[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07D209/48
C07D235/26 C07D209/36

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99802151.2

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1146539C

[22] 申请日 1999.1.5 [21] 申请号 99802151.2
[30] 优先权
[32] 1998.1.13 [33] CH [31] 49/1998
[86] 国际申请 PCT/EP1999/000026 1999.1.5
[87] 国际公布 WO99/36402 英 1999.7.22
[85] 进入国家阶段日期 2000.7.13
[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司
地址 瑞士巴塞尔
[72] 发明人 B·拉马特施
审查员 夏凤娟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 20 页

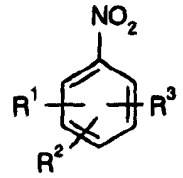
[54] 发明名称 制备低溶解度芳香胺的方法

[57] 摘要

一种制备低溶解度芳香胺的方法，即在氢气、溶剂和粒度不小于 0.5mm 的催化剂存在下催化加氢相应的芳香硝基化合物，其中所选的芳香硝基化合物是这样的一种化合物，其相应的胺在氢化反应条件下、在所用溶剂中的溶解度不高于 50%(重量)，还涉及它们用于制备偶氮化合物的用途。

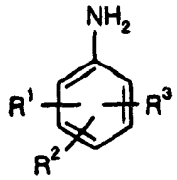
ISSN1008-4274

1.一种制备以悬浮物形式的低溶解度的芳香胺的方法，即在氢气、溶剂和粒度不小于 0.5mm 的催化剂存在下催化加氢相应的芳香硝基化合物，其中所选的芳香硝基化合物是式 I 的硝基化合物：



I

其中 R^1、R^2 和 R^3 分别单独为氢、氟、氯、溴或碘，$-NO_2$，$-SO_3H$，$-COOH$，C_1-C_{18} 烷基，C_1-C_{18} 烷氧基，C_1-C_{18} 链烯基，C_1-C_{18} 烷氨基，C_1-C_6 烷巯基，C_1-C_{18} 烷氧羰基，C_1-C_{18} 烷氨基羰基，羟基，$-CN$，$-CF_3$，$-NH-C(O)-NH_2$，$-NH-C(O)-C_1-C_4$ 烷基，C_5-C_6 环烷基或 5-或 6-元杂环基，R^1 和 R^2 如果在彼此的邻位上时，与连接它们的环碳原子一起，也可以形成 5-或 6-元碳环或杂环，其中根据所选的溶剂，选择硝基化合物 I 的量，要使得在所选择的氢化反应条件下形成的式 II 所示的低溶解度胺



II

只有不多于 50 重量%溶解于该所用溶剂中。

2.根据权利要求 1 的方法，其中在所选的反应条件下只有不多于 20 重量%的低溶解度胺 II 溶解于溶剂中。

3.根据权利要求 1 或 2 的方法，其中使用的催化剂为载体催化剂或无载体催化剂，催化剂形式为颗粒、挤出物、圆柱体、球形或薄片。

4.根据权利要 3 的方法，其中催化剂包括作为活性组份的至少一种金属或金属化合物，其包括选自铂、钯、镍、铑、钌、铱和铜的元素，任选地掺杂活性成分。

5.根据权利要求 3 或 4 的方法，用于载体催化剂的载体为碳、Al_2O_3、TiO_2、SiO_2、$CaCO_3$、$BaSO_4$、ZrO_2、Nb_2O_5、ZnO、一种硅铝酸盐

或尖晶石。

6.根据权利要求 1 的方法，其中反应在 0－200℃温度和/或 $0.8 \cdot 10^5 - 10^7$Pa 的压力下进行。

7.根据权利要求 1 的方法，其中使用的溶剂为水，$C_1 - C_5$链烷醇，未取代或取代的含有 5－16 个碳原子的脂肪烃，或未取代的或取代的含有 6－14 个碳原子的芳香烃，醚，酯或其混合物。

制备低溶解度芳香胺的方法

本发明涉及一种用于制备低溶解度芳胺的改进方法，即在氢气、粒度不小于0.5mm的催化剂和溶剂存在下，将相应的芳香硝基化合物催化加氢。

DE－A－2519838中描述了以下流式固定床催化剂将硝基化合物催化加氢形成相应的胺化合物，其中催化剂的颗粒直径为0.5－3mm.在实施例和说明书中，原料和产物均完全溶于反应混合物中．因此从催化剂中将它们分离出来没有问题．这种方法的缺点，特别是一方面颗粒直径大于3mm的催化剂将导致不能令人满意的转化率，另一方面这种方法仅仅能用于制备溶解于反应混合物的胺化合物．在说明书或实施例中没有表明反应混合物也可以是悬浮液．该事实得到了R.L.Augustine,“合成化学的多相催化”(“Heterogenous Catalysis for the Synthetic Chemist”),Marcel Deker,Inc.,New York,Basel,Hong Kong 1996第68页的支持，根据这些文献，为了防止胺化合物在催化剂上沉积而使催化剂失活，在将硝基化合物加氢形成胺化合物时，重要的是要使产物存在于溶液中．

WO 96/36597提出一种在钒化合物存在下，在溶液或熔融物中催化加氢芳香硝基化合物的方法．该方法的缺点在于反应必须在溶液或熔融物中进行．尽管催化剂可以以悬浮液存在，但在染料也以悬浮液存在的情况下，这将不可避免地导致处理过程中的分离问题．WO96/36597中全部方法均针对可溶性产物和原料，这与“合成化学的多相催化”(“Heterogenous Catalysis for the Synthetic Chemist”),Marcel Deker,Inc.,New York,Basel,Hong Kong 1996第68页的介绍相一致．

