



Patent dodatkowy
do patentu _____

MKP C07c 87/62
C07c 85/10

Zgłoszono: 27.04.71 (P. 147796)

Pierwszeństwo: 28.04.70 dla zastrz. 1—8
Japonia

Int. Cl.² C07C 87/62
C07C 85/11

Zgłoszenie ogłoszono: 25.04.73

Opis patentowy opublikowano: 15.02.1977

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Sumitomo Chemical Company Ltd, Osaka
(Japonia)

Sposób wytwarzania związków drugorzędowych lub trzeciorzędowych amin aromatycznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania związków drugorzędowych lub trzeciorzędowych amin aromatycznych o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkoksylową o 1—3 atomach węgla lub rodnik alkilowy o 1—10 atomach węgla, Z oznacza atom wodoru lub chlorowca albo rodnik metylowy, n oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2, a Y oznacza grupę o wzorze -NHR lub o wzorze N(R)₂, w których to wzorach R oznacza rodnik alkilowy o 1—10 atomach węgla lub rodnik fenyłowy, przy czym w drugim z tych wzorów oba podstawniki R są jednakowe, albo Y oznacza grupę o wzorze -NR'R'', w którym R' i R'' są różne i oznaczają rodniki alkilowe o 1—5 atomach węgla.

Znane są liczne sposoby wytwarzania związków aromatycznych amin drugorzędowych lub trzeciorzędowych.

Jedna grupa tych sposobów polega na tym, że pochodną aniliny poddaje się reakcji z alkoholem w obecności katalizatora. Jako katalizator stosuje się kwas siarkowy (Unit Process in Organic Chemistry, str. 850 (1958)) lub stężony kwas fosforowy (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki Nr 2 991 311) albo tlenek glinowy (Chemisches Zentralblatt, str. 2579 (1953)). Inny typowy proces polega na tym, że aromatyczny związek nitrowy poddaje się reakcji z aldehydem w środowisku alkoholu i w obecności niklu Raney'a jako katalizatora.

2

Wszystkie te znane sposoby mają z punktu widzenia stosowania w technice tę wadę, że trudno jest posługiwać się katalizatorami stosowanymi w tych procesach, a stosowane jako produkty wyjściowe aldehydy lub pochodne aniliny są stosunkowo kosztowne.

Wynalazek ma na celu uniknięcie wad tych znanych sposobów i umożliwienie wytwarzania związków aromatycznych amin drugorzędowych i trzeciorzędowych w sposób prosty i niekosztowny.

Sposobem według wynalazku związki o wzorze 1, w którym X, Y, Z i n mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się przez reakcję aromatycznego związku nitrowego o ogólnym wzorze 2, w którym X, Z i n mają wyżej podane znaczenie, z wodorem i z alkoholem o ogólnym wzorze ROH, w którym R ma wyżej podane znaczenie, albo z mieszaniną alifatycznych alkoholi o wzorach R'OH i R''OH, w których R' i R'' mają wyżej podane znaczenie, przy czym reakcję tę prowadzi się w obecności katalizatora, który stanowi chromin miedziowy zawierający głównie związek o wzorze CuO · Cu₂O₄. Przebieg tego procesu, polegającego na równoczesnej redukcji i alkilacji, przedstawia schemat podany na rysunku. We wzorach występujących w tym schemacie X, Z, n, R, R' i R'' mają wyżej podane znaczenie.

Stosowany w tym procesie chromin miedziowy można wytwarzać łatwo, na przykład sposobem

Opisanym w Organic Reaction tom 8, str. 9 (1954), polegającym na zobojętnieniu roztworu mieszaniny azotanu miedziowego i dwuchromianu amoniaku i ogrzewaniu otrzymanego produktu. Do chrominu miedziowego można dodawać małe ilości jednego lub kilku pierwiastków, takich jak żelazo, nikiel, kobalt, cynk, bar, wapń, magnez, glin, fosfor, cer, tor itp., odgrywających rolę promotorów. Jako nośnik katalizatora stosuje się małą ilość ziemi okrzemkowej, krzemianu sodowego, kaolinu, grafitu, pumeksu, węgla aktywnego itp. Katalizator taki stosuje się przeważnie w postaci proszku lub tabletek.

