

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁸
C07C 209/36 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년02월14일
(11) 등록번호 10-0551872
(24) 등록일자 2006년02월06일

| | | | |
|-------------|-------------------|-------------|-----------------|
| (21) 출원번호 | 10-1999-7011650 | (65) 공개번호 | 10-2001-0013640 |
| (22) 출원일자 | 1999년12월10일 | (43) 공개일자 | 2001년02월26일 |
| 번역문 제출일자 | 1999년12월10일 | | |
| (86) 국제출원번호 | PCT/IB1998/000879 | (87) 국제공개번호 | WO 1998/56751 |
| 국제출원일자 | 1998년06월05일 | 국제공개일자 | 1998년12월17일 |

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 08/872,030 1997년06월10일 미국(US)

(73) 특허권자 플렉시스 아메리카, 엘.피.
미합중국 오하이오주 아크론시 스프링사이드 드라이브 260

(72) 발명자 데버라안토니오엘.
미국오하이오주(우편번호:44011)에이번튼필드드라이브39323

(74) 대리인 김명신
김원오

심사관 : 장봉호

(54) 히드록시 화합물 및 용매의 존재하에서 니트로벤젠을4-아미노디페닐아민으로 축매수소화하는 방법

요약

본 발명은 유기 강염기 및 수소화 반응용 촉매의 존재하에 수소 압력하에서 니트로벤젠을 반응 구역에 공급함으로써 4-ADPA를 제조하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 수득율(yield) 및 선택성(selectivity)을 향상시키면서 1단계 공정의 편의성 및 경제성을 제공한다. 또한, 본 발명은 4-ADPA의 제조 및 수소화 또는 환원적 알킬화에 의한 PPD의 제조에 적당한 여러 구체예를 제공한다. 본 발명에 있어서, 니트로벤젠에 대한 아닐린의 몰비율 및 유기 강염기에 대한 니트로벤젠의 몰비율 및 수소화 반응용 촉매의 선택 및 사용이 중요하다.

명세서

배경기술

본 발명은 폴리머(특히, 고무)용 분해방지제로 유용한 치환된 파라페닐렌디아민(PPD)의 제조에 있어서 중요한 중간체인 4-아미노디페닐아민(4-ADPA)을 제조하는 방법에 관한 것이다.

아닐린 유도체가 할라이드(halide)를 치환하는 친핵성 방향족 치환 기작(nucleophilic aromatic substitution mechanism)에 의해 4-ADPA를 제조하는 방법은 공지되어 있다. 상기 방법은 4-ADPA 중간체, 즉 4-니트로디페닐아민(4-NDPA)을 제조한 후 니트로 성분을 환원시키는 것을 포함한다. 4-NDPA는 탄산칼륨과 같은 중화제(neutralizing agent) 또는 산 수용체(acid acceptor)의 존재하에서 p-클로로니트로벤젠을 아닐린 유도체(예컨대, 포름아닐리드 또는 그의 알칼리금속염)와 반응시키고, 선택적으로 촉매를 사용하여 제조된다. 예를 들어, 미국 특허 제4,187,248호; 제4,683,332호; 제4,155,936호; 제4,670,595호; 제4,122,118호; 제4,614,817호; 제4,209,463호; 제4,196,146호; 제4,187,249호; 제4,140,716호를 참조한다. 상기 방법은 치환되는 할라이드가 반응 용기에 대해 부식성이고, 폐기물 스트림(waste stream)내에 나타나므로 상당한 비용으로 처분해야 하는 단점을 가지고 있다. 그러므로, 포름아닐리드와 같은 아닐린 유도체를 사용하고, p-클로로니트로벤젠을 사용하는 데는 추가의 제조 장비 및, 아닐린 및 니트로벤젠으로부터 각각 상기 출발물질을 제조할 수 있는 능력을 필요로 한다.

또한, 아닐린의 두미 결합(head-to-tail coupling)으로부터 4-ADPA를 제조하는 것도 공지되어 있다. 예를 들어, 영국 특허 제1,440,767호 및 미국 특허 제4,760,186호를 참조한다. 상기 방법은 4-ADPA의 수득율이 상업적 방법에 바람직하지 않다는 단점을 가지고 있다. 4-NDPA를 제조하기 위해 우레탄을 탈카르복시화하는 것도 또한 공지되어 있다. 미국 특허 제3,847,990호를 참조한다. 그러나, 상기 방법은 비용 및 수득율면에서 상업적으로 실용적이지 않다.

환원제로서 지방족 화합물, 벤젠, 나프탈렌 또는 에틸렌계 불포화 화합물을 사용하여 니트로소벤젠을 촉매적 이량체화(catalytic dimerization)함으로써 제조될 수 있는 p-니트로소디페닐히드록실아민을 수소화하여 4-ADPA를 제조하는 것은 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제4,178,315호 및 제4,404,401호를 참조한다. 과잉의 염화수소의 존재하에서 디페닐아민과 알킬 니트레이트로부터 p-니트로소디페닐아민을 제조하는 것도 또한 공지되어 있다. 예를 들어, 미국 특허 제4,518,803호 및 제4,479,008호를 참조한다.

80°C에서 5시간 동안 수산화나트륨 및 탄산칼륨의 존재하에 DMSO 중에서 니트로벤젠과 아세트아닐리드를 반응시킴으로써 4-니트로소디페닐아민을 제조하는 것도 또한 공지되어 있다. 예를 들어, Ayyangar 등의 문헌[Tetrahedron Letters, Vol.31, No.22, pp.3217-3220(1990)]를 참조한다. 또한, 문헌[Wohl, Chemische Berichte, 36, p.4135 (1903)] 및 문헌[Chemische Berichte, 34, p.2442(1901)]를 참조한다. 그러나, 4-니트로소디페닐아민의 수득율은 낮으며, 따라서 상업용으로 실용적이지 못하다. 그리고, 상기 방법은 아닐린 유도체, 즉 아세트아닐리드의 사용을 필요로 하므로 출발물질의 비용을 증가시킨다.

a) 조절된 조건하에서 염기의 존재하에 아닐린을 니트로벤젠과 반응시켜 4-니트로디페닐아민의 염과 4-니트로소디페닐아민의 염을 함유하는 혼합물을 제조하는 단계와 b) 상기 염을 수소화하는 단계의 연속 공정에 의해 4-ADPA를 제조하는 것은 공지되어 있다. 미국 특허 제5,117,063호에 상기 방법이 개시되어 있다.

미국 특허 제5,420,354호에는 수소화 반응용 촉매, 수소화 반응 저해제 및 산 촉매의 존재하에서 니트로벤젠을 수소 및 아닐린과 반응시킴으로써 p-아미노디페닐아민을 제조하는 다른 방법이 기술되어 있다. 상기 후자 방법은 1단계 방법으로 기술되어 있지만, 목적하는 생성물에 대한 선택성은 비교적 낮다.

