

3050/95

KÖZZETETELI
PÉLDÁNY

3050/95

61.301/SZE

72470

Kivonat

Eljárás helyettesített aromás aminok előállítására

MONSANTO COMPANY, ST. LOUIS, MISSOURI,

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1994. 03. 18.

Elsőbbsége: 1993. 04. 26. /051,964/

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US94/02937

A nemzetközi közzététel száma: WO 94/25425

(I) általános bevezető

A találmány helyettesített aromás aminok előállítására szolgáló eljárásra vonatkozik, ahol a képletben R₁ és R₂ jelentése alkil- vagy alkénil-csoport, Z jelentése koleszterin, -OH, -NH₂, -OR, -SR, -SH, ahol **
Az eljárás során valamely nukleofil vegyületet és egy azo-

csoportot tartalmazó vegyületet érintkeztetnek egymással alkalmas oldószer-rendszer jelenlétében, a nukleofil vegyületet és az azocsoportot tartalmazó vegyületet reagáltatják egymással alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protonos anyag jelenlétében 10 °C és 150 °C közötti megfelelő reakciózónában, ahol a molarány a protonos anyag és a bázis között 0:1-től 5:1-ig terjedő tartományban van, és redukálják a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciójának a termékét olyan körülmények között, amelyek a helyettesített aromás amin előállítását lehetővé teszik. Más változatban a találmány szerinti helyettesített aromás aminokat redukativ úton alkilezik alkile-

**

R₁₀ jelentése alkil-csoport

X¹ és Y¹ jelentése: Hidrogeen, halogén, -NO₂, -NH₂-csoport, alkoxi-csoport

- 2 -

zik alkilezett diaminok vagy helyettesített származékaik előállítására érdekében. Egy más változatban az eljárás alkilezett aromás aminok vagy helyettesített származékaik előállítására abban áll, hogy valamely nukleofil vegyületet és azocsoportot tartalmazó vegyületet érintkeztetnek egymással alkalmas oldószer-rendszer jelenlétében, a nukleofil vegyületet és az azocsoportot tartalmazó vegyületet reagáltatják egymással alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protonos anyag jelenlétében 10° és 150° közötti megfelelő reakciózónában, ahol a mólarány a protonos anyag és a bázis között 0:1-től 5:1-ig terjedő tartományban van, majd redukтив úton alkilezik a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciótermékét olyan körülmények között, amelyek az alkilezett aromás aminnak vagy helyettesített származékának az előállítását lehetővé teszik

PK.

3050/95

S.B.G. & K.
Nemzetközi
Szabadalmi Iroda
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

61.301/SZE

Eljárás helyettesített aromás aminok előállítására

MONSANTO COMPANY, ST. LOUIS, MISSOURI,

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

Feltalálók: STERN Michael Keith, ST. LOUIS, MISSOURI,

CHENG Brian Kai-Ming, ST. CHARLES, MISSOURI,

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1994. 03. 18.

Elsőbbsége: 1993. 04. 26. /051,964/

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US94/02937

A nemzetközi közzététel száma: WO 94/25425

A találmány helyettesített aromás aminok előállítására alkalmas eljárásra vonatkozik. Más szempontból tekintve, a találmány tárgya 4-amino-difenil-aminoknak /4-ADPA/ vagy ezek helyettesített termékeinek az előállítása. Közelebbről megjelölve, a találmány magában foglalja olyan alkilezett aromás aminok vagy helyettesített származékaik előállítását, amelyek antioxidánsokként használhatók a helyettesített aromás aminok közül, így mint a 4-ADPA vagy ezek helyettesített származékai.

Ismeretes, hogy helyettesített aromás aminok nukleofil aromás helyettesítési mechanizmus szerint állíthatók elő, ahol egy aminofunkciós nukleofil halogenidet helyettesít. Ismert például, hogy 4-ADPA-t elő lehet állítani nukleofil aromás helyettesítési mechanizmus útján, ahol valamely anilinszármazék halogenidet helyettesít. A módszer magában foglalja valamely 4-ADPA közbenső termélnak, mégpedig 4-nitro-difenil-aminnak /4-NDPA/ az előállítását, amelyet a nitrorész redukálása követ. A 4-NDPA-t úgy állítják elő, hogy p-klór-nitrobenzolt valamely anilinszármazékkal, így formaldehiddel vagy ennek alkálifémsó-jával reagáltatnak savmegkötő vagy semlegesítő szer, így kálium-karbonát, jelenlétében, és adott esetben valamely katalizátor használata közben. Ilyen módszereket ismertetnek a 4 187 248. számú, a 4 683 332. számú, a 4 614 817. számú, a 4 209 463. számú, a 4 196 146. számú, a 4 187 249. számú és a 4 140 716. számú USA-beli szabadalmi leírásokban. E módszer nem előnyös, mivel a halogenid, amely leválik és korrodeálja a reaktorokat, utána a hulladékáramba kerül, ahonnan csak jelentős költségráfordítással lehet eltávolítani. Ezen

- 3 -

túlmenően valamely anilinszármazék, így formanilid, használata és p-klór-nitrobenzol alkalmazása további feldolgozó készü-
léket és lehetőségeket igényel ilyen kiindulási anyagok előál-
lításához anilinból és nitrobenzoból.

Ismeretes továbbá 4-ADPA előállítása teljes anilinkapcso-
lással például az 1 440 767. számú brit és a 4 760 186. számú
USA-beli szabadalmi leírásokban ismertetett módon. Ez a mód-
szer előnytelen, mivel a 4-ADPA-hozam nem elfogadható nagyba-
ni előállítási eljárások alkalmazásánál. Szintén ismert ure-
tán dekarboxilezése 4-NDPA előállítására, amelyet a 3 847 990.
számú USA-beli szabadalmi leírásban ismertetnek. Ilyen módszer
azonban ipari szempontból nem kedvező költség és hozam szempont-
jából nézve.

Ugyancsak ismert egy további eljárás 4-ADPA előállítására
p-nitrozo-difenil-hidroxil-amin hidrogénezése útján, amely nit-
rozo-benzol katalitikus dimerizálásával állítható elő, amelynek
során redukáló szerként alifás vegyületeket, benzolt, naftalint
vagy etilénesen telítetlen vegyületeket használnak, ahogy a
4 178 315. számú és a 4 404 401. számú USA-beli szabadalmi le-
írások ismertetik. Ismeretes p-nitrozo-difenil-amin előállítása
difenil-aminból és alkil-nitrátból feleslegben lévő hidrogén-
klorid jelenlétében. Az eljárást például a 4 518 803. számú és
a 4 479 008. számú USA-beli szabadalmi leírásokban írják le.

Aromás amidkötések jelenleg valamely aminnak savkloriddal
való reakciója útján alakíthatók ki. Aromás amidkötéseknek ez-
zel a módszerrel történő létesítése előnytelen annyiban, hogy
a klorid lehasad, amely korrozív hatást gyakorol a reaktorokra

és a hulladékáramban jelenik meg, amelyből jelentős költségráfordítással vonható ki. Egy nemhalogenid eljárás, amelynek a segítségével aromás amidkötéseket lehet kialakítani a helyettesített aromás aminokban, megszüntetné ezeket a problémákat.

A találmány szerinti eljárás nemhalogenid módszert szolgáltat helyettesített aromás aminok előállítására és kiküszöböli a költséges halogenideltávolítást a hulladékáramból, valamint megszünteti azokat a korróziós problémákat, amelyeket a halogenid okoz. Ezenkívül olyan helyettesített aromás aminok állíthatók elő a találmány szerinti eljárással, amelyek aromás amidkötéseket tartalmaznak.

A találmány tárgya eljárás helyettesített aromás aminok előállítására alkilezett aromás aminoknak vagy ezek helyettesített származékainak az előállításánál történő felhasználásra. A találmány tárgya továbbá eljárás 4-ADPA-nak vagy helyettesített származékainak az előállítására alkilezett p-fenilén-diaminok vagy ezek helyettesített származékainak a kialakítására. A találmány ezenkívül hatásos és gazdaságos eljárást szolgáltat a 4-ADPA vagy a helyettesített származékai és alkilezett p-fenilén-diaminok előállítására. A találmány szerinti eljárással olyan alkilezett p-fenilén-diaminok állíthatók elő vagy ezek helyettesített származékai alakíthatók ki, amelyek antioxidánsokként vagy antiozonánsokként használhatók.

A találmány szerinti eljárás helyettesített aromás aminok előállítására abban áll, hogy valamely nukleofil vegyületet az anilin, a helyettesített anilinszármazékok, az alifás aminok, a helyettesített alifás aminoszármazékok és az amidok csoport-

jából érintkeztetünk egy azocsoportot tartalmazó $X-R_1-N=N-R_2-Y$ képletű vegyülettel vagy ennek azoxi- vagy hidrazoszármazékaival valamely alkalmas oldószer-rendszer jelenlétében, és a nukleofil vegyületet, valamint az $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletnek megfelelő vegyületet vagy ennek azoxi- vagy hidrazoszármazékait reagáltatjuk valamely alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protonos anyag jelenlétében körülbelül $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól körülbelül $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig terjedő reakciózónában, ahol a protonos anyag és a bázis közötti mólarány 0:1 és 5:1 között van, és ahol R_1 jelentése aromás csoport, míg R_2 jelentése alifás és aromás csoportok közül kerül ki, X és Y jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, aril-csoport, alkilcsoport, alkoxics csoport, szulfonátcsoport, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ és alkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoport, amelyek legalább egy NH_2 csoportot tartalmaznak, és a nukleofil-vegyület és az arilcsoportot tartalmazó vegyület reakciótermékét olyan körülmények között redukáljuk, amelyek a helyettesített aromás amint szolgáltatják. Abban az esetben, ha R_2 alifás csoport, akkor X meta- vagy orto-helyzetben van az R_1 csoportban. Abban az esetben pedig, amikor R_2 aromás csoport, akkor X és Y legalább egyike meta- vagy orto-helyzetben van akár az R_1 , akár az R_2 csoportban. A halogenidek a kloridok, a bromidok és a fluoridok csoportjából kerülnek ki. A szulfonátcsoportok, ahogy itt használjuk, szulfonsavak észterei. Ilyen szulfonátok például, de nem kizárólag az alkil-szulfonátok, az aralkil-szulfonátok és az aril-szulfonátok és hasonlóak.

- 6 -

Egy változatban a 4-amino-difenil-aminnak vagy helyettesített származékainak az előállítására szolgáló eljárás abban áll, hogy anilint vagy helyettesített anilin-származékokat vagy azoxi- vagy hidrazo-származékokat alkalmas oldószer-rendszerben érintkeztetünk egymással és anilint vagy helyettesített anilin-származékokat és azobenzolt vagy helyettesített azobenzol-származékokat reagáltatunk valamilyen megfelelő bázis és szabályozott mennyiségű protonos anyag jelenlétében körülbelül 10°C és körülbelül 150°C közötti megfelelő hőmérsékletzónában, ahol a molarány a protonos termék és a bázis között 0:1 és 5:1 közötti tartományban van és az anilin vagy a helyettesített származékának és az azobenzol vagy a helyettesített származékának a reakciótermékét olyan körülmények között redukáljuk, amelyek a 4-amino-difenil-amint vagy a helyettesített származékát szolgáltatják.

A találmány eljárást szolgáltat alkilezett aromás amin vagy helyettesített származékainak az előállítására, amely abban áll, hogy redukativ módon alkilezzük a találmány szerint előállított helyettesített aromás aminokat.

