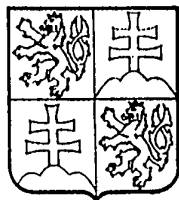


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATÍVNA
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNY ÚRAD
PRE VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

274 021

(21) PV 7313-88.V
(22) Prihlásené 07 11 '88

(40) Zverejnené 14 08 90
(45) Vydané 01 06 92

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 249/10

(75) Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN prof.ing. DrSc.,
člen korešpondent SAV, PARTIZÁNSKE

(54)

Spôsob reduktívnej karbonylácie
aromatických nitrozlúčenín

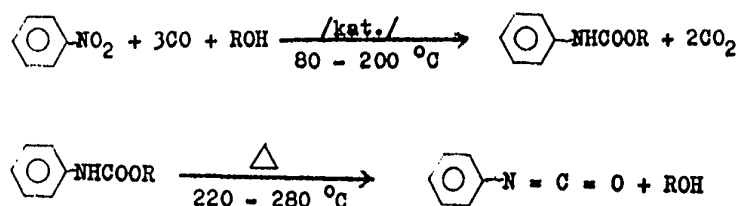
(57)

Aromatické nitrozlúčeniny (nitrobenzén, dinitrobenzén, dinitrotoluén) sa karbonylujú oxidom uhoľnatým, ktorý môže obsahovať vodík i inertné plyny, za prítomnosti organických hydroxylzlučenín (alifatické alkoholy C₁ až C₅), pri teplote 80 až 220 °C a tlaku 1 až 30 MPa a za katalytického účinku kovov a zlúčenín kovov platiny (Pd). Ďalej najmenej jedného halidu zo skupiny I.b, II.b, V.a, V.b, VI.b, VII. a a železa a/alebo najmenej jedného terciárneho amínu (pyridín), pričom do reakčného prostredia sa jednorázovo alebo po častiach privedie kyslík (O, O₂, O₃) a/alebo peroxid (H₂O₂, terc. butylhydroperoxid, di-terc. butylperoxid) v celkovom množstve 0,02 až 6 % hmot. (1 až 3 % hmot.), počítané na aromatické nitrozlúčeniny.

Vynález sa týka spôsobu reduktívnej karbonylácie aromatických nitrozlučenín, najmä nitrobenzénu, dinitrotoluénu, ako aj ich derivátov oxidom uhoľnatým a organickými hydroxyzlučeninami, za prítomnosti katalyzátorov a ďalších účinných aktivátorov, čím vzniknú odpovedajúce uretány, resp. mono- až trialkylaryluretány, resp. alkyl-N-fenylkarbamáty až trialkyl-N-fenyltrikarbamáty.

Monoizokyanáty a diizokyanáty možno pripraviť karbonyláciou nitrozlučenín oxidom uhoľnatým pri vyšších teplotách a tlakoch za katalytického účinku halidov VIII. skupiny periodického systému spolu s oxidmi železa a vanádu a prípadne tiež za spolupôsobenia pyridínových báz, pričom reakčné prostredie musí byť prosté vody a vodíka (Macho V. a spol.: Chemický priemysl 25/50, 140 (1975); Schwetlick K. a i.: NDR pat. 123 807). Totiž voda i vodík in situ reagujú s vytváranými izokyanátmi (Besenyli G. a i.: React. Kinet. Catal. Lett. 24, 293 (1984)). Tak za prítomnosti aj malých množstiev vodíka v oxide uhoľnatom pri karbonyláci nitrobenzénu za katalytického účinku chloridu páladnatého sa nezíska fenylizokyanát, ale difenylmočovina. A tak napriek intenzívnemu štúdiu karbonylácie nitroaromátov na aromatické izokyanáty od r. 1964, pretrvávajú problémy so selektivitou a tým v konečnom dôsledku s nízkymi výťažkami izokyanátov.

