

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/083223 A1

(43) Fecha de publicación internacional
5 de junio de 2014 (05.06.2014)

WIPO | PCT

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C07C 211/48 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2013/070784
- (22) Fecha de presentación internacional:
12 de noviembre de 2013 (12.11.2013)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P201231873
30 de noviembre de 2012 (30.11.2012) ES
- (71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES). **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA** [ES/ES]; CTT - Edificio 11 y 12, Camino de Vera, s/n, E-46022 Valencia (ES).
- (72) Inventores: **CORMA CANÓS, Avelino**; Instituto de Tecnología Química (ITQ), Campus Universidad Politécnica, Avda. Los Naranjos s/n, E-46022 Valencia (ES). **LEYVA PÉREZ, Antonio**; Instituto de Tecnología Química (ITQ), Campus Universidad Politécnica, Avda. Los Naranjos s/n, E-46022 Valencia (ES). **RUBIO MARQUÉS, Paula**; Instituto de Tecnología Química (ITQ), Campus Universidad Politécnica, Avda. Los Naranjos s/n, E-46022 Valencia (ES).
- (74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING SECONDARY AMINES FROM NITROBENZENE IN A SINGLE REACTOR

(54) Título : PROCESO DE OBTENCION DE AMINAS SECUNDARIAS A PARTIR DE NITROBENCENO EN UN SOLO REACTOR

(57) Abstract: The invention relates to a method for directly obtaining secondary amines, such as, for example, cyclohexylaniline or dicyclohexylaniline and substituted derivatives thereof, from nitrobenzene and derivatives in a single reactor, characterised in that: a nitrobenzene derivative, a solid catalyst, a solvent, an acid and hydrogen are introduced into the reactor, and it comprises a single step (one pot).

(57) Resumen: La presente patente de invención describe un procedimiento de obtención directa de aminas secundarias, como por ejemplo ciclohexilaminilina o dicitlohexilamina y derivados sustituidos de éstos, a partir de nitrobenzeno y derivados en un solo reactor caracterizado porque comprende introducir en dicho reactor un derivado de nitrobenzeno, un catalizador sólido, un disolvente, un ácido e hidrógeno y que tiene lugar en una sola etapa (*one pot*).



WO 2014/083223 A1

DESCRIPCIÓN

PROCESO DE OBTENCIÓN DE AMINAS SECUNDARIAS A PARTIR DE NITROBENCENO EN UN SOLO REACTOR

5

Campo de la técnica

La presente invención se refiere a la obtención de productos de alto interés industrial como por ejemplo ciclohexilánilina y
10 diciclohexilamina, y derivados sustituidos de éstos, en condiciones de reacción suaves usando como único material de partida orgánico el compuesto industrial nitrobenzeno y derivados sustituidos de éste. Para ello es necesaria la preparación de un catalizador de paladio soportado que permite la hidrogenación catalítica directa del
15 nitrobenzeno al producto deseado en función de la cantidad y dilución del ácido acuoso añadido, de la presión de hidrógeno, de la cantidad de catalizador y de la temperatura de reacción.

Antecedentes

20

La estrategia sintética aquí descrita se basa en la utilización de un catalizador sólido de paladio que permite la reacción de aminación cruzada entre la anilina que se forma tras la reducción catalítica de nitrobenzeno y la ciclohexilamina que se forma tras la reducción del
25 anillo de aquella, todo en las mismas condiciones de hidrogenación catalítica, dando lugar al intermedio ciclohexilánilina, un producto con valor industrial (Xinhuan Yan; Fang Yang 2012, CN102531912, resumen), en altos rendimientos. Un aumento de presión de hidrógeno o de la temperatura de reacción permite la obtención de diciclohexilamina,
30 otro producto con valor industrial (Uhlar, Jan, I.; Macack, Ivan; Stefanko, Michan; Kralik, Milan; Horak, Jaroslav; Chovanec, Stefan; Biro, Pavel; Prezny, Branislav 2012, WO2012-018310) (Lundgren Rylan J; Stradiotto Mark; 2012 WO2012068335), también en alto rendimiento. Estas dos aminas secundarias se han observado en pequeñas cantidades
35 como subproductos durante la obtención de anilina por hidrogenación de nitrobenzeno sobre platino soportado en alúmina o níquel Raney a altas

temperaturas y presiones (Naramoto, I.; Kyuma, T., 1990, 3565921). En la presente patente de invención, la ciclohexilnilina se produce con catalizadores de paladio o paladio-oro, en condiciones hidrogenantes y en presencia de una función ácida. Esta nueva estrategia de preparación permite llevar a cabo el proceso en un solo reactor, cubriendo al menos tres etapas elementales sintéticas sin necesidad de añadir o evacuar reactivos durante el proceso para obtener selectivamente aminas secundarias al final del proceso, por ejemplo ciclohexilnilina o diciticlohexilamina y sus derivados.

