

公告本

A4
C4

申請日期	87. 12. 24
案 號	8 7 1 2 1 6 6 3
類 別	C07C 3/12, B01J 23/44

(以上各欄由本局填註)

565548

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	製備微溶芳族胺之方法
	英 文	PROCESS FOR PREPARING SPARINGLY SOLUBLE AROMATIC AMINES
二、發明人	姓 名	伯恩德·拉馬特煦
	國 籍	德 國
	住、居所	瑞士馬里伯依司路1號
三、申請人	姓 名 (名稱)	瑞士商·席巴特製品化學股份有限公司
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士貝斯爾·克里貝克街141號
	代 表 人 姓 名	(1)尼可利·柯克 (2)漢斯-彼得·威特林

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

瑞士國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☒有 ☐無主張優先權

1998,1,13

49/98

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明係關於一種用以製備微溶芳族胺的改良方法，其係藉由在氫、一種具有一不低於0.5毫米之顆粒尺寸之觸媒及一溶劑的存在下，對應芳族硝基化合物之催化性氫化作用。

DE-A 25 19 838號案述及一種用於硝基化合物之催化性氫化作用的方法，俾以通過一固定床觸媒之底流型式來生成對應之胺基化合物，其中該觸媒具有一位在0.5至3毫米之範圍內的顆粒直徑。在該案實例與敘述內容中，起始材料及產物係完全可溶於反應混合物中。因此，由該觸媒中分離出該等物質不存有任何問題。此一方法的缺點在於：在一方面，具有一大於3毫米之顆粒直徑的觸媒會特別導致一個不令人滿意的轉化，另一方面，該方法僅能用以製備可溶於該反應混合物的胺基化合物。在該案之敘述內容或實例中均指出該反應混合物亦可為一懸浮液。此一事實可為R. L. Augustine, "Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist," Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong 1996, P.68之教示所支持，據此，對於硝基化合物氫化成為胺基化合物而言，產物存在於溶液中乃是必須的，俾以避免該胺基化合物沈澱在觸媒上，而使該觸媒失活化。

WO 96/36597係請求一種用於芳族硝基化合物在溶液或熔融物中之催化性氫化作用的方法，特別是在一鈦化合物之存在下。此一方法之缺點在於，該反應需在溶液或熔融物中進行。當一染劑亦存在於懸浮液中時，雖然該觸媒存在於懸浮液內，但此將無可避免地在操作期間造成分離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (2)

的問題。在WO 96/36597中，整個流程係針對可溶性之產物與起始材料，而此與"Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist," Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong 1996, P.68之教示相符合。

DE-A 24 60 687號案敘述一種用於1-硝基蒽醌在一水性媒質中之催化性氫化作用的方法。該反應產物與觸媒係不可溶於反應混合物中，而可藉由過濾被分離出。因此，該反應產物必須在其他步驟中藉由一有機溶劑(例如二甲基甲醯胺，DMF)，而由觸媒中分離出，且隨後必須移除溶劑。任擇地，該操作係利用濃硫酸來實施，且反應產物係在分離出觸媒之後被沈澱。二種操作方法對商業應用而言均極費事且昂貴，亦涉及污染產物的危險，因為導入額外的材料(溶劑及硫酸)。此外，由職工之健康與安全的角度觀之，應用DMF或濃硫酸是有問題的。

DE-A 22 00 071中述及另一種方法，其中反應產物(即1-胺基anthraquinone)可溶於反應混合物中。在此方法中，不溶性觸媒被分離移去，接著令反應混合物接受一氧化處理，隨後藉由添加另一溶劑而沈澱出反應產物。此方法之一缺點在於，應用諸如DMF、二甲基乙醯胺、N-甲醯基吡啶或N-甲基吡咯酮(NMP)之溶劑。由職工之健康與安全的角度觀之，以及基於再加工之緣故，此等溶劑是有問題的。

DE-A 24 56 308號案述及一種用以製備一不溶於反應混合物中之胺基化合物的方法，其係藉由利用該胺基化合物不溶於其中但待氫化之硝基化合物可溶於其中的一溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

記

五、發明說明 (3)

劑。該反應會形成兩個液相(溶劑以及胺基化合物與水)，且藉由一分離器彼此分離。因此，反應產物係呈溶解形式(即非為一懸浮液)，且該方法僅能供用於反應產物係呈另一液相形式被獲得時。

在JP 51/110528號案所述之方法中，一種諸如懸浮於一有機相內之Pt/C、Pd/C或Rh/C觸媒係供用於在氫與一含硫酸水相之存在下還原硝基苯。所生成之胺基苯係溶解於含硫酸之水相中，因而能由含觸媒之有機相中分離出。然而，此一方法無法用於含微溶胺基化合物之懸浮液，因為該產物總是含有一些觸媒。

J. Org. Chem. (1964) 3154中述及3-胺基鄰苯二甲醯亞胺之製備，其中該產物必須藉著沸水而由粉狀Pd/C觸媒中萃取出，此外，其獲得之產率僅為57%。

藉由利用氫以外之還原劑的還原作用，3-與4-胺基鄰苯二甲醯亞胺亦可分別由3-與4-硝基鄰苯二甲醯亞胺製備出。因此，DD-A 239 791號案述及利用亞硫酸氫鈉來還原3-與4-硝基鄰苯二甲醯亞胺。在類似的DD-A 239 790號案中，反應係利用亞硫酸氫鈉來進行，並利用諸如氯化亞錫(II)來實施進一步的還原。再者，美國專利案第3 397 187號述及藉由 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 來還原4-硝基鄰苯二甲醯亞胺。此等方法太過昂貴(利用錫、氯化亞錫)及/或在生態上有疑慮而終究不經濟(利用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 與 NaHSO_3)。

因此，本發明之一目的係在於，提供一種用以製備微溶芳族胺的方法，其不具有前述之缺點。特別是，本方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

計

五、發明說明(4)

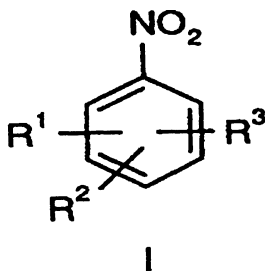
法較易實施，特別是在關於起始之步驟。在同步高濃度之起始材料及產物之下，本方法亦應獲致高產率。又，所使用之溶劑應易於操作、在丟棄或起始上不存有困難，並使得更容易地且更高產率地獲致雜氮化合物成為可能。

因此，已發現一種用以製備微溶芳族胺的改良方法，其係藉由在氫、一溶劑及一種具有一不低於0.5毫米之顆粒尺寸之觸媒的存在下，催化性氫化對應之芳族硝基化合物，其中在氫化作用之反應條件下，被選出之芳族硝基化合物的對應胺在該溶劑中係可溶至一為不超過50重量%之程度。

本發明亦提供一種用以製備雜氮化合物的方法，且亦提供用以製備雜氮化合物之微溶胺的應用。

本發明之方法可被批次地或持續地實施。又，反應可以通過一固定床觸媒之底流(downflow)型式實施；抑或可在一反應器內實施，其中觸媒係位在一旋轉籃中(旋轉籃式反應器)或藉由螺槳來驅動懸浮液通過該籃(固定籃式反應器)。

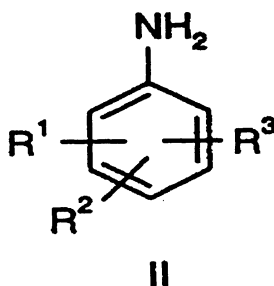
較佳地，所使用之芳族硝基化合物為一個下列通式 I 之硝基化合物：



其中 R^1 、 R^2 及 R^3 個別為氫、諸如氟、氯、溴或碘之鹵

五、發明說明 (5)

素且特別是氯或溴、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基胺基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷巯基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧羰基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷胺羰基、羥基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NH-C(O)-NH}_2$ 、 $-\text{NH-C(O)-C}_1\text{-C}_4$ 烷基且較佳為 $-\text{NH-C(O)-CH}_3$ 、 $\text{C}_5\text{-C}_6$ 環烷基，或是一個5-或6-員雜環基，且若 R^1 及 R^2 彼此相對為鄰位，則亦可與其等所連接之碳原子共同形成一個5-或6-員碳環或雜環，諸如一由苯、吡咯啉、吡咯酮、咪唑啉、2-咪唑啉酮、嘧啉、吡啉酮、嘧啉二酮或馬來醯胺所衍生出之環，依據本發明，其中在氫化作用之反應條件下，所使用之硝基化合物 I 的對應胺 II 在所使用之溶劑中具有一不超過50重量%之溶解度。



