



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

241048
(11) (B2)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 87/89
C 97 C 85/04

(22) Přihlášeno 03 03 84
(21) (PV 1668-84)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 11 03 83
(P 33 08 658.3, P 33 08 659.1)
Německá spolková republika
(40) Zveřejněno 15 05 85
(45) Vydáno 15 08 87

(72)

Autor vynálezu

NEHODA WILHELM dr.; ADOLPHEN GERHARD dr.; BRUNSBÜTTEL;
SCHERHAG BERNHARD dr., LEVERKUSEN (NSR)

(73)

Majitel patentu

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, LEVERKUSEN (NSR)

(54) Způsob výroby 4-nitrodifenylaminu

1

2

Způsob výroby 4-nitrodifenylaminu reakcí 4-nitrohalogenbenzenu s anilinem v přítomnosti uhličitanu draselného a sloučenin mědi, vyznačující se tím, že se přidává alespoň jedna další sloučenina cínu, zinku, vanadu, chromu, manganu, rtuti, kobaltu, vizmutu nebo thallia, jakož i popřípadě formanilid, přičemž se sloučenina mědi používá v množství od 0,1 do 5 % hmotnostních, výhodně od 0,5 do 2 % hmotnostních, vztaženo na použitý halogennitrobenzen, přídavná sloučenina kovu se používá v množství 1 až 50 % hmotnostních, výhodně 5 až 25 % hmotnostních sloučeniny mědi a formanilid se používá v množství od 10 do 300 % hmotnostních, výhodně od 50 do 200 %, vztaženo na množství sloučeniny mědi.

Postupem podle vynálezu vyráběný 4-nitrodifenylamin se dá snadno redukovat na odpovídající 4-aminodifenylamin, který slouží jako meziprodukt pro výrobu barviv, stabilizátorů kaučuku apod.

Předložený vynález se týká způsobu výroby 4-nitrodifenylaminu reakcí 4-nitrohalogenbenzenu s anilinem v přítomnosti uhličitanu draselného a sloučenin mědi.

Reakce halogennitrobenzenů s aromatickými aminy je již známa dlouhou dobu. Tak je z německého patentového spisu 185 663 známo provádět tuto reakci v přítomnosti uhličitanů alkalických kovů a sloučenin mědi jako katalyzátorů.

Kromě toho je známo, že mimořádně dlouho probíhající reakci je možno urychlit, jestliže se použije uhličitanu draselného a reakční voda se odstraňuje azeotropickou destilací. Podle příkladu 1 amerického patentového spisu č. 2 927 943 se za těchto podmínek za 21 hodin reakční doby získá mírně čistý 4-nitrodifenylamin ve výťažku 73 %. Z amerického patentového spisu číslo 4 155 936 je dále známo, že při reakci halogennitrobenzenů s primárními aromatickými aminy k nevýhodě dlouhých reakčních dob nutno připočíst ještě znečištění nitrodifenylaminů v důsledku tvorby nikolí zanedbatelných množství dehtů a vedlejších produktů, jako je tvorba nitrobenzenu v důsledku redukční dehalogenace (srov. americký patentový spis č. 3 313 854, sloupec 3, řádky 64 a 65).

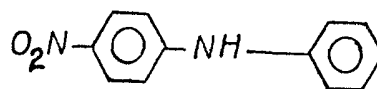
Aby se odstranily tyto nevýhody, přidávají se k reakční směsi polární rozpouštědla jako kokatalyzátory. Přesto však jsou dosud používaná polární rozpouštědla vesměs spojena s nevýhodami. Tak je dimehylformamid, který se používá podle amerického patentového spisu č. 3 055 940, za reakčních podmínek těkavý a tvoří obtížně oddělitelné vedlejší produkty. Hexamethyltriamid fosforečné kyseliny, který se používá podle amerického patentového spisu č. 3 055 940 a formanilid, který se používá podle amerického patentového spisu 3 313 854, mají v katalytických množstvích v přítomnosti sloučenin mědi jen neuspokojivé urychlující vlastnosti. Dimethylsulfoxid, acetanilid, jakož i salicylanilid, které se používají podle amerického patentového spisu č. 3 277 175, podle DE-AS 1 518 317 a podle DE-AS 1 117 594, skýtají rovněž jen nepatrné efekty. K tomu dochází také v případě použití N-methylpyrrolidonu podle DE-OS 2 633 811 nebo při použití ϵ -kaprolaktamu podle JP 56/022 751.

