



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8500698**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het bereiden van difenylaminen of N,N'-difenyلفenyleendiaminen.**
- ⑤1 Int.Cl⁴.: C07C 85/06, C07C 87/50, C07C 93/14, C07C 91/44, C07C 101/00, C07C 121/78.
- ⑦1 Aanvrager: Mitsui Toatsu Chemicals, Incorporated te Tokio, Japan.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8500698.
- ②2 Ingediend 12 maart 1985.
- ③2 Voorrang vanaf 14 maart 1984, 27 maart 1984, 6 juli 1984.
- ③3 Land van voorrang: Japan (JP).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 47119/84, 57339/84, 138894/84.
- ⑥2 - -

- ④3 Ter inzage gelegd 1 oktober 1985.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O. 33092

Werkwijze voor het bereiden van difenylaminen of N,N'-difenylfenyleendi-
aminen.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het bereiden
5 van difenylaminen of N,N'-difenylfenyleendiaminen. De uitvinding heeft
in het bijzonder betrekking op een werkwijze voor het bereiden van dife-
nylaminen of N,N'-difenylfenyleendiaminen door omzetting van een aniline
of een fenyleendiamine met een fenol bij hoge temperatuur bij aanwezig-
heid van een waterstof-transfer-katalysator en een met dit fenol over-
10 eenkomend cyclohexanon, waarbij het fenol in overmaat ten opzichte van
het aniline of fenyleendiamine wordt gebruikt.

De volgens de uitvinding gebruikte anilinen zijn verbindingen met
de formule 1, waarin R een waterstofatoom of een alkylgroep voorstelt en
X en Y een waterstof-, fluoratoom, alkyl-, alkoxy-, carboxyl-, carboxyl-
15 ester-, cyaan-, hydroxyl- of benzylgroep voorstellen, welke substituen-
ten gelijk of verschillend kunnen zijn. De volgens de uitvinding ge-
bruikte fenyleendiaminen zijn verbindingen met de formule 2, waarin X
een waterstofatoom of een alkylgroep voorstelt. Verder zijn de met de
cyclohexanonen overeenkomende fenolen verbindingen met de formule 3,
20 waarin X een alkyl- of alkoxygroep voorstelt en n een geheel getal van 0
tot 2 betekent.

De werkwijze volgens de uitvinding is een bijzonder voordelige me-
thode voor het op industriële schaal bereiden van de aan de kern gesub-
stitueerde difenyaminen uit de aan de kern gesubstitueerde anilinederi-
25 vaten met formule 1, die door één of meer alkylgroepen en/of alkoxygroe-
pen en/of fluoratomen zijn gesubstitueerd.

De difenylaminen en N,N'-difenylfenyleendiaminen zijn verbindingen
die kunnen worden toegepast als tussenprodukten voor de bereiding van
kleurstoffen, landbouwchemicaliën, geneesmiddelen, middelen voor het
30 compounderen van rubber, enz. De aan de kern gesubstitueerde difenylami-
nen, bijvoorbeeld 2-methyl-4-alkoxydifenylamine en 2-methyl-4-alkoxy-
2',4'-dimethyldifenylamine, die als uitgangsmaterialen kunnen dienen
voor kleurstoffen voor toepassing met voor warmte of druk gevoelige re-
gistratiepapieren van het fluoraantype, en 2-chloor-5-methyl-difenylami-
35 ne, dat kan dienen als uitgangsmateriaal voor landbouwchemicaliën, zijn
bijzonder kostbare en waardevolle verbindingen.

Tot dusver werden bij de bekende werkwijzen de difenylaminen bereid
door een deammoniatie-reaktie uit aminen zoals aniline of werden dife-
nylaminen bereid door een dehydratatie- of dehydrobromatie-reaktie uit
40 aminen en fenolen of broombenzenen. In het bijzonder kan een werkwijze

8500698

worden genoemd voor de bereiding van een difenylamine uit een fenol en aniline onder toepassing van γ -aluminiumoxide als katalysator (Japanse octrooipublikatie 14738/1974), en een werkwijze, waarbij 2-methyl-4-methoxyaniline wordt geacyleerd, het verkregen produkt wordt omgezet met broombenzeen en daarna het gevormde 2-methyl-4-methoxy-N-acetyldifenylamine wordt gehydrolyseerd, wat 2-methyl-4-methoxy-difenylamine oplevert (Japanse octrooipublikatie 5489/1977).