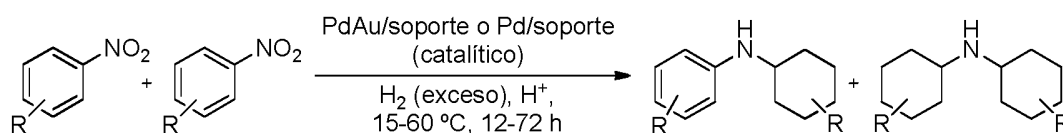
10

Descripción de la invención

En la presente invención se describe la obtención directa de aminas secundarias, como por ejemplo ciclohexilnilina, diciticlohexilamina y derivados sustituidos de éstos, partiendo nitrobencenos. A lo largo de la descripción nos referimos a nitrobencenos de forma genérica refiriéndonos tanto al compuesto nitrobenceno como a derivados de este. A veces nos referiremos también a nitrobenceno y sus derivados como nitroderivados.

La estrategia sintética aquí descrita se resume en el Esquema 1 y se basa en la utilización de un catalizador sólido metálico, por ejemplo de paladio o paladio-oro que permite la reacción de aminación cruzada entre la anilina que se forma tras la reducción catalítica de nitrobenceno y la ciclohexilamina que se forma tras la reducción del anillo de aquélla, todo en las mismas condiciones de hidrogenación catalítica, dando lugar a la ciclohexilnilina en altos rendimientos.

Esquema 1. Reacción descrita en la presente invención.



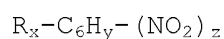
30

Por ejemplo, si se desea, se puede obtener la diciticlohexilamina con alto rendimiento, tras un aumento de la presión de hidrógeno o de la temperatura de reacción. Además, la anilina sobrante se recicla en el

propio reactor de síntesis para formar más ciclohexilanilina mediante aminación acoplada. Por tanto, todo el proceso ocurre en un mismo reactor, cubriendo al menos tres etapas elementales sintéticas sin necesidad de añadir o evacuar reactivos durante el proceso para
5 obtener selectivamente aminas secundarias, por ejemplo ciclohexilanilina o diciticlohexilamina y derivados de éstas al final del proceso. Para ello es necesaria la introducción de un catalizador con al menos un metal soportado que permite la hidrogenación catalítica directa del nitrobenzeno al producto deseado en función de
10 la cantidad y dilución del ácido acuoso añadido, de la presión de hidrógeno, de la cantidad de catalizador y de la temperatura de reacción entre otros.

Así, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención
15 de aminas secundarias a partir de nitrobenzeno y derivados en un solo reactor que puede comprender introducir en un reactor, al menos, un derivado de nitrobenzeno, un catalizador sólido, un disolvente, un ácido e hidrógeno y que tiene lugar en una sola etapa.

20 Según una realización particular de presente invención, el/los derivados de nitrobenzeno que se utilizan como compuesto de partida responden a la fórmula



25

en donde

- R está seleccionado entre el grupo de los alquilos lineales o ramificados, el grupo de los ésteres, el grupo de los éteres y combinaciones de los mismos;
- 30 - x el número de sustituyentes sobre el anillo aromático,
- $y + z = 6 - x$;
- x tiene un valor entre 0 y 2
- y tiene un valor entre 1 y 5, preferentemente entre 4 y 5.
- z tiene un valor entre 1 y 3, preferentemente entre 1 y 2.

35

El catalizador que se utiliza en el procedimiento descrito según la presente invención es un catalizador que comprende, al menos, un soporte que puede estar seleccionado entre alúmina, sílice, carbón, aluminosilicatos amorfos, aluminosilicatos cristalinos y combinaciones de los mismos, preferentemente carbón, y nanopartículas de al menos un metal. Las nanopartículas pueden ser nanopartículas de Pd, Ru, Pt, Rh, Ir, Pd-Au y combinaciones de las mismas.

Según una realización particular, las nanopartículas metálicas son preferentemente nanopartículas de Pd, y más preferentemente nanopartículas de Pd con una orientación {100}.

Según otra realización particular, las nanopartículas metálicas son preferentemente nanopartículas de Pd-Au.

De manera general se puede decir que el catalizador utilizado en el procedimiento de la presente invención responde a la siguiente fórmula general:

$$\text{Metal1}_m\text{-Metal2}_n\text{-Soporte}$$

donde

- m puede estar en un rango entre 1-20%, preferentemente entre 1-5% en peso, y
- n puede estar en un rango entre 0-20%, preferentemente entre 0-5% en peso.

Según esta fórmula general, en una realización particular de la presente invención el metal 1 podría ser Pd y el metal 2 podría ser Au, quedando la fórmula del catalizador de la siguiente manera:

$$\text{Paladio}_m\text{-Oro}_n\text{-Soporte}$$

donde

- m puede estar en un rango entre 1-20%, preferentemente entre 1-5% en peso, y

- n puede estar en un rango entre 0-20%, preferentemente entre 0-5% en peso,

Según una realización particular de la presente invención, el catalizador utilizado puede ser un catalizador de paladio soportado. Para la preparación de este catalizador, sobre un soporte, se deposita el precursor de paladio, por ejemplo mediante una impregnación con una disolución de un compuesto de paladio en un disolvente polar, preferiblemente etanol. Como precursor de paladio se pueden utilizar sales como por ejemplo nitrato amónico de paladio, cloruro de paladio o complejos de paladio como acetilacetonato de paladio o acetato de paladio entre otros. Se prepara la disolución con la cantidad requerida y se deposita sobre un soporte sólido. Como método de deposición se utiliza la impregnación, precipitación o anclaje del precursor de paladio. Como soportes, se pueden utilizar distintos tipos de alúmina (preferentemente γ -alúmina), sílice, carbones, aluminosilicatos amorfos o cristalinos y combinaciones de los mismos. Tras la deposición del precursor de paladio, el precursor se reduce o calcina-reduce con el fin de obtener los nanocristales de paladio soportados. Como agentes reductores se pueden utilizar H_2 , feniletanol, borohidruro sódico o cualquier otro reductor capaz de reducir al paladio a temperaturas menores de 400 °C. De las distintas orientaciones cristalográficas posibles en los nanocristales de paladio, se prefiere la orientación {100}. La cantidad de Pd en el catalizador puede estar entre 1-20% en peso.

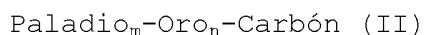
Según otra realización particular, el catalizador es un catalizador soportado de paladio y oro. En este caso, sobre un soporte, se depositan los precursores de paladio y oro, por ejemplo mediante una impregnación con una disolución de un compuesto de paladio en un disolvente polar, preferiblemente etanol. Como precursor de paladio se pueden utilizar sales como por ejemplo nitrato amónico de paladio, cloruro de paladio o complejos de paladio como acetilacetonato de paladio o acetato de paladio. Como precursor de oro se pueden utilizar sales como por ejemplo cloruro de oro, bromuro de oro o aurotiomalato sódico. Se prepara la disolución con las cantidades requeridas y se

depositan sobre un soporte sólido. Como método de deposición se utiliza la impregnación, precipitación o anclaje del precursor de paladio. Como soportes, se pueden utilizar distintos tipos de alúmina (preferentemente γ -alúmina), sílice, carbones, aluminosilicatos
5 amorfos o cristalinos y combinaciones de los mismos. Tras la deposición del precursor de paladio y oro, los precursores se reducen o calcina-reducen con el fin de obtener los nanocristales de paladio y oro soportados. Como agentes reductores se pueden utilizar H_2 , feniletanol, Borohidrurosódico o cualquier otro reductor capaz de
10 reducir al paladio a temperaturas menores de $400^\circ C$. De las distintas orientaciones cristalográficas posibles en los nanocristales de paladio, se prefiere la orientación {100}. La cantidad de Pd en el catalizador puede estar entre 1-20% en peso y entre 0-20% en peso para el oro.

15

Según otra realización particular, el catalizador utilizado en la presente invención es un catalizador de paladio y oro soportado sobre carbón que responde a la fórmula (II)

20



en donde m y n corresponden al porcentaje en peso de los metales en el catalizador sólido, estando típicamente en el rango entre 1-20%, y preferentemente en el rango entre 1-5% para m y 1-5% para n.

25

De acuerdo esta realización particular, el catalizador sólido se produce tras la co-hidrogenación de sales de paladio y oro previamente impregnadas sobre el carbón activo en disolución acuosa. Esta co-hidrogenación se produce mediante calentamiento de un gramo de sólido
30 impregnado a $200^\circ C$ durante una hora bajo un flujo de hidrógeno de entre 1 y 100 mililitros por minuto, preferentemente entre 5 y 10 mililitros por minuto, diluido en nitrógeno con un flujo de entre 10 y 150 mililitros por minuto, preferentemente entre 90 y 120 mililitros por minuto, y con una rampa de subida previa de entre 5 y $20^\circ C$ por
35 minuto hasta alcanzar la temperatura final desde temperatura ambiental.

Tal y como se ha descrito anteriormente el procedimiento de la presente invención también comprende el uso de un disolvente. De manera preferente este disolvente está seleccionado entre hexano, tetrahydrofurano, éter, diclorometano, dioxano y combinaciones de los mismos, y más preferentemente entre hexano, diclorometano y combinaciones de los mismos. De manera preferente dicho disolvente se encuentra en una cantidad entre 0.1-20 mililitros por milimol de nitroderivado, y más preferentemente es de 10 mililitros por milimol de nitroderivado.

Según una realización particular se utilizan preferentemente aquéllos disolventes que no son miscibles con agua ya que permiten una buena separación entre catalizador sólido y ácido favorecen además la formación de las aminas secundarias, por ejemplo ciclohexilnilina, dicitclohexilamina y derivados, como es el caso preferente del hexano y diclorometano.

Según una realización particular de la presente invención, el ácido utilizado en el procedimiento descrito puede estar seleccionado entre ácido clorhídrico, ácido metanosulfónico, ácido acético, ácido paratoluensulfónico, una función ácida formando parte del soporte y combinaciones de los mismos, y preferentemente es ácido metanosulfónico.

Las condiciones de reacción según el procedimiento de la presente invención pueden variar. Según una realización particular, la reacción descrita se lleva a cabo a una temperatura entre 10 y 80 °C, a una presión entre 5 y 20 atmósferas y durante un tiempo que puede variar entre una hora y cinco días (variando el tiempo según sustrato). Variando estas condiciones de reacción es posible obtener selectivamente un producto u otro.

