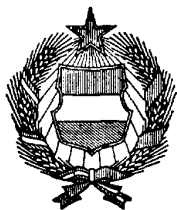


(19, HU

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) 182 842

A bejelentés napja: (22) 79. 04. 11

(21) AO-477

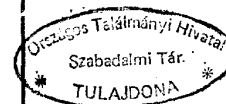
A bejelentés elsőbbsége: (33) DE (32) 78. 04. 15 (31) (P 28 16 460. 5)

A közzététel napja: (41) (42) 83. 06. 28.

Megjelent: (45) 86. 1. 10.

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) NSZO₃

C 07 C 87/58



Feltaláló(k): (72)

Dr. Bergfeld Manfred, vegyészmérnök, Erlenbach/Main, dr.
Zengel Hans-Georg, vegyészmérnök, Kleinwalstadt, DE

Szabadalmaz: (73)

AKZO NV., Arnhem, NL

(54)

ELJÁRÁS N-FENIL-N'-SZUBSZTITUÁLT-P-FENILÉNDIAMIN-SZÁRMAZÉKOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás aszimmetriás N-fenil-N'-szubsztituált-p-feniléndiamin előállítására p-nitrozo-difenil-hidroxilaminnak valamely aldehid- vagy keton-vegyülettel, hidrogéngáz és palládium vagy szén platina-szulfid, továbbá adott esetben közömbös oldószer jelen-

A találmány szerint úgy járnak el, hogy a redukív alkilezéshez hidráló-katalizátorként a felhasznált p-nitrozo-difenilhidroxilamin mennyiségére számítva 1 súly%-nál kevesebb palládium vagy platina-szulfid katalizátort, továbbá legalább 700 m²/g fajlagos felülettel és 7.5 súly%-nál kevesebb hamutartalommal rendelkező aktív-szén adalék-katalizátort alkalmaznak.

A találmány tárgya új eljárás aszimmetriás N-fenil-N'-szubsztituált-p-feniléndiamin előállítására. Az eljárás során p-nitrozo-difenilhidroxilamint egy aldehid- vagy ketonvegyülettel, hidrogén és palládium vagy platina-szulfidos szén jelenlétében redukív alkilezésnek vetünk alá.

A találmány szerinti megoldást úgy végezzük, hogy a redukív alkilezéshez hidráló-katalizátorként a felhasznált p-nitrozo-difenilhidroxilamin mennyiségére számítva 1 súly%-nál kevesebb palládium vagy platina-szulfid katalizátort, továbbá legalább 700 m²/g fajlagos felülettel és 7,5 súly%-nál kevesebb hamutartalommal rendelkező aktív-szén adalék-katalizátort alkalmazunk.

Ismeretes, hogy a nitrozo-vegyületeket valamely aldehiddel vagy ketonnal hidrogén és egy hidráló-katalizátor segítségével redukíve lehet alkalmazni. Katalizátorként bizonyos fémvegyületeket alkalmaznak, például rézkrómitot, (804 113 számú nagy-britanniai és 230 828 számú szovjet szabadalmi leírás) nikkelszulfidot (1 542 171 számú NSZK-beli közzétételi irat), valamely szelenidet, telluridot, vagy nikkelkróm katalizátort (119 336 számú csehszlovák szabadalmi leírás) vagy valamely 2 vagy több nehézfém tartalmazó elegyet, így például vas-, mangán-, réz-, króm-, nikkel-, ezüst-, cérium- vagy ólom-oxidokat, hidroxidokat vagy karbonátokat (1 941 009 számú NSZK-beli közrebocsátási irat). Mindezen ismert katalizátorok mellékreakciókat indítanak el, különösen kedvezőtlen, hogy az aldehid és ketonvegyületeket a megfelelő alkoholokká redukálják.

Az 1 295 672 számú Nagy-Britannia-beli szabadalmi leírás N-fenil-N'-alkil-p-feniléndiamin előállítását ismerteti. Eszerint p-nitrozo-difenilhidroxilamint hidrogénnel és valamely aldehid- vagy ketonvegyülettel reagáltatják. A műveletet katalizátor jelenlétében, szobahőmérséklet és 200 °C közötti hőmérséklet-tartományban végzik. Katalizátorként a periódusos rendszer 8-as oszlopához tartozó fémeket, így például nikkelt, kobaltot, ruténiumot, palládiumot, platínát alkalmaznak. A katalizátorok kívánt esetben valamely közömbös hordozó-anyagra, mint például szénre, alumíniumoxidra, vagy szilikagélre vannak felvive. A megoldás szerint ugyan az N-fenil-N'-alkil- és N-fenil-N'-cikloalkil-p-feniléndiamin hozama mintegy 95 %-os, azonban a művelet szelektivitása még nem megfelelő. További hátrány, hogy túlságos nagymennyiségű katalizátort kell alkalmazni, és ez jelentős katalizátor veszteséghez vezet.

A találmány tárgya eljárás aszimmetriás N-fenil-N'-szubsztituált-p-feniléndiamin származékok előállítására p-nitrozo-difenilhidroxilaminnak valamely aldehid- vagy ketonvegyülettel, hidrogéngáz és palládium vagy szén-platina-szulfid, továbbá adott esetben közömbös oldószer jelenlétében végzett redukív alkilezésével.

A találmány szerinti eljárást oly módon végzik, hogy a hidráló-katalizátorként a felhasznált p-nitrozo-difenilhidroxilamin mennyiségére számítva 1 súly%-nál kevesebb palládium vagy platinaszulfid katalizátort, továbbá legalább 700 m²/g fajlagos felülettel és 7,5 súly%-nál kevesebb hamutartalommal rendelkező aktív-szén adalék-katalizátort alkalmazunk.

A p-nitrozo-difenilhidroxilamin előállítására nitrobenzoliból történik. A kiindulási anyagot katalitikus dimerizációnak vetjük alá. Igen kedvező gyakorlatilag kvantitatív hozamot adó eljárást biztosít az a megoldás, ahol katalizátorként egy $pK_a \leq 1$ értékű szulfonsavat, például metán-, etán- vagy trifluorometánszulfon-

savat, továbbá perklórsavat vagy trifluorecetsavat alkalmazunk (P27 03 919 számú NSZK-beli szabadalmi bejelentés). A kiindulási anyagként felhasznált nitrobenzol könnyen előállítható nitrobenzol katalitikus redukciója útján. A redukció magas hozammal és kiváló szelektivitással megy végbe, ha redukálószerként valamely alifás, cikloalifás, olefin- vagy aromás szénhidrogént alkalmaznak (P 27 13 602 számú SZK-beli szabadalmi bejelentés).

