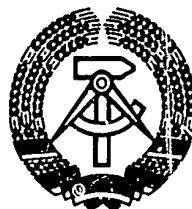


DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 282 913 A5

4(51) C 07 D 249/18

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 D / 328 360 4 (22) 08.05.89 (44) 26.09.90

(71) siehe (73)

(72) Hartmann, Klaus, Dipl.-Chem.; Eitner, Bernd, Dipl.-Chem.; Büchner, Rainer, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Bredel, Helga, Dipl.-Chem.; Rauhut, Heidrun, Dipl.-Chem.; Schülert, Günter, Dipl.-Chem.; Reichardt, Ulrich, Dipl.-Chem.; Hauptmann, Gerhard, Dipl.-Chem.; Schäfer, Waltraud, Dipl.-Chem., DD

(73) VEB Hydrierwerk Zeitz, Zeitz 2, 4900, DD

(54) Verfahren zur Herstellung öllöslicher aminomethylierter Benzotriazole

(55) aminomethylierte Benzotriazole; Diazotierung; Aminomethylierung; autotherme Reaktionsführung; Schmiermittel; Metaldeaktivator; Korrosionsinhibitor; Ausbeute; Reinheit

(57) Das Verfahren zur Herstellung von öllöslichen aminomethylierten Benzotriazolen durch Diazotierung und Aminomethylierung in einer Stufe ist charakterisiert durch eine autotherme Reaktionsführung, so daß eine wenig energieaufwendige Technologie gewährleistet wird. Das Zielprodukt entsteht in guten Ausbeuten in hoher Reinheit. Der Einsatz der hergestellten Produkte erfolgt in Schmiermitteln und organischen Medien vorrangig als Metaldeaktivator und Korrosionsinhibitor.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung öllöslicher aminomethylierter Benzotriazole durch Diazotierung von ortho-Phenyldiamin und anschließende Aminomethylierung des erhaltenen benzotriazolhaltigen Umsetzungsproduktes ohne vorherige Abtrennung der erhaltenen Neben-, Übergangs- und Zwischenprodukte im Molverhältnis benzotriazolhaltiges Umsetzungsprodukt zu Formaldehyd zu Amin von 0,8:0,8:1 bis 1:2:2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsführung während der Diazotierung unter Ausnutzung der Exothermie der Reaktion autotherm bei Temperaturen von 20 bis 100°C vorgenommen und die anschließende Aminomethylierung in an sich bekannter Weise durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von öllöslichen aminomethylierten Benzotriazolen, die in Schmiermitteln und organischen Medien als Metaldeaktivatoren und Korrosionsinhibitoren gegenüber Nichteisenmetallen einsetzbar sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Benzotriazol durch Diazotierung von o-Phenyldiamin herzustellen. Weiterhin ist die Aminomethylierung von Benzotriazol bekannt. Beispielsweise wird in US-PS 4299965 die Herstellung eines technisch reinen Benzotriazols mit hoher quantitativer Ausbeute durch Umsetzung von ortho-Phenyldiamin, Natriumnitrit und Essigsäure und anschließende Neutralisation mit Natriumlauge bei 5°C bis 25°C beschrieben.

Nach DE-OS 2601719 wird Benzotriazol mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd und primären und sekundären Aminen mit einem Alkylrest der Struktur R = O(alkyen-O)x-alkyen umgesetzt. Hierbei erfolgt die Aminomethylierung in molaren Verhältnissen der Reaktanten bei 50 bis 120°C unter Rückfluß in polaren organischen Lösungsmitteln bis 16h Reaktionszeit. Gemäß DD-PS 123745 wird Benzotriazol mit Formaldehyd und Amin in homogener Phase in Lösungsmitteln 8 bis 16h lang unter Rückflußbedingungen umgesetzt.

Weiterhin ist bekannt, aminomethylierte Benzotriazole in einem Einstufenprozeß ohne Isolierung der entstehenden Neben-, Übergangs- und Zwischenprodukte herzustellen. Der Vorteil dieses Verfahrens ist es, daß das Benzotriazol nicht isoliert werden muß und somit der zur Reinigung erforderliche materielle und energetische Aufwand gesenkt werden kann. Die nach diesem Verfahren hergestellten aminomethylierten Benzotriazole sind gut als Metaldeaktivatoren und Korrosionsinhibitoren in Schmiermitteln und organischen Medien einsetzbar.