Przykładami aromatycznych związków nitrowych o wzorze 2 są znane związki, takie jak nitrobenzen, 3-chloronitrobenzen, 2,4-dwuchloronitrobenzen, 3-bromonitrobenzen, 2,4,6-trójkloronitrobenzen, 4-metylonitrobenzen, 4-n-propylnitrobenzen, 2-metylo-4-fluoronitrobenzen, 2-metylo-3,4-dwuchloronitrobenzen, 2,4-dwumetylonitrobenzen, 2,4,5-trójmetylonitrobenzen, 3-metoksynitrobenzen, 4-etoksynitrobenzen, 2-metoksy-4-chloronitrobenzen, 3-metoksy-5-metylonitrobenzen itp.

Alifatyczne i aromatyczne alkohole o wzorach ROH , $R'OH$ i $R''OH$, w których R , R' i R'' mają wyżej podane znaczenie, wytwarza się znanymi sposobami. Przykładami takich alkoholi są alkohole takie jak metanol, etanol, n-propanol, izopropanol, alkohol izoamylowy, n-butyłowy, izobutyłowy, II-rzęd. butylowy, fenol itp.

W zależności od rodzaju i molowego stosunku użytych produktów wyjściowych w wyniku reakcji prowadzonej sposobem według wynalazku otrzymuje się pierwszorzędowe lub drugorzędowe związki o wzorze 1 lub mieszaninę związków pierwszo- i drugorzędowych, przy czym w celu wytworzenia związku drugorzędowego stosuje się mniejszy stosunek molowy alkoholu do związku nitrowego, a w celu otrzymania związku trzeciorzędowego stosunek ten powinien być większy.

Proces według wynalazku można prowadzić pod zwiększonym ciśnieniem lub w fazie gazowej, przy czym druga z tych metod jest korzystniejsza, ponieważ umożliwia mieszanie aromatycznego związku nitrowego z alifatycznym lub aromatycznym alkoholem w dowolnym stosunku, w celu wytwarzania związku drugorzędowego lub trzeciorzędowego, a także prowadzenia procesu w sposób ciągły.

Stosunek molowy alifatycznego lub aromatycznego alkoholu do aromatycznego związku nitrowego może być dowolny, lecz nie mniejszy niż 1:1. Ponieważ jednak stan równowagi ustala się przy stosunku molowym około 20:1, przeto korzystnie stosuje się stosunek molowy tych reagentów 1:1 do 20:1. Jeżeli stosuje się większy nadmiar alkoholu, to nieprzereagowany alkohol można odzyskiwać i stosować ponownie. Stosunek molowy alkoholu o wzorze $R'OH$ do alkoholu o wzorze $R''OH$ może być dowolny, a korzystnie wynosi on 1:0,7 do 1:1,5.

Reakcję tę, zarówno w przypadku stosowania ciśnienia zwiększonego, jak i w przypadku procesu prowadzonego w fazie gazowej, prowadzi się korzystnie w temperaturze 150–400°C. Proces pod

zwiększonym ciśnieniem, korzystnie wynoszącym 20–100 atm, trwa 5–60 godzin. Po zakończeniu reakcji oddziela się warstwę oleistą i poddaje ją frakcjonowanej destylacji, otrzymując żądany produkt, przy czym zwykle jest on na tyle czysty, że może być stosowany do dalszej przeróbki bez dodatkowego oczyszczania. Jeżeli jednak wymagany jest produkt oczyszczony, to otrzymany związek poddaje się powtórnej krystalizacji, rektyfikacji lub oczyszczaniu metodą chromatografii kolumnowej albo oczyszcza za pomocą kwasu mrówkowego, metodą opisaną w Industrial and Engineering Chemistry, tom 28, str. 33 (1936).