Také přídavek polyetherů popsaný v americkém patentovém spisu č. 4 155 936, je spojen s nevýhodami. Podle způsobu zpracování zůstávají totiž přídavné látky v konečném produktu nebo v odpadní vodě.

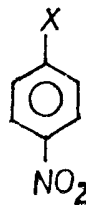
V americké patentovém spisu č. 3 121 736 se jako další možnost ke snížení vzniku dehtů doporučuje přídavek aminokarboxylových kyselin, alkyldiaminopolykarboxylových kyselin a jejich solí, disalicylaminoalkanů, o-hydroxybenzalamino-fenolů, polyfosfátů, karboxymethylmerkaptantantarové kyseliny nebo Schiffovýchází bází salicylaldehydů.

Při použití těchto látek dochází však k problémům při zpracování.

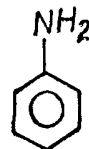
Nyní byl nalezen způsob výroby 4-nitrodifenylaminu vzorce



reakcí 4-nitrohalogenbenzenu vzorce



s anilinem vzorce



v přítomnosti uhličitanu draselného a sloučenin mědi, který spočívá v tom, že se přidává alespoň jedna další sloučenina cínu, zinku, vanadu, chromu, manganu, rtuti, kobaltu, vizmutu nebo thalia, jakož i popřípadě formanilid, přičemž sloučenina mědi se používá v množství 0,1 až 5 % hmotnostních, výhodně 0,5 až 2 % hmotnostních, vztaženo na použitý halogennitrobenzen, přídavná sloučenina kovu se používá v množství 1 až 50 procent hmotnostních, výhodně 5 až 25 % hmotnostních sloučeniny mědi a formanilid se používá v množství od 10 do 300 % hmotnostních, výhodně od 50 do 200 % hmotnostních, vztaženo na množství sloučeniny mědi.

Jako příklady katalyzátorů, které jsou použitelné pro postup podle vynálezu lze uvést jodid měďný, chlorid měďný, chlorid měďnatý, bromid měďný, bromid měďnatý, kyanid měďný, oxid měďný, oxid měďnatý, uhličitan měďnatý, bazický uhličitan měďnatý, síran měďnatý, dusičnan měďnatý, mravenčan měďnatý, octan měďnatý, a organické a anorganické koordinační sloučeniny jedno- a dvojmocné mědi. Výhodně se používají sloučeniny mědi, které obsahují kyslík, jako oxid měďnatý, uhličitan měďnatý, bazický uhličitan měďnatý nebo oxid měďný, přičemž katalyzátor na bázi mědi se používá v množství od 0,1 do 5 % hmotnostních, výhodně od 0,5 do 2 % hmotnostních, vztaženo na použitý halogennitrobenzen. Katalyzátory na bázi mědi se mohou používat jak jednotlivě, tak i ve vzájemné směsi.

Přídavná sloučenina cínu, zinku, vanadu, chromu, manganu, rtuti, kobaltu, vizmutu

nebo thalia se používá v množství od 1 do 50 % hmotnostních, zejména od 5 do 25 % hmotnostních, vztaženo na množství sloučenin mědi.

Jako halogennitrobenzeny přicházejí v úvahu například 4-nitrochlorbenzen a 4-nitrobrombenzen.

Na 1 mol 4-nitrohalogenbenzeny se používá obecně asi 1 až 6 mol výhodně 1,5 až 3 mol, zejména 1,7 až 2,5 mol anilinu.

Výhodnými přídavnými kovy jsou thalium, cín, vizmut, rtuť, vanad, chrom, mangan a kobalt, které se mohou používat ve směsi svých chloridů, bromidů, jodidů, síranů, oxidů, hydroxidů, uhličitů, hydrogenuhličitů, mravenčů, octů, propionů, kyanidů, dusičnanů a fosforečnanů.

Výhodné jsou hydrogenuhličitany, uhličitany a oxidy, přičemž jako kovy se používají zejména zinek, cín, chrom, vanad a mangan.

Formanilid se používá v množství od 10 do 300 % hmotnostních, vztaženo na množství mědi, výhodně v množství od 50 do 200 % hmotnostních.