Der Nachteil der bekannten technischen Lösungen besteht darin, daß die stark exotherme Diazotierung unter intensiver Kühlung der Reaktionsmischung durchgeführt werden muß. So wird z. B. in der Arbeitsvorschrift zur Diazotierung aromatischer Amine (Autorenkollektiv: Organikum, S. 539, 16. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1986) bei Temperaturen unter 5°C gearbeitet. Das bedeutet, daß nicht normales Kühlwasser eingesetzt werden kann, sondern Kühlsonden. Es ist zu erwarten, daß eine Temperaturerhöhung während der Diazotierung zur Zersetzung des Diazoniumsalzes und damit zu einer starken Verringerung der Ausbeute führt.

Die anschließende Aminomethylierung bei dem Verfahren ohne Isolierung der entstehenden Neben-, Übergangs- und Zwischenprodukte wird üblicherweise bei Temperaturen zwischen 60 und 120°C durchgeführt. Die Energiebilanz dieses Verfahrens ist damit äußerst ungünstig. Während viel Energie benötigt wird, das Kühlmedium auf die erforderlichen niedrigen Temperaturen zu kühlen, ist anschließend viel Energie notwendig, um die Reaktionsmischung auf die entsprechend hohen Temperaturen der Aminomethylierung aufzuheizen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens, das die Herstellung öllöslicher aminomethylierter Benzotriazole aus ortho-Phenyldiamin in hoher Ausbeute unter geringem apparativen und energetischen Aufwand ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ausgehend von der Herstellung aminomethylierter Benzotriazole ohne Abtrennung der nach der Diazotierung im Reaktionsgemisch enthaltenen Neben-, Übergangs- und Zwischenprodukte in wenigen Verfahrensschritten bei geeigneter thermischer Reaktionsführung aminomethylierte Benzotriazole in hoher Reinheit und sehr guter Öllöslichkeit herzustellen, ohne daß deren metaldeaktivierende und korrosionsinhibierende Eigenschaften verschlechtert werden.

Erfnungsgemäß ist das Verfahren zur Herstellung öllöslicher aminomethylierter Benzotriazole durch Diazotierung von ortho-Phenyldiamin und anschließende Aminomethylierung des erhaltenen benzotriazolhaltigen Umsetzungsproduktes ohne vorherige Abtrennung der erhaltenen Neben-, Übergangs- und Zwischenprodukte im Molverhältnis benzotriazolhaltiges Umsetzungsprodukt zu Formaldehyd zu Amin von 0,8:0,8:1 bis 1:2:2 im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß die Reaktionsführung während der Diazotierung unter Ausnutzung der Exothermie der Reaktion autotherm bei Temperaturen von 20 bis 100°C vorgenommen und die anschließende Aminomethylierung in an sich bekannter Weise durchgeführt wird.

Bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Exothermie der Diazotierung genutzt. Dadurch entfällt die sehr energieaufwendige Kühlung des Kühlmittels. Außerdem wird die Technologie des Verfahrens wesentlich vereinfacht, da der apparatetechnische Aufwand einer sonst erforderlichen Kühlapparatur entfällt. Die Wärmeentwicklung während der Diazotierung reicht aus, um das Reaktionsgemisch auf die für die Aminomethylierung notwendigen Temperaturen aufzuheizen. Außerdem ist es möglich, durch den Einsatz von Kühlwasser, welches nicht besonder vorgekühlt werden muß, die Diazotierung bei Temperaturen zwischen 40°C und 60°C zu stabilisieren.

Überraschend war, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter den angegebenen Bedingungen aus ortho-Phenyldiamin als Zwischenprodukte entstehenden Diazoniumsalze nicht zersetzt werden und damit zu einer Senkung der Ausbeute führen.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß im Vergleich zum bekannten Einstufenprozeß ohne autotherme Reaktionsführung durchschnittlich 5% höhere Ausbeuten an aminomethyliertem Benzotriazol erhalten werden. Als Alkylamine werden sekundäre Amine der Formel



wobei R und R' gleich oder verschieden sind und 3 bis 8 C-Atome besitzen oder $\text{R}=\text{R}' = -\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ bedeuten, verwendet. Als Alkylamine werden weiterhin primäre Amine der Formel



wobei R'' ein Rest mit 6 bis 18 C-Atomen oder Gemische davon bedeuten, verwendet.

Als Aldehyd wird Formaldehyd als wäßrige Lösung oder Paraformaldehyd eingesetzt.