Anderzijds zijn werkwijzen voor het bereiden N-alkyldifenylaminen bekend, waarbij een difenylamine wordt omgezet met een alkylhalogenide, dialkylsulfaat of trialkylfosfaat, en waarbij een hydrochloride van difenylamine en alcohol worden omgezet. Een bekende werkwijze voor de bereiding van N,N'-difenylfenyleendiaminen betreft de omzetting van fenyleendiamine, dihydroxybenzeen of disulfoxybenzeen, en aniline of een zout daarvan.

Alle bovengenoemde werkwijzen zijn echter buitengewoon onbevredigend voor toepassing als industriële werkwijze.

Een bekende werkwijze, die verschilt van de bovenbeschreven werkwijze, is een werkwijze, waarbij een amine met een Schiff-base wordt omgezet. In het bijzonder is er een werkwijze voorgesteld, waarbij N-cyclohexylideenaniline in de dampfase wordt omgezet met een zuurstof bevattend gas bij aanwezigheid van een oxydatiekatalysator, zoals siliciumdioxide (Japanse ter inzage gelegde octrooiaanvraag 49.924/1974) of een werkwijze, waarbij N-methylaniline en cyclohexanon bij aanwezigheid van een palladiumkatalysator bij hoge temperatuur wordt omgezet en vervolgens de resulterende Schiff-base wordt onderworpen aan een dehydrogeneringsreactie onder vorming van N-methyldifenylamine (Amerikaans octrooischrift 3.219.704). De dehydrogeneringsreactie van deze werkwijzen worden echter uitgevoerd bij afwezigheid van een waterstofacceptor, wat tot gevolg heeft dat de opbrengsten een onbevredigend lage waarden bezitten ondanks het feit dat het N-methylaniline en cyclohexanon in een bijna equivalente verhouding gebruikt worden.

Voorts is ook een werkwijze voorgesteld waarbij styreen als waterstofacceptor wordt toegepast voor de bereiding van difenylaminen via een Schiff-base, zoals N-cyclohexylideenaniline, door omzetting van een amine met een cyclohexanon bij aanwezigheid van een hydrogenerende katalysator, zoals een palladiumkatalysator (Japanse ter inzage gelegde octrooiaanvraag 58.648/1982).

Deze werkwijze betreft in het bijzonder een methode voor het verkrijgen van 4-aminodifenylaminen uit p-fenyleendiamine. Deze werkwijze is als geheel bevredigend wat betreft de reaktiesnelheid en selektiviteit.

teit ervan. Om echter het beoogde produkt te verkrijgen is bij deze werkwijze de toepassing van een aniline en een aanzienlijke equivalente hoeveelheid van een cyclohexanon vereist. Daarbij moeten de niet gemakkelijk verkrijgbare cyclohexanonen in een afzonderlijke trap worden gesynthetiseerd uit de fenolen. Verder worden de styrenen alleen als waterstofacceptor gebruikt. Deze werkwijze kan dus niet worden beschouwd als een op industriële schaal bevredigende werkwijze voor de bereiding van difenylaminen.

Volgens een meer uitgebreide beschrijving wordt bij de werkwijze volgens de bovengenoemde Japanse ter inzage gelegde octrooiaanvraag 58.648/1982 het styreen, dat als een waterstofacceptor wordt toegevoegd, katalytisch gehydrogeneerd onder vorming van een geheel andere verbinding, die niet in het reactiesysteem van deze werkwijze kan worden opgenomen en dus niet kan worden teruggewonnen voor hergebruik. Derhalve is deze werkwijze buitengewoon kostbaar bij toepassing op industriële schaal, tenzij een doelmatige toepassing voor de laatstgenoemde verbinding kan worden gevonden. Omdat bovendien het styreen (zoals bovenbeschreven) katalytisch gehydrogeneerd wordt onder vorming van een geheel andere verbinding, die niet in het reactiesysteem volgens deze werkwijze kan worden opgenomen, moeten de hoeveelheden waarin de aminen en de cyclohexanonen worden toegepast zo dicht mogelijk bij de equivalentieverhouding liggen. Anders zal een afzonderlijke trap voor het scheiden en zuiveren van de overmaat aminen en/of cyclohexanonen vereist zijn of een verlies aan amine of cyclohexanon teweeg worden gebracht.

Derhalve heeft de uitvinding ten doel een werkwijze te verschaffen, die de nadelen van de gebruikelijke werkwijzen niet bezit.

