo-7

Preparación de 4-aminobenzonitrilo con H_2 utilizando el catalizador 4,5%Au/Fe_2O_3

En un autoclave, 2.0 g de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 5, son añadidos a una disolución de 6.1 g de 4-nitrobenzonitrilo en 100 mL de tetrahidrofurano, y 1.1 g de o-xileno es usado como patrón interno de la reacción. El contenido del autoclave se calienta hasta 140ºC y se presuriza con 25 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La evolución de la reacción fue seguida en relación al consumo de gas (presión en el interior del reactor) y mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 2 horas de reacción, 4-aminobenzonitrilo fue producido con un rendimiento del 97%.

Ejemplo-8

Preparación de 4-aminobenzamida con H_2 utilizando el catalizador 4,5%Au/Fe_2O_3

En un autoclave, 1.6 g de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 7, son añadidos a una disolución de 3.3 g de 4-nitrobenzamida en 100 mL de una mezcla tetrahidrofurano/etanol 4/1 en peso, y 1.1 g de o-xileno es usado como patrón interno de la reacción. El contenido del autoclave se calienta hasta 120ºC y se presuriza con 15 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La evolución de la reacción fue seguida en relación al consumo de gas (presión en el interior del reactor) y mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 2 horas de reacción, 4-aminobenzamida fue producido con un rendimiento del 77% y una selectividad superior al 99%.

Ejemplo-9

Preparación del catalizador 2.1% Au/CeO_2

El catalizador de oro soportado sobre óxido de cerio de alta superficie (180 m^2/g) fue preparado por la técnica de deposición-precipitación. La deposición-precipitación del oro fue llevada a cabo adicionando el soporte a una disolución acuosa de $HAuCl_4$ (0,01M), previamente ajustada a un pH 10 con NaOH. Para preparar 1 g de catalizador, 105 mg de $HAuCl_4$ deben ser utilizados. La mezcla se mantuvo agitando a temperatura ambiente bajo agitación vigorosa durante 12 horas, controlando el pH a un valor de 10. A continuación la muestra fue filtrada, lavada con agua desionizada hasta que los cloruros fueron eliminados y secada a 373 K.

Ejemplo-10

Preparación de 4-aminobenzamida con H_2 utilizando el catalizador 2.1%Au/CeO_2

En un autoclave, 1.6 g de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 9, son añadidos a una disolución de 3.3 g de 4-nitrobenzamida en 100 mL de una mezcla tetrahidrofurano/etanol 4/1 en peso, y 1.1 g de o-xileno es usado como patrón interno de la reacción. El contenido del autoclave se calienta hasta 120ºC y se presuriza con 15 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La evolución de la reacción fue seguida en relación al consumo de gas (presión en el interior del reactor) y mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 2 horas de reacción, 4-aminobenzamida fue producido con un rendimiento del 79% y una selectividad superior al 99%.

Ejemplo-11

Preparación del catalizador 2% Au/MCM-41

El catalizador de oro sobre material de sílice mesoporosa tipo MCM-41 fue preparado a partir de una disolución acuosa de $HAuCl_4$ y bromuro de dodecaciltrimetilamonio (CTMABr) a la que se le añadió lentamente a 40ºC una cantidad adecuada de una disolución acuosa de $NaBH_4$, tal que la composición molar final fuera: 1 CTMABr: 0.043 Au: 0.069 $NaBH_4$: 600 H_2O. A continuación, una cantidad adecuada de silicato sódico fue añadida a la disolución de $HAuCl_4$, ajustándose rápidamente el pH de la disolución a un valor de 10 con H_2SO_4 1.2 M. Las cantidades utilizadas de cada reactivo deben ser tales que la composición molar del gel final sea: 1 CTMABr: 1.4 SiO_2: 2800 H_2O. La síntesis hidrotermal del material MCM-41 con partículas de oro soportadas sobre su superficie debe llevarse a cabo a 100ºC durante 12 horas. El gel obtenido se filtra, se lava con agua desionizada, se seca a 60ºC y finalmente se calcina a 560ºC.