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku stanowią cenne produkty pośrednie w przemyśle chemicznym, zwłaszcza do wytwarzania barwników, w chemii rolniczej i w przemyśle gumowym.

Przykład I. Żelazną rurę do prowadzenia reakcji katalitycznych w fazie gazowej, mającą średnicę 2 cm i wysokość 50 cm, wypełnia się 80,0 g katalizatora, który stanowi chromin miedziowy w postaci tabletek i ogrzewa do temperatury około 270°C. Do odparowywacza wkradla się mieszaninę nitrobenzenu i metanolu w stosunku wagowym 1:4 w ilości 30,7 g/godzinę i wytworzone pary wprowadza do rury zawierającej katalizator, przy czym równocześnie przez rurę przepuszcza się wodór w ilości 96 litrów/godzinę. Produkt reakcji zbiera się w ciągu 10 godzin od chwili rozpoczęcia procesu. Warstwę oleistą oddziela się, suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym i poddaje frakcjonowanej destylacji, otrzymując destylat o temperaturze wrzenia 190–194°C. Produkt ten chłodzi się do temperatury –5°C i odsadza otrzymane kryształy.

Otrzymuje się 52,0 g N,N-dwumetyloaniliny o temperaturze topnienia 2,5°C. Wydajność procesu w przeliczeniu na nitrobenzen wynosi 36% wydajności teoretycznej.

Analiza produktu:	% C	% H	% N
obliczono dla wzoru $C_8H_{11}N$	79,3	9,09	11,5
znaleziono	79,1	9,07	11,2

Przesącz otrzymany pod odsączeniu kryształków oczyszcza się metodą chromatograficzną na żelu krzemionkowym, stosując jako rozpuszczalnik żel krzemionkowy. Otrzymuje się 6,0 g N-metyloaniliny, której

Analiza wykazuje:	% C	% H	% N
znaleziono	79,2	8,3	13,2
obliczono dla wzoru C_7H_9N	79,5	8,4	13,1

Przykład II. W autoklawie wyposażonym w magnetyczne mieszadło, mającym pojemność 500 ml, umieszcza się 10,0 g sproszkowanego chrominu miedziowego, 137 g 3-metylonitrobenzenu i 140 g alkoholu etylowego i ogrzewa w temperaturze 250°C w ciągu 20 godzin, utrzymując w autoklawie ciśnienie 50 atm przez doprowadzenie wodoru.

Po zakończeniu reakcji mieszaninę poddaje się destylacji, otrzymując 27,5 g N-etylo-3-metyloani-

liny o temperaturze wrzenia 219—222°C. Produkt oczyszcza się na kolumnie z żelu krzemionkowego, stosując jako rozpuszczalnik czterochlorek węgla.

Analiza oczyszczonego produktu: % C % H % N
obliczono dla wzoru $C_9H_{13}N$ 80,0 9,6 10,4
znaleziono 79,8 9,3 10,2

Przykład III. Rurę do prowadzenia katalitycznych reakcji w fazie gazowej wypełnia się 80 g chrominu miedziowego jako katalizatora w postaci tabletek, ogrzewa się do temperatury około 260°C i do rury wprowadza mieszaninę par nitrobenzenu i alkoholu metylowego w stosunku wagowym 1:1, z prędkością 24,6 g/godzinę, doprowadzając równocześnie wodór w ilości 90 litrów/godzinę.

Produkt reakcji zbiera się w ciągu 5 godzin po rozpoczęciu reakcji, po czym postępując w sposób opisany w przykładzie I otrzymuje się 45,5 g N-metyloaniliny o temperaturze wrzenia 193°C.

Analiza produktu: % C % H % N
obliczono dla wzoru C_7H_9N 79,5 8,4 13,1
znaleziono 79,4 8,1 13,2

Badanie za pomocą chromatografii gazowej wykazuje, że jako produkt uboczny otrzymuje się 5,4 g N,N-dwumetyloaniliny.

