



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209731

(11) (B1)

/22/ Přihlášeno 29 12 79
/21/ /PV 9592-79/

(51) Int. Cl.³
C 07 C 87/58//
C 07 C 85/08

(40) Zveřejněno 31 03 81

(45) Vydáno 15 07 82

(75)

Autor vynálezu

PAŠEK JOSEF doc. ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby N-fenyl-N'-sec.alkyl-p-fenylendiaminu reduktivní alkyací 4-aminodifenylaminu ketony

1

Vynález se týká způsobu výroby N-fenyl-N'-sec-alkyl-p-fenylendiaminu reduktivní alkyací 4-aminodifenylaminu ketony za přítomnosti katalyzátoru na bázi mědi.

N-fenyl-N'-sec-alkyl-p-fenylendiaminy se často připravují katalytickou reduktivní alkyací 4-aminodifenylaminu různými ketony, nejčastěji acetonem, dále metyletylketonem, metylizobutylketonem, cyklohexanonem aj. Při alkyaci může být principiálně použit každý hydrogenační katalyzátor například na bázi platiny, palladia, niklu, kobaltu, mědi, ale v praxi se dává přednost levným a selektivním měděným katalyzátorům. Bývá používána měď na nosičích jako je křemelina, silikagel, kysličník chromitý, aluminosilikát, popřípadě s dalšími příměsami. Při reduktivní alkyaci se pracuje vždy s přebytkem ketonu, 2 až 10 mol na 1 mol 4-aminodifenylaminu, při 120 až 180 °C a tlaku 1 až 20 MPa.

Při reduktivní alkyaci vzniká nejdříve kondenzací aminu s ketonem ketimin, který se dále hydrogenuje na žádaný produkt. Vědle toho se vždy část přebytečného ketonu hydrogenuje na alkohol. Za nevhodných podmínek zejména s málo selektivním katalyzátorem, se může všechny keton přeměnit na alkohol ještě dříve, než je dokončena alkylace 4-aminodifenylaminu. Jen málo měděných katalyzátorů má z tohoto hlediska dostatečnou selektivitu. Je znám způsob, kdy se snižuje množství vznikajícího alkoholu tím, že se keton přidává do reakční směsi postupně.

Problém selektivity procesu reduktivní alkylace 4-aminodifenylaminu ketony za pří-

2

tomnosti měděných katalyzátorů s ohledem na rozsah hydrogenace ketonu na alkohol řeší způsob výroby N-fenyl-N'-sec-alkyl-p-fenylendiaminu reduktivní alkyací 4-aminodifenylaminu ketony za přítomnosti katalyzátoru na bázi mědi podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se reduktivní alkylace provádí za přítomnosti látek obsahujících chlor v koncentraci od 0,002 do 0,02 % hmot. chloru, výhodně 0,005 až 0,01 % hmot. chloru, vztaženo na 4-aminodifenylamin. Jako látek obsahujících chlor se s výhodou použijí chlorderiváty aromatických uhlovodíků. Je výhodné pro alkyaci 4-aminodifenylaminu, obsahujícího jako příměsi chlorované látky, upravit optimální obsah chlorovaných látek buď při rektifikaci surového 4-aminodifenylaminu nebo přidavkem 1 až 10 % hmot. surového aminu k čistému 4-aminodifenylaminu.

Látky obsahující chlor mají obecně dezaktivující účinek na měděný katalyzátor a při reduktivní alkyaci 4-aminodifenylaminu vadí. Pokud je 4-aminodifenylamin připraven redukcí surovin, obsahujících jako nečistoty chlorované látky, jako jsou technický 4-nitrozodifenylamin nebo 4-nitrodifenylamin, nelze surový amin pro dezaktivující účinek chlorovaných látek vůbec alkylovat. Surový amin se proto obvykle rektifikuje za přidavku hydroxidu sodného, přičemž se získá chloruprosťový destilát. Bylo zjištěno, že chlorované látky, ať již v aminu obsažené nebo do něho záměrně zavedené, mají při určité koncentraci příznivý vliv jak na selektivitu, vznik alkoholu, tak na rychlost reduktivní alkylace. Jen úzká oblast obsahu chlorova-

ných látek vyjádřená hmot. % chloru na 4-aminodifenylamin má zlepšující efekt, nižší koncentrace než optimální se neprojevuje vůbec, vyšší otraví katalyzátor. Optimální obsah chlorovaných látek a také šíře vhodného rozsahu jejich koncentrace závisí na typu látky obsahující chlor, na obsahu katalyzátoru v reakční směsi a na reakčních podmínkách. Také účinnost různých látek obsahujících chlor je různá. Například chlorovodík i při optimální koncentraci zlepšuje selektivitu jen málo a nadto rozsah použitelné koncentrace je velmi úzký a proto použití chlorovodíku je méně výhodné než jiných látek. Vhodné jsou zejména chlorderiváty aromatických uhlovodíků, jako například chlorbenzen.