Postupem podle vynálezu se dosahují lepší výtěžky, než podle dosud známých postupů nebo se postupem podle vynálezu zamezuje dalším nevýhodám dosud známých postupů. Přídavného zvýšení výtěžku se dosáhne, jestliže se jako další složka přidá sloučenina cesia, zejména hydrogenuhličitan cesný, uhličitan cesný, nebo hydroxid cesný.

Uhličitan draselný se může používat v ekvivalentním množství nebo v nadbytku až do 1,5-násobku ekvivalentního množství.

Reakce se provádí výhodně za bezvodých podmínek.

Voda vznikající při reakci se výhodně odstraňuje z reakční směsi za použití nosného prostředku destilací. Jako nosné prostředky přicházejí v úvahu například xylen, toluen, benzen, chlorbenzen, chlortoluen, anilin nebo/a toluidin, výhodně xylen nebo toluen.

Postup podle vynálezu se může popřípadě provádět v přítomnosti ředidel, například inertních organických uhlovodíků, například v přítomnosti xylenu. Dále se mohou aromatické primární aminy samy používat jako rozpouštědla.

Reakční teploty mohou při postupu podle vynálezu kolísat v širokých mezích. Obecně činí 140 až 225 °C, výhodně 180 až 210 °C, zejména 190 až 205 °C.

Postup podle vynálezu lze provádět obvyklými metodami kontinuálně nebo diskontinuálně.

Zpracování reakční směsi je možno rovněž provádět podle různých variant. Soli nacházející se v reakční směsi se dále oddělit při zvýšené teplotě fyzikální cestou odstředěním

nebo filtrací. Po promytí teplým xylenem a vysušením zůstane šedá práškovitá pevná látka. Z filtrátu se mohou nezreagovaný halogennitrobenzen a anilin vypudit vodní párou, přičemž 4-nitrodifenylamin většinou vzniká ve formě granulátu. Další možnost spočívá v tom, že se filtrát ve vakuu částečně destiluje a produkt se potom získá ve formě zbytku nebo se 4-nitrodifenylamin pokud možno oddělí krystalizací nebo/a k filtrátu se přidá srážedlo, například xylen. 4-nitrodifenylamin vzniká přitom ve vysoce čistém stavu a může se v tomto stavu přímo dále zpracovávat.

Katalyzátor na bázi mědi se může několikrát používat. Popřípadě se k němu k dosažení plné aktivity přidává v čerstvém stavu nepatrné množství katalyzátoru než to, které bylo použito původně. K odstranění vedlejších produktů se v případě potřeby oddělí dílčí množství vzniklého matečného louhu. Reakční směs se může také za účelem odstranění solí rozmíchat výhodně při zvýšené teplotě (85 až 95 °C) s vodou v množství potřebném k rozpuštění solí. Po rozdělení fází se organická vrstva dále zpracuje, například destilací s vodní párou nebo stripováním složek, které jsou těkavější než 4-nitrodifenylamin.

Postupem podle vynálezu se může vyrobit 4-nitrodifenylamin ve výtěžcích nad 85 % a o vysokých stupních čistoty během krátké reakční doby. Tvorba vedlejších produktů se při postupu podle vynálezu vyskytuje jen v nepatrné míře.

4-nitrodifenyl vyráběný postupem podle vynálezu se může snadno redukovat podle známých postupů na aminodifenylamin a je použitelný v této formě jako cenný meziprodukt pro výrobu například barviv nebo stabilizátorů kaučuku (srov. americký patentový spis č. 3 163 616).

Příklad 1

157,6 g p-chlornitrobenzeny, 180 g anilinu, 100 g uhličitany draselného, 15 ml xylenu, 2 g oxidu měďnatého se společně zahřívají v baňce opatřené míchadlem, zpětným chladičem a odlučovačem vody na teplotu 195 °C. Po 17 hodinách, když vzniklo 11 ml vody, se reakce ukončí. Nadbytečný anilin, xylen a chlornitrobenzen se vypudí vodní párou. Surový nitrodifenylamin se odfiltruje a vysuší se. Získá se 76 % teorie 4-nitrodifenylaminu, vztaženo na p-chlornitrobenzen.