Según una realización particular, el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo en un reactor discontinuo.

Según una realización particular, el producto que se obtiene es ciclohexilnilina y la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura entre 10 y 80°C, preferentemente entre 14 y 60, y más preferentemente entre 20-30°C, a una presión entre 5 y 20 atmósferas, preferentemente entre 8-12 atmósferas, lo que equivale a un exceso de entre dos y tres veces la cantidad requerida para todo el proceso de hidrogenación.

Según otra realización particular, el producto que se obtiene es diciticlohexilamina y la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura entre 10 y 80°C, preferentemente entre 30 y 80, y más preferentemente entre 50-80°C, a una presión entre 5 y 20 atmósferas, preferentemente entre 10-15 atmósferas, lo que equivale a un exceso de entre dos y tres veces la cantidad requerida para todo el proceso de hidrogenación.

De acuerdo con una realización particular, la relación molar representativa entre nitrobeneno(material de partida):catalizador:hidrógeno:ácido puede variar en el rango 100:20-1:800-200:200-100, siendo el rango preferente de 100:5:600:100. Por material de partida se entiende cada molécula que contenga un grupo nitro y un anillo bencénico, en el caso de contener más de uno de estos grupos las cantidades deben recalcularse acorde.

De acuerdo con una realización particular, el método aquí descrito puede utilizarse también para acoplar dos nitroderivados distintos mediante la adición en exceso del menos reactivo de ellos para favorecer el heteroacoplamiento en lugar de a un homoacoplamiento en el caso de que los nitroderivados fueran iguales.

De acuerdo con una realización particular, el producto se puede recuperar tras filtración del sólido y eliminación de los compuestos volátiles del filtrado en rotavapor. El sólido así recuperado puede reciclarse para una segunda reacción.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

10 EJEMPLOS

A continuación se describirán ejemplos no limitativos de la presente invención.

15 **Ejemplo 1: Preparación del paladio-oro sobre soporte.**

Se disuelven 49 mg (0.12 mmol) de tetracloroaurato sódico y 143 mg (0.47 mmol) de acetilacetonato de paladio en 1.6 ml de etanol, y se impregna en 1 g de carbón activo (Norit, GSX, steam activated, acid washed). La mezcla se deja en una estufa a 80°C una noche. Al día siguiente, se reduce en un horno de reducción, bajo un flujo de 10% de H₂ y un 90% de N₂, con una rampa de 10°C/min hasta llegar a 360°C, temperatura a la que se mantiene 1h.

25 **Ejemplo 2: Preparación del paladio sobre soporte.**

Se disuelven 143 mg (0.47 mmol) de acetilacetonato de paladio en 1.6 ml de etanol, y se impregna en 1 g de carbón activo (Norit, GSX, steam activated, acid washed). La mezcla se deja en una estufa a 80°C una noche. Al día siguiente, se reduce en un horno de reducción, bajo un flujo de 10% de H₂ y un 90% de N₂, con una rampa de 10°C/min hasta llegar a 360°C, temperatura a la que se mantiene 1h.

Ejemplo 3: Preparación del paladio sobre soporte.

35

Se disuelven 143 mg (0.47 mmol) de acetilacetonato de paladio en

tolueno, y se agita con 1 g de MgO durante 12 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla se deja a vacío para que se evapore el tolueno, después a 80 °C a vacío durante una noche y después se calcina bajo atmósfera de nitrógeno a 580 °C (con una rampa de 5°/min) durante 3.5h. (Climent, M.J.; Corma, A.; Iborra, S.; Mifsud, M.; J. Catal. 2007; 247, 223-230).

Ejemplo 4: Preparación de ciclohexilanilina por reducción con hidrógeno de una disolución de nitrobenceno en hexano utilizando paladio soportado y ácido metanosulfónico.

En un reactor de cristal reforzado equipado por un control de presión y de temperatura se disuelven 21 µl (0.2 mmol) de nitrobenceno en 1 ml de hexano, en 10 µl (0.22 mmol) de ácido metanosulfónico en presencia de 21 mg de paladio sobre carbón activo (5 mol%), se purga el reactor 5 veces con 10 bar de hidrógeno, luego se llena con la presión deseada de H₂ (10 bar, 6 eq.) y se agita a temperatura ambiente. Durante el experimento se reduce la presión de H₂. Se cogen alícuotas del reactor en distintos tiempos que se diluyen en etanol, se centrifugan par eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 24 días la conversión es del 92%.

Ejemplo 5: Preparación de dicitclohexilamina por reducción con hidrógeno de una disolución de nitrobenceno en hexano utilizando paladio soportado y ácido metanosulfónico.

En un reactor de cristal reforzado equipado por un control de presión y de temperatura se disuelven 21 µl (0.2 mmol) de nitrobenceno en 1 ml de hexano, en 10 µl (0.22 mmol) de ácido metanosulfónico en presencia de 21 mg de RuPt-C (5 mol%), se purga el reactor 5 veces con 10 bar de hidrógeno, luego se llena con la presión deseada de H₂ (10 bar, 6eq.) y se agita a 60°C. Durante el experimento se reduce la presión de H₂. Se cogen alícuotas del reactor en distintos tiempos que se diluyen en etanol, se centrifugan par eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 24 horas la conversión es del 93%.

