NORGE

(19) **[NO]**

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) **UTLEGNINGSSKRIFT** (11) Nr. 166363

(51) Int. Cl.[5] C 07 C 215/80

(83)

(21) Patentsøknad nr. 880142

(22) Inngivelsesdag 14.01.88

(24) Løpedag 12.05.87

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(86) Int. inngivelsesdag og int søknads nr. 12.05.87 PCT/US87/01092

(85) Videreføringsdag 14.01.88

(41) Alment tilgjengelig fra 14.01.88

(44) Utlegningsdag 02.04.91

(71)(73) Søker/Patenthaver THE DOW CHEMICAL COMPANY,
2030 Dow Center, Abbott Road,
Midland, MI 48640, US

(72) Oppfinner MUTHIAH N. INBASEKARAN, Midland, MI,
ROBERT M. STROM, Midland, MI, US

(74) Fullmektig Cand.mag. Johan H. Gørbitz,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(30) Prioritet begjært 16.05.86, US, NR 864063.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMÅTE FOR FREMSTILLING AV DIAMINO- OG DIALKYLAMINO-BENZENDIOLER.

(57) Sammendrag

Fremgangsmåte for fremstilling, i høye utbytter, diamino- eller dialkylaminobenzendioler ved hydrogenering av de tilsvarende benzokinon-forbindelser i nærvær av et oppløsningsmiddel og en edelmetallholdig katalysator.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Denne oppfinnelse angår fremstilling av diamino- og dialkylaminobenzendioler.

Diamino- og dialkylaminobenzendioler er nyttige som monomerer ved fremstilling av polybenzoksazoler (PBO). Polybenzoksazoler kan fremstilles ved omsetning av visse benzendioler med disyrer, disyrehalogenider, diestere eller dinitriler. Polybenzoksazolfibre har høy strekkstyrke og varmestabilitet og er gunstige for luft- og romfart-anvendelser og andre anvendelser som krever stive materialer.

De kjente metoder for fremstilling av benzendiol-monomerene omfatter typisk en flertrinns syntese hvor kostbare reagenser er nødvendige og det totale utbytte er dårlig. For eksempel omfatter en fremgangsmåte oksydativ bihydroksylering av hydrokinon med hydrogenperoksyd og et alkali for å danne 2,5-dihydroksy-p-benzokinon. Omsetningen av hydrogenklorid og metanol med dihydroksybenzokinon gir 2,5-dimetoksy-p-benzokinon som amineres med ammoniakk og derefter reduseres med tinn(II)-klorid i konsentrert saltsyre for å danne 2,5-diamino-1,4-benzendiol med et totalt utbytte på bare ca. 20 %. Se R. Wolf, M. Okada og C. S. Marvel, J. Polymer Science, Part A, 6, 1503 (1968).

En direkte reduksjon av 2,5-diamino-1,4-benzokinon med tinn(II)klorid og HCl for å fremstille 2,5-diamino-1,4-benzendiol er beskrevet i Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie, 4, utg., Hoveddel, Bind 13, s. 791. Denne fremgangsmåte er beheftet med den ulempe at diaminobenzokinon-utgangsmateriale ikke er lett kommersielt tilgjengelig men må fremstilles fra det billigere hydrokinon ved den ovenfor nevnte flertrinns-prosess. Andre metoder omfatter reduksjon av et dihalogen-diaminobenzokinon til det tilsvarende dihalogendiaminohydrokinon uten eliminering av halogen-substituentene. Se for eksempel US-patent 4 337 196; britisk patent 1 130 275 og fransk patent 1 544 504.

Det er behov for en enkel, økonomisk prosess som gir et høyt utbytte og tillater både reduksjon av benzokinonet og eliminering av halogensubstituentene. En slik fremgangsmåte ville tillate effektiv fremstilling av diamino- og dialkylamino-benzendiol-monomerer for anvendelse ved fremstilling av de meget ønskelige polybenzoksazoler.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer en slik direkte og billig entrinns fremgangsmåte som fører til et høyt utbytte av diamino- og dialkylaminobenzendioler. Denne fremgangsmåte omfatter omsetning, under egnede reaksjonsbetingelser, av et lett tilgjengelig diaminodihalogen- eller dialkylaminodihalogen-benzokinon med et hydrogeneringsmiddel i nærvær av vann og et edelmetall på en bærer av kull. Det er overraskende funnet at anvendelse av et edelmetall på kull som katalysator ved foreliggende fremgangsmåte, resulterer i et høyt utbytte og fører til reduksjon av benzokinonet og eliminering av halogen-substituentene.

De således fremstilte diamino- og dialkylaminobenzendioler kan kondenseres med disyrer, disyrehalogenider, diestere eller dinitriler for fremstilling av polybenzoksazoler. Polybenz-oksazolfibre har høy strekkstyrke og varmestabilitet og har således et stort potensial for forskjellige industrielle anvendelser.