$\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基為諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、仲丁基、異丁基、特丁基、正戊基、特戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基或十八烷基，較佳為諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、仲丁基、異丁基、特丁基、正戊基、特戊基、己基、庚基、辛基或2-乙基己基之 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基，且特佳為諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、仲丁基、異丁基或特丁基之 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

包括 C_1 - C_{18} 烷氧羰基之 C_1 - C_{18} 烷氧基通常為諸如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、丁氧基、己氧基、癸氧基、十二烷氧基、十六烷氧基或十八烷氧基，且較佳為諸如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、丁氧基、己氧基之 C_1 - C_6 烷氧基。

C_1 - C_{18} 烷酰基為諸如甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、己酰基、辛酰基、癸酰基、十六烷酰基或十八烷酰基，且較佳為諸如甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基或己酰基之 C_1 - C_6 烷酰基。

包括 C_1 - C_{18} 烷胺羰基之 C_1 - C_{18} 烷胺基為諸如甲胺基、乙胺基、丙胺基、己胺基、癸胺基、十六烷胺基或十八烷胺基，且較佳為諸如甲胺基、乙胺基、正丙胺基或己胺基之 C_1 - C_6 烷胺基。

C_5 - C_6 環烷基為諸如環戊基或環己基，特別是環己基。

C_2 - C_{18} 烯基為諸如乙烯基、正丙烯基、異丙烯基、正丁烯基、仲丁烯基、異丁烯基、正戊基、己烯基、庚烯基、辛烯基、2-乙基己烯基、壬烯基、癸烯基、十二烯基、十四烯基、十六烯基或十八烯基，較佳為諸如乙烯基、正丙烯基、異丙烯基、正丁烯基、仲丁烯基、異丁烯基、正戊基、己烯基、庚烯基、辛烯基或2-乙基己烯基之 C_2 - C_8 烯基，且特佳為諸如乙烯基、正丙烯基、異丙烯基、正丁烯基、仲丁烯基或異丁烯基之 C_2 - C_4 烯基。

5-或6-員雜環基可包括諸如咪唑基、吡唑基、噻唑基、哌唑基、噁唑基、嗎啉基、哌啶基、吡咯啶基、嘧啶基、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (7)

吡嗪基、三嗪基、呋喃基、吡咯基、苯硫基、噻啉基、異噻啉基、香豆素基或吡喃基；此一系列舉係意欲包括苯並噁唑、苯並噻唑基、與苯並咪唑基等縮合雜環。

R^1 與 R^2 亦可經擇定以使得，若其等彼此相對為鄰位，則可與其等所連接之碳原子共同形成一個5-或6-員碳環或雜環，諸如一由苯、吡咯啉、吡咯酮、咪唑啉、2-咪唑啉酮、馬來醯胺、嘧啉、吡啉酮或嘧啉二酮所衍生出之環。因此，所使用之硝基化合物 I 亦可特別地為一未經取代(R^3 =氫)或經取代之化合物，諸如鄰苯二甲醯亞胺基、苯並咪唑基、二氫噻唑啉、諾酮基、苯並噁唑啉基、噻唑啉基、茶、蔥醌、苯並蔥酮或蔥紫衍生物，抑或一對應硝酸化分子。若此化合物係經取代，則 R^3 較佳為氫、鹵素(特別是氯或溴)、諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、仲丁基、異丁基、特丁基、正戊基、特戊基、己基之 C_1 - C_6 烷基，抑或 $-NO_2$ 、 $-OH$ 或 $-SO_3H$ 。

該等對應硝基化合物係為習知，或可藉由諸如於Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Volume 10/1 (1971), p.463 ff及Volume E16 (1992), p.255 ff中所詳述之習用方法來製備。

若所選定之芳族硝基化合物是一種微溶性化合物，則在整個反應期間通常存在一懸浮液。否則，一懸浮液僅在足量之芳族胺被生成後才形成，而使得該反應混合物於其後之至少大部分時間係呈一懸浮液。

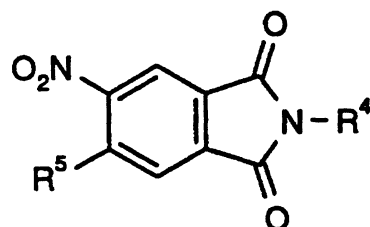
在本發明之一特佳實施例中，所使用之芳族硝基化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

合物為一如下式 III 之鄰苯二甲醯亞胺：



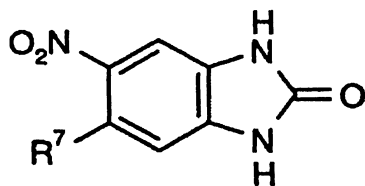
III

其中 R^4 可為氫或 C_1 - C_4 烷基，且較佳為氫、甲基、乙基、正丙基、異丙基或正丁基， R^5 可為 R^4 ，且較佳為氫或鹵素（特別是氯或溴），抑或 $-NO_2$ 。

特佳者為 4-硝基鄰苯二甲醯亞胺及 3-硝基鄰苯二甲醯亞胺，以及二硝基苯脲。

硝基化合物 III 已被知悉於諸如 Organic Synthesis, Coll. Vol. 2, p.459 (1943) 中，或可藉由一與其中所述方法相類似之方法而由對應之鄰苯二甲醯亞胺獲得。該等對應鄰苯二甲醯亞胺係為習知，或可藉由與習用方法相類似之方法來製備（參見諸如 Houben-Weyl, Vol. E5, PP. 1118-1125 (1985)）。

在本發明之另一特佳實施例中，所使用之芳族硝基化合物為一如下式 IV 之化合物：



IV

其中 R^7 為 R^5 及 $-NHR^6$ ， R^6 為氫或乙醯基，且 R^7 係較佳為氫、

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(9)

氯、甲基、硝基或 -NHC(O)CH_3 。

硝基化合物 IV 已被知悉於諸如 Monatshefte f. Chem., 107 (1976) 1307-1310 中，或可藉由與其中所述方法相類似之方法來製備。

硝基化合物對溶劑之重量比例通常被選定於 1:5 至 1:100 之範圍內。

依據硝基化合物或欲氫化之硝基數目來選定過量之氫是有利的，較佳為每莫耳硝基化合物或每莫耳欲氫化之硝基數目中至少 3 莫耳之氫。

反應時間係自然地取決於諸如反應溫度、反應壓力、起始材料及觸媒之反應性等各種因素。已發現，較佳為令反應進行至不再觀察到氫之吸收或氫之消耗為止。在此處所提及之反應參數中，反應時間係位於諸如 1 至 60 小時之範圍內。

依慣例，反應溫度被選定成為位於 0 至 200°C 之範圍內，且較佳為 10 至 100°C。

反應壓力通常被選定成為位在 $0.5 \cdot 10^5$ 至 10^7 Pa 之範圍內，該反應係較佳為在常壓下或在常壓至 $0.5 \cdot 10^6$ Pa 之範圍內進行。

在反應條件下為微溶的芳族胺係指在反應條件下於所使用之溶劑中具有一為不超過 50 重量%之溶解度的式 II 芳族胺，較佳為不超過 20 重量%，特佳為不超過 10 重量%，且最佳為不超過 2 重量%。

就習知胺類而言，其對應之溶解度可依慣例而由標

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

準參考性研究中取得。在新胺類或未知溶解度之習知胺類的情形下，對應溶解度可實質上依據選定之溶劑、濃度與溫度而藉由簡單的預備實驗來快速地測定。因此，可合理地預期與溶解度相關的前述條件能被測定。

可微溶於甲醇及水中的特佳芳族胺之例子為：4-胺基鄰苯二甲醯亞胺與3-胺基鄰苯二甲醯亞胺(被描述於諸如 Beilstein, Supplement V, Vol. 22/13, p.268)、4-胺基-N-甲基鄰苯二甲醯亞胺、4-胺基-N-乙基鄰苯二甲醯亞胺、4-胺基-N-異丙基鄰苯二甲醯亞胺、諸如二胺基苯脲之二胺基芳族脲(被描述於諸如 DE-A 2 855 883)。例如，4-胺基鄰苯二甲醯亞胺在水或甲醇中的最高溶解度為0.03重量%：

在水中，0.02重量%之4-胺基鄰苯二甲醯亞胺溶於25°C下，0.08重量%溶於65°C，而在甲醇中，0.26重量%溶於25°C下(各例均被測量於常壓下；依據HPLC，4-胺基鄰苯二甲醯亞胺之純度為至少99.5%)。

