NORGE
[NO]

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 149632

[C] (45) PATENT MEDDELT
23. MAI 1984

(51) Int. Cl.³ C 07 C 118/06

(21) Patentsøknad nr. 790801

(22) Inngitt 09.03.79

(24) Løpedag 09.03.79

(41) Alment tilgjengelig fra 11.09.79
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 13.02.84

(30) Prioritet begjært 10.03.78, Frankrike, 7806927

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av aromatiske isocyanater fra tilsvarende nitroderivater.

(71)(73) Søker/Patenthaver PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN,
Tour Manhattan La Défense 2,
5 & 6 Place de l'Iris,
Courbevoie,
Frankrike.

(72) Oppfinner JEAN-MARIE COGNION,
Saint Geni, Laval,
JACQUES KERVENNAL,
Lyon,
Frankrike.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner USA (US) patent nr 3632827, 3823174,
Angew Chemie, 86, s. 363 og 376 (1974).

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for syntese av organiske isycanater fra nitroforbindelser og mer spesielt en fremgangsmåte for i flytende fase å fremstille aromatiske isocyanater ved omsetning av aromatiske nitroderivater med karbonmonoksyd i nærvær av nye katalysatorer som består av metallkomplekser av porfyriner.

Aromatiske isocyanater er organiske produkter av stor interesse. To av disse er spesielt viktige i industriene. Det dreier seg om toluen-2,4-diisocyanat og difenylmetan-4,4'-diisocyanat som brukes ved syntese av polyuretaner. Industrialiserte prosesser for fremstilling av disse produkter medfører alle en fosgeneringsreaksjon av et amin som stammer fra katalytisk hydrogenering av et nitroderivat. Uleilighetene med disse prosesser er tallrike, de nødvendiggjør syntese av og behandling av fosgen, et meget farlig produkt; de gir saltsyre i vesentlige mengder, noe som medfører anvendelse og vedlikehold av et spesielt elektrolyseanlegg for denne syre for å tilbakeføre klor.

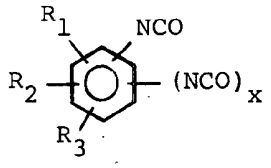
Den interesse som oppvises for en prosess som unngår anvendelse av fosgen er åpenbar og tallrike patenter krever katalytiske preparater som tillater ved forhøyet temperatur og trykk, å gjennomføre en syntese av isocyanater med reaksjon av en organisk nitroforbindelse med karbonmonoksyd. Dette er f.eks. tilfelle med FR-PS 1.600.529 som beskriver anvendelse av en katalysator i form av et edelmetallhalogen i nærvær av en aminbase av aromatisk type; DE-PS 1.910.303 som krever katalysatorer bestående av klorider eller oksyder av Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Ag, Au og en heteroaromatisk svovelforbindelse, eventuelt i nærvær av et oksyd av Cr, Mo, Nb, W, V; FR-PS 1.567.321 som beskriver anvendelse av et katalyttisk system bestående av et edelmetallhalogenid og en organisk fosforforbindelse, f.eks. et triarylfosfin eller et fosfit. FR-PS 2.155.242 krever et katalytisk system som består av ett eller flere halogenider av palladium og/eller rhodium, en eller flere heteroaromatiske nitrobaser og en ko-kataly-

sator bestående av et eller flere jernborater; i FR-PS 2.120.110 omfatter den katalytiske forbindelse ved siden av et palladiumhalogenid og heteroaromatiske nitrobaser, en ko-katalysator bestående av ett eller flere molybdater og jern og/eller mangan. Alle disse systemer gir isocyanater ut fra nitroforbindelser med variabel selektivitet og produktivitet.