Ejemplo 6: Preparación de N,N-*p*-metilciclohexil-*p*-toluidina por reducción con hidrógeno de una disolución de *p*-metilnitrobenzoceno en hexano utilizando paladio soportado y ácido metanosulfónico.

5

En un reactor de cristal reforzado equipado por un control de presión y de temperatura se disuelve 27.4 mg de *p*-metilnitrobenzoceno en 1 ml de hexano, en presencia de 10 μ l (0.22 mmol) de ácido metanosulfónico y 21 mg de paladio sobre carbón activo (5 mol%), se purga el reactor 5 veces con 10 bar de hidrógeno, luego se llena con la presión deseada de H₂ (10 bar, 6 eq.) y se agita a temperatura ambiente. Durante el experimento se reduce la presión de H₂. Se cogen alícuotas del reactor en distintos tiempos que se diluyen en etanol, se centrifugan par eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 24 días la conversión es del 82%.

15

Ejemplo 7: Preparación de N,N-*p*-terbutilciclohexil *p*-terbutilanilina por reducción con hidrógeno de una disolución de *p*-terbutilnitrobenzoceno en hexano utilizando paladio soportado y ácido metanosulfónico.

20

En un reactor de cristal reforzado equipado por un control de presión y de temperatura se disuelve 27.4 mg (0.2 mmol) de *p*-terbutilnitrobenzoceno en 1 ml de hexano, en presencia de 10 μ l (0.22 mmol) de ácido metanosulfónico y 21 mg de paladio sobre carbón activo (5 mol%), se purga el reactor 5 veces con 10 bar de hidrógeno, luego se llena con la presión deseada de H₂ (10 bar, 6 eq.) y se agita a temperatura ambiente. Durante el experimento se reduce la presión de H₂. Se cogen alícuotas del reactor en distintos tiempos que se diluyen en etanol, se centrifugan par eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 24 días la conversión es del 79%.

30

Ejemplo 8: Preparación de N-*p*-etilciclohexil-*p*-etililanilina por reducción con hidrógeno de una disolución de *p*-etilnitrobenzoceno en hexano utilizando paladio soportado y ácido metanosulfónico.

35

En un reactor de cristal reforzado equipado por un control de presión y de temperatura se disuelve 30.5 mg (0.2 mmol) mg de *p*-etilnitrobenceno en 1 ml de hexano, en presencia de 10 µl (0.22 mmol) de ácido metanosulfónico y 21 mg de paladio sobre carbón activo (5 mol%), se purga el reactor 5 veces con 10 bar de hidrógeno, luego se llena con la presión deseada de H₂ (10 bar) y se agita a temperatura ambiente. Durante el experimento se reduce la presión de H₂. Se cogen alícuotas del reactor en distintos tiempos que se diluyen en etanol, se centrifugan par eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 24 horas la conversión es del 88%.

Ejemplo 9: Preparación de 4-(4-((*N*-(*p*-metoxi-4-oxoetil)ciclohexil)amino)fenil) butanoato de etilo por reducción con hidrógeno de una disolución de *p*-nitrofenil acetato de etilo en hexano utilizando paladio soportado y ácido metanosulfónico.

En un reactor de cristal reforzado, equipado por un control de presión y de temperatura, se disuelve 44,6 mg (0.2 mmol) de *p*-nitrofenil butanoato de etilo en 1 ml de hexano, en presencia de 10 µl (0.22 mmol) de ácido metanosulfónico y 21 mg de paladio sobre carbón activo (5 mol%), se purga el reactor 5 veces con 10 bar de hidrógeno, luego se llena con la presión deseada de H₂ (10 bar) y se agita a temperatura ambiente. Durante el experimento se reduce la presión de H₂. Se cogen alícuotas del reactor en distintos tiempos que se diluyen en etanol, se centrifugan par eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 24 horas la conversión es del 90%.

Ejemplo 10: Preparación de 4-(4-((*N*-(*p*-etoxi-4-oxoetil) ciclohexil)amino)fenil) acetato de etilo por reducción con hidrógeno de una disolución de *p*-nitrofenil acetato de etilo en hexano utilizando paladio soportado y ácido metanosulfónico.

En un reactor de cristal reforzado equipado por un control de presión

y de temperatura se disuelve 41,8 mg (0.2 mmol) de *p*-nitrofenil acetato de etilo en 1 ml de hexano, en presencia de 10 μ l (0.22 mmol) de ácido metanosulfónico y 21 mg de paladio sobre carbón activo (5 mol%), se purga el reactor 5 veces con 10 bar de hidrógeno, luego se
5 llena con la presión deseada de H₂ (10 bar) y se agita a temperatura ambiente. Durante el experimento se reduce la presión de H₂. Se cogen alícuotas del reactor en distintos tiempos que se diluyen en etanol, se centrifugan par eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 24 horas la conversión es del
10 90%.

Ejemplo 11: Preparación de difenetilamina acetato de etilo por reducción con hidrógeno de una disolución de β -nitroestireno en hexano utilizando paladio soportado y ácido metanosulfónico.