I henhold til foreliggende fremgangsmåte bringes benzo-kinon-utgangsmaterialet i kontakt med et hydrogeneringsmiddel i nærvær av vann og et edelmetall på en bærer av kull. De foretrukne benzokinon-forbindelser som anvendes som utgangs-materiale ved foreliggende fremgangsmåte, svarer til den følgende generelle formel:

$$(X)_2\text{-}B\text{-}(NR_1R_2)_2 \qquad (I)$$

hvor: B er 1,4-benzokinon; hver X er uavhengig av hverandre et klor-, brom-, fluor- eller jod-atom, særlig klor; og R_1 og R_2 er uavhengig av hverandre hydrogen, C_{1-10}-alkyl eller benzyl, særlig hydrogen.

Typiske benzokinonforbindelser med formel (I) omfatter for eksempel 2,5-diklor-3,6-diamino-1,4-benzokinon, 2,5-dibrom-3,6-diamino-1,4-benzokinon, 2,5-diklor-3,6-dibenzylamino-1,4-benzo-kinon, 2,5-diklor-3,6-dietylamino-1,4-benzokinon; 2,5-diklor-3,6-dietylamino-1,4-benzokinon; fortrinnsvis 2,5-diklor-3,6-diamino-1,4-benzokinon, og 2,5-diklor-3,6-dibenzylamino-1,4-benzokinon. Det mest foretrukne benzokinon-utgangsmateriale er 2,5-diklor-3,6-diamino-1,4-benzokinon.

Benzokinon-utgangsmaterialene med formel (I) kan fremstilles ved i og for seg kjente metoder. Den typiske fremstilling omfatter vanligvis omsetning av overskudd av ammoniakk eller ammoniumhydroksyd med tetrahalogenkinon. Se for eksempel US-patent 4 337 196.

Hydrogeneringskatalysatoren som anvendes ved utførelse av foreliggende fremgangsmåte, er et edelmetall på en bærer av kull. Med edelmetall skal her forstås gull, sølv, platina, palladium, iridium, rhodium, kvikksølv, ruthenium og osmium. Foretrukne katalysatorer omfatter palladium på kull og platina på kull. Den mest foretrukne hydrogeneringskatalysator er palladium på kull. Katalysatoren anvendes i en mengde som er tilstrekkelig til å katalysere omdannelsen av utgangsmaterialet i nærvær av et hydrogeneringsmiddel til den tilsvarende benzendiol. Typisk er fra 0,0005 til 0,1 molekvivalenter av katalysator til stede pr. ekvivalent av benzokinon-utgangsmateriale. Fortrinnsvis er fra 0,02 til 0,05 ekvivalenter av katalysator til stede under reaksjonen.

Vann anvendes som oppløsningsmiddel ved foreliggende fremgangsmåte. Fortrinnsvis anvendes fra 1 til 50 volumdeler vann pr. volumdel benzokinon-utgangsmateriale med formel (I). Mer foretrukket anvendes fra 5 til 10 volumdeler vann.

Hydrogeneringsmidler er velkjente. Hydrogeneringsmidlet som anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, kan være et hvilket som helst materiale som vil tilføre hydrogen til reaksjonen. Ved foreliggende fremgangsmåte foretrekkes hydrogengass eller hydrazin. Hydrogeneringsmidlet anvendes i en mengde som er tilstrekkelig til å hydrogenere benzokinon-utgangsmaterialet med formel (I). Når hydrogen anvendes er molforholdet mellom hydrogengass og benzokinon-utgangsmateriale mellom 3:1 og 30:1; fortrinnsvis ca. 5:1. Typisk anvendes fra 4 til 8 molekvivalenter hydrazin pr. ekvivalent av benzokinon-utgangsmateriale. Fortrinnsvis anvendes fra 3 til 6 mol-ekvivalenter hydrazin.

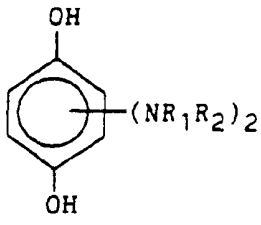
Foreliggende fremgangsmåte utføres under egnede reaksjons-betingelser slik at den tilsvarende benzendiol dannes. Slike egnede betingelser er beskrevet nedenfor.