DE－A 2460687中描述了一种在含水介质中催化加氢1－硝基蒽醌的方法．反应产物和催化剂不溶于反应混合物，可以通过过滤分离．因此反应产物必须在另一步骤中通过有机溶剂（例如二甲基甲酰胺，DMF）从催化剂中分离出来，随后必须除去溶剂．另外，也可以使用浓硫酸处理，分离出催化剂后沉淀出反应产物．由于导入了其他物质（溶剂，硫酸），这两种处理方法对于工业应用来说较为麻烦、

成本高且包含污染产物的危险．此外，从职业健康和安全来考虑，用DMF或浓硫酸处理也是个问题．

DE－A2200071中描述了另一种方法，其中反应产物即1－氨基蒽醌溶于反应混合物中．在该方法中，分离出不溶的催化剂，然后将反应混合物进行氧化处理并随后通过加入另一种溶剂沉淀出反应产物．该方法的缺点在于使用了溶剂，如DMF、二甲基乙酰胺、N－甲酰基哌啶或N－甲基吡咯烷酮（NMP）．从职业健康和安全考虑，以及由于需再处理，这些溶剂也成了问题．

DE－A2456308中描述了通过使用不溶解胺化合物，但溶解待氢化的硝基化合物的溶剂来制备不溶于反应混合物的胺化合物的方法．反应中形成两个液相（溶剂相以及胺化合物与水相），通过分离器将其彼此分离．因此反应产物以溶解的形式存在，即不是悬浮液，只有当反应产物以另一种液相形式获得时才能够使用该方法．

在JP 51/110528所述的方法中，在氢气和包括硫酸的水相存在下，使用分散于有机相中的催化剂，如Pt/C、Pd/C或Rh/C来还原硝基苯．形成的氨基苯溶解于包括硫酸的水相中，因此可以从含有催化剂的有机相中分离出来．然而，该方法不能用于包括低溶解度胺化合物的悬浮液，因为产物中通常含有一些催化剂．

“有机化学会志”（J.Org.Chem.）29(1964)3154中描述了3－氨基邻苯二甲酰亚胺的制备，其中产物必须使用沸水从粉状的Pd/C催化剂中萃取出，此外得到的产率仅为57％．

3－和4－氨基邻苯二甲酰亚胺也可以通过用不是氢气的还原剂还原，分别由3－和4－硝基邻苯二甲酰亚胺制备．因此，DD－A239791中描述了使用亚硫酸氢钠还原3－和4－硝基邻苯二甲酰亚胺．在类似申请DDA239790中，使用氢硫化钠进行还原，还使用例如氯化锡（II）还原．此外，US3397187中描述了使用$Na_2S_2O_4$还原4－硝基邻苯二甲酰亚胺．这些方法或者成本高（使用锡，氯化锡）和/或者是生态方面不允许，因此最终也无经济效益（使用$Na_2S_2O_4$和$NaHSO_3$）．

因此本发明的目的在于提供一种没有上述缺点的制备低溶解度芳香胺的方法．具体地讲，该方法的操作应更简单，尤其是有关处理步骤．该方法在具有高浓度原料和产物的同时也能得到高产率．此外使用的溶剂必须易于操作，在处理方面不存在问题，使得能够更简单

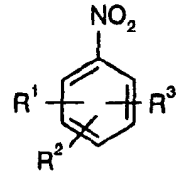
并以高产率制得偶氮化合物.

因此，已经发现可用于制备低溶解度芳香胺的改进方法，即在氢气、溶剂和粒度不小于0.5mm的催化剂的存在下催化加氢相应的芳香硝基化合物，其中所选的芳香硝基化合物是这样的化合物，其相应的胺在氢化反应条件下、在所用溶剂中的溶解度不高于50%（重量）.

本发明也提供了一种制备偶氮化合物的方法，还提供了低溶解度胺在制备偶氮化合物中的应用.

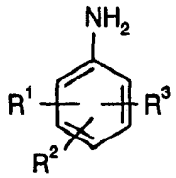
本发明的方法可以间歇或连续进行. 此外，反应可以以下流式固定床催化剂进行，或者可以在催化剂存在于旋转篮中的反应器（旋转篮式反应器）中进行，或使用螺旋桨通过篮子驱动悬浮液（固定篮式反应器）.

使用的芳香硝基化合物优选是通式I的硝基化合物:



I

其中R^1、R^2和R^3分别单独为氢，卤素，如氟、氯、溴或碘、尤其是氯或溴，$-NO_2$，$-SO_3H$，-COOH，C_1-C_{18}烷基，C_1-C_{18}烷氧基，C_2-C_{18}链烯基，C_1-C_{18}烷氨基，C_1-C_6烷巯基，C_1-C_{18}烷氧羰基，C_1-C_{18}烷氨基羰基，羟基，-CN，$-CF_3$，$-NH-C(O)-NH_2$，$-NH-C(O)-C_1-C_4$烷基，优选是$-NH-C(O)-CH_3$，C_5-C_6环烷基或5-或6-元杂环基，R^1和R^2，如果它们在彼此的邻位上时，与连接它们的环碳原子一起也可以形成5-或6-元碳环或杂环，例如衍生自苯、吡咯烷、吡咯烷酮、咪唑烷、2-咪唑烷酮、嘧啶、吡啶酮、嘧啶二酮、马来酰亚胺的环，其中根据本发明，使用的硝基化合物其相应的胺为式II化合物，



II

在该氢化反应条件下、在所用溶剂中该胺的溶解度不大于 50%（重量）。

C_1-C_{18}烷基例如是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、叔戊基、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，优选C_1-C_8烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基，特别优选的是C_1-C_4烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基。

C_1-C_{18}烷氧基通常包括C_1-C_{18}烷氧羰基中的烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、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，优选C_1-C_6烷氧基，如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、丁氧基、己氧基。