A találmány helyettesített aromás aminok előállítására vonatkozik, amelynek során

/a/ nukleofil vegyületet az anilin, helyettesített anilin-származékok, alifás aminok, helyettesített alifás aminoszármazékok és amidok csoportjából érintkeztetünk egy azocsoportot tartalmazó $\text{X-R}_1\text{-N=N-R}_2\text{-Y}$ általános képletnek megfelelő vegyülettel vagy ennek azoxi- vagy hidrazoszármazékaival valamely alkalmas oldószer-rendszer jelenlétében, és

- 7 -

/b/ valamely nukleofil vegyületet az anilin, helyettesített anilinszármazékok, alifás aminok, helyettesített alifás aminszármazékok és amidok csoportjából és egy azocsoportot tartalmazó $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletű vegyületet vagy ennek azoxi- vagy hidrazo-származékai közül reagáltatunk megfelelő bázis és szabályozott mennyiségű protonos anyag jelenlétében körülbelül $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól körülbelül $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig terjedő reakciózónában, ahol a molarány a protonos anyag és a bázis között 0:1-től körülbelül 5:1-ig terjedő tartományban van, amelyben R_1 aromás csoport, míg R_2 alifás és aromás csoportok közül kerül ki, X és Y jelentései egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatomok, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, arilcsoportok, alkilcsoportok, alkoxics csoportok, szulfonátcsoportok, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ csoportok és alkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoportok lehetnek, amelyek legalább egy $-\text{NH}_2$ csoportot tartalmaznak, mimellett ha R_2 alifás csoport, akkor X meta- vagy orto-helyzetben van az R_1 csoporton, és ha R_2 aromás csoport, akkor X és Y legalább egyike meta- vagy orto-helyzetben van akár az R_1 , akár az R_2 csoporton, és amelyekben a halogenidek a kloridok, bromidok és fluoridok csoportjából kerülnek ki, és

/c/ a /b/ pont szerinti reakcióterméket olyan körülmények között redukáljuk, amelyek a helyettesített aromás amint szolgáztatják.

Alkilezett aromás aminoknak vagy ezek helyettesített származékainak az előállítására a találmány szerinti eljárás során

/d/ a helyettesített aromás aminokat redukativ módon alkilezzük.

Helyettesített aromás aminok előállítására szolgáló eljárás abban az esetben, amikor a nukleofil vegyület valamely amid, abban áll, hogy

/d'/ a helyettesített aromás amint ammónium-hidroxiddal reagáltatjuk olyan körülmények között, amelyek a megfelelő helyettesített aromás amint és amidot szolgáltatják.

Más változatban az eljárás helyettesített aromás vegyületek előállítására abban az esetben ha a nukleofil vegyület valamely amid, abban áll, hogy

/d'/ a helyettesített aromás amint vízzel reagáltatjuk valamely alkalmas bázis vagy savas katalizátor jelenlétében olyan körülmények között, amelyek a megfelelő helyettesített aromás amint és a savat vagy ennek olyan sóját szolgáltatják, amelyek megfelelnek az /a/ pont szerinti amidnak.

A /d'/ lépés szerint előállított helyettesített aromás aminokat redukativ módon alkilezhetjük a megfelelő alkilezett aromás amin előállítása céljából.

Egy változatban a találmány 4-ADPA vagy helyettesített származékai előállítására szolgáló eljárást foglal magában, amelynek során

/a/ anilint vagy helyettesített anilin-származékokat és azobenzolt vagy helyettesített azobenzol-származékokat vagy ezek azoxi- vagy hidrazo-származékait érintkeztetjük egymással megfelelő oldószer-rendszer jelenlétében, és

/b/ az anilint vagy a helyettesített anilin-származékokat és azobenzolt vagy helyettesített azobenzol-származékokat vagy azoxi- vagy hidrazo-származékait reagáltatjuk egymással megfelelő

- 9 -

bázis és szabályozott mennyiségű protonos anyag jelenlétében körülbelül 10 C⁰-tól körülbelül 150 C⁰-ig terjedő reakciózónában, ahol a mólarány a protonos anyag és a bázis között 0:1 és 5:1 közötti tartományban van,

/c/ a /b/ pont szerinti reakcióterméket olyan körülmények között redukáljuk, amelyek a 4-ADPA-t vagy ennek helyettesített származékait szolgáltatják.

Alkilezett p-fenilén-diaminok vagy helyettesített származékuk előállítására a találmány szerint úgy járunk el, hogy

/d/ reduktív módon alkilezzük a 4-ADPA-t vagy ennek helyettesített származékait.

A találmány szerinti eljárás kiterjed valamely alkilezett aromás amin vagy helyettesített származékának az előállítására, amely abban áll, hogy

/a/ valamely nukleofil vegyületet az anilin, helyettesített anilinszármazékok, alifás aminok, helyettesített alifás aminszármazékok és amidok csoportjából és egy azocsoportot tartalmazó $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletnek megfelelő vegyületet vagy ennek azoxi- vagy hidrazo-származékait érintkeztetjük egymással valamely alkalmas oldószer-rendszer jelenlétében, és

/b/ a nukleofil vegyületet és az azocsoportot tartalmazó vegyületet reagáltatjuk egymással valamely alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protonos anyag jelenlétében körülbelül 10 C⁰-tól körülbelül 150 C⁰-ig terjedő reakciózónában, ahol a mólarány a protonos anyag és a bázis között 0:1-től körülbelül 5:1-ig terjedő tartományban van, amelyben R₁ aromás csoport, míg R₂ alifás és aromás csoportok közül kerül ki, X és Y egymástól

függetlenül hidrogénatom, halogénatom, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, valamely aril-csoport, alkilcsoport, alkoxics csoport, szulfonátcs csoport, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ csoport és alkil-, aril-, aril-alkil- vagy az alkil-aril-csoportok közül kikerülő csoportok lehetnek, amelyek legalább egy $-\text{NH}_2$ csoportot tartalmaznak, mimellett ha R_2 alifás csoport, akkor X meta- vagy orto-helyzetben van az R_1 csoporton, és ha R_2 aromás csoport, akkor X és Y legalább egyike meta- vagy orto-helyzetben van akár az R_1 , akár az R_2 csoporton, és amelyekben a halogenidek a kloridok, bromidok és a fluoridok csoportjából kerülnek ki, és

/c/ a /b/ pont szerinti reakcióterméket redukativ módon alkilezzük olyan körülmények között, amelyek az alkilezett aromás amint vagy ennek a helyettesített származékát szolgáltatják.

Alkilezett aromás aminok előállítására akkor, amikor a nukleofil vegyület valamely amid, a találmány szerinti eljárás során úgy járunk el, hogy

/d/ az alkilezett aromás amint vagy ennek helyettesített származékát ammónium-hidroxiddal reagáltatjuk olyan körülmények között, amelyek a megfelelő alkilezett aromás amint vagy ennek a helyettesített származékát és az amidot szolgáltatják.

Alkilezett aromás aminok előállítására akkor, ha a nukleofil vegyület valamely amid, akkor a /b/ lépés szerinti helyettesített aromás azovegyületet ammónium-hidroxiddal reagáltatjuk olyan körülmények között, amelyek a megfelelő helyettesített aromás azovegyületet és amidot szolgáltatják a /c/ pont szerinti redukativ alkilezési lépés előtt.

Más változatban alkilezett aromás aminok előállítására akkor,

- 11 -

amikor a nukleofil vegyület valamely amid, a találmány szerinti eljárás abban áll, hogy

/d/ az alkilezett aromás amint vagy annak helyettesített származékát vízzel reagáltatjuk valamely megfelelő bázisos vagy vagy savas katalizátor jelenlétében olyan körülmények között, amelyek a megfelelő alkilezett aromás amint vagy annak helyettesített származékát és a savat vagy annak sóját szolgáltatják megfelelően az /a/ lépés szerinti amidhoz.

A találmány szerinti eljárás alkilezett aromás aminok előállítására akkor, ha a nukleofil vegyület valamely amid, más változatban abban áll, hogy a /b/ lépés szerinti helyettesített aromás azovegyületet vízzel reagáltatjuk alkalmas bázisos vagy savas katalizátor jelenlétében olyan körülmények között, amelyek lehetővé teszik a megfelelő azovegyület és a sav vagy sója előállítását megfelelően az /a/ lépés szerinti amidhoz a /c/ lépés szerinti redukív alkilezés előtt.

A helyettesített aromás azovegyületek előállításánál az anilin, a helyettesített anilinszármazékok, alifás aminok, helyettesített aminszármazékok és amidok csoportjából kikerülő nukleofil vegyület és az $X-R_1-N=N-R_2-Y$ vagy ennek azoxi- vagy hidrazo-származékai közötti mólarány az $X-R_1-N=N-R_2-Y$ vagy azoxi- vagy hidrazo-származéka nagy feleslegétől valamely az anilin, helyettesített anilinszármazékok, alifás aminok, helyettesített alifás aminszármazékok és amidok csoportjából kikerülő nukleofil vegyület nagy feleslegéig változhat. A reakciót előnyösen úgy vitelezzük ki, hogy az anilin, helyettesített anilinszármazékok, alifás aminok, helyettesített alifás aminszármazékok és amidok közül

kikerülő nukleofil vegyületet feleslegben használjuk. A mólarány a nukleofil vegyület és az $X-R_1-N=N-R_2-Y$ vegyület vagy azoxi- vagy hidrazo-származéka között elsősorban legalább 1:1 nagyságú.

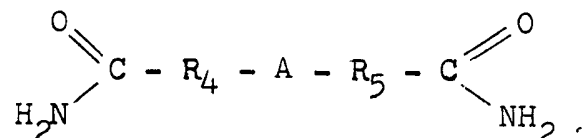
A leírásban alkalmazott "helyettesített anilinszármazékok" megjelölésen olyan anilint értünk, amely egy vagy több elektron-visszatartó vagy elektronfelszabadító szubsztituenszt tartalmaz az aromás gyűrűn. Alkalmazható szubsztituensek a halogenidek, az $-NO_2$, $-NH_2$ csoportok, az alkilcsoportok, alkoxics csoportok, szulfonátcs csoportok, $-SO_3H$, $-OH$, $-COH$, $-COOH$ csoportok és olyan aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoportok, amelyek legalább egy $-NH_2$ csoportot tartalmaznak, de ezek a szubsztituensek nem korlátozódnak csupán a felsorolt csoportokra. A halogenidek kloridok, bromidok vagy fluoridok lehetnek. Az előnyös alkil- és alkoxics csoportok 1-től körülbelül 6-ig terjedő számú szénatomot tartalmaznak. Az aril-, aril-alkil- és alkil-aril-csoportok előnyösen körülbelül 6 és 18 közötti számú szénatomot foglalnak magukban. Helyettesített anilinszármazékok például korlátozás nélkül a 2-metoxi-anilin, 4-klór-anilin, p-toluidin, 4-nitro-anilin, 3-bróm-anilin, 3-bróm-4-amino-toluol, p-amino-benzoészav, 2,4-diamino-toluol, 2,5-diklór-anilin, 1,4-fenilén-diamin, 4,4'-metilén-dianilin, 1,3,5-triamino-benzol és ezek elegyei lehetnek.

Anilint vagy helyettesített anilin-származékokat közvetlenül adagolhatunk vagy in situ alakíthatunk ki olyan vegyület adagolása útján, amely anilint vagy megfelelő anilinszármazékot képez a reakció-rendszerben lévő körülmények között.

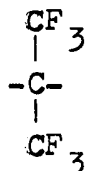
Olyan amidok, amelyek használhatók a találmánynak megfele-

- 13 -

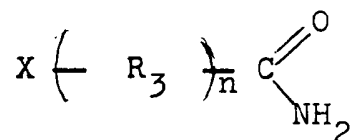
lően, az aromás amidok, alifás amidok, helyettesített aromás amidszármazékok, helyettesített alifás amidszármazékok és a következő általános képletnek megfelelő diamidok:



E képletben R_4 és R_5 jelentése egymástól függetlenül valamely aromás csoport, alifás csoport vagy közvetlen kötés, A jelentése pedig CF_3 , $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ vagy közvetlen kötés.