Nároky na čistotu surovín ako z hľadiska prítomnosti vodíka i vody môžu byť však oveľa nižšie, ak k izokyanátom vedie cesta cez reduktívnu karbonyláciu nitrozlučenín, napr. nitrobenzénu oxidom uhoľnatým za prítomnosti alkoholu, ako metanolu, etanolu atď. Vznikajúci alkylfenyluretán (alkyl-N-fenylkarbamát) sa potom termicky alebo termokatalyticky štiepi na fenylizokyanát za regenerácie alkoholu. Uvedené reakcie možno znázorniť takto:



Prítomný prebytok alkoholu reaguje in situ s vytváraným fenyl-izokyanátom na odpovedajúci alkylfenyluretán (alkyl-N-fenylkarbamát) a tým ho fakticky chráni pred inými následnými a prípadne aj simultánnymi reakciami. Uvedená reduktívna N-karbonylácia nitroarénov je vo všeobecnosti katalyzovaná kovmi platínovej skupiny periodického systému a ich zlučeninami, za spolupôsobenia halidov kovov zo skupiny I.b, II.b, V.a, V.b, VI.a, VI.b, VII.a a železa, ako aj terc.amínov (jap. pat. 57(82), 200, 349 (1982); C.A. 99, 5375 (1983)).

Tak reduktívnu N-karbonyláciu nitroarénov na karbamáty katalyzuje platinový komplex $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ s chloridom ciničitým alebo chloridom železitým, prípadne chloridom titaničitým a trietylaminom v etanole pri teplote 180°C a tlaku 6 MPa. Pri tom výťažky etyl-N-fenylkarbamátu dosahujú 38 až 87 % (Watanabe Y. a iní: Bul. Chem. Soc. Japan 56, 3343 (1983)). Prakticky všetky katalytické systémy aktívne v syntéze izokyanátov z nitrozlučenín a oxidu uhoľnatého sú aktívne aj v syntéze karbamátov. Tak pri použití ako katalyzátora $(\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl})_2$ s prísadou chloridu železitého a medi v prostredí fenolu vzniká fenyl-N-fenylkarbamát s výťažkom 28 %, v metanole metyl-N-fenylkarbamát a z 1,3-dinitrobenzénu v prostredí metanolu dimetyl-1,3-fenyléndikarbamát (Manov-Juvenskij V. I., Nefedov B. K.: Uspechi chim. 50, 889 (1981)). Zasa nitrobenzén sa karbonyluje na etyl-N-fenylkarbamát v etanole za prítomnosti katalytického systému PdCl_2 -pyridín- FeCl_3 za tlaku oxidu uhoľnatého 2 - 12 MPa a pri teplote $180 - 220^\circ\text{C}$. So stúpajúcim obsahom chloridu paladnatého reakčná rýchlosť podľa očakávania stúpa, ale bez chloridu železitého prakticky neprobíha a chlorid paladnatý sa redukuje na paladnatú čerň (Nijazov, Nefedov: Dokl. AN SSSR 246, 118 (1979); Jan B. Ju., Nefedov B. K.: Sintezy na osnove oksidov uhlíka, 130. Izdatel'stvo "Chimija", Moskva (1987)). Taký proces si však vyžaduje relatívne vysoký

obsah katalytického systému, najmä ako paládinatej, tak aj železitej soli.