A találmány szerinti vegyületek az N atomon szubsztituensként egy fenilgyűrűt tartalmaznak, az N' atomon ezzel szemben két alifás, cikloalifás vagy aromás szubsztituens található. Ez utóbbi esetben a szubsztituensek azonosak vagy eltérőek lehetnek. A művelethez szükséges aldehid- vagy ketonvegyületek kiválasztása az előállítandó p-feniléndiamin-származék szerkezetétől függ. Az N-fenil-N'-monoszubsztituált p-feniléndiamin előállításához egy aldehidet használunk, az N-fenil-N'-diszubsztituált p-feniléndiamin-származékok előállításához egy ketont alkalmazunk. A megfelelő karbonil vegyületek közül az alábbiakat emeljük ki: alifás aldehid, mint például formaldehid; dialkil-keton, mint például acetone; ciklusos keton, mint például ciklobutanon; diaril-keton, mint például benzofenon; alkil-aril-keton, mint például acetofenon, vagy metilbenzilketon; alkil-cikloalkil-keton, mint például metilciklohexil-keton; aril-cikloalkil-keton, mint például fenilciklohexilketon; aromás aldehid, mint például benzaldehid; ciklusos aldehid, mint például ciklohexilaldehid; vagy diketone, mint például 2,4-pentándione.

A találmány szerinti eljárást célszerűen az N-fenil-N'-monoalkil-p-feniléndiamin, N-fenil-N'-dialkil-p-feniléndiamin előállításához alkalmazhatjuk. A művelethez aldehideket, dialkil-ketonekat, illetőleg ciklusos ketonekat használunk.

A megfelelő aldehid vegyületek közül az alábbiakat említhetjük meg: formaldehidet, acetaldehidet, propionaldehidet, butiraldehidet, valerialdehidet. A dialkil-ketonek közül az acetone, metil-etil-keton, metil-propil-keton, metil-butil-keton, metil-izobutil-keton, metil-amil-keton, metil-zoamil-keton, metil-hexil-keton, metil-heptil-keton, metil-oktil-keton, dietil-keton, etil-propil-keton, etil-butil-keton, etil-amil-keton, etil-hexil-keton, etil-heptil-keton, 5-metil-heptanon-(3), dipropilketon, dibutil-keton, diizobutylketon, diaminil-keton, dihexil-keton, diheptil-keton, diizodecil-keton jöhet számításba. A ciklusos ketonek közül a ciklobutanont, ciklopentant, ciklohexant és a ciklooktánt említhetjük.

A művelethez nem okvetlenül szükséges tiszta hidrogént alkalmazni, a redukcióhoz használhatunk hordozó gázokat is, mint például nitrogéngázt. Alkalmazhatók továbbá olyan gázkeverékek is, amelyek a hidrogén mellett szénmonoxidot tartalmaznak, így például a vízgáz és generátorgáz. Ebben az esetben a szénmonoxid szintén részt vesz a redukcióban, azonban ügyelni kell arra, hogy olyan mennyiségű hidrogéngázt adjagoljunk, amely a teljes mértékű redukciót biztosítja.

A hidrogénezéshez katalizátorként a szokásos palládiumot vagy platina-szulfidot használhatjuk. A katalizátorokat ismert hordozóanyagokra, mint például szénre, koromra, aktív szénre vihetjük fel. Platina-szulfid alatt a kereskedelmi forgalomban ismeretes szulfidált platínát értjük, amelyet a platina kénezésével állíthatunk elő. Noha itt nem egy meghatározott platina-szulfid vegyülettel állunk szembe, ezeket a katalizátorokat az egyszerű-

ség kedvéért platina-szulfidként jelölik (Peterson, R. I.: Hydrogenation Catalysts, Noyes Data Corp. Parkridge New Jersey, USA 1977, S-256-261). A hordozóanyag jellege az adalék-katalizátorként alkalmazott aktív szénhez viszonyítva alárendelt szerepet játszik. A hordozóanyagként alkalmazott aktív szén fajlagos felülete is célszerűen legalább 700 m²/g, hamutartalma kevesebb, mint 7,5 súly%.

A p-nitrozo-difenilhidroxilamin-vegyületek redukтив alkilezése teljesen problémamentesen megy végbe abban az esetben, hogyha az ismert eljárásokhoz hasonlóan a katalizátor mennyisége a kiindulási anyagokra számítva több mint 1 súly% palládium vagy platina-szulfid. A katalizátor nagy mennyisége azonban a szintézis költségeit jelentősen megnöveli, továbbá magas katalizátor-mennyiség esetében a katalizátor veszteség is számottevő. További hátrány, hogy a túlhidralás következtében nagyobb mennyiségű gyűrűben hidrált termék keletkezik, amely csak nehezen választható el az előállítani kívánt N-fenil-N'-szubsztituált p-feniléndiamin célvegyületektől. Ezen kívül az oldószerként alkalmazott felesleges mennyiségű karbonil vegyület nem kívánatos módon alkohol-származékká redukálódik (ld. az összehasonlító példát). Ezzel szemben a találmány szerinti megoldásnál a hidráló katalizátort olyan mennyiségben alkalmazzuk, amely a kiindulási p-nitrozo-difenilhidroxilaminra számítva 1 % alatt van. Célszerű 0,05–0,02 súly% palládiumot, illetőleg platina-szulfidot alkalmazni. Ilyen esetben a karbonil-vegyületeknek alkohollá való redukciója teljes mértékben megszűnik. Ugyanakkor azt tapasztaltuk, hogy a találmány szerinti körülmények között nem lép fel a gyűrűs csoportok nem kívánatos hidrogénezése.