본 발명의 방법은 1단계 방법으로 4-ADPA를 생성하며, 여기서 니트로벤젠은 수소화 반응용 촉매 및 염기의 존재하에 수소 압력(hydrogen pressure)하에서 반응기 구역에 공급된다. 하나의 연속 가공 단계에서 4-ADPA를 제조하기 위해 동일한 반응기내에서, 바람직하게는 고정상(fixed bed) 위에서 여러 반응이 일어난다. 그리고, 본 발명의 방법은 1단계 방법의 편의성으로 인해 제조 비용 뿐만 아니라 원료 비용의 측면에서 매우 저렴하다. 마지막으로, 상기 방법은 수득율과 선택성을 개선한다.

발명의 개요

본 발명은 수소화 반응용 촉매 및 염기의 존재하에 수소 압력하에서 니트로벤젠을 반응 구역에 공급함으로써 4-ADPA를 제조하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 1단계 방법의 편의성과 경제성을 제공하면서, 4-ADPA의 수득율과 4-ADPA에 대한 선택성을 향상시킨다.

또한, 본 발명은 수소 압력하에 생성된 4-ADPA가 추가로 수소화되어 폴리머(특히, 고무)용 분해방지제 및/또는 오존방지제인 알킬화 파라페닐렌디아민(PPD)을 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명의 다른 방법은 4-ADPA가 환원적으로 알킬화되어 알킬화 PPD를 생성하는 방법이다.

특히, 본 발명은 염기의 존재하에 니트로벤젠을 수소 압력하에서 반응 구역에 공급함으로써, PPD에 대한 중간체인 4-ADPA를 제조하는 방법을 제공한다. 본 명세서에 참고로 인용되는 본 출원인의 미국 특허 제5,453,541호에 개시된 방법과는 반대로, 수소화 반응용 촉매는 반응이 개시될 때 반응 구역에 공급된다. 상기 본 발명의 방법에 의해, 반응은 1단계 공정인데, 여기에서 니트로벤젠이 아닐린으로 전환되고, 아닐린과 니트로벤젠의 두미 결합이 염기의 존재하에서 개시된다. 결과 반응은 4-니트로디페닐아민 염 및/또는 4-니트로소디페닐아민 염을 포함하는 4-ADPA 중간체 또는 그의 치환된 유도체와, 그의 수소화 생성물로서의 4-ADPA가 풍부한 혼합물을 생성한다. 높은 수득율 및 4-ADPA에 대한 선택성을 얻는 방법을 위한 요지는 보다 많은 아닐린을 제조하도록 반응을 조절하는 것이다. 그렇지 않으면, 니트로벤젠의 수득율은 아족시벤젠의 영향을 받지 않으며, 아족시벤젠의 촉매적 수소화에 있어서와 같이 아족시벤젠 생성물로부터 아닐린을 회수하기 위해서는 다른 반응 단계가 필요하다. 상기 본 발명의 방법에 있어서, 얻은 4-ADPA는 p-페닐렌디아민의 알킬화 생성물을 제조하는데 사용될 수 있으며, 상기 생성물은 산화방지제 및 오존방지제로 유용하다. 선택적으로, 4-ADPA 중간체는 환원될 수 있으며, 환원된 물질은 용매로서 케톤을 사용하여 같은 반응 용기에서 알킬화될 수 있다.

본 발명의 한 구체예에서, 테트라메틸암모늄 수산화물(TMA(OH))에 대한 니트로벤젠의 몰비율에 특히 주의를 기울인다. 상기 비율이 1.0 미만의 레벨에서 유지되는 경우, 수소 압력하에서 유기 강염기, 즉 TMA(OH) 및 수소화 반응용 촉매의 존재하에 1단계 방법에 의해 니트로벤젠이 4-ADPA로 수소화되는 수소화 반응의 선택성은 개선된다.

본 발명의 다른 구체예에서, 수소 압력하에서 염기 및 수소화 반응용 촉매의 존재하에 니트로벤젠의 4-ADPA로의 1단계 수소화는 적당한 지지체상의 귀금속 촉매, 바람직하게는 적당한 지지체상의 팔라듐 또는 백금, 가장 바람직하게는 탄소 또는 알루미늄 지지체상의 팔라듐을 사용함으로써 개선될 수 있다. 본 발명의 또다른 구체예에서, 4-ADPA로의 수득율 및 선택성을 최적화하기 위해 상기 사용된 팔라듐의 레벨(level)이 조절된다.

본 발명의 또 다른 구체예에서, 니트로벤젠에 대한 아닐린의 몰비율은 4-ADPA로의 수득율 및 선택성이 1단계 전환 과정을 위해 최적화되도록 조절되며, 그에 의해 니트로벤젠은 염기 및 수소화 반응용 촉매의 존재하에 수소 압력하에서 4-ADPA로 수소화된다. 선택적으로, 수소화 과정 동안 발생하는 아닐린은 소망하는 아닐린/니트로벤젠 몰비율을 얻기 위해 반응기에 추가로 공급될 수 있다.

발명의 상세한 설명

발명의 진술

4-ADPA를 제조하는 방법은 적당한 염기 및 수소화 반응용 촉매의 존재하에 수소 압력하에서 한정된 구역에 니트로벤젠을 공급하고, 상기 니트로벤젠을 수소화하여 4-아미노디페닐아민(4-ADPA)을 제조하는 방법을 포함한다.

특히, 본 발명은 염기 및 수소화 반응용 촉매의 존재하에 수소 압력하에서 한정된 구역, 또는 반응기 또는 반응 구역에 니트로벤젠을 공급하는 것을 포함한다. 니트로벤젠이 수소화될 때, 계내에서(in situ) 아닐린을 발생시켜 니트로벤젠의 일부와 반응하여 4-ADPA 중간체, 특히 4-니트로디페닐아민(4-NDPA) 및 4-니트로소디페닐아민(4-NODPA)의 염을 다른

반응 생성물 중에서 생성시킨다. 또한, 반응이 진행됨에 따라 수소화 반응은 상기 4-NDPA 및 4-NODPA 중간체를 4-ADPA로 추가로 전환시킨다. 상기 방법의 한가지 잇점은 1단계 또는 1용기(one-pot) 반응 방법으로 4-ADPA를 얻을 수 있다는 점이다. 4-아미노디페닐아민으로의 높은 수득율 및 선택성을 얻기 위한 요지는 보다 많은 아닐린을 제조하기 위한 반응을 진행시키는 것이며; 그렇지 않으면, 니트로벤젠의 수득율은 아족시벤젠의 영향을 받지 않거나 또는 아족시벤젠의 축매수소화에 있어서 아족시벤젠으로부터 아닐린을 회수하기 위해서는 또다른 단계가 요구될 것이다.