C_1-C_{18}烷巯基例如为甲巯基、乙巯基、丙巯基、丁巯基、己巯基、辛巯基、癸巯基、十六烷巯基或十八烷巯基，优选C_1-C_6烷巯基，如甲巯基、乙巯基、丙巯基、丁巯基和己巯基。

C_1-C_{18}烷氨基包括C_1-C_{18}烷氨基羰基中的烷氨基，例如甲氨基、乙氨基、丙氨基、己氨基、癸氨基、十六烷氨基或十八烷氨基，优选C_1-C_6烷氨基，如甲氨基、乙氨基、正丙氨基、己氨基。

C_5-C_6环烷基，例如为环戊基或环己基，尤其是环己基。

C_2-C_{18}链烯基，例如为乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、正丁烯基、仲丁烯基、异丁烯基、正戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、2-乙基己烯基、壬烯基、癸烯基、十二烷烯基、十四烷烯基、十六烷烯基或十八烷烯基，优选C_2-C_8链烯基，如乙烯基、正丙烯基、异丙烯基、正丁烯基、仲丁烯基、异丁烯基、正戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、2-乙基己烯基，特别优选C_2-C_4链烯基，如乙烯基、正丙烯基、

异丙烯基、正丁烯基、仲丁烯基、异丁烯基。

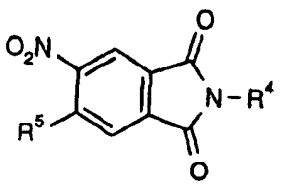
5－或6－元杂环基可以是例如咪唑基、吡唑基、噻唑基、哌嗪基、噁唑基、吗啉基、哌啶基、吡咯烷基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、喹啉基、异喹啉基、香豆素基或吡喃基；所列出的还认为可包括稠合杂环基，如苯并噁唑基、苯并噻唑基和苯并咪唑基。

也可以选择R^1和R^2使得它们在彼此的邻位上时，能够与连接它们的碳原子一起形成5－或6－元碳环或杂环，例如衍生自苯、吡咯烷、吡咯烷酮、咪唑烷、2－咪唑烷酮、马来酰亚胺、嘧啶、吡啶酮、嘧啶二酮的环。因此，使用的硝基化合物 I 也可以具体是未取代（R^3=氢）或取代的化合物，如邻苯二甲酰亚胺基、苯并咪唑基、二羟基喹唑啉基、喹诺酮基、苯并噁唑基、苯并噁唑啉基、喹唑酮基、萘、蒽醌、苯并蒽酮或紫蒽酮衍生物或相应的硝化分子。如果该化合物被取代，R^3优选为氢，卤素尤其是氯或溴，C_1－C_6烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、叔戊基、己基或－NO_2，－OH或－SO_3H.

相应的硝基化合物是已知的或者可以通过已知的方法制备，如Houben-Weyl,“有机化学的方法”(Methoden der Organischen Chemie)第10/1卷(1971)，第463页和第E16卷(1992)第255页中所综合描述的方法。

如果所选的芳香硝基化合物为低溶解度化合物，在整个反应时间过程中通常为悬浮液。另外，悬浮液仅在生成足够量的芳香胺后形成，这样使得反应混合物至少大部分时间为悬浮液。

在本发明的特别优选的实施例中，所用的芳香硝基化合物为式III的邻苯二甲酰亚胺衍生物：



III

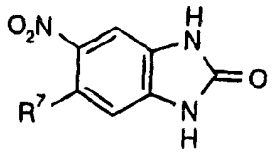
其中R^4可以是氢或C_1－C_4烷基，优选为氢、甲基、乙基、正－、异－

丙基、正丁基，R^5可以是R^4，优选为氢或卤素、尤其是氯或溴，或－NO_2。

特别优选的是 4－硝基邻苯二甲酰亚胺和 3－硝基邻苯二甲酰亚胺，还有二硝基苯脲。

硝基化合物 III 是已知的，例如在有机合成(Organic Synthesis),Coll，第二卷，第 459 页（1943）中，或者可以通过类似方法由相应的邻苯二甲酰亚胺制得。相应的邻苯二甲酰亚胺是已知的或者可以通过类似已知的方法制备（参见，例如 Houben-Weyl,第 E5 卷，第 1118－1125 页（1985））。

在本发明另一特别优选的实施例中，所用的芳香硝基化合物是式 IV 的化合物:



IV

其中R^7是R^5和－NHR^6，R^6是氢或乙酰基，R^7优选为氢、氯、甲基、硝基或－$NHC(O)CH_3$。

硝基化合物 IV 是已知的，例如在 Monatshefte f. Chem.,107(1976)1307-1310 中或者通过类似方法制备。

硝基化合物和溶剂的重量比通常选自 1: 5－1: 100.

优选选择比硝基化合物或待氢化的硝基数过量的氢气，优选每摩尔硝基化合物或每摩尔待氢化的硝基使用至少 3 摩尔的氢气.

反应时间本质上取决于许多因素，如反应温度、反应压力、原料和催化剂的反应活性等．现已发现，进行反应直至不再观察到氢气的吸收或氢气的消耗为止最为有利．在这里所示的反应参数中，反应时间例如为 1－60 小时.

反应温度通常选自 0－200℃，优选 10－100℃.

反应压力通常选自 $0.5\bullet10^5$－10^7Pa，反应优选在大气压或大气压－$5\bullet10^6$Pa 的压力范围下进行.