Det er nå oppdaget at den direkte reduksjonsreaksjon av aromatiske nitroderivater til isocyanater ved hjelp av karbonmonoksyd skjer med gode utbytter ved hjelp av nye katalysatorer bestående av metalliske komplekser av porfyriner. Disse komplekser har en god kjemisk og termisk stabilitet og fører ikke, slik som hovedsaken av de tidligere systemer, til dannelse av azoderivater. Reaksjonsligningen kan skrives ifølge følgende skjema:

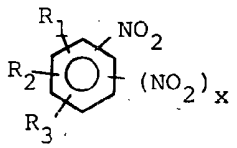
$$NO_2 + 3\ CO \longrightarrow NCO + 2\ CO_2$$

I henhold til dette, angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for syntese av aromatiske isocyanater av den generelle formel



I

hvor x er 0 eller 1 og R_1, R_2 og R_3, som er like eller forskjellige, er hydrogen, halogen eller en alkyl- eller alkoksygruppe med fra 1 til 10 karbonatomer, ved omsetning av en forbindelse med den generelle formel



II

der x, R_1, R_2 og R_3 har den ovenfor angitte betydning, med karbonmonoksyd i nærvær av en katalysator, og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at det som katalysator anvendes en eller flere på forhånd fremstilte

metallkomplekser av porfyrin der metallet er fra gruppe VIII og/eller Ib i elementenes periodiske system, idet reaksjonen gjennomføres ved en temperatur mellom 100 og 500°C, fortrinnsvis mellom 150 og 300°C, og ved et trykk mellom 20 og 500 bar, fortrinnsvis mellom 150 og 350 bar, idet det anvendes forbindelser slik at forholdet mellom antall gram atom metall og antallet nitrogrupper som skal omdannes ligger mellom 10^{-4} og 1 og fortrinnsvis mellom 5×10^{-3} og 10^{-1}.

Det er mulig å arbeide i nærvær av et organisk oppløsningsmiddel, ved en diskontinuerlig teknikk i en apparatur av autoklavtypen eller på kontinuerlig måte ved en arbeidsmetode som tillater å fjerne isocyanatproduktet etter dannelsen.

Eksempler på aromatiske forbindelser med en eller to nitrofunksjoner som kan benyttes ifølge oppfinnelsen er nitrobenzen, ortonitrotoluen, paranitrotoluen, 1,2-dinitrobenzen, 1,3-dinitrobenzen, 1,4-dinitrobenzen, 2,4-dinitrotoluen, 2,6-dinitrotoluen, 1-metoksy-2,4-dinitrobenzen, 1-klor-2-nitrobenzen og 1-klor-2,4-dinitrobenzen.

De metalliske porfyriner som benyttes som katalysatorer oppnås ved å omsette et salt eller et metallkompleks på en porfyrinligand som på forhånd er fremstilt ifølge de syntesemetoder som er angitt og beskrevet av K.M. Smith, i "Porphyrins and Metalloporphyrins," Elsevier (1975). Porfyrinene som kan benyttes for å katalysere reaksjonen kan eventuelt bære forskjellige substituenter på karbonringen, f. eks. halogenatomer, alkylgrupper, arylgrupper, alkoksygrupper, sure klorider, amider, acetyler og nitriler; fortrinnsvis benytter man et tetrafenylporfyrin eller oktaetylporfyrin.

Metallene som er spesielt egnet ifølge oppfinnelsen er metaller fra gruppene VIII og Ib i det periodiske system og spesielt jern, kobolt, nikkel, ruthenium, rhodium, palladium, iridi-

um, kobber og sølv.

Konsentrasjonen av katalysatorer uttrykt i forholdet til antall g atomer metall og antall nitrogrupper som skal omdannes, kan variere mellom 10^{-4} og 1 og fortrinnsvis mellom $5 \cdot 10^{-3}$ og 10^{-1}.

Reaksjonen kan gjennomføres i fravær av oppløsningsmiddel, men nærværet av et kjemisk inert oppløsningsmiddel favoriserer vanligvis isocyanatselektiviteten. Oppløsningsmidler som fortrinnsvis benyttes er mettede eller aromatiske hydrokarboner, slik som heksan, heptan, benzen, toluen eller xylen, og halogenerte aromater, slik som klorbenzen og diklorbenzen. Andelen av oppløsningsmiddel er ikke vesentlig, men arbeider vanligvis med oppløsninger inneholdende 5 til 50 vekt-% nitroderivat i oppløsningsmidlet.

