

3339/94

15770

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

59.944/SZE

70869

K I V O N A T

Eljárás szubsztituált-aromás-aminok előállítására

Monsanto Company, ST. LOUIS, MO, AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1993. 04. 13.

Elsőbbsége: 1992. 05. 22. (887/060)

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US93/03456.

~~A nemzetközi közzététel száma: WO 93/24450/.~~

A találmány tárgya eljárás szubsztituált-aromás-azovegyületek előállítására.

A találmány szerint úgy járnak el, hogy

(a) egy nukleofil vegyületet, amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid, egy azocsoportot tartalmazó $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletű vegyülettel vagy ennek azoxi- vagy hidrazo-származékával alkalmas oldószerrendszerben elegyít^{nek}~~nek~~, és

(b) egy nukleofil vegyületet, amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid, egy $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletű azocsoportot tartalmazó vegyülettel vagy ennek azoxi- vagy hidrazo-származékával reagáltat^{nak}~~nak~~ alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 10 °C - kb. 150 °C közötti hőmérsékleten megfelelő reakcióelegyben, amelyben a protontartalmú anyag bázisra vonatkoztatott molaránya 0:2 - kb.

5:1 közötti és ahol az általános képletben R_1 jelentése aromás-csoport, R_2 jelentése alifás-csoport vagy aromás-csoport, továbbá X és Y jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, arilcsoport, alkilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport, illetve legalább egy aminocsoportot tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport, ahol R_2 jelentése alifás-csoport, X jelentése az R_1 csoportban orto- vagy meta-helyzetű és amennyiben R_2 jelentése aromás-csoport az R_1 és R_2 csoportban X illetve Y jelentése meta- vagy orto-helyzetű, továbbá ahol a halogénatom lehet klóratom, brómatom és fluoratom.

~~A találmány szerinti eljárás a szerves kémiában alkalmazható.~~

Hely.

15770

59.944/SZE

S.B.G. & K.
Nemzetközi
Szabadalmi Iroda
H-1062 Budapest, Andrásy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-923

A KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

Eljárás szubsztituált-aromás-aminok előállítására

Monsanto Company, ST. LOUIS, MO, AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

Feltalálók: STERN Michael, Keith, ST. LOUIS, MO,
CHENG Brian, Kai-Ming, ST. CHARLES, MO,
AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1993. 04. 13.

Elsőbbsége: 1992. 05. 22. (887/060)

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US93/03456

A nemzetközi közzététel száma: WO 93/24450

A találmány tárgya eljárás szubsztituált-aromás-azovegyületek előállítására. A találmány tárgya egy eljárás szubsztituált-aromás-aminok előállítására. A találmány tárgya továbbá el-

járás 4-amino-difenil-amin (4-ADPA) vagy szubsztituált-származé-
kai előállítására. A találmány tárgya továbbá eljárás alkilezett-
-p-fenilén-diaminok vagy szubsztituált-származékaik előállítására,
amelyek antioxidánsként alkalmazhatók és amelyek szubsztituált-aro-
más-aminokból, mint pl. 4-ADPA vagy szubsztituált-származékai-
ból kiindulva állíthatók elő.

A szubsztituált-aromás-aminok ismert előállítási eljárása
nukleofil aromás szubsztitúciós reakció, amelynek során egy ami-
nocsoport nukleofil reagens segítségével halogenidatomot helyet-
tesítenek. Például a 4-ADPA előállítási eljárása során nukleofil
aromás szubsztitúciót végzünk, amelynek során valamely
anilid-származék halogenidatomot helyettesít. Az eljárás során
egy 4-ADPA közbenső terméket a 4-nitro-fenil-amint (4-NDPA)
állítják elő, majd a nitrocsoportot redukálják. A 4-NDPA
vegyületet úgy állítják elő, hogy p-klór-nitro-benzolt
anilin-származékkal, mint például formaniliddel vagy alkálifém-
sójával reagáltatnak savkötő vagy semlegesítő reagens jelenlétében,
amely lehet kálium-karbonát és a reakcióban kívánt esetben
katalizátort is alkalmaznak. Lásd például a 4,187,248 számú,
a 4,683,332 számú, a 4,155,936 számú, a 4,670,595 számú, a
4,122,118 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 amerikai
egyesült államokbeli szabadalmi bejelentéseket. Az eljárás
azzal a hátránnyal rendelkezik, hogy a helyettesített halogenid
a reaktorra korróziós veszélyt jelent és a szennyvízzel távozik,
ennél fogva a szennyvíz kezelése jelentős költséget okoz. Ezen
túlmenően az anilin-származék, mint például formanilid és a
p-klór-nitro-benzol alkalmazása továbbá gyártási berendezést

igényel, illetve ki kell fejleszteni a kiindulási anyagok anilínból, illetve nitrobenzolból történő előállítási technológiáját.

Másik eljárás a 4-ADPA előállítására az anilín két ellenkező végen történő kapcsolási reakció. Lásd pl. az 1,440,767 számú nagy-britanniai szabadalmi bejelentést és a 4,760,186 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentést. Az eljárás hátránya, hogy a 4-ADPA hozam nem eléggé magas ahhoz, hogy a módszert kereskedelemben alkalmazhassák. Ismert 4-NDPA előállítási eljárás, továbbá valamilyen uretán dekarboxilezése. Lásd például a 3,847,990 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentést. Az eljárás azonban költségei és hozama miatt kereskedelemben történő felhasználásra nem alkalmas.

A 4-ADPA, továbbá előállítható p-nitrozo-difenil-hidroxilamin hidrogénezési reakciójával, amely kiindulási anyagot nitrozo-benzol katalitikus dimerizációjával állíthatjuk elő. Redukálószerként alifás vegyületeket, benzolt, naftalint vagy etilén típusú telítetlen vegyületeket alkalmazhatnak. Lásd pl. a 4,178,315 számú és a 4,404,401 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentéseket. A p-nitrozo-difenil-amin továbbá előállítható difenil-aminból és valamely alkil-nitrátból kiindulva hidrogén-klorid felesleg jelenlétében. Lásd pl. a 4,518,803 számú és a 4,479,008 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentéseket.

Aromás-amid-kötéseket állítottak elő valamely amin és savklorid reakciójával. Ez az aromás-amid-kötés előállítási eljárás hátrányos, mivel a kloridot helyettesítjük és ez a reaktorra korróziós hatást fejt ki, valamint a szennyvíz áramban megjelenik, amelyből csak viszonylag magas költséggel távolítható el. Ezt a hátrányt megszüntethetnénk, ha olyan eljárást dolgoznánk ki

szubsztituált aromás aminokban aromás-amin-kötés előállítására, amelyben halogenid nem játszik szerepet.

A találmány szerinti eljárás halogént nem tartalmazó eljárás szubsztituált aromás-azovegyületek és szubsztituált aromás aminok előállítására, így ebben a drága halogenid szennyvízből történő eltávolítási eljárás nem szerepel, valamint korróziós problémák sem lépnek fel, amelyeket egyébként a halogenid okozna.

Ezen túlmenően a szubsztituált aromás-azovegyületek és szubsztituált aromás-aminok, amelyek aromás-amid-kötéseket tartalmaznak a találmány szerinti eljárással előállíthatók. A találmány tárgya továbbá olyan eljárás, amely a jelenleg alkalmazott kereskedelmi eljárásoknál gazdaságosabb és egyszerűbb, mivel pl. a szubsztituált aromás-aminok, mint pl. a 4-ADPA vagy a szubsztituált származékaik közvetlenül külön redukciós lépés alkalmazása nélkül előállíthatók.

A találmány tárgya eljárás szubsztituált-aromás-azovegyületek előállítására, amelyeket szubsztituált-aromás-aminok előállításában alkalmazhatunk. A találmány tárgya továbbá eljárás szubsztituált-aromás-aminok előállítására, amelyeket alkilezett-p-fenilén-diaminok vagy szubsztituált-származékaik előállításában használhatunk fel. A találmány tárgya továbbá eljárás 4-ADPA vagy szubsztituált-származékai előállítására, amelyeket alkilezett-p-fenilén-diaminok vagy szubsztituált-származékaik előállításában használhatunk fel. A találmány tárgya továbbá hatásos és gazdaságos eljárás 4-ADPA vagy szubsztituált-származékai előállítására, illetve alkilezett-p-fenilén-diaminok előállítására, amely eljárás kereskedelmi méretekben is alkalmazható. A találmány tárgya továbbá eljárás alkilezett-p-fenilén-diaminok vagy szubsztituált-származékaik előállítására, amelyeket antioxidánsként, illetve ózonmentesítő hatóanyagként alkalmazhatunk.

A találmány tárgya eljárás szubsztituált-aromás-azo vegyületek előállítására, melynek során nukleofil vegyületet, amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék, egy azocsoportot tartalmazó $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletű vegyülettel vagy ennek azoxi- vagy hidrazo-származékával alkalmas oldószerrendszer jelenlétében elegyítünk, majd a nukleofil vegyületet és az $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletű vegyületet vagy ennek azoxi- vagy hidrazo-származékát alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protikus anyag jelenlétében, kb. 10 °C - kb. 150 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk olyan reakcióelegyben, amelyben a proton-tartalmú anyag bázisra vonatkoztatott mennyisége kb. 0:1 - kb. 5:1 közötti, ahol az általános képletben R_1 jelentése aromás-csoport és R_2 jelentése alifás-csoport vagy aromás-csoport, továbbá X és Y jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, arilcsoport, alkilcsoport, alkoxycsoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport, illetve legalább egy aminocsoportot tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport. Amennyiben R_2 jelentése alifás csoport, X csoport az R_1 csoportban meta- vagy orto-helyzetben található. Amennyiben R_2 jelentése aromás csoport, X és Y legalább egyikének helyzete az R_1 és R_2 csoporton sorrendben meta- vagy orto-helyzetű. A halogénatomok lehetnek klóratom, brómatom és fluoratom. A szulfon-csoportok a leírásban szulfonsav-észter-csoportokat jelentenek. A szulfonált-csoportok nem limitáltan lehetnek alkil-szulfonát-csoportok, aralkil-szulfonát-csoportok, aril-szulfonát-csoportok és hasonló csoportok. A találmány szerinti eljárás megvalósítása során a szubsztituált aromás-azovegyületet továbbá nukleofil reagenssel reagáltatjuk,

amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid alkalmas oldószerrendszer és alkalmas bázis, valamint szabályozott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 70 °C - kb. 200 °C közötti hőmérsékleten, megfelelő reakcióelegyben, amelyben a protontartalmú anyag és a bázis molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti.

A találmány tárgya továbbá eljárás 4-amino-difenil-amin vagy szubsztituált származékai előállítására, azzal jellemezve, hogy anilint vagy szubsztituált-anilin-származékokat és azobenzolt vagy szubsztituált-azobenzol-származékokat vagy ezek azoxi- vagy hidrazo-származékait alkalmas oldószerrendszerben elegyítjük, majd az anilint vagy szubsztituált-anilin-származékokat és az azobenzolt vagy szubsztituált-azobenzol-származékokat alkalmas bázis és meghatározott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 10 °C - kb. 150 °C közötti reakció hőmérsékleten, adott reakcióelegyben reagáltatjuk, amelynek a proton-tartalmú anyag és a bázis molaránya 0:2 - kb. 5:1 közötti, majd ezt követően az elegyet tovább reagáltatjuk anilinnel vagy szubsztituált-anilin-származékkal megfelelő oldószerrendszerben megfelelő bázis és szabályozott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 70 °C - kb. 200 °C közötti reakcióhőmérsékleten, adott reakcióelegyben, amelyben a protontartalmú anyag és a bázis molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti.