A hidráláshoz használt katalizátor palládiumból vagy platina-szulfidból, továbbá hordozóanyagként szénből áll, amely a szénhez viszonyítva 0,05–10, célszerűen 0,5–5, még kedvezőbb esetben 1–5 súly% palládium vagy platina-szulfidot tartalmaz. A kiindulási anyagként szolgáló p-nitrozo-difenilhidroxilaminra számított hidráló-katalizátor mennyisége a nemesfém-tartalomtól függően legfeljebb 0,1–20 súly% (0,1 súly% 10 %-os nemesfém-tartalomnál, 20 súly% 0,05 %-os nemesfém-tartalom mellett).

Meglepő módon azt tapasztaltuk, hogy a találmány szerinti eljárásnál katalizátorként alkalmazott aktív szén a redukтив alkilezés hozamát és szelektivitását számottevően megnövelte, továbbá a katalizátor rendszer élettartamát folyamatos üzemeltetés mellett lényegesen meghosszabbította. Ez a hatás sajátos módon csak a palládium és platina-szulfid katalizátoroknál jelentkezik, más katalizátor fémeknél nem tapasztalható.

Az adalék-katalizátorként alkalmazandó aktív szén minősége a találmány szerinti megoldás lényeges eleme. Azt tapasztaltuk, hogy csak abban az esetben jelentkezik katalitikus hatás, ha igen magas aktivitású aktív szén-fajtákat alkalmazunk. Az aktív szén fajlagos felülete legalább 700 m²/g kell legyen. Az aktív szén katalitikus hatásának biztosításánál döntő a hamutartalom is. A hamutartalom 7,5 súly%-nál alacsonyabb kell legyen. A hamutartalom alatt értjük mind az oldható, mind az oldhatatlan hamu-komponenseket. Azok az aktív szén-féleségek, amelyek természetes kiindulási anyagokból készülnek, így például barnaszénből, tőzegeből, fából, csontból stb. általában nagyobb mennyiségű hamut tartalmaznak és a találmány szerinti eljáráshoz nem alkal-

mázhatók minden további kezelés nélkül. Gondos savas mosással a hamutartalom 7,5 súly% alá csökkenthető, és amennyiben az aktív szén a szükséges magas fajlagos felülettel is rendelkezik, ezek a féleségek is számításba jöhetnek. A nyomelemek alárendelt szerepet játszanak a szén-katalizátor hatásánál. A szénfajta kiválasztása a fenti kritériumok alapján történik. Noha a kísérletekhez felhasznált mindegyik aktív szén 700 m²/g fajlagos felülettel, továbbá 7,5 súly%-nál alacsonyabb hamutartalommal rendelkezett, célszerű olyan aktív szén alkalmazni, amely kőolajból, földgázból, kőszénből, cellulózból készült, elsősorban a termék tisztasága miatt. A találmány szerinti megoldásnál adalék-katalizátorként alkalmazott aktív szén-katalizátorok mennyisége a felhasznált p-nitrozo-difenilhidroxilamin mennyiségére számítva 100–200 súly% között van. A felhasznált mennyiség függ a p-nitrozo-difenilhidroxilaminra számított nemesfém-mennyiségétől, a hidráló katalizátor nemesfém-tartalmától, továbbá a nemesfém és a hordozóanyag mennyiségi viszonyaitól. Abban az esetben, ha azonos hozamot akarunk elérni, a nemesfém-mennyiség csökkentésével egyidejűleg az aktív szén katalizátor mennyiségét kell növelni. A hidráló katalizátor nemesfém-tartalma és az aktív szén katalizátor szükséges mennyisége között az alábbi összefüggés áll fenn: ha a hidráló katalizátor nemesfém-tartalma 1–10 súly% között van, az azonos hozam eléréséhez szükséges aktív szén katalizátor mennyisége a nemesfém-tartalommal együtt csökken. A 0,05–1 súly%-ot tartalmazó nemesfém hidráló katalizátorok esetében azonban az azonos hozam eléréséhez szükséges aktív szén katalizátor mennyisége növekszik, ha csökken a katalizátor nemesfém tartalma.

A találmány szerinti eljárás célszerű megoldásánál 0,01–20 súly% palládium vagy palládium-szulfát – szén katalizátort alkalmazunk, ahol a nemesfém súly% a 0,05–0,2 súly% továbbá az adalék aktív szén katalizátor mennyisége 10–200 súly%.

Az aldehid-, illetőleg a keton-vegyület mennyisége 1–10, célszerűen 2–10, mól ekvivalens mennyiségű a p-nitrozo-difenilhidroxilaminra számítva. Használhatunk nagyobb mennyiségű aldehid vagy keton-vegyületet is, ebben az esetben a felesleg oldószerként szolgál.

Adott esetben más közömbös oldószerek (ko-szolventek) is alkalmazhatók, például alifás vagy aromás szénhidrogének, és ezek halogénszármazékai vagy éterek, így például toluol, monoklórbenzol, diklórbenzol, 1,2,4-triklórbenzol, 1,1,2-trifluor-, 1,1,2-triklóretán. Különösen alkalmasak a rövidszénláncú alkoholok, így például metanol, etanol, zorpópanol, butanol, pentanol, izopentanol, vagy 4-metilpentanol-2. Különösen abban az esetben célszerű közömbös oldószert alkalmazni, hogyha a reakció során képződő víz a felhasznált keton illetőleg aldehid vegyületben nem vagy csak kis mértékben oldódik, és ily módon a szerves fázis mellett egy vizes fázis képződik. Abban az esetben, ha az aldehid- vagy keton-vegyület a vízzel elegyedik és második fázis nem képződik, nem szükséges további oldószert alkalmazni. Az is lehetséges, hogy a találmány szerinti eljárásnál vízzel nedvesített p-nitrozo-difenilid oxilamint alkalmazunk. Ez esetben a kiindulási anyag mennyiségével azonos mennyiségű vizet használunk a nedvesítéshez. Ebben az esetben a víz egy ko-szolvenst képez. Nem szükséges, hogy a p-nitrozo-difenilhidroxilamin oldott állapotban legyen jelen, vagyis nem fontos, hogy a reakciót homogén fázisban végezzük. Célszerű a reakciót heterogén

fázisban végezni. Ennek a megoldásnak az az előnye, hogy a reakció térfogata viszonylag kicsi és ily módon a reakció-elegy feldolgozása könnyebbé válik. A találmány szerinti eljárást szakaszosan vagy folyamatosan végezhetjük. A reakció-hőmérsékletnek és az alkalmazott nyomásnak nincs döntő jelentősége. A találmány szerinti eljárást atmoszféranyomáson és szobahőmérsékleten is végezhetjük; a nyomásnak és a hőmérsékletnek a reakció sebességére kifejtett hatása miatt azonban célszerű a reakciót magasabb hőmérsékleten és magasabb nyomáson végezni. Előnyös a 20–150 °C hőmérséklet-tartományt választani. Még kedvezőbb ha a reakció hőmérséklete 25–125 °C illetőleg 40–100 °C között van. A hidrogéngáz nyomása széles tartományban például 1 és 150 at között változhat. Célszerű 5–15, illetőleg 7–12 at nyomást alkalmazni. A reakció időtartama általában 15 perc és 5 óra, célszerűen 0,5–3 óra között van.