所使用之觸媒可為被載觸媒或非被載觸媒，較佳為被載觸媒。

依慣例，適用之擔體材料為所有慣用擔體材料，諸如碳、氧化鋁、碳酸鈣、二氧化鋯、 Nb_2O_5 、 ZnO 、矽土(SiO_2)、 BaSO_4 、矽酸鋁、尖晶石或二氧化鈦(呈金紅石及/或銳鈦礦之形式)，較佳為碳、氧化鋁、 TiO_2 、 SiO_2 或二氧化鋯。

尖晶石具有組成 AxByO_4 ，於此處，A與B為兩種不同之族 I 至 IV 抑或過渡性族 I 至 VIII 的金屬或半金屬，x與y為

五、發明說明（11）

取決於A、B與O之混合比例及氧化數的自然數。

在本發明之一較佳實施例中，其係應用被載觸媒，該觸媒之一向度係位在0.5至1.0 mm之範圍內，較佳為1至6 mm，且特佳為3.1至6 mm。此一向度可為諸如長度或直徑，且個別之觸媒顆粒亦可具有開口。依據現今的觀察，形狀本身，諸如是否為球體、圓柱體、環狀、星形、擠出體、粒狀、片狀或完全不規則，均不影響本發明之成功。

當然，所使用之活性金屬或化合物可為適供用以將硝基化合物氫化成胺基化合物的慣用金屬或化合物。較佳者為個別之貴金屬觸媒或此等與其他貴金屬觸媒及/或鹼金屬觸媒所構成之混合觸媒。特佳者為鎳、鈮、鉑、鈦、銻、鉍或銅。亦可能應用諸如合金之金屬組合，例如Pd-Pt、Rh-Cu、Pt-Re。

在本發明之一特佳實施例中，其係應用被載觸媒，其中鎳、鈮或鉑被施加在碳、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 或 ZrO_2 擔體上。最佳者為一種Pd/ Al_2O_3 觸媒。

一般而言，被載擔體之金屬含量係依被載擔體計而被選定為位在0.1至20重量%之範圍內，且較佳為0.1至5重量%。

若有需要，所使用之觸媒可包含添加諸如鉀、鈉、鉛、銅、銻或釩等金屬或其化合物以作為摻料。在本發明之一特佳實施例中，所使用之添加劑為 NH_4VO_3 、 $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 或 $\text{NH}_4\text{VO}_3/\text{C}$ ，此等係習知於諸如WO 96/36597。

五、發明說明 (12)

據此，在本發明之方法的一較佳實施例中，所使用之觸媒包含至少一種金屬或金屬化合物作為該觸媒的活性組份，該金屬或金屬化合物包含由鉑、鈀、鎳、銻、釷及銅元素，且若有需要時以鈳作為摻料。

該等觸媒係為習知且商業上可得者(諸如得自於Degussa)，俾使與其等之製備相關的資訊乃屬多餘。至於適用觸媒之製備，可參見諸如DE-A 25 19 838或WO 96/36597。

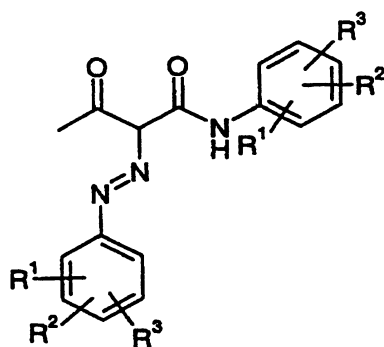
一般而言，每克硝基化合物中使用0.01至10毫克之活性觸媒金屬或金屬化合物。

依據本發明，氫化係在一溶劑中進行。適當之溶劑係較佳為水；C₁-C₅烷醇，諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、正戊醇，較佳為甲醇；經取代或未經取代之具有5至16個碳原子的脂族烴，諸如正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、正十一烷、正十二烷、正十三烷、正十四烷、正十五烷、正十六烷；抑或經取代或未經取代之具有6至14個碳原子的芳族烴，諸如苯、甲苯、二甲苯；以及此等之醚、酯，或此等之混合物。

溶劑對硝基化合物之重量比通常被選定成為位在1000:1至1:1之範圍內。

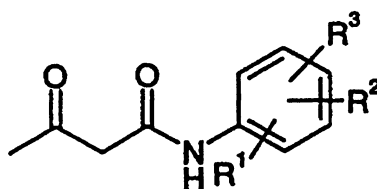
本發明之另一較佳實施例為一種用以製備具有式V之一雜氮化合物的方法

五、發明說明 (13)



V

其係以一本身為習知之方式，藉由將一胺基化合物予以重氮化，隨後令該重氮化物與一具有一個CH-活性鍵結之化合物相偶合，其中所使用之胺基化合物為一依據本發明所製備出之微溶胺Ⅱ，較佳為由鄰苯二甲醯亞胺衍生物Ⅲ所製備出者，其中R⁵為氫，且該具有CH-活性鍵結之化合物為一個具有式Ⅵ之乙醯代乙醯替芳胺



VI

雜氮化合物 V 係習知於諸如 EP-A 64 952、EP-A 150 711 及 Hunger/Herbst, Industrielle Organische Pigmente, 第2版，特別是第2.3與2.8章。特為所欲者為R¹位於對位且為一乙醯胺基團以及R²與R³為氫的雜氮化合物。

乙醯代乙醯替芳胺 VI 係習知於EP-A 150 711。特佳之乙醯代乙醯替芳胺 VI 為其中R¹位於-NHC(O)CH₃之對位且R²與R³為氫者。

該重氮化作用以及後續之偶合作用通常係藉由本身

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

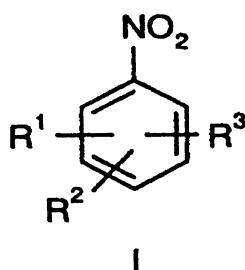
裝

訂

五、發明說明 (14)

為習知之方法來進行，諸如在EP-A 150 711中所述者。

本發明之另一較佳實施例為一種用以製備雜氮化合物 V 之方法，其包含(a)在一溶劑中及在一觸媒與氮之存在下，將一具有通式 I 之硝基化合物予以氮化，其中硝基化合物 I 之量係依據所使用之溶劑為準而被選定成為：在反應條件下，不超過50重量%之所生成微溶胺 II 被溶解在該溶劑中，以及(b)以一本身為習知之方式且較佳為直接在得自於步驟(a)的懸浮液中，將所得之微溶胺 II 予以重氮化，並隨後令之與乙醯代乙醯替芳胺 VI 相偶合。



較佳地，該重氮化作用係藉由以諸如位於酸媒質中之亞硝酸鈉來處理該微溶芳胺化合物 II，而以一本身為習知之方式來進行。此種重氮化作用被敘述於諸如EP-A 64 952之實例1中。

再者，EP-A 64 952廣泛地敘述一重氮化物與一乙醯代乙醯替苯胺(即一具有一個CH-活性鍵結之化合物)之反應。尤其是，實例2特別述及經重氮化之4-氨基鄰苯二甲醯亞胺與4-乙醯代乙醯替苯胺的偶合，因此，前述方法之步驟(b)被概括性地敘述於習知技藝中，而此方面的進一步資料則屬多餘。

本發明之另一特佳實施例為雜氮化合物 V 之製備，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

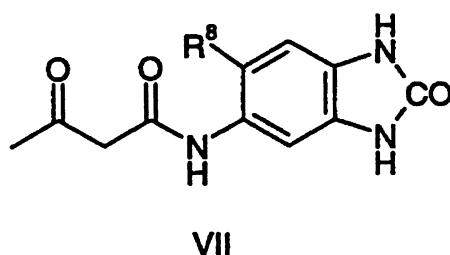
裝

訂

五、發明說明 (15)

其中(a)在一溶劑中及在一觸媒與氫之存在下，將一個式 I 硝基化合物予以氫化，其中 R^1 、 R^2 與 R^3 係個別地為氫、氯、甲基、三氯甲基、羧基或硝基，硝基化合物之量係依據所使用之溶劑為準而被選定成為：在反應條件下，不超過50重量%之所生成微溶胺 II 被溶解在該溶劑中，以及

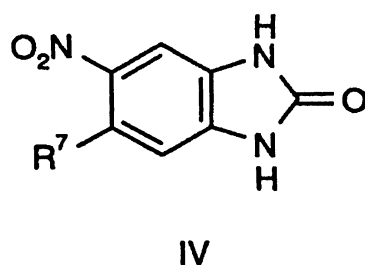
(b)以一本身為習知之方式且較佳為直接在得自於步驟(a)的懸浮液中，將所得之微溶胺 II 予以重氫化，並隨後令之與5-乙醯代乙醯基胺基苯並咪唑酮 VII 相偶合，