선택적으로, 4-ADPA를 제조하기 위해 아닐린을 니트로벤젠과 동시에 반응구역에 각각 채워 중간체 (4-NDPA 및 4-NODPA) 발생을 향상시킬 수 있다.

4-ADPA가 중간체인 알킬화 PPD를 제조하기 위해, 주된 방법은 중합체, 특히 고무용 분해방지제/오존방지제인 알킬화 PPD로의 전환을 실시하기 위해 4-ADPA를 수소화하는 단계를 추가로 포함한다. 그리고, 알킬화 p-페닐렌디아민을 제조하기 위해, 주 방법은 알킬화 PPD를 얻기 위해 상기 제조된 4-ADPA를 환원적으로 알킬화하는 단계를 포함한다.

여러 요소들은 니트로벤젠을 4-ADPA로 전환시키기 위해 본 명세서에 제공된 일단계 방법을 최적화하는데 있어서 잇점을 갖는 것으로 확인되어 있다. 상기 한 요소는 TMA(OH) 염기 물질에 대한 니트로벤젠의 몰비율을 조절하는 것을 포함한다. 상기 비율은 1.0 이하, 바람직하게는 1.0 미만이어야 한다. 1.0 초과인 니트로벤젠:TMA(OH) 몰비율에서, 4-ADPA를 제조하기 위한 수소화 반응은 4-아미노디페닐아민에 대한 선택성보다 아족시벤젠, 아닐린 및 디페닐히드라진의 형성에 대한 선택성을 향상시킨다는 점에서 실시되는 것이 바람직하지 못하다.

본 발명의 1단계 방법의 다른 매개 변수는 수소화 반응용 촉매의 선택, 지지체상의 촉매의 양 및 촉매의 레벨에 기초를 두고 있다.

4-ADPA 수득율 및 선택성을 최적화하기 위해 조절될 수 있는 하나 이상의 인자(factor)는 반응 구역에서 사용가능한 니트로벤젠에 대한 아닐린의 몰비율이다. 니트로벤젠에 대한 아닐린의 몰비율은 다양할 수 있는 데, 상대적으로 과량의 아닐린이 사용될 수도 있고 과량의 니트로벤젠이 사용될 수도 있다. 반응은 과잉의 아닐린을 이용하여 진행되는 것이 바람직하다. 본 발명의 반응에서 생성된 4-NODPA에 대한 4-NDPA의 비율은 니트로벤젠에 대한 아닐린의 비율을 변화시킴으로써 조절될 수 있다. 예를 들어, 니트로벤젠에 대한 아닐린의 비율이 높을 수록, 4-NDPA에 대한 4-NODPA의 비율은 높아진다. 상기 일단계 과정에서, 니트로벤젠에 대한 아닐린의 몰비율 4 내지 1을 얻기 위해 니트로벤젠 및 아닐린을 채우는 것이 바람직하다. 이는 4-ADPA에 대한 선택성을 보다 높게 조절하는 것이 쉽게 이루어질 수 있기 때문에 바람직하다. 그러나, 다량의 니트로벤젠과 함께, 수소화 반응용 촉매의 레벨이 적당하다면, 약간량의 니트로벤젠은 니트로벤젠 환원 생성물, 즉 아족시벤젠, 아조벤젠 및 디페닐히드라진의 영향을 받지 않을 것이다.

상기 인자 이외에, 수소 압력하에서 과정을 진행시키는 것이 1단계 과정에 필수적이다. 상기 반응 구역내 수소 압력은 본 발명의 방법이 진행되는 동안 수소화를 실시하기 위한 구동력이 된다. 매우 활성인 수소화 반응용 촉매, 가령 귀금속으로 분류된 촉매에 대해, 게이지 압력(gauge pressure)은 수소 흐름 조절 또는 압력 조절하에서 0 kPa 내지 7000 kPa인 것이 바람직하다. 흐름 조절 동안 수소 흡수의 비율은 4-니트로소디페닐아민 및 4-아미노디페닐아민에 대한 선택성에 영향을 미치는데 있어서 일관되게 중요하다. 사용된 유동 속도(flow rate)는 촉매의 종류 및 레벨에 따라 다를 것이다.

예를 들어, 높은 레벨에서 탄소상의 팔라듐과 같은 활성 수소화 반응용 촉매는 수소 흡수를 증가시켜 아족시벤젠과 같은 원하지 않는 부산물로 니트로벤젠이 환원되는 것을 촉진하며, 이는 4-ADPA에 대한 선택성을 낮출 것이다. 상기 촉매계에서, 흐름은 저압(가령 700kPa 이하) 및 높은 레벨의 테트라메틸암모늄 수산화물(TMA(OH))로 조절될 수 있으며, 이는 결과적으로 4-ADPA에 대한 니트로벤젠의 수득율을 증가시킨다.

본 발명의 다른 측면은 니트로벤젠 전하가 수소화되는 상태에서 염기 물질을 사용하는 것이다. 적당한 무기 염기의 예로는 알칼리금속(예컨대, 나트륨 금속), 알칼리 금속 수소화물(예컨대, 수소화나트륨), 알칼리금속 수산화물(예컨대, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화세슘, 수산화칼륨), 알칼리금속 알콕사이드(칼륨 t-부톡사이드) 등과 이들의 혼합물을 들 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다. 유기 강염기, 가령 나트륨 알콕사이드 또는 칼륨 알콕사이드와 같은 알칼리금속 알콕사이드가 바람직하다. 다른 바람직한 염기 물질로는 각 치환체가 알킬, 아릴 또는 아릴알킬기로부터 독립적으로 선택되는 사치환된 암모늄 수산화물[예컨대, 테트라알킬암모늄 수산화물(예: 테트라메틸암모늄 수산화물), 아릴 트리알킬 암모늄 수산화물(예: 페닐트리메틸암모늄 수산화물), 아릴알킬 트리알킬암모늄 수산화물(예: 벤질 트리메틸암모늄 수산화물)], 알킬치환된 디암모늄 수산화물(예컨대, 비스-디부틸에틸 헥사메틸렌 디암모늄 수산화물)과 같은 적당한 염기 공급원과 조합된 상전이 촉매, 및 아릴 암모늄 염, 크라운 에테르 등, 아민 염기[예컨대, 리튬 비스(트리메틸실일) 아미드 등]와 조합한 적당한 염기와 상전이 촉매의 다른 조합물, 및 이들의 혼합물을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 염기로서 사용하기에 바람직한 물질은 테트라메틸암모늄 수산화물(TMA(OH))과 같은 테트라알킬암모늄 수산화물이다. 본 발명의 방법에 사용된