A reakcióelegy feldolgozása szokásos módon történik. Első lépésként a katalizátort leszűrjük, az oldószert bepároljuk, majd az amin-vegyületet vagy desztilláljuk, vagy átkristályosítással tisztítjuk. Az alkalmazott eljárás mód a kapott célvegyület tulajdonságaitól és az alkalmazott oldószertől függ. A katalizátort a folyamatba visszavezethetjük.

Az ismert megoldások szerint, a katalizátor redukív alkilezés során részben mérgezetté válik. Újabb felhasználásnál csökkent aktivitást mutat, és ezért bizonyos mennyiségű friss katalizátorral kell kiegészíteni. A találmány szerinti megoldásnál ezzel szemben azt tapasztaltuk, hogy az adalék aktívszén katalizátorok hozzáadása révén a hidráló katalizátor aktivitását messzemenően megtartja úgy, hogy a további alkalmazás során semmi, vagy viszonylag igen csekély mennyiségű friss hidráló katalizátort kell az elegyhez adni az eredeti aktivitás biztosítása érdekében. Abban az esetben, például a találmány szerinti eljárásnál a redukív alkilezéshez az első reakcióciklusban a p-nitrozo-difenilhidroxilamin mennyiségére számítva 0,2 súly% palládium katalizátort alkalmazunk, ebben az esetben a 2. reakcióciklusban a felhasznált hidráló katalizátorhoz mindössze 0,01 súly% palládiumot kell alkalmazni (a p-nitrozo-difenilhidroxilamin mennyiségére számítva). További néhány reakcióciklus során az azonos katalizátor aktivitáshoz szükséges friss katalizátor-mennyisége 0,005 súly%-ra csökken le. Végül néhány olyan további reakcióciklus következik, amelyhez friss hidráló katalizátort egyáltalán nem kell adni. Mindössze az szükséges, hogy minden új reakcióciklushoz friss aktívszén katalizátort adagoljunk. Ily módon a reakció ciklusonként felhasznált palládium hidráló katalizátor mennyisége átlagban 0,01 súly% alatt van (a felhasznált p-nitrozo-difenilhidroxilaminra számítva). Például metilizobutylketon esetében, ha az 1. reakcióciklusban 0,2 súly% platinaszulfidot és 100 súly% aktívszénen a p-nitrozo-difenilhidroxilamin mennyiségére számítva alkalmazunk, ebben az esetben 15 további reakcióciklus hajtható végre anélkül, hogy a katalizátor rendszer bármilyen aktivitás-csökkenést mutatna. Amennyiben ezt a reakciósort aktívszén nélkül végezzük, az N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-feniléndiamin(DBPPD) hozama az 1. ciklusban a számított mennyiségnek mindössze 60 %-a. Ezzel szemben aktívszén használata esetén a hozam az elméleti érték 95 %-át éri el. Az aktívszén nélkül végzett 2. ciklusban a hozam 38 %-ra csökken, míg az aktívszén jelenlétében végzett redukció hozama változatlanul 95 % marad.

A találmány szerinti eljárás az ismert, az 1 295 672 számú Nagy-Britannia-beli szabadalmi leírásban ismertett megoldással szemben számos kedvező tulajdonsággal rendelkezik. A brit szabadalmi leírás 1. példája szerint például az N-izopropil-N'-fenil-p-feniléndiamint (IPPD) 93 %-os hozammal állítják elő. Azonban ebben az esetben a valóságban nem a szubsztituált p-feniléndiamin tényleges hozamáról van szó, hanem sokkal inkább az oldószert ledesztillálása után visszamaradó anyag mennyiségéről. A példában leírt további feldolgozás eredménye azt mutatja, hogy a kapott reakciótermék egy anyagkeverék, amely mindössze 78 % N-izopropil-N'-fenil-p-feniléndiamint (IPPD) tartalmaz. Emellett a reakció véghezviteléhez nagymennyiségű, 0,3 súly% palládium (a kiindulási p-nitrozo-difenilhidroxilamin mennyiségére számítva) és igen hosszú reakcióidő szükséges annak ellenére, hogy 50 at nyomás alatt végzik a műveletet. A példában leírt művelet során nemcsak az N-izopropil-N'-fenil-p-feniléndiamin nagymértékű veszteségével kell számolni, minthogy a vegyület nem kívánatos módon túlhidrálódik N-izopropil-N'-ciklohexil-p-feniléndiaminná (ICPPD), hanem egyidejűleg bekövetkezik a feleslegben levő ketonvegyületek nagyfokú redukciója is, amelynek során nem kívánatos alkohol-vegyületek keletkeznek. Ezzel szemben a találmány szerinti megoldásnál alacsony nyomás és hőmérséklet mellett dolgozunk, kis mennyiségű nemesfém katalizátort használunk és lényegesen rövidebb reakcióidő szükséges. Ugyanakkor a célvegyület képződésének szelektivitása lényegesen magasabb és nem lép fel a karbonil-vegyületek redukciója következtében nem kívánatos alkohol-származékok képződése. Abban az esetben, ha a brit szabadalmi leírás szerinti módszert alacsony hőmérsékleten így például 150 °C alatt és alacsony nyomáson például 50 at alatt végezzük, a reakció szelektivitása még kedvezőtenebbé válik. Ilyen körülmények között ugyanis 25–50 %-ban nem alkilezett redukciós melléktermék és 2,5–10 % ketimin keletkezik. A célvegyület hozama mindössze 12–70 % a maradék az el nem reagált kiindulási termék-ből és a fent említett melléktermékekből tevődik össze. Az eredményt figyelembe véve a találmány szerinti megoldás igen kedvező, mert viszonylag alacsony hőmérsékleten és nyomáson végezhető el, a nemesfém felhasználása csekély, a reakcióidő rövid, továbbá magas szelektivitással és hozammal kapjuk a célvegyületeket.