其中 R^8 為氫、較佳為氯之鹵基或較佳為甲基之 C_1 - C_4 烷基。

5-乙醯代乙醯基胺基苯並咪唑酮 VII 係為習知(參見諸如 Hunger/Herbst, Industrielle Organische Pigmente, 第2版, 1995, p.356), 且可由諸如胺 IX 來製備。

本發明之另一特佳實施例係關於雜氮化合物 V 之製備，其中(a)在一溶劑中及在一觸媒與氫之存在下，將一個式 IV 硝基化合物予以氫化，



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

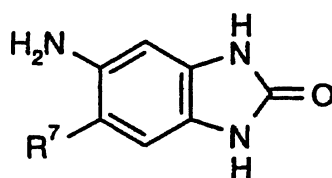
裝

訂

五、發明說明 (16)

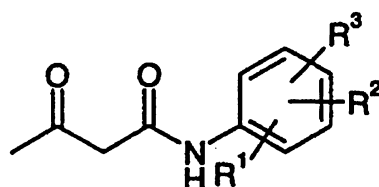
其中 R^7 係較佳為氫、氯、甲基、硝基或 $-NHC(O)CH_3$ ，硝基化合物之量係依據所使用之溶劑為準而被選定成為：在反應條件下，不超過 50 重量 % 之所生成微溶胺 IX 被溶解在該溶劑中，以及

(b) 以一本身為習知之方式且較佳為直接在得自於步驟 (a) 的懸浮液中，將所得之微溶胺 IX 予以重氮化，



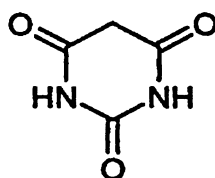
IX

並隨後令之與乙醯代乙醯替芳胺 VI 相偶合，



VI

或與巴比妥酸相偶合



本發明之另一特佳實施例係關於雜氮化合物 V 之製備，其中 (a) 在一溶劑中及在一觸媒與氫之存在下，將一

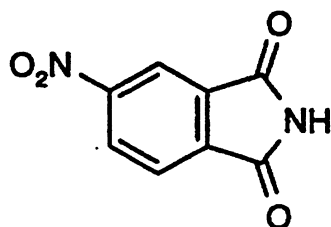
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

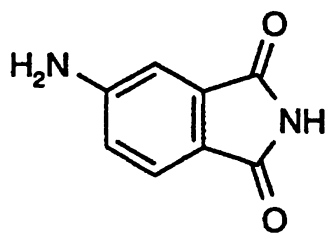
五、發明說明 (17)

個式 III 硝基化合物予以氫化，

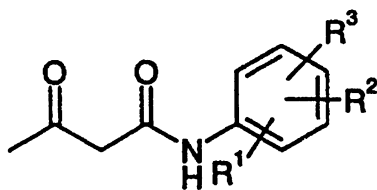


其中 R^4 與 R^5 為氫，硝基化合物之量係依據所使用之溶劑為準而被選定成為：在反應條件下，不超過 50 重量%之所生成微溶胺 VIII 被溶解在該溶劑中，在微溶胺 VIII 中， R^4 與 R^5 為氫，以及

(b) 以一本身為習知之方式且較佳為直接在得自於步驟 (a) 的懸浮液中，將所得之微溶胺 VIII 予以重氫化，其中 R^4 與 R^5 為氫，



並隨後令之與乙醯代乙醯替芳胺 VI 相偶合。



VI

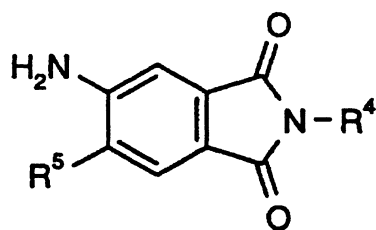
依據本發明所製成的化合物 II，特別是式 VIII 之胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

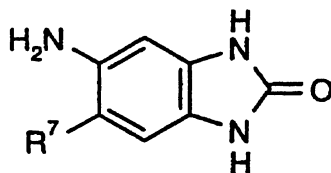
訂

五、發明說明 (18)



VIII

式 VIII 化合物係藉由本發明之方法而得自於鄰苯二甲醯亞胺衍生物 III 及式 IX 之胺



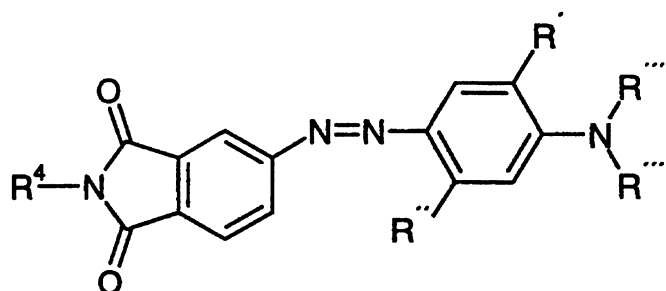
IX

式 IX 化合物係藉由本發明之方法而得自於化合物 IV，此等化合物對於雜氮化合物之製備是重要的中間產物，特別是對於單雜氮化合物，較佳為單雜氮黃及單雜氮橙染料，以及苯並咪唑酮染料。

因此，本發明之另一實施例為依據本發明所製成之化合物 II 的應用，特別是胺 VIII 與 IX，俾供用於製備雜氮化合物，特別是單雜氮化合物及苯並咪唑酮染料。

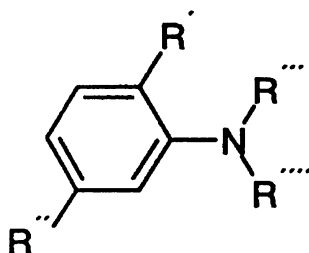
由式 VIII 之胺，可獲得諸如鄰苯二甲醯亞胺基雜氮染劑，特別是具有式 X 之分散性雜氮染劑，

五、發明說明 (19)

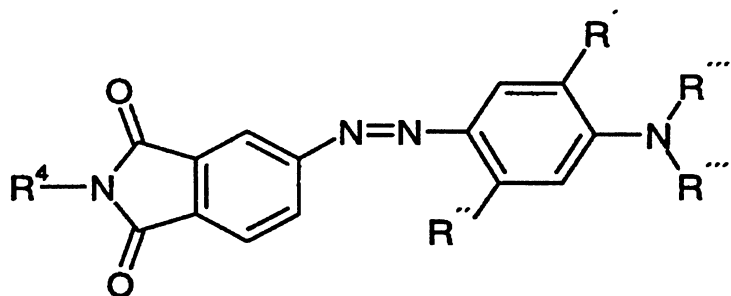


X

其係藉由 EP-A 667 376 中所述之方法，並藉由將胺 VIII 予以重氮化，且隨後令之與偶合組份相偶合。



因此，本發明之另一實施例係關於一種用以製備式 X 之鄰苯二甲醯亞胺基雜氮染劑的改良方法，



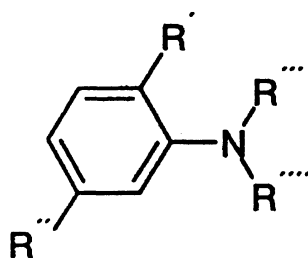
其中 R' 為氫、鹵基、C₁-C₄ 烷基；未被取代或被鹵基、氰基、苯基、-Y-C₁-C₈ 烷基或 -Y-苯基所取代之 C₁-C₈ 烷氧基；R'' 為氫、C₁-C₂ 烷基、鹵基、-NH-COR^v 或 -O-SO₂R^{vi}；R''' 為未被取代或被羥基、氰基、乙烯基、苯基、鹵基、-X-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

苯基或 $-X-C_1-C_8$ 烷基所取代之 C_1-C_8 烷基，於此處， $-X-C_1-C_8$ 烷基可被鹵基或氬基所取代，且 $-X$ -苯基可被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或鹵基所取代； R''' 為氬或可獨立於 R''' 而具有 R''' 之意義，於此處， R''' 及 R'''' 亦可與連接之氮原子共同成為一雜環基團； R^v 為未被取代或被鹵基、苯基、氬基或 C_1-C_4 烷氧基所取代之 C_1-C_4 烷基； R^{vi} 為未被取代或被鹵基、氬基或苯基所取代之 C_1-C_4 烷基，於此處，苯基係未被取代或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或鹵基所取代； Y 為一具有式 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-SO_2-$ 之連接基團，且 X 為一具有式 $-O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-C(O)O-$ 或 $-O-C(O)NH-$ 之連接基團，該方法包含利用一本身為習知之方式，較佳為利用 EP-A 667 376 中所述之方法，藉由將胺 VIII 予以重氮化，並隨後令之與一偶合劑相偶合，而使一偶合劑與一經重氮化之胺相偶合。