Foreliggende fremgangsmåte kan utføres ved enhver temperatur og ethvert trykk som reaksjonen finner sted ved. Fortrinnsvis

utføres fremgangsmåten mellom 20 og 100°C, særlig mellom 20 og 50°C. Fremgangsmåten kan utføres ved under- eller overatmosfærisk trykk, idet atmosfærisk trykk foretrekkes av praktiske grunner. En total reaksjonstid fra 4 til 72 timer er vanligvis tilstrekkelig til å omdanne utgangsmaterialet med formel (I) til den tilsvarende benzendiol.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen fjernes overraskende halogenatomene fra benzokinon-ringsystemet, og benzokinonet omdannes til den tilsvarende benzendiol. Eftersom halogenatomene fjernes, antas det at et hydrogenhalogenid dannes. Selv om man her ikke skal begrense seg til noen teori, antas at et spesielt trekk ved foreliggende oppfinnelse er aminogruppenes evne til å oppfange hydrogenhalogenidet eftersom det dannes og derved hindre syreforgiftning av katalysatoren. Tilstedeværelsen av aminogruppene eliminerer tilsynelatende behovet for tilsetning av ytterligere base mens reaksjonen finner sted og medfører således en ytterligere økonomisk fordel. Videre vil det hydrogenhalogenid som således er oppfanget av aminogruppene, tilsynelatende hjelpe til med å stabilisere benzendiolen slik at man unngår oksydativ nedbrytning av produktet. Både ved å hindre katalysatorforgiftning og effektivt stabilisere sluttproduktet synes aminogruppene å bidra til at det dannes overraskende høye utbytter.

Benzendiol-forbindelsene fremstilt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen har den følgende generelle formel:



(II)

hvor: R_1 og R_2 er som definert i formel (I).

Typiske benzendioler omfatter for eksempel 2,5-diamino-1,4-benzendiol, 2,5-dibenzylamino-1,4-benzendiol, 2,5-dimetylamino-1,4-benzendiol, 2,5-dietylamino-1,4-benzendiol; fortrinnsvis 2,5-diamino-1,4-benzendiol, 2,5-dimetylamino-1,4-benzendiol

eller 2,5-dibenzylamino-1,4-benzendiol. Den mest foretrukne benzendiol er 2,5-diamino-1,4-benzendiol.

Produktet med formel (II) kan utvinnes under anvendelse av kjente gjenvinningsmetoder som for eksempel filtrering eller vasking. Vanligvis isoleres og lagres produktet som et hydrogenhalogenidsalt for å hindre oksydativ nedbrytning. Det er også en passende vanlig praksis å isolere produktet som et salt av en hvilken som helst mineralsyre såsom svovelsyre, salpetersyre eller fosforsyre. Typiske utbytter av benzendiolen med formel (II) er minst 50 til 90 % basert på benzokinon-utgangsmaterialet med formel (I). Fortrinnsvis vil utbyttet være minst ca. 70 %. De maksimale utbytter oppnås vanligvis når hydrogengass anvendes direkte.

De følgende eksempler skal illustrere oppfinnelsen ytterligere.

Eksempel 1

Til et reaksjonskar ble satt 24,6 g 2,5-diklor-3,6-diamino-1,4-benzokinon, 1,6 g 10 vekt% palladium på kull og 300 ml vann. Blandingen ble kraftig omrørt, og hydrogengass ble samtidig ført gjennom blandingen i 48 timer ved omgivelsestemperatur. Blandingen ble derefter filtrert og vasket med 50 ml vann. Derefter ble 150 ml konsentrert saltsyre satt til filtratet under avkjøling. Efter 30 minutter ble de hvite krystaller filtrert, vasket med små mengder etanol og eter og sugetørket. Utbyttet av 2,5-diamino-1,4-benzendiol-bishydroklorid var 87,3 mol% (22,10 g) basert på benzokinon-utgangsmaterialet.

Eksempel 2

Til et reaksjonskar ble satt 23,5 g 2,5-diklor-3,6-dimetylamino-1,4-benzokinon, 2,0 g 10 vekt% palladium på kull og 400 ml vann. Blandingen ble kraftig omrørt, og hydrogengass ble samtidig ført gjennom blandingen i 72 timer ved omgivelsestemperatur. Blandingen ble derefter filtrert og vasket med 50 ml vann. Derefter ble 200 ml konsentrert saltsyre satt til filtratet under avkjøling. Efter 30 minutter ble de hvite krystaller filtrert, vasket med små mengder etanol og eter og sugetørket. Utbyttet av 2,5-dimetylamino-1,4-benzendiol-

bishydroklorid er 85,0 mol% (20,31 g) basert på benzokinon-utgangsmaterialet.

Eksemplene viser at fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen representerer en enkel og effektiv metode som kan føre til dannelse av overraskende høye utbytter av diamino- og dialkyl-aminobenzendioler.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte for fremstilling av diamino- og dialkyl-aminobenzendioler,
k a r a k t e r i s e r t v e d at et diaminodihalogen- eller dialkylaminodihalogenbenzokinon omsettes med et hydrogeneringsmiddel i nærvær av vann og et edelmetall på en bærer av kull.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som benzokinon-utgangsmateriale anvendes 2,5-diklor-3,6-diamino-1,4-benzokinon eller 2,5-diklor-3,6-dibenzylamino-1,4-benzokinon.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det som katalysator anvendes palladium på kull.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes fra 0,02 til 0,05 ekvivalenter av katalysator pr. mol benzokinon.