



**SUOMI—FINLAND**

**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLÄGGNINGSSKRIFT 70204**

**C (45) Patentti myönnetty  
Patent beviljadt 16 02 1980**

**(51) Kv.lk./Int.Cl.<sup>4</sup> C 07 C 85/18, 87/123, 87/40**

|                                                                                                   |                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| <b>(21) Patentihakemus — Patentansökning</b>                                                      | <b>804064</b>   |
| <b>(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag</b>                                                          | <b>30.12.80</b> |
| <b>(23) Alkupäivä — Giltighetsdag</b>                                                             | <b>30.12.80</b> |
| <b>(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig</b>                                                  | <b>23.08.81</b> |
| <b>(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —<br/>Ansökan utlagd och utskriften publicerad</b> | <b>28.02.86</b> |
| <b>(86) Kv. hakemus — Int. ansökan</b>                                                            |                 |
| <b>(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet</b>                                         | <b>22.02.80</b> |
| <b>USA(US) 123822 Toteennäytetty-Styrkt</b>                                                       |                 |

**(71) W. R. Grace & Co., 1114 Avenue of the Americas, New York, New York  
10036, USA(US)**

**(72) Felek Jachimowicz, Columbia, Maryland, USA(US)**

**(74) Berggren Oy Ab**

**(54) Menetelmä sekundääristen amiinien valmistamiseksi -  
Förfarande för framställning av sekundära aminer**

**(57) Tiivistelmä**

Keksinnön kohteena on menetelmä sekundääristen amiinien muodostamiseksi saattamalla nestemäisessä väliaineessa olefiiniyhdiste, hiilimonoksidi, vesi ja ammoniakki kosketuksiin keskenään rodiumatomin sisältävän yhdisteen läsnäollessa, joita ovat rodiummetallit, rodiumsuolat, rodiumoksidit, rodiumkarbonyylit ja näiden likandit, lämpötilassa 50-250°C ja paineessa noin 10-300 ik.

**(57) Sammandrag**

Uppfinningen avser ett förfarande för bildning av sekundära aminer genom att bringa i kontakt en olefinförening, kolmonoxid, vatten och ammoniak med varandra i ett vätskeformigt medium i närvaro av en förening innehållande rodiumatom, som utgörs av rodiummetaller, rodiumsalt, rodiumoxider eller rodiumkarbonyler samt ligander därav, vid en temperatur av 50-250°C och ett tryck av ca. 10-300 atm.

## Menetelmä sekundääristen amiinien valmistamiseksi

Keksintö koskee menetelmää sekundääristen amiinien valmistamiseksi olefiini-hiilivedyistä ja ammoniakista. Saatu tuote on alempi hydrokarbyyliamiini tai rasvahappoamiini halutulla tavalla lähtöaineena käytetystä olefiinista riippuen.

Alempia alifaattisia amiineja valmistetaan yleensä jollain neljästä kaupallisesta menetelmästä. Eräässä menetelmässä alkoholit saatetaan reagoimaan ammoniakin kanssa dehydrausaineen, kuten alumiinioksidin, läsnäollessa, jolloin saadaan primääristä, sekundääristä tai tertiääristä amiinia käytettyjen reagoivien aineiden suhteesta riippuen. Toinen kaupallinen menetelmä käsittää alkoholin saattamisen reagoimaan ammoniakin kanssa vedyn ja hydrauskatalyytin, kuten nikkelin, läsnäollessa. Tämän menetelmän avulla saadaan tavallisesti amiiniseos.

Kolmannessa menetelmässä käytetään aldehydien ja butaarien reaktiota ammoniakin ja vedyn kanssa hydrauskatalyytin, kuten kuparin tai nikkelin läsnäollessa. Myös tässä tapauksessa tuote on amiiniseos. Lopuksi kaupallinen menetelmä rasvahappoamiinien valmistamiseksi toteutetaan saattamalla rasvahappo tai sen esteri reagoimaan ammoniakin kanssa nitriilin muodostamiseksi ja tämä nitriili hydrataan sitten amiinin saamiseksi. Sekundääriset amiinit vaativat veden poissulkemisen, korkeat reaktiolämpötilat ja jäännösammoniakin poistamisen.

Orgaanisten amiinien katalyyttisen alkyloinnin olefiinin, hiilimonoksidin ja vedyn kanssa tertiääristen amiinien muodostamiseksi on alunperin esittänyt Reppe: Experiention Vol. 5, s. 93 (1949) DE-patentti 839 800 (1952), ja Liebigs Ann. Chem. Vol. 582, s. 148 (1953). Tällä mene-

telmällä on vain rajoitettu arvo johtuen suurten rauta- tai nikkelikarbonyyliä tarpeesta katalyyttinä, alhaisesta reaktionopeudesta ja huonosta saannosta. Lisäksi tämä menetelmä oli suunnattu tertiäärinen amiinien valmistukseen.