Reduktivní alkylation 4-aminodifenylaminu ketony se obvykle provádí při 130 až 170 °C, tlaku 2,0 až 20 MPa za přítomnosti 2 až 4 procent hmot. katalyzátoru, vztaženo na výchozí amin. Za takových podmínek je optimální rozsah koncentrace chlorované příměsi 0,002 až 0,01 % hmot. Pro dané podmínky, daný typ katalyzátoru a druh chlorované látky je třeba obsah chloru vždy upřesnit pokusem.

Již bylo uvedeno, že surový 4-aminodifenylamin připravený redukcí sodné soli 4-nitrozodifenylaminu obsahuje chlorované látky. Tyto nečistoty makromolekulární povahy vznikají při přesmyku N-nitrozodifenylaminu na 4-nitrozodifenylamin působením chlorovodíku a procházejí stadiem redukce až do surového 4-aminodifenylaminu, který obsahuje 0,05 až 0,3 % hmot. chloru. Takový amin lze alkylovat jen za přítomnosti velkého množství katalyzátoru. Při rektifikaci na koloně se větší část chlorovaných látek oddělí a vhodnou kombinací účinnosti kolony a refluxního poměru lze získat destilovaný amin, který obsahuje chlorované látky v optimální koncentraci a který se velmi rychle a přitom selektivně alkyluje. Pro surový 4-aminodifenylamin s obsahem 0,07 až 0,15 % chloru je vhodná rektifikace za tlaku 0,5 až 3 kPa na koloně s účinností 4 až 10 teoretických pater při refluxním poměru 0,5 až 1, přičemž obsah chloru v destilačním zbytku je kolem 2 % hmot. Optimální koncentraci chlorovaných látek v destilovaném aminodifenylaminu lze nastavit též přidávkou vhodného množství hydroxidu sodného do rektifikovaného surového aminu, nejlépe v množství 0,1 až 0,3 % hmot. Optimální přídavek hydroxidu sodného je nutno pro každé rektifikační zařízení a dané složení surového aminu určit experimentálně.

Rekrystalizací destilovaného aminu nebo velmi účinnou rektifikací surového aminu za přídavku většího množství hydroxidu sodného se získá čistý 4-aminodifenylamin, který se alkyluje méně selektivně a také pomaleji než produkt obsahující přiměřené množství nečistot obsahujících chlor. Uspořádání rektifikace tak, aby se získal destilát s optimálním obsahem nečistot, není jednoduché a za jistých podmínek může být výhodnější alkylation čistého 4-aminodifenylaminu za přídavku surového aminu vyrobeného katalytickou hydrogenací 4-nitrozodifenylaminu. Množství přidávaného surového aminu se řídí jeho složením a pohybuje se v rozmezí 1 až 10 % hmot. obvykle 2 až 5 % hmot. počítáno na čistý amin.

Vynález blíže objasňují příklady provedení.

P ř í k l a d 1

Do autoklávu o objemu 150 ml opatřeného magnetickým míchadlem bylo vloženo 25 g čistého 4-aminodifenylaminu, 30 ml acetonu, 0,5 g průmyslového mědnato-chromitého katalyzátoru a 8 mg chlorbenzenu. Po uzavření autoklávu byl autokláv vyhřát v olejové lázni na 160 °C a zapnuto míchadlo na 2 200 ot.min⁻¹. Připouštěním vodíku byl udržován tlak 6 MPa. Po 60 minutách byl pokus ukončen zastavením míchadla a ochlazením autoklávu. Reakční směs byla analyzována chromatograficky na obsah nezreagovaného 4-aminodifenylaminu a na poměr aceton : izopropylalkohol. Výsledky jsou uvedeny v souhrnné tabulce, kde je též udán výsledek srovnávacího pokusu bez přídavku chlorbenzenu.

P ř í k l a d 2

Za podmínek pokusu 1 jen s tím rozdílem, že reakční doba byla 90 minut, byl alkylován čistý 4-aminodifenylamin. Příměsí byl v tomto pokusu surový 4-aminodifenylamin získaný hydrogenací roztoku sodné soli 4-nitrozodifenylaminu za přítomnosti toluenu. K 25 g čistého aminu bylo přidáno 0,62 gramu surového aminu s obsahem 0,2 % hmot. chloru. Výsledky včetně srovnávacího pokusu jsou uvedeny v souhrnné tabulce.