염기의 양은 매우 다양할 수 있으며, 다른 요소들, 특정의 반응생성물이 개선되거나 또는 최소화되는 것이 바람직한 정도에 따라 다르다. 예를 들어, 상기 반응은 염기를 제한하는 방법으로 진행될 수 있거나, 또는 니트로벤젠 또는 아닐린을 제한하는 방법으로 진행될 수 있다. 전술한 바와 같이, 염기는 1(1.0) 미만의 TMA(OH)에 대한 니트로벤젠의 몰비율을 얻기에 충분한 양으로 사용되어야 한다. 반회분식(semibatch) 방법을 위해, 예를 들어 염기는 반응구역 표면위 또는 아래의 반응구역에 첨가된다. 상기 경우, 염기는 이수화물과 같은 수화물형태인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명의 방법에는 수소화 반응용 촉매를 사용하는 것이 포함되어 있다. 수소화 반응용 촉매는 당 분야에 공지되어 있다. 본 발명을 위한 환원촉매로서 적당한 촉매로는 여러 종류가 있다. 그 중에는 알루미늄 또는 부식상의 구리; 부식상의 은-마그네슘 산화물; 부식상의 구리-세륨 산화물; 부식상의 구리-망간 산화물 또는 철-망간 산화물; 실리카상의 구리; 활성탄 또는 카본블랙상의 플레티늄; 실리카 또는 규조토상의 니켈; 촉매 저해제, 가령 티오펜, 티오우레아, 트리페닐 인산염, 폴리아민, 산화마그네슘, 모르폴린 및 티오에테르를 사용한 알루미늄 또는 탄소상의 몰리브덴 또는 팔라듐; 및 황화수소, 황화나트륨, 황화암모늄 및 디메틸 설펝사이드와 같은 황화제를 사용한 황화 귀금속촉매가 있으며, 유사한 성질을 갖는 다른 촉매들도 있다. 니트로벤젠이 최종생성물, 가령 아족시벤젠으로 직접 수소화되는 것을 지연시키거나 또는 억제하고, 그 대신에 아닐린과 니트로벤젠을 두미 결합시키는 촉매를 선택해야 한다. 예를 들어, 크롬산 구리를 사용하여 니트로벤젠이 아족시벤젠으로 수소화되는 것을 제한하고, 적절한 압력에서 4-ADPA로 직접 수소화할 4-NODPA와 4-NDPA에 대한 아닐린과 니트로벤젠의 두미 결합 비율을 초기에 증가시킬 것이다.

상기와 같이, 본 발명은 출발물질로서 니트로벤젠, 수소, 염기 및 수소화 반응용 촉매만 사용하여 4-ADPA를 제조한다. 아닐린과 니트로벤젠의 두미 결합 및 4-NODPA와 4-NDPA의 염의 4-ADPA로의 수소화와 같은 반응은 분리되지 않는다. 또한, 니트로벤젠에 대한 아닐린의 몰비율과 염기에 대한 니트로벤젠의 몰비율 및 수소화 반응용 촉매에 대한 염기의 적당한 중량비율을 적당히 선택하면, 물과 같은 양성자성 물질을 연속적으로 제거하지 않고도 4-ADPA로의 최적의 선택성이 얻어질 수 있다. 그러나, 양성자성 물질(protic material)을 제거하면, 일부 반응 방법에서 선택성을 향상시킬 수 있다. 상기 요소들은 상기 인용된 미국특허 제5,453,541호의 발명이상으로 진보하다. 본 발명에서, 니트로벤젠에 대한 아닐린의 적당한 몰비율, 염기에 대한 니트로벤젠의 적당한 몰비율 및 수소화 반응용 촉매에 대한 염기의 중량비율을 선택하는 것을 포함하는, 4-ADPA에 대한 선택성을 증가시키기 위한 요구조건들이 만족되는한 상기 양성자성 물질들을 제거할 필요는 없다. 본 발명에서, 물을 제거하는데 진공조건이 필요없는 수소화 반응용 촉매의 연속 고정층과 같은 다른 반응기장치들을 사용하여 선택성을 보다 향상시키기 위해서 물이 제거될 수 있다. 또한, 본 발명에서 4-ADPA를 제조하는데는 물과 같은 양성자성 물질을 제거하는 것과 상관없이 높은 압력이 필요하다.

본 발명의 방법에서, 니트로벤젠은 보통 0.1 내지 10시간동안 점차적으로 반응 구역에 공급되는 것이 바람직하다. 반응 구역내 온도는 90°C인 것이 바람직하며, 등온으로 유지된다. 흐름 조절 또는 압력 조절에서 수소 게이지 압력은 약 0 kPa 내지 약 3000kPa이다. 공정 후반부에 일정한 수소 압력에서, 압력은 2.757 kPa 내지 3.102 kPa이다.

일정 시간 동안 니트로벤젠이 공급됨에 따라, 초반부에 아닐린과 니트로벤젠이 두미 결합되어, 4-니트로소디페닐아민과 4-니트로디페닐아민의 테트라메틸암모늄(TMA) 염이 제조된다. 니트로벤젠에 대한 아닐린의 비율 및 촉매레벨에 따라, 하기 생성물들이 형성된다: 아족시벤젠, 악소벤젠, 디페닐히드라진 및 4-ADPA. 예를 들어, 다량의 니트로벤젠(니트로벤젠에 대한 아닐린의 몰비율은 1이하, 또는 0에 가까움)의 존재하에서 아족시벤젠이 주요 부산물이다. 한편, 과량의 아닐린(또는, 니트로벤젠에 대한 아닐린의 몰비율이 0 이상인 경우)의 존재하에서 주요 부산물은 디페닐히드라진 및 아조벤젠이다. 4-NODPA 및 4-NDPA의 테트라메틸암모늄 염은 촉매적으로 환원되어 4-ADPA 및 테트라메틸암모늄 이수화물을 생성한다.

바람직하게, 반회분식 방법에서 니트로벤젠은 일정시간동안 채워질 수 있어 4-ADPA에 대한 가장 높은 가능한 선택성을 얻을 수 있다. 상기 방법에서, 니트로벤젠에 대한, TMA(OH)와 같은 염기의 양이 증가하고, 적당량의 수소화 반응용 촉매가 존재하는 경우, 4-ADPA에 대한 보다 높은 선택성이 얻어질 수 있다. 물 함량이 높은 경우(예를 들어, 4부피%의 순으로) 아닐린과 니트로벤젠의 두미 결합이 감소되고, 반응은 아족시벤젠의 형성을 증가시키는 방향으로 변화하기 때문에 상기 반응을 위한 종말점은 환원반응에서 생성되는 물의 양에 의해 결정된다.

4-ADPA에 대한 선택성은 또한 수소흐름 조절을 조작함으로써 향상될 수 있어서 아닐린과 니트로벤젠의 두미 결합은 니트로벤젠이 아족시벤젠과 같은 최종 생성물로 직접 수소화되는 것에 영향을 미친다. 상기 수소화 유동속도는 압력이 낮은 범위부분에 있도록 조절된다.