A találmány tárgya továbbá eljárás szubsztituált-aromás-aminok előállítására, azzal jellemezve, hogy nukleofil vegyületet, amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid, elegyítünk szubsztituált-aromás-azovegyülettel alkalmas oldószerrendszerben, majd a nukleofil vegyületet és a szubsztituált-aromás-azo vegyületet vagy ennek azoxi- vagy hidrazo-származékait alkalmas bázis

vagy szabályozott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 70 °C - kb. 200 °C között hőmérsékleten reagáltatjuk, ahol a reakcióelegyben a protontartalmú anyag és a bázis molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti és ahol a szubsztituált-aromás-azovegyület lehet az (I) általános képletű vegyület, a (II) általános képletű vegyület vagy a (III) általános képletű vegyület vagy ezek keverékei, ahol az általános képletben R-NH-jelentése anilin, szubsztituált-anilin-származékok, alifás-aminok, szubsztituált-alifás-amin-származékok és amidok szubsztituált származéka, R₁ jelentése aromás-csoport, R₂ jelentése alifás-csoport vagy aromás-csoport és X és Y jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, arilcsoport, alkilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, -SO₃H-csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport és legalább egy aminocsoportot tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport, ahol a halogénatom lehet klóratom, brómatom vagy fluoratom, az R₂ csoport jelentése a (II) és a (III) általános képletű szubsztituált-aromás-azovegyületekben, valamely aromás csoport. Az (I) általános képletű, (II) általános képletű és (III) általános képletű szubsztituált-aromás-azovegyületek körébe beleértjük ezek azoxi- vagy hidrazo-származékait is.

A találmány tárgya továbbá eljárás alkilezett-p-feniléndiaminok vagy ezek szubsztituált-származékai előállítására, azzal jellemezve, hogy a találmány szerint előállított szubsztituált-aromás-aminokat redukzíven alkilezzük.

A találmány tárgya továbbá eljárás szubsztituált-aromás-aminok előállítására, melynek során amidot és valamely azocsoportot tartalmazó vegyület reakciójával előállított szubsztituált-aromás-amint reagáltatunk és szubsztituált-aromás-azove-

gyületet állítunk elő, majd a szubsztituált-aromás-azo vegyületet nukleofil vegyülettel, például ammóniával reagáltatjuk olyan reakciókörülmények között, amelyek a megfelelő szubsztituált-aromás-amint és amidot eredményeznek.

A találmány tárgya eljárás szubsztituált-aromás-azovegyületek előállítására, melynek során

(a) egy nukleofil vegyületet, amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid, egy azocsoportot tartalmazó $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletű vegyülettel vagy ennek azoxi- vagy hidrazo-származékával alkalmas oldószerrendszerben elegyítünk, és

(b) egy nukleofil vegyületet, amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid, egy $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletű azocsoportot tartalmazó vegyülettel vagy ennek azoxi- vagy hidrazo-származékával reagáltatunk alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 10 °C - kb. 150 °C közötti hőmérsékleten megfelelő reakcióelegyben, amelyben a protontartalmú anyag bázisra vonatkoztatott molaránya 0:2 - kb. 5:1 közötti és ahol az általános képletben R_1 jelentése aromás-csoport, R_2 jelentése alifás-csoport vagy aromás-csoport, továbbá X és Y jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, arilcsoport, alkilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport, illetve legalább egy aminocsoportot tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport, ahol R_2 jelentése alifás-csoport, X jelentése az R_1 csoportban orto- vagy meta-helyzetű és amennyiben R_2 jelentése aromás-csoport az R_1 és R_2 csoportban X illetve Y jelentése meta- vagy orto-helyzetű, továbbá ahol a halogénatom lehet

klóratom, brómatom és fluoratom.

A szubsztituált-aromás-aminok előállítására a találmány szerinti eljárás továbbá azzal jellemezhető, hogy

(c) a szubsztituált-aromás-azovegyületet nukleofil vegyülettel reagáltatjuk, amely utóbbi egymástól függetlenül lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid, alkalmas oldószerrendszerben valamely megfelelő bázis és meghatározott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 70 °C - kb. 200 °C közötti reakció hőmérsékleten, adott reakcióelegyben, amelyben a protontartalmú anyag és a bázis molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti. A leírásban az egymástól függetlenül elnevezés alatt a nukleofil vegyület esetében azt értjük, hogy az alkalmazott nukleofil vegyület azonos vagy eltérő lehet attól a nukleofil vegyülettől, amelyet a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciójában alkalmaztunk.

A találmány szerinti eljárás alkilezett-p-fenilén-diaminok vagy szubsztituált származékaik előállítására továbbá, azzal jellemezhető, hogy

(d) a szubsztituált-aromás-aminokat redukzíven alkilezzük.

A találmány szerinti szubsztituált-aromás-aminok előállítására szolgáló eljárás abban az esetben, amennyiben a nukleofil reagens valamely amid, továbbá azzal jellemezhető:

(c') hogy a szubsztituált-aromás-amint ammóniával reagáltatjuk olyan reakciókörülmények között amelyek a megfelelő szubsztituált-aromás-amint és amidot szolgáltatják.

A találmány tárgya továbbá eljárás 4-ADPA vagy szubsztituált-származékai előállítására, azzal jellemezve, hogy

(a) anilint vagy szubsztituált-anilin-származékokat és azobenzolt vagy szubsztituált-azobenzol-származékokat vagy azoxi-

vagy hidrazo-származékait alkalmas oldószerrendszer jelenlétében elegyítünk, és

(b) az anilint vagy szubsztituált-anilin-származékokat és az azobenzolt vagy szubsztituált-azobenzol-származékokat vagy ezek azoxi- vagy hidrazo-származékait alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 10 °C - kb. 150 °C közötti hőmérsékleten adott reakcióelegyben reagáltatjuk, amely reakcióelegyben a protontartalmú anyag és a bázis molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti, és

(c) a (b) reakciólépésben nyert terméket anilinnel vagy szubsztituált-anilin-származékokkal alkalmas oldószerrendszerben alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű proton-tartalmú anyag jelenlétében kb. 70 °C - kb. 200 °C közötti hőmérsékleten adott reakcióelegyben reagáltatjuk, amely reakcióelegyben a protontartalmú anyag és a bázis molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti.

A találmány szerinti eljárás alkilezett-p-fenilén-diaminok vagy szubsztituált-származékaik előállítására, továbbá azzal jellemezhető, hogy

(d) a 4-ADPA vegyületet vagy szubsztituált-származékait redukzíven alkilezzük.

A találmány tárgya továbbá eljárás szubsztituált-aromás-aminok előállítására, azzal jellemezve, hogy

(a) valamely nukleofil reagenst, amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid, valamely szubsztituált-aromás-azovegyülettel vagy ennek azoxi- vagy hidrazo-származékával alkalmas oldószerrendszerben elegyítünk, és

(b) a nukleofil vegyületet és a szubsztituált-aromás-azovegyületet vagy ennek azoxi- vagy hidrazo-származékát alkalmas bázis és meghatározott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlé-

tében kb. 70 °C - kb. 200 °C között hőmérsékleten reagáltatjuk, olyan reakcióelegyben, amelyben a protontartalmú anyag és a bázis molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti, ahol az alkalmazott szubsztituált-aromás-azovegyület lehet az (I) általános képletű anyag, a (II) általános képletű anyag vagy a (III) általános képletű anyag vagy ezek keveréke, ahol az általános képletben R-NH-jelentése anilin, szubsztituált-anilin-származékok, alifás-aminok, szubsztituált-alifás-amin-származékok és amidok közül választott szubsztituens, R₁ jelentése aromás-csoport, R₂ jelentése alifás-csoport vagy aromás-csoport, és X valamint Y jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, arilcsoport, alkilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, -SO₃H-csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxil-csoport, illetve legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport vagy alkil-aril-csoport, ahol a halogénatom lehet klóratom, brómatom vagy fluoratom és R₂ jelentése a (II) általános képletű, valamint a (III) általános képletű szubsztituált-aromás-azovegyületekben aromás-csoport.

A találmány szerinti eljárás alkilezett-p-fenilén-diaminok vagy ezek szubsztituált-származékai előállítására továbbá, azzal jellemezhető:

(c) hogy a szubsztituált-aromás-aminokat redukzíven alkilezzük.

A találmány szerinti eljárás szubsztituált-aromás-aminok előállítására, amennyiben a nukleofil reagens valamely amid továbbá, azzal jellemezhető, hogy:

(c') a szubsztituált-aromás-amint ammóniával reagáltatjuk olyan reakciókörülmények között, amely a megfelelő szubsztituált-aromás-amin és amid képződését biztosítja.

A találmány szerinti eljárás egyik megvalósítása során szubsztituált-aromás-azovegyületet állítunk elő úgy, hogy 4-nitro-difenil-amint valamely aromás-elsőrendű-aminnal vagy alifás-elsőrendű-aminnal reagáltatunk.

A szubsztituált-aromás-azovegyületek előállítására során a nukleofil vegyület, amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifán-amin-származék és amid a $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletű vegyületre vagy ennek azoxi- vagy hidrazo-származékára vonatkoztatott molaránya lehet az $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletű vegyület vagy azoxi- vagy hidrazo-származékai nagy feleslege vagy akár a nukleofil vegyület, amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid nagy feleslege, és igen széles határértékek között változhat. Előnyösen a reakciófelesleg nukleofil vegyület, amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid feleslegét alkalmazva hajtjuk végre. Előnyösebben a nukleofil reagens és $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletű vegyület vagy azoxi- vagy hidrazo-származékai molaránya legalább 1:1 érték.

A szubsztituált-aromás-aminok előállítási eljárása során, amelyben nukleofil vegyületet reagáltatunk szubsztituált-aromás-azovegyülettel, a nukleofil vegyület, amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid molaránya a szubsztituált-aromás-azovegyületre vonatkoztatva, nagy felesleges szubsztituált-aromás-azovegyület mennyiségtől, nagy felesleg nukleofil reagens, amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid mennyiségig változhat. Előnyösen a reakciót felesleg nukleofil reagens fent megadott mennyi-

ségének alkalmazásával hajtjuk végre. Előnyösebben a nukleofil reagens molaránya a szubsztituált-aromás-azovegyületre vonatkoztatva legalább 1:1 érték.

A leírásban a "szubsztituált-anilin-származék" elnevezés alatt olyan anilint értünk, amely az aromás gyűrűn egy vagy több elektronszívó vagy elektronküldő szubsztituenst tartalmaz. Alkalmazható szubsztituensek pl. nem limitáltan a halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, alkilcsoport, alkoxicsoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, karboxilcsoport, illetve legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport. A halogénatom lehet klóratom, brómatom vagy fluoratom. Előnyösen alkalmazható alkilcsoportok és alkoxicsoportok 1 - kb. 6 szénatomot tartalmaznak. Előnyösen alkalmazható arilcsoportok aril-alkil-csoportok és alkil-aril-csoportok kb. 6 - kb. 18 közötti szénatomot tartalmaznak. Alkalmazható szubsztituált-anilin-származékok nem limitálnak pl. a 2-metoxi-anilin, a 4-metoxi-anilin, a 4-klór-anilin, a p-toluidin, a 4-nitro-anilin, a 3-bróm-anilin, a 3-bróm-4-amino-toluol, a p-amino-benzoészav, a 2,4-diamino-toluol, a 2,5-diklór-anilin, az 1,4-fenilén-diamin, a 4,4'-metiléndianilin, az 1,3,5-triamino-benzol és ezek keverékei.

A reakcióelegyben az anilint vagy a szubsztituált-anilinszármazékokat közvetlenül adagolhatjuk vagy in situ képezhetjük úgy, hogy az anilint vagy a megfelelő anilinszármazékot képző vegyületet adagoljuk a reakcióelegybe, amely vegyület a reakció körülményei között a fenti termékeket szolgáltatja.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható amidok lehetnek pl. aromás-amidok, alifás-amidok, szubsztituált-aromás-amid-származékok és (IV) általános képletű diamidok, ahol az általános képletben R_4 és R_5 jelentése egymástól függetlenül

aromás-csoport, alifás-csoport vagy közvetlen kötés, A jelentése $\text{CF}_3\text{-C-CF}_3$ -csoport, -SO_2 -csoport, oxigénatom, kénatom vagy közvetlen kötés.