Samalla tavoin US-patentit 2 422 631, 3 234 283, 3 513 200 ja 4 096 150 esittävät kukin järjestelmää, joka mahdollistaa määrättyjen amiinien katalyyttisen alkyloinnin tertiäärinen aminoyhdisteiden muodostamiseksi.

On erittäin toivottavaa löytää yksinkertainen, yksivaiheinen menetelmä, joka mahdollistaa sekundäärinen amiinien muodostamisen ja joka edelleen kykenee muodostamaan sekundäärisiä rasva-amiineja, joissa on joko parillinen tai pariton hiiliatomimäärä hydrokarbyyliketjussa.

Sekundääriset amiinit, jotka on muodostettu esillä olevan keksinnön mukaisesti, ovat erittäin edullisia materiaaleja, joiden tiedetään olevan käyttökelpoisia pinta-aktiivisia aineita, höytälöimisaineita, pehmenysaineita, sekä välituotteita valmistettaessa värejä ja muita orgaanisia materiaaleja. Tavanomaiset menetelmät haluttujen sekundäärinen amiinien valmistamiseksi vaativat monivaiheisia synteesimenetelmiä, jotka ovat sekä vaikeat toteuttaa että kalliita.

Esillä oleva keksintö kohdistuu yksivaiheiseen katalyyttiseen menetelmään halutun sekundäärinen amiinin valmistamiseksi suurella saannolla saattamalla nestemäisessä väliaineessa kosketuksiin toistensa kanssa seuraavat aineosat: olefiininen yhdiste, hiilimonoksidi, vesi ja ammoniakki sellaisen rodium-yhdisteen katalyyttisen määrän läsnäollessa, joka on valittu rodium-metallista, rodium-suoloista, -oksidoista, -karbonyyleista, -fosfiineista tai -ligandeista. Reaktio toteutetaan inertisessä liuotimessa lämpötilassa noin 50-250°C ja paineessa noin 30-300 ik.

Esillä oleva keksintö koskee uutta yksivaiheista katalyyttistä menetelmää orgaanisten sekundääristen amiinien valmistamiseksi saattamalla keskenään kosketuksiin inertissä liuottimessa olefiiniyhdiste veden, hiilimonoksidin ja ammoniakkin kanssa, määrättyjen rodiumyhdisteiden ollessa läsnä katalyyttinä, siten kuin jäljempänä tarkemmin kuvataan.

Olefiiniyhdisteinä, jotka ovat käyttökelpoisia muodostettaessa keksinnön kohteena olevia sekundäärisiä amiineja, voi olla mikä hyvänsä  $C_2$ - $C_{20}$  hiilivety, jossa on ainakin yksi olefiiniryhmä. On edullista, että olefiiniyhdiste sisältää yhden olefiiniryhmän, ja edelleen on edullista, että tämä olefiiniryhmä sijaitsee pääteasemassa. Tässä olefiiniyhdisteessä voi olla alisyklisiä, aromaattisia tai asyklisiä hydrokarbyyliryhmiä kiinnittyneinä yhdisteen olefiiniosaan. Esimerkkejä tällaisista yhdisteistä ovat etyleeni, propyleeni, buteeni-1, buteeni-2, penteeni-2, 2-metyylibuteeni-1, hekseeni-1, okteeni-3, 2-propyylihekseeni-1, dekeeni-2, dodekeeni-1, tetradেকেeni-5, oktadekeeni-1, p-metyylistyreeni, vinyylisykloheksaani, allyylisykloheksaani, styreeni, alfa-metyylistyreeni, p-vinyylikumeeni, allyylibentseeni, syklohekseeni, syklopenteeni, amyylisyklohekseeni, syklo-okteeni yms. Olefiiniyhdiste voi myös olla substituoitu ryhmällä tai ryhmillä, jotka ovat inertisiä tapahtuvan reaktion suhteen, ja näitä ryhmiä voivat olla esimerkiksi hydroksyyli, karboksyyli, tertiäärinen amino, tio yms. Esimerkkejä substituoituista olefiiniyhdisteistä ovat p-dimetyyliaminostyreeni, krotonyylialkoholi, allyylifenoli yms. Käytetyn olefiiniyhdisteen laatu riippuu luonnollisesti halutun amiinin luonteesta.