Nach Beendigung der Umsetzung schneiden sich zwei Phasen ab. Die untere, wäßrige Phase wird in üblicher Weise abgetrennt. Danach kann die obere, organische Phase mit Öl versetzt werden, um die Abscheidung von Restwasser zu erleichtern. Das Reaktionsprodukt wird in üblicher Weise, z.B. durch Ausblasen mit einem N₂- oder CO₂-Strom und anschließende Filtration entwässert und gereinigt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einer Lösung aus 240 g Wasser und 108 g Essigsäure werden 97,2 g ortho-Phenyldiamin verrührt und vollständig zur Lösung gebracht. Nach vollständigem Auflösen des ortho-Phenyldiamins tropft man 67,2 g Natriumnitrit, gelöst in 120 g Wasser, zu. Mittels Wasserkühlung wird die Temperatur der sich infolge der Wärmeentwicklung aufheizenden Reaktionsmischung während der Nitritzugabe bei 50°C stabilisiert. Nach Beendigung der Nitritzugabe läßt man 1/2 h bei 50°C nachreagieren und gibt dann eine Lösung von 36 g Natriumhydroxid in 48 g Wasser schnell hinzu. Das entstehende Reaktionsgemisch muß neutral bis basisch reagieren. Anschließend gibt man zuerst 127,8 g Di-n-butylamin und danach 101,2 g einer 28%igen wäßrigen Formaldehydlösung schnell zum Reaktionsgemisch, heizt auf 85°C und röhrt bei dieser Temperatur 6 h. Nach Beendigung der Reaktion scheiden sich zwei Phasen ab, worauf man die untere, wäßrige Phase abzieht. Anschließend wird das Reaktionsprodukt mit 924 g Mineralöl verdünnt und durch Ausblasen mit Stickstoff sowie anschließende Filtration gereinigt. Die Ausbeute beträgt 1144 g.

Beispiel 2

Es werden die gleichen Mengen wie in Beispiel 1 zur Reaktion gebracht, nur daß die Temperatur der Diazotierung nicht durch Kühlwasser bei 50°C stabilisiert wird, sondern, daß sich die Reaktionsmischung autotherm auf die zur Mannichreaktion erforderlichen 85°C aufheizt. Nach Beendigung der Mannichreaktion wird die Reaktionsmischung analog Beispiel 1 aufgearbeitet.

Die Ausbeute beträgt 1141 g.

Beispiel 3

97,2 g ortho-Phenyldiamin werden in 240 g Wasser und 108 g Essigsäure vollständig gelöst. Während der Zugabe von 67,2 g Natriumnitrit, gelöst in 120 g Wasser, steigt die Temperatur der Reaktionsmischung auf 85°C an. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird dann konstant gehalten. Nach Beendigung der Natriumnitritzugabe und einer 1/2 h Nachreaktion wird schnell eine Lösung aus 36 g Natriumhydroxid und 48 g Wasser zugegeben, so daß der pH-Wert der Reaktionsmischung neutral bis basisch ist. Anschließend gibt man 135,5 g Rofamin T (Produkt des VEB DHW Rodleben, ein technisches Gemisch von primären C₁₆ bis C₁₈-Alkylaminen) sowie 101,2 g einer 28%igen wäßrigen Formaldehydlösung hinzu und röhrt bei 85°C 6 h. Nach Abtrennung der wäßrigen Phase wird mit Stickstoff ausgeblasen und heiß filtriert. Die Ausbeute beträgt 219 g eines wachsartigen Produktes.

Beispiel 4

97,2 g ortho-Phenyldiamin werden in 240 g Wasser und 108 g Essigsäure vollständig gelöst. Während der Zugabe von 67,2 g Natriumnitrit, gelöst in 120 g Wasser, steigt die Temperatur der Reaktionsmischung autotherm an und wird durch Wasserkühlung bei 50°C stabilisiert. Nach Beendigung der Natriumnitritzugabe und 1/2 h Nachreaktion bei 50°C wird die Reaktionsmischung mit 36 g Natriumhydroxid, gelöst in 48 g Wasser, versetzt, so daß die Mischung neutral bis basisch reagiert. Anschließend erfolgt die Zugabe von 105 g Diethanolamin und 101,2 g einer 28%igen wäßrigen Formaldehydlösung, worauf die Reaktionsmischung 6 h lang bei 85°C geröhrt wird. Nach Abtrennung der wäßrigen Phase wird mit 188 g eines synthetischen Polyetheröls versetzt, mit Stickstoff ausgeblasen und anschließend filtriert.

Die Ausbeute beträgt 376,2 g.