Az alkalmazható alifás-amidok és szubsztituált-alifás-amid-származékok a találmány szerinti eljárásban lehetnek az (V) általános képletű vegyületek, ahol az általános képletben n jelentése 0 vagy 1, R_3 jelentése alkilcsoport, aril-alkil-csoport, alkenil-csoport, aril-alkenil-csoport, cikloalkil-csoport vagy cikloalkenil-csoport, továbbá X jelentése hidrogénatom, nitro-csoport, aminocsoport, arilcsoport, alkoxicssoport, szulfonát-csoport, $\text{-SO}_3\text{H}$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport és legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport. Előnyösen alkilcsoportok és alkoxicssoportok 1 - kb. 6 szénatomot tartalmazó csoportok. Előnyös arilcsoportok aril-alkil-csoportok és alkil-aril-csoportok, kb. 6 - kb. 18 szénatom-számú csoportok.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható alifás-amidok és szubsztituált-alifás-amid-származékok nem limitáltan például az izobutiramid, a karbamid, az acetamid, a propilamid és ezek keverékei.

A leírásban a "szubsztituált-aromás-amid-származékok" elnevezés alatt az aromás gyűrűn egy vagy több elektronszívó vagy elektronszolgáltató szubsztituenst tartalmazó aromás-amidokat értünk. Alkalmazható szubsztituensek pl. nem limitáltan a halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, alkilcsoport, alkoxicssoport, szulfonát-csoport, $\text{-SO}_3\text{H}$ -csoport, hidroxilcsoport, formil-csoport, karboxilcsoport és legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport. A halogénatomok lehetnek klóratom, brómatom és

fluoratom. Előnyös alkilcsoportok és alkoxics csoportok az 1 - 6 szénatomot tartalmazó csoportok. Előnyös arilcsoport aril-alkil-csoportok és alkil-aril-csoportok a kb. 6 - kb. 18 szénatomot tartalmazó csoportok.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható aromás-amidok és szubsztituált-aromás-amidok nem limitáltak pl. 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 keverékei.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható diamidok nem limitáltak pl. a lipamid, az oxálsav-amid, a tereftálsav-diamid, a 4,4'-difenil-dikarboxamid és ezek keverékei.

A találmány szerinti eljárásban alkalmazható alifás-aminok és szubsztituált-alifás-aminok, a $X'-R_6-NH-R_7-Y'$ általános képletű vegyületek vagy a (VI) általános képletű vegyületek, ahol az általános képletekben R_6 jelentése alkilcsoport, alkenil-csoport, cikloalkil-csoport és cikloalkenil-csoport, R_7 jelentése közvetlen kötés, alkilcsoport, alkenil-csoport, cikloalkil-csoport és cikloalkenil-csoport, R_8 és R_9 jelentése egymástól függetlenül alkilcsoport és alkenilcsoport, Z jelentése közvetlen kötés, $-NH$ -csoport, $-N(R_{10})$ -általános képletű csoport, oxigénatom vagy kénatom, ahol R_{10} jelentése alkilcsoport és X' valamint Y' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, arilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport, valamint legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport. Halogénatom lehet klóratom, brómatom vagy fluoratom. Előnyös R_6 és R_7 alifás-csoportok az 1 - kb. 12 szénatomot tartalmazó csoportok. Előnyös arilcsoport-

tok, aril-alkil-csoportok és alkil-aril-csoportok a 6 - 18 szénatomot tartalmazó csoportok. Előnyös alkoxics csoportok az 1 - 6 szénatomot tartalmazó csoportok.

Alkalmazható alifás-aminok és szubsztituált-alifás-amin-származékok nem limitáltak pl. a ciklohexil-amin, a 2-butil-amin, az izopropil-amin, a 2-hexil-amin, a 2-heptil-amin, az 1,4-dimetil-pentil-amin, az 1-metil-heptil-amin, az 1-etil-3-etil-pentil-amin, az 1,3-dimetil-butil-amin, az oktil-amin, a piperidin, a piperazin, a hexametilén-diamin, a 2-amino-1-propanol, a 2-amino-1-butanol, a 6-amino-hexánsav és ezek keverékei.

A leírásban az "azocsoportot tartalmazó vegyületek" elnevezés alatt a $X-R_1-N=N-R_6-Y$ általános képletű vegyületeket vagy azoxi- vagy hidrazo-származékaikat értjük, ahol az általános képletben R_1 jelentése aromás-csoport, R_2 jelentése alifás-csoport vagy aromás-csoport és X valamint Y jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, arilcsoport, alkilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport és legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport. Amennyiben R_2 jelentése alifás-csoport, X jelentése az R_1 csoporton meta- vagy orto-helyzetű csoport. Amennyiben R_2 jelentése aromás-csoport, X és Y legalább egyikének jelentése az R_1 és R_2 csoportokon meta- vagy orto-helyzetben található csoport. A halogénatom lehet klóratom, brómatom vagy fluoratom. Előnyös R_1 és R_2 alifás-csoportok az 1 - 12 szénatomot tartalmazó csoportok és előnyös R_1 és R_2 aromás-csoportok a 6 - 18 szénatomot tartalmazó csoportok. Előnyös alkilcsoportok és alkoxics csoportok az 1 - 6 szénatomot tartalmazó csoportok. Előnyös arilcsoportok, aril-alkil-csoportok és alkil-aril-csoportok a 6 - 18 szén-

atomot tartalmazó csoportok. A találmány szerinti eljárásban alkalmazható azocsoportot tartalmazó vegyületnek nem limitáltan pl. az azobenzol, a szubsztituált-azobenzol-származékok, az azoxi-benzol, a 4-(fenil-azo)-difenil-amin, az 1,2-difenil-hidrazin és ezek keverékei.

Amennyiben az azocsoportot tartalmazó vegyület azobenzol, az azobenzolt anilin oxidatív kapcsolási reakciójával állíthatjuk elő megfelelő bázis jelenlétében; amennyiben az azobenzollal reagáló nukleofil vegyület anilin, a reakciót aerob körülmények között hajtjuk végre és az azobenzolt in situ állíthatjuk elő az anilin bázis jelenlétében végzett oxidatív kapcsolási reakciójával. Az anilin oxidatív kapcsolási reakcióját a szakirodalomban leírták, lásd Jeon, S. és Sawyer, D.T., "Hydroxide-Induced Syntheses of the Superoxide Ion from Dioxygen and Aniline, Hydroxilamin, or Hydrazine", *Inorg. Chem.*, Vol. 29, pp. 4612-15 (1990) közleményét, és az ott megadott szubsztituált-aromás-azovegyületek előállításának reakciókörülményei megfelelnek az anilin oxidatív kapcsolási reakciójának, amelyben azobenzol keletkezik.

A leírásban a "szubsztituált-azobenzol-származékok" elnevezés alatt olyan azobenzolt értünk, amely az egyik vagy mindkét aromás gyűrűn egy vagy több elektronszívó vagy elektronszállító szubsztituenszt tartalmazhat. Alkalmazható szubsztituensek nem limitáltan pl. a halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, alkilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, karboxilcsoport, továbbá legalább egy aminocsoport szubsztituenszt tartalmazó arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport. A halogénatom lehet klóratom, brómatom vagy fluoratom. Előnyös alkilcsoportok és alkoxics csoportok az 1 - 6 szénatomot tartalmazó csoportok. Előnyös aril-csoportok, aril-alkil-csoportok és alkil-aril-csoportok a

6 - 18 szénatomot tartalmazó csoportok. A találmány szerinti eljárásban alkalmazható szubsztituált-azobenzol-származékok pl. a 3,4'-diklór-azobenzol-szulfonsav, a p-(2,4-dihidroxifenil-azo)-benzolszulfonsav és ezek keverékei.

A reakcióban alkalmazható oldószerkeverégek nem limitáltak pl. a dimetilszulfoxid, a nukleofil vegyületek, mint pl. szubsztituált-anilin-származékok, anilin és amidok, amelyeknek olvadáspontja a reakció hőmérséklete alatti pl. olvadt benzamid, dimetil-formamid, N-metil-2-pirrolidon, piridin, etilén-glikol-dimetil-éter, az aminok, mint pl. a diizopropil-etil-amin, a szek-butil-amin és a 2-heptil-amin, valamint hasonló oldószerkeverékek és ezek keverékei. Mint alább részletesen leírjuk oldószerkeverékek is alkalmazhatók amennyiben egy vagy több alkalmas oldószer és egy másik oldószer, mint pl. meghatározott mennyiségű protikus oldószer, pl. metanolt vagy vizet elegyítünk.

A reakcióban alkalmazható bázisok pl. nem limitáltak szerves és szervetlen bázisok, mint pl. alkálifémek, pl. nátrium, alkálifém-hidridek, alkálifém-hidroxidok és alkálifém-alkoxidok, mint pl. nátrium-hidrid, lítium-hidroxid, nátrium-hidroxid, cézium-hidroxid, kálium-hidroxid, kálium-terc-butoxid és hasonló, valamint ezek keverékei. Más alkalmazható bázisok pl. nem limitáltak a fázistranszfer katalizátorok alkalmas bázikus forrással együtt, mint pl. tetraszubsztituált-ammónium-hidroxidok vagy tetraszubsztituált-ammónium-halogenidok, ahol a szubsztituensek egymástól függetlenül lehetnek alkilcsoport, arilcsoport vagy aril-alkil-csoport, ahol az alkilcsoport, arilcsoport és aril-alkil-csoport, előnyösen 1 - kb. 18 szénatomot tartalmaz és lehetnek pl. tetraalkil-ammónium-hidroxidok, pl. tetrametil-ammónium-hidroxid, tetraalkil-ammónium-halogenidok, pl. tetrabutil-ammónium-klorid, aril-trialkil-ammónium-hidroxidok, pl. fenil-

-trimetil-ammónium-hidroxid, (aril-alkil)-trialkil-ammónium-hidroxidok, pl. benzil-trimetil-ammónium-hidroxid, alkil-szubsztituált-diammónium-hidroxidok, pl. bisz-dibutil-etil-hexametiléndiammónium-hidroxid vagy más alkalmas bázissal képzett fázis-transzfer katalizátor kombináció, mint pl. alkalmas bázis aril-ammónium-sókkal, koronaéterekkel és hasonlók kombinációkban, amin-bázisok, mint pl. lítium-bisz-(trimetil-szilil)-amid, 2-amino-heptán és hasonló, továbbá alkil-magnézium-halogenidek és ezek keverékei. Előnyösen alkalmazható bázisok pl. az alkálifém-hidroxid, mint pl. a kálium-hidroxid, az alkálifém-alkoxidok, mint pl. a kálium-terc-butoxid, az alkálifém-hidroxidok vagy alkoxidok fázis transzfer katalizátorral kombinációban, mint pl. kálium-hidroxid koronaéterekkel kombinációban és tetraalkil-ammónium-hidroxidokkal, mint pl. tetrametil-ammónium-hidroxiddal vagy tetrabutil-ammónium-hidroxiddal kombinációban.

Előnyösen a bázisokat a nukleofil reagenshez adagoljuk és olyan elegyet képezünk, amelyet azután az azocsoportot tartalmazó vegyülettel vagy szubsztituált-aromás-azovegyülettel elegyítünk. Más eljárás szerint a bázist a nukleofil reagens és az azocsoportot tartalmazó vegyület vagy szubsztituált-aromás-azovegyület elegyítése után adagoljuk. A reakcióban elegyített vegyületek adagolása a felszín alatt vagy felszín felett történhet.