Om dit doel te bereiken heeft aanvrager diepgaand onderzoek verricht. Dit onderzoek heeft geleid tot de ontdekking, dat wanneer een aniline met de formule 1 of een difenylamine met de formule 2 (deze verbindingen worden in de verdere beschrijving kortweg als "aminen" aangeduid) wordt omgezet bij hoge temperatuur bij aanwezigheid van een waterstof-transfer-katalysator en een overmaat van een fenol, met een met het fenol overeenkomend cyclohexanon, waarbij de vorming van een Schiff-base plaatsvindt tengevolge van een condensatiereactie tussen het amine en het cyclohexanon, alsmede de dehydrogeneringsreactie ervan teweeg wordt gebracht en tegelijkertijd in hetzelfde reactiesysteem door de reductie van het fenol opnieuw een cyclohexanon wordt gevormd in een hoeveelheid, die overeenkomt met de bij de condensatiereactie verbruikte hoeveelheid. Er werd dus gevonden dat de omzetting gemakkelijk verloopt door in het beginstadium van de omzetting eenvoudigweg een katalytische hoeveelheid

van het cyclohexanon aanwezig te laten zijn en bovendien dat zelfs hoe-
wel het amine een aan de kern gesubstitueerde groep bevat, het beoogde
produkt met een hoge selektiviteit kan worden verkregen door de omzet-
ting uit te voeren bij aanwezigheid van een overmaat van het fenol.

5 Volgens de uitvinding wordt dus een werkwijze verschaft voor het
bereiden van difenylaminen door ofwel omzetting bij hoge temperatuur van
een amine en een overmaat van een fenol bij aanwezigheid van een water-
stof-transfer-katalysator en een katalytische hoeveelheid van een cyclo-
hexanon, dat overeenkomt met het bij de omzetting gebruikte fenol met de
10 formule 3, ofwel volgens een voorschrift, waarbij men het cyclohexanon
niet vanaf het begin in het reactiesysteem aanwezig laat zijn maar door
omzetting bij hoge temperatuur van een fenol met een amine, waarbij een
deel van het in overmaat gebruikte fenol onder waterstofdruk wordt omge-
zet in het daarmee overeenkomende cyclohexanon.

15 De werkwijze volgens de uitvinding geeft niet alleen bevredigende
resultaten met betrekking tot de reactiesnelheid en de selektiviteit
voor het beoogde produkt, maar aangezien de fenolen zowel waterstofac-
ceptors als de bron (uitgangsmateriaal) van de cyclohexanonen zijn, die
worden gevormd tengevolge van het feit dat ze waterstofacceptoren zijn,
20 bestaat ook het voordeel dat de cyclohexanon bevattende fenolen, die op
het moment van het terugwinnen van de beoogde difenylaminen worden afge-
scheiden, direkt in de toestand van het zo gevormde mengsel kunnen wor-
den teruggevoerd naar en gebruikt in het reactiesysteem. Verder wordt
bij de werkwijze volgens de uitvinding waterstof gevormd door dehydroge-
25 nering van de Schiff-base, het tussenprodukt dat wordt gevormd door de
reactie tussen de aminen en de cyclohexanonen en het zo gevormde water-
stof wordt in hetzelfde reactiesysteem gebruikt voor het reduceren van
de fenolen, d.w.z. de vorming van de cyclohexanonen. De werkwijze vol-
gens de uitvinding is derhalve buitengewoon doelmatig. In het geval van
30 sommige typen van de aan de kern gesubstitueerde difenylaminen zou men
moeilijkheden verwachten bij de bereiding daarvan volgens een ééntraps-
omzetting, maar volgens de werkwijze van de uitvinding is de synthese
van deze verbindingen volgens een ééntrapsomzetting mogelijk. Zelfs in
die gevallen, waarin de geschikte overeenkomstige cyclohexanonen niet
35 gemakkelijk verkrijgbaar, zijn bestaat het voordeel dat volgens de werk-
wijze van de uitvinding de omzetting kan worden uitgevoerd door inplaats
van dergelijke cyclohexanonen een overmaat van de fenolen te gebruiken
en de omzetting uit te voeren terwijl een deel van de fenolen onder wa-
terstofdruk wordt omgezet in cyclohexanonen.

Als fenolen, die bij de werkwijze volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt, kunnen worden genoemd: fenolen, alkylfenolen zoals methylfenol, ethylfenol, isopropylfenol, butylfenol, 2,4-dimethylfenol, 2,4,6-trimethylfenol en 2,6-di-tert.butyl-4-methylfenol, en alkoxyfenolen zoals 3-methoxyfenol en 4-methoxyfenol, waarbij fenol een bijzondere voorkeur verdient.

Ten aanzien van de hoeveelheid van de fenolen die moet worden gebruikt terwijl de omzetting verloopt in een mate die equivalent is aan de hoeveelheid aminen wanneer de cyclohexanonen vanaf het begin worden gebruikt, bestaat er een neiging tot vermindering van de selektiviteit. Derhalve moeten de fenolen in overmaat worden toegepast, d.w.z. ten minste 2 mol en bij voorkeur 4-20 mol per mol van de aminen.