Valmistettaessa määrätty sekundäärinen amiini keksinnön mukaisella menetelmällä on ymmärrettävää, että hiiliatomien lukumäärä kussakin saadussa ketjussa on yhtä suurempi

70204

kuin hiiliatomien lukumäärä käytetyssä olefiiniyhdisteessä. Rasva-amiineja voidaan muodostaa helposti, myös sellaisia, joiden ketjuissa on pariton lukumäärä hiiliatomeja, käyttämällä lähtöaineena parillisen hiiliatomimäärän sisältävää olefiinia, kuten dodekeeni-1, tetradেকেeni-1, oktadekeeni-1 yms. On hyvin tunnettua, että määrättyt yhdisteryhmät, kuten amiinit, alkoholit, olefiinit tai karboksyylihapot, tavallisesti esiintyvät tai muodostuvat siten, että niissä on parillinen lukumäärä hiiliatomeja. Parittoman lukumäärän omaavia yhdisteitä, kuten rasva-amiineja, ei taas ole saatavissa tai niitä ei ole helppo valmistaa. Esillä oleva keksintö tarjoaa erinomaisen menetelmän tällaisten, ei saatavissa olevien tai vaikeasti saatavien, parittoman hiiliatomilukumäärän sisältävien rasva-amiinien valmistamiseksi helposti saatavissa olevista parillisen hiiliatomilukumäärän omaavista olefiineista suoran yksivaiheisen menetelmän avulla.

Esillä oleva keksintö koskee ainutlaatuista menetelmää sekundääristen amiinien valmistamiseksi. Tässä menetelmässä on käytettävä määrättyjä kriittisiä reagoivia aineita, jotka ovat ammoniakki typen lähteenä, vesi vedyn lähteenä ja rodiumyhdiste, kuten jäljempänä esitetään, katalyyttinä.

Typen lähteenä käytetään ammoniakkia, joka voi olla joko nestemäisessä tai kaasumaisessa muodossa, ja voi olla joko vedetön tai vesiliuoksena. Odottamatta on todettu, että ammoniakin käyttö yhdessä muiden tarpeellisten aineiden kanssa aikaansaa sekundäärisiä amiineja hyvällä saannolla.

On odottamatta todettu, että vesi toimii esillä olevassa menetelmässä tehokkaana vedyn lähteenä. Veden käyttö ei aiheuta samanlaisia haitallisia varmuusprobleemeja, jotka liittyvät vetykaasuun. Vettä voidaan haluttaessa käyttää yhdessä vetykaasun kanssa, vaikkakin tällöin

huonommat halutun tuotteen saannot ja varmuusprobleemat monimutkaistavat reaktiota. Vettä on tämän johdosta käytettävä pelkästään tai ainoastaan pienemmän vety määrän kanssa. Koska veden läsnäolon on odottamatta todettu aiheuttavan haluttujen sekundääristen amiinien muodostumisen, on ymmärrettävä, että muiden käytettyjen reagoivien aineiden ja nestemäisen väliaineen ei tarvitse olla kuivassa tilassa.

Reaktio toteutetaan nestefaasissa. Tällöin voidaan käyttää mitä hyvänsä sopivaa orgaanista nestettä, joka on inertinen reaktio-olosuhteissa reagoiviin aineisiin, katalyyttiin ja muodostuneisiin tuotteisiin nähden. Esimerkkejä sopivista liuottimista, joita voidaan käyttää esillä olevan keksinnön mukaisesti, ovat hiilivedyt, kuten aromaattiset, alifaattiset tai alisykliset hiilivedyt, eetterit, esterit jne.

Esimerkkejä sopivista hiilivedyistä, joita voidaan käyttää liuottimena, ovat aromaattiset hiilivedyt, kuten bentseeni, tolueeni, ksyleeni, etyylibentseeni, tetraliini jne., alifaattiset hiilivedyt, kuten butaani, pentaani, isopentaani, heksaani, isoheksaani, heptaani, oktaani, iso-oktaani, nafta, bentsiini, keroseni, mineraaliöljyt jne., alisykliset hiilivedyt, kuten syklopentaani, sykloheksaani, metyyli syklopentaani, dekaliini, indaani jne.

Eettereitä voidaan myös käyttää reaktioliuottimena, kuten di-isopropyylieetteriä, di-n-butyylieetteriä, etyleeniglykolidi-isobutyylieetteriä, metyyli-o-tolyylieetteriä, etyleeniglykolidibutyylieetteriä, di-isoamyylieetteriä, metyyli-p-tolyylieetteriä, metyyli-m-tolyylieetteriä, dikloorietyyylieetteriä, etyleeniglykolidi-isoamyylieetteriä, dietyleeniglykoli-dietyylieetteriä, etyylibentsyyylieetteriä, dietyleeniglykoli-dietyylieetteriä, dietyleeniglykoli-dimetyylieetteriä, etyleeniglykoli-dietyylieetteriä, etyleeniglykolidi-difenyylieetteriä, trietylee-

70204

niglykoli-dietyylieetteriä, dietyleeniglykoli-di-n-heksyylieetteriä, tetraetyleeniglykoli-dimetyylieetteriä, tetraetyleeniglykoli-dibutyylieetteriä jne.