Azok az alifás amidok és helyettesített alifás amidszármazékok, amelyek alkalmazhatók a találmánynak megfelelően, az alábbi általános képlettel írhatók le:



amelyben az n értéke 0 vagy 1, R_3 jelentése alkil-, aril-alkil-, alkenil-, aril-alkenil-, cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoport és X jelentése hidrogénatom, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ csoport, arilcsoport, alkoxics csoport, szulfonátcsoport, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ csoport, és alkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoport, amelyek legalább egy $-\text{NH}_2$ csoportot tartalmaznak. Az előnyös alkil- és alkoxics csoportok 1 és körülbelül 6 közötti számú szénatomot tartalmaznak. Az előnyös aril-, aril-alkil- és alkil-aril-csoportok

körülbelül 6 és 18 közötti számban tartalmazzak szénatomot.

Az alifás amidok és a helyettesített alifás amidszármazékok például az izobutiramid, a karbamid, az acetamid, a propilamid és ezek elegyei közül kerülnek ki, de az amidok nem korlátozódnak az itt felsoroltakra.

Az itt használt "helyettesített aromás amidszármazékok" megjelölésen olyan aromás amidokat értünk, amelyek egy vagy több elektronvisszatartó vagy elektronfelszabadító szubsztituenszt tartalmaznak az aromás gyűrűn. Alkalmazható szubsztituensek a halogenidek, az $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ csoportok, az alkilcsoportok, alkoxics csoportok, szulfonátcsoportok, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ csoportok és az alkil-, aril-, alkil-aril- vagy az aril-alkilcsoportok közül kerülnek ki, amelyek legalább egy $-\text{NH}_2$ csoportot tartalmaznak. A halogenidek kloridok, bromidok és fluoridok lehetnek. Az előnyös alkil- és alkoxics csoportok 1 és körülbelül 6 közötti szénatomazámú csoportok. Az előnyös aril-, aril-alkil- és alkil-aril-csoportok körülbelül 6 - 18 szénatomot tartalmaznak.

Aromás amidok és helyettesített aromás amidszármazékok példái - korlátozás nélkül - a benzamid, a 4-metil-benzamid, a 4-metoxi-benzamid, a 4-klór-benzamid, a 2-metil-benzamid, a 4-nitro-benzamid, a 4-amino-benzamid és ezek elegyei.

Azok a diamidok, amelyek alkalmazhatók a találmány szerinti eljárás során, minden korlátozás nélkül - a következők lehetnek: az adipamid, az oxálamid, a tereftáldiamid, a 4,4'-bifenil-dikarboxamid és ezek elegyei lehetnek.

Azok az alifás aminok és helyettesített alifás aminok, amelyek alkalmazhatók a találmánynak megfelelően, az $\text{X}'-\text{R}_6-\text{NH}-\text{R}_7-\text{Y}'$ általános képlet által képviselt vegyületek közül kerülnek ki,

valamint az /I/ általános képletnek megfelelő vegyületek lehetnek, amely képletekben R_6 jelentése alkil-, alkenil-, cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoport; R_7 jelentése közvetlen kötés, alkil-, alkenil-, cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoport; R_8 és R_9 jelentése egymástól függetlenül alkil- vagy alkenilcsoport; Z jelentése közvetlen kötés, -NH-, -N/ R_{10} /-, -O- vagy -S-, ahol R_{10} jelentése valamely alkilcsoport; míg X' és Y' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, -NO₂, -NH₂ csoport, aril-csoport, alkoxics csoport, szulfonátcsoport, -SO₃H, -OH, -COH, -COOH csoport, és alkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoport, amely legalább egy -NH₂ csoportot tartalmaz. A halogénidek a kloridok, bromidok vagy fluoridok lehetnek. Az előnyös R_6 és R_7 alifás csoportok 1 - 12 szénatomot tartalmaznak. Az előnyös alkil-, aril-alkil- és alkil-aril-csoportok körülbelül 6 - 18 szénatomosak. Az előnyös alkoxics csoportok 1 - 6 szénatomosak.

Az alifás aminok és a helyettesített alifás aminszármazékok - korlátozás nélkül a következők lehetnek: ciklohexil-amin, 2-butyl-amin, izopropil-amin, 2-hexil-amin, 2-heptil-amin, 1,4-dimetil-benzil-amin, 1-metil-heptil-amin, 1-etil-3-metil-pentil-amin, 1,3-dimetil-butyl-amin, oktil-amin, piperidin, piperazin, hexametilén-diamin, 2-amino-1-propanol, 2-amino-1-butanol, 6-amino-hexánsav és ezeknek az elegyei.

Ahogy itt használjuk, az "azocsoportot tartalmazó vegyületek" azok a találmány szerinti vegyületek, amelyek az $X-R_1-N=N-R_2-Y$ képletnek felelnek meg vagy ezek azoxi- vagy hidrazo-származékai, ebben a képletben R_1 valamely aromás csoport, R_2 jelentése alifás

vagy aromás csoport, X és Y pedig egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ csoport, arilcsoport, alkilcsoport, alkoxics csoport, szulfonátcsoport, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ csoport, és alkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoport, amely legalább egy $-\text{NH}_2$ csoportot tartalmaz. Abban az esetben, amikor R_2 alifás csoport, akkor X meta- vagy orto-helyzetben van az R_1 csoporton. Abban az esetben pedig, amikor R_2 aromás csoport, akkor az X és Y legalább egyike meta- vagy orto-helyzetben van akár az R_1 , akár az R_2 csoporton. A halogenidek a kloridok, bromidok és a fluoridok közül kerülnek ki. Az előnyös R_1 és R_2 alifás csoportok körülbelül 1 - 12 szénatomot tartalmaznak, az előnyös R_1 és R_2 aromás csoportok pedig körülbelül 6 - 18 szénatomosak. Az előnyös alkil- és alkoxics csoportok 1 - 6 szénatomot tartalmaznak. Az előnyös aril-, aril-alkil- és alkil-aril-csoportok körülbelül 6 - 18 szénatomosak. Az azocsoportot tartalmazó vegyületek példái - korlátozás nélkül - az azobenzol-származék, az azoxi-benzol, a 4-/fenilazo/-difenil-amin, az 1,2 -difenil-hidrazin és ezek elegyei.

Abban az esetben, ha azocsoportot tartalmazó vegyület azobenzol, akkor az azobenzol előállítható anilin oxidatív kapcsolása útján valamely alkalmas bázis jelenlétében. Az esetben, ha az azobenzollal való reakcióhoz használt nukleofil vegyület anilin és a reakciót levegőigényes körülmények között hajtjuk végre, akkor az azobenzolt in-situ állíthatjuk elő anilin oxidatív kapcsolása útján alkalmas bázis jelenlétében. Az anilin oxidatív kapcsolása ismert a szakterületen, amelyet Jeon S és Sawyer, D. T., szerzők ismertetnek "Hydroxide-Induced Synthesis of the Su-

peroxide Ion From Dioxygen and Aniline, Hydroxylamine, or Hydrazine" címen az Inorg. Chem., 1990, Vol. 29, pp. 4612-15, irodalomban és a helyettesített aromás azovegyületek előállítására itt megadot reakciókörülmények elegendőek anilin oxidatív kapcsolására azobenzolhoz.

Az itt használt "helyettesített azobenzol származékok" megjelölés olyan azobenzolt jelent, amely egy vagy több elektronvisszatartó vagy elektronfelszabadító szubsztituenst tartalmaz az aromás gyűrűk egyikén vagy mindegyikén. Alkalmas szubsztituensek - korlátozás nélkül - a halogenidek, az $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ csoportok, alkilcsoportok, alkoxics csoportok, szulfonátcsoportok, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ csoportok és olyan aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoportok, amelyek legalább egy $-\text{NH}_2$ csoportot tartalmaznak. Halogenidek kloridok, bromidok és fluoridok közül kerülnek ki. Az előnyös alkil- és alkoxics csoportok körülbelül 1 - 6 szénatomot tartalmaznak. Az előnyös aril-, aril-alkil és alkil-aril-csoportok körülbelül 6 - 18 szénatomosak. Helyettesített azobenzol-származékok - minden korlátozás nélkül - a következők lehetnek: 3,4'-diklór-azobenzol, p-fenil-azobenzol-szulfonsav, p-/2,4-dihidroxifenilazo/benzol-szulfonsav, és ezek elegyei.

Megfelelő oldószer-rendszerek - minden korlátozás nélkül - magukban foglalnak oldószereket, így dimetil-szulfoxidot, nukleofil vegyületeket, így helyettesített anilinszármazékokat, anilint és olyan amidokat, amelyek a reakcióhőmérséklet alatti olvadásponttal rendelkeznek, például olvadt benzamidot, dimetil-

-formamidot, N-metil-2-pirrolidont, piridint, etilén-glikol-dimetil-étert, aminokat, így diizopropil-etil-amint, szek-butyl-amint és hasonlókat, valamint ezek elegyeit. Részletesebben leírva, olyan oldószer-elegyek használhatók, amelyekben egy vagy több alkalmas oldószer más oldószerrel, így szabályozott mennyiségű protonos oldószerrel, így metanollal vagy vízzel, van kombinálva.

Alkalmas bázisok - korlátozás nélkül - szerves és szervetlen bázisok, így alkálifémek, mint nátriumfém, alkálifém-hidridek, -hidroxidok és -alkoxidok, így nátrium-hidrid, lítium-hidroxid, cézium-hidroxid, kálium-hidroxid, kálium-terc-butoxid és hasonlóak, ide számítva ezek elegyeit. Más alkalmas bázisos anyagok korlátozás nélkül a fázisátvivő katalizátorok valamely megfelelő bázisos forrással együtt, így tetrahelyettesített ammónium-hidroxidokkal vagy halogenidekkel együtt, amelyekben mindegyik szubsztituens egymástól függetlenül alkil-, aril- vagy aril-alkil-csoport lehet, amelyekben az alkil-, aril- és aril-alkil-csoportok előnyösen 1 - 18 szénatomosak, ide számítva a tetraalkil-ammónium-hidroxidokat, például a tetraetil-ammónium-hidroxidot, a tetraalkil-ammónium-halogenideket, például a tetrabutyl-kloridot, az aril-trialkil-ammónium-hidroxidokat, például a fenil-trimetil-ammónium-hidroxidot, az aril-alkil-trialkil-ammónium-hidroxidokat, például a benzil-trimetil-ammónium-hidroxidot, az alkilcsoporttal helyettesített diammónium-hidroxidokat, például a bisz-dibutyl-etil-hexametilén-diammónium-hidroxidot, és fázisátvivő katalizátorok és alkalmas bázisok más kombinációit, így megfelelő bázisok aril-ammóniumsókkal való kapcsolatát, koronaétereket és hasonlókat, aminbázisokat, így a

litium-bisz(trimetil-szilil)-amidot, a 2-aminoheptánt és hasonlókat, valamint az alkil-magnézium-halogenideket, ide számítva ezek elegyeit is. Előnyös anyagok bázisokként történő használatra az alkálifém-hidroxidok, így a kálium-hidroxid, az alkálifém-alkoxidok, így a kálium-terc-butoxid, továbbá alkálifém-hidroxidok vagy -alkoxidok valamely fázisátvivő katalizátorral együtt, így kálium-hidroxid koronaéterekkel kombinációban, előnyös bázisok továbbá a tetraalkil-ammónium-hidroxidok, így a tetrametil-ammónium-hidroxid vagy a tetrabutil-ammónium-hidroxid.