Als aniline met de formule 1 kunnen bijvoorbeeld worden genoemd: aniline, N-alkylanilinen en aan de kern gesubstitueerde derivaten van deze anilinen. Al deze uitgangsmaterialen kunnen het overeenkomstige, beoogde produkt met hoge selektiviteiten opleveren. Gezien de vraag naar het produkt is het echter economisch voordelig de werkwijze volgens de uitvinding toe te passen op de aan de kern gesubstitueerde produkten. Voorbeelden van aan de kern gesubstitueerde produkten zijn alkylanilinen zoals 2-methylaniline, dialkylanilinen zoals 3,4-dimethylaniline, alkoxyanilinen zoals 3-methoxyaniline, alkylalkoxyanilinen zoals 2-methyl-4-methoxyaniline, o-aminobenzoëzuur en esters ervan, o-aminobenzonitril, 4-benzylaniline, aminofenol en fluoralkylanilinen zoals 2-fluor-5-methylaniline. Als voorbeelden van de N-alkylgroep van de N-alkylanilinen kunnen methyl-, ethyl- en propylgroepen worden genoemd.

Verder kunnen als de fenyleendiaminen met de formule 2 bijvoorbeeld worden genoemd: p-fenyleendiamine, m-fenyleendiamine, o-fenyleendiamine en tolueendiamine.

Als cyclohexanonen zijn die verbindingen toepasbaar, die overeenkomen met de bovengenoemde fenolen. De toepassing van de cyclohexanonen in een katalytische hoeveelheid is voldoende en gewoonlijk, indien het cyclohexanon wordt gebruikt in een hoeveelheid van ten minste ongeveer 0,03 mol per mol van de aminen, zullen geen speciale problemen optreden. Wanneer het amine een aniline met de formule 1 is, wordt het bij voorkeur gebruikt in een hoeveelheid van 0,05-0,40 mol per mol van het amine. Wanneer anderzijds het amine een fenyleendiamine met de formule 2 is, wordt het bij voorkeur gebruikt in een hoeveelheid van ten minste 0,5 mol per mol van het amine. Wanneer de gebruikte hoeveelheid kleiner is dan de hierboven aangegeven hoeveelheden, dan wordt de reaktiesnelheid verminderd, terwijl een overschrijding van deze hoeveelheden even-

eens ongewenst is omdat een daling van de opbrengsten van de beoogde difenylaminen en N,N'-difenyleenaminen plaatsvindt.

Wanneer anderzijds de cyclohexanonen niet vanaf het begin van de reactie worden gebruikt, voldoet het volgende voorschrift. De bij hoge
 5 temperatuur verlopende omzetting wordt uitgevoerd in een afgesloten reaktor, nadat daarin waterstof is gebracht in een hoeveelheid die overeenkomt met die hoeveelheid, die het cyclohexanon vormt in een geschikte hoeveelheid, zoals in het bovenstaande is aangegeven, d.w.z. op basis van de fenolen ten minste ongeveer 0,06 mol (bij voorkeur 0,10-0,80 mol
 10 wanneer het amine een aniline is en ten minste 0,6 mol wanneer het amine een fenyleendiamine is).

De bij de werkwijze volgens de uitvinding gebruikte katalysator moet een katalysator zijn die zowel de dehydrogenerings- als de reductiereactie katalyseert. Gewoonlijk is een geschikte hydrogeneringskatalysator ook geschikt voor de dehydrogeneringsreactie. Specifieke voor-
 15 beelden van een dergelijke katalysator zijn dragerkatalysatoren met Raney-nikkel, gereduceerd nikkel of nikkelkatalysatoren, dragerkatalysatoren met Raney-kobalt, gereduceerd kobalt of kobaltkatalysatoren, dragerkatalysatoren met Raney-koper, gereduceerd koper of koperkatalysatoren, katalysatoren van de edelmetalen van groep VIII van het Periodiek
 20 Systeem der Elementen of katalysatoren die worden verkregen door deze metalen op een dragermateriaal zoals koolstof, aluminiumoxide of bariumcarbonaat aan te brengen, reniumkatalysatoren, zoals renium-kool, en de koper-chromaatkatalysatoren. Van de katalysatoren verdient palladium de
 25 voorkeur en bijzondere voorkeur verdienen dragerkatalysatoren met palladium, zoals palladium-kool, palladium-aluminiumoxide en palladiummagnesiumoxide. Deze katalysatoren worden in een hoeveelheid, berekend als metaalatomen, van gewoonlijk 0,001-0,2 gramatoom, bij voorkeur 0,004-0,1 gramatoom toegepast, betrokken op de aminen.