例如，苯並咪唑酮染料亦可由式 IX 化合物來製備。依所選擇之偶合組份而定，可得「黃色染料」或「紅色染料」。例如，具有 $R^7=H$ 之化合物 IX 與雙烯酮或乙酸乙酯會形成偶合組份 5-乙醯代乙醯基胺基苯並咪唑酮 VII，當該偶合組份與依據本發明所製出之一重氮化胺基化合物 II 相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

偶合時，會獲致通常為黃色或橙色之苯並咪唑酮染料。同樣具有 $R^7=H$ 之化合物 IX 與 2-羥基-3-萘甲酸/ PCl_3 或 2-羥基-3-萘甲醯氯會形成紅色系的一個重要偶合組份，即 5-(2'-羥基-3'-萘甲醯基)胺基苯並咪唑酮，當該偶合組份與依據本發明所製出之一重氮化胺基化合物 II 相偶合時，通常會獲致紅色或棕色之苯並咪唑酮染料 (Herbst/Hunger, Industrielle Organische Pigmente, 第2版, 1995, 第2.8章, 特別是第355至358頁)。

諸如單雜氮化合物之雜氮化合物的一般性製備方式，特別是單雜氮黃色及橙色染料及重氮化物等，以及依據本發明所製出之雜氮化合物的性質與可能應用係廣泛性地述於 Hunger/ Herbst 所著前述書籍中諸如第2.3章及第2.8.2至2.8.4章。

本發明之方法具有下列優點，即微溶芳族胺可在一經濟上可利用之方法中被製備出，而呈一幾近定量之產率。不需要複雜之步驟以及使用對於職工之健康與安全有疑慮的溶劑。這使得雜氮化合物更易於獲得，特別是單雜氮化合物及苯並咪唑酮染料。

實例

實例 1：將 0.002 克之鈳酸銨以及 4 克含有 0.5 重量 % 金屬鈳並具有一為 3.2 毫米之顆粒尺寸的氧化鋁顆粒 (得自於 Acros Organics) 加入一由 250 毫升甲醇與 9.6 克 4-硝基鄰苯二甲醯亞胺所組成之懸浮液中。以氮氣置換空氣後，在常壓下以氫來置換氮氣，並在室溫下攪拌該懸浮液歷時 43 小

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (22)

時。在此期間，依該鄰苯二甲醯亞胺計為97.6%理論量之氫被吸收。隨後，令所得之懸浮液篩經一個具有一為1毫米之網孔寬度的篩網。以甲醇洗滌留在篩網上之物質，隨後藉著一旋轉式蒸發器由總合甲醇相移除該甲醇。在減壓(125毫巴)及60℃下進行乾燥而獲致8.1克(100%)之4-胺基鄰苯二甲醯亞胺。

實例2：將0.002克之鈳酸鉍以及4克含有0.5重量%金屬鈳並具有一為3.2毫米之顆粒尺寸的氧化鋁顆粒(如實例1)加入一由250毫升水與9.6克4-硝基鄰苯二甲醯亞胺所組成之懸浮液中。以氫氣置換空氣後，在常壓下以氫來置換氮氣，並在室溫下攪拌該懸浮液歷時20小時。在此期間，依該鄰苯二甲醯亞胺計為100.6%理論量之氫被吸收。隨後，令所得之懸浮液篩經一個具有一為1毫米之網孔寬度的篩網。以水洗滌留在篩網上之殘餘物，隨後令總合水相濾經一張濾紙。在減壓(125毫巴)及80℃下進行乾燥而獲致8.0克(99%)之4-胺基鄰苯二甲醯亞胺。

實例3：將0.01克之鈳酸鉍以及20克含有0.5重量%金屬鈳並具有一為3.2毫米之顆粒尺寸的氧化鋁顆粒(如實例1)加入一由250毫升水與9.6克4-硝基鄰苯二甲醯亞胺所組成之懸浮液中。以氫氣置換空氣後，在常壓下以氫來置換氮氣，並在室溫下攪拌該懸浮液歷時20小時。在此期間，依該鄰苯二甲醯亞胺計為101.2%理論量之氫被吸收。隨後，令所得之懸浮液篩經一個具有一為1毫米之網孔寬度的篩網。以100毫升水來洗滌留在篩網上之殘餘物。將61毫升

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (23)

之氫氣酸(37%)饋入所得之含有4-胺基鄰苯二甲醯亞胺的黃色懸浮液中，並在室溫下攪拌至隔日。將所得之灰黃色懸浮液冷卻至5°C，並饋入46.2毫升之4N亞硝酸鈉水溶液。30分鐘後，令該混合物濾經一抽氣濾器，並以50毫升之水來洗滌殘餘物。

在室溫下，將前所獲得之重氮鹽溶液的三分之一逐滴加入一由14.5克4-乙醯胺基乙醯代乙醯替苯胺、140毫升水與7.6克之30重量%氫氧化鈉溶液所構成的混合物中，並藉由添加氫氧化鈉溶液將pH值維持恆定。所獲得之染料係呈黃色懸浮液。在室溫下，將該混合物再攪拌3小時。最後，令該細緻之染料懸浮液濾經一抽氣濾器。以1500毫升之水來洗滌殘餘物，並在125毫巴之壓力及60°C下進行乾燥。此獲致23.7克(94%)之一種黃色染料。

實例4：將0.005克之釩酸鉍以及2.5克含有1重量%金屬鈹並具有一為3毫米之顆粒尺寸的二氧化鈦擠出物(得自於Johnson Matthey)加入一由250毫升水與10.3克4-硝基-N-甲基鄰苯二甲醯亞胺所組成之懸浮液中。以氫氣置換空氣後，在常壓下以氫來置換氮氣，並在63°C下攪拌該懸浮液歷時75小時。在此期間，依該4-硝基-N-甲基鄰苯二甲醯亞胺計為104%理論量之氫被吸收。隨後，令所得之懸浮液篩經一個具有一為1毫米之網孔寬度的篩網。以50毫升之水來洗滌留在篩網上之物質，隨後令總合水相濾經一張濾紙，並以50毫升水洗滌之。在減壓(125毫巴)及80°C下進行乾燥而獲致8.3克(94%)之4-胺基-N-甲基鄰苯二甲醯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (24)

亞胺。藉由高壓液相層析法所測得之純度為98%。

實例 5：將 0.001 克之鈳酸銨以及 0.5 克含有 1 重量 % 金屬鈳並具有一為 3 毫米之顆粒尺寸的二氧化鈦擠出物(得自於 Johnson Matthey)加入一由 50 毫升水與 2.2 克 4-硝基-N-乙基鄰苯二甲醯亞胺所組成之懸浮液中。以氫氣置換空氣後，在常壓下以氫來置換氮氣，並在 65°C 下攪拌該懸浮液歷時 42 小時。在此期間，依該 4-硝基-N-乙基鄰苯二甲醯亞胺計為 95% 理論量之氫被吸收。隨後，令所得之懸浮液篩經一個具有一為 1 毫米之網孔寬度的篩網。以 50 毫升之水來洗滌留在篩網上之物質，隨後令總合水相濾經一張濾紙，並以 250 毫升水洗滌之。在減壓(125 毫巴)及 80°C 下進行乾燥而獲致 1.6 克(84%)之 4-胺基-N-乙基鄰苯二甲醯亞胺。

實例 6：將 0.001 克之鈳酸銨以及 0.5 克含有 1 重量 % 金屬鈳並具有一為 3 毫米之顆粒尺寸的二氧化鈦擠出物(得自於 Johnson Matthey)加入一由 50 毫升水與 2.5 克 4-硝基-N-丁基鄰苯二甲醯亞胺所組成之懸浮液中。以氫氣置換空氣後，在常壓下以氫來置換氮氣，並在 65°C 下攪拌該懸浮液歷時 68 小時。在此期間，依該 4-硝基-N-丁基鄰苯二甲醯亞胺計為 97% 理論量之氫被吸收。隨後，令所得之懸浮液篩經一個具有一為 1 毫米之網孔寬度的篩網。以 50 毫升之水來洗滌留在篩網上之物質，隨後令總合水相濾經一張濾紙，並以 250 毫升水洗滌之。在減壓(125 毫巴)及 80°C 下進行乾燥而獲致 1.7 克(80%)之 4-胺基-N-丁基鄰苯二甲醯亞胺。

實例 7：將 0.001 克之鈳酸銨以及 0.5 克含有 1 重量 % 金屬鈳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