反应条件下微熔的芳香胺可以理解为式 II 所示的那些芳香胺，

其在反应条件下，在所用溶剂中的溶解度不大于50%（重量），优选不大于20%（重量），特别优选不大于10%（重量），更特别优选不大于2%（重量）。

在已知胺的情况下，相应的溶解度可以作为加工的标准参考。在新胺或溶解度未知的已知胺的情况下，可以通过简单的初步实验快速测定相应的溶解度，其主要取决于所选的溶剂、浓度和温度。因此有关溶解度的上述条件理所当然地要加以确定。

微溶于甲醇和水的特别优选的芳香胺的例子为：4-氨基邻苯二甲酰亚胺和3-氨基邻苯二甲酰亚胺(例如在Beilstein,Supplement V,第22/13卷，第268页中所描述的）、4-氨基-N-甲基邻苯二甲酰亚胺、4-氨基-N-乙基-邻苯二甲酰亚胺、4-氨基-N-异丙基邻苯二甲酰亚胺、二氨基芳基脲如二氨基苯基脲（例如在DE-A2855883中所描述的）。4-氨基邻苯二甲酰亚胺在水或甲醇中的最大溶解度为0.03%（重量）：在水中，25℃下溶解0.02%（重量）4-氨基邻苯二甲酰亚胺，65℃下溶解0.08%（重量）；在甲醇中，25℃下溶解0.26%（重量）（每种情况下在大气压下测定；根据HPLC 4-氨基邻苯二甲酰亚胺的纯度至少为99.5%）。

使用的催化剂可以是载体催化剂或无载体催化剂，优选是载体催化剂。

合适的载体材料原则上讲可以是所有常用的载体材料，例如碳、氧化铝、碳酸钙、二氧化铬、Nb_2O_5、ZnO、二氧化硅(SiO_2)、$BaSO_4$、硅酸铝、尖晶石或二氧化钛（以金红石和/或锐钛矿的形式），优选是碳、氧化铝、TiO_2、SiO_2或二氧化铬。

尖晶石具有$A_xB_yO_4$的组成，其中A和B是主族I-IV或过渡族I-VIII中的两种不同的金属或半金属，x和y是由混合比和A、B和O氧化数决定的自然数。例如$MgAl_2O_4$。其他尖晶石是已知的，例如在DE-A2214056中。

在本发明的优选实施方案中，使用的是载体催化剂，其尺寸是0.5-10mm，优选为1-6mm，特别优选3.1-6mm。该尺寸可以是例如长度或直径，单个催化剂的颗粒也可以含有小孔。根据迄今为止的观察，其形状无论是球状、圆柱体、环状、星状、挤出物状、粒状、薄片或完全不规则，对本发明的完成都没有影响。

所用的催化剂包含作为活性成分的具有催化活性的金属或金属化合物，可以是适合用于氢化硝基化合物得到胺化合物的常用金属或化合物。优选单一贵金属催化剂或与其他贵金属催化剂和/或碱金属催化剂的混合催化剂。特别优选的是镍、钯、铂、钌、铑、铱或铜。也可以使用金属结合物，例如合金，如 Pd-Pt，Rh-Cu，Pt-Re。

在本发明的特别优选实施方案中，使用载体催化剂，其中将镍、钯或铂载于碳、Al_2O_3、SiO_2、TiO_2或 ZrO_2载体上。非常优选的是 Pd/Al_2O_3催化剂。

一般来讲，载体催化剂中金属的含量选择为占载体催化剂的 0.1－20%（重量），优选为 0.1－5%（重量）。

如果需要，所用的催化剂中可以包括作为掺杂物的添加金属，如钾、钠、铅、铜、铋或钒或其化合物。在本发明特别优选的实施例中，所用的添加剂为 NH_4VO_3、$VOSO_4 \cdot 5H_2O$、V_2O_5/SiO_2或 NH_4VO_3/C，这些是已知的，例如在 WO96/36597 中。

因此，本发明方法的优选实施方案中的催化剂优选包括作为催化剂活性组份的至少一种金属或金属化合物，其包括选自铂、钯、镍、铑、钌和铜元素，如需要也可以掺杂钒。

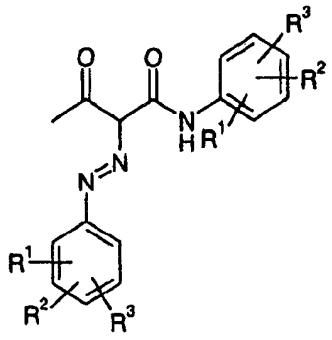
催化剂是已知的并且可以购买到（例如从 Degussa），因此有关它们制备信息的描述是多余的。合适催化剂的制备可以参照例如 DE－A2519838 或 WO96/36597。

一般来讲，每克硝基化合物使用 0.01－10mg 活性催化剂金属或金属合金。

根据本发明，氢化反应在溶剂中进行。合适的溶剂优选为水，C_1－C_5链烷醇，如甲醇、乙醇、正－、异－丙醇、正丁醇、正戊醇，优选甲醇，未取代或取代的含有 5－16 个碳原子的脂肪烃如正戊烷、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，或取代的或未取代的含有 6－14 个碳原子的芳香烃，例如苯、甲苯、二甲苯，也可以是醚、酯或其混合物。

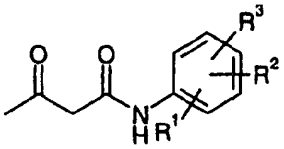
溶剂和硝基化合物的重量比通常选自 1000：1－1：1。

本发明的另一优选实施方案为制备式 V 偶氮化合物的方法：



V

通过将胺化合物重氮化，随后用含有 CH－活性键的化合物按照本身已知的方法偶合重氮化的化合物，其中使用的胺化合物为根据本发明制备的低溶解度胺 II，优选是由其中 R^5 是氢的邻苯二甲酰亚胺衍生物 III 制备的化合物，含有 CH－活性键的化合物是 VI 所示的乙酰乙酰芳基化合物：