30 Gewoonlijk wordt een reaktietemperatuur van 130-350°C toegepast. Wanneer het amine aniline of een aan de kern gesubstitueerd produkt ervan betreft, wordt bij voorkeur de temperatuur in het gebied van 170-280°C gekozen, terwijl wanneer het amine een N-alkylaniline of een aan de kern gesubstitueerd produkt daarvan is, bij voorkeur een temperatuur in het gebied van 130-200°C wordt gekozen.
 35

De beoogde difenylaminen kunnen worden verkregen door na voltooiing van de omzetting het reaktiemengsel op gebruikelijke wijze te behandelen, bijvoorbeeld door destillatie, kristallisatie of extractie. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding
 40 wordt hierbij de cyclohexanon bevattende overmaat aan fenol, die wordt

8500698

verkregen na voltooiing van de omzetting, in de toestand waarin het verkregen wordt voor hergebruik teruggevoerd naar de tweede en daaropvolgende omzettingen. In het bijzonder wordt de na voltooiing van de omzetting verkregen vloeistof gefiltreerd om de katalysator af te scheiden, die kan worden hergebruikt. Het filtraat wordt dan geconcentreerd en het cyclohexanon bevattende fenol wordt gewonnen, waarna deze fraktie in de verkregen, gemengde toestand naar het reactiesysteem wordt teruggevoerd. Het in de ketel overblijvende difenylamine wordt vervolgens gezuiverd en gescheiden door bijvoorbeeld destillatie, kristallisatie, enz.

De in industrieel opzicht waardevolle en kostbare difenylaminen of N,N'-difenylfenyleendiaminen kunnen derhalve volgens de werkwijze van de uitvinding gemakkelijk uit de aminen worden verkregen. Zo kon bijvoorbeeld 2-methyl-4-methoxydifenylamine slechts alleen worden verkregen volgens omslachtige methoden, zoals de in de Japanse octrooipublikatie 54189/1977 beschreven methode, die wordt uitgevoerd volgens het reactieschema van fig. 1, of de in de Japanse ter inzage gelegde octrooiaanvraag 136.252/1980 beschreven werkwijze, die wordt uitgevoerd volgens het reactieschema van fig. 2.

Het is nu echter mogelijk onder toepassing van de werkwijze van de onderhavige uitvinding 2-methyl-4-methoxydifenylamine in één enkele trap en in een hoge opbrengst te verkrijgen uit 2-methyl-4-methoxyaniline en fenol. De werkwijze volgens de uitvinding kan derhalve worden beschouwd als een buitengewoon voordelige werkwijze voor in het bijzonder de industriële bereiding van 2-alkyl-4-alkoxydifenylaminen.

In de volgende voorbeelden wordt de uitvinding nader toegelicht.

Voorbeeld I

In een roestvast stalen autoclaaf met een inhoud van 500 ml werden 21,4 g (0,2 mol) 2-methylaniline, 94,1 g (1,0 mol) fenol, 2,0 g (0,02 mol) cyclohexanon en 1,07 g 5-gew.procents palladium-op-kool (produkt van Japan Engelhard Ltd.) gebracht. Nadat het inwendige van de autoclaaf was gespoeld met stikstof werd de temperatuur verhoogd tot 200°C, waarna de omzetting gedurende drie uren onder roeren bij deze temperatuur werd uitgevoerd. Vervolgens werd de temperatuur teruggebracht naar kamertemperatuur, waarna het reactiemengsel werd gefiltreerd om de katalysator af te scheiden.

Er werd een deel van het filtraat genomen en de niet-omgezet gangsmaterialen en het produkt werden door middel van gaschromatografie kwantitatief bepaald. Uit de analyse bleek, dat 0,3 g (omzetting 98,6 %) niet-omgezet 2-methylaniline was overgebleven en dat 35,8 g (selektivi-

8500698

teit 99,2 %) produkt waren gevormd. Het filtraat werd vervolgens door destillatie geconcentreerd en gescheiden, waarbij 6,0 g van een fraktie van cyclohexanon bevattend fenol werd verkregen. De concentratie van cyclohexanon in de fraktie was 2,4 %, hetgeen overeenkomt met 91,2 % van de gebruikte hoeveelheid cyclohexanon. De na afscheiding van het fenol verkregen geconcentreerde vloeistof werd opnieuw onder verminderde druk gedestilleerd, wat 34,8 g (opbrengst 95 %) van een fraktie opleverde met een kookpunt van 173-179°C onder een druk van 120 mm Hg.