Pozitívny vplyv kyslíka sa však jednoznačne dokázal a využíva v syntéze alkylfenyl-uretánov, resp. alkyl-N-fenylkarbamátov z anilínu miesto nitrobenzénu, oxidu uhoľnatého a alkoholov. Tak uretánové zlúčeniny sa pripravujú z primárnych alebo sekundárnych amínov alebo močovín s oxidom uhoľnatým, alkoholom a kyslíkom pri 80 - 300 °C a 0,1 - 50 MPa za použitia katalyzátora obsahujúceho kov skupiny platiny a zlúčeniny obsahujúcej halogén, ako napr. etyl-N-fenyl-karbamát vzniká z anilínu, etanolu, oxidu uhoľnatého a kyslíka pri 160 °C a 8,6 MPa na paládiovej černi alebo ródii na aktívnom uhlí spolu s jodidom céznym počas 1 h s výťažkom 85 % (Fukoaka Sh. a i.: Európsky pat. 83 096 (1983); J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, s. 399; J. Org. Chem. 49, 1458 (1984); jap. pat. 58 (83), 157 753 (1983); C. A. 100, 512 99 (1984); jap. pat. 58 (83), 164 565 (1983); C. A. 100, 513 02; jap. pat. 59 (84) 106 452 (1984); C. A. 102, 5910 (1985)). Podobné výsledky sa dosahujú aj z iných aromatických amínov, alkoholov a oxidu uhoľnatého obsahujúceho kyslík, v prostredí protonickej kyseliny, za katalytického účinku katalyzátorov obsahujúcich meď a najmenej jeden kov zo skupiny paládia, ródia, ruténia, irídia a kobaltu (Európsky pat. 173 457 (1986)) alebo chlorid paladnatý spolu s oxychloridom železitým (NSR pat. 2 908 251). Dokonca difenylmetándiizokyanáty (MDI) možno vyrábať z anilínu, oxidu uhoľnatého, etanolu a kyslíka cez intermedárny etyl-N-fenylkarbamát za katalytického účinku paládia a jodidov, či všeobecne halidov alkalických kovov, s následnou kondenzáciou s formaldehydom v kyslom prostredí (v zriedenej kyseline sírovej hlavne na di-etyl-4,4'-difenylmetándikarbamát a v malej miere na di-etyl-2,4'-difenylmetándikarbamát a tepelným rozkladom pri teplote 100 - 350 °C na MDI (hlavne 4,4'-difenylmetándiizokyanát) a etanol (Chemtech 14, 670 (1984); Chono a i.: C. A. 100, 139 654 (1984)). Tieto procesy si však vyžadujú ako východiskové dusíkaté suroviny aromatické amíny, ako anilín 1-metyl-2,4-diamínbenzén, 4,4'-diamínodifenylmetán ap. Dimetyl-2,4-toluéndikarbamát ako prokurzor 2,4-toluéndiizokyanátu síce možno vyrobiť aj z 2,4-dinitrotoluénu, oxidu uhoľnatého a metanolu za katalytického účinku paládia na oxide hlinítom alebo aktívnom uhlí a chloridu železitého, ale dosahujú sa nízke výťažky (francúzsky pat. 2 008 365).

Avšak podľa tohto vynálezu sa spôsob reduktívnej karbonylácie aromatických nitrozlučenín, najmä nitrobenzénu, dinitrotoluénu a ich derivátov oxidom uhoľnatým a organickou hydroxyzlúčeninou, s výhodou alifatickým alkoholom C₁ až C₅, pri teplote 80 až 220 °C a tlaku 1 až 30 MPa za katalytického účinku systému vytvoreného z kovů alebo kovov zo skupiny platiny a/alebo ich zlúčenín, s výhodou zlúčenín paládia a najmenej jedného halidu zo skupiny I.b, II.b, V.a, V.b, VI.a, VI.b, VII.a a železa a/alebo najmenej jedného terciárneho amínu, s výhodou pyridínu sa uskutočňuje tak, že sa do reakčného prostredia jednorázove alebo po častiach privedie kyslík a/alebo peroxid v celkovom množstve 0,02 až 6 % hmot., s výhodou 1 až 3 % hmot., počítané na aromatickú nitrozlučeninu alebo aromatické nitrozlučeniny.

Spôsobom reduktívnej karbonylácie aromatických nitrozlučenín podľa tohto vynálezu sa získavajú hlavne alkyl-N-fenylkarbamáty a ich deriváty, využiteľné hlavne či už ako pesticídy alebo medzi produkty pesticídov a zvlášť medzi produkty výroby arylizokyanátov až aryltriizokyanátov.