並具有一為3毫米之顆粒尺寸的二氧化鈦擠出物(得自於Johnson Matthey)加入一由50毫升水與2.3克4-硝基-N-異丙基鄰苯二甲醯亞胺所組成之懸浮液中。以氮氣置換空氣後，在常壓下以氫來置換氮氣，並在65°C下攪拌該懸浮液歷時71小時。在此期間，依該4-硝基-N-異丙基鄰苯二甲醯亞胺計為102%理論量之氫被吸收。隨後，令所得之懸浮液篩經一個具有一為1毫米之網孔寬度的篩網。以50毫升之水來洗滌留在篩網上之物質，隨後令總合水相濾經一張濾紙，並以1000毫升水洗滌之。在減壓(125毫巴)及80°C下進行乾燥而獲致1.2克(57%)之4-胺基-N-異丙基鄰苯二甲醯亞胺。

實例8：將0.001克之鈳酸銨以及0.5克含有1重量%金屬鈳並具有一為3毫米之顆粒尺寸的二氧化鈦擠出物(得自於Johnson Matthey)加入一由50毫升水與1.9克3-硝基鄰苯二甲醯亞胺所組成之懸浮液中。以氮氣置換空氣後，在常壓下以氫來置換氮氣，並在60°C下攪拌該懸浮液歷時17小時。在此期間，依該3-硝基鄰苯二甲醯亞胺計為102%理論量之氫被吸收。隨後，令所得之懸浮液篩經一個具有一為1毫米之網孔寬度的篩網。以50毫升之水來洗滌留在篩網上之物質，隨後令總合水相濾經一張濾紙，並以250毫升水洗滌之。在減壓(125毫巴)及80°C下進行乾燥而獲致1.2克(74%)之3-胺基鄰苯二甲醯亞胺。

實例9：將0.001克之鈳酸銨以及0.5克含有1重量%金屬鈳並具有一為3毫米之顆粒尺寸的二氧化鈦擠出物(得自於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (26)

Johnson Matthey)加入一由50毫升水與1.8克5-硝基苯並咪唑酮所組成之懸浮液中。以氮氣置換空氣後，在常壓下以氫來置換氮氣，並在60℃下攪拌該懸浮液歷時34小時。在此期間，依該5-硝基苯並咪唑酮計為102%理論量之氫被吸收。隨後，令所得之懸浮液篩經一個具有一為1毫米之網孔寬度的篩網。以50毫升之水來洗滌留在篩網上之物質，隨後令總合水相濾經一張濾紙，並以250毫升水洗滌之。在減壓(125毫巴)及80℃下進行乾燥而獲致1.2克(79%)之5-胺基苯並咪唑酮。

實例10：將0.01克之釩酸銨以及5克含有1重量%金屬鈹並具有一為3毫米之顆粒尺寸的二氧化鈦擠出物(得自於Johnson Matthey)加入一由500毫升水與19.3克5-甲基-6-硝基苯並咪唑酮所組成之懸浮液中。以氮氣置換空氣後，在常壓下以氫來置換氮氣，並在65℃下攪拌該懸浮液歷時78小時。在此期間，依該5-甲基-6-硝基苯並咪唑酮計為105%理論量之氫被吸收。隨後，令所得之懸浮液篩經一個具有一為1毫米之網孔寬度的篩網。以100毫升之水來洗滌留在篩網上之物質，隨後令總合水相濾經一張濾紙，並以50毫升水洗滌之。在減壓(125毫巴)及80℃下進行乾燥而獲致15.1克(93%)之5-胺基-6-甲基苯並咪唑酮。

實例11：將0.01克之釩酸銨以及8克含有0.5重量%金屬鉬並具有一為3.2毫米之顆粒尺寸的氧化鋁顆粒(得自於Acros Organics)加入一由200毫升水與21.4克5-氯-6-硝基苯並咪唑酮所組成之懸浮液中。以氮氣置換空氣後，在常

五、發明說明 (27)

壓下以氫來置換氮氣，並在65°C下攪拌該懸浮液。在85%之理論氫吸收下，再加入50毫升之水以改善可攪拌性，並隨後在相同溫度及氫氣環境下攪拌該混合物歷時98小時。在此期間，依該5-氯-6-硝基苯並咪唑酮計為97%理論量之氫被吸收。隨後，令所得之懸浮液篩經一個具有一為1毫米之網孔寬度的篩網。以50毫升之水來洗滌留在篩網上之物質，隨後令總合水相濾經一張濾紙，並以100毫升水洗滌之。在減壓(125毫巴)及80°C下進行乾燥而獲致17.5克(95%)之5-胺基-6-氯苯並咪唑酮。僅有微量之5-胺基硝基苯並咪唑酮被發現在NMR中。

實例 12：將0.002克之鈳酸鉍以及2克含有1重量%金屬鈳並具有一為3毫米之顆粒尺寸的二氧化鈦擠出物(得自於Johnson Matthey)加入一由250毫升水與13.3克N-(4-硝基苯基)-鄰苯二甲醯亞胺所組成之懸浮液中。以氫氣置換空氣後，在常壓下以氫來置換氮氣，並在60°C下攪拌該懸浮液。在40%之理論氫吸收下(42小時後)，將該懸浮液以及一觸媒一同轉移至一溼熱滅菌釜中，並隨後在100°C下以及於一為10巴之氫氣壓力下再攪拌21小時。在此期間，依該N-(4-硝基苯基)-鄰苯二甲醯亞胺計總共為115%理論量之氫被吸收。冷卻至室溫後，令所得之懸浮液篩經一個具有一為1毫米之網孔寬度的篩網。以50毫升之水來洗滌留在篩網上之物質，隨後令總合水相濾經一張濾紙，並以250毫升水洗滌之。在減壓(125毫巴)及80°C下進行乾燥而獲致9.4克(80%)之N-(4-胺基苯基)-鄰苯二甲醯亞胺。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 製備微溶芳族胺之方法)

本案揭示微溶芳族胺之製備，其係藉由在氫、一溶劑及一種具有一不低於 0.5 毫米之顆粒尺寸之觸媒的存在下，催化性氫化對應之芳族硝基化合物，其中在該氫化作用之反應條件下，被選出之芳族硝基化合物的對應胺在該溶劑中係可溶解至一為不超過 50 重量%之程度，且本案亦揭示該等微溶芳族胺在製備雜氮化合物上之應用。

英文發明摘要 (發明之名稱： PROCESS FOR PREPARING SPARINGLY SOLUBLE AROMATIC AMINES)

Preparation of sparingly soluble aromatic amines by catalytic hydrogenation of the corresponding aromatic nitro compounds in the presence of hydrogen, a solvent and a catalyst having a particle size of not less 0.5 mm, wherein the aromatic nitro compound selected is a compound whose corresponding amine is soluble to an extent of not more than 50% by weight in the solvent used under the reaction conditions of the hydrogenation, and also their use for preparing azo compounds.

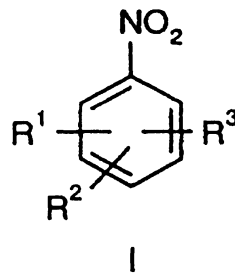
91-4-5

六、申請專利範圍

第 87121663 號專利再審查案申請專利範圍修正本

修正日期：91 年 04 月

1. 一種用以製備微溶芳族胺的方法，其係藉由在氫、一溶劑及一種具有一不低於 0.5 毫米之顆粒尺寸之觸媒的存在下，催化性氫化對應之芳族硝基化合物；其中該觸媒包含至少一金屬或金屬化合物作為活性組份，該金屬或金屬化合物包括一擇自於由鉑、鈀、鎳、銻、釷、鉍與銅所構成之群組中的元素，若有需要，該活性組份可被摻雜處理；其中在該氫化作用之反應條件下，被選出之芳族硝基化合物的對應胺在該溶劑中係可溶解至一為不超過 50 重量%之程度。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所使用之芳族硝基化合物為一具有式 I 之硝基化合物：



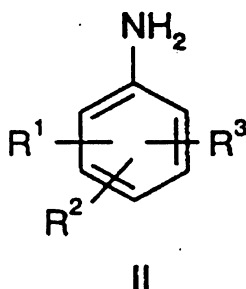
其中 R^1 、 R^2 及 R^3 個別為氫、諸如氟、氯、溴或碘之鹵素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烯基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷胺基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷巯基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧羰基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷胺羰基、羥基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NH-C(O)-NH}_2$ 、 $-\text{NH-C(O)-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_6$ 環烷基，或是一個 5-或 6-員雜環基，且若 R^1 及 R^2 彼此相對為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

鄰位，則亦可與其等所連接之環碳原子共同形成一個 5-或 6-員碳環或雜環，其中該硝基化合物 I 之數量依據所用的溶劑為準而被選定，藉此，不超過 50 重量%之在選定反應條件下所生成的式 II 微溶胺被溶解於該溶劑內