Hierna werd de omzetting op dezelfde wijze uitgevoerd, maar werd slechts 20,0 g fenol toegevoegd aan de bovengenoemde teruggewonnen katalysator en teruggewonnen cyclohexanon bevattende fenolfraktie en zonder opnieuw toevoegen van cyclohexanon. Deze omzetting gaf 2-methyl-difenylamine met een omzetting van 97,7 % en een selektiviteit van 97,3 %. De cyclohexanonconcentratie in de fenolfraktie was 2,2 %.

15

Voorbeeld II

In een roestvast stalen autoclaaf met een inhoud van 500 ml werden 64,2 g (0,6 mol) 2-methylaniline, 56,5 g (0,6 mol) fenol, 6,0 g (0,06 mol) cyclohexanon en 3,2 g 5 gew.procents palladium-kool gebracht. Nadat het inwendige van de autoclaaf was gespoeld met stikstof werd de temperatuur verhoogd tot 200°C en werd de omzetting onder roeren gedurende 7 uren bij deze temperatuur uitgevoerd. Na voltooiing van de omzetting werd het reactieprodukt op de in voorbeeld I beschreven wijze behandeld en vervolgens op dezelfde wijze geanalyseerd. Uit de analyse bleek, dat 1,2 g (omzetting 98,1 %) niet-omgezet 2-methylaniline was overgebleven en dat 98,5 g (selektiviteit 91,3 %) 2-methyldifenylamine waren gevormd. Uit deze resultaten blijkt dat de toepassing van fenol bij de omzetting in een equivalente hoeveelheid ongunstig was.

30 Voorbeeld III

De omzetting werd op dezelfde wijze als in voorbeeld I uitgevoerd, maar onder toepassing van 5 gew.procents palladium-magnesiumoxide in plaats van 5-gew.procents palladium-kool, waarna het reactieprodukt op dezelfde wijze werd behandeld.

35 Bij de bovenbeschreven proef bleef 1,2 g (omzetting 94,4 %) niet-omgezet 2-methylaniline over en waren 33,1 g (selektiviteit 95,8 %) 2-methyldifenylamine gevormd.

Voorbeeld IV

40 Er werd een autoclaaf met een inhoud van 500 ml van hetzelfde type

8500698

als in voorbeeld I gebruikt en in deze autoclaaf werden dezelfde uitgangsmaterialen als in voorbeeld I gebruikt, behalve dat de in het begin van voorbeeld I toegevoegde hoeveelheid cyclohexanon afwezig was. Na het spoelen van het inwendige van de autoclaaf met stikstof werd de autoclaaf onder een waterstofdruk van 5 kg/cm^2 overdruk gebracht. Deze hoeveelheid waterstof komt overeen met ongeveer 0,3 mol per mol van het 2-methylaniline (d.w.z. 0,3 mol als de hoeveelheid cyclohexanon, die is gevormd uit het bij de omzetting gebruikte fenyl). De omzetting werd op dezelfde wijze als in voorbeeld I uitgevoerd en daarna op dezelfde wijze behandeld.

Bij het uitvoeren van de omzetting op deze wijze werd 2-methyl-difenylamine met een selektiviteit van 99,0 % gevormd. In de teruggewonnen fenylfractie was cyclohexaan aanwezig in een concentratie van 3,3 gew. %.

15 Voorbeeld V

Voorbeeld I werd herhaald onder toepassing van 3,4-dimethoxyaniline inplaats van 2-methylaniline. Niet-omgezet 3,4-dimethoxyaniline werd niet waargenomen en 3,4-dimethoxydifenylamine werd met een selektiviteit van 97,0 % verkregen.

20

Voorbeeld VI

De proef werd op dezelfde wijze als in voorbeeld I uitgevoerd onder toepassing van 2-methyl-4-methoxyaniline inplaats van 2-methylaniline. 2-Methyl-4-methoxy-difenylamine werd bij een omzetting van 98,0 % met een selektiviteit van 98,0 % gevormd.

Het na afscheiden van de katalysator verkregen filtraat werd geconcentreerd om een fenolfractie af te scheiden en te winnen, waarna de geconcentreerde vloeistof onder verminderde druk werd gedestilleerd, wat 39,3 g (opbrengst 94,0 %) van een fractie met een kookpunt van $192-198^\circ\text{C}$ opleverde.

30

Voorbeeld VII

Voorbeeld I werd herhaald onder toepassing van 2,4-dimethylfenol inplaats van fenol. Bij een omzetting van 98,5 % werd 2-methyl-4-methoxy-2',4'-dimethyl-difenylamine gevormd met een selektiviteit van 93,0 %.