반회분식 방법에 대한 다른 선택적인 방법은 수소화 반응용 촉매의 고정층이 아닐린, 니트로벤젠, 수소 및 염기, 가령 아닐린계 미리 용해되는 테트라메틸암모늄 이수화물 이수화물과 함께 연속해서 공급되는 연속방법이다. 상기 공급물 스트림을 위한 유동속도값은 니트로벤젠에 대한 아닐린의 몰비율이 바람직하게 4 내지 1 또는 그 이상, 그리고 염기에 대한 니트

로벤젠의 물비율이 바람직하게 1에 근접하거나 또는 1 미만인 것과 같이 4-ADPA에 대한 최대 선택성을 얻을 값에 대응하여야 한다. 사용되는 수소화 반응용 촉매의 양은 반응기의 입구에서 적으며, 4-NODPA 및 4-NDPA의 염이 4-ADPA로 전환되는 정도로 점차적으로 증가한다. 그리고, 상기 작업 방법을 사용하여, 물을 연속적으로 제거하는 것이 용이하여 4-ADPA에 대한 선택성이 보다 높아진다.

선택적인 회분식 방법으로, 니트로벤젠은 니트로벤젠의 물이 염기의 물 이하인 비율로 한번에 반응 구역에 모두 공급될 수 있다. 상기 첨가방법에는 니트로벤젠의 일부가 아족시벤젠과 같은 최종생성물의 영향을 받도록 특정량의 수소화 반응용 촉매가 필요하다. 그러나, 보다 높은 4-ADPA 선택성을 위해 아닐린을 초반에 반응구역에 채우고, 니트로벤젠을 점차적으로 첨가하는 것이 바람직하다.

반응구역은 바람직하게 20℃ 내지 200℃, 보다 바람직하게 80℃ 내지 100℃의 온도에서 유지된다.

니트로벤젠 및 아닐린(사용되는 경우)이 반응물로서 언급되는 반면, 상기 방법에서도 또한 반응을 방해하지 않는 하나 이상의 핵 치환체를 함유하는 니트로벤젠 또는 아닐린 화합물을 사용할 수 있다.

희석제 또는 용매는 반응을 방해하지 않는 한 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 적당한 용매계로는 디메틸설폭시드, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 아닐린, 피리딘, 니트로벤젠, 무극성 탄화수소 용매, 가령 톨루엔 및 헥산, 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 디이소프로필 에틸아민 등과 같은 용매 뿐만 아니라 그의 혼합물이 있으며, 이에 제한되지는 않는다. 또한, 반응에 필요한 과량의 아닐린은 반응구역에 채워질 수 있으며, 이 경우 상기 과량의 아닐린은 용매로서 제공한다.

본 명세서에서 언급되는 바와 같이, "치환된 아닐린 유도체"라는 용어는 방향족 고리상에, 하나 이상의 전자 흡인(electron withdrawing) 또는 전자 방출(electron releasing) 치환체를 함유하는 아닐린을 의미한다. 사용가능한 치환체로는 할라이드, --NO₂, --NH₂, 알킬기, 알콕시기, --SO₃, --COOH 및 적어도 하나의 -NH₂기를 포함하는 아릴기, 아랄킬기 또는, 알카릴기가 있으며, 이에 제한되지는 않는다. 할로젠화물은 염화물, 브롬화물 및 불화물로 구성된 군에서 선택된다. 바람직한 알킬기 및 알콕시기는 약 1개 내지 약 6개의 탄소 원자를 함유한다. 바람직한 아릴기, 아랄킬기 및 알카릴기는 약 6개 내지 약 18개의 탄소 원자를 함유한다. 치환된 아닐린 유도체의 예로는 2-메톡시아닐린, 4-메톡시아닐린, 4-클로로아닐린, p-톨루이딘, 4-니트로아닐린, 3-브로모아닐린, 3-브로모-4-아미노톨루엔, p-아미노벤조산, 2,4-디아미노톨루엔, 2,5-디클로로아닐린, 1,4-페닐렌 디아민, 4,4'-메틸렌 디아닐린, 1,3,5-트리아미노벤젠 및 이들의 혼합물을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다.

아조벤젠은 또한 반응 조건에 따라 다양한 양으로 상기 반응에서 생성된다. 그러나, 아조벤젠은 수득율 및 4-ADPA에 대한 선택성을 감소시키기 때문에 바람직하지 못한 생성물이다. 아조벤젠 생성을 조절하는 한가지 방법은 니트로벤젠에 대한 아닐린의 비율을 통한 방법이다. 따라서, 상기 비율이 증가함에 따라, 아조벤젠의 양은 점점 감소한다. 하기 기술되고, 하기 실시예에 상술되는 바와 같이, 다른 변수들, 가령 염기 및 산소의 양은 또한 생성되는 아조벤젠의 양에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 본 발명의 교시를 사용하여, 당업자는 생성되는 아조벤젠의 양을 조절하기 위해 본 발명의 반응을 진행시킬 수 있다.

일단계 방법을 포함하는 반응은 광범위하게 다양할 수 있는 적당한 온도에서 진행된다. 예를 들어, 온도는 약 80℃ 내지 약 150℃, 가령 약 80℃ 내지 약 100℃, 바람직하게는 약 80℃ 내지 약 90℃의 범위내에서 낮아질 수 있다. 본 발명의 반응을 진행하기 위해 가장 바람직한 온도는 약 80℃ 내지 약 90℃, 가령 85℃이다.

반응 과정 동안 발생하는 물의 양을 조절하는 것은 중요하다. 물은 니트로벤젠을 아족시벤젠으로 환원시킴으로써, 아닐린과 니트로벤젠을 그들의 대응하는 4-NODPA 및 4-NDPA 염에 두미 결합시킴으로써, 그리고 4-NDPA 염을 4-ADPA로 환원시킴으로써 발생된다. 반응구역내 물은 반응이 더이상 상당하지 않은 정도, 즉 4-ADPA 수득율이 소망되는 것 이하인 정도로 아닐린이 니트로벤젠과 반응하는 것을 억제한다. 발생하는 물의 양이 약 4% 레벨 이하가 되도록 반응을 조절함으로써 반응을 적합한 방법으로 진행시킨다. 바람직한 구체예에서, 용매로서 아닐린과 함께 테트라메틸암모늄 수산화물이 염기로서 사용되는 경우, 물의 양이 예를 들어 반응혼합물의 부피기준부 약 0.5%로 감소됨에 따라, 4-NDPA 및 4-NODPA 및/또는 그의 염의 전체 양은 증가한다. 따라서, 본 발명의 반응은 무수조건하에서 진행될 수 있었다. 발생된 물의 "조절된 양"은 아닐린이 니트로벤젠과 반응하는 것을 억제하는 양 이하의 양, 즉 아닐린이 용매로서 사용되는 경우 반응혼합물의 부피기준부 약 4% H₂O 이하이다. 반응에 수용가능한 물의 양에 대한 상한은 용매에 따라 다양하다. 예를 들어, DMSO가 용매로서 사용되고, 테트라메틸암모늄 수산화물이 염기로서 사용되는 경우, 반응에서 발생하는 물의 양에 대한 상한은 반응 혼합물의 부피기준부 약 8% H₂O이다. 그러나, 아닐린이 같은 염기와 함께 용매로서 사용되는 경우, 상한은