A találmány szerinti eljárással előállított vegyületeket az ipar a gumi feldolgozáshoz nagy mennyiségben antioxidánsként és antiozonátként használja fel.

19. példa (összehasonlító példák)

A reakciót olyan 1 literes üvegutoklávban végezzük, mely gázbevezető csővel, áramlás-megszakítóval, szárnyaskeverővel (mágneses keverővel), és alul egy leengedőcsappal van ellátva. Kiindulási anyagként 20 g (93,2 mmól) p-nitrozo-difenilhidroxilamint (NDHA) és 200 ml acetont alkalmazunk. A reakciót 30 és 75 °C között végezzük, a hidrogén nyomása 9 és 10 at között van. A reakció ideje 1 óra, a keverési sebesség 1500 fordulat/perc. Ezt követően az autoklávot nyomásmentesítjük, majd hidrogéngázzal átöblítjük. Ezt követően az acetont felét az autoklávba visszük, majd a p-nitrozo-difenilhidroxilamint és a palládium szén katalizátort az acetont maradványában szuszpendáljuk és az adagolósóvön kereszt-

túl beadagoljuk. Ezt követően 9–10 at hidrogéngázt nyomtatunk be az autoklávba és az elegyet óvatosan felmelegítjük. A palládium mennyiségétől függően a reakció 20–70 °C között indul meg. A reakció hő-leadása után az elegyet 75 °C-ra utána melegítjük, a reakció 1 órát vesz igénybe.

amin mennyiségére számított 1 súly% palládium katalizátor használata a redukív alkilezést viszonylag magas szelektivitással biztosítja és a reakció eredményeként N-izopropil-N'-fenil-p-fenildiamint kapunk. Kevesebb katalizátort alkalmazva a szelektivitás csökken, 0,2

I. táblázat

Példa száma	NDHA		Oldószer aceton ml	Hidrálo-katalizátor E10R		Reakciótermékek súly%-ban				
	g	mmól		g	Pd %	Pd%/NDHA	IPPD	ADA	Ketimin	NDHA
1	20,0	93,2	200	4,0	5	1,0	94,3	<0,1	<0,2	<0,1
2	20,0	93,2	200	3,0	5	0,75	92,6	1,1	0,65	<0,1
3	20,0	93,2	200	2,0	5	0,50	86,3	3,3	3,6	<0,1
4	20,0	93,2	200	1,0	5	0,25	68,2	26,7	2,4	1–2
5	20,0	93,2	200	0,80	5	0,20	58,1	48,4	3,2	~5
6	20,0	93,2	200	0,50	5	0,125	40,2	50,2	3,5	~7
7	20,0	93,2	200	0,40	5	0,10	12,7	76,8	7,6	~10
8	20,0	93,2	200	0,20	5	0,05	7,1	48,3	28,7	~15
9	20,0	93,2	200	0,040	5	0,01	2,8	28,9	49,8	~20

II. táblázat

Példa száma	NDHA		Oldószer aceton ml	Hidrálo-katalizátor		Reakció idő	Aktív szén súly%-NDHA	IPPD	Reakciótermékek súly%		
	g	mmól		Pd	súly%/NDHA				ADA	Ketimin	NDHA
10*	60	280	600	6,0	0,1	15	—	2,2	43,5	23,2	25
11	60	280	600	6,0	0,1	15	100	90,0	6,4	1,8	<1
12*	60	280	600	6,0	0,1	30	—	7,8	50,2	15,2	18
13	60	280	600	6,0	0,1	30	100	95,0	0,95	0,5	<0,1
14*	60	280	600	6,0	0,1	60	—	12,7	76,0	7,6	10
15	60	280	600	6,0	0,1	60	100	96,5	0,1	0,2	<0,1
16*	60	280	600	6,0	0,1	120	—	17,7	58,0	18,5	5
17	60	280	600	6,0	0,1	120	100	95,5	0,1	0,1	<0,1
18*	60	280	600	6,0	0,1	180	—	24,2	50,5	12,8	~1
19	60	280	600	6,0	0,1	180	100	91,5	0,1	0,1	<0,1
20*	60	280	600	6,0	0,1	300	—	22,5	68,5	5,5	<1
21	60	280	600	6,0	0,1	300	100	89,5	0,1	0,1	<0,1

* összehasonlító példák

Az I. táblázatban feltüntettük a nemesfém mennyiségének az N-izopropil-N'-fenil-p-feniléndiamin (IPPD) hozamára kifejtett hatását. A palládium/szén katalizátor összetétele, a felhasznált p-nitrozo-difenilhidroxilaminra számított fém-mennyiség, a célvegyület hozama, továbbá a melléktermékként kapott ketiminek és alkilezetlen p-feniléndiamin származékok mennyisége hasonlóképpen az I. táblázatban van szemléltetve.

A táblázatban az alábbi rövidítések szerepelnek:

NDHA = p-nitrozo-difenilhidroxilamin

ADA = 4-amino-difenilamin

IPPD = N-izopropil-N'-fenil-p-feniléndiamin

ketimin = N-izopropilidén-N'-fenil-p-feniléndiamin.

Az összehasonlító kísérletek eredménye hatásosan mutatja azt, hogy a felhasznált p-nitrozo-difenilhidroxil-

súly% palládium felhasználásakor mindössze 10 % célvegyületet kapunk.