Liuottimena voidaan käyttää erilaisia estereitä, kuten etyyliformaattia, metyyliasetaattia, etyyliasetaattia, n-propyyliformaattia, isopropyyliasetaattia, etyylipropionaattia, n-propyyliasetaattia, sek-butyliasetaattia, isobutyliasetaattia, etyyli-n-butylaattia, n-butyliasettaattia, isoamyyliasetaattia, n-amyyliasetaattia, etyyliformaattia, etyleeniglykoli-diasetaattia, glykolidiformaattia, sykloheksyliasetaattia, furfuryliasetaattia, isoamyyli-n-butyraattia, dietyylioksalaattia, isoamyyli-isovaleraattia, metyylibentsoaattia, dietyylimalonaattia, valerolaktonia, etyylibentsoaattia, metyyli-salisylaattia, n-propyylibentsoaattia, n-butylioksaattia, n-butylibentsoaattia, di-isoamyyliftalaattia, dimetyyliftalaattia, dietyyliftalaattia, bentsyylibentsoaattia, n-butyyliftalaattia jne. Erään edullisen esteriliuottimien luokan muodostavat laktonit, esimerkiksi butyrolaktoni, valerolaktoni ja niiden johdannaiset, joissa on alempia ( $C_1$ - $C_5$ ) alkyyli-substituentteja.

Myös alkoholeja voidaan käyttää reaktioliuottimena. Edullisesti käytetään tertiäärisiä alkoholeja, kuten t-butyli- tai t-amyyli-alkoholeja, vaikkakin myös  $C_1$ - $C_8$  primääriset ja sekundääriset alkoholit ovat käyttökelpoisia.

Tertiäärisiä amiineja voidaan myös käyttää reaktioliuottimena, jolloin typpiatomi on substituoitu kolmella hydrokarbyyliryhmällä, jotka ovat inertisiä reaktion suhteen, kuten esimerkiksi alkyyli-, aryyli-, alkaryyli-, aralkyyli-ryhmät yms. Esimerkkejä sopivista tertiäärisistä amiineista ovat trietyyliamiini, tripropyyliamiini, tri-isobutyliamiini, triheksyyliamiini, triheptyyliamiini, triamyyliamiini, dibentsyylietyyliamiini, dibutyli-

70204

etyyliamiini, dimetyylipentyyliamiini, difenyylietyyliamiini, difenyylimetyyliamiini, dimetyylianiiliini, pyridiini, dimetyylipyridiini, metoksipyridiini, metyylipyrrolidiini, etyylipyrrolidiini yms. Edullisimpia liuottimia ovat tertiääriset amiinit ja erikoisesti pyridiini, aniiliini, substituoitu pyrrolidiini ja sen johdannaiset.

Reaktio voidaan myös toteuttaa nestemäisen ammoniakkin toimissa liuottimena. Ammoniakkia voidaan käyttää huomattavasti ylimäärin muihin tarpeellisiin reagensseihin nähden.

Käytettävän liuottimen laatu riippuu sen kyvystä pysyä nestemäisessä tilassa sekä ympäristön lämpötilassa että reaktio-olosuhteissa niin, että aineosien keskenään sekoittuminen edistyy, sen liuotuskyvystä ainakin muutamien reagenssien suhteen ja sen käsittelyn helppoudesta, jonka alan asiantuntija pystyy helposti toteamaan.

Reaktio toteutetaan suhteellisen hellävaraisissa olosuhteissa, kuten lämpötilassa noin  $80-250^{\circ}\text{C}$ , edullisesti noin  $100-200^{\circ}\text{C}$ . Riittävää painetta on käytettävä reaktioväliaineen pitämiseksi nestefaasissa. Reaktio toteutetaan paineessa noin 30-300 ik ja edullisesti noin 30-100 ik. Koska reaktio on eksoterminen, voidaan lämpötila ylläpitää jäähdyttämällä sopivasti osaa reaktiovyöhykkeen sisällöstä tai sitä kokonaisuudessaan. Paine voidaan ylläpitää hiilimonoksidipaineen avulla, ja mikäli vetyä käytetään, tämän lisäämisen avulla reaktiovyöhykkeeseen. Haluttaessa voidaan sopivaa inertistä kaasua, kuten typpeä, johtaa myös reaktiovyöhykkeeseen reaktiokaasujen osapaineiden lisäämiseksi.

Reagoivien aineiden välisiä suhteita voidaan vaihdella laajoissa rajoissa. Hiilimonoksidin suhteen vedyn lähteeseen tulee olla vähintään noin 3:1. Suuremmat suhteet kuten 5:1 ja sen yli ovat edullisemmat. Hiilimonoksidia voidaan käyttää ylimäärin reaktiovyöhykkeessä tar-

70204

vittavan paineen aikaansaamiseksi, kuten edellä mainittiin. Vedyn lähteen ja ammoniakkin moolisuhteen tulee olla vähintään 1:1. Lopuksi tulee olefiiniyhdisteen olefiinisen sidoksen suhteen ammoniakkiin olla vähintään 2:1.