A találmány szerinti eljárásban a szubsztituált-aromás-azovegyületek előállításánál az alkalmazott bázis mennyiségét alkalmasan molarányban fejezzük ki, ahol megadjuk az alkalmas bázis molarányát az azocsoportot tartalmazó vegyületre vonatkoztatva. Általában a bázis molaránya az azocsoportot tartalmazó vegyületre vonatkoztatva kb. 1:1, kb. 10:1, előnyösen kb. 1:1 - kb. 4:1 és legelőnyösebben kb. 1:1 - kb. 2:1 közötti.

A találmány szerinti eljárásban a szubsztituált-aromás-aminok előállításánál az alkalmazott bázis mennyiségét, alkalmasan az alkalmazott bázis szubsztituált-aromás-azovegyületre vonatkoztatott molarányában adjuk meg. Általában a bázis szubsztituált-aromás-azovegyületre vonatkoztatott molaránya kb. 1:1 - kb. 10:1, előnyösen kb. 1:1 - kb. 4:1 és legelőnyösebben kb. 1:1 - kb. 2:1 közötti.

A nukleofil vegyület reakcióját az azocsoportot tartalmazó vegyülettel általában kb. 10 °C - kb. 150 °C közötti hőmérsékleten, mint pl. kb. 20 °C - kb. 120 °C közötti, előnyösen kb. 30 °C - 100 °C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre. Legelőnyösebben alkalmazható hőmérséklet értékek a találmány szerinti eljárásban a nukleofil reagens és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciójában a kb. 50 °C - kb. 90 °C közötti értékek.

A nukleofil vegyület szubsztituált-aromás-azovegyülettel végrehajtott reakcióját kb. 70 °C - kb. 200 °C közötti, mint pl. 70 °C - kb. 190 °C közötti, előnyösen 70 °C - 180 °C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre. Legelőnyösebben alkalmazható hőmérséklet a nukleofil vegyület és a szubsztituált-aromás-azovegyület reakciójában a kb. 130 °C - kb. 170 °C közötti érték.

A nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciójának reakcióelegyében a protikus anyag mennyiségének szabályozása igen jelentős. A találmány szerinti eljárásban alkalmazott protontartalmú anyag mennyiségét a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciójában általában molarányban fejezzük ki, amely molarány a reakcióelegyben a reakció kezdetén tartalmazott bázis mennyiségére vonatkoztatott. A protontartalmú anyag bázisra vonatkoztatott molaránya általában 0:1 - kb. 5:1 közötti, előnyösen 0:1 - kb. 3:1 közötti és legelőnyösebben 0:1 - kb. 1:1 közötti. A találmány szerinti eljárás

reakcióját ennél fogva vízmentes körülmények között hajthatjuk végre. A találmány szerinti eljárás a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület reakciójában a "szabályozott mennyiségű" protontartalmú anyag elnevezés alatt olyan mennyiséget értünk, amely az a maximális protontartalmú anyagmennyiség, amely a nukleofil vegyület azocsoportot tartalmazó vegyülettel történő reakcióját inhibiálja. A protikus anyag felső mennyiségi határértéke a találmány szerinti reakcióelegyben az oldószer-től függően változhat. A protontartalmú anyag mennyisége ezen túlmenően (a maximális alkalmazható mennyiség) változhat a különféle oldószer-rendszerben alkalmazott bázis típusától, a bázis mennyiségétől, a bázisban található kation típusától függően. A szakember felismeri a jelen találmány leírása alapján, hogy milyen adott felső mennyiséghatárig alkalmazható protontartalmú anyag egy adott oldószer, adott típusú bázis, illetve adott mennyiségű bázis, valamint bázisban található kation esetében. A protontartalmú anyag minimális mennyisége, amely ahhoz szükséges, hogy a kívánt termékek szelektív előállítását biztosítsa ugyancsak az oldószer típusának, a bázis típusának és mennyiségének a bázisban található kation típusának és hasonló tényezők függvénye, amelyet ugyancsak a szakember határozhat meg.

A találmány szerinti nukleofil vegyület és szubsztituált-aromás-azovegyület reakciójában a protontartalmú anyag mennyiségének szabályozása lényeges befolyású. A találmány szerinti eljárásban alkalmazott protontartalmú anyag mennyiségét molarányban adjuk meg, amely molarány a nukleofil vegyület és a szubsztituált-aromás-azovegyület reakciójának kezdetén a reakcióelegyben található bázis mennyiségére vonatkoztatott. Általában a protontartalmú anyag bázisra vonatkoztatott molaránya 0:1

- kb. 5:1 közötti, előnyösen 0:1 - kb. 1:1 közötti érték. A találmány szerinti eljárást ennél fogva vízmentes körülmények között is végrehajthatjuk. A leírásban a nukleofil vegyület és a szubsztituált-aromás-azovegyület reakciójában a "szabályozott mennyiségű" protontartalmú anyag elnevezés alatt olyan mennyiséget értünk, amely az a maximális mennyiség ami már inhibálja a nukleofil vegyület és a szubsztituált-aromás-azovegyület reakcióját. A reakcióelegyben jelenlevő protontartalmú anyag mennyiségének felső értékhatára az alkalmazott oldószertől függően változik. A maximális tolerált protontartalmú anyag mennyisége továbbá változik a különféle oldószer-rendszerekben alkalmazott bázis típusától, az alkalmazott bázis mennyiségétől és a bázisban található kation minőségétől függően. A szakember a jelen leírás és ismeretei alapján könnyen meghatározhatja a protontartalmú anyag adott oldószerben, adott típusú bázis és adott mennyiségű bázis, valamint adott fajtájú bázisban található kation és hasonló tényezők esetében az alkalmazható specifikus felső mennyiségi értékhatárt. A reakcióban a protontartalmú anyag minimális mennyisége, amely biztosítja a kívánt termékek szelektív előállítását, ugyancsak függ az oldószerek típusától, a bázis típusától és mennyiségétől, illetve a bázisban található kation minőségétől és hasonló tényezőktől és ezt a szakember könnyen meghatározhatja.

Mivel a reakcióelegyben található protontartalmú anyag mennyisége jelentős befolyású, lehetőség van arra, hogy a protontartalmú anyag mennyiségét a lehető legnagyobb mértékben csökkentsük, majd a reakcióelegybe visszavezessük a kívánt mennyiséget. A reakcióelegyben újra bevezethető protikus anyagok a szakember előtt ismertek és általában pl. lehetnek nem limitáltan víz, metanol, izoamil-alkohol, terc-butanol és hasonló anyagok,

valamint ezek keverékei. A protontartalmú anyag mennyiségének mérési eljárása, illetve a protontartalmú anyag mennyiségének lehető legnagyobb mértékben történő csökkentési eljárása a szakirodalomban jól ismert. Például bizonyos reagensekben jelenlevő víz mennyiségét Karl-Fischer berendezéssel mérhetjük és a víz mennyiségét desztilláció és/vagy vákuumban történő szárítás segítségével csökkenthetjük, amely szárítást P_2O_5 vagy más szárító anyag jelenlétében végzünk, továbbá ez a mennyiség csökkenthető azeotrop desztilláció segítségével, pl. xilol és hasonló segédanyagok vagy ezek kombinációi alkalmazásával.

A találmány szerinti eljárás egyik megvalósítása során a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület vagy szubsztituált-aromás-azovegyület reakcióelegyében a proton tartalmú anyag mennyiségét úgy szabályozzuk, hogy a nukleofil vegyület azocsoportot tartalmazó vegyülettel történő vagy szubsztituált-aromás-azovegyülettel történő reakciójának elegyébe szárítószer adagolunk. Például amennyiben a protontartalmú anyag, a víz, a szárítószer, a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület vagy szubsztituált-aromás-azovegyület reakciója során jelenlevő vizet eltávolítja és így az azocsoportot tartalmazó vegyület vagy szubsztituált-aromás-azovegyület nagyobb konverzióját eredményezi és nagyobb hozammal keletkezik a szubsztituált-aromás-azovegyület vagy a szubsztituált-aromás-amin. Az alkalmazható szárítószer a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület vagy szubsztituált-aromás-azovegyület reakcióelegyében lehet valamely vegyület, amely az alkalmas bázison kívül található az elegyben. Alkalmazható szárítószer pl. nem limitáltan a vízmentes nátrium-szulfát, a molekulasziták, mint pl. a 4A, 5A és a 13X molekulaszita, amelyek az Union Carbide Corporation termékei, a kalcium-klorid, a tet-

rametil-ammónium-hidroxid-dihidrát, a vízmentes bázisok, mint pl. KOH és NaOH, illetve az aktivált alumínium-oxid.

A találmány szerinti eljárás más megvalósítása során a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület vagy szubsztituált-aromás-azovegyület reakciója során a proton tartalmú anyag mennyiségét úgy szabályozzuk, hogy a protontartalmú anyagot a reakció keverékből desztilláció segítségével folyamatosan eltávolítjuk. Amennyiben az alkalmazott protontartalmú anyag valamely más reakcióelegyben található vegyülettel azeotrop elegyet képez a protontartalmú anyag a reakcióelegyből folyamatosan eltávolítható az azeotrop elegy alkalmazásával, azeotrop desztilláció segítségével. A protontartalmú anyag folytonos eltávolítása lehetővé teszi, hogy a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyület vagy szubsztituált-aromás-azovegyület reakcióelegyében kisebb mennyiségű bázist alkalmazzunk és ugyanakkor az azocsoportot tartalmazó vegyület vagy szubsztituált-aromás-azovegyület igen magas konverzióját érjük el, továbbá a keletkezett szubsztituált-aromás-azovegyületet vagy szubsztituált-aromás-amint magas termeléssel nyerjük.

Általában a találmány szerinti reakciót aerob vagy anaerob körülmények között végezhetjük. Amennyiben a nukleofil vegyület valamely másodrendű-alifás-amin a reakciót aerob körülmények között hajthatjuk végre. Ez azt jelenti, hogy az anaerob körülmények között alkalmazható alifás-aminok vagy szubsztituált-alifás-amin származékok a $X'-R_6-NH_2$ általános képletű vegyületek. Az aerob körülmények között végzett reakciót általában a fentiek szerint végezzük olyan reakcióelegyben, amely oxigénnel, általában a levegővel érintkezik. Amennyiben aerob körülmények között végezzük a reakciót a reakció nyomás értéke változhat. Az optimális nyomásértékeket, illetve a nyomás és hőmérséklet optimális

kombinációját a szakember könnyen meghatározhatja. Például a reakciót kb. 0 psig (0 kg/cm²) (0 Pa) - kb. 250 psig (17,6 kg/cm²) (1733,2 kPa), mint pl. kb. 14 psig (1 kg/cm²) (98,48 kPa) - kb. 150 psig (10,5 kg/cm²) (1034 kPa) nyomás mellett végezhetjük. Amennyiben a reakciót anaerob körülmények között hatjuk végre, ezt végezhetjük atmoszférikus nyomáson vagy redukált, vagy megnövelt nyomáson úgy, hogy a reakciót inert gáz, mint pl. nitrogén vagy argon jelenlétében hajtjuk végre. A reakciókörülmények optimális kombinációját, amelyek a hőmérséklet, a bázis és az oldószer minősége és hasonló tényezők a szakember a jelen találmány szerinti leírás alapján könnyen meghatározhatja.

A szubsztituált-aromás-aminok, mint pl. a 4-ADPA redukatív alkilezési reakciójában antioxidáns vagy ózonkötő anyagokat állíthatunk elő és a reakciót számos jól ismert megvalósítás szerint hajthatjuk végre. Lásd pl. a 4,900,868 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi bejelentést. Előnyösen szubsztituált-aromás-aminokat és alkalmas ketont vagy aldehidet reagáltatunk hidrogén és aktív szénre felvitt platina katalizátor jelenlétében. Alkalmazható ketonok nem limitáltak pl. a metil-izobutil-keton (MIBK), az aceton, a metil-izoamil-keton és a 2-oktanon.