Metallportyrinene kan benyttes som sådanne som katalysatorer, men de kan likeledes være avsatt på en bærer for å dispergere katalysatoren og å lette innvinningen. Blant de mulige bærere kan man nevne silisiumoksyd, aluminiumoksyd, silisiumoksyd-aluminiumoksyd, aktivkull, magnesiumoksyd, zirkonoksyd og silisiumkarbid.

Reaksjonstemperaturen ligger mellom 100 og 500°C og mer spesielt mellom 150 og 300°C, alt etter arten og stabiliteten for reaktantene som underkastes disse driftsbetingelser.

Reaksjonstrykkene ligger mellom 20 og 500 bar, og fortrinnsvis mellom 150 og 350 bar og må være tilstrekkelig til å holde en vesentlig del av reaktantene i flytende fase og å innføre en total mengde av karbonoksyd tilsvarende et molforhold $\frac{CO}{NO_2\text{-grupper}}$ som vanligvis ligger mellom 3 og 100, og fortrinnsvis mellom 10 og 65.

De prøver som er gjennomført i de følgende eksempler ble gjennomført på diskontinuerlig måte i en autoklav av rustfritt stål og med et volum på 500 ml, utstyrt med et magnetrørverk i stand til å arbeide under trykk opptil 500 bar og temperaturer til 300°C. Reaktoren som var chargert med de forskjellige reaktanter i oppløsning, ble deretter spylt med nitrogen før den ble satt under trykk med karbonmonoksyd ved vanlig temperatur. Den isolerte autoklav ble deretter oppvarmet til den valgte temperatur og reaksjonens fremskriden ble regulert ved registrering av trykk. De første prøver ble gjennomført på mononitrerte aromatiske derivater. Etter reaksjonen ble mengden isocyanat bestemt ved kjemisk dosering av dibutylamin og mengden av gjenværende nitroderivater og eventuelt av azoderivater ved kromatografi i dampfase.

I de følgende eksempler er resultatene antydet ved de følgende definisjoner:

T.T.G., mengden av total omdanning =

$$\frac{\text{antall mol omdannet nitroderivater}}{\text{antall mol tilførte nitroderivater}} \times 100$$

Isocyantaselektiviteten =

$$\frac{\text{antall mol dannet isocyanat}}{\text{antall mol omdannet nitroderivat}} \times 100$$

Utbytte av isocyanat =

$$\frac{\text{antall mol dannet isocyanat}}{\text{antall mol tilført nitroderivat}} \times 100$$

Eksempel 1.

Man fremstilte et palladiumtetrafenylporfyrin på følgende måte, beskrevet av D.W. Thomas og A.E. Martell i "J. Amer. Chem. Soc.", vol. 81, side 5111 (1959). Man anbragte 10 g renset tetrafenylporfyrin og 7,7 g palladiumklorid i 385 ml eddiksyre. Man bragte det hele til tilbakeløpstemperatur i

10 minutter og tilsatte deretter 23 g natriumacetat, hvoretter det hele ble tillatt under tilbakeløp i 1 time og man tilsatte nye 23 g natriumacetat. Etter ytterligere 2 timer under tilbakeløp lot man blandingen avkjøles og helte i 800 ml vann. Man gjenvant bunnfallet ved filtrering, vasket dette med vann og etter tørking, oppnådde man 12,3 g av palladiumkomplekset med lysebrun farge.

Den kjemiske analyse antydet en palladiummengde på 14,8% og en klormengde på under 0,5%. Til den tidligere beskrevne autoklav chargerte man 2,0 g av palladinporfyrinet, 30 g nitrobenzen og kompleterte volumet til 100 ml med ortodiklorbenzen. Man førte en nitrogenstrøm under atmosfæriske trykk gjennom autoklaven før man presset inn karbonmonoksyd inntil et trykk på 200 bar ved 20°C. Man isolerte autoklaven og oppvarmet den til 230°C, noe som bragte trykket til 340 bar. Man lot reaksjonen skride frem i 7 timer under omrøring, lot deretter det hele avkjøles og analyserte blandingen. TTG for nitrobenzen var 25,4% og fenylisocyanatselektiviteten var 94,8%. Det ble ikke dannet azobenzen.

Eksempel 2.