Katalyytti, joka tarvitaan edistämään haluttujen sekundääristen amiiniyhdisteiden muodostumista, käsittää rodiumyhdisteet, jotka on valittu ryhmästä alkuainerodium, rodiumsuolet, rodiumoksidit, rodiumkarbonyylit, rodiumligandit, kuten jäljempänä tarkemmin kuvataan. Edullisimmat katalyytit muodostetaan rodiumyhdisteistä, joissa rodiumatomi on plus yksi valenssitilassa. Sen kokonaisuuden tarkkaa kemiallista ja fysikaalista koostumusta, joka vaikuttaa katalyyttinä esillä olevassa reaktiossa, ei tunneta tarkasti johtuen käytetyn rodiumyhdisteen ja reaktiovyöhykkeessä olevien reagoivien aineiden rakenteen mahdollisesta muuttumisesta ja/tai keskinäisestä vaikutuksesta. Vaikuttavatko kuvatut rodiumyhdisteet suoraan katalyyttinä vai muodostavatko ne katalyyttikokonaisuuden, joka aiheuttaa kuvatun aminometyloitumisen, on epäoleellista. Käytettyjä rodiumyhdisteitä nimitetään tässä yhteydessä katalyyteiksi, koska ne on odottamatta todettu sellaisiksi, että ne edistävät suoraan tai epäsuorasti haluttujen sekundääristen amiinien muodostumista esillä olevassa yksivaiheisessa menetelmässä ja aikaansaavan haluttua tuotetta suurella saannolla.

Niiden rodiumyhdisteiden, jotka ovat käyttökelpoisia esillä olevassa keksinnössä, on omattava määrätty liukoisuusaste siihen nestemäiseen väliaineeseen, jossa aminometyloituminen tapahtuu. Nestemäisen väliaineen ja/tai katalyytin valinta, jota käytetään määrättyssä reaktiossa niin, että katalyytillä on määrätyn asteinen liukoisuus, voidaan suorittaa helposti asiantuntijan toimesta käyttäen tavanomaisia menetelmiä.

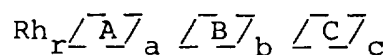
Se katalyytti, joka on todettu käyttökelpoiseksi esillä olevassa menetelmässä, voi olla epäorgaanisen hapon rodiumsuola, kuten esimerkiksi rodiumkloridi, rodiumnitraatti, rodiumsulfaatti, rodiumperkloraatti yms., tai orgaanisen hapon suola, kuten rodiumasetaatti jne. Rodiumsuolat ovat hyvin tunnettuja kaupan olevia tuotteita, jotka valmistetaan tavallisesti rodiumoksidin reaktion avulla hapon kanssa. Tällaista suolaa voidaan käyttää vedettömässä tilassa tai hydratoituna suolana. Hydratoidut suolat ovat edullisimpia.

Esillä olevassa menetelmässä käytetty katalyytti voi olla rodiumligandi. Tämä ligandi voidaan muodostaa rodiumin kanssa mihin hyvänsä valenssitilaan, so. 0 plus 1, 2 tai 3. Ligandiosa muodostetaan kemiallisista osista, jotka sisältävät jakamattomia elektroneja, kuten atomeja, jotka on valittu ryhmästä typpi, happi, fosfori ja rikki, tai jotka ovat tyydyttämättömiä. Tällainen ligandi voi olla karbonyylin muodossa, olefiini, kuten etyleeni, buteeni yms., diolefiini, kuten norbornodieeni, syklo-oktadieeni-1,5 yms., alifaattinen, aromaattinen tai aryylialifaattinen fosfiitti, kuten trietyylifosfiitti, tributyylifosfiitti, trimetyylifosfiitti, trifenyylifosfiitti, dimetyylifenyylifosfiitti, tritolyylifosfiitti, tribentsyylifosfiitti, ditolyylifenyylifosfiitti yms., alifaattinen ja syklinen eetteri, kuten dimetyyli- ja dietyylioksidi, dioksaani, dialkyylietteriglykoli, asetyyliasetoni yms., primäärinen, sekundäärinen ja tertiäärinen amiini, joka sisältää alkyyli-, aryyl-, alkaryyli-, aralkyyli- tai sykloalkyyli-ryhmiä tai näiden seoksia, kuten trimetyyliamiini, dietyyliamiini, toluidiini yms., heterosyklinen emäs, kuten pyridiini, bypyridiini yms., ammoniakki, sulfidi, kuten dialkyyli, diaryyli, alisyklinen heterosyklinen sulfidi yms., ja näiden ligandikomponenttien seokset rodiumin kanssa. Kun ligandi on muodostettu ei-varatuista ligandikomponenteista varatun rodiumin kanssa, muodostuu yhdiste pysyvään neutraaliin tilaan käytettäessä anonia, kuten kloridi-

70204

perkloraattia, nitraattia, heksafluorifosfaattia yms.