Szubsztituált-aromás-aminokat állíthatunk elő valamely amin, mint pl. nukleofil vegyület és azocsoportot tartalmazó vegyület reakciójával és így szubsztituált-aromás-azovegyület előállításával, majd a fenti szubsztituált-aromás-azovegyület és nukleofil vegyület reakciójával aminolízisnek vethetjük alá és ezt a reakciót úgy végezhetjük, hogy a szubsztituált-aromás-amint ammóniával reagáltatjuk és a megfelelő szubsztituált-aromás-amint és egy amidot állítunk elő, amely amidot recirkuláltathatunk. Lásd pl. Jencks, W.P., J. Am. Chem. Soc., Vol. 92, 3201-3202 (1970) közleményét. Előnyösen a szubsztituált-aromás-amint, amely

aromás-amid-kötést tartalmaz ammóniával reagáltatjuk oldószer, mint pl. metanol jelenlétében.

A fenti reaktánsok megfelelő ekvivalensei, illetve reagensek ekvivalensei is alkalmazható és ezek azok a reaktánsok és reagensek, amelyek egyébként megfelelnek a fenti vegyületeknek csak bennük kisebb módosítások, mint pl. nitrocsoport, stb. található. Ezen túlmenően amennyiben a szubsztituens lehet pl. vagy célszerűen hidrogénatom, a hidrogénatomtól eltérő szubsztituensek helyzete és kémiai jellemzői nem kritikus befolyásúak, azonban olyan legyen, amely az eljárás aktivitását, illetve folyamatát ellentétes módon ne befolyásolja.

A fent leírt kémiai reakciókat általánosan ismertettük és a találmány szerinti eljárás legszélesebb értelmezését adtuk meg. Esetenként előfordulhat, hogy a reakció körülményei a fentiek szerint minden egyes reaktánsra és reagensre a találmány tárgykörében nem alkalmazható. Pl. az alkalmazható bázis nem oldható adott oldószerben, mivel ez más oldószerekkel alkalmazandó. Az olyan reaktánsokat és reagenseket, amelyekkel ez a probléma előfordul a szakember könnyen felismeri. Valamennyi fenti esetben a reakciót szokásosan alkalmazott módosításokkal, a szakember által ismert módon végrehajthatjuk, pl. a hőmérséklet, nyomás és egyéb paraméterek megfelelő beállításával vagy más alkalmas reagensek, mint pl. más oldószerek és más bázisok alkalmazásával vagy a reakció körülményeinek megváltoztatásával és hasonló módosításokkal végezzük. Más esetben a leírt reakciókat, illetve szokásos reakciókat alkalmazhatjuk a találmány szerinti eljárásban. A találmány szerinti eljárásban alkalmazott módszerek, illetve kiindulási anyagok ismertek vagy a szakember számára könnyen rendelkezésre állnak.

Példák

Anyagok és eljárások:

Az anilint, az anilin-származékokat és az azobenzolt Aldrich Chemical cégtől szereztük be, amely kereskedelmi terméket további tisztítás nélkül alkalmaztuk. Az oldószereket az Aldrich Chemical cégtől szereztük be és ezek vízmentes minőségűek. A tetrametil-ammónium-hidroxidot pentahidrát formában szereztük be.

HPLC (nagynyomású folyadékkromatográfiás) analízis:

A reakcióelegy analízisére reverz fázisú HPLC (nagynyomású folyadékkromatográfia) analízist alkalmaztunk. 5 μ m Beckman/Altex Ultrasphere-ODS (4,6x150 mm) oszlopot alkalmazunk, két alkotós gradiens szivattyú rendszerrel. Az abszorpciót UV segítségével mértük 254 nm értéknél.

Valamennyi reakció követésére Waters 600 típusú HPLC (nagynyomású folyadékkromatográfia) készüléket alkalmaztunk, amely Vydac 201HS54 (4,6x250 mm) oszloppal és UV detektorral ellátott, amely 254 nm értéknél működik. Valamennyi analízisben külső standardot alkalmazunk. Standardként autentikus mintákat használunk, amelyeket szakirodalomban leírt eljárásokkal állítunk elő.

Gradiens elució

Idő (perc)	A oldószer % (víz)	B oldószer % (40% ACN-ben képzett metanol oldat)
0	75	25
35	20	80
40	0	100
45	0	100
46	75	25
55	75	25

1. példa

A példában bemutatjuk a 4-ADPA előállítási eljárását anilin és azobenzol reakciójával fázistranszfer katalizátor jelenlétében.

A) 1,8 g azobenzol, 2,6 g 18-korona-6-éter, 1 g KOH és 5 g anilin elegyét nitrogén atmoszférában 70 °C hőmérsékleten 72 órán át keverjük. HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-ADPA termelése az azobenzolra számítva 58%.

B) 1,8 g azobenzol, 1,5 g kálium-metoxid, 2,6 g 18-korona-6-éter és 5 g anilin elegyét nitrogén atmoszférában 3 órán át 100 °C hőmérsékleten keverjük. Az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-ADPA hozama az azobenzolra számítva 32%.

C) 1,8 g azobenzol, 2,6 g 18-korona-6-éter, 2,24 g kálium-terc-butoxid és 5 g anilin elegyét két órán át nitrogén atmoszférában 80 °C hőmérsékleten keverjük. Nagy nyomású folyadékkromatográfiás analízis (HPLC) céljára mintát veszünk. A 4-ADPA termelése az azobenzolra vonatkoztatva 100%.

2. példa

A példában bemutatjuk a 4-ADPA előállítási eljárását anilin és azobenzol bázis jelenlétében végzett reakciójával.

A) 1,8 g azobenzol, 1 g KOH és 5 g anilin elegyét nitrogén atmoszférában 12 órán át 120 °C hőmérsékleten keverjük. Az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-ADPA termelése az azobenzolra számítva 19%.

B) 1,8 g azobenzol, 2 g KOH és 5 g anilin elegyét nitrogén atmoszférában 12 órán át 150 °C hőmérsékleten keverjük. Az elegy-

ből HPLC (nagynyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-ADPA termelése az azobenzolra számítva 38%.

C) 1,8 g azobenzol, 0,5 g NaH és 5 g anilin elegyét nitrogén atmoszférában 12 órán át 80 °C hőmérsékleten keverjük. Az elegyből HPLC (nagynyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-ADPA termelése az azobenzolra számítva 97%.

3. példa

A példában bemutatjuk a protontartalmú anyag hatását a 4-(fenil-azo)-difenil-amin előállítására, amelyet bázis és fázis-transzfer katalizátor jelenlétében anilin és azobenzol reakciójával végzünk.

1,25 g anilin, 0,45 g azobenzol, 0,55 g kálium-terc-butoxid és 0,65 g 18-korona-6-éter elegyét nitrogén atmoszférában keverjük. Különféle mennyiségű vizet adunk az reakcióelegyhez, majd az elegyet 80 °C hőmérsékleten 2 órán át keverjük. Ezután nagynyomású folyadékkromatográfiás analízis (HPLC) céljára az elegyből mintát veszünk.

1. táblázat

Víz: terc-butoxid molarány	4-(fenil-azo)-difenil-amin termelés %
10	0
3	1
1	7
0,5	50

4. példa

A példában bemutatjuk a 4-ADPA előállítási eljárását anilin, azobenzol, bázis és fázistranszfer katalizátor reakciójával, különféle oldószerek alkalmazásával.

A) 1,8 g azobenzol, 2,24 g kálium-hidroxid, 2,6 g 18-korona-6-éter és 0,9 g anilin 5 g dimetil-szulfoxidban készült oldatát nitrogén atmoszférában 72 órán át 120 °C hőmérsékleten keverjük. Az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-ADPA termelés az azobenzolra számítva 10%.

B) 1,8 g azobenzol, 2,2 g kálium-terc-butoxid, 2,6 g 18-korona-6-éter és 0,9 g anilin 5 g etilén-glikolban készült oldatát nitrogén atmoszférában 12 órán át 140 °C hőmérsékleten keverjük. Az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-ADPA termelése nagy nyomású folyadékkromatográfiás analízis szerint az azobenzolra számítottan 30%.

C) 1,8 g azobenzol, 2,2 g kálium-terc-butoxid, 2,6 g 18-korona-6-éter és 0,9 g anilin 3 g N-metil-2-pirrolidonban készült oldatát nitrogén atmoszférában 12 órán át 140 °C hőmérsékleten keverjük. Az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-ADPA az azobenzolra számítva 5%.

5. példa

A példában bemutatjuk a szubsztituált-anilin-származékok és azobenzol reakcióját és a megfelelő szubsztituált-4-ADPA származékok előállítási eljárást.

A) 1,8 g azobenzol, 2,2 g kálium-terc-butoxid és 5,35 g p-toluidin oldatát nitrogén atmoszférában 12 órán át 150 °C hőmérsékleten keverjük. Az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkro-

matográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-ADPA származék termelése az azobenzolra számítva 71%.

B) 1,8 g azobenzol, 2,2 g kálium-terc-butoxid és 5 g p-anizidin oldatát nitrogén atmoszférában 12 órán át 140 °C hőmérsékleten keverjük. Ezután az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-ADPA származék termelése az azobenzolra számítva 35%.

C) 1,8 g azobenzol, 2,2 g kálium-terc-butoxid, 2,2 g 18-korona-6-éter és 5 g p-klór-anilin oldatát nitrogén atmoszférában 4 órán át 135 °C hőmérsékleten keverjük. Az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-ADPA származék termelése az azobenzolra számítva számítva 49%.

6. példa

A példában bemutatjuk a 4-ADPA előállítási eljárását azoxibenzol, anilin, bázis és fázistranszfer katalizátor reakciójával.

12 g azoxibenzol, 1 g kálium-hidroxid, 2,6 g 18-korona-6-éter és 5 g anilin oldatát nitrogén atmoszférában 4 órán át 150 °C hőmérsékleten keverjük. Az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-ADPA származék termelése az azoxibenzolra számítva számítva 91%.

7. példa

A példában bemutatjuk a víz hatását a 4-ADPA előállítási eljárás hozamára, amely előállítást 4-(fenil-azo)-difenil-amin és valamely nukleofil reakciójával végzünk.

0,3 g 4-(fenil-azo)-difenil-amin, 0,5 g anilin, 0,25 g kálium-terc-butoxid, 0,3 g 18-korona-6-éter és különféle mennyi-

ségű víz elegyét 4 órán át nitrogén atmoszférában melegítjük. Az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. Az eredményeket a 2. táblázatban adjuk meg.

2. táblázat

Víz: terc-butoxid molarány	4-ADPA termelés %
10	0
5	6
3	2
1	100
0,5	100
vízmentes	36

8. példa

A példában bemutatjuk a 4-ADPA előállítási eljárását 2-heptil-amin, 4-(fenil-azo)-difenil-amin, bázis és fázistranszfer katalizátor reakciójával.

1,35 g 4-(fenil-azo)-difenil-amin, 3 g 2-amino-heptán, 112 g kálium-terc-butoxid és 1,3 g 18-korona-6-éter oldatát 3 órán át nitrogén atmoszférában melegítjük. Az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-ADPA származék termelése 4-(fenil-azo)-difenil-aminra számítva számítva 23%.

9. példa

A példában bemutatjuk a 4-ADPA előállítási eljárását 4-(fenil-azo)-difenil-amin és 2-amino-heptán reakciójával.

1,32 g 4-(fenil-azo)-difenil-amin és 3,1 g 2-amino-heptán oldatát nitrogén atmoszférában 3 órán át melegítjük. Az elegyből

HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-ADPA termelés a 4-(fenil-azo)-difenil-aminra számítva számítva 30%.

10. példa

A példában bemutatjuk a 4-ADPA előállítási eljárást 4-(fenil-azo)-difenil-amin és valamely szubsztituált-aromás-amin reakciójával.