Előnyösen a bázist hozzáadjuk a nukleofil vegyülethez elegy készítése érdekében, amelyet ezután kombinálunk az azocsoportot tartalmazó vegyülettel vagy a helyettesített aromás azovegyülettel. Más változatban adagolhatjuk a bázist azután is, miután a nukleofil vegyületet és az azocsoportot tartalmazó vegyületet vagy a helyettesített azovegyületet kombináltuk. Az anyagok adagolása felület feletti vagy alatti hozzáadás lehet.

Helyettesített aromás aminok előállításához használt bázis mennyiségét egyszerűen kifejezhetjük a megfelelő bázisnak az azocsoportot tartalmazó vegyülethez való mólarányaként. Nagy általánosságban a mólarány a bázis és az azocsoportot tartalmazó vegyület között körülbelül 1:1 és körülbelül 10:1 között mozog, előnyösen körülbelül 1:1 és körülbelül 4:1, különösen pedig körülbelül 1:1 és körülbelül 2:1 közötti tartományban van.

A nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakcióját körülbelül 10 °C-tól körülbelül 150 °C-ig terjedő tartományban, így körülbelül 20 °C és 120 °C között, különösen pedig körülbelül 30 °C és 100 °C között vitelezzük ki. A legelőnyösebb reakcióhőmérséklet a nukleofil vegyület és az azocsoportot

- 20 -

tartalmazó vegyület reakciójának a kivitelezésére körülbelül 50°C -tól körülbelül 90°C -ig terjedő hőmérséklettartományban van.

A nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciójában jelenlévő protonos anyag mennyiségének a szabályozása fontos. A találmány során alkalmazott protonos anyag mennyiségét alkalmas módon kifejezhetjük olyan mólarány-értékkel, amely azon a bázismennyiségen alapszik, amely jelen van a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciójának a kezdeténél. A mólarány a protonos anyag és a bázis között 0:1 és körülbelül 5:1 közötti tartományban mozog, előnyösen 0:1 és körülbelül 3:1 között van, és az a 0:1-től körülbelül 1:1-ig terjedő tartomány különösen előnyös. Így a találmány szerinti reakció kivitelezhető vízmentes körülmények között. A nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciójára itt használt "protonos anyag szabályozott mennyisége" kifejezés olyan mennyiséget jelent, amely addig terjed, amely gátolja a nukleofil vegyület reakcióját az azocsoportot tartalmazó vegyülettel. A reakcióban jelenlévő protonos anyag mennyiségének a felső határa változik az oldószerrel. Ezenkívül a protonos anyag elviselhetősége változik a bázis típusával, a bázis mennyiségével és a különböző oldószer-rendszerekben használt bázis-kationnal. A szakember, aki járatos a szakterületen, felhasználja a találmány szerinti kitanításokat a protonos anyagmennyiség specifikus felső határának a meghatározására valamely specifikus oldószerre, a bázis típusának és mennyiségének a megállapítására, valamint a báziskationra és hasonlókra. A protonos anyag-

nak az a legkisebb mennyisége, amely szükséges a kívánt termék szelektivitásának a fenntartására, szintén függ az oldószertől, a bázis típusától és mennyiségétől, a bázis-kationtól és hasonlóktól, amelyeket a szakember szintén meghatározhat.

Mivel a reakcióban résztvevő protonos anyag mennyisége fontos, lehetséges a jelenlévő protonos anyag mennyiségének a csökkentése, amennyire lehet és lehetőség van a kívánt mennyiség visszaadására a reakcióhoz. Azok a protonos anyagok, amelyek használhatók a reakcióhoz történő visszaadásra, ismeretese a szakterületen és minden korlátozás nélkül a következők lehetnek: víz, metanol, izoamil-alkohol, terc-butanol és hasonló, valamint ezek elegyei. Ismertek módszerek a protonos anyag mennyiségének a mérésére és a protonos anyag mennyiségének a csökkentésére amennyire lehetséges, és a módszerek ismertek a szakterületen. Azt a vízmennyiséget, amely jelen van bizonyos reagensekben, meghatározhatjuk Karl-Fischer készülékkel és a vízmennyiséget csökkenthetjük desztillálással és/vagy csökkentett nyomáson történő szárítással, P_2O_5 és más szerek jelenlétében való szárítással, azeotrópos desztillálással, amelyhez például xilolt és hasonló anyagokat használhatunk, ide számítva ezek kombinálását is.

Egy kiviteli mód szerint a protonos anyag mennyiségét a nukleofil vegyületnek az azocsoportot tartalmazó vegyülettel való reakciója folyamán úgy szabályozzuk, hogy szárítószert adagolunk olyan mennyiségben, hogy jelen legyen a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciója folyamán. Így például abban az esetben, amikor a protonos anyag

- 22 -

víz, a szárítószer elvonja a vizet, amely jelen van a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciója folyamán és ez az azocsoportot tartalmazó vegyület nagyobb mértékű átalakulását eredményezi és a helyettesített aromás azovegyület vagy a helyettesített aromás amin hozamában mutatkozik meg. Az itt használt szárítószer olyan vegyület, amely jelen van a nukleofil vegyület és az azocsoporttartalmú vegyület reakciójánál az alkalmazott megfelelő bázis mellett. Alkalmas szárítószer - minden korlátozás nélkül - a vízmentes nátrium-szulfát, a molekulasziták, így a 4A, 5A és a 13X típusú sziták, amelyek beszerezhetők az Union Carbide Corporation cégtől, továbbá a kalcium-klorid, a tetrametil-ammónium-hidroxid-dihidrát, a vízmentes bázisok, így a KOH és az NaOH, valamint az aktivált alumínium-oxid.

Egy más változat szerint a protonos anyag szabályozása érdekében a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciója folyamán a protonos anyagot folyamatosan eltávolítjuk a reakcióelegyből desztillálással. Abban az esetben, ha a protonos anyag jelen van, akkor azeotróp elegyet alkot a reakcióelegyben lévő vegyületek egyikével, és a protonos anyag eltávolítható a protonos anyag folyamatos azeotrópos desztillálásával az azeotróp elegy felhasználása útján. A protonos anyag folyamatos eltávolítása lehetővé teszi kisebb mennyiségű bázis felhasználását a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciója folyamán miközben az azocsoportot tartalmazó vegyület nagyon nagy átalakulását és a helyettesített aromás azovegyület vagy a helyettesített aromás amin kitűnő hozamát érjük el.

A reakciókat általában levegőben, illetve oxigéntartalmú légkörben vagy oxigénmentes körülmények között vitelezhetjük ki. Abban az esetben, ha a nukleofil vegyület valamely szekunder alifás amin, akkor a reakciókat levegőben, illetve oxigéntartalmú légkörben végezhetjük csak, míg oxigénmentes körülmények között az egyedüli alkalmazható alifás aminok vagy helyettesített alifás aminszármazékok azok, amelyek $X'-R_6-NH_2$ általános képletnek felelnek meg. Oxigéntartalmú körülmények között a reakciót lényegében abban a reakciózónában hajtjuk végre, ahogy fent leírtuk, így oxigénben, szokásosan levegőben. Oxigéntartalmú körülmények között változhat az a nyomás, amelynél a reakciót végrehajtjuk, és a nyomás, valamint a hőmérséklet optimális kombinációját a szakember könnyen meghatározhatja. Így például a reakciót kivitelezhetjük körülbelül 0 kg/cm^2 -től $17,6 \text{ kg/cm}^2$ -ig terjedő nyomástartományban, így körülbelül 1 kg/cm^2 és $10,5 \text{ kg/cm}^2$ közötti nyomáson. Oxigénmentes körülmények között a reakciókat egyaránt végrehajthatjuk légköri nyomáson, csökkentett vagy emelt nyomásokon, valamely közömbös gáz, például nitrogén vagy argon jelenlétében. Az optimális körülményeket a reakcióparaméterekre, így a hőmérsékletre, a bázisra, az oldószerre és hasonlókra nézve, a szakember könnyen meghatározhatja a találmány kitanítását felhasználva.

A helyettesített aromás azovegyületek redukálását helyettesített aromás aminokká a találmány szerinti eljárással végezhetjük katalitikus hidrogénezéssel vagy hagyományos redukáló eljárásokkal. Hagományos redukáló eljárások esetén valamely hidridforrást, például nátrium-bórhidridet használunk, megfe-

lelő katalizátorral, így szénre felvitt palládium- vagy platina-katalizátorral együtt, de használhatunk cinkport is ecetsavval kombinálva. Ezt a redukciót előnyösen katalitikus redukcióval hajtjuk végre, amelynek során a hidrogénezést hidrogénnyomáson megfelelő hidrogénező katalizátor jelenlétében vitelezzük ki. Alkalmas fémek hidrogénező katalizátorokként a nikkel, palládium, a platina, ródium és hasonlóak. Az előnyös hidrogénező katalizátorok a szénre felvitt platina, a szénre felvitt palládium és a Raney-nikkel. A hidrogénezést az oldószerek széles változatában végezhetjük, ilyen oldószereket használunk a nukleofil vegyületnek az azovegyülettel történő reakciója folyamán. Alkalmas hidrogénező oldószerek - korlátozások nélkül - például a toluol, xilol, anilin, etanol, dimetil-szulfoxid, a víz és ezek elegyei. Előnyösen a hidrogénezést szénre felvitt platina vagy szénre felvitt palládium katalizátor felhasználása közben véghez-
vük valamely alkalmas oldószerben, például etanolban, anilinben vagy dimetil-szulfoxidban, ezek elegyeiben vagy olyan elegyekben, amelyek vizet és oldószert tartalmaznak. Abban az esetben, ha katalitikus hidrogénezést alkalmazunk, akkor a hidrogénnyomás körülbelül $2,1 \text{ kg/cm}^2 \text{ H}_2$ -től körülbelül $176 \text{ kg/cm}^2 \text{ H}_2$ -ig, előnyösen $3,5 \text{ kg/cm}^2 \text{ H}_2$ -től körülbelül $23,9 \text{ kg/cm}^2 \text{ H}_2$ -ig terjed. A katalitikus hidrogénezés hőmérséklete körülbelül 50°C és körülbelül 150°C között változik, előnyösen körülbelül 70°C és körülbelül 120°C között van. A katalitikus hidrogénezéshez szükséges időtartam körülbelül 30 perctől körülbelül 24 óráig terjed, előnyösen körülbelül 2 óra és körülbelül 12 óra között mozog. Abban az esetben, ha a redukálást cinkpor és ecetsav felhasználá-

lásával végezzük, akkor a redukciót környezeti hőmérsékleten hajtjuk végre.

Helyettesített aromás aminok, például a 4-ADPA, vagy helyettesített aromás azovegyületek redukativ alkilezését olyan alkilezett aromás aminok vagy helyettesített származékaik előállítására, amelyek antioxidánsokként vagy antiozonánsokként használhatóak, bármilyen jól ismert módszerekkel végezhetjük, ahogy a 4 900 868. számú USA-beli szabadalmi leírás ismerteti. Előnyösen a helyettesített aromás amin vagy a helyettesített aromás azovegyületet és valamely megfelelő ketont vagy aldehidet reagáltatunk hidrogén és alkalmas katalizátor jelenlétében. Alkalmas katalizátorok a nikkel-, palládium-, platina- és ródium-fémkatalizátorok. Az előnyös katalizátorok a platina- és palládium-katalizátorok, így a szénre felvitt platina- és a szénre felvitt palládium-katalizátorok. Alkalmas ketonok - korlátozás nélkül - a metil-izobutil-keton /MIBK/, az aceton, a metil-izoamil-keton és a 2-oktanon. A reakciókörülmények a redukativ alkilezésre ugyanolyanok, mint a fent leírt redukciós reakciókörülmények. Megjegyezzük, hogy a helyettesített aromás azovegyületek redukálását és a redukált anyag alkilezését ugyanabban a reakcióedényben végezhetjük a ketont használva oldószerként. A folyamat például a 3 414 616. számú és a 4 463 191. számú USA-beli szabadalmi leírásban van leírva és Bannerjee et al, ismertetik a J. Chem. Soc. Chem. Comm., Vol. 18, pp. 1275-76 /1988/ irodalomban. Abban a változatban, ahol a nukleofil vegyület amid és az aminolizist vagy a hidrolizist redukativ alkilezés után végezzük, egy második alkilezést végezhetünk dialkilezett termék előállításáig.