Przykład IV. W rurze do prowadzenia reakcji katalitycznych w fazie gazowej 72 g chrominu miedziowego jako katalizatora w postaci tabletek ogrzewa się do temperatury około 270°C, po czym wprowadza się mieszaninę par nitrobenzenu i etanolu w stosunku wagowym 1:5 z prędkością 60,0 g/godzinę i równocześnie do rury wprowadza się wodór w ilości 96 litrów/godzinę. Po upływie 10 godzin od rozpoczęcia reakcji oleisty produkt oddziela się od warstwy wodnej, suszy nad bezwodnym siarczanem sodowym i oddestylowuje etanol.

Do pozostałości dodaje się 21 g 85% roztworu wodnego kwasu mrówkowego i otrzymaną mieszaninę utrzymuje w stanie wrzenia pod chłodnicą zwrotną w ciągu 1 godziny, a następnie destyluje. Otrzymuje się 109 g N,N-dwumetyloaniliny o temperaturze wrzenia 215—216°C. Produkt ten oczyszcza się chromatograficznie na kolumnie z żelu krzemionkowego, eluując n-heksanem.

Analiza oczyszczonego produktu: % C % H % N
obliczono dla wzoru $C_{10}H_{15}N$ 67,1 10,1 9,4
znaleziono 67,4 10,4 9,6

Badanie za pomocą chromatografii gumowej wykazuje, że jako produkt uboczny otrzymuje się również 5,0 g N-etyloaniliny.

Przykład V. W rurze do prowadzenia katalitycznych reakcji w fazie gazowej umieszcza się 72 g chrominu miedziowego jako katalizatora w postaci tabletek i ogrzewa do temperatury około 260°C.

Następnie do rury wprowadza się mieszaninę par nitrobenzenu i etanolu w stosunku wagowym 1:1,5 w ilości 25,0 g/godzinę, a równocześnie do-

prowadza się wodór w ilości 96 litrów/godzinę. Po upływie 5 godzin otrzymany produkt przerabia się w sposób opisany w przykładzie I, otrzymując 45,3 g N-etyloaniliny o temperaturze wrzenia 206—207°C.

Analiza oczyszczonego produktu: % C % H % N
obliczono dla wzoru $C_8H_{11}N$ 79,3 9,1 11,6
znaleziono 79,0 9,2 11,7

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania związków drugorzędowych lub trzeciorzędowych amin aromatycznych o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom wodoru lub chlorowca, grupę alkoksylową o 1—3 atomach węgla lub rodnik alkilowy o 1—10 atomach węgla, Z oznacza atom wodoru lub chlorowca albo rodnik metylowy, n oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2, a Y oznacza grupę o wzorze -NHR lub o wzorze -N(R)₂, w których to wzorach R oznacza rodnik alkilowy o 1—10 atomach węgla lub rodnik fenyłowy, przy czym w drugim z tych wzorów oba podstawniki R są jednakowe, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym X, Z i n mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z wodorem i z alkoholem o ogólnym wzorze ROH, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w obecności katalizatora, który stanowi chromin miedziowy zawierający głównie związek o wzorze $CuO \cdot CuCr_2O_4$.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w fazie gazowej.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem większym od ciśnienia atmosferycznego.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na 1 mol związku o wzorze 2, w którym X, Z i n mają znaczenie podane w zastrz. 1, stosuje się 1—20 moli związku o wzorze ROH, w którym R ma znaczenie podane w zastrz. 1.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 150—400°C.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem gazowego wodoru wynoszącym 20—100 atm.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się chromin miedziowy zawierający małą ilość co najmniej jednego pierwiastka, takiego jak żelazo, nikiel, kobalt, cynk, bar, wapń, magnez, mangan, glin, fosfor, cer i tor, stanowiącego promotor.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się związek o ogólnym wzorze 2, w którym Z oznacza atom chloru, bromu lub fluoru, a X i n mają znaczenie podane w zastrz. 1.