I den ovenfor beskrevne autoklav ble det tilført 2 g palladiumtetrafenylporfyrin, 30 g nitrobenzen og volumet ble justert til 100 ml ved hjelp av ortodiklorbenzen. Man lukket reaktoren og etter spyling med nitrogen, tilførte man karbonmonoksyd inntil et trykk på 200 bar ved 20°C. Autoklaven ble isolert og omrøring ble opprettholdt under oppvarming til 235°C i 3 timer og deretter 240°C i 4 timer og 30 minutter. Etter avkjøling ble blandingen analysert og man oppnådde en TTG-verdi for nitrobenzen på 94,7% og en fenylisocyanatselektivitet på 60,2%. Dannelsen av azobenzen var 0.

Eksempel 3.

Til autoklaven tilførte man 1,4 g palladiumtetrafenylporfyrin. Man tilsatte 20 g nitrobenzen og brakte volumet til 200 ml ved hjelp av ortodiklorbenzen. Man spylte med nitrogen og tilførte karbonmonoksyd til et trykk på 200 bar ved 20°C. Autoklaven ble isolert og holdt under omrøring og man oppvarmet det hele til 240°C i 4 timer og deretter 250°C i 4 timer. Etter avkjøling viste analysen en nitrobenzen TTG på 100% og en fenylisocyanatselektivitet på 69,3%. Man fant ikke spor etter azobenzen.

Eksempel 4.

Til autoklaven ble tilsatt 0,7 g palladiumtetrafenylporfyrin, 10 g nitrobenzen og volumet ble komplettert til 100 ml med ortodiklorbenzen. Autoklaven ble lukket og etter spyling med nitrogen, ble det tilført karbonmonoksyd inntil trykket var 200 bar ved 20°C. Etter isolasjon av reaktoren og igangsetting av røringen, ble det hele oppvarmet til 250°C i 1 time og deretter 243°C i ytterligere 1 time. Etter avkjølingen viste analysen en TTG-verdi for nitrobenzen på 100% og en fenylisocyanatselektivitet på 69,3%. Dannelsen av azobenzen var 0.

Eksempel 5.

Til autoklaven ble det tilført 0,7 g palladiumtetrafenylporfyrin, 10 g nitrobenzen og volumet ble komplettert til 100 ml med ortodiklorbenzen. Etter spyling med nitrogen, ble det innført karbonmonoksyd inntil trykket var 200 bar ved vanlig temperatur. Autoklaven ble isolert, røringen igangsatt og det hele ble oppvarmet til 240°C i 2 timer og deretter holdt ved 235°C i ytterligere 1 time. Etter avkjøling ble blandingen analysert og man oppnådde en TTG-verdi på 100% for nitrobenzen, mens fenylisocyanatselektiviteten var 81,2%. Det var ikke spor etter azobenzen.

Eksempel 6.

Til autoklaven ble det tilsatt 0,7 g palladiumtetrafenylporfyrin, 10 g ortonitrotoluen og volumet ble brakt til 100 ml ved hjelp av ortodiklorbenzen. Etter spyling med nitrogen tilførte man karbonmonoksyd inntil trykket var 200 bar ved 20°C. Autoklaven ble isolert, røringen igangsatt og det hele ble oppvarmet til 240°C i 3 timer og deretter til 245°C i 2 timer og 30 minutter og tilslutt ved 250°C i 2 timer. Etter avkjøling viste analysen en TTG-verdi for ortonitrotoluen på 17,5% og en ortotoluenisocyanatselektivitet på 55%.

Eksempel 7.

Man fremstilte palladiumtetrafenylporfyrin ifølge den fremgangsmåte som er beskrevet av A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas og J. Kim i "J. Inorg. Nucl. Chem.", vol. 32, side 2443, (1970). Til 300 ml dimetylformamid under tilbakeløpskoking tilsatte men 3 g tetrafenylporfyrin. Etter oppløsning av dette tilsatte man 0,9 g palladiumklorid. Det hele ble kokt under tilbakeløp i ytterligere 10 minutter, hvoretter blandingen ble avkjølt i et isbad og helt i 300 ml destillert vann. Det dannede presipitat ble filtrat av, vasket med vann og tørket.