반응혼합물의 부피기준부 4% H₂O이다. 그리고, 관용된, 발생된 물의 양은 여러 용매계에 사용된 염기의 종류, 염기의 양 및 염기 양이온에 따라 다양할 것이다. 그러나, 본 발명의 교시를 사용하여 특정 용매에 대한 발생된 물의 양의 특정 상한선, 염기의 종류 및 양, 염기 양이온 등을 결정하는 것은 당 분야에 공지되어 있다. 목적하는 생성물의 선택성을 유지하기 위해 필요한 최소의 양은 또한 당업자에 의해 사용되고 또한 측정될 수 있는 용매, 염기의 종류 및 양, 염기 양이온 등에 따라 다를 것이다.

한 구체예에서, 공정의 반응구역내에 존재하는 발생된 물의 양은 상기에서와 같이 연속 흐름 고정층-형 반응기를 사용하여 발생된 물을 연속제거함으로써 조절된다. 발생된 물의 연속제거는 4-NODPA 및 4-NDPA의 염의 형성을 증가시킬 것이며, 그에 의해 4-ADPA에 대한 선택성을 증가시킨다.

오존방지제를 제조하기 위한 4-ADPA의 환원성 알킬화는 여러 공지된 방법중 하나에 의해 진행될 수 있다. 예를 들어, 미국특허 제4,900,868호를 참조한다. 바람직하게, 4-ADPA 및 적당한 케톤 또는 알데히드는 촉매로서 플래티늄-상-탄소(platinum-on-carbon) 및 수소의 존재하에서 반응된다. 적당한 케톤으로는 메틸이소부틸 케톤(MIBK), 아세톤, 메틸이소아밀케톤 및 2-옥타논이 있다. 4-ADPA 중간체의 환원 및 환원된 물질의 알킬화가 용매로서 케톤을 사용하여 같은 반응 용기에서 진행될 수 있다는 점을 주목해야 한다. 예를 들어, 미국 특허 제4,463,191호 및 Banerjee 외 다수의 J. Chem. Soc. Chem. Comm. 18, 1275-76(1988)을 참조한다.

예상당량의 상기 지정한 반응물 및 시약은 그에 상응하고, 동일한 일반적인 특징을 갖는 반응물 및 시약이며, 상기에서 NO₂와 같은 하나 이상의 여러 기는 간단한 변이체이다. 그리고, 치환체가 수소인 경우, 그 위치에서 수소와는 다른 치환체의 정확한 화학적 성질은 전체 활성 및/또는 합성과정에 악영향을 끼치지 않는한 중요하지 않다.

상기 화학반응은 보통, 본 발명의 방법에 대한 그들의 광범위한 용도의 관점에서 개시된다. 반응조건은 본 발명의 범주내에서 각 반응물 및 시약에 대해 특히 기술되어 있는 바와 같이 적용될 수 없다. 예를 들어, 특정의 적당한 염기는 다른 용매 내에 있기 때문에 한가지 용매내에 가용성이라고 할 수 없다. 반응을 일으킬 반응물 및 시약은 이미 당업자들에게 인지되어 있을 것이다. 상기 모든 경우, 예를 들어 온도, 압력 등을 적당하게 조정하고, 다른 용매 또는 다른 염기와 같은 선택적인 종래 시약을 변경시키고, 반응조건 등을 일정하게 변화시키는 것과 같은 당업자에게 공지된 종래의 변형에 의해 반응이 성공적으로 실시될 수 있거나 또는 본 상세한 설명에 기재된 다른 반응 또는 종래 반응이 본 발명의 방법에 적용될 수 있다. 모든 제조방법에서, 모든 출발물질은 공지되어 있거나 또는 공지된 출발물질로부터 이미 제조할 수 있다.

부연설명없이, 당업자는 상기 기술내용을 사용하여 본 발명을 만족스러운 정도까지 이용할 수 있다고 믿는다. 그러므로, 하기 바람직한 특정의 구체예는 주로 실례로서 이해되며, 어느 방법으로도 상기 기술을 제한할 수 없다.

달리 지시되지 않으면, 모든 시약들이 사용되었으며, 모든 수득율은 인용된 바와 같은 HPLC에 의해 측정되었다.

본 발명의 방법은 이하의 실시예를 참고로 완전히 이해될 수 있으며, 달리 지시되지 않는한 모든 온도는 섭씨 도이며, 모든 압력은 게이지 압력이고, 모든 비율은 중량%이다. 4-NDPA 및 4-NODPA는 그들의 염으로서 존재한다.

실시예

실시예 1.

300ml 파아(Parr) 오토클레이브내에 니트로벤젠 133.3gm, TMA(OH)·5H₂O 26.1gm 및 수소화 반응용 촉매(알루미늄 나운 반체상의 5% 팔라듐) 0.742gm을 공급하였다. 3시간 동안 오토클레이브에 수소를 조절하면서 주입하고, 그 동안 압력은 최대유량(70°F 및 1atm에서 10ℓ/hr) 및 73°C에서 400kPa로부터 높아진다. 그후 오토클레이브의 함유량은 2.5시간동안 87°C 및 2900kPa의 수소압력으로 증가하였다.

공지된 HPLC 기술을 사용하여, 오토클레이브내 조성물을 1시간후 처음으로 측정하고, 5.5시간후에 다시 측정하였다. 하기는 반응 구역 조성물을 요약한 것이다.

[표 1]

| 시간 | 1시간 | 5.5시간 |
|----|-----|-------|
|----|-----|-------|

| 성분 | 중량% | 중량% |
|-----------------------|--------|--------|
| 아닐린 | 0.215 | 3.665 |
| n-메틸아닐린 | 0.0 | 0.0 |
| 니트로벤젠 | 79.421 | 10.195 |
| 4-아미노디페닐아민 (4-ADPA) | 0.899 | 0.603 |
| 페나진 | 0.0 | 0.01 |
| 2-아미노디페닐아민 (2-ADPA) | 0.074 | 0.0 |
| 4-니트로소디페닐아민 (4-NODPA) | 0.118 | 0.047 |
| c-아조벤젠 | 0.0 | 0.073 |
| 디페닐히드라진 | 0.0 | 0.0 |
| 4-니트로디페닐아민 (4-NDPA) | 0.022 | 0.1 |
| 아족시벤젠 | 19.152 | 82.960 |
| 2-니트로디페닐아민 (2-NDPA) | 0.0 | 0.0 |
| t-아조벤젠 | 0.099 | 2.089 |
| 4-페닐아조디페닐아민 (4-PADPA) | 0.0 | 0.057 |

상기 표 1의 데이터는 소량의 4-ADPA를 이용하여 목적하는 생성물이 상당량 제조된다는 것을 보여준다.