Niitä katalyyttejä, jotka ovat käyttökelpoisia esillä olevassa menetelmässä, voidaan yleisesti kuvata kaavalla



jossa kaavassa A on epäorgaanisen suolan anioni, kuten nitro, sulfo, halo, erikoisesti kloori yms; B on kemiallinen ryhmä, joka sisältää sellaisen osan, jossa on ainakin jakautumaton elektronipari, kuten karbonyyli, olefiini, fosfiitti, eetteri, amiini, sulfidi ja näiden seos, C on anioni, joka kykenee muodostamaan neutraalin yhdisteen, kuten kloridi, heksafluorifosfiitti yms; a, b ja c ovat kukin kokonaislukuja 0 mukaanlukien, ja r on kokonaisluku 1 tai tätä suurempi kokonaisluku.

Ligandi voidaan lisätä suoraan reaktioväliaineeseen ja/tai johtaa väliaineeseen ligandin esituotekompleksina rodiumsuolan, kelaatin, hydridin tai karbonyylin kanssa. Halutun ligandin esituote voidaan johtaa esimerkiksi reaktiovyöhykkeeseen rodiumesiyhdisteen kanssa, esimerkiksi käyttäen rodiumoksidia, rodiumkarbonyyliä, kuten di-rodiumdiklooritetra-rodiumkarbonyyliä, yms.

Se rodiumyhdiste, joka on käyttökelpoinen esillä olevassa keksinnössä, voi olla rodiummetalli. Rodiummetalli voi olla missä hyvänsä muodossa, kuten jauheena, nauhana tai päällystettynä inertille kantajalle. Tämä kantaja voi olla mikä hyvänsä tavanomainen katalyytin kantaja, jotka ovat hyvin tunnettuja, ja niitä muodostetaan esimerkiksi alumiinioksidista, hiilestä tai metallioksidista, esimerkiksi alkali- tai maa-alkalimetallioksidista jne. Rodiummetallipäällyste voidaan aikaansaada käyttäen kaasumaisen aineen saostamista tai jotain muuta tavanomaista menetelmää, ja sitä käytetään noin 2-8 paino-% inertisen kantajan painosta. Rodiummetallilla

ei ole per se oleellisesti minkäänlaista liukoisuutta nestemäiseen väliaineeseen, jota käytetään reaktiossa, mutta oletetaan, että rodiummetalli reagoi joidenkin reaktiovyöhykkeessä olevien aineosien kanssa muodostaen liukoisen tuotteen, joka todellisuudessa aikaansaa halutun aminometyloitumisen. Rodiummetalli on erittäin todennäköisesti esillä olevan menetelmän varsinaisen katalyyttikokonaisuuden esiyhdiste.

Katalyytin on todettu olevan tehokkaan aikaansaamaan haluttuja polymeerisiä polyamiineja käytettäessä rodium-atomien moolisuhdetta olefiinisidokseen noin  $1 \times 10^{-4}$  -  $2,5 \times 10^{-3}$ , ja edullisesti noin  $1 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-3}$ . Edullisin alue, mitä tulee sekä tehokkuuteen että taloudellisuuteen, on  $5 \times 10^{-4}$  -  $1 \times 10^{-3}$ . Vaikkakin suurempiakin katalyyttimääriä voidaan käyttää, ei tätä ole todettu tarpeelliseksi.

Niitä rodiumkatalyyttejä, jotka on todettu käyttökelpoiksi esillä olevassa keksinnössä, voidaan käyttää yhdessä muiden metallikompleksien kanssa, joiden tiedetään aiheuttavan aminometyloitumista, kuten esimerkiksi rauta-, tai kobolttikarbonyylikompleksien yms. kanssa, vaikkakin tällöin tavallisesti saadaan huonompia tuloksia. Tämän johdosta on edullisinta, että rodiumkatalyytti on ainoa tai pääasiallinen reaktiossa käytetty katalyytti.

Edullisimmat rodiumkatalyytit ovat sellaisia, joissa rodium on plus 1 valenssitilassa ja on muodostettu kompleksiksi karbonyylin tai diolefiinin tai näiden molempien kanssa.