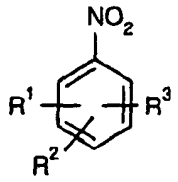
VI

偶氮化合物 V 是已知的，例如在 EP－A64952、EP－A150711 和 Hunger/Herbst，“工业化学颜料”(Industrielle Organische Pigmente)、第 2 版、特别是 2.3 章和 2.8 章中．特别优选的偶氮化合物 V，其中 R^1 在对位并且是乙酰胺基团，R^2 和 R^3 是氢．

乙酰乙酰芳基化合物 VI 是已知的，例如在 EP－A150711 中．特别优选的乙酰乙酰芳基化合物中 R^1 在对位且为－NHC(O)CH3，R^2 和 R^3 是氢。

重氮化反应和随后的偶合反应通常按照本身已知的方法进行，例如在 EP－A150711 中所述的方法．

本发明的另一实施方案是制备偶氮化合物 V 的方法，该方法包括（a）在催化剂和氢气存在下、在溶剂中氢化通式 I 所示的硝基化合物：



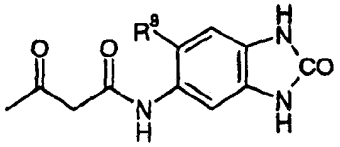
I

其中根据使用的溶剂选择硝基化合物 I 的量，使得在反应条件下将只有不多于 50%（重量）所形成的低溶解度胺 II 溶解于溶剂中，以及（b）按照本身已知的方法，在由步骤（a）制得的悬浮液中优选直接将得到的低溶解度胺 II 重氮化，随后用乙酰乙酰芳基化合物 VI 偶合。

重氮化反应优选按照本身已知的方法进行，通过在酸性介质中用例如亚硝酸钠处理低溶解度芳香胺化合物 II。该重氮化反应在例如 EP－A64952 中有描述。

此外，EP－A64952 也综合性描述了重氮化合物与乙酰苯胺、即含有 CH－活性键的化合物反应。特别是实施例 2 中描述了重氮化的 4－氨基邻苯二甲酰亚胺和 4－乙酰乙酰氨基乙酰苯胺的偶合，因此上述方法中的步骤（b）在现有技术中已经综合描述过，有关该主题的详细信息的描述是多余的。

本发明另一特别优选的实施方案是偶氮化合物 V 的制备，其中（a）在催化剂和氢气存在下、在溶剂中氢化式 I 所示的硝基化合物，其中 R^1、R^2 和 R^3 彼此分别为氢、氯、甲基、三氟甲基、羧基或硝基，其中根据使用的溶剂选择硝基化合物的量，使得在反应条件下将只有不多于 50%（重量）所形成的低溶解度胺 II 溶解于溶剂中，以及（b）按照本身已知的方法，在步骤（a）制得的悬浮液中优选直接将得到的低溶解度胺 II 重氮化，随后用 5－乙酰乙酰氨基苯并咪唑酮 VII 偶合：

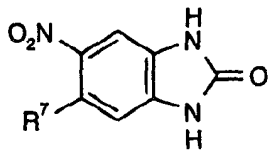


VII

其中 R^8 是氢，卤素、优选为氯，或 C_1-C_4 烷基、优选甲基。

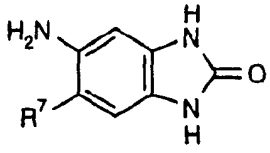
5-乙酰乙酰氨基苯并咪唑酮 VII 是已知的（参见，例如 Hunger/Herbst，“工业化学颜料”(Industrielle Organische Pigmente)，第 2 版，1995，第 356 页），例如可以从胺 IX 进行制备。

本发明另一特别优选的实施方案涉及偶氮化合物 V 的制备，其中（a）在催化剂和氢气存在下、在溶剂中氢化式 IV 所示的硝基化合物，



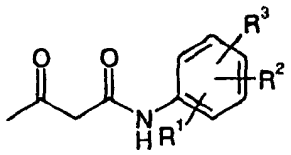
IV

其中 R^7 优选为氢、氯、甲基、硝基或-NHC(O)CH_3，其中根据使用的溶剂选择硝基化合物的量，使其在反应条件下将只有不多于 50%（重量）所形成的低溶解度胺 IX 溶解于溶剂中，以及（b）按照本身已知的方法，在步骤（a）制得的悬浮液中优选直接将得到的低溶解度胺 IX 重氮化，



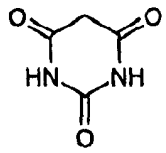
IX

随后用乙酰乙酰芳基化合物 VI



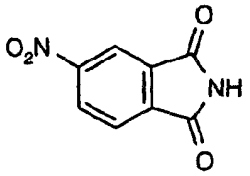
VI

或巴比土酸

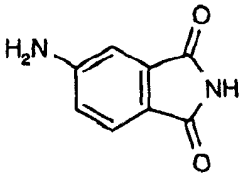


与其偶合.

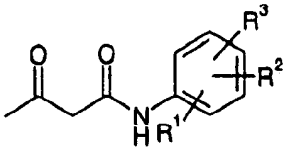
本发明另一特别优选的实施方案涉及偶氮化合物 V 的制备，其中（a）在催化剂和氢气存在下、在溶剂中氢化式 III 所示的硝基化合物，



其中 R^4 和 R^5 为氢，其中根据使用的溶剂选择硝基化合物的量，使其在反应条件下将只有不多于 50%（重量）所形成的低溶解度胺 VIII 溶解于溶剂中，其中 R^4 和 R^5 是氢，以及（b）按照本身已知的方法，在步骤（a）制得的悬浮液中优选直接将得到的低溶解度胺 VIII