Aromás amidkötést tartalmazó helyettesített aromás aminoknak vagy alkilezett helyettesített aromás aminoknak, amelyeket úgy állíthatunk elő, hogy valamely amidot, mint nukleofil vegyületet és egy azocsoportot tartalmazó vegyületet reagáltatunk egymással helyettesített aromás azovegyület létesítése érdekében, és ezt követően redukáljuk vagy redukтив úton alkilezzük a helyettesített aromás azovegyületet, az amonizálását úgy vitelezhetjük ki, hogy a helyettesített aromás amint ammóniával reagáltatjuk a megfelelő helyettesített aromás amin vagy az alkilezett helyettesített aromás amin és egy amid előállítása céljából, amelyet azután visszakeringtethetünk. A folyamatot Jencks, W.P., ismerteti a J. Am. Chem. Soc., Vol. 92, pp. 3201-3202 /1970/ irodalmi helyen. Az ammóniát az amonizálási reakció során mint ammóniát vagy ammónium/ammónium-hidroxid-elegyet használhatjuk. Abban az esetben, ha ammónium-hidroxid van jelen, akkor a reakció folyamán az amid kiindulási anyagnak megfelelő sav keletkezik az amid kiindulási anyag mellett. Előnyösen egy amidkötést tartalmazó helyettesített aromás amint reagáltatunk ammóniával valamely oldószer, például metanol, jelenlétében. Ezenkívül azoknak a helyettesített aromás azovegyületeknek az amonizálását, amelyeket úgy készíthetünk, hogy valamely amidot, mint nukleofil vegyületet és egy azocsoportot tartalmazó vegyületet reagáltatunk egymással, úgy végezhetjük, hogy a helyettesített aromás azovegyületet ammóniával reagáltatjuk a megfelelő helyettesített aromás azovegyület és az amid előállítása végett a helyettesített aromás azovegyületnek a redukálását vagy redukтив alkilezését megelőzően.

Aromás amidkötést tartalmazó helyettesített aromás aminoknak vagy alkilezett helyettesített aromás aminoknak, amelyeket úgy állíthatunk elő, hogy valamely amidot, mint nukleofil vegyületet és egy azocsoportot tartalmazó vegyületet reagáltatunk egymással helyettesített aromás azovegyület előállítására érdekében, és ezt követően redukáljuk vagy redukzív úton alkilezzük a helyettesített aromás azovegyületet, a hidrolizálását úgy végezzük, hogy a helyettesített aromás amint vagy az alkilezett helyettesített aromás amint vízzel reagáltatjuk megfelelő bázikus vagy savas katalizátor jelenlétében avégett, hogy előállítsuk a megfelelő helyettesített aromás amint vagy az alkilezett helyettesített aromás amint és a savat vagy ennek sóját, amely megfelel az amid kiindulási anyagnak. Ezenkívül aromás amidkötést tartalmazó helyettesített aromás azovegyületeknek, amelyeket úgy állíthatunk elő, hogy valamely amidot, mint nukleofil vegyületet és egy azocsoportot tartalmazó vegyületet reagáltatunk egymással, a hidrolizálását úgy végezzük, hogy a helyettesített aromás azovegyületet vízzel reagáltatjuk megfelelő bázikus vagy savas katalizátor jelenlétében, hogy kialakítsuk a megfelelő helyettesített aromás azovegyületet és a savat vagy ennek sóját, amely megfelel az amid kiindulási anyagnak, még mielőtt redukáljuk vagy redukzív módon alkilezzük a helyettesített aromás azovegyületet. Alkalmas bázikus katalizátorok - minden korlátozás nélkül - az alkálifém-hidroxidok, az alkáliföldfém-hidroxidok, az alkálifém-alkoxidok, tetraalkil-ammónium-hidroxidok, az ammónium-hidroxid és hasonló, valamint ezek elegyei. Alkalmas savas katalizátorok például - minden korlátozás nélkül - a kénsav, hidrogénklorid, salétromsav, foszforsav és hasonló,

valamint ezek elegyei. Általában előnyös valamely bázikus katalizátor használata, mivel a választott alkalmas bázisok, amelyeket az amid és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciójánál használtunk, alkalmazhatók bázikus katalizátorként a hidrolizálási reakció során is. A hidrolizálási reakció hőmérséklete általában körülbelül $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ és körülbelül $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti tartományban van.

A találmány egy előnyös változatánál a redukálást és a redukativ alkilezést víz jelenlétében végezzük, például vizet adunk a reakcióelegyhez a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciójának a végén. Víznek a használata a redukálás vagy a redukativ alkilezés folyamán különösen akkor hasznos, ha a megfelelő bázis, amelyet a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciója során alkalmazunk, vízoldható. Abban az esetben, ha az alkalmazott megfelelő bázis vízoldható, akkor a hozzáadott víz mennyiségének legalább olyan nagyságúnak kell lennie, amely szükséges az alkalmas bázisnak a szerves fázisból való kivonásához.

Az előzőekben felsorolt reagáló anyagok és reagensek tervezett egyenértékei olyan reagáló anyagokat és reagenseket foglalnak magukban, amelyek azoknak megfelelnek és ugyanolyan általános tulajdonságokkal rendelkeznek, ahol a különböző csoportok közül egy vagy több, például $-\text{NO}_2$, egyszerű variáció. Ezenkívül, ahol valamely szubsztituens hidrogén vagy az lehet, a szubsztituensnek, amely ebben a helyzetben eltér hidrogéntől, a pontos kémiai természete ebben a helyzetben nem kritikus, amennyiben nem gyakorol ellentétes hatást az összaktivitásra és/vagy a szintézisfolyamatra.

A fent leírt kémiai reakciók általában a legteljesebb mértékben kiterjednek a találmány szerinti eljárás legszélesebb alkalmazására. Alkalmanként a reakciókörülmények nem alkalmazhatók úgy, ahogy specifikusan leírtuk, mindegyik reagáló anyagra és reagensre a megadott területen. Így például bizonyos megfelelő bázisok nem oldhatók egyes oldószerekben, míg más oldószerekben igen. Azok a reagáló anyagok és reagensek, amelyekre ez vonatkozik, könnyen meghatározhatók a szakterületen ismert módon. Minden ilyen esetben a reakciók sikeresen elvégezhetők a szakterületen ismert hagyományos módosításokkal, például a hőmérséklet, a nyomás és hasonló megfelelő megválasztásával, más hagyományos reagensekre, így más oldószerekre vagy más bázisokra történő átváltással, a reakciókörülmények szokásos változtatásával és hasonlókkal, vagy más itt említett vagy más hagyományos reakciók alkalmazhatók a találmány szerinti eljárás folyamán. Valamennyi preparatív módszernél minden kiindulási anyag ismert vagy könnyen előállítható ismert kiindulási anyagokból.

A leírásban, a példákban és az igénypontokban a részek, a százalékok és az arányok tömegrészekre, tömegszázalékokra és tömegarányokra vonatkoznak, amennyiben másként nem adjuk meg.

Példák

Anyagok és módszerek:

Anilinszármazékok és azobenzol beszerezve az Aldrich Chemicaltól. Az anyag reagens tisztaságú és további tisztítás nélkül felhasználható. Oldószerek beszerezve az Aldrich Chemicaltól. A tetraammónium-hidroxid pentahidrátként beszerezve.

HPLC vizsgálat

Fordított fázisú HPLC-t használunk a reakcióelegyek elemzésére. Egy 5 μ m Beckman/Altex Ultrasphere-ODS /4,6 x 150 mm/-t használunk biner szivattyúrendszer alkalmazása mellett.

Waters 600 sorozatú HPLC-t használunk, amely el van látva egy Vydac 201HS54 /4,6 x 250 mm/ oszloppal, és UV kimutatást végzünk 254 nm-nél valamennyi reakció megfigyelésére. A külső szabványos módszert alkalmazzuk minden vizsgálatnál. Megbízható termékmin-takat használunk standardokként, amelyeket az irodalomban le-írt módszerekkel készítünk.

Eluciós gradiens

Idő /perc/	A oldószer %-a /víz/	B oldószer /40 %-os metanol ACN-ben/
0	75	25
35	20	80
40	0	100
45	0	100
46	75	25
55	75	25

1. példa

Ez a példa protonos anyag hatását szemlélteti 4-/fenilazo/-difenil-amin előállítására anilin és azobenzol reakciójából va-lamely bázis és fázisátvivő katalizátor jelenlétében.

- 31 -

1,25 g anilin, 0,45 g azobenzol, 0,55 g kálium-terc-but-oxid és 0,65 g 18-korona-6 elegyét nitrogéngáz légkörben keverjük. Különböző mennyiségű vizet adunk a reakcióelegyhez és az oldatot 80 C^o-on melegítjük két óra hosszat. Ezután egyenlő mennyiségeket veszünk az elegyből és megelemezük HPLC-vel. Az eredményeket az 1. táblázatban adjuk meg.

1. táblázat

Mólarány	Hozam %-ban
<u>Víz : terc-butoxid</u>	<u>4-/fenilazo/-difenil-amin</u>
10	0
3	1
1	7
0,5	50

2. példa

Ez a példa 4-/fenilazo/-difenil-amin és helyettesített származékainak az előállítását mutatja be anilin vagy helyettesített anilinszármazékok és azobenzol reakciójának eredményeként.

/a/ 10 mmól azobenzolt, 20 mmól kálium-terc-butoxidot és 10 mmól 18-korona-6-ot 10 g anilinben nitrogéngáz légkörben keverünk 80 C^o-on 30 percig. Ezután mért egyenlő mennyiségű mintákat veszünk az elegyből HPLC vizsgálat számára. A vizsgált minták eredményei szerint az elegy 40 % 4-/fenilazo/-difenil-amint, 50 % azobenzolt és 10 % hidrazobenzolt tartalmaz.

/b/ 10 mmól azobenolt, 20 mmól kálium-terc-butoxidot és 10 mmól 18-korona-6-ot együtt keverünk 5 g p-anizidinben nitrogéngáz légkörben 60 C°-on 12 óra hosszat. Ezután 10 ml 90 %-os metanolt adunk az elegyhez annak érdekében, hogy homogenizáljuk az oldatot. Ezután mért egyenlő mennyiségű mintákat veszünk az elegyből HPLC vizsgálat számára. A vizsgált minták eredményei azt mutatják, hogy az elegy 80 % 4-/4-metoxi-fenilazo/-difenil-amint és 19 % azobenzolt tartalmaz.

/c/ 10 mmól azobenzolt, 20 mmól kálium-terc-butoxidot és 10 mmól 18-korona-6-ot 5 g p-klór-anilinben nitrogéngáz légkörben keverünk 70 C°-on 12 óra hosszat. Ezután 10 ml 90 %-os metanolt adunk az elegyhez és homogenizáljuk az oldatot. Ezt követően mért egyenlő mennyiségű mintákat veszünk az oldatból HPLC vizsgálatához. A vizsgált minták eredményei azt mutatják, hogy az oldat 31 % 4-/4-klór-fenilazo/-difenil-amint, 38 % hidrazobenzolt és 30 % azobenzolt tartalmaz.