2,73 g 4-(fenil-azo)-difenil-amin, 5 g 1,4-fenilén-diamin, 2,24 g kálium-terc-butoxid és 2,6 g 18-korona-6-éter oldatát 30 percen át nitrogén atmoszférában melegítjük. Az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-ADPA termelése a 4-(fenil-azo)-difenil-aminra számítva 59%.

11. példa

A példában bemutatjuk a 4-ADPA-származék 4,4'-diamino-difenil-amin előállítási eljárást, amelyet valamely szubsztituált-aromás-amin, az 1,4-difenilén-diamin és azobenzol reakciójával végzünk.

1,8 g azobenzol, 5 g 1,4-fenilén-diamin, 2,24 g kálium-terc-butoxid és 2,6 g 18-korona-6-éter oldatát 30 percen át nitrogén atmoszférában melegítjük. Az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4,4'-diamino-difenil-amin termelése az azobenzolra számítva 30%.

12. példa

A példában bemutatjuk valamely szubsztituált-aromás-azovegyület előállítási eljárását azobenzol és valamely szubsztituált-aromás-amin reakciójával.

1,8 g azobenzol, 2,2 g kálium-terc-butoxid, 2,6 g 18-korona-6-éter és 5 g szubsztituált-anilin oldatát 1 órán át 80 °C hőmérsékleten keverjük. Az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A kapott szubsztituált-azovegyületek termelése azobenzolra számítva az alábbi.

3. táblázat

Szubsztituált-aromás-amin	Szubsztituált-azovegyület termelési %
p-klór-anilin	19%
p-metil-anilin	18%
p-metoxi-anilin	28%

13. példa

A példában bemutatjuk valamely szubsztituált-azovegyület előállítási eljárását azobenzol és anilin reakciójával.

1,8 g azobenzol, 1 g kálium-hidroxid, 2,6 g 18-korona-6-éter és 5 g anilin oldatát 2 órán át 80 °C hőmérsékleten keverjük. Az oldatból HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-(fenil-azo)-difenil-amin termelése azobenzolra számítva 14%.

14. példa

A példában bemutatjuk valamely szubsztituált-aromás-amin előállítási eljárását, valamely aromás-amid és azobenzol reakciójával.

1,8 g azobenzol, 2,6 g 18-korona-6-éter, 2,6 g kálium-terc-butoxid elegyét 5 g olvadt benzamidban oldjuk. A reakcióelegyet

12 órán át nitrogén atmoszférában 135 °C hőmérsékleten keverjük. Ezután az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A 4-amino-benzanilid termelés az azobenzolra számítva 17%.

15. példa

A példában bemutatjuk a 4-ADPA előállítási eljárást 1,2-difenil-hidrazin és valamely aromás-amin nukleofil reagens reakciójával.

1,8 g 1,2-difenil-hidrazin, 2,2 g kálium-terc-butoxid, 2,6 g 18-korona-6-éter és 5 g anilin elegyét 12 órán át 135 °C hőmérsékleten keverjük. Az elegyből mintát veszünk HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára. A 4-ADPA termelés az 1,2-difenil-hidrazinra számítva 9%.

16. példa

A példában bemutatjuk a 4-(fenil-azo)-difenil-amin és szubsztituált származékai előállítási eljárását anilin vagy szubsztituált-anilin-származékok és azobenzol reakciójával.

(a) 10 mmol azobenzol, 20 mmol kálium-terc-butoxid és 10 mmol 18-korona-6-éter elegyét 10 g anilinben nitrogén atmoszférában 30 percen át 80 °C hőmérsékleten keverjük. Ezután mért mintát veszünk HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára. Azt találjuk, hogy a minta 40% 4-(fenil-azo)-difenil-amint, 50% azobenzolt és 10% hidrazobenzolt tartalmaz.

(b) 10 mmol azobenzol, 20 mmol kálium-terc-butoxid és 10 mmol 18-korona-6-éter 5 g p-anizidinben készült elegyét nitrogén atmoszférában 12 órán át 60 °C hőmérsékleten keverjük. Ezután az elegyhez 10 ml 90%-os metanolt adagolunk és az oldatot homogeni-

záljuk. Az elegyből mért mintát veszünk HPLC (nagy nyomású folyadék-kromatográfia) analízis céljából és azt találjuk, hogy a minta 80% 4-(4-metoxi-fenil-azo)-difenil-amint, valamint 19% azobenzolt tartalmaz.

(c) 10 mmol azobenzol, 20 mmol kálium-terc-butoxid és 10 mmol 18-korona-6-éter 5 g p-klór-anilinben készült elegyét 70 °C hőmérsékleten nitrogén atmoszférában 12 órán át keverjük. Ezután az elegyhez 10 ml 90%-os metanolt adagolunk és így az oldatot homogenizáljuk. Mért mennyiségű mintát veszünk HPLC (nagy nyomású folyadék-kromatográfia) analízis céljából és azt találjuk, hogy a minta 31% 4-(4-klór-fenil-azo)-difenil-amint, 38% hidrazobenzolt és 30% azobenzolt tartalmaz.

(d) 10 mmol azobenzol, 20 mmol kálium-terc-butoxid és 10 mmol 18-korona-6-éter 5 g p-toluidinben készült elegyét 12 órán át nitrogén atmoszférában 80 °C hőmérsékleten keverjük. Ezután az elegyhez 10 ml 90%-os metanolt adagolunk és így az oldatot homogenizáljuk. Mért mennyiségű mintát veszünk HPLC (nagy nyomású folyadék-kromatográfia) analízis céljára és azt találjuk, hogy a minta 60% 4-(toluol-fenil-azo)-difenil-amint és 40% azobenzolt tartalmaz.

(e) 10 mmol azobenzol, 5 g p-nitro-anilin, 20 mmol kálium-terc-butoxid és 10 mmol 18-korona-6-éter 4 ml dimetil-szulfidban készült elegyét 72 órán át nitrogén atmoszférában 100 °C hőmérsékleten keverjük. Ezután az elegyhez 10 ml 90%-os metanolt adunk és az oldatot homogenizáljuk. Mért mintát veszünk HPLC (nagy nyomású folyadék-kromatográfia) analízis céljából és azt találjuk, hogy a minta 23% 4-(nitro-fenil-azo)-difenil-amint és 74% azobenzolt tartalmaz.

(f) 10 mmol azobenzol, 2 g 1,4-fenilén-diamin, 20 mmol kálium-terc-butoxid és 10 mmol 18-korona-6-éter 4 ml dimetil-szul-

foxidban készült elegyét 72 órán át nitrogén atmoszférában 100 °C hőmérsékleten keverjük. Ezután az elegyhez 10 ml 90%-os metanolt adagolunk és az oldatot homogenizáljuk. Mért mennyiségű mintát veszünk HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára és azt találjuk, hogy a minta 90% 4-(amino-fenil-azo)-difenil-amint tartalmaz.

17. példa

A példában bemutatjuk a 4-(fenil-azo)-difenil-amin előállítását anilin és azobenzol reakciójával.

75 ml 25%-os vizes tetrametil-ammónium-hidroxid-oldatot 60 °C/20 Hgmm (2666 Pa) körülmények között szárazra pároljuk. Ezután 18,5 g azobenzolt és 75 ml anilint adunk a maradékhoz. Az oldatot 60 °C hőmérsékleten/20 Hgmm (2666 Pa) nyomáson 4 órán át keverjük, így kb. 30 ml anilint ledesztillálunk, majd az elegyhez 50 ml vizet adagolunk. Az anilines oldatot ezután analizáljuk és azt találjuk, hogy az oldat 99% 4-(fenil-azo)-difenil-amint és 6% 4-metil-anilint tartalmaz az azobenzolra számítva (az analízis nagy nyomású folyadékkromatográfia segítségével végezzük).

18. példa

A példában bemutatjuk a 4-(fenil-azo)-difenil-amin előállítási eljárását aerob körülmények között.

25%-os vizes tetrametil-ammónium-hidroxid (8 ml) oldatot vákuumban 75 °C hőmérsékleten bepárlunk, amíg szilárd anyagot kapunk. Ezután az anyaghoz 1,8 g azobenzolt és 10 ml anilint adagolunk, majd az oldatot azonos körülmények között 4 órán át keverjük. Ezt követően levegő jelenlétében folytatjuk a keverést 12

órán át. A reakcióelegy analízise szerint (HPLC) 90% termeléssel a 4-(fenil-azo)-difenil-amint nyerjük.

19. példa

A példában bemutatjuk a 4-(fenil-azo)-difenil-amin átalakítási eljárását 4-amino-difenil-aminná azoamil-alkohol proton-tartalmú anyag alkalmazásával.

2,73 g 4-(fenil-azo)-difenil-amin, 0,08 g izoamil-alkohol, 0,22 g kálium-terc-butoxid és 1,3 g 18-korona-6-éter oldatát 12 órán át nitrogén atmoszférában 100-120 °C hőmérsékleten keverjük. A 4-ADPA termelése 80%.

20. példa

A példában bemutatjuk a 4-ADPA előállítási eljárását anilin és valamely in situ bázisképző azobenzol aerob reakciójával.

0,9 g anilin és 2,2 g kálium-terc-butoxid elegyét 5 g terc-butanolban levegőn 12 órán át 80 °C hőmérsékleten keverjük. Ezután az elegyből HPLC (nagy nyomású folyadékkromatográfia) analízis céljára mintát veszünk. A mintában az anilin mennyiségére számítva 30% termeléssel, 4-ADPA és 70% termeléssel azobenzol található.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás szubsztituált-aromás-azovegyületek előállítására, a z z a l j e l l e m e z v e, hogy

(a) egy nukleofil vegyületet, amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid, egy azocsoportot tartalmazó $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletű vegyülettel vagy ennek azoxi- vagy hidrazo-származékával alkalmas oldószerrendszerben elegyítünk, és

(b) egy nukleofil vegyületet, amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid, egy $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletű azocsoportot tartalmazó vegyülettel vagy ennek azoxi- vagy hidrazo-származékával reagáltatunk alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 10 °C - kb. 150 °C közötti hőmérsékleten megfelelő reakcióelegyben, amelyben a protontartalmú anyag bázisra vonatkoztatott molaránya 0:2 - kb. 5:1 közötti és ahol az általános képletben R_1 jelentése aromás-csoport, R_2 jelentése alifás-csoport vagy aromás-csoport, továbbá X és Y jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, arilcsoport, alkilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport, illetve legalább egy aminocsoportot tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport, ahol R_2 jelentése alifás-csoport, X jelentése az R_1 csoportban orto- vagy meta-helyzetű és amennyiben R_2 jelentése aromás-csoport az R_1 és R_2 csoportban X illetve Y jelentése meta- vagy orto-helyzetű, továbbá ahol a halogénatom lehet klóratom, brómatom és fluoratom.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy

az eljárásban olyan szubsztituált-anilin-származékokat alkalmazunk, amelyben a szubsztituens halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, alkilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, karboxilcsoport, illetve legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport, ahol a halogénatom lehet klór-atom, brómatom vagy fluoratom.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szubsztituált-anil-származékként 2-metoxi-anilint, 4-metoxi-anilint, 4-klór-anilint, p-toluidint, 4-nitro-anilint, 3-bróm-anilint, 3-bróm-4-amino-toluolt, p-amino-benzoésavat, 2,4-diamino-toluolt, 2,5-diklór-anilint, 1,4-fenilén-diamint, 4,4'-metiléndianilint és 1,3,5-triamino-benzolt alkalmazunk.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy amidként aromás-amidot, alifás-amidot, szubsztituált-aromás-amid-származékokat, szubsztituált-alifás-amid-származékokat és (IV) általános képletű diamidokat alkalmazunk, ahol az általános képletben R_4 és R_5 jelentése egymástól függetlenül aromás-csoport, alifás-csoport vagy közvetlen kötés, A jelentése CF_3-C-CF_3 -csoport, $-SO_2$ -csoport, oxigénatom, kénatom vagy közvetlen kötés.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy alifás-amidként és szubsztituált-alifás-amid származékként az (V) általános képletű vegyületet alkalmazzuk, ahol az általános képletben n jelentése 0 vagy 1, R_3 jelentése alkilcsoport, aril-alkil-csoport, alkenil-csoport, aril-alkenil-csoport, cikloalkil-csoport és cikloalkenil-csoport, X jelentése hidrogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, arilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport, illetve legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy al-

kil-aril-csoport.