10–21. példa

A találmány szerinti megoldással elért hozam-növekedés és a szelektivitás javulása a legalább 700 m²/g fajlagos felülettel rendelkező aktív szén hozzáadásának tulajdonítható. Ez a II. táblázat összehasonlító példáiból világosan kitűnik. A bizonyítás érdekében a 7-es kísérleti példát (I. táblázat) egy alkalommal aktív szén nélkül és egy alkalommal aktív szén hozzáadása után megismételtük, majd különböző reakcióidők mellett a hozamot kvantitativ meg határoztuk. Minden esetben

60 g (280 mmól) p-nitrozo-difenilhidroxilamint (NDHA) és 600 ml acetont használtunk fel. A palládium-szén katalizátor mennyisége 6,0 g (ElOR Fa. Degussa szénfésülés), a palládium tartalom 1,01 súly%, a katalizátor fajlagos felülete 1100 m²/g, hamutartalma = 0,5 súly% volt. A reakciót az 1–9. példában leírtak szerint végeztük.

A 17. 19. 21. példánál az N-izopropil-N'-fenil-p-feniléndiamin hozama alacsonyabb, mint a 15. példánál kapott érték, minthogy a hosszú reakcióidő következtében a célvegyület egy része N-izopropil-N'-ciklohexil-p-fenildiaminná redukálódik tovább.

22–32. példák

1,5 literes, szárnyaskeverővel, hőmérővel, gázbevezetőcsővel, nyomásmérővel, áramlás-megszakítóval, gázleengedő szeleppel, fenékleengedő csappal, szűrőgyertyával felszerelt 1,5 literes üveg-autoklávba 20 g p-nitrozo-difenilhidroxilamint és 0,8 g palládium (szén katalizátor szuszpenzióját adjuk) szénfésülés: E 10 R. Fa. Degussa). A katalizátor palládium-tartalma 5 % (p-nitrozo-difenilhidroxilaminra számítva 0,20 %). Az autoklávba ezen kívül 25 g aktív-szén (Merck, poralakú, szárított, fajlagos felület: 1050 m²/g, hamutartalom < 5 %) és 200 ml metilizobutylketont adunk. Az autokláv tartalmát vákuum alá helyezzük, majd hidrogénnel többször átöblítjük, a redukciót 9–10 at nyomású hidrogéngázzal végezzük. A redukció alkilezés mintegy 40 °C hőmérsékleten indul meg. Az exoterm reakcióelegy lehűtése után az elegyet 1 óra hosszat 70 °C hőmérsékleten 1500 percnkénti fordulat mellett keverjük. A reakció befejeződése után hidrogéngáz alatt a hidrálókatalizátort és az aktív-szén katalizátort leszűrjük, majd ezt követően metil-izobutylketonnal az autoklávba visszaozblítjuk. Ezt követően a következő adagot (amely 20 g p-nitrozo-difenilhidroxilaminból 200 g metilizobutylketonból és adott esetben friss hidráló katalizátorból áll) visszük az autoklávba, majd 1 óra hosszat 75–80 °C-on 9–10 at hidrogén nyomás alatt reagáltatjuk. Ezeket az kísérleteket 10 cikluson keresztül hajtjuk végre, oly módon, hogy végeredményképpen 220 g p-nitrozo-difenilhidroxilamint reagáltatunk el.

A hidráló katalizátor valamint az aktív-szén katalizátor mennyiségét, a felhasznált p-nitrozo-difenilhidroxilaminra számított palládium súly%-át, a kapott N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-feniléndiamin (DBPPD) hozamát, a p-amino-difenilamin (ADA), valamint a keletkező ketimin mennyiségét a III táblázat tünteti fel. Az eredmények világosan mutatják, hogy néhány reakcióciklus után a reakcióelegyhez adandó hidráló-katalizátor és az aktív-szén mennyisége lényegesen csökken.

33–45. példa

Az alább következő példák, illetőleg összehasonlító kísérletek a felhasznált aktív-szén mennyiségének (33–36. példa) továbbá fésülésének (37–45. példa) a redukatív alkilezésre kifejtett hatását demonstrálják.

A reakciót az 1–9. példák esetében leírt módon végeztük el. Minden esetben 20 g p-nitrozo-difenilhidroxilamin (NDHA) és 150 ml metilizobutylketon (MIBK) került felhasználásra. Hidráló-katalizátorként 1,02 súly% palládium-tartalmú palládium-szénkatalizátor (E 106R Degussa) került felhasználásra. Aktív-szénként különféle szintetikus készítményeket – Degussa illetőleg Merck készítmények – használtunk fel; ezek eltérő fajlagos felülettel és hamutartalommal rendelkeztek, ezen kívül a kísérletekhez alkalmaztunk természetes nyersanyagból készült szénfésulékeket is.

A 42–45. összehasonlító példák világosan megmutatják, hogy a túlságosan alacsony fajlagos felület vagy a túlságosan magas hamutartalom az N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-feniléndiamin (DBPPD) hozamának csökkenéséhez vezet.

46–55. példák

Az alább következő példák eredményeit az V. táblázat foglalja össze. A kísérletek azt bizonyítják, hogy a találmány szerinti eljárással nagy mennyiségű N'-fenil-N'-szubsztituált-p-feniléndiamin esetében is, a hidráló katalizátor megőrzi aktivitását ha megfelelő mennyiségű aktív-szén katalizátort adunk a reakcióelegyhez. Ennek következtében a reakció folytatása esetében igen csekély

III. táblázat

Példa száma	NDHA		Oldószer MIBK	Hidráló-katalizátor Pd súly% / NDHA		Aktív-szén g súly%		Reakciótermékek súly%			
	g	mmól						DBPPD	ADA	Ketimin	NDH ₂
22	20	93,2	200	0,8	0,20	25	120	95	0,1	0,5	<0,1
23	40	186,4	400	1,2	0,15	25	62,5	93	0,5	1,0	~0,5
24	60	279,6	600	1,2	0,10	30	50	95	0,1	0,5	<0,1
25	80	372,8	800	1,2	0,075	30	37,5	86	1,7	2,8	~1
26	100	466	1000	1,5	0,075	40	40	95	0,3	0,5	<0,1
27	120	599,2	1200	1,5	0,0625	40	33,3	88	2,8	4,5	<1
28	140	652,4	1400	1,5	0,0536	50	35,7	92,5	0,6	1,2	<0,1
29	160	745,6	1600	1,5	0,047	50	31,25	83	3,6	5,9	~2
30	180	833,8	1800	1,5	0,0416	65	36	91	1,0	1,3	~0,5
31	200	932,0	2000	1,5	0,0375	65	32,5	44	18,0	33,0	~5
32	220	1025,2	2200	1,5	0,034	85	38,6	78,5	3,5	2,5	~1