15

En un reactor de cristal reforzado equipado por un control de presión y de temperatura se disuelve 29,8 mg (0.2 mmol) de *p*-nitrofenil acetato de etilo en 1 ml de hexano, en presencia de 10 μ l (0.22 mmol) de ácido metanosulfónico y 21 mg de paladio sobre carbón activo (5
20 mol%), se purga el reactor 5 veces con 10 bar de hidrógeno, luego se llena con la presión deseada de H₂ (10 bar) y se agita a temperatura ambiente. Durante el experimento se reduce la presión de H₂. Se cogen alícuotas del reactor en distintos tiempos que se diluyen en etanol, se centrifugan par eliminar las partículas del catalizador y el
25 producto se analiza con GC-MS. Al pasar 24 horas la conversión es del 57%.

Ejemplo 12: Preparación de bis-(4-metoxifenetil)amina por reducción con hidrógeno de una disolución de *p*-metoxi- β -nitroestireno en hexano utilizando paladio soportado y ácido metanosulfónico.

30

En un reactor de cristal reforzado equipado por un control de presión y de temperatura se disuelve 35,8 mg (0.2 mmol) de *p*-metoxi- β -nitroestireno en 1 ml de hexano, en presencia de 10 μ l (0.22 mmol) de
35 ácido metanosulfónico y 21 mg de paladio sobre carbón activo (5 mol%), se purga el reactor 5 veces con 10 bar de hidrógeno, luego se

llena con la presión deseada de H₂ (10 bar) y se agita a temperatura ambiente. Durante el experimento se reduce la presión de H₂. Se cogen alícuotas del reactor en distintos tiempos que se diluyen en etanol, se centrifugan par eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 24 horas la conversión es del 50%.

Ejemplo 13: Preparación de N-(4-metoxifenetil)anilina por reducción con hidrógeno de una disolución de *p*-metoxi- β -nitroestireno y nitrobenzeno en hexano utilizando paladio soportado y ácido metanosulfónico.

En un reactor de cristal reforzado, equipado por un control de presión y de temperatura se disuelve 18 mg (0.1 mmol) de *p*-metoxi- β -nitroestireno y 15 μ l (0.15 mmol) de nitrobenzeno en 1 ml de hexano, en presencia de 10 μ l (0.22 mmol) de ácido metanosulfónico y 21 mg de paladio sobre carbón activo (5 mol%), se purga el reactor 5 veces con 10 bar de hidrógeno, luego se llena con la presión deseada de H₂ (10 bar) y se agita a temperatura ambiente. Durante el experimento se reduce la presión de H₂. Se cogen alícuotas del reactor en distintos tiempos que se diluyen en etanol, se centrifugan par eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 24 horas la conversión es del 72%.

Ejemplo 14: Preparación de 2-(4-(*p*-tolilamino)fenil)acetato de etilo por reducción con hidrógeno de una disolución de *p*-nitrofenil acetato de etilo en hexano utilizando paladio soportado y ácido metanosulfónico.

En un reactor de cristal reforzado, equipado por un control de presión y de temperatura se disuelve 21 mg (0.2 mmol) de *p*-nitrofenil acetato de etilo en presencia de 10 μ l (0.22 mmol) de ácido metanosulfónico y 21 mg de paladio sobre carbón activo (5 mol%), se purga el reactor 5 veces con 10 bar de hidrógeno, luego se llena con la presión deseada de H₂ (10 bar) y se agita a temperatura ambiente. Durante el experimento se reduce la presión de H₂. Se cogen alícuotas del reactor

en distintos tiempos que se diluyen en etanol, se centrifugan para eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 24 horas la conversión es del 78%.

5 **Ejemplo 15: Preparación de bis(3,5-dimetilciclohexil)amina por reducción con hidrógeno de una disolución de 1,3-dimetil-5-nitrobenceno en hexano utilizando paladio soportado y ácido metanosulfónico.**

10 En un reactor de cristal reforzado, equipado por un control de presión y de temperatura se disuelve 30.5 mg (0.2 mmol) de 1,3-dimetil-5-nitrobenceno en presencia de 10 μ l (0.22 mmol) de ácido metanosulfónico y 21 mg (5 mol%) de paladio sobre carbón activo, se purga el reactor 5 veces con 10 bar de hidrógeno, luego se llena con la presión deseada de H₂ (10 bar) y se agita a temperatura ambiente. Durante el experimento se reduce la presión de H₂. Se cogen alícuotas del reactor en distintos tiempos que se diluyen en etanol, se centrifugan para eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 24 horas la conversión es del 72%.

20

Ejemplo 16: Preparación de bis((p-etoxi-2-oxoetil)ciclohexil)amina por reducción con hidrógeno de una disolución de p-nitrofenilacetato de etilo en hexano utilizando paladio soportado y ácido metanosulfónico.