Při dalších příkladech se postupuje analogicky jako je popsáno v příkladu 1 a dosáhne se přitom následujícím výsledků.

příklad	přídavek k oxidu měďnatému [g]	reakční doba [hod.]	výtěžek [%]
2	0,4 SnO ₂	12	78,2
3	0,4 ZnO	12	79,0
4	0,4 V ₂ O ₅	14	84,3
5	0,4 Cr ₂ O ₃	16	83,2
6	0,4 MnO ₂	13	80,6
7	0,4 Hg(NO ₃) ₂	16	81,9
8	0,4 CoCO ₃	9	81,5
9	0,4 Bi ₂ O ₃	13,5	81,0
10	0,4 Tl (SO ₄) ₂	12	85,0
11	0,8 ZnO, 0,2 SnO ₂	13,2	88,2
12	0,4 ZnO, 0,2 SnO ₂	12,5	83,3
13	0,8 ZnO, 0,8 MnO ₂	11	85,2
14	0,4 SnO ₂ , 0,4 MnO ₂	14,5	85,6
15	0,2 ZnO, 0,1 SnO ₂ , 0,2 MnO ₂	11	84,4
16	0,4 CoCO ₃ , 0,4 MnO ₂	8,7	84,5
17	0,2 CsHCO ₃ , 0,2 MnO ₂	10,7	85,3
18	0,2 CsHCO ₃ , 0,2 ZnO, 0,2 MnO ₂	9,5	88,0
19	0,1 CsHCO ₃ , 0,2 ZnO, 0,1 SnO ₂	9	88,7
20	0,2 CsHCO ₃ , 0,4 ZnO	10	87,9

Příklad 21

Opakuje se postup jako je popsán v příkladu 1, přičemž se navíc přidává 2,5 g

formanilidu. Reakční doba činí 15 hodin, výtěžek se zvýšil na 73 % teorie.

Další příklady se provádějí analogicky jako v příkladu 1 a za přídavku formanilidu (X) se dosahuje následujících výsledků:

příklad	přídavek k oxidu měďnatému [g]	reakční doba [hod.]	výtěžek [%]
22	0,4 ZnO, 2,5 X	8	89,3
23	0,2 V ₂ O ₅ , 2,5 X	11	87,2
24	0,4 Cr ₂ O ₃ , 2,5 X	12	86,5
25	0,4 MnCO ₃ , 2,5 X	10	86,5
26	0,4 Hg(NO ₃) ₂ , 2,5 X	12	85,9
27	0,4 CoCO ₃ , 2,5 X	8	85,7
28	0,4 Bi ₂ O ₃ , 2,5 X	10,5	85,1
29	0,4 Tl(SO ₄) ₂ , 2,5 X	9,5	86,9
30	0,2 ZnO, 0,1 SnO ₂ , 2,5 X	8,5	87,6
31	0,4 ZnO, 0,2 SnO ₂ , 2,5 X	8	87,2
32	0,2 ZnO, 0,2 MnCO ₃ , 2,5 X	8	87,5
33	0,4 SnO ₂ , 2,5 X	10,5	86,1
34	0,4 ZnO, 0,2 SnO ₂ , 0,4 MnO ₂ , 2,5 X	8,5	87,9
35	0,4 ZnO, 1,5 X	8,5	89,8
36	0,4 ZnO, 0,5 X	11,5	87,5
37	0,4 SnCl ₂ , 2,5 X	11	86,0

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby 4-nitrodifenylaminu reakcí 4-nitrohalogenbenzenu s anilinem v přítomnosti uhlíkatého draselného a sloučeniny mědi, vyznačující se tím, že se přidává alespoň jedna další sloučenina cínu, zinku, vanadu, chromu, manganu, rtuť, kobaltu, vismutu nebo thallia, jakož i popřípadě formanilid, přičemž se sloučenina mědi používá v množství od 0,1 do 5 % hmotnostních, výhodně od 0,5 do 2 % hmotnostních, vztaženo na použitý halogenitrobenzen, přídavná sloučenina kovu se používá v množství 1 až 50 % hmotnostních, výhodně 5 až 25 % hmotnostních, vztaženo na množství sloučeniny mědi a formanilid se používá v množství od

10 do 300 % hmotnostních, výhodně od 50 do 250 % hmotnostních, vztaženo na množství sloučeniny mědi.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se přidávají sloučeniny zinku, cínu, chromu, vanadu nebo manganu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se navíc přidává hydrogenuhlíkatý cesný, uhlíkatý cesný nebo hydroxid cesný.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí při teplotách od 140 do 225 °C za bezvodých podmínek a voda vznikající při reakci se odstraňuje pomocí nosné látky destilací.