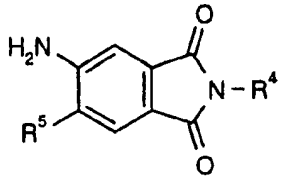
重氮化， 随后用乙酰乙酰芳基化合物 VI



VI

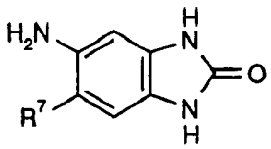
与其偶合。

根据本发明制备的化合物 II、特别是通过本发明方法由邻苯二甲酰亚胺衍生物 III 制得的式 VIII 的胺



VIII

和通过本发明的方法由化合物 IV 制得的式 IX 的胺

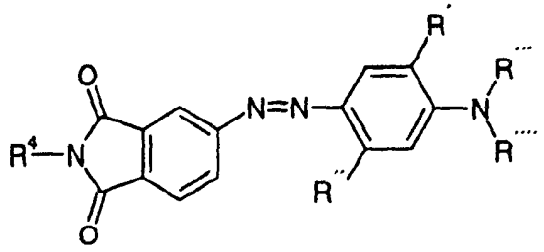


IX

是制备偶氮化合物的重要中间体，特别是单偶氮化合物、优选单偶氮黄和单偶氮橙色颜料，和苯并咪唑酮颜料。

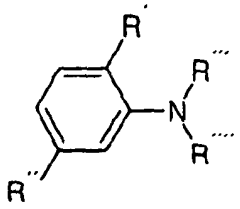
因此，本发明的另一实施例方案涉及根据本发明制备的化合物 II、特别是胺 VIII 和 IX 用于制备偶氮化合物、特别是单偶氮化合物和苯并咪唑酮颜料的用途。

按照 EP－A667376 所述的方法，例如由式 VIII 的胺制得邻苯二甲酰亚胺基偶氮染料、特别是式 X 所示的分散偶氮染料:

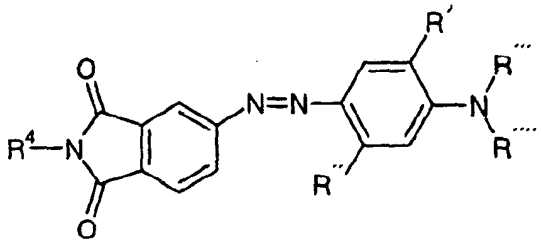


X

即通过重氮化胺 VIII，随后用下述偶合剂偶合，

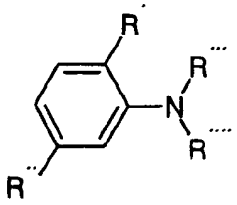


因此，本发明的另一实施方案涉及制备式 X 所示的邻苯二甲酰亚胺基偶氮染料的改进方法，



其中 R'是氢、卤素、C_1-C_4烷基；未取代或被卤素、氰基、苯基、-Y-C_1-C_8烷基或-Y-苯基取代的 C_1-C_8烷氧基；R"是氢、C_1-C_2烷基、卤素、-NH-COR^v或-O-SO_2R^{vi}；R'''是未取代或被羟基、氰基、乙烯基、苯基、卤素、-X-苯基或-X-C_1-C_8烷基取代的 C_1-C_8烷基，其中-X-C_1-C_8烷基可以被卤素或氰基取代，-X-苯基可以被 C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基或卤素取代；R''''是氢，或不管 R'''是什么都可以有 R'''的定义，其中 R'''和 R''''也可以与其连接的氮原子一起形成杂环基团；R^v是未取代或被卤素、苯基、氰基或 C_1-C_4烷氧基取代的 C_1-C_4烷基；R^{vi}是未取代或被卤素、氰基或苯基取代的 C_1-C_4烷基，其中苯基是未

取代的或被 C_1-C_4烷基、C_1-C_4烷氧基或卤素取代；Y是式-O-、-S-或-SO_2-所示的连接基团，X是式-O-、-OC(O)-、-OC(O)O、-C(O)O-或-O-C(O)NH-所示的连接基团，该方法包括按照本身已知的重氮化胺与偶合组份偶合的方法，优选通过 EP-A667376 中描述的方法将胺 VIII 重氮化，随后与下述偶合组份偶合。



例如，苯并咪唑酮颜料也可以由式 IX 的化合物制备。根据所选的偶合组份，可以获得“黄色颜料”或“红色颜料”。例如 $R^7=H$ 的化合物 IX 和双烯酮或乙酸乙酯制得偶合组份 5-乙酰乙酰氨基苯并咪唑酮 VII，当与本发明制备的重氮化的胺化合物 II 偶合时，其通常生成黄色或橙色苯并咪唑酮颜料，同样 $R^7=H$ 的化合物 IX 与 2-羟基-3-萘甲酸/PCl_3或 2-羟基-3-萘甲酰氯制得红色系列的重要偶合组份，即 5-(2'-羟基-3'-萘甲酰基)氨基苯并咪唑酮，当与本发明制备的重氮化的胺化合物 II 偶合时，其通常生成红色或棕色苯并咪唑酮颜料（参见 Hunger/Herbst，“工业化学颜料”(Industrielle Organische Pigmente)，第 2 版，1995，2.8 章，特别是第 355-358 页）。

偶氮化合物，如单偶氮化合物、尤其是单偶氮黄色和橙色颜料，二偶氮化合物等的常规制备法，还有根据本发明制备的偶氮化合物的性质和可能的用途在上述书（Hunger/Herbst,例如 2.3 章和 2.8.2-2.8.4 章）中有全面的描述。

本发明方法的优点在于，可以按经济实用方法以基本上定量的产率制备低溶解度的芳香胺。从职业健康和安全角度考虑，无把握的复杂步骤和溶剂的使用变得没有必要。这就使得偶氮化合物、特别是单偶氮化合物和苯并咪唑酮颜料更容易获得。