35

Voorbeeld VIII

De proef werd op de in voorbeeld I beschreven wijze uitgevoerd onder toepassing van 2-fluor-5-methylaniline inplaats van 2-methylaniline, waarbij de omzetting nagenoeg geheel werd voltooid, en 2-fluor-5-methyl-

40

8500698

difenylamine werd met een selektiviteit van 95,5 % verkregen.

Voorbeeld IX

In een roestvast stalen autoclaaf met een inhoud van 500 ml werd
 5 24,2 g (0,2 mol) 2-methyl-N-methylaniline, 94,1 g (1,0 mol) fenol, 2,0 g
 (0,02 mol) cyclohexanon en 1,07 g 5-gew.procents palladium-kool ge-
 bracht. Na het spoelen van het inwendige van de autoclaaf met stikstof
 werd de temperatuur verhoogd tot 150°C. De omzetting werd onder roeren
 gedurende 8 uren bij deze temperatuur uitgevoerd, waarna de temperatuur
 10 werd verlaagd tot kamertemperatuur en het reaktiemengsel werd gefil-
 treerd om de katalysator af te scheiden.

Er werd een deel van het filtraat genomen en de niet-omgezette uit-
 gangsmaterialen en de produkten werden door middel van gaschromatografie
 kwantitatief bepaald. Uit de analyse bleek, dat 0,8 g (omzetting 96,7 %)
 15 2-methyl-N-methylaniline was overgebleven en dat 33,8 g (selektiviteit
 88,7 %) 2-methyl-N-methyl-difenylaniline waren gevormd. Het filtraat
 werd voor een concentratie en scheiding aan een destillatie onderworpen
 en er werden 75,8 g van een cyclohexanon bevattende fenolfractie verkre-
 gen. De concentratie aan cyclohexanon in de fractie was 2,2 gew.%, het-
 20 geen overeenkomt met 83,4 % van de gebruikte hoeveelheid cyclohexanon.

Hierna werd de omzetting op dezelfde wijze uitgevoerd, maar werd
 slechts 20,0 g fenol aan de bovengenoemde, teruggewonnen katalysator en
 de teruggewonnen cyclohexanon bevattende fenolfractie toegevoegd en werd
 niet opnieuw cyclohexanon toegevoegd. Deze omzetting leverde 2-methyl-N-
 25 methyl-difenylamine bij een omzetting van 96,0 % met een selektiviteit
 van 90,0 %. De cyclohexanonconcentratie in de teruggewonnen fenolfractie
 was 2,4 gew.%.

Voorbeeld X

30 Voorbeeld IX werd herhaald onder toepassing van 2-methyl-4-methoxy-
 N-methylaniline inplaats van 2-methyl-N-methylaniline. Het beoogde pro-
 dukt werd in dit geval bij een omzetting van 97,5 % met een selektiv-
 teit van 89,0 % verkregen.

35 Voorbeeld XI

In een roestvast stalen autoclaaf met een inhoud van 500 ml werden
 21,6 g (0,2 mol) m-fenyleendiamine, 141,2 g (1,5 mol) fenol, 9,8 g (0,1
 mol) cyclohexanon en 2,16 g 5-gew.procents palladium-kool gebracht. Na
 het spoelen van het inwendige van de autoclaaf met stikstof werd de tem-
 40 peratuur verhoogd tot 200°C. Nadat de omzetting gedurende 12 uren onder

8500698

roeren bij deze temperatuur was uitgevoerd, werd de autoclaaf gekoeld tot kamertemperatuur en werd het reaktiemengsel gefiltreerd om de katalysator af te scheiden.

Er werd een deel van het filtraat genomen en door middel van gas-
 5 chromatografie geanalyseerd. Gevonden werd, dat 52,1 g (opbrengst 91,0 %)
 N,N'-difenyl-m-fenyleendiamine waren gevormd. Het filtraat werd voor een concentratie en scheiding onderworpen aan destillatie en er werden
 96,8 g van een cyclohexanon bevattende fenolfractie gewonnen. De concentratie aan cyclohexanon daarin was 8,7 gew.%, hetgeen overeenkomt met
 10 85,9 % van de gebruikte hoeveelheid cyclohexanon.

Hierna werd de omzetting op dezelfde wijze uitgevoerd, waarbij 52,8 g fenol en 0,032 g van een verse katalysator aan de bovengenoemde, teruggewonnen katalysator en teruggewonnen cyclohexanon bevattende fractie toegevoegd, maar er werd niet opnieuw cyclohexanon toegevoegd. Op deze
 15 wijze werd N,N'-difenyl-m-fenyleendiamine in een opbrengst van 90,3 % gewonnen. De concentratie aan cyclohexanon in de teruggewonnen fenolfractie was 9,0 %.