3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在選定之反應條件下，不超過 20 重量%之微溶胺 II 被溶解於該溶劑內。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該觸媒為一個呈粒狀、擠出狀、圓柱狀、球狀或片狀的有擔體的觸媒或無擔體的觸媒。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中被供用於該有擔體的觸媒之擔體係為碳、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 CaCO_3 、 BaSO_4 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 ZnO 、矽酸鋁或尖晶石。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該反應係在一為 0 至 200°C 之範圍內的溫度下及/或一為 $0.8 \cdot 10^5$ 至 10^7 Pa 之範圍內的壓力下進行。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所使用之溶劑為水、 C_1 - C_5 烷醇、經取代或未經取代之具有 5 至 16 個碳

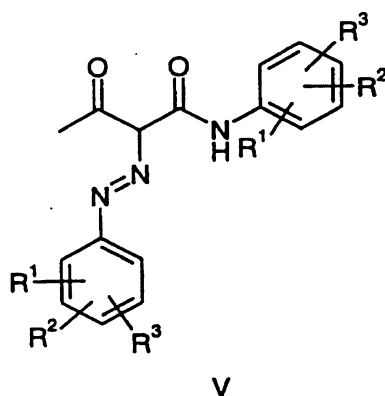
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

原子的脂族烴，或經取代或未經取代之具有 6 至 14 個碳原子的芳族烴，以及此等之醚、酯或混合物。

8. 一種製備一具有式 V 之雜氮化合物的方法，



，其包含

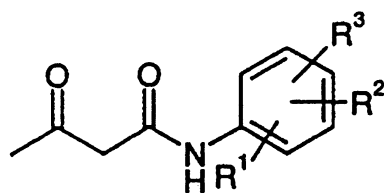
(a) 在一溶劑中及在一觸媒與氫之存在下，將一具有如申請專利範圍第 2 項中式 I 之硝基化合物予以氫化，其中該硝基化合物 I 之數量依據所用的溶劑為準而被選定，藉此，不超過 50 重量%之在選定反應條件下所生成的微溶胺被溶解於該溶劑內，以及 (b) 以一本身為習知之方式將所得之微溶胺 II 予以重氮化，

(c) 隨後以一本身為習知之方式令重氮化的胺 II 與一具有一 CH 活化鍵結的化合物相偶合，其中該具有一 CH 活化鍵結的化合物是一具式 VI 的乙醯代乙醯替芳胺 VI

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍



VI

9. 如申請專利範圍第 8 項之用以製備一具有式 V 之雜氮化合物的方法，其包含

(a) 在一溶劑中及在一觸媒與氫之存在下，將一具有式 I 之硝基化合物予以氫化，其中該硝基化合物 I 之數量依據所用的溶劑為準而被選定，藉此，不超過 50 重量%之在選定反應條件下所生成的微溶胺被溶解於該溶劑內，以及

(b) 以一本身為習知之方式將所得之微溶胺 II 予以重氮化，隨後使之與一具式 VI 的乙醯代乙醯替芳胺 VI 相偶合。

10. 如申請專利範圍第 9 項之用以製備一具有式 V 之雜氮化合物的方法，其包含

(a) 在一溶劑中及在一觸媒與氫之存在下，將一式 I 硝基化合物予以氫化，其中 R^1 、 R^2 與 R^3 係個別地為氫、氯、甲基、三氯甲基、羧基或硝基，硝基化合物之數量依據所使用之溶劑為準被選定，藉此，在反應條件下，不超過 50 重量%之所生成的微溶胺 II 被溶解在該溶劑中，以及

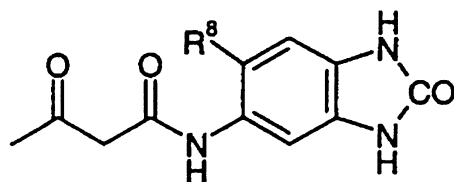
(b) 以一本身為習知之方式在得自於步驟(a)的懸浮液中，將所得之微溶胺 II 予以重氮化，並隨後令之與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

5-乙醯代乙醯基胺基苯並咪唑酮 VII 相偶合，

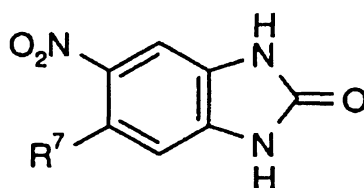


VII

其中 R^8 為氫、鹵素或 C_1 - C_4 烷基。

11. 如申請專利範圍第 8 項之用以製備一具有式 V 之雜氮化合物的方法，其包含

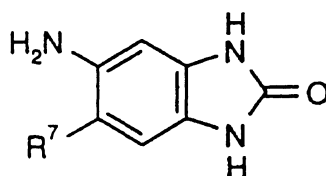
(a) 在一溶劑中及在一觸媒與氫之存在下，將一個具有式 IV 之硝基化合物予以氫化，



IV

其中 R^7 為氫、 C_1 - C_4 烷基、硝基或 $-NHR^6$ ，其中 R^6 為氫或乙醯基，其中該硝基化合物之數量依據該溶劑為準而被選定，藉此，在反應條件下，不超過 50 重量%之所生成的微溶胺 IX 被溶解在該溶劑中，以及

(b) 以一本身為習知之方式在得自於步驟(a)的懸浮液中，將所得之微溶胺 IX 予以重氮化，



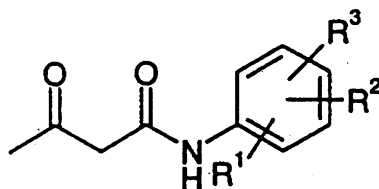
IX

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

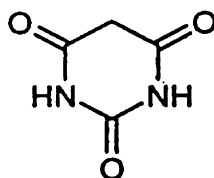
六、申請專利範圍

並隨後令之與乙醯代乙醯替芳胺 VI 相偶合，



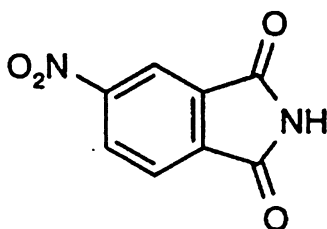
VI

或是與巴比妥酸相偶合



12. 如申請專利範圍第 8 項之用以製備一具有式 V 之雜氮化合物的方法，其包含

(a) 在一溶劑中及在一觸媒與氫之存在下，將一個式 III 硝基化合物予以氫化，



III

其中 R^5 及 R^6 為氫，其中該硝基化合物之數量依據所使用之溶劑為準被選定，藉此，在反應條件下，不超過 50 重量%之所生成的微溶胺 VIII 被

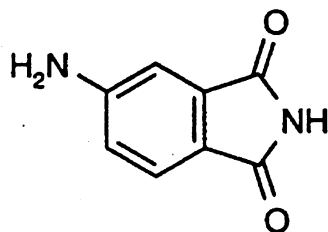
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

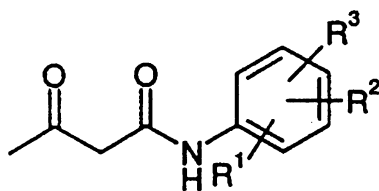
溶解在該溶劑中，其中 R^5 及 R^6 為氫，以及

(b) 以一本身為習知之方式在得自於步驟(a)的懸浮液中，將所得之微溶胺 VIII 予以重氮化，其中 R^5 及 R^6 為氫，



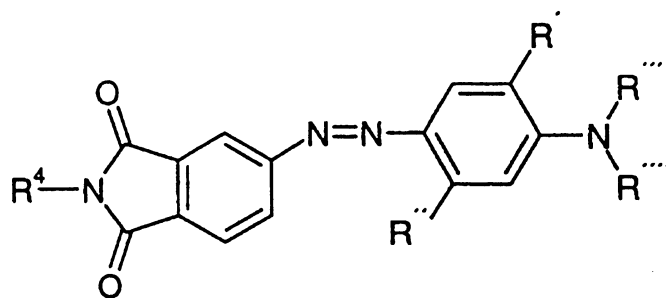
VIII

並隨後令之與乙醯代乙醯替芳胺 VI 相偶合



VI

13. 一種用以製備一具有式 X 之鄰苯二甲醯亞胺基雜氮染劑的方法，



X

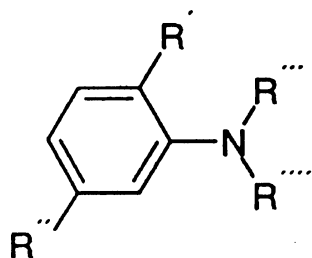
其中 R' 為氫、鹵基、 C_1 - C_4 烷基；未被取代或被鹵基、氰基、苯基、 $-Y$ - C_1 - C_8 烷基或 $-Y$ -苯基所取代之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