IV. táblázat

Példa száma	NDHA g	MIBK ml	hidráló-katalizátor Pd súly%/ NDHA		Aktívszén súly% / NDHA fajta	spec. felület m ² /g	hamu %	Reakciótermékek súly%				
								DBPPD	ADA	Ketimin	NDHA	
33*	20	150	2,0	0,1	—	—	—	63,0	15,5	16,0	~2	
34	20	150	2,0	0,1	50	R10	900–950	0,7–0,75	86,5	4,65	4,5	<0,1
35	20	150	2,0	0,1	100	R10	900–950	0,7–0,75	94,0	1,29	1,1	<0,1
36	20	150	2,0	0,1	100	R10	900–950	0,7–0,75	95,5	1,12	0,9	<0,1
37	20	150	2,0	0,1	50	R101	1100	1,0	92,5	2,4	2,7	<0,1
38	20	150	2,0	0,1	50	R102	900	4,7	73,2	14,2	9,9	<0,1
39	20	150	2,0	0,1	50	R103	1000	0,72	89,5	4,5	3,28	<0,1
40	20	150	2,0	0,1	50	R105	950	0,53	86,5	5,6	5,4	<0,1
41	20	150	2,0	0,1	50	R106	1000	0,44	85,5	6,65	4,8	<0,1
42*	20	150	2,0	0,1	50	Merck pps.	1000–1050	0,63	88,5	4,5	4,0	<0,1
43*	20	150	2,0	0,1	50	állati	150	78,5	57,0	22,7	17,5	~5
44*	20	150	2,0	0,1	50	eredeti szén						
						hársfából	300	3,65	29,5	26,9	40,0	~2
						előáll szén						
45*	20	150	2,0	0,1	50	bükkfából	450	4,75	51,5	19,9	25,5	~5
						előáll szén						

* összehasonlító példák

V. táblázat

Példa száma	NDHA g	Oldószer ciklohexanon ml	ko-szolvens ml fajta		Hidráló-katalizátor g súly%/ NDHA		Aktívszén g	súly%/ NDHA	Reakciótermékek súly%			
									CPPD	ADA	C-ketimin	NDHA
46	10	50	50	metanol	0,6	0,3	—	—	25,2	25,6	48,5	3
47	20	100	100	metanol	0,6	0,15	10	50	94,5	0,8	1,5	0,1
48	30	150	150	metanol	1,8	0,30	10	33	96,5	<0,1	<0,2	<0,1
49	40	200	200	metanol	1,8	0,225	10	25	87,1	1,6	2,6	~1
50	50	250	250	metanol	1,8	0,18	20	40	95,8	0,2	0,5	<0,1
51	60	300	250	metanol	2,16	0,18	20	33	90,1	2,9	4,8	~0,5
52	70	350	250	metanol	2,16	0,15	35	50	93,5	0,6	0,95	<0,1
			100	etanol								
53	80	400	250	metanol	2,16	0,135	35	43,7	83,5	3,9	5,8	~1
			150	etanol								
54	90	450	250	metanol	2,16	0,12	50	55	91,5	0,9	1,2	~0,5
			200	etanol								
55	100	500	250	metanol	2,16	0,108	100	100	93,5	~0,5	0,7	~0,1

vagy semennyi friss hidráló-katalizátort kell a reakció-elegyhez adni az eredeti hatás biztosításához. A példák mutatják, továbbá azt is, hogy valamely közömbös oldószer (ko-szolvens) alkalmazása kedvező hatást fejt ki, minthogy a reakció során keletkező víz a redukív alkilezéshez felhasznált ketonban kismértékben vagy egyáltalán nem oldódik és a ko-szolvens hozzáadása nélkül egy második vizes fázis képződésével kell számolni.

A reakciót a 22–32. példáknál már leírt 1,5 literes készülékben végezzük. A reakció hőmérséklete: 75–100 °C, a hidrogén nyomása: 9–10 at, a reakció időtartama: 1,5 óra és a keverési sebesség: 1000–1500 fordulat/perc. Minden ciklus után a reakcióelegyből analitikai meghatározás céljára egy kis mintát veszünk le, és ezt követően visszük a következő 10 g p-nitrozo-

50 difenilhidroxilaminból (MDHA), 50 ml ciklohexanonból és a ko-szolvensből álló chargeot autoklávba. Minden egyes kísérlet után további mennyiségű aktívszén katalizátort vagy friss palládium/szén katalizátort adunk az adagoló szelepen keresztül, a már hidrogén-nyomás alatt álló reakcióelegyhez. Ezeket a kísérleteket 10 cikluson keresztül megismételjük, ilymódon a ciklussorozat végéig összesen 100 g p-nitrozo-difenilhidroxilamint (NDHA) használunk fel.

56. példa (összehasonlítás)

A 12 95 672. számú Nagy-Britannia-beli szabadalmi leírásban ismertetett 1. példa ismétlése
50 g p-nitrozo-difenilhidroxilamint (NDHA) 5 g.

3 %-os palládiumos aktív szenet (EIOR Degussa) az NDHA mennyiségére számítva 0,3 % palládiumnak felel meg, 790 ml acetonnal elegyítünk, az elegyet 2 liteeres nemesfém autoklávba visszük. Az autokláv gázbevezetőcsővel, keverővel, nyomásmérővel, fenékleeresztő csappal, túlnyomás szeleppel van ellátva. Az autoklávból az oxigént gondosan eltávolítjuk, majd 50 at hidrogéngázt vezetünk be, a reakció 60 °C-ra való felfűtés után (felfűtési idő 15 perc) indul meg. A reakcióelegyet 1 óra hosszat, 60 °C-on tartjuk, majd a hőmérsékletet 30 perc alatt 150 °C-ra emeljük, és ezt követően 95 °C-ra csökkentjük (15 perc). Az elegyet 6 óra hosszat 95 °C hőmérsékleten tartjuk. Ezt követően a reaktort lehűtjük, ennek tartalmát a katalizátortól szűrés segítségével megszabadítjuk, a szűrést hidrogéngáz védelme alatt véghezvük. Az oldószer ledestillálása után 93,25 % anyagot kapunk. A reakció végtermékét analitikai vizsgálatnak vetjük alá, a kapott anyag az alábbi összetevőkből áll:

N-zopropil-N'-fenil-p-feniléndiamin	77,90 %
N-izopropil-N'-ciklohexil-p-feniléndiamin	6,95 %
4-amino-difenilamin	2,10 %
N,N'-diizopropil-p-feniléndiamin	0,96 %
N-fenil-N,N'-diizopropil-p-feniléndiamin	0,95 %
N-fenil-N'-diizopropil-p-feniléndiamin	0,65 %
p-anilin-ciklohexanon	0,65 %

Ezen kívül az elegy további 2,84 % polimer-vegyületet tartalmaz, amely túlnyomórészt 4-izopropilamino-difenilamin egységekből áll. Rá szeretnénk mutatni arra, hogy a nagy nyomáson és magas hőmérsékleten keletkező gyűrűben-hidrált vegyületek elválasztása a célvegyülettől igen nehéz. További hátrány, hogy a felhasznált aceton-vegyület 18 %-a izopropanollá redukálódik.

57–68. példák

Az 1–9. példában leírt módon 20 g (93,2 mmól) p-nitrozo-difenilhidroxilamint (NDHA) metilizobutilketonnal (MIBK) reagáltatunk kénezett platina katalizátor (F 103 RS Degussa, 5 súly% platinaszulfid-tartalommal) jelenlétében maximálisan 100 °C és 9–10 at hidrogénnyomás alatt. A keverési sebesség 1500 fordulat/perc. A reakcióidő 45 perc. A felhasznált aktív szén fajlagos felülete 1050 m²/g, hamutartalma 0,6 % (aktív szén puriss. Merck).

A reakcióelegyet 40–50 °C-ra lehűtjük, majd nitrogéngáz bevezetésével, nyomásmentesítjük, a reakcióelegyből a katalizátort és az aktív szenet szűréssel eltávolítjuk. A további eljárási paramétereket, valamint a gáz-kromatográfiás vizsgálati eredményeket az V. táblázat tünteti fel.

VI. táblázat

Példa száma	MIBK ml	ko-szolvens g	%/NDHA	Platina-katalizátor g	Pt súly% NDHA	aktív szén g	súly%/NDHA	NDHA át-alakulása	ADA súly%	Ketimin súly%	súly% DBPPD
57	200	víz 20	100	0,20	0,05	20	100	100	2,4	1,0	91,5
58	200	víz 20	100	0,40	0,10	10	50	100	0,6	1,2	92,5
59	200	víz 20	100	0,80	0,20	5	25	100	0,05	0,6	93,5
60*	200	víz 20	100	0,20	0,05	—	—	95	56,8	4,0	33,1
61*	200	víz 20	100	0,40	0,10	—	—	100	48,9	1,8	44,0
62*	200	víz 20	100	0,80	0,20	—	—	100	33,7	1,5	59,4
63*	200	—	—	0,20	0,05	—	—	100	56,5	0,8	28,8
64*	120	metanol 80	400	0,20	0,05	—	—	100	41,3	7,7	44,2
65*	150	3-metilpentanol-2 50	250	0,20	0,05	—	—	90	63,1	8,2	21,2
66	200	—	—	0,20	0,05	20	100	100	0,65	0,9	92,9
67	120	metanol 80	400	0,20	0,05	20	100	100	1,9	2,3	89,1
68	150	3-metilpentanol-2 50	250	0,20	0,05	20	100	100	2,2	2,8	88,6

* összehasonlító példák

ADA = 4-aminodifenil,

DBPPD = N-/1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-feniléndiamin

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás aszimmetriás N-fenil-N'-szubsztituált-p-feniléndiamin előállítására p-nitrozo-difenilhidroxilaminnak valamely aldehid- vagy keton-vegyülettel, hidrogéngáz és palládium vagy szén platina-szulfid, továbbá adott esetben közömbös oldószer jelenlétében végzett reduk-tív alkilezésével, *azzal jellemezve*, hogy a reduk-tív alkilezéshez hidráló-katalizátorként a felhasznált p-nitrozo-difenilhidroxilamin mennyiségére számítva 1 súly%-nál kevesebb palládium vagy platina-szulfid katalizátort, továbbá legalább 700 m²/g fajlagos felülettel és 7,5 súly%-nál kevesebb hamutartalommal rendelkező aktív-szén adalék-katalizátort alkalmazunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a reduk-tív alkilezéshez hidráló-katalizátorként felhasznált p-nitrozo-difenilhidroxilamin mennyiségére számítva 0,05–0,2 súly% palládium vagy platina-szulfidot alkalmazunk.

3. Az 1–2. igénypontok szerinti eljárás foganatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a reduk-tív alkilezéshez felhasznált p-nitrozo-difenilhidroxilamin mennyisé-

gére számítva 10–200 súly % aktív-szén katalizátort alkalmazunk.

4. Az 1–3. igénypontok szerinti eljárás foganatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a reduk-tív alkilezéshez felhasznált p-nitrozo-difenilhidroxilamin mennyiségére számítva 2–10 mól ekvivalens mennyiségű aldehid, illetőleg keton-vegyületet alkalmazunk.

5. Az 1–4. igénypontok szerinti eljárás foganatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a reduk-tív alkilezést valamely közömbös oldószer jelenlétében végezzük.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a reduk-tív alkilezést közömbös oldószerként, metanolt, etanolt, izopropanolt, butanolt, pentanolt, izopentanolt vagy 4-metilpentanol-2-t alkalmazunk.

7. Az 1–6. igénypont szerinti eljárás foganatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a reduk-tív alkilezést 25–125 °C hőmérsékleten és 1–150 at hidrogén-nyomás alatt végezzük.

8. Az 1–7. igénypontok szerinti eljárás foganatosítási módja, *azzal jellemezve*, hogy a reduk-tív alkilezést 40–100 °C hőmérsékleten és 7–12 at hidrogéngáz nyomás alatt végezzük.

ábra nélkül

Felelős kiadó: Hímer Zoltán osztályvezető
Megjelent a Műszaki Könyvkiadó gondozásában
85.168. Váci Áfész Nyomda