Menetelmä toteutetaan saattamalla edellä kuvatut reagoivat aineet ja katalyytti kosketuksiin toistensa kanssa astiassa, joka on edullisesti varustettu kaasun injektioimis-, sekoitus- ja kuumennuslaitteilla. Ensin johdetaan nestemäinen väliaine ja tämän jälkeen monomeerisen olefiinin sisältävä yhdiste ja rodiumkatalyytti. Vesi

johdetaan yhdessä muiden aineosien kanssa. Mikäli ammoniakkia ei käytetä nestemäisenä väliaineena, johdetaan se reaktioastiaan joko kaasuna tai nesteenä. Reaktio toteutetaan korotetussa lämpötilassa ja paineessa. Astia suljetaan ja siihen aikaansaadaan määrätty paine pelkästään hiilimonoksidin avulla tai edistämällä tätä lisäämällä inertistä kaasua. Reaktioastia ja sen sisältö pidetään halutussa korotetussa lämpötilassa riittävän pitkän ajan niin, että aikaansaadaan halutun sekundäärisen amiinin muodostuminen mikä tavallisesti tapahtuu noin 15 minuutin ja noin 10 tunnin välisenä aikana, jolloin useimmissa tapauksissa noin 1/2-5 tunnin pituinen aika on riittävä. Astia jäähdytetään sitten ja sopivassa tapauksessa kaasun paine poistetaan ja polymeerinen tuote otetaan talteen tavanomaisella tavalla, esimerkiksi saostamalla ei-liuottimella, uuttamalla ja kuivaamalla tyhjiössä. Saatu tuote voi olla sekundäärisen amiinin seos pienempien määrien kanssa primääristä ja tertiääristä amiinia. Erottaminen voidaan toteuttaa tavanomaisilla menetelmillä, esimerkiksi tislaamalla tai fraktiosaostamalla. Halutun tuotteen määrä voidaan määrätä tavanomaisia analyttisiä menetelmiä käyttäen.

Seuraavat esimerkit on esitetty ainoastaan kuvaavassa mielessä eivätkä ole tarkoitettut rajoittamaan keksintöä. Kaikki osat ja prosenttimäärät on esitetty painon perusteella ellei muuta ole mainittu.

#### Esimerkki I

180 ml suuruiseen, ruostumatonta terästä olevaan, heiluvaan autoklaaviin johdettiin 10,13 osaa syklohekseniä, 23,9 osaa nestemäistä ammoniakkia, 4,5 osaa vettä, 16,4 osaa N-metyylipyrrolidiiniä ja 0,071 osaa rodiumoksidia. Autoklaavi suljettiin ja siihen johdettiin hiilimonoksidia paineeseen  $112 \text{ kp/cm}^2$  saakka lämpötilassa  $25^\circ\text{C}$ .

Autoklaavi sovitettiin ravistettavaan öljykylpyyn ja sitä pidettiin lämpötilassa 170°C 4 tuntia.

Tämän jälkeen autoklaavi jäähdytettiin, siitä poistettiin ylipaine ja tuote poistettiin autoklaavista pesemällä dietyylieetterillä. Eetteripesunesteet otettiin talteen ja haihdutettiin tyhjössä. Tuotteen todettiin olevan pääasiallisesti sekundääristä amiinia, jossa oli pieniä määriä primääristä ja tertiääristä amiinia sivutuotteina. Sekundäärisen ja primäärisen amiinin moolisuhde oli 27 ja sekundäärisen ja tertiäärisen amiinin moolisuhde 13.

#### Esimerkki II

Esimerkin I mukainen käsittely toistettiin lukuunottamatta sitä, että rodiumoksidikatalyytti korvattiin tris(dimetyylifenyylifosfiini)-norbornadieeni-rodium(I)-heksafluorifosfaatilla  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ,  $\text{Rh Cl}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3$ ,  $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$  ja  $[\text{Rh Cl}(\text{C}_7\text{H}_8)]_2$ , joita kaikkia yhdisteitä pidetään kaupan. Saatu tuote oli pääasiallisesti sekundäärinen amiini, joka oli samanlainen kuin esimerkissä I saatu.

#### Esimerkki III

Edellä esitetty esimerkin I mukainen käsittely toistettiin lukuunottamatta sitä, että syklohekseeni korvattiin n-heksaanilla. Tuote analysoitiin ja sen todettiin olevan pääasiallisesti sekundäärisen amiinin, diheptyyliamiinin, jossa oli pienempiä määriä primääristä ja tertiääristä amiinia.

#### Esimerkki IV

Esimerkin I mukainen käsittely toistettiin lukuunottamatta sitä, että olefiini oli kaupan oleva dodekeeni. Saadun tuotteen todettiin olevan di(tridekyyli)amiinin, parittoman hiiliatomiketjun sisältävän sekundäärisen amiinin.

70204

Keksintöä on kuvattu edellä sen määrättyihin edullisiin toteuttamismuotoihin viitaten, joihin keksintö ei rajoitu, vaan käsittää myös ne muunnokset ja ekvivalentit, jotka siihen kuuluvat jäljempänä olevien patenttivaatimusten puitteissa.