实施例

实施例 1：将 0.002g 钒酸铵和 4g 含有 0.5%（重量）金属钯、粒度为 3.2mm 的氧化铝颗粒（从 Acros Organics 购买）加入到由 250ml 甲醇和 9.6g 4－硝基邻苯二甲酰亚胺组成的悬浮液中．用氮气排除空气后，在大气压下再用氢气代替氮气并将悬浮液在室温下搅拌 43 小时．在此期间吸收了 97.6％理论量的氢气（按照邻苯二甲酰亚胺计算）．然后通过网格宽度为 1mm 的滤网过滤得到的悬浮液．残留在滤网上的物质用甲醇洗涤，随后通过旋转蒸发从合并的甲醇相中除去甲醇．60℃下减压（125mbar）干燥得到 8.1g（100％）4－氨基邻苯二甲酰亚胺．

实施例 2：将 0.002g 钒酸铵和 4g 含有 0.5%（重量）金属钯、粒度为 3.2mm 的氧化铝颗粒（如实施例 1 中所述）加入到由 250ml 水和 9.6g 4－硝基邻苯二甲酰亚胺组成的悬浮液中．用氮气排除空气后，在大气压下再用氢气代替氮气并将悬浮液在室温下搅拌 20 小时．在此期间吸收了 100.6％理论量的氢气（按照所用的邻苯二甲酰亚胺计算）．然后通过网格宽度为 1mm 的滤网过滤得到的悬浮液．残留在滤网上的残余物用水洗涤，随后通过纸滤器过滤合并的水相．80℃下减压（125mbar）干燥得到 8.0g（99％）4－氨基邻苯二甲酰亚胺．

实施例 3：将 0.01g 钒酸铵和 20g 含有 0.5%（重量）金属钯、粒度为 3.2mm 的氧化铝颗粒（如实施例 1 中所述）加入到由 250ml 水和 36g 4－硝基邻苯二甲酰亚胺组成的悬浮液中．用氮气排除空气后，在大气压下再用氢气代替氮气并将悬浮液在室温下搅拌 20 小时．在此期间吸收了 101.2％理论量的氢气（按照所用的邻苯二甲酰亚胺计算）．然后通过网格宽度为 1mm 的滤网过滤得到的悬浮液．残留在滤网上的残余物用 100ml 水洗涤．向制得的含有 4－氨基邻苯二甲酰亚胺的黄色悬浮液中加入 61ml 盐酸（37％）并在室温下搅拌过夜．将得到的淡灰色的黄色悬浮液冷却至 5℃并加入 46.2ml 4N 亚硝酸钠水溶液．30 分钟后，将混合物通过吸滤器过滤并将残余物用 50ml 水洗涤．

室温下将上述制得的重氮盐溶液的 1/3 滴加到含有 14.5g 4－乙酰氨基乙酰乙酰苯胺、140ml 水和 7.6g 30％（重量）氢氧化钠溶液

的混合物中，通过加入氢氧化钠溶液使 pH 保持恒定．制得的颜料为黄色悬浮液．将混合物在室温下再搅拌 3 小时．最后将细颜料悬浮液通过吸滤器过滤．残余物用 1500ml 水洗涤并在 60℃和 125mbar 的压力下干燥．得到 23.7g（94％）黄色颜料。

实施例 4：将 0.005g 钒酸铵和含有金属钯、粒度为 3mm 的 2.5g 1％（重量）二氧化钛挤出物（从 Johnson Matthey 购买）加入到由 250ml 水和 10.3g 4－硝基－N－甲基邻苯二甲酰亚胺组成的悬浮液中．用氮气排除空气后，在大气压下再用氢气代替氮气并将悬浮液在 63℃下搅拌 75 小时．在此期间吸收了 104％理论量的氢气（按照 4－硝基－N－甲基邻苯二甲酰亚胺计算）．然后通过网格宽度为 1mm 的滤网过滤得到的悬浮液．残留在滤网上的物质用 50ml 水洗涤，随后通过纸滤器过滤合并的水相并用 50ml 水洗涤．80℃下减压（125mbar）干燥得到 8.3g（94％）4－氨基－N－甲基－邻苯二甲酰亚胺．通过高压液相色谱测定的纯度为 98％．

实施例 5：将 0.001g 钒酸铵和含有 1％（重量）金属钯、粒度为 3mm 的 0.5g 二氧化钛挤出物（从 Johnson Matthey 购买）加入到由 50ml 水和 2.2g 4－硝基－N－乙基邻苯二甲酰亚胺组成的悬浮液中．用氮气排除空气后，在大气压下再用氢气代替氮气并将悬浮液在 65℃下搅拌 42 小时．在此期间吸收了 95％理论量的氢气（按照 4－硝基－N－乙基邻苯二甲酰亚胺计算）．然后通过网格宽度为 1mm 的滤网过滤得到的悬浮液．残留在滤网上的物质用 50ml 水洗涤，随后通过纸滤器过滤合并的水相并用 250ml 水洗涤．80℃下减压（125mbar）干燥得到 1.6g（84％）4－氨基－N－乙基－邻苯二甲酰亚胺．

实施例 6：将 0.001g 钒酸铵和含有 1％（重量）金属钯、粒度为 3mm 的 0.5g 二氧化钛挤出物（从 Johnson Matthey 购买）加入到由 50ml 水和 2.5g 4－硝基－N－丁基邻苯二甲酰亚胺组成的悬浮液中．用氮气排除空气后，在大气压下再用氢气代替氮气并将悬浮液在 65℃下搅拌 68 小时．在此期间吸收了 97％理论量的氢气（按照 4－硝基－N－丁基邻苯二甲酰亚胺计算）．然后通过网格宽度为 1mm 的滤网过滤得

到的悬浮液．残留在滤网上的物质用 50ml 水洗涤，随后通过纸滤器过滤合并的水相并用 250ml 水洗涤．80℃下减压（125mbar）干燥得到 1.7g（80％）4－氨基－N－丁基－邻苯二甲酰亚胺．