Ejemplo-12

Preparación de 4-aminoestireno con H_2 utilizando el catalizador 2% Au/MCM-41

En un autoclave, 3.8 g de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 11, son añadidos a una disolución de 13 g de 3-nitroestireno en 100 mL de tolueno, y 1.1 g de o-xileno es usado como patrón interno de la reacción. El contenido del autoclave se calienta hasta 130ºC y se presuriza con 12 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La evolución de la reacción fue seguida en relación al consumo de gas (presión en el interior del reactor) y mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 3 horas de reacción, 3-aminoestireno fue producido con un rendimiento del 2%.

Ejemplo-13

Preparación de 4-aminoestireno con formiato amónico utilizando el catalizador 2.1%Au/TiO_2

En un vial sellado, 28 mg de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 1, son añadidos a una disolución conteniendo 41 mg de 4-nitroestireno y 157 mg de formiato amónico en 1 mL de metanol, y 29 mg de o-xileno es usado como patrón interno de la reacción. La reacción se realiza a 45ºC bajo agitación vigorosa a 700 r.p.m. La evolución de la reacción fue seguida mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 4 horas de reacción, 4-aminoestireno fue producido con un rendimiento superior al 99%.

Ejemplo-14

Preparación de 4-aminoestireno con H_2 en ausencia de disolvente utilizando el catalizador 1.5% Au/TiO_2

En un autoclave, 5.0 g de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 1, son añadidos a una disolución de 1.07 g de 3-aminoestireno, sin utilizar ningún tipo de disolvente. El contenido del autoclave se calienta hasta 130ºC y se presuriza con 12 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La presión de reacción fue reajustada hasta un valor de 10 cada 20 minutos (condiciones pseudo-isóbaras). El nivel de conversión y el rendimiento final de la reacción fueron determinados utilizando patrones externos de o-xileno en una mezcla tolueno/etanol 4:1. Después de 7 horas de reacción, 3-aminoestireno fue producido con un rendimiento del 33% y 70% de selectividad.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de compuestos amino, **caracterizado** porque comprende una hidrogenación catalítica del correspondiente compuesto nitro aromático utilizando un catalizador de oro.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto nitro aromático tiene una fórmula general Ar-NO_2, donde Ar es un anillo aromático seleccionado entre anillos arilo sin sustituir.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto nitro aromático tiene una fórmula general Ar-NO_2, donde Ar es un anillo aromático seleccionado entre anillos arilo con una o más sustituciones.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque dichos sustituyentes son grupos seleccionados entre grupos alquilo C1 a C8, grupos vinilo aromáticos o alifáticos C1 a C4, grupos viniloxi aromáticos o alifáticos C1 a C4, grupos alcoxi C1 a C8, ariloxi C_6H_5 a $C_{10}H_8$, grupos flúor, grupos cloro, grupos bromo, grupos yodo, grupos hidroxi, grupos con enlaces insaturados carbono-carbono, grupos O-(CO)-alquilo, grupos O-(CO)-arilo, grupos COOH, grupos OH, grupos SH, grupos CN, grupos SO_3-, grupos SO_2-alquilo, grupos NH_2, grupos NH-alquilo, grupos NH_2SO_2, grupos NSO_2-(alquilo)$_2$, grupos SO_2-NH-alquilo, grupos aldehído aromáticos o alifático C1 a C4, grupos cetona alifáticos o aromáticos, grupo imino C1 a C6, grupos éter C1 a C6, tioéster, sulfuros y combinaciones de los mismos.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el oro se encuentra soportado en un soporte inorgánico.

6. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el oro está presente en un porcentaje en peso entre un 0.1 y un 15% de oro respecto al soporte inorgánico en el que está soportado.

7. Un procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque el oro está presente en un porcentaje en peso entre un 0.5 y un 5% de oro respecto al soporte inorgánico en el que está soportado.

8. Un procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el oro se aplica en forma metálica o iónica en el soporte inorgánico.

9. Un procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el soporte inorgánico está seleccionado entre carbón activo, óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cerio, óxido de magnesio, óxido de zirconio, sílice, ácido silícico, óxido de lantano, alúmina, óxido de zinc, carbonato cálcico, fosfato cálcico, sulfato cálcico, sulfato de bario, óxido de plomo, sulfato de plomo o carbonato de plomo y combinaciones de los mismos.

10. Un procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el soporte inorgánico está seleccionado entre óxido de hierro, óxido de titanio, óxido de cerio, sílice y combinaciones de los mismos.

11. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la relación molar oro/nitro se encuentra entre 0.01 y 10%.

12. Un procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque la relación molar oro/nitro se encuentra entre 0.05 y 3%.

13. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se introduce un metal distinto de oro como modificador en el catalizador.

14. Un procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque la relación en peso de oro a metal modificador es de 1:0.001.

15. Un procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque la relación en peso de oro a metal modificador es de 1:0.5.

16. Un procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque el metal modificador está seleccionado entre paladio, platino, rodio, níquel, cobre, rutenio, plomo, mercurio, bismuto, germanio, cadmio, arsénico, antimonio, plata, hierro, manganeso, cobalto, rutenio y combinaciones de los mismos.

17. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la hidrogenación se realiza con una fuente de hidrógeno que es una molécula donante de hidrógeno.

18. Un procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado** porque la fuente de hidrógeno está seleccionada entre formiato amónico, ácido fórmico, decaborano, ciclohexeno, ciclohexadieno, ácido fosfórico y combinaciones de los mismos.

19. Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura entre 25ºC y 120ºC.

20. Un procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado** porque la fuente de hidrógeno es hidrógeno molecular.

21. Un procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** porque se lleva a cabo a una presión entre 1 y 100 bares y a una temperatura entre 20ºC y 250ºC.

22. Un procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque se lleva a cabo a una presión entre 5 y 50 bares y a una temperatura entre 100ºC y 150ºC.

23. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se lleva a cabo en presencia de un disolvente seleccionado entre agua, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, ácidos carboxílicos, disolventes dipolares apróticos, disolventes apolares, hidrocarburos aromáticos clorados, cloruro de metileno, alcanos C3-C7, ciclohexano y combinaciones de los mismos.

24. Un procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque el disolvente es un alcohol seleccionado entre metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, butanoles isoméricos, ciclohexanol y combinaciones de los mismos.

25. Un procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque el disolvente es un éter seleccionado entre dietil éter, metil tert-butil éter, tetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano y combinaciones de los mismos.

26. Un procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque el disolvente es un éster seleccionado entre etil acetato, butil acetato y combinaciones de los mismos.

27. Un procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque el disolvente es una cetona seleccionada entre, butirolactona, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona y combinaciones de las mismas.

28. Un procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque el disolvente es un ácido carboxílico seleccionado entre ácido acético, ácido propiónico y combinaciones de los mismos.

29. Un procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque el disolvente es un disolvente dipolar aprótico seleccionado entre dimetilformamida, N-metilpirrolidina, dimetilacetamida, sulfolano, dimetil sulfóxido, acetonitrilo y combinaciones de los mismos.

30. Un procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque el disolvente es un disolvente apolar seleccionado entre tolueno, xileno y combinaciones de los mismos.

31. Un procedimiento según la reivindicación 23, **caracterizado** porque el disolvente está seleccionado entre tolueno, xileno, tetrahidrofurano, dioxano, metil etil cetona, metanol, etanol y combinaciones de los mismos.

32. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se lleva a cabo en presencia de un disolvente y uno o más co-disolventes.

33. Un procedimiento según la reivindicación 32, **caracterizado** porque el co-disolvente está seleccionado entre etanol, acetona, acetonitrilo y combinaciones de los mismos.

34. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo en ausencia de disolvente.

35. Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la reacción de hidrogenación se lleva a cabo en fase gas-sólido.

36. Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la reacción de hidrogenación se lleva a cabo en un sistema gas-líquido-sólido.

37. Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se lleva a cabo en un reactor en modo discontinuo.

38. Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se lleva a cabo en un reactor en modo continuo.

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 285 934

(21) Nº de solicitud: 200601011

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **10.04.2006**

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) **Int. Cl.:** ***C07C 209/36*** (2006.01)
B01J 23/66 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 9532941 A1 (CIBA-GEIGY) 07.12.1995 & US 5856578 A (SIEGRIST et al.) 05.01.1999, reivindicaciones; resumen; páginas 1,2.	1-38
A	WO 9636588 A1 (CIBA-GEIGY) 21.11.1996, reivindicaciones; resumen; página 1.	1-38
A	FR 2792630 A1 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 27.10.2000, reivindicación 1.	1-38

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
11.06.2007	P. Fernández Fernández	1/1