9. Sposób wytwarzania związków drugorzędowych lub trzeciorzędowych amin aromatycznych o ogólnym wzorze 1, w którym X oznacza atom

wodoru lub chlorowca, grupę alkoksylową o 1—3 atomach węgla lub rodnik alkilowy o 1—10 atomach węgla, Z oznacza atom wodoru lub chlorowca albo rodnik metylowy, n oznacza liczbę całkowitą 1 lub 2, a Y oznacza grupę o wzorze $-NR'R''$, w którym R' i R'' są różne i oznaczają rodniki alkilowe o 1—5 atomach węgla, **znamienny tym**, że związek o ogólnym wzorze 2, w którym X, Z i n mają wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z wodorem i mieszaniną alifatycznych alkoholi o wzorach $R'OH$ i $R''OH$, w których R' i R'' mają wyżej podane znaczenie, w obecności katalizatora w postaci chrominu miedziowego, zawierającego głównie związek o wzorze $CuO \cdot CuCr_2O_4$.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w fazie gazowej.

11. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem większym od ciśnienia atmosferycznego.

12. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że na 1 mol związku o wzorze 2, w którym X, Z i n mają znaczenie podane w zastrz. 9, stosuje się

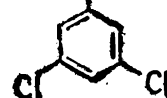
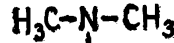
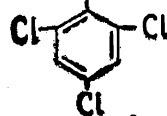
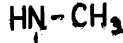
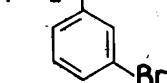
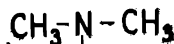
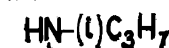
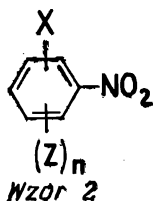
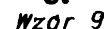
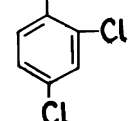
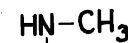
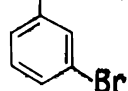
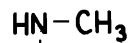
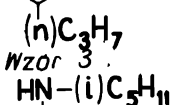
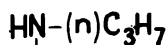
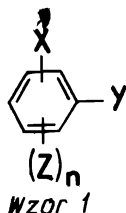
1—20 moli mieszaniny alkoholi o wzorach $R'OH$ i $R''OH$, w których R' i R'' mają znaczenie podane w zastrz. 9, przy czym stosunek molowy alkoholu o wzorze $R'OH$ do alkoholu o wzorze $R''OH$ w tej mieszaninie wynosi korzystnie 1:0,7 do 1:1,5.

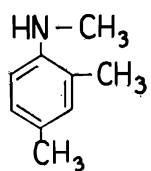
13. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 150—400°C.

14. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się pod ciśnieniem gazowego wodoru wynoszącym 20—100 atm.

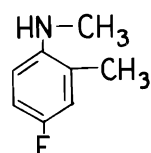
15. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako katalizator stosuje się chromin miedziowy zawierający małą ilość co najmniej jednego pierwiastka, takiego jak żelazo, nikiel, kobalt, cynk, bar, wapń, magnez, mangan, glin, fosfor, cer lub tor, stanowiącego promotor.

16. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że stosuje się związek o ogólnym wzorze 2, w którym Z oznacza atom chloru, bromu lub fluoru, a X i n mają znaczenie podane w zastrz. 9.