Den kjemiske analyse antydet en palladiummengde på 14,3% og en kloridmengde på 2,4%. Til autoklaven ble det tilført en oppløsning av 100 ml inneholdende 10 g nitrobenzen, 0,7 g palladiumporfyrin, mens resten var ortodiklorbenzen. Det ble ført en strøm av nitrogen gjennom atmosfæren før man tilførte karbonmonoksyd under trykk inntil trykket var 200 bar ved 20°C. Autoklaven ble isolert og den ble oppvarmet til 240°C i 3 timer mens den ble holdt under omrøring, hvoretter det hele ble avkjølt og analysert. TTG-verdien for nitrobenzen var 100% og selektiviteten for fenylisocyanatet var 60,2%. Det var ikke dannet noe azobenzen.

Eksempel 8.

Man fremstilte jerntetrafenylporfyrin ifølge den fremgangsmåte som ble beskrevet i eksempel 7. Til 200 ml dimetylformamid under tilbakeløp oppløste man 2 g av tetrafenylporfyrin, hvoretter man tilsatte 1,6 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$. Det hele ble kokt under tilbakeløp i 20 minutter, hvoretter man avkjølte blandingen i et isbad og felte ut komplekset ved tilsetning av 200 ml av oksygenert vann. Man filtrerte under nitrogen, vasket med vann og tørket under vakuum.

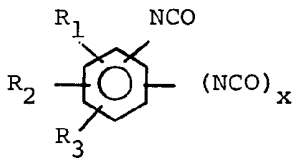
Man oppnådde 2,3 g kompleks av hvilket man oppbevarte én del under vakuum og den andre del i en dessikator. Til den tidligere beskrevne autoklav tilførte man 0,7 g jerntetrafenylporfyrin som var oppbevart under vakuum, 10 g nitrobenzen og kompletterte volumet til 100 ml ved hjelp av ortodiklorbenzen. Autoklaven ble lukket og etter spyling med nitrogen, tilførte man karbonmonoksyd inntil trykket var 200 bar ved 20°C. Etter isolasjon av reaktoren og igangsetting av røringen, oppvarmet man til 240°C i 6 timer og 30 minutter. Etter avkjøling ble blandingen analysert og TTG-verdien for nitrobenzen var 88,1% og fenylisocyanatselektiviteten var 80,6%. Det ble ikke dannet azobenzen.

Eksempel 9.

Til autoklaven ble det tilført 10 g nitrobenzen, 0,7 g jerntetrafenylporfyrin oppbevart i luft, fremstilt som beskrevet ovenfor, og volumet ble komplettert til 100 ml ved hjelp av ortodiklorbenzen. Etter å ha arbeidet på samme måte som i eksempel 8, viste analysen en TTG-verdi for nitrobenzen på 92,2%, en selektivitet for fenylisocyanat på 59,7%. Det fantes ikke noe azobenzen.

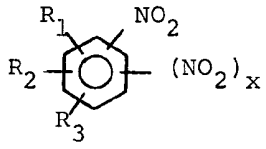
P a t e n t k r a v.

1. Fremgangsmåte for fremstilling av aromatiske isocyanater av den generelle formel:



I

hvor x er 0 eller 1 og R_1, R_2 og R_3, som er like eller forskjellige, er hydrogen, halogen eller en alkyl- eller alkoksygruppe med fra 1 til 10 karbonatomer, ved omsetning av en forbindelse med den generelle formel



II

der x, R_1, R_2 og R_3 har den ovenfor angitte betydning, med karbonmonoksyd i nærvær av en katalysator, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som katalysator anvendes en eller flere på forhånd fremstilte metallkomplekser av porfyrin der metallet er fra gruppe VIII og/eller Ib i elementenes periodiske system, idet reaksjonen gjennomføres ved en temperatur mellom 100 og 500°C, fortrinnsvis mellom 150 og 350°C, og ved et trykk mellom 20 og 500 bar, fortrinnsvis mellom 150 0g 350 bar, idet det anvendes forbindelser slik at forholdet mellom antall gram atom metall og antallet nitrogrupper som skal omdannes ligger mellom 10^{-4} og 1 og fortrinnsvis mellom 5 x 10^{-3} og 10^{-1}.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man som katalysator anvender palladiumtetrafenylporfyrin.