Voorbeeld XII

20 Voorbeeld IX werd herhaald onder toepassing van 3,5-dimethylfenol inplaats van fenol. Op deze wijze werd N,N'-di(3,5-dimethylfenol)-m-fenyleendiamine in een opbrengst van 89,2 % verkregen. 3,5-Dimethylcyclohexanon was in een concentratie van 8,6 % in de teruggewonnen 3,5-xyle-nolfractie aanwezig.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het bereiden van een difenylamine of N,N'-difenyl-fenyleendiamine, met het kenmerk, dat men een aniline met de formule 1, waarin R een waterstofatoom of een alkylgroep voorstelt en X en Y een waterstof-, fluoratoom, alkyl-, alkoxy-, carboxyl-, carboxylester-, cyaan-, hydroxyl- of benzylgroep voorstellen, waarbij deze substituenten gelijk of verschillend kunnen zijn, of een fenyleendiamine met de formule 2, waarin X een waterstofatoom of een alkylgroep voorstelt, bij verhoogde temperatuur omzet met een overmaat van een fenol met de formule 3, waarin Z wordt gekozen uit alkyl- en alkoxygroepen en n een geheel getal van 0-2 voorstelt, waarbij men deze omzetting uitvoert bij aanwezigheid van een waterstof-transfer-katalysator en een katalytische hoeveelheid van een cyclohexanon dat overeenkomt met het fenol met de formule 3 en/of de omzetting uitvoert terwijl men een deel van het fenol onder waterstofdruk in het ermee overeenkomende cyclohexanon omzet.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men het difenylamine of het N,N'-difenylfenyleendiamine van het bij hoge temperatuur omgezette reaktiemengsel afscheidt en vervolgens het cyclohexanon bevattend fenol voor hergebruik naar het reactiesysteem terugleidt.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat in het reactiesysteem ten minste 0,03 mol cyclohexanon per mol van het aniline of fenyleendiamine aanwezig is.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat in het reactiesysteem ten minste 0,05-0,4 mol cyclohexanon per mol van het aniline aanwezig is.

5. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat in het reactiesysteem ten minste 0,5 mol cyclohexanon per mol van het fenyleendiamine aanwezig is.

6. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men het fenol in een overmaat van 4-20 mol per mol van het aniline of fenyleendiamine gebruikt.

7. Werkwijze volgens één of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men de omzetting bij een temperatuur van 130-350°C uitvoert.

8. Werkwijze volgens één of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men als waterstof-transfer-katalysator palladium gebruikt.

9. Werkwijze volgens één of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men als difenylamine 2-methyl-4-alkoxydifenylamine gebruikt.

fig. 1.

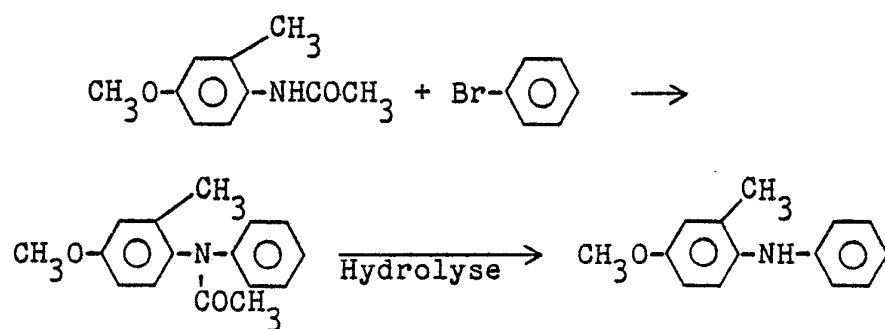
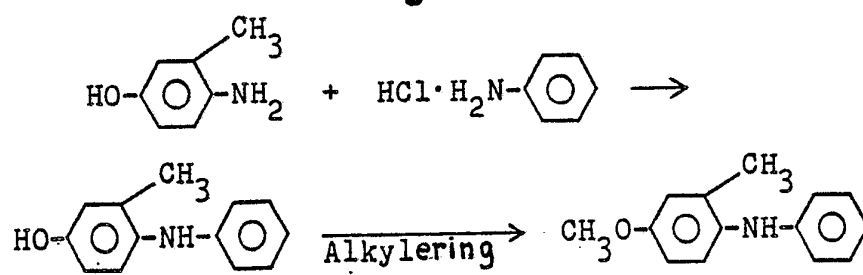
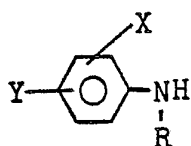


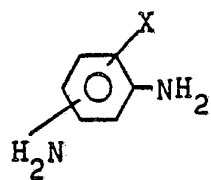
fig. 2.



1.



2.



3.