실시예 2.

본 실시예는 초기에 아닐린의 추가 존재가 미치는 영향을 연구한다. TMA(OH)·5H₂O 58.0gm 및 수소화 반응용 촉매 1.05gm과 함께 아닐린 136.9gm 및 니트로벤젠 43.7gm을 초반에 공급한다는 것을 제외하고는 실시예 1에서 사용된 것과 같은 기법을 사용했다. 따라서, 반응기는 초반에 니트로벤젠에 대한 아닐린의 몰비율이 4.165인 상태에서 아닐린을 공급하였다. HPLC 기술을 사용하여, 오토클레이브내 조성물을 1.11시간, 3.6시간 및 마지막으로 5.61시간에 측정했다. 반응기 온도는 반응이 지속하는동안 내내 약 94℃로 조절하였다. 3.46시간에 이상(two phase), 즉 보다 무거운 유기상 및 보다 가벼운 수상을 형성시키기에 충분한 양의 물이 형성되었다. 나머지 반응과정을 통해, 다량의 물은 아닐린과 니트로벤젠의 결합을 위한 선구물질인 아닐리드 이온이 형성되는 것을 억제하여 4-ADPA를 형성시킨다.

[표 2a]

니트로벤젠 수소화: 실시예 2, 생성물 분포(중량%)-유기층

| 시간 | 1.11시간 | 3.46시간 | 5.61시간 |
|-----------------------|--------|--------|--------|
| 성분 | 중량% | 중량% | 중량% |
| 아닐린 | 66.64 | 57.65 | 56.999 |
| n-메틸아닐린 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 니트로벤젠 | 7.195 | 0.0 | 0.0 |
| 4-아미노디페닐아민 (4-ADPA) | 0.55 | 15.41 | 14.95 |
| 페나진 | 0.126 | 0.126 | 0.108 |
| 2-아미노디페닐아민 (2-ADPA) | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 4-니트로소디페닐아민 (4-NODPA) | 11.457 | 0.034 | 0.0322 |
| c-아조벤젠 | 2.46 | 2.44 | 1.266 |
| 디페닐히드라진 | 0.0 | 19.56 | 23.379 |
| 4-니트로디페닐아민 (4-NDPA) | 2.738 | 0.1305 | 0.0 |
| 아족시벤젠 | 2.194 | 0.0435 | 0.0 |
| 2-니트로디페닐아민 (2-NDPA) | 0.0 | 0.032 | 0.035 |
| t-아조벤젠 | 6.168 | 4.346 | 3.181 |
| 4-페닐아조디페닐아민 (4-PADPA) | 0.216 | 0.0214 | 0.0 |

[표 2b]

니트로벤젠 수소화: 실시예 2. 생성물 분포(중량%)-합성층 및 수층

| 시간 | 3.46시간 | 5.61시간 |
|----------------------|----------|---------|
| 성분 | 중량%, 합성층 | 중량%, 수층 |
| 아닐린 | 60.58 | 67.321 |
| n-메틸아닐린 | 0.0 | 0.0 |
| 니트로벤젠 | 0.044 | 0.196 |
| 4-아미노디페닐아민(4-ADPA) | 15.137 | 12.451 |
| 페나진 | 0.130 | 0.743 |
| 2-아미노디페닐아민(2-ADPA) | 0.0 | 0.0 |
| 4-니트로소디페닐아민(4-NODPA) | 0.0444 | 0.0 |
| c-아조벤젠 | 2.537 | 3.164 |
| 디페닐히드라진 | 13.798 | 7.948 |
| 4-니트로디페닐아민(4-NDPA) | 0.141 | 0.0 |
| 아족시벤젠 | 0.066 | 0.0 |
| 2-니트로디페닐아민(2-NDPA) | 0.032 | 0.044 |
| t-아조벤젠 | 6.605 | 8.134 |
| 4-페닐아조디페닐아민(4-PADPA) | 0.018 | 0.0 |

실시예 1과 대조적으로, 실시예 2는 과량의 아닐린, 즉 1 이상의 mole 아닐린/mole 니트로벤젠의 존재하에서 니트로벤젠의 수소화는 4-NODPA 및 4-NDPA의 TMA 염을 형성시킬 뿐만 아니라 니트로벤젠을 전체전환시키므로 4-ADPA 수득율 및 선택성을 향상시킨다는 것을 명확하게 입증한다. 표 2a 및 2b에 나타난 바와 같이, 니트로벤젠 전환율은 3.46시간에 거의 100%에 가까우며, 수소화 반응은 실질적으로 완료된다. 3.46 내지 5.61시간의 남은 반응시간은 아조벤젠 부산물의 디페닐히드라진으로의 환원, 및 4-페닐아조 DPA의 4-ADPA 및 아닐린으로의 환원적 불균일화를 마무리하는데 사용되었다.

실시예 3.

실시예 3에서, 니트로벤젠에 대한 아닐린의 몰비율은 실시예 2에 나타난 것보다 7.07배 또는 1.7배로 높였다. 알루미늄 상의 5% 팔라듐 촉매의 양은 실시예 2에 사용된 것과 거의 같았다. 그러나 본 실시예에서, 니트로벤젠에 대한 염기의 양은 실시예 2보다 약간 적었다. 동시에, 촉매의 단위중량당 니트로벤젠의 양은 실시예 2에 나타난 것보다 실시예 3에서 더 적었다. 다시 한번, 반응질량(reaction mass)은 최초에 단일 상에서 두개의 액체 상, 무거운 유기상 및 가벼운 수상으로 변형되었다. 6시간의 반응시간은 일정한 압력 수소화에 의해 진행되는 수소화가 끝나는 시간을 나타낸다. 표 3a 및 표 3b에 나타난 선택성 결과는 니트로벤젠이 결합반응생성물로 전환되는 비율이 비교적 낮은 것을 제외하고는 실시예 2의 표 2a 및 2b에 나타난 것과 거의 유사하다.