25 En un reactor de cristal reforzado equipado por un control de presión y de temperatura se disuelve 41,8 mg (0.2 mmol) de p-nitrofenilacetato de etilo en presencia de 10 μ l (0.22 mmol) de ácido metanosulfónico y 21 mg de paladio sobre carbón activo (5 mol%), se purga el reactor 5 veces con 10 bar de hidrógeno, luego se llena con la presión deseada de H₂ (10 bar) y se agita a temperatura ambiente. Durante el experimento se reduce la presión de H₂. Se cogen alícuotas del reactor en distintos tiempos que se diluyen en etanol, se centrifugan para eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 24 horas la conversión es del 72%.

35

Ejemplo 17: Preparación de indolina por reducción con hidrógeno de una

disolución de $\beta,2$ -dinitroestireno en hexano utilizando paladio soportado y ácido metanosulfónico.

5 En un reactor de cristal reforzado equipado por un control de presión y de temperatura se disuelve 38,8 mg (0.2 mmol) de $\beta,2$ -dinitroestireno en presencia de 10 μ l (0.22 mmol) de ácido metanosulfónico y 21 mg de paladio sobre carbón activo (5 mol%), se purga el reactor 5 veces con 10 bar de hidrógeno, luego se llena con la presión deseada de H₂ (10 bar) y se agita a temperatura ambiente. Durante el experimento se reduce la presión de H₂. Se cogen alícuotas del reactor en distintos tiempos que se diluyen en etanol, se centrifugan par eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 24 horas la conversión es del 64%.

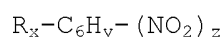
15 **Ejemplo 18: Preparación de ciclohexilánilina por reducción con hidrógeno de una disolución de nitrobenceno en hexano utilizando paladio soportado y ácido acético.**

20 En un reactor de cristal reforzado, equipado por un control de presión y de temperatura se disuelven 21 μ l (0.2 mmol) de nitrobenceno en 1 ml de hexano, en 13 μ l (0.22 mmol) de ácido acético en presencia de 21 mg de paladio sobre carbón activo (5 mol%), se purga el reactor 5 veces con 10 bar de hidrógeno, luego se llena con la presión deseada de H₂ (10 bar, 6 eq.) y se agita a temperatura ambiente. Durante el experimento se reduce la presión de H₂. Se cogen alícuotas del reactor en distintos tiempos que se diluyen en etanol, se centrifugan par eliminar las partículas del catalizador y el producto se analiza con GC-MS. Al pasar 24 días la conversión es del 92%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de aminas secundarias a partir de nitrobenzeno y derivados en un solo reactor caracterizado porque
5 comprende introducir en un reactor, al menos, un derivado de nitrobenzeno, un catalizador sólido, un disolvente, un ácido e hidrógeno y que tiene lugar en una sola etapa.

2. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor
10 según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado de nitrobenzeno responden a la fórmula



15 en donde

- R está seleccionado entre el grupo de los alquilos lineales o ramificados, el grupo de los ésteres, el grupo de los éteres y combinaciones de los mismos;
- x el número de sustituyentes sobre el anillo aromático,
- 20 - $y + z = 6 - x$;
- x tiene un valor entre 0 y 2
- y tiene un valor entre 1 y 5
- z tiene un valor entre 1 y 3

25 3. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es un catalizador que comprende, al menos un soporte y nanopartículas de al menos un metal.

30 4. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 3, caracterizado porque las nanopartículas están seleccionadas entre nanopartículas de Pd, Ru, Pt, Rh, Ir, Pd-Au y combinaciones de las mismas.

5. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 4, caracterizado porque las nanopartículas son de Pd.

5 6. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 5, caracterizado porque las nanopartículas de paladio tienen una orientación {100}.

7. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 4, caracterizado porque las nanopartículas son de Pd-Au.

8. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 3, caracterizado porque el soporte está seleccionado entre alúmina, sílice, carbón, aluminosilicatos amorfos, aluminosilicatos cristalinos y combinaciones de los mismos.

9. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 8, caracterizado porque el soporte es carbón.

10. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 3, caracterizado porque el catalizador tiene la siguiente fórmula general:



donde

- m está en un rango entre 1-20% en peso, y
- n está en un rango entre 0-20% en peso.

11. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 10, caracterizado porque

- m está en un rango entre 1-5% en peso, y
- n está en un rango entre 0-5% en peso.

12. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado porque el metal 1 es paladio y el metal 2 es oro.

5 13. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente está seleccionado entre hexano, tetrahidrofurano, éter, diclorometano, dioxano y combinaciones de los mismos.

10 14. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 13, caracterizado porque el disolvente está seleccionado entre hexano, diclorometano y combinaciones de los mismos.

15 15. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido está seleccionado entre ácido clorhídrico, ácido metanosulfónico, ácido acético, ácido paratoluensulfónico, una función ácida formando parte del soporte y combinaciones de los mismos.

20

16. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 15, caracterizado porque el ácido es ácido metanosulfónico.

25 17. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre 10 y 80°C, a una presión de entre 5 y 20 atmósferas y durante un tiempo de reacción entre una hora y cinco días.

30

18. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de disolvente es de 0.1-20 mililitros por milimol de nitroderivado.

19. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 18, caracterizado porque la cantidad de disolvente es de 10 mililitros por milimol de nitroderivado.
- 5 20. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar entre el derivado de nitrobenzeno:catalizador:hidrógeno:ácido está entre 100:20-1:800-200:200-100.
- 10 21. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 20, caracterizado porque la relación molar entre el derivado de nitrobenzeno:catalizador:hidrógeno:ácido es 100:5:600:100.
- 15 22. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto que se obtiene es ciclohexilaminilina.
- 20 23. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 22, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre 14 y 60 y a una presión entre 8 y 12 atmósferas.
- 25 24. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto que se obtiene es diciclohexilamina.
- 30 25. Procedimiento de obtención de aminas secundarias en un solo reactor según la reivindicación 24, caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura entre 30 y 80 y a una presión entre 10 y 15 atmósferas.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2013/070784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C211/48 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	P. RUBIO-MARQUÉS et al., "A bifunctional palladium/acid solid catalyst performs the direct synthesis of cyclohexylanilines and dicyclohexylamines from nitrobenzenes", Chem. Commun., 2013 [accessible on line 18-07-2013], vol. 49, n° 74, pages 8160-8162	1-6,8,9,13-23
X	FR 1408530 A (UNIVERSAL OIL PRODUCTS CO.) 13-08-1965, pages 1-2, examples, claims	1,3-5,8,9,15,17,22-25
X	A.T. MASSENOVA et al., "Hydrogenation of aromatic nitro compounds on supported mono- and bimetallic catalysts", Eurasian Chemico-Technological Journal, 2000, vol. 2, n° 1, pages 101-105 (abstract) Chemical Abstracts [on line] [retrieved on 24-01-2014]. Retrieved from: STN International, Columbus, Ohio (EE.UU.), Accession Number: 2000:579815	1-5,8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
28/01/2014

Date of mailing of the international search report
(03/02/2014)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
E. Davila Muro

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3495545

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070784

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	H. ALPER et al., "Catalytic reduction of the arene ring, and other functionalities, of organic substrates using formic acid and palladium over carbon", Tetrahedron Letters, 1992, vol. 33, n° 49, pages 7477-7480	1-5,8,9,22-25
A	EP 211545 A1 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) 25-02-1987, pages 2-3, claims 1-4,7-9	1-25
A	GB 1235443 A (ABBOTT LABORATORIES) 16-06-1971, page 1, lines 37-81, example, claims	1-25
A	C-H. TANG et al., "Direct one-pot reductive N-alkylation of nitroarenes by using alcohols with supported gold catalysts", Chemistry: A European Journal, 2011, vol. 17, pages 7172-7177	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070784

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR1408530 A	13.08.1965	NONE	
-----	-----	-----	-----
EP0211545 A2	25.02.1987	JPS6253945 A	09.03.1987
		DK364686 A	02.02.1987
		CA1259632 A1	19.09.1989
		US4777295 A	11.10.1988
		AT52077T T	15.05.1990
-----	-----	-----	-----
GB1235443 A	16.06.1971	NONE	
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070784

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C211/48 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	P. RUBIO-MARQUÉS et al., "A bifunctional palladium/acid solid catalyst performs the direct synthesis of cyclohexylanilines and dicyclohexylamines from nitrobenzenes", Chem. Commun., 2013 [accesible en línea 18-07-2013], vol. 49, nº 74, páginas 8160-8162	1-6,8,9,13-23
X	FR 1408530 A (UNIVERSAL OIL PRODUCTS CO.) 13-08-1965, páginas 1-2, ejemplos, reivindicaciones	1,3-5,8,9,15,17,22-25
X	A.T. MASSENOVA et al., "Hydrogenation of aromatic nitro compounds on supported mono- and bimetallic catalysts", Eurasian Chemico-Technological Journal, 2000, vol. 2, nº 1, páginas 101-105 (resumen) Chemical Abstracts [en línea] [recuperado el 24-01-2014]. Recuperado de: STN International, Columbus, Ohio (EE.UU.), Nº de acceso: 2000:579815	1-5,8

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
28/01/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
03 DE FEBRERO DE 2014 (03/02/2014)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado

E. Davila Muro

Nº de teléfono 91 3495545

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070784

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	H. ALPER et al., "Catalytic reduction of the arene ring, and other functionalities, of organic substrates using formic acid and palladium over carbon", Tetrahedron Letters, 1992, vol. 33, nº 49, páginas 7477-7480	1-5,8,9,22-25
A	EP 211545 A1 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) 25-02-1987, páginas 2-3, reivindicaciones 1-4,7-9	1-25
A	GB 1235443 A (ABBOTT LABORATORIES) 16-06-1971, página 1, líneas 37-81, ejemplo, reivindicaciones	1-25
A	C-H. TANG et al., "Direct one-pot reductive N-alkylation of nitroarenes by using alcohols with supported gold catalysts", Chemistry: A European Journal, 2011, vol. 17, páginas 7172-7177	1-25

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2013/070784

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
FR1408530 A	13.08.1965	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
EP0211545 A2	25.02.1987	JPS6253945 A	09.03.1987
		DK364686 A	02.02.1987
		CA1259632 A1	19.09.1989
		US4777295 A	11.10.1988
		AT52077T T	15.05.1990
-----	-----	-----	-----
GB1235443 A	16.06.1971	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----