/d/ 10 mmól azobenzolt, 20 mmól kálium-terc-butoxidot és 10 mmól 18-korona-6-ot keverünk 5 g p-toluidinben nitrogéngáz légkörben 80 C°-on 12 óra hosszat. Ezután 10 ml 90 %-os metanolt adunk az elegyhez és homogenizáljuk az oldatot. Ezt követően mért egyenlő mennyiségű mintákat veszünk az oldatból HPLC vizsgálat számára. A vizsgálat eredményei azt mutatják, hogy az oldat 60 % 4-/toluil-fenilazo/-difenil-amint és 40 % azobenzolt tartalmaz.

/e/ 10 mmól azobenzolt, 5 g p-nitroanilint, 20 mmól kálium-terc-butoxidot és 10 mmól 18-korona-6-ot keverünk 4 ml DMSO-ban nitrogéngáz légkörben 100 C°-on 72 óra hosszat. Ezt

követően 10 ml 90 %-os metanolt adunk az elegyhez, hogy homogenizáljuk az oldatot. Ezután mért egyenlő mennyiségű mintákat veszünk az oldatból HPLC vizsgálat számára. A vizsgálat eredményei alapján az oldat 23 % 4-/nitrofenilazo/-difenil-amint és 74 % azobenzolt tartalmaz.

/f/ 10 mól azobenzolt, 2 g 1,4-fenilén-diamint, 20 mmól kálium-terc-butoxidot és 10 mmól 18-korona-6-ot együtt keverünk 4 ml DMSO-ban nitrogéngáz légkörben 72 óra hosszat. Ezután 10 ml 90 %-os metanolt adunk az elegyhez és homogenizáljuk az oldatot. Ezt követően mért egyenlő mennyiségű mintákat veszünk az oldatból HPLC vizsgálat számára. A vizsgálat eredményei azt mutatják, hogy az oldat 90 % 4-/aminofenilazo/-difenil-amint tartalmaz.

3. példa

Ez a példa 4-/fenilazo/-difenil-amin előállítását mutatja be anilin és azobenzol reakciójából.

75 ml 25 %-os vízes tetrametil-ammónium-hidroxidot szárazra párolunk 60 °C-on 20 Hgmm nyomáson, majd ezt követően 18,5 g azobenzolt és 75 ml anilint adunk a maradékhoz. A keletkező oldatot 60 °C-on keverjük 20 Hgmm nyomáson 4 óra hosszat, körülbelül 30 ml anilint desztillálunk le és utána 50 ml vizet adunk a maradékhoz. Az anilinoldat vizsgálata azt mutatja, hogy az 99 % 4-/fenilazo/-difenil-amint és 6 % N-metil-anilint tartalmaz HPLC szerint azobenzol alapon.

4. példa

Ez a példa 4-/fenilazo/-difenil-amin előállítását szemlélteti oxigénben dús körülmények között.

8 ml 25 %-os vízes tetrametil-ammónium-hidroxid-oldatot betöményítünk 75 C^o-on vákuumban addig, ameddig szilárd anyag nem képződik. Ezután 1,8 g azobenzolt és 10 ml anilint adunk a szilárd anyaghoz és a keletkező oldatot ugyanilyen körülmények között keverjük 4 óra hosszat, majd levegő jelenlétében 12 óra hosszat. A reakcióelegy HPLC elemzése azt mutatja, hogy 90 %-os kitermeléssel keletkezett 4-/fenilazo/-difenil-amin.

5. példa

Ez a példa 4-/fenilazo/-difenil-amin katalitikus hidrogénezését mutatja be 4-ADPA-vá.

A 4-/fenilazo/-difenil-amin anilines oldatához, amelyet azobenzol és anilin kapcsolásával állítottunk elő tetrametil-ammónium-hidroxid jelenlétében, hozzáadunk 5 g 1 %-os szénre felvitt platinát, majd 141 kg/cm² hidrogénnyomáson és 120 C^o-on 2 óra hosszat hidrogénezzük az oldatot. Ezután az oldatot szobahőmérsékletre engedjük lehűlni és a katalizátort szűrőssel eltávolítjuk, majd metanollal mossuk. Ezt követően az anyagból megfelelő mennyiséget veszünk HPLC-elemzés céljára. A vizsgálat szerint 83 %-os kitermeléssel ily módon 4-amino-difenil-amint kaptunk.

6. példa

- 35 -

Ez a példa 4-ADPA előállítását szemlélteti anilin és azobenzol reakciójából 4-/fenilazo/-difenil-aminná, amelyet a reakcióelegy katalitikus hidrogénezése követ.

8 ml 25 %-os vízes tetrametil-ammónium-hidroxid-oldatot 75 C°-on vákuumban betöményítünk addig, ameddig szilárd anyag nem képződik. Ezután 1,8 g azobenzolt és 10 ml anilint adunk a szilárd anyaghoz és a keletkező oldatot ugyanilyen körülmények között keverjük 4 óra hosszat, majd levegő jelenlétében 12 óra hosszat. A reakcióelegy HPLC elemzése azt mutatja, hogy 90 %-os kitermeléssel keletkezett 4-/fenilazo/-difenil-amin. Ezt követően 10 ml vizet és 1 g 1 %-os szénre felvitt platina katalizátort adunk a reakcióelegyhez. Az oldatot átvisszük egy 300 cm³ méretű rozsdamentes acélautoklávba és 4,9 kg/cm² hidrogénnyomáson 70 C°-on hidrogénezzük az oldatot 12 óra hosszat. A reakcióelegy szerves rétegének az elemzése alapján 90 %-os kitermeléssel kaptunk 4-ADPA-t 4-/fenilazo/-difenil-amin alapon.

7. példa

Ez a példa 4-/fenilazo/-difenil-amin 4-ADPA-vá és anilinné történő redukálását mutatja be cinkpor és ecetsav felhasználásával.

0,3 g 4-/fenilazo/-difenil-amint feloldunk 5 ml etanolban. Az oldathoz hozzáadunk 0,07 g cinkport és ezt követően 1 ml ecetsavat. Az oldatot 30 percig keverjük nitrogéngáz légkörben környezeti hőmérsékleten és ezután a szilárd anyagot szűrőssel elkülönítjük. Az így kapott anyagból egyenlő mennyiségű mintá-

- 36 -

kat elkülönítünk HPLC analízis számára. Az elemzés azt mutatja, hogy a hozam 100 % 4-amino-difenil-amin és 100 % anilin 4-/fenilazo/-difenil-amin alapon.

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás helyettesített aromás aminok előállítására,
a z z a l j e l l e m e z v e , hogy

/a/ valamely nukleofil vegyületet az anilin, a helyettesített anilinszármazékok, alifás aminok, helyettesített alifás aminszármazékok és amidok csoportjából érintkeztetünk egy azo-csoportot tartalmazó $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletnek megfelelő vegyülettel vagy annak azoxi- vagy hidrazoszármazékaival valamely alkalmas oldószer-rendszer jelenlétében,

/b/ a nukleofil vegyületet és az azocsoportot tartalmazó vegyületet reagáltatjuk alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protonos anyag jelenlétében $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -től $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig terjedő reakciótartományban, ahol a mólarány a protonos anyag és a bázis között 0:1-től 5:1-ig terjedő tartományban van, ahol a fenti képletben R_1 aromás csoport és R_2 alifás és aromás csoportok közül ki, X és Y egymástól függetlenül hidrogénatomot, halogenideket, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, aril-, alkil-, alkoxi- és szulfonát-csoportokat, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ csoportokat képvisel és alkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoportok lehetnek, amelyek legalább egy $-\text{NH}_2$ csoportot tartalmaznak, mimellett abban az esetben, ha R_2 alifás csoport, akkor X meta- vagy orto-helyzetben van az R_1 csoporton, és ha R_2 aromás csoport, akkor X és Y legalább egyike meta- vagy orto-helyzetben van akár az R_1 , akár az R_2 csoporton, és amelyekben a halogénatomok a kloridok, bromidok és a fluoridok közül kerülnek ki, és

- 38 -

/c/ a /b/ pont szerinti reakcióterméket olyan körülmények között redukáljuk, amelyek a helyettesített aromás amint szolgáztatják.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a /c/ lépés szerinti redukálás katalitikus hidrogénezés.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a katalizátort a szénre felvitt platina, a szénre felvitt palládium és a Raney-nikkel általalkotott csoportból választjuk ki.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a /c/ lépés szerinti redukálást cinkpor és ecetsav jelenlétében hajtjuk végre.

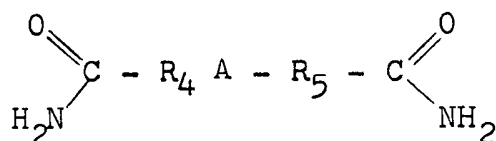
5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy vizet adunk a reakcióelegyhez a /b/ lépés végén.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a helyettesített anilinszármazékok helyettesítője a halogenidek, az $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, az alkilcsoportok, alkoxics csoportok, szulfonátcsoportok, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ csoportok és az aril-, aril-alkil- vagy az alkil-aril-csoportok közül kerül ki, ahol a halogenidek kloridok, bromidok és fluoridok lehetnek.

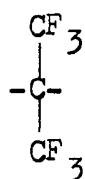
7. A 6. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve,

hogy a helyettesített anilinszármazékok a 2-metoxi-anilin, 4-metoxi-anilin, 4-klór-anilin, p-toluidin, 4-nitro-anilin, 3-bróm-anilin, 3-bróm-4-amino-toluol, p-amino-benzoesav, 2,4-diamino-toluol, 2,5-diklór-anilin, 1,4-fenilén-diamin, 4,4'-metilén-dianilin és az 1,4,5-triamino-benzol alkotta csoportból kerülnek ki.

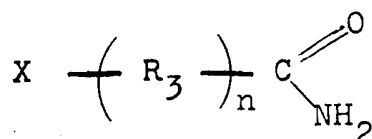
8. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az amid az aromás amidok, alifás amidok, a helyettesített aromás amidszármazékok, a helyettesített alifás amidszármazékok és az alábbi általános képletnek megfelelő diamidok közül kerül ki,



e képletben R_4 és R_5 jelentése egymástól függetlenül valamely aromomás csoport, alifás csoport vagy közvetlen kötés, A jelentése pedig CF_3 , $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ vagy közvetlen kötés.



9. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alifás amidok és a helyettesített alifás amidszármazékok a következő képlettel írhatók le:



ahol n értéke 0 vagy 1, R_3 jelentése pedig alkil-, aril-alkil-,

alkenil-, aril-alkenil-, cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoport és X jelentése hidrogénatom, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ csoport, arilcsoport, alkoxics csoport, szulfonátcsoport, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ csoport, és alkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoport, amelyek legalább egy $-\text{NH}_2$ csoportot tartalmaznak.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alifás amidok és a helyettesített alifás amidszármazékok az izobutiramid, a karbamid, az acetamid és a propilamid közül kerülnek ki.

11. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a helyettesített aromás amidszármazékok a halogenidek, az $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, az alkilcsoportok, alkoxics csoportok, szulfonátcsoportok, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ vagy az alkil-, aril-, aril-alkil- vagy az alkil-aril-csoportok közül kerülnek ki, amelyek legalább egy $-\text{NH}_2$ csoportot tartalmaznak, és a halogenidek kloridok, bromidok vagy fluoridok lehetnek.

12. A 11. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az aromás amidok és a helyettesített aromás amidszármazékok a benzamid, 4-metil-benzamid, a 4 metoxi-benzamid, a 4-klór-benzamid, a 2-metil-benzamid, a 4-nitro-benzamid és a 4-amono-benzamid közül kerülnek ki.

13. A 8. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a diamidok az adipamid, az oxálamid, a tereftálamid és a

4,4'-bifenil-dikarboxamid közül kerülnek ki.

14. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alifás aminok és a helyettesített alifás aminszármazékok az $X'-R_6-NH-R_7-Y'$ általános képlet által képviselt vegyületek közül kerülnek ki, valamint az /I/ általános képletnek megfelelő vegyületek lehetnek, amely képletekben R_6 jelentése alkil-, alkenil-, cikloalkil- vagy ciklalkenilcsoport, R_7 jelentése közvetlen kötés, alkil-, alkenil-, cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoport, R_8 és R_9 jelentése egymástól függetlenül alkil- vagy alkenilcsoport, Z jelentése közvetlen kötés, $-NH-$, $-N/R_{10}/-$, $-O-$ vagy $-S-$, ahol R_{10} jelentése valamely alkilcsoport, míg X' és Y' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogenid, $-NO_2$, $-NH_2$ csoport, arilcsoport, alkoxics csoport, szulfonátcsoport, $-SO_3H$, $-OH$, $-COH$, $-COOH$ csoport, és alkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoport, amely legalább egy $-NH_2$ csoportot tartalmaz, és a halogenidek a kloridok, bromidok vagy fluoridok lehetnek.

15. A 14. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alifás amin és a helyettesített alifás aminszármazékok a ciklohexil-amin, 2-butyl-amin, izopropil-amin, 2-hexil-amin, 2-heptil-amin, 1,4-dimetil-pentil-amin, az 1-metil-heptil-amin, 1-etil-3-metil-pentil-amin, az 1,3-dimetil-butyl-amin, az oktil-amin, a piperidin, piperazin, hexametilén-diamin, 2-amino-1-propanol, a 2-amino-1-butanol és a 6-amino-hexánsav közül kerülnek ki.

- 42 -

16. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az azocsoportot tartalmazó vegyületek az azobenzol, azoxibenzol, 4-/fenilazo/-difenil-amin, 3,4'-diklór-azobenzol, a p-fenil-azobenzol-szulfonsav, a p-/2,4-dihidroxifenilazo/-benzol-szulfonsav és az 1,2-difenil-hidrazin lehetnek.

17. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alkalmas oldószer-rendszerek olyan oldószereket foglalnak magukban, amelyek anilint, dimetil-szulfoxidot, dimetil-formamidot, N-metil-2-pirrolidont, piridint, etilén-glikol-dimetil-étert, diizopropil-etil-amint, olvadt benzamidot vagy ezek által alkotott elegyet tartalmaznak.

18. A 17. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemzeve, hogy az alkalmazott megfelelő oldószer-rendszer protonos oldószerként foglal magában.

19. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a mólarány a protonos anyag és a megfelelő bázis között 0:1 és 3:1 közötti arányban van, míg a mólarány a megfelelő bázis és az azocsoportot tartalmazó vegyület között 1:1 és 10:1 közötti tartományban változik.

20. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alkalmazott megfelelő bázis valamely szerves vagy szervetlen bázis lehet.

21. A 20. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve,

- 43 -

hogy az alkalmazott szerves és szervetlen bázisok az alkálifémek, alkálifém-hidroxidok, alkálifém-hidridek, alkálifém-alkoxidok, a fázisátvivő katalizátorok valamely bázisforrással együtt, aminok, koronaéterek valamely bázisforrással együtt, alkil-magnézium-halogenidek és ezek elegyei közül kerülnek ki.

22. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alkalmazott bázis aril-ammónium-, alkil-ammónium-, aril/alkil-ammónium- és alkil-diammónium-só lehet valamely bázisforrással kombinációban.

23. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyület anilin vagy benzamid és az azocsoportot tartalmazó vegyület azobenzol.

24. A 23. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyület anilin és az /a/ lépésben bevitt azobenzolt az anilin oxidatív kapcsolásával állítjuk elő alkalmas bázis jelenlétében.

25. A 23. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyület anilin és a reakciót oxigéndús körülmények között végezzük és az azobenzolt in situ állítjuk elő anilin oxidatív kapcsolásával alkalmas bázis jelenlétében.

26. A 23. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az oldószer anilin és az alkalmazott bázis 18-korona-6-

-éter kálium-hidroxiddal, vagy kálium-terc-butoxid, tetraammónium-hidroxid és alkilcsoporttal helyettesített diammónium-hidroxid.

27. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az említett nukleofil vegyületet és az azocsoportot tartalmazó vegyületet oxigéndús körülmények között reagáltatjuk egymással.

28. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a alkalmazott nukleofil vegyület anilin, helyettesített anilinszármazékok, alifás aminok vagy helyettesített alifás-aminszármazékok, amelyek az $X'-R_6-NH_2$ általános képletnek felelnek meg, és amidok, és az azocsoportot tartalmazó vegyületet oxigénmentes körülmények között reagáltatjuk, e képletben R_6 jelentése alkil-, alkenil-, cikloalkil- és cikloalkenil-csoport, míg X' hidrogénatomot, halogénatomokat, $-NO_2$, $-NH_2$, arilcsoportot, alkoxics csoportot, szulfonátcsoportot, $-SO_3H$, $-OH$, $-COH$, $-COOH$ csoportot, és alkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoportokat képvisel, amelyek legalább egy $-NH_2$ csoportot tartalmaznak és a halogenidek a kloridok, bromidok vagy a fluoridok lehetnek.

29. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy vízelvonó szer van jelen a /b/ lépésben annak érdekében, hogy szabályozza a protonos anyag mennyiségét, amely jelen van a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciója folyamán.

- 45 -

30. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a protonos anyag mennyiségét a /b/ lépésben a protonos anyag folyamatos desztillálásával szabályozzuk.

31. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyület az /a/ lépésben amid és /d/ a helyettesített aromás amint ammóniával reagáltatjuk olyan körülmények között, amelyek alkalmasak a megfelelő aromás amin és amid előállításához.

32. A 31. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy /e/ redukтив úton alkilezzük a helyettesített aromás amint, amelyet a /d/ lépésben állítottunk elő.

33. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy /d/ redukтив úton alkilezzük a /c/ lépésben kapott helyettesített aromás amint.

34. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyület az /a/ lépésben amid és /d/ a helyettesített aromás amint vízzel reagáltatjuk megfelelő bázikus vagy savas katalizátor jelenlétében olyan körülmények között, amelyek a megfelelő aromás amint és a savat vagy sóját szolgáltatják, amely megfelel az /a/ lépésbeli amidnak.

- 46 -

35. A 34. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy

/e/ redukativ úton alkilezzük a /d/ lépésben kapott helyettesített aromás amint.

36. Eljárás 4-amino-difenil-amin /4-ADPA/ vagy helyettesített származékai előállítására, a z z a l j e l l e m e z v e , hogy

/a/ anilint vagy helyettesített anilinszármazékokat és azobenzolt és helyettesített azobenzolszármazékokat vagy ezek azoxi- vagy hidrazoszármazékait reagáltatjuk alkalmas oldószer-rendszer jelenlétében,

/b/ anilint vagy helyettesített anilinszármazékokat és azobenzolt vagy helyettesített azobenzolszármazékokat reagáltatunk valamely alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protonos anyag jelenlétében 10 C^o és 150 C^o közötti hőmérsékletnek megfelelő reakciózónában, ahol a mólarány a protonos anyag és a bázis között 0:1-től 5:1-ig terjedő tartományban van, és

/c/ redukáljuk a /b/ pont szerinti reakcióterméket olyan körülmények között, amelyek a 4-ADPA-t vagy annak helyettesített származékait szilgáltatják.

37. A 36. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy

/d/ redukativ módon alkilezzük a 4-ADPA-t vagy ennek /c/ pont szerinti helyettesített származékát

38. A 36. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve,

- 47 -

hogy 4-ADPA előállítása érdekében

/a/ anilint és azobenzolt érintkeztetünk alkalmas oldószerrendszer jelenlétében,

/b/ anilint és azobenzolt reagáltatunk egymással alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protonos anyag jelenlétében $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ közötti megfelelő reakció hőmérsékleten, ahol a mól-arány a protonos anyag és a bázis kötött 0:1-től 5:1-ig terjedő tartományban van, és

/c/ redukáljuk a /b/ pont szerinti terméket olyan körülmények között, amelyek a 4-ADPA-t szolgáltatják, amelynek során az /a/ lépésben bevitt azobenzolt állítjuk elő anilin oxidatív kapcsolása útján alkalmas bázis jelenlétében.

39. A 36. igénypont szerinti eljárás 4-ADPA előállítására, azzal jellemezve, hogy

/a/ anilint és azobenzolt érintkeztetünk egymással alkalmas oldószerrendszer jelenlétében,

/b/ anilint és azobenzolt reagáltatunk egymással alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protonos anyag jelenlétében $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ és $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ között megfelelő reakcióhőmérsékleten, ahol a mól-arány a protonos anyag és a bázis között 0:1-től 5:1-ig terjedő tartományban van, és

/c/ redukáljuk a /b/ pont szerinti terméket olyan körülmények között, amelyek a 4-ADPA-t szolgáltatják, amelynek során a reakciót oxigéndús körülmények között végezzük és az azobenzolt in situ állítjuk elő anilin oxidatív kapcsolása útján alkalmas bázis jelenlétében.

40. Eljárás valamely alkilezett aromás amin vagy helyet-

- 48 -

tesített származékának előállítására, a z z a l j e l l e m e z -
v e , hogy

/a/ valamely nukleofil vegyületet az anilin, helyettesít-
tett anilinszármazékok, alifás aminok, helyettesített alifás
aminszármazékok és amidok csoportjából érintkeztetünk egy azo-
csoportot tartalmazó $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletnek megfele-
lő vegyülettel vagy ennek azoxi- vagy hidrazoszármazékaival va-
lamely alkalmas oldószer-rendszer jelenlétében,

/b/ a nukleofil vegyületet és az azocsoportot tartalmazó
vegyületet reagáltatjuk alkalmas bázis és szabályozott mennyi-
ségű protonos anyag jelenlétében $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tól $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig terjedő re-
akciózónában, ahol a molarány a protonos anyag és a bázis között
 $0:1$ -től $5:1$ -ig terjedő tartományban van, amelyben R_1 aromás cso-
port és R_2 alifás és aromás csoportok közül kerül ki, X és Y je-
lentései egymástól függetlenül a hidrogénatom, halogénidek, az
 $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, arilcsoportok, alkilcsoportok, alkoxics csoportok, szul-
fonátcs csoportok, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ csoportok és alkil-, aril-,
aril-alkil- vagy alkil-aril-csoportok lehetnek, amelyek legalább
egy $-\text{NH}_2$ csoportot tartalmaznak, mimellett ha R_2 alifás csoport,
akkor X meta- vagy orto-helyzetben van az R_1 csoporton, és ha R_2
valamely aromás csoport, akkor X és Y legalább egyike meta- vagy
orto-helyzetben van akár az R_1 , akár az R_2 csoporton, és amelyek-
ben a halogénidek a kloridok, bromidok és fluoridok csoportjából
kerülnek ki, és

/c/ redukativ úton alkilezzük a /b/ pont szerinti reakció-
terméket olyan körülmények között amelyek az alkilezett aromás
amint vagy ennek helyettesített származékát szolgáltatják.

41. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a /c/ lépés szerinti redukív alkilezést szénre felvitt platina, szénre felvitt palládium vagy Raney-nikkel katalizátor jelenlétében hajtjuk végre.

42. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy vizet adunk a reakcióelegyhez a /b/ lépés végén.