实施例 7：将 0.001g 钒酸铵和含有 1％（重量）金属钯、粒度为 3mm 的 0.5g 二氧化钛挤出物（从 Johnson Matthey 购买）加入到由 50ml 水和 2.3g 4－硝基－N－异丙基邻苯二甲酰亚胺组成的悬浮液中．用氮气排除空气后，在大气压下再用氢气代替氮气并将悬浮液在 65℃下搅拌 71 小时．在此期间吸收了 102％理论量的氢气（按照 4－硝基－N－异丙基邻苯二甲酰亚胺计算）．然后通过网格宽度为 1mm 的滤网过滤得到的悬浮液．残留在滤网上的物质用 50ml 水洗涤，随后通过纸滤器过滤合并的水相并用 1000ml 水洗涤．80℃下减压（125mbar）干燥得到 1.2g（57％）4－氨基－N－异丙基－邻苯二甲酰亚胺．

实施例 8：将 0.001g 钒酸铵和含有 1％（重量）金属钯、粒度为 3mm 的 0.5g 二氧化钛挤出物（从 Johnson Matthey 购买）加入到由 50ml 水和 1.9g 3－硝基邻苯二甲酰亚胺组成的悬浮液中．用氮气排除空气后，在大气压下再用氢气代替氮气并将悬浮液在 60℃下搅拌 17 小时．在此期间吸收了 102％理论量的氢气（按照 3－硝基邻苯二甲酰亚胺计算）．然后通过网格宽度为 1mm 的滤网过滤得到的悬浮液．残留在滤网上的物质用 50ml 水洗涤，随后通过纸滤器过滤合并的水相并用 250ml 水洗涤．80℃下减压（125mbar）干燥得到 1.2g（74％）3－硝基邻苯二甲酰亚胺．

实施例 9：将 0.001g 钒酸铵和含有 1％（重量）金属钯、粒度为 3mm 的 0.5g 二氧化钛挤出物（从 Johnson Matthey 购买）加入到由 50ml 水和 1.8g 5－硝基苯并咪唑酮组成的悬浮液中．用氮气排除空气后，在大气压下再用氢气代替氮气并将悬浮液在 60℃下搅拌 34 小时．在此期间吸收了 102％理论量的氢气（按照 5－硝基苯并咪唑酮计算）．然后通过网格宽度为 1mm 的滤网过滤得到的悬浮液．残留在滤网上的物质用 50ml 水洗涤，随后通过纸滤器过滤合并的水相并用 250ml 水洗涤．80℃下减压（125mbar）干燥得到 1.2g（79％）5－氨基苯并

咪唑酮.

实施例 10: 将 0.001g 钒酸铵和含有 1%（重量）金属钯、粒度为 3mm 的 5g 二氧化钛挤出物（从 Johnson Matthey 购买）加入到由 500ml 水和 19.3g 5－甲基－6－硝基苯并咪唑酮组成的悬浮液中. 用氮气排除空气后，在大气压下再用氢气代替氮气，并将悬浮液在 65℃下搅拌 78 小时. 在此期间吸收了 105% 理论量的氢气（按照 5－甲基－6－硝基苯并咪唑酮计算）. 然后通过网格宽度为 1mm 的滤网过滤得到的悬浮液. 残留在滤网上的物质用 100ml 水洗涤，随后通过纸滤器过滤合并的水相并用 50ml 水洗涤. 80℃下减压（125mbar）干燥得到 15.1g（93%）5－氨基－6－甲基苯并咪唑酮.

实施例 11: 将 0.01g 钒酸铵和含有 0.5%（重量）金属钯、粒度为 3.2mm 的 8g 氧化铝颗粒（从 Acros Organics 购买）加入到由 200ml 水和 21.4g 5－氯－6－硝基苯并咪唑酮组成的悬浮液中. 用氮气排除空气后，在大气压下再用氢气代替氮气并将悬浮液在 65℃下搅拌. 当氢气吸收量为理论量的 85% 时，再加入 50ml 水以提高搅拌度，然后将混合物在相同的温度下、在氢气的气氛中搅拌共计 98 小时. 在此期间吸收了 97% 理论量的氢气（按照 5－氯－6－硝基苯并咪唑酮计算）. 然后通过网格宽度为 1mm 的滤网过滤得到的悬浮液. 残留在滤网上的物质用 50ml 水洗涤，随后通过纸滤器过滤合并的水相并用 100ml 水洗涤. 80℃下减压（125mbar）干燥得到 17.5g（95%）5－氨基－6－氯苯并咪唑酮. NMR 中发现仅有微量的 5－氨基苯并咪唑酮.

实施例 12: 将 0.002g 钒酸铵和含有 1%（重量）金属钯、粒度为 3mm 的 2g 二氧化钛挤出物（从 Johnson Matthey 购买）加入到由 250ml 水和 13.3g N－（4－硝基苯基）邻苯二甲酰亚胺组成的悬浮液中. 用氮气排除空气后，在大气压下再用氢气代替氮气并将悬浮液在 60℃下搅拌. 当氢气吸收量为理论量的 40%（42 小时后）时，将悬浮液与催化剂一起转移到高压釜中，然后在 100℃、10bar 的氢气压力下再搅拌 21 小时. 在此期间吸收了 115% 理论量的氢气（按照 N－（4－

硝基苯基）邻苯二甲酰亚胺计算）。冷却至室温后，通过网格宽度为1mm的滤网过滤得到的悬浮液。残留在滤网上的物质用50ml水洗涤，随后通过纸滤器过滤合并的水相并用250ml水洗涤。80℃下减压（125mbar）干燥得到9.4g（80%）N-（4-氨基苯基）邻苯二甲酰亚胺。