Výhodou spôsobu podľa tohto vynálezu je vyššia reakčná rýchlosť i selektivita reduktívnej karbonylácie za prítomnosti kontrolovaných množstiev kyslíka, resp. nižšia spotreba vzácnych kovov alebo ich zlúčenín ako komponentov katalytického systému. Ďalšou výhodou je možnosť miesto čistého oxidu uhoľnatého používať jeho zmes s inertnými plynmi i vo dĺžkom, pričom prímеси vodíka sa môžu využiť v reakcii a tým znížiť spotrebu oxidu uhoľnatého.

Komponenty katalytického systému reduktívnej karbonylácie aromatických nitrozlučenín, údaje o tlaku a teplotách reakcie sú dostatočne známe z citovaných prameňov, ako aj z ďalších známych publikácií a patentov.

Kyslík privádzaný do reakčného prostredia karbonylácie môže byť vo forme atómovej, molekulovej alebo oligomérov kyslíka, hlavne ozónu, pričom ho možno pridávať spolu s oxídom uhol'natým alebo osobitne, napr. v zmesi s dusíkom a tým využiť ako donór kyslíka vzduchu. Vhodné sú najmä prímеси ozónu v molekulovom kyslíku alebo vo vzduchu.

Do pojmu peroxid v tomto vynáleze sa zahrňuje ako peroxid vodíka, tak aj peroxid sodíka, organické hydroperoxydy, ako terc. butylhydroperoxid, etylbenzénhydroperoxid, kuménhydroperoxid, tak aj organické peroxydy, najmä teplotne stabilnejšie, ako di-terc.butylperoxid, dikumylperoxid ap., ale použiteľný i keď menej vhodný je dibenzoylperoxid, dioktanoylperoxid i ďalšie komerčne dostupné organické peroxydy.

Komponenty katalytického systému je vhodné regenerovať, zvlášť zlúčeniny kovov skupiny platiny, najčastejšie zlúčeniny paládia, ako napr. známymi postupmi (Jap. pat. 61 (86), 215 362 (25. 9. 1986) a jap. pat. 61 (86), 215 363 (25. 9. 1986; C. A. 106, 199 706 a 217 411 (1987)) alebo vracať aspoň podstatnú časť destilačného zvyšku destilácie produktov karbonylácie, ktorý okrem malého množstva vedľajších produktov obsahuje hlavne komponenty katalytického systému karbonylácie aromatických nitrozlučenín.

Karbonyláciu aromatických nitrozlučenín podľa tohto vynálezu možno uskutočňovať pretržite, polopretržite alebo kontinuálne.

Ďalšie údaje o uskutočnení spôsobu, ako aj ďalšie výhody sú zrejmé i z príkladov.

Príklad 1

Do kývacieho autoklávu o objeme 300 cm³ sa naváži 15 g nitrobenzénu, 30 g metanolu, 0,9 g chloridu paladnatého, 2 g pyridínu, 2 g pyridínhydrochloridu, 0,05 g oxidu uraničného, 0,3 g oxidu železitého a 0,3 g oxidu vanadičného. Po uzavretí autoklávu a odstránení vzduchu sa vovedie oxid uhol'natý s prímесou 0,009 % obj. kyslíka a 0,5 % obj. vodíka, do tlaku 13 MPa pri teplote miestnosti.

Karbonylácia sa uskutočňuje pri teplote 170 °C počas 2 hodín. Konverzia nitrobenzénu dosahuje 67 % a selektivita na metyl-N-fenylkarbamát 90,1 % a anilín 8,5 %.

Naproti tomu za inak podobných podmienok, ale s použitím oxidu uhol'natého s 1,5 % obj. kyslíka a 2,1 % obj. vodíka konverzia nitrobenzénu dosahuje 98 % a selektivita na metyl-N-fenylkarbamát 92,1 % a anilín 7,9 %.

Za inak podobných podmienok, ale s použitím 60 g n-butanolu miesto 30 g metanolu konverzia nitrobenzénu dosahuje 88,9 % a selektivita na butyl-N-fenylkarbamát 87,5 % a anilín 9,9 %.