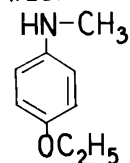




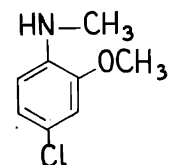
Wzór 11



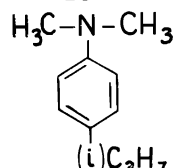
Wzór 13



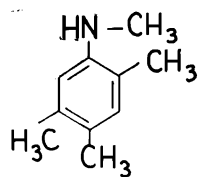
Wzór 15



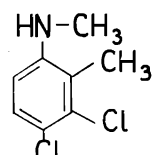
Wzór 17



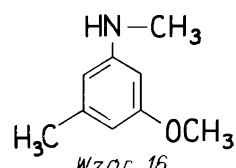
Wzór 19



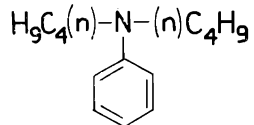
Wzór 12



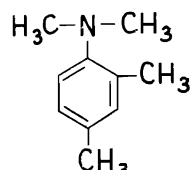
Wzór 14



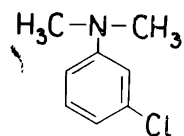
Wzór 16



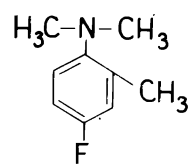
Wzór 18



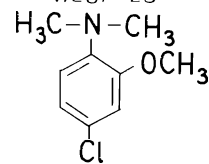
Wzór 20



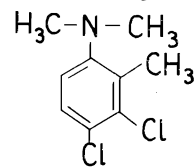
Wzór 21



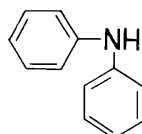
Wzór 23



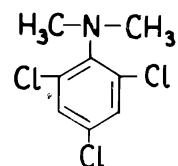
Wzór 25



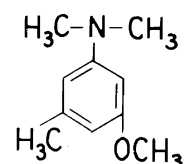
Wzór 27



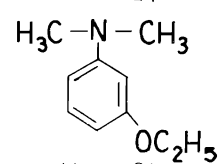
Wzór 29



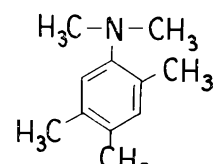
Wzór 22



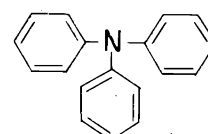
Wzór 24



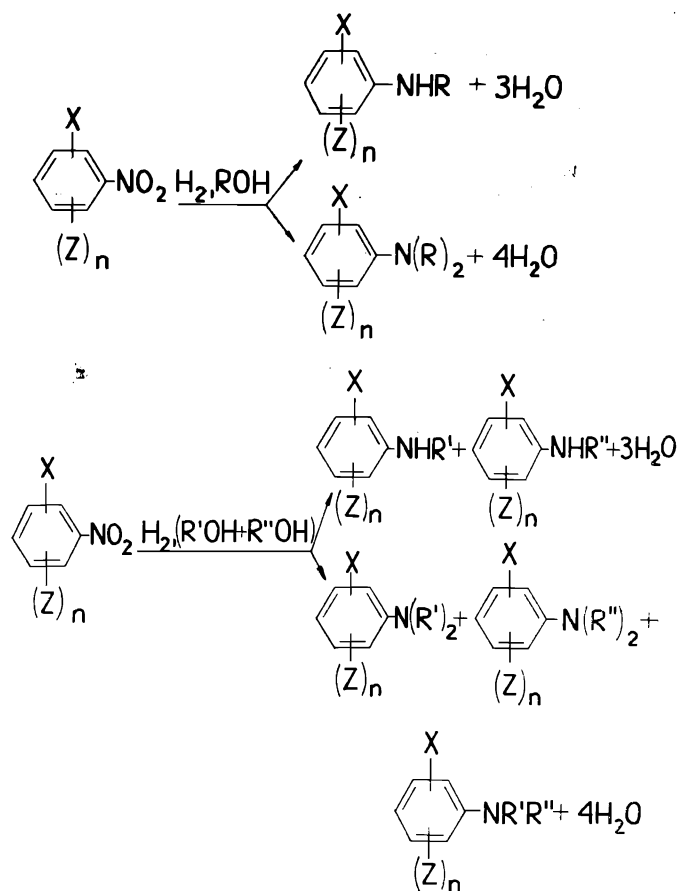
Wzór 26



Wzór 28



Wzór 30



Schemat