C_1-C_8 烷氧基； R'' 為氫、 C_1-C_2 烷基、鹵基、 $-NH-COR^v$ 或 $-O-SO_2R^{vi}$ ； R''' 為未被取代或被羥基、氰基、乙烯基、苯基、鹵基、 $-X$ -苯基或 $-X-C_1-C_8$ 烷基所取代之 C_1-C_8 烷基，其中 $-X-C_1-C_8$ 烷基可被鹵基或氰基所取代，且 $-X$ -苯基可被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或鹵基所取代； R'''' 為氫，或可不同於 R''' 而具有 R''' 之意義，其中 R''' 及 R'''' 亦可與連接之氮原子共同成為一雜環基團； R^v 為未被取代或被鹵基、苯基、氰基或 C_1-C_4 烷氧基所取代之 C_1-C_4 烷基； R^{vi} 為未被取代或被鹵基、氰基或苯基所取代之 C_1-C_4 烷基，其中苯基係未被取代或被 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或鹵基所取代； Y 為一具有式 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-SO_2-$ 之連接基團，且 X 為一具有式 $-O-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-OC(O)O-$ 、 $-C(O)O-$ 或 $-O-C(O)NH-$ 之連接基團，該方法包含利用一本身為習知之方式使一偶合劑與一經重氮化之胺相偶合，此係藉由將胺 VIII 予以重氮化，並隨後令之與該偶合劑相偶合

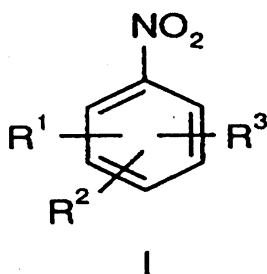


14. 一種製備雜氮化合物的方法，其係藉由微溶芳族胺之催化性氮化，然後進行重氮化及偶合進行，該方法包括

六、申請專利範圍

在氫、一溶劑及一種具有一不低於 0.5 毫米之顆粒尺寸之觸媒的存在下，催化性氫化對應之芳族硝基化合物，其中在氫化作用之反應條件下，被選出之芳族硝基化合物的對應胺在該溶劑中係可溶至一為不超過 50 重量%之程度。

15. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所使用之芳族硝基化合物為式 I 之硝基化合物：

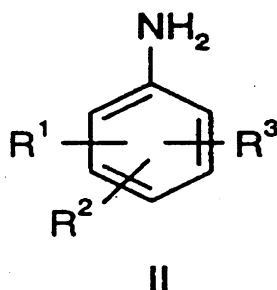


其中 R^1 、 R^2 及 R^3 個別為氫、氯、溴、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 烯基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷胺基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷巯基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧羰基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷胺羰基、羥基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NH-C(O)-NH}_2$ 、 $-\text{NH-C(O)-C}_1\text{-C}_4$ 烷基、 $\text{C}_5\text{-C}_6$ 環烷基，或是一個 5-或 6-員雜環基，且若 R^1 及 R^2 彼此相對為鄰位，則亦可與其等所連接之碳原子共同形成一個 5-或 6-員碳環或雜環，諸如一由苯、吡咯啉、吡咯酮、咪唑啉、2-咪唑啉酮、嘧啉、吡啉酮、嘧啉二酮或馬來醯胺所衍生出之環，

其中該硝基化合物之數量依據該溶劑為準而被選定，藉此，在反應條件下，不超過 50 重量%之所生成

六、申請專利範圍

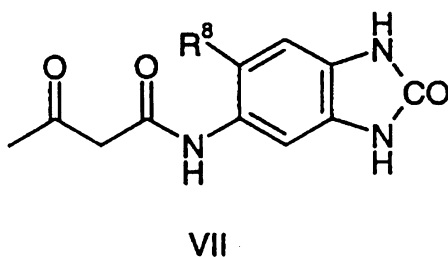
的式 II 微溶胺被溶解在該溶劑中，



16. 如申請專利範圍第 9 項之用以製備一具有式 V 之雜氮化合物的方法，其包含：

(a) 在一溶劑中及在一觸媒與氫之存在下，將一個式 I 硝基化合物予以氫化，其中 R^1 、 R^2 與 R^3 係個別地為氫、氯、甲基、三氟甲基、羧基或硝基，其中硝基化合物之量係依據所使用之溶劑為準被選定，藉此，在反應條件下，不超過 50 重量%之所生成的微溶胺 II 被溶解在該溶劑中，以及

(b) 以一本身為習知之方式在得自於步驟(a)的懸浮液中，將所得之微溶胺 II 直接予以重氮化，並隨後令之與 5-乙醯代乙醯基胺基苯並咪唑酮 VII 相偶合，



其中 R^8 為氫、氯或甲基。

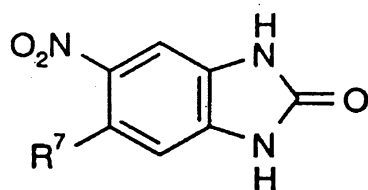
17. 如申請專利範圍第 8 項之用以製備一具有式 V 之雜氮化合物的方法，其包含：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

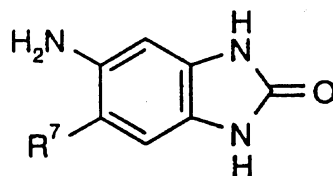
(a) 在一溶劑中及在一觸媒與氫之存在下，將一個式 IV 硝基化合物予以氫化，



IV

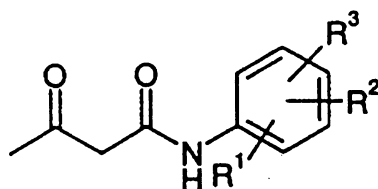
其中 R^7 為氫、 C_1 - C_4 烷基、硝基或 $-NHR^6$ ，其中 R^6 為氫或乙酰基，其中硝基化合物之數量依據該溶劑為準而被選定，藉此，在反應條件下，不超過 50 重量%之所生成的微溶胺 IX 被溶解在該溶劑中，以及

(b) 以一本身為習知之方式在得自於步驟(a)的懸浮液中，將所得之微溶胺 IX 予以重氮化，



IX

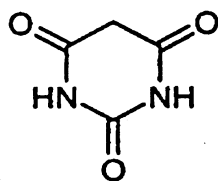
並隨後令之與乙醯代乙醯替芳胺 VI 相偶合，



VI

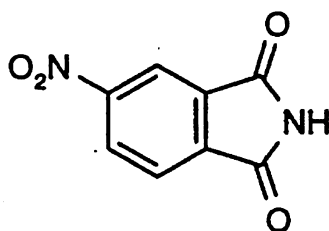
或與巴比妥酸相偶合

六、申請專利範圍



18. 如申請專利範圍第 8 項之用以製備一具有式 V 之雜氮化合物的方法，其包含：

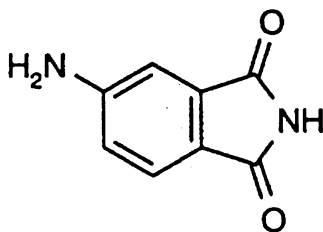
(a) 在一溶劑中及在一觸媒與氫之存在下，將一個式 III 硝基化合物予以氫化，



III

其中 R^4 與 R^5 為氫，其中硝基化合物之量係依據所使用之溶劑為準被選定，藉此，在反應條件下，不超過 50 重量%之所生成的式 VIII 微溶胺被溶解在該溶劑中，以及

(b) 以一本身為習知之方式直接在得自於步驟(a)的懸浮液中，將所得之微溶胺 VIII 予以重氮化，其中 R^5 及 R^6 為氫，



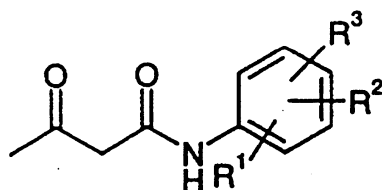
VIII

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

並隨後令之與乙醯代乙醯替芳胺 VI 相偶合



VI

19. 一種製備一單雜氮化合物或苯並咪唑酮染料的方法，其係藉由微溶芳族胺之催化性氫化，然後進行重氮化及偶合進行，該方法包括在氫、一溶劑及一種具有一不低於 0.5 毫米之顆粒尺寸之觸媒的存在下，催化性氫化對應之芳族硝基化合物，其中在氫化作用之反應條件下，被選出之芳族硝基化合物的對應胺在該溶劑中係可溶至一為不超過 50 重量%之程度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