6. Az 5. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy alifás-amidként és szubsztituált-alifás-amid származékként izobutil-amidot, karbamidot, acetamidot és propil-amidot alkalmazunk.

7. A 4. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szubsztituált-aromás-amid származékként olyan vegyületet alkalmazunk, amelyben a szubsztituens lehet halogénatom, nitrocsoporthoz, aminocsoport, alkilcsoport, alkoxicsoporthoz, szulfonát-csoport, -SO₃H-csoport, hidroxilcsoport, karboxilcsoport, illetve legalább egy aminocsoport szubsztituens-t tartalmazó alkilcsoport, aril-csoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport, ahol a halogénatom lehet, klóratom, brómatom és fluoratom.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy aromás-amidként és szubsztituált-aromás-amid származékként benzamidot, 4-metil-benzamidot, 4-metoxi-benzamidot, 4-klór-benzamidot, 2-metil-benzamidot, 4-nitro-benzamidot és 4-amino-benzamidot alkalmazunk.

9. A 4. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy diamid vegyületként adipamidot, oxálsav-amidot, tereftálsav-diamidot és 4,4'-difenil-dikarboxamidot alkalmazunk.

10. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy alifás-aminként és szubsztituált-alifás-amin származékként a X'-R₆-NH-R₇-Y' általános képletű vegyületet és a (VI) általános képletű vegyületet alkalmazzuk, ahol az általános képletben R₆ jelentése alkilcsoport, alkenil-csoport, cikloalkil-csoport és cikloalkenil-csoport, R₇ jelentése közvetlen kötés, alkilcsoport, alkenil-csoport, cikloalkil-csoport és cikloalkenil-csoport, R₈ és R₉ jelentése egymástól függetlenül alkilcsoport és alkenil-csoport, Z jelentése közvetlen kötés, -NH-csoport, -N(R₁₀)-cso-

port, oxigénatom és kénatom, ahol R_{10} jelentése alkilcsoport, továbbá X' és Y' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, nitrocs csoport, aminocsoport, arilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport, illetve legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport, ahol a halogénatom jelentése klóratom, brómatom vagy fluoratom.

11. A 10. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy alifás-aminként és szubsztituált-alifás-amin származékként ciklohexil-amint, 2-butil-amint, izopropil-amint, 2-hexil-amint, 2-heptil-amint, 1,4-dimetil-pentil-amint, 1-metil-pentil-amint, 1-etil-3-metil-pentil-amint, 1,3-dimetil-butil-amint, oktil-amint, piperidint, piperazint, hexametilén-diamint, 2-amino-1-propanolt, 2-amino-1-butanolt és 6-amino-hexánsavat alkalmazunk.

12. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy azocsoportot tartalmazó vegyületként azobenzolt, azoxi-benzolt, 4-(fenil-azo)-difenil-amint, 3,4'-diklór-azobenzolt, p-fenil-azobenzol-szulfonsavat, p-(2,4-dihidroxifenil-azo)-benzol-szulfonsavat és 1,2-difenil-hidrazint alkalmazunk.

13. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy alkalmas oldószerrendszerként anilint, dimetil-szulfoxidot, dimetil-formamidot, N-metil-2-pirrolidont, piridint, etilén-glikol-dimetil-étert, diizopropil-etil-amint, olvadt benzamidot és ezek keverékét alkalmazzuk.

14. A 13. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy oldószerrendszerként olyan rendszert alkalmazunk, amely protikus oldószert tartalmaz.

15. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a protontartalmú anyagot az alkalmas bázisra vonatkoztatva 0:1 -

- kb. 3:1 közötti molarányban, illetve az alkalmas bázist az azocsoportot tartalmazó vegyület mennyiségére vonatkoztatva 1:1 - kb. 10:1 közötti molarányban alkalmazzuk.

16. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy bázisként szerves vagy szervetlen bázisokat alkalmazunk.

17. A 16. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szerves vagy szervetlen bázisként alkálifémeket, alkálifém-hidrideket, alkálifém-hidroxidokat, alkálifém-alkoxidokat, fázis transzfer katalizátorok bázikus forrással együtt, aminokat, korona étereket bázisok forrással együtt, alkil-magnézium-halogenidet és ezek keverékeit alkalmazunk.

18. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy bázisként aril-ammónium-, alkil-ammónium-, aril/alkil-ammónium- és alkil-diammónium-sókat alkalmazunk bázikus forrással együtt.

19. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy nukleofil vegyületként anilint vagy benzamidot és azocsoportot tartalmazó vegyületként azobenzolt alkalmazunk.

20. A 19. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy nukleofil vegyületként anilint alkalmazunk és az (a) reakciólépésben alkalmazott azobenzolt úgy állítjuk elő, hogy az anilin oxidatív kapcsolását végezzük el alkalmas bázis jelenlétében.

21. A 19. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy nukleofil vegyületként anilint alkalmazunk és a reakciót aerob körülmények között végezzük úgy, hogy az azobenzolt az anilin alkalmas bázis jelenlétében végzett oxidatív kapcsolásával in situ állítjuk elő.

22. A 19. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy oldószerként anilint, bázisként kálium-hidroxiddal vagy kálium-terc-butoxiddal, tetraalkil-ammónium-hidroxiddal és alkil-

-szubsztituált-diammónium-hidroxiddal kombinációban 18-korona-6-étert alkalmazunk.

23. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyület és az azocsoportot tartalmazó vegyületet aerob körülmények között reagáltatjuk.

24. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy nukleofil vegyületként anilint, szubsztituált-anilin-származékokat, alifás-aminokat vagy szubsztituált-alifás-amin-származékokat, amelyek a $X'-R_6-NH_2$ általános képletű vegyületek, továbbá amidokat alkalmazunk és az azocsoportot tartalmazó vegyülettel anaerob körülmények között reagáltatjuk, ahol az általános képletben R_6 jelentése alkilcsoport, alkenil-csoport, cikloalkil-csoport és cikloalkenil-csoport, továbbá X' jelentése hidrogénatom, halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, arilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport és legalább egy aminocsoportot tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport és a halogénatom jelentése klóratom, bróm-atom vagy fluoratom.

25. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a (b) reakciólépésben szárítószert alkalmazunk, amely szabályozza a fenti nukleofil vegyület és a fenti azocsoportot tartalmazó vegyület reakcióelegyében jelenlevő protontartalmú anyag mennyiségét.

26. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az eljárás (b) reakciólépésében a protontartalmú anyag mennyiségét a protontartalmú anyag folytonos desztillációjával szabályozzuk.

27. Az 1. igénypont szerinti eljárás, amely továbbá azzal jellemezhető, hogy:

(c) a fenti szubsztituált-aromás-azovegyületet nukleofil vegyülettel reagáltatjuk, ahol a nukleofil vegyület lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid, megfelelő oldószer, továbbá megfelelő bázis és szabályozott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében és a reakciót kb. 70 °C - kb. 200 °C közötti hőmérsékleten hajtjuk végre, olyan reakcióelegyben, amelyben a protontartalmú anyag bázisra vonatkoztatott molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti.

28. A 27. igénypont szerinti eljárás, ahol az (a) reakciólépésben alkalmazott nukleofil vegyület, valamely amid, továbbá azzal jellemezve, hogy

(d) a fenti szubsztituált-aromás-amint ammóniával reagáltatjuk, olyan reakció körülmények között, amelyek a megfelelő szubsztituált-aromás-amint és amidot szolgáltatják.

29. A 28. igénypont szerinti eljárás, továbbá azzal jellemezve, hogy:

(e) a (d) reakciólépésben nyert szubsztituált-aromás-amint redukív alkilezési reakcióban reagáltatjuk.

30. Eljárás 4-amino-difenil-amin (4-ADPA) vagy szubsztituált-származékai előállítására, azzal jellemezve, hogy

(a) anilint vagy szubsztituált-anilin-származékokat és azobenzolt vagy szubsztituált-anobenzol-származékokat vagy azoxi- vagy hidrazo-származékait alkalmas oldószerrendszer jelenlétében elegyítünk, és

(b) az anilint vagy szubsztituált-anilin-származékokat és az azobenzolt vagy szubsztituált-azobenzol-származékokat vagy ezek azoxi- vagy hidrazo-származékait alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 10 °C - kb. 150 °C közötti hőmérsékleten adott reakcióelegyben reagáltatjuk, amely reakcióelegyben a protontartalmú anyag és a bázis molaránya

0:1 - kb. 5:1 közötti, és

(c) a (b) reakciólépésben nyert terméket anilinnel vagy szubsztituált-anilin-származékokkal alkalmas oldószerrendszer jelenlétében alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű proton-tartalmú anyag jelenlétében kb. 70 °C - kb. 200 °C közötti hőmérsékleten adott reakcióelegyben reagáltatjuk, amely reakcióelegyben a protontartalmú anyag és a bázis molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti.

31. A 30. igénypont szerinti eljárás a 4-ADPA előállítására, azzal jellemezve, hogy:

(a) anilint és azobenzolt alkalmas oldószerrendszerben elegyítünk,

(b) az anilint és az azobenzolt alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében reagáltatjuk kb. 10 °C - kb. 150 °C közötti hőmérsékleten, adott reakcióelegyben, amely reakcióelegyben a protontartalmú anyag bázisra vonatkoztatott molaránya 0:1 - kb. 5:1 között, és

(c) a (b) reakciólépésben nyert termékek alkalmas oldószerrendszerben anilinnel reagáltatjuk megfelelő bázis és szabályozott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 70 °C - kb. 200 °C közötti hőmérsékleten olyan reakcióelegyben, amelyben a protontartalmú anyag bázisra vonatkoztatott molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti, ahol az (a) reakciólépésben alkalmazott fenti azobenzolt úgy állítjuk elő, hogy alkalmas bázis jelenlétében az anilin oxidatív kapcsolási reakcióját végezzük el.

32. A 30. igénypont szerinti eljárás 4-ADPA előállítására, azzal jellemezve, hogy:

(a) alkalmas oldószerrendszerben anilint és azobenzolt elegyítünk,

(b) az anilint és az azobenzolt alkalmas bázis és szabályo-

zott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 10 °C - kb. 150 °C közötti hőmérsékleten megfelelő reakcióelegyben reagáltatjuk, ahol a reakcióelegyben a protontartalmú anyag bázisra vonatkoztatott molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti, és

(c) a (b) reakciólépésben nyert terméket alkalmas oldószerrendszerben anilinnel reagáltatjuk megfelelő bázis és szabályozott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 70 °C - kb. 200 °C közötti hőmérsékleten, olyan reakcióelegyben, amelyben a protontartalmú anyag bázisra vonatkoztatott molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti és reakciót aerob körülmények között végezzük, továbbá az azobenzolt alkalmas bázis jelenlétében az anilin oxidatív kapcsolási reakciója segítségével in situ állítjuk elő.