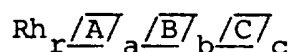
70204

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sekundääristen aminoyhdisteiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että inerttinen, nestemäinen väliaine, olefiiniyhdiste, hiilimonoksidi, ammoniakki ja vetylähteenä toimiva vesi saatetaan kosketuksiin toistensa kanssa reaktiovyöhykkeessä lämpötilassa noin 50-250°C ja paineessa noin 30-300 ik, sellaisen katalyytin katalyyttisen määrän läsnäollessa, jonka muodostaa pääasiallisesti rodiumatomin sisältävä yhdiste, joka on rodiummetalli, rodiumsuola, rodiumkarbonyyli, rodiumoksidi tai näiden ligandi, ja otetaan talteen sekundäärinen amiinituote.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rodiumyhdiste sisältää ligandiosan, tämän ligandiosan sisältäessä ainakin yhden atomin, joka on happi, rikki, fosfori, typpi tai olefiininen tyydyttämättömyys.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytti on rodiumatomin sisältävä yhdiste, jolla on yleinen kaava



jossa kaavassa A on halo, nitro, sulfo, B on kemiallinen ryhmä, joka sisältää ainakin yhden jakamattoman elektroniparin, joka on karbonyyli, olefiini, fosfiitti, eetteri, amiini, sulfidi tai näiden seos, ja C on neutraalin yhdisteen muodostava anioni, r on kokonaisluku 1 tai suurempi, ja a, b ja c ovat kokonaislukuja 0 mukaanlukien.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että olefiiniyhdiste on C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> -mono-olefiini.

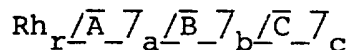
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t -  
t u siitä, että rodiumyhdistettä on läsnä sellaisessa mää-  
rässä, että rodiumatomin moolisuhde olefiinisidokseen on  
noin  $1 \times 10^{-4} - 2,5 \times 10^{-3}$ .
6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t -  
t u siitä, että paine on noin 30-100 ik.
7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t -  
t u siitä, että hiilimonoksidin moolisuhde vedyn lähteeseen  
on vähintään noin 1:1, vedyn lähteen moolisuhde ammoniakkiin  
vähintään 1:1, ja olefiinisidoksen moolisuhde ammoniakkiin  
vähintään 2:1.
8. Patenttivaatimuksen 1, 5 tai 7 mukainen menetelmä,  
t u n n e t t u siitä, että reaktiovyöhykkeessä on myös  
läsnä metallikarbonyyli, joka on rautakarbonyyli tai  
kobolttikarbonyyli, pienemmissä määrissä laskettuna rodium-  
katalyytin painosta.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av sekundära aminoföreningar, k ä n n e t e c k n a t av att ett inert, flytande medium, en olefinförening, kolmonoxid, ammoniak och som vätekälla verkande vatten bringas i kontakt med varandra i reaktionszonen vid temperaturen ca 50-250°C och trycket ca 30-300 atmosfärer i närvaro av en katalytisk mängd sådan katalysator, som huvudsakligen utgörs av en förening med en rodiumatom, som är rodiummetall, ett rodiumsalt, rodiumkarbonyl, rodiumoxid eller ligander till dessa och den sekundära aminprodukten tillvaratagas.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att rodiumföreningen innehåller en liganddel och denna liganddel innehåller åtminstone en atom, som är syre, svavel, fosfor, kväve, eller en olefinisk omättnad.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att katalysatorn är en förening med en rodiumatom med den allmänna formeln



i vilken formel A är halo, nitro eller sulfo, B är en kemisk grupp, som innehåller åtminstone ett odelat elektronpar, som är karbonyl, olefin, fosfit, eter, amin, sulfid eller blandningar av dessa och C är en anjon, som utgör en neutral förening, r är heltalet 1 eller större, och a, b och c är heltal, talet 0 inbegripet.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att olefinföreningen är en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-monoolefin.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att rodiumföreningen är närvarande i en sådan mängd, att molförhållandet mellan rodiumatomen och olefinbindningen är ca  $1 \times 10^{-4}$  -  $2,5 \times 10^{-3}$ .

6. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t av att trycket är ca 30-100 atm.

7. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t av att molförhållandet mellan kolmonoxiden och vätekällan är åtminstone ca 1:1, molförhållandet mellan vätekällan och ammoniaken är åtminstone 1:1, och molförhållandet mellan olefinbindningen och ammoniaken är åtminstone 2:1.

8. Förfarande enligt patentkravet 1, 5 eller 7, k ä n n e t e c k n a t av att reaktionszonen även innehåller en metallkarbonyl, som är järnkarbonyl eller koboltkarbonyl, i mindre mängder räknat på rodiumkatalysatorns vikt.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 947 458 (C 07 D 211/06),  
4 096 150 (C 07 D 211/02).