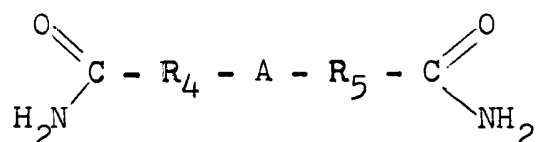
43. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a helyettesített anilin-származékok helyettesítője a halogenidek, az -NO_2 , -NH_2 csoportok, az alkil-csoportok, alkoxi-csoportok, szulfonát-csoportok, az $\text{-SO}_3\text{H}$, -OH , -COH , -COOH csoportok és az aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoportok közül kerül ki, amelyek legalább egy -NH_2 csoportot tartalmaznak, és amelyekben a halogenidek kloridok, bromidok vagy fluoridok lehetnek.

44. A 43. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a helyettesített anilinszármazékok a 2-metoxi-anilin, 4-metoxi-anilin, 4-klór-anilin, p-toluidin, 4-nitro-anilin, 3-bróm-anilin, 3-bróm-4-aminotoluol, p-amino-benzoesav, 2,4-diamino-toluol, 2,5-diklór-anilin, 1,4-fenilén-diamin, 4,4'-metilén-dianilin és az 1,4,5-triamino-benzol vegyületek által alkotott csoportból kerül ki.

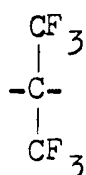
45. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az amid az aromás amidok, alifás amidok, helyettesített aromás amidszármazékok, helyettesített alifás amidszármazékok és az

- 50 -

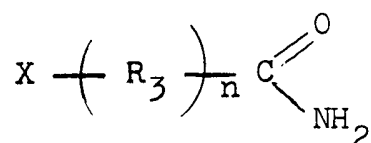
alábbi általános képletnek megfelelő diamidok közül kerül ki,



e képletben R_4 és R_5 jelentése egymástól függetlenül valamely aromás csoport, alifás csoport vagy közvetlen kötés, A jelentése pedig CF_3 , $-\text{SO}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ vagy közvetlen kötés



46. A 45. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alifás amidok és a helyettesített alifás amidszármazékok az alábbi általános képletnek megfelelő vegyületek közül kerülnek ki,



amelyben n értéke 0 vagy 1, R_3 jelentése alkil-, aril-alkil-, alkenil-, aril-alkenil-, cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoport és X jelentése hidrogénatom, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ csoport, arilcsoport, alkoxics csoport, szulfonátcsoport, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ csoport, és alkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoport, amelyek legalább egy $-\text{NH}_2$ csoportot tartalmaznak.

47. A 46. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alifás amidok és a helyettesített alifás amidszármazékok az izobutiramid, karbamid, acetamid és a propilamid közül

kerülnek ki.

48. A 45. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a helyettesített aromás amidszármazékok helyettesítői halogénidek és $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ csoportok, alkilcsoportok, alkoxics csoportok, szulfonát-csoportok, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ csoportok és alkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoportok lehetnek, amelyek legalább egy $-\text{NH}_2$ csoportot tartalmaznak, és amelyekben a halogénatomokat kloridok, bromidok vagy fluoridok képviselik.

49. A 48. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az aromás amidok és a helyettesített aromás amidszármazékok a benzamid, a 4-metil-benzamid, a 4-metoxi-benzamid, a 4-klór-benzamid, a 2-metil-benzamid, a 4-nitro-benzamid és a 4-amino-benzamid által alkotott csoportból kerülnek ki.

50. A 45. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a diamidok az adipamid, oxálamid, tereftáldiamid és a 4,4'-bifenil-dikarboxamid lehetnek.

51. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alifás amint és a helyettesített alifás aminszármazékokat az $\text{X}'-\text{R}_6-\text{NH}-\text{R}_7-\text{Y}'$ és az /I/ általános képletű vegyületek képviselik, amelyekben R_6 jelentése alkil-, alkenil-, cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoport, R_7 jelentése közvetlen kötés, alkil-, alkenil-, cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoport, R_8 és R_9 jelentése egymástól függetlenül alkil- vagy alkenilcsoport, Z jelentése közvetlen kötés, $-\text{NH}-$, $-\text{N}/\text{R}_{10}/-$, $-\text{O}-$ vagy $-\text{S}-$, ahol R_{10} je-

- 52 -

lentése valamely alkilcsoport, míg X' és Y' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogenid, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$ csoport, aril-csoport, alkoxics csoport, szulfonátcs csoport, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ csoport, vagy alkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoport, amely legalább egy $-\text{NH}_2$ csoportot tartalmaz és amelyben a halogenidek kloridok, bromidok vagy fluoridok lehetnek.

52. Az 51. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alifás aminok és a helyettesített alifás aminszármazékok a ciklohexil-amin, 2-butyl-amin, izopropil-amin, 2-hexil-amin, 2-heptil-amin, 1,4-dimetil-benzil-amin, 1-metil-heptil-amin, 1-etyl-3-metil-pentil-amin, 1,3-dimetil-butyl-amin, oktil-amin, piperidin, piperazin, hexametilén-diamin, 2-amino-1-propanol, a 6-amino-hexánsav és ezek elegyei közül kerülnek ki.

53. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az azocsoportot tartalmazó vegyületek az azobenzol, azoxibenzol, 4-/fenilazo/-difenil-amin, 3,4'-diklór-azobenzol, p-/fenil-azobenzol-szulfonsav, p-/2,4-dihidroxifenilazo/-benzol-szulfonsav és az 1,2-difenil-hidrazin közül kerülnek ki.

54. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a megfelelő oldószer-rendszer olyan oldószert foglal magában, amelynek az alkotói az anilin, dimetil-szulfoxid, dimetil-formamid, N-metil-2-pirrolidon, piridin, etilén-glikol-dimetil-éter, diizopropil-etyl-amin, olvadt benzamid és ezek elegyei közül kerülnek ki.

55. Az 54. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve,

hogy a megfelelő oldószer-rendszer valamely protonos oldószert foglal magában.

56. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a mólarány a protonos anyag és az alkalmas bázis között 0:1 és 3:1 között van, míg a mólarány az alkalmas bázis és az azocsoportot tartalmazó vegyület között 1:1-től 10:1-ig terjedő tartományban van.

57. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az alkalmas bázis szerves vagy szervetlen bázis lehet.

58. Az 57. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szerves és a szervetlen bázisok alkálifémek, alkálifém-hidroxidok, alkálifém-hidridek, alkálifém-alkoxidok, fázisátvivő katalizátorok valamely bázisforrással együtt, aminok, koronaéterek valamely bázisforrással együtt, alkil-magnézium-halogenidek és ezek elegyei közül kerülnek ki.

59. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a bázis valamely alkil-ammónium-, aril-ammónium-, aril/alkil-ammónium- és alkil-diammóniumsó lehet valamely bázissal kapcsolódva.

60. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyület anilin vagy benzamid és az azocsoportot tartalmazó vegyület azobenzol.

61. A 60. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyület anilin és az /a/ lépésben bevitt azobenzolt az anilin oxidatív kapcsolása útján alakítjuk ki alkalmas bázis jelenlétében.

62. A 60. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyület anilin és a reakciót oxigéndús körülmények között vitelezzük ki és az azobenzolt in situ állítjuk elő anilin oxidatív kapcsolása útján alkalmas bázis jelenlétében.

63. A 60. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az oldószer anilin és a bázis 18-korona-6-éter kálium-hidroxiddal vagy kálium-terc-butoxiddal kombinációban, tetraalkilammónium-hidroxid és alkilcsoporttal helyettesített diammónium-hidroxid.

64. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyületet és az azocsoportot tartalmazó vegyületet oxigéndús körülmények között reagáltatjuk egymással.

65. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyületet, amely az anilin, a helyettesített anilinszármazékok, alifás aminok vagy az $X'-R_6-NH_2$ általános képletnek megfelelő helyettesített alifás aminoszármazékok és amidok által alkotott csoportból kerül ki, és az azocsoportot tartalmazó vegyületet oxigénmentes körülmények között reagáltatjuk egymással, ahol a fenti képletben R_6 jelentése alkil-, alkenil-, cikloalkil- vagy cikloalkenil-csoport, és X' hidrogénatom, halogenid, $-NO_2$, $-NH_2$ csoport, arilcsoport, alkoxycsoport, szul-

- 55 -

fonát-csoport, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$ csoport és alkil-, aril-, aril-alkil- vagy alkil-aril-csoport, amelyek legalább egy $-\text{NH}_2$ csoportot tartalmaznak és a halogenid kloridot, bromidot vagy fluoridot képvisel.

66. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szárítószer van jelen a /b/ lépés során a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciója folyamán jelenlévő protonos anyag mennyiségének a szabályozására.

67. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a /b/ lépésben jelenlévő protonos anyag mennyiségét szabályozzuk a protonos anyag folyamatos kidesztillálásával.

68. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyület az /a/ lépésben amid és

/d/ az alkilezett helyettesített aromás amint ammóniával reagáltatjuk olyan körülmények között, amelyek alkalmasak alkilezett aromás amin vagy ennek helyettesített származéka és amid előállítására.

69. A 68. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy

/c/ redukтив módon alkilezzük azt az alkilezett aromás amint vagy annak helyettesített származékát, amelyet a /d/ lépésben állítottunk elő.

70. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve,

- 56 -

hogy a nukleofil vegyület az /a/ lépésben amid és a /b/ lépésbeli helyettesített aromás azovegyületet ammóniával reagáltatjuk olyan körülmények között, amelyek a megfelelő helyettesített aromás azovegyületet és amidot szolgáltatják a /c/ lépésbeli redukтив alkilezés előtt.

71. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyület az /a/ lépésben amid és

/d/ az alkilezett helyettesített aromás amint vízzel reagáltatjuk valamely alkalmas bázikus vagy savas katalizátor jelenlétében olyan körülmények között, amelyek a megfelelő alkilezett aromás amint vagy annak helyettesített származékát és a savat vagy sóját adják megfelelően az /a/ lépésbeli amidhoz.

72. A 71. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy

/e/ redukтив úton alkilezzük a /d/ lépésben kapott alkilezett aromás amint vagy annak helyettesített származékát.

73. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyület valamely amid és a /b/ lépésbeli helyettesített aromás azovegyületet vízzel reagáltatjuk alkalmas bázikus vagy savas katalizátor jelenlétében olyan körülmények között, amelyek lehetővé teszik a megfelelő helyettesített aromás azovegyület és a sav vagy sója előállítását megfelelően az /a/ lépés szerinti amidhoz a /c/ lépésbeli redukтив alkilezés előtt.

- 57 -

74. A 40. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a helyettesített aromás azovegyületet redukativ módon alki-
lezzük, amelyhez ketonok és aldehidek csoportjából választott
vegyületet használunk.

75. A 72. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a ketont az aceton, metil-izobutil-keton, metil-izoamil-
-keton és a 2-oktanon közül választjuk ki.

76. Az 1. igénypont szerinti eljárással előállított he-
lyettesített aromás aminok.

77. A 31. igénypont szerinti eljárással előállított he-
lyettesített aromás aminok.

78. A 36. igénypont szerinti eljárással előállított 4-ADPA
és ennek helyettesített származékai.

79. A 40. igénypont szerinti eljárással előállított alki-
lezett aromás amin vagy ennek helyettesített származékai.

1 oldal rajzzal

1996. 02. 27

PK.

A meghatalmazott

ifj. Szentpéteri

szabadalmi ügyvivő

az S.B.G. & K. Nemzetközi

szabadalmi irodában

H-1062 Budapest, Andrássy út 14.

Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-951

3050/95

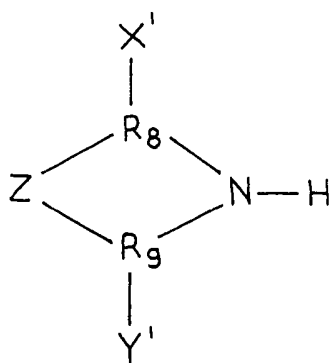
A

61.301/SzF

**KÖZZETETELI
PÉLDÁNY**

1/1

72470



(1)