P ř í k l a d 3

Ze surového 4-aminodifenylaminu získaného hydrogenací vodného roztoku sodné soli 4-nitrozodifenylaminu byl rektifikován na koloně o 5 teoretických patrech při refluxním poměru 1:1 a tlaku 0,6 kPa získán destilát vhodný k alkylationi. Při rektifikaci bylo odděleno malé množství předních podílů a 7 % hmot. smolovitého destilačního zbytku s obsahem 2 % hmot. chloru, surový amin obsahoval 0,15 % chloru. Výsledek reduktivní alkylatione za podmínek příkladu 2 bez jakékoliv příměsi je uveden v souhrnné tabulce.

P ř í k l a d 4

Surový 4-aminodifenylamin s obsahem 0,25 % hmot. chloru byl rektifikován za podmínek příkladu 3 avšak za přídavku 0,075 gramu hydroxidu sodného. Výsledek alkylatione za podmínek příkladu 2 je uveden v souhrnné tabulce.

P ř í k l a d 5

Za podmínek příkladu 1, tj. za přídavku chlorbenzenu avšak za přítomnosti 0,75 g katalyzátoru měď na křemelině byl alkylován čistý 4-aminodifenylamin acetonem. Výsledek včetně srovnávacího pokusu bez chlorbenzenu je uveden v souhrnné tabulce.

P ř í k l a d 6

Za podmínek příkladu 5 avšak s reakční dobou 100 minut byl alkylován čistý 4-aminodifenylamin metylizobutylketonem, přičemž molový poměr keton : amin byl 3:1. Ve srovnávacím pokusu bez příměsi surového 4-aminodifenylaminu byl obsah nezreagovaného 4-aminodifenylaminu 4 % hmot., s příměsí jen 2 % hmot., obsah alkoholu v reakční směsi se snížil ze 65 % na 40 % hmot.

Výsledky pokusů reduktivní alkylace 4-aminodifenylaminu

acetonem

Navážka: 25 g 4-aminodifenylaminu, teplota: 160 °C, tlak: 6 MPa, molární poměr aceton/amin = 3

Pokus č.	Druh 4-amino- difenylaminu	Příměs množství	Katalyzátor množství	Reakční doba	Analýza produktu		
					4-aminodi- fenylamin / % hmot./ ²	aceton / % hmot./ ³	izopropyl- alkohol / % hmot./
srovná- vací	čistý ¹	/g/ -	/g/ 0,5 g měďna- tochromitý	/min/ 60	4,8	38	62
"	"	-	"	90	2,0	31	69
1	"	0,008	"	60	1,5	51	49
2	"	chlorbenzen 0,62 sur. aminodife- nylamin	"	90	0,35	63	37
3	rektif. bez NaOH	-	"	90	0,40	61	39
4	rektif. s NaOH	-	"	90	0,80	52	48
5	čistý	0,008	chlorbenzen 0,75 Cu-kře- melina	60	2,50	45	55
srovná- vací	"	-	"	60	5,5	30	70

1/ Čistým 4-aminodifenylaminem se rozumí produkt dvakrát rektifikovaný s přidavkem NaOH

2/ Obsah nezreagovaného 4-aminodifenylaminu je vztažen na suchý odparek filtrované reakční směsi

3/ Součet obsahu acetonu a alkoholu je vždy 100 %, ostatní látky nejsou zahrnuty

PŘEDMĚT VÝNÁLEZU

1. Způsob výroby N-fenyl-N'-sec. alkyl-p-fenylendiaminu reduktivní alkylací 4-aminodifenylaminu ketony za přítomnosti katalyzátoru na bázi mědi, vyznačený tím, že se 4-aminodifenylamin reduktivně alkyluje za přítomnosti látek obsahujících chlor v koncentraci 0,002 až 0,02 % hmotnostního, výhodně 0,005 až 0,01 % hmotnostního chloru, vztaženo na 4-aminodifenylamin.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že jako látek obsahujících chlor se použije chlorderivátů aromatických uhlovodíků.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím,

že se použije rektifikací na požadovaný obsah chlorovaných látek upravený surový 4-aminodifenylamin.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se použije přidavkem hydroxidu sodného při destilaci na požadovaný obsah chlorovaných látek upravený surový 4-aminodifenylamin.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako látka obsahující chlor použije surový 4-aminodifenylamin v množství 1 až 10 % hmotnostních, vztaženo na čistý 4-aminodifenylamin.