[표 3a]

니트로벤젠 수소화: 실시예 3. 복합물의 생성물 분포(중량%)

| 시간 | 1.45시간 | 2.79시간 | 6.0시간 |
|----------------------|--------|--------|--------|
| 성분 | 중량% | 중량% | 중량% |
| 아닐린 | 78.16 | 72.33 | 74.69 |
| n-메틸아닐린 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 니트로벤젠 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 4-아미노디페닐아민(4-ADPA) | 8.446 | 7.91 | 8.35 |
| 페나진 | 0.067 | 0.0623 | 0.06 |
| 2-아미노디페닐아민(2-ADPA) | 0.025 | 0.0 | 0.0255 |
| 4-니트로소디페닐아민(4-NODPA) | 1.246 | 0.449 | 0.528 |
| c-아조벤젠 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 디페닐히드라진 | 6.012 | 17.19 | 12.136 |
| 4-니트로디페닐아민(4-NDPA) | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

| | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|
| 아족시벤젠 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2-니트로디페닐아민(2-NDPA) | 0.0 | 0.059 | 0.036 |
| t-아조벤젠 | 5.977 | 1.996 | 4.169 |
| 4-페닐아조디페닐아민(4-PADPA) | 0.067 | 0.0 | 0.0 |

[표 3b]

니트로벤젠 수소화: 실시예 3. 반응 후반에 유기층 및 수층에 대한 생성물 분포(중량%)

| 시간 | 6.0시간 | 6.0시간 |
|----------------------|--------|--------|
| 성분 | 유기층 | 수층 |
| 아닐린 | 72.0 | 81.62 |
| n-메틸아닐린 | 0.0 | 0.0 |
| 니트로벤젠 | 0.0 | 0.0805 |
| 4-아미노디페닐아민(4-ADPA) | 8.32 | 7.441 |
| 페나진 | 0.06 | 0.0594 |
| 2-아미노디페닐아민(2-ADPA) | 0.024 | 0.0 |
| 4-니트로소디페닐아민(4-NODPA) | 0.279 | 0.691 |
| c-아조벤젠 | 0.0 | 0.0 |
| 디페닐히드라진 | 16.227 | 3.413 |
| 4-니트로디페닐아민(4-NDPA) | 0.0 | 0.0 |
| 아족시벤젠 | 0.0 | 0.0 |
| 2-니트로디페닐아민(2-NDPA) | 0.0355 | 0.0279 |
| t-아조벤젠 | 2.86 | 6.667 |
| 4-페닐아조디페닐아민(4-PADPA) | 0.0 | 0.0 |

실시예 3은 니트로벤젠의 4-NDPA 및 4-NODPA로의 전환율이 낮아짐으로써 염기의 양이 적어지고, 팔라듐 촉매의 양이 증가하며, 이로써 니트로벤젠을 디페닐히드라진으로 수소화시켜 다량의 물을 발생시킨다는 것을 입증한다. 니트로벤젠 그램당 사용된 다량의 팔라듐 촉매는 니트로벤젠의 환원을 위한 회전수가 커질수록 니트로벤젠 전환율은 실시예 2보다 실시예 3에서 더 높다는 것을 보여준다.

실시예 2에서와 같이, 아닐리드 이온 생성에 미치는 물의 억제 효과는 니트로벤젠이 결합 반응 생성물로 직접 전환되는 것을 제한한다. 니트로벤젠에 대한 아닐린의 높은 몰비율 및 니트로벤젠에 대한 팔라듐의 높은 비율은 전적으로 4-NODPA를 수득시킨다. 표 3a에 나타난 바와 같이, 1.45시간의 반응시간후 4-NDPA가 검출되지 않았다.

표 4는 실시예 1, 2 및 3을 위한 여러 반응/반응기 성분 및 생성물의 몰비율값 및 양을 비교해서 나타낸다.

[표 4]

니트로벤젠 수소화: 반응기 실시예

| 실시예 번호 | 1 | 2 | 3 |
|---|----------|----------|----------|
| gm 아닐린 | 0.0 | 136.9322 | 160.2318 |
| gm 니트로벤젠 | 133.3214 | 43.6787 | 30.1102 |
| mole 아닐린/mole 니트로벤젠 | 0.0 | 4.165 | 7.07 |
| gm TMA(OH) · 5H ₂ O | 26.1044 | 58.0247 | 39.7038 |
| mole 니트로벤젠/mole TMA(OH) | 7.453 | 1.099 | 1.11 |
| gm 5% Pd/Al ₂ O ₃ | 0.7421 | 1.0475 | 1.0480 |
| gm Pd/1000gm 니트로벤젠 | 0.278 | 1.208 | 1.76 |

상기 실시예들은 니트로벤젠의 4-ADPA로의 상당한 전환율이 과량, 즉 1 미만의 mole 니트로벤젠/mole TMA(OH)의 테트라메틸암모늄 수산화물 및 적당량의 팔라듐 촉매를 사용하여 수득될 수 있다는 것을 제시하고 있다. 상기는 아닐리드 이온 발생을 억제하지 않는한 과잉염기 및 소량의 물 발생의 조건을 만족시키는 속도로 니트로벤젠을 연속 공급하여 최상으로 실시된다.

실시에 2 및 3의 결과는 니트로벤젠의 결합반응생성물로의 전체소비속도(및 아닐리드 이온의 형성속도)는 상대량의 촉매 및 TMA(OH)에 의해 조절된다는 것을 보여준다. 상기 결과를 보면, 다량의 팔라듐 촉매는 권장되지 않는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

1단계 공정에 의해 4-아미노디페닐아민을 제조하는 방법으로서,

염기(base) 및 수소화 반응(hydrogenation)용 촉매의 존재하에 수소 압력(hydrogen pressure)하에서 니트로벤젠을 반응 구역(reaction zone)에 공급하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

반응 구역에 아닐린을 추가로 공급하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

0.1 시간 내지 10 시간 동안 반응 구역에 점차적으로 니트로벤젠을 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 수소화 반응용 촉매는 귀금속 촉매인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

삭제

청구항 7.

삭제

청구항 8.

삭제

청구항 9.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 염기는 알칼리금속; 알칼리금속 수소화물; 알칼리금속 수산화물; 알칼리금속 알콕시드; 각 치환체가 C_1-C_6 알킬, C_6-C_{20} 아릴 또는 C_7-C_{20} 아릴알킬로부터 독립적으로 선택되는 사치환된(tetrasubstituted) 암모늄 수산화물, C_1-C_6 알킬 치환된 디암모늄 수산화물, 염기와 조합된 아릴 암모늄 염 및 염기와 조합된 크라운 에테르(crown ether)로부터 선택되는 염기 공급원과 상 전이 촉매(phase transfer catalyst)의 배합물로부터 유래한 염기 물질; 아민 염기; 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 염기는 C_1-C_6 알콕시드 및 4급 암모늄 수산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 10 항에 있어서,

상기 염기는 테트라메틸암모늄 수산화물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제 11 항에 있어서,

테트라메틸암모늄 수산화물에 대한 니트로벤젠의 몰비율은 1.0 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 하나의 항에 있어서,

니트로벤젠에 대한 아닐린의 몰비율은 4 내지 1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제 1 항에 있어서,

상기 4-아미노디페닐아민은 추가로 수소화되어 알킬화 4-아미노디페닐아민을 생성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제 1 항에 있어서,

상기 4-아미노디페닐아민은 추가로 환원적 알킬화되어 알킬화 4-아미노디페닐아민을 생성하는 것을 특징으로 하는 방법.