Príklad 2

Do rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele s elektrickým odporovým vinutím o objeme 1 dm³ sa naváži 100 g nitrobenzénu, 200 g metanolu, 1,5 g bezvodého chloridu paladnatého, 15 g bezvodého chloridu železitého a 15 g pyridínu. Po uzatvorení autoklávu sa odstráni vzduch prefúkaním dusíkom s obsahom 0,8 % obj. kyslíka. Nato sa vovedie oxid uhol'natý s prímесami 2,44 % obj. vodíka, 1,72 % obj. dusíka a 0,39 % obj. kyslíka do tlaku 14 MPa/25 °C. Tak celkové množstvo prítomného molekulového kyslíka je 0,5 % hmot./nitrobenzén. Nato sa autokláv za neustálej rotácie počas 30 minút vyhreje na teplotu 170 °C a pri tejto sa udržiava počas 3 hodín. Potom sa ochladí na teplotu miestnosti, neskonvertovaný oxid uhol'natý sa vypustí a kvapalný produkt sa zváži a analyzuje. Konverzia nitrobenzénu dosahuje 44,9 %, selektivita na metylfenyluretán 92,3 % a na anilín 4,2 %.

Príklad 3

Postupuje sa obdobne ako v príklade 2, len autokláv sa prefúka kyslíkom miesto dusíka. V tomto prípade sa do reakčného prostredia dostáva celkom 1,4 % hmot. molekulového

kyslíka/nitrobenzén.

Konverzia nitrobenzénu dosahuje 64,7 %, selektivita na metyl-N-fenylkarbamát (metyl-fenyluretán) 92,4 % a na anilín 7,6 %.

V ďalšom pokuse už s 2,1 % hmot. molekulového kyslíka a navyše 0,7 % hmot. pridaného terc. butylhydroperoxidu počítané na nitrobenzén konverzia nitrobenzénu dosahuje 89,3 %, selektivita na metyl-N-fenylkarbamát (metylphenyluretán) 92,6 % a anilín 7,4 %.

V treťom pokuse s 2,1 % hmot. molekulového kyslíka sa navyše pridá 1,5 % hmot. di-terc.butylperoxidu. Konverzia nitrobenzénu dosahuje 93,1 %, selektivita na metyl-N-fenylkarbamát dosahuje 92,7 % a na anilín 7,1 %.

Príklad 4

Postupuje sa obdobne ako v treťom pokuse príkladu 3, len miesto 100 g nitrobenzénu sa použije 70 g 2,4-dinitrotoluénu. Konverzia 2,4-dinitrotoluénu dosahuje 99,7 % a selektivita na dimetyl-2,4-toluéndikarbamát dosahuje 86,1 %.

Za inak podobných podmienok, ale s prefúkaním autoklávu dusíkom, bez pridania di-terc. butylhydroperoxidu a s oxidom uhol'natým s prímiesou iba 0,009 % obj. kyslíka konverzia 2,4-dinitrotoluénu dosahuje 47,9 % a selektivita na dimetyl-2,4-toluéndikarbamát 46,3 %.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob reduktívnej karbonylácie aromatických nitrozlúčenín, najmä nitrobenzénu, dinitrotoluénu a ich derivátov, oxidom uhol'natým a organickou hydroxylzúčeninou alebo hydroxylzúčeninami, s výhodou alifatickým alkoholom C_1 až C_5 , pri teplote 80 až 220 °C a tlaku 1 až 30 MPa, za katalytického účinku systému vytvoreného z kovu alebo kovov zo skupiny platiny a/alebo ich zlúčenín, s výhodou zlúčenín paládia a najmenej jedného halidu zo skupiny I.b, II.b, V.a, V.b, VI.b, VII.a a železa a/alebo najmenej jedného terciárneho amínu, s výhodou pyridínu, vyznačujúci sa tým, že do reakčného prostredia sa jednorázove alebo po častiach privedie kyslík a/alebo peroxid v celkovom množstve 0,02 až 6 % hmot., s výhodou 1 až 3 % hmot.; počítané na aromatickú nitrozlúčeninu alebo aromatické nitrozlúčeniny.