33. Eljárás alkilezett-p-fenilén-diaminok vagy szubsztituált-származékaik előállítására, azzal jellemezve, hogy

(a) alkalmas oldószerrendszerben valamely nukleofil vegyületet, amely lehet anilin, szubsztitutált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid, valamint valamely azocsoportot tartalmazó vegyületet, amely lehet a $X-R_1-N=N-R_2-Y$ általános képletű vegyület, vagy azoxi- vagy hidrazo-származéka elegyítünk, és

(b) a fenti nukleofil vegyületet és azocsoportot tartalmazó vegyületet alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 10 °C - kb. 150 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk megfelelő reakcióelegyben, amely a protontartalmú anyag bázisra vonatkoztatott molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti, ahol az általános képletben R_1 jelentése aromás-csoport, R_2 jelentése alifás-csoport és aromás-csoport, és X és Y jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, arilcsoport, alkilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport,

karboxilcsoport és legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport és amennyiben R_2 jelentése alifás-csoport, X jelentése az R_1 csoporton orto- vagy meta-helyzetű és amennyiben R_2 jelentése aromás-csoport legalább X vagy Y egyikének helyzete az R_1 és R_2 csoporton meta- vagy orto-helyzet, és ahol a halogénatom lehet klóratom, brómatom vagy fluoratom és így szubsztituált-aromás-azovegyületet állítunk elő,

(c) a (b) reakciólépésben nyert terméket nukleofil vegyülettel, amely lehet egymástól függetlenül anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék és amid, alkalmas oldószerrendszerben, alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 70°C - kb. 200°C közötti hőmérsékleten olyan reakcióelegyben, amelyben a protontartalmú anyag bázisra vonatkoztatott molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti, reagáltatjuk, és így szubsztituált-aromás-amint állítunk elő, és

(d) a fenti szubsztituált-aromás-amint redukzív alkilezési reakcióban reagáltatjuk.

34. A 33. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szubsztituált-anilin származékként olyan származékot alkalmazunk, ahol a szubsztituensek jelentése halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, alkilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, karboxilcsoport és legalább egy aminocsoportot tartalmazó arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport és a halogénatom jelentése klóratom, brómatom vagy fluoratom.

35. A 34. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szubsztituált-anilin származékként 2-metoxi-anilint, 4-metoxi-anilint, 4-klór-anilint, p-toluidint, 4-nitro-anilint, 3-bróm-

-anilint, 3-bróm-4-amino-toluolt, p-amino-benzoésavat, 2,4-diamino-toluolt, 2,5-diklór-anilint, 1,4-fenilén-diamint, 4,4'-metilén-dianilint vagy 1,3,5-triamino-benzolt alkalmazunk.

36. A 33. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy amid reagensként aromás-amidot, alifás-amidot, szubsztituált-aromás-amid-származékot, szubsztituált-alifás-amid-származékot vagy (IV) általános képletű diamidot alkalmazunk, ahol az általános képletben R_4 és R_5 jelentése egymástól függetlenül aromás-csoport, alifás-csoport vagy egy közvetlen kötés és A jelentése CF_3-C-CF_3 -csoport, $-SO_2$ -csoport, oxigénatom, kénatom vagy egy közvetlen kötés.

37. A 36. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a fenti alifás-amidként és a fenti szubsztituált-alifás-amid-származékként az (V) általános képletű vegyületet alkalmazzuk, ahol az általános képletben n jelentése 0 vagy 1, R_3 jelentése alkilcsoport, aril-alkil-csoport, alkenil-csoport, aril-alkenil-csoport, cikloalkil-csoport vagy cikloalkenil-csoport és X jelentése hidrogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, arilcsoport, alkoxicssoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport és legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport.

38. A 37. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy alifás izobutiramidot, karbamidot, acetamidot vagy propil-amidot alkalmazunk.

39. A 36. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan szubsztituált-aromás-amid-származékot alkalmazunk, amelyben a szubsztituensek jelentése halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, alkilcsoport, alkoxicssoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, karboxilcsoport, továbbá legalább egy ami-

nocsoportot tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport, ahol a halogénatom jelentése klóratom, brómatom vagy fluoratom.

40. A 39. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy aromás-amidként, illetve szubsztituált-aromás-amid-származékként benzamidot, 4-metil-benzamidot, 4-metoxi-benzamidot, 4-klór-benzamidot, 2-metil-benzamidot, 4-nitro-benzamidot vagy 4-amino-benzamidot alkalmazunk.

41. A 36. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy fenti diamidként adipamidot, oxálsav-amidot, tereftálsav-diamidot vagy 4,4'-bifenil-dikarboxamidot alkalmazunk.

42. A 33. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a fenti alifás-aminként vagy fenti szubsztituált-alifás-amin-származékként a $X'-R_6-NH-R_7-Y'$ általános képletű vegyületet vagy a (VI) általános képletű vegyületet alkalmazzuk, ahol az általános képletben R_6 jelentése alkilcsoport, alkenil-csoport, cikloalkil-csoport vagy cikloalkenil-csoport, R_7 jelentése közvetlen kötés, alkilcsoport, alkenil-csoport, cikloalkil-csoport vagy cikloalkenil-csoport, R_8 és R_9 jelentése egymástól függetlenül alkilcsoport vagy alkenil-csoport, Z jelentése közvetlen kötés, -NH-csoport, $-N(R_{10})$ -csoport, oxigénatom vagy kénatom, ahol R_{10} jelentése alkilcsoport és X' , valamint Y' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, arilcsoport, alkoxicssoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport vagy legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport, ahol a halogénatom jelentése klóratom, brómatom vagy fluoratom.

43. A 42. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy fenti alifás-aminként és fenti szubsztituált-alifás-amin-száрма-

zékként ciklohexil-amint, 2-butil-amint, izopropil-amint, 2-hexil-amint, 2-heptil-amint, 1,4-dimetil-pentil-amint, 1-metil-heptil-amint, 1-etil-3-metil-pentil-amint, 1,3-dimetil-butil-amint, oktil-amint, piperidint, piperazint, hexametilén-diamint, 2-amino-1-propanolt, 2-amino-1-butanolt vagy 6-amino-hexánsavat alkalmazunk.

44. A 33. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy azocsoportot tartalmazó vegyületként azobenzolt, azoxibenzolt, 3,4'-diklór-azobenzolt, p-fenil-azobenzol-szulfonsavat, p-(2,4-dihidroxifenil-azo)-benzol-szulfonsavat, 1,2-difenil-hidrazint alkalmazunk.

45. A 33. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy oldószerrendszerként anilint, dimetil-szulfoxidot, dimetil-formamidot, N-metil-2-pirrolidont, piridint, etilén-glikol-dimetil-étert, diizopropil-etil-amint, olvadt benzamidot vagy ezek keverékét alkalmazzuk.

46. A 45. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy oldószerként anilint, dimetil-szulfoxidot, dimetil-formamidot, olvadt benzamidot vagy ezek keverékét alkalmazzuk.

47. A 45. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy protikus oldószert tartalmazó oldószerrendszert alkalmazunk.

48. A 33. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy bázisként szerves vagy szervetlen bázist alkalmazunk.

49. A 48. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szerves vagy szervetlen bázisként alkálifémet, alkálifém-hidridet, alkálifém-hidroxidot, alkálifém-alkoxidot, bázis forrással kombinációban fázistranszfer katalizátort, amint, bázis forrással kombinációban koronaétert, alkil-magnézium-halogenidet vagy ezek keverékét alkalmazzuk.

50. A 33. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy bázisként bázis forrással kombinációban aril-ammónium-, alkil-ammónium-, aril/alkil-ammónium- és alkil-diammónium-sót alkalmazunk.

51. A 33. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy nukleofil vegyületként anilint és azocsoportot tartalmazó vegyületként azobenzolt alkalmazunk.

52. Az 51. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az (a) reakciólépésben alkalmazott azobenzolt az anilin bázis jelenlétében végzett oxidatív kapcsolási reakciójával állítjuk elő.

53. Az 51. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakciót aerob körülmények között hajtjuk végre, és az azobenzolt az anilin alkalmas bázis jelenlétében végzett oxidatív kapcsolási reakciójával in situ állítjuk elő.

54. Az 51. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy oldószerként anilint, bázisként 18-korona-6-étert kálium-hidroxiddal vagy kálium-terc-butoxiddal kombinálva, vagy tetraalkil-ammónium-hidroxidot, illetve alkil-szubsztituált-diammónium-hidroxidot alkalmazunk.

55. A 33. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyületet és a fenti azocsoport tartalmú vegyületet aerob körülmények között reagáltatjuk.

56. A 33. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy nukleofil vegyületként anilint, szubsztituált-anilin-származékot, alifás-amint vagy a $X'-R_6-NH_2$ általános képletű szubsztituált-alifás-amin-származékot, vagy amidot alkalmazunk, és ezt az azocsoportot tartalmazó vegyülettel anaerob körülmények között reagáltatjuk, ahol az általános képletben R_6 jelentése alkilcsoport, alkenil-csoport, cikloalkil-csoport vagy cik-

loalkenil-csoport és X' jelentése hidrogénatom, halogénatom, nitrocsoporth, aminocsoport, arilcsoport, alkoxicsoporth, szulfonát-csoport, -SO₃H-csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport vagy legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport és a halogénatom jelentése klóratom, brómatom vagy fluoratom.

57. A 33. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a (b) reakciólépésben a nukleofil vegyület és a fenti azocsoport tartalmú vegyület reakcióelegyében jelenlevő protontartalmú anyag mennyiségének szabályozására szárítószert alkalmazunk.

58. A 33. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a (c) reakciólépésben a nukleofil vegyület és a fenti szubsztituált-aromás-azovegyület reakcióelegyében jelenlevő protontartalmú anyag mennyiségének szabályozására szárítószert alkalmazunk.

59. A 33. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a (b) reakciólépésben a protontartalmú anyag mennyiségét a protontartalmú anyag folytonos desztillációjával szabályozzuk.

60. Az 59. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy protontartalmú anyagként vizet alkalmazunk és a vizet víz/ /anilin azeotrop elegy alkalmazásával folytonos azeotrop desztillációval távolítjuk el.

61. A 33. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a fenti szubsztituált-aromás-amint redukálva alkilezzük és a reakcióban ketonokat valamint aldehideket alkalmazunk.

62. A 61. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy ketonként acetont, metil-izobutil-ketont, metil-izoamil-ketont vagy 2-oktanont alkalmazunk.

63. Eljárás szubsztituált-aromás-aminok előállítására, azzal jellemezve, hogy

(a) valamely nukleofil vegyületet, amely lehet anilin, szubsztituált-anilin-származék, alifás-amin, szubsztituált-alifás-amin-származék vagy amid, valamely szubsztituált-aromás-azovegyülettel vagy azoxi- vagy hidrazo-származékával alkalmas oldószer-rendszerben elegyítünk, és

(b) a fenti nukleofil vegyületet és a szubsztituált-aromás-azovegyületet vagy azoxi- vagy hidrazo-származékát alkalmas bázis és szabályozott mennyiségű protontartalmú anyag jelenlétében kb. 70 °C - kb. 200 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk olyan reakcióelegyben, amelyben a protontartalmú anyag bázisra vonatkoztatott molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti és ahol a szubsztituált-aromás-azovegyület lehet az (I) általános képletű vegyület, a (II) általános képletű vegyület, a (III) általános képletű vegyület vagy ezek keverékei, ahol az általános képletben R-NH-jelentése anilinből, szubsztituált-anilin-származékból, alifás-aminből, szubsztituált-alifás-amin-származékból és amidből le származtatott szubsztituens csoport, R₁ jelentése aromás-csoport, R₂ jelentése alifás-csoport vagy aromás-csoport és X valamint Y jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, nitro-csoport, aminocsoport, arilcsoport, alkilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, -SO₃H-csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport vagy legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport és a halogénatom jelentése klóratom, bróm-atom vagy fluoratom, továbbá a (II) és (III) általános képletű szubsztituált-aromás-azovegyületekben R₂ jelentése aromás-csoport.

64. A 63. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan szubsztituált-anilin-származékokat alkalmazunk, ahol a szubsztituensek halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, alkilcsoport, alkoxicsoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, karboxilcsoport vagy legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó arilcsoport, aril-alkilcsoport vagy alkil-aril-csoport és a halogénatom jelentése klóratom, brómatom vagy fluoratom.

65. A 64. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szubsztituált-anilin-származékként 2-metoxi-anilint, 4-metoxi-anilint, 4-klór-anilint, p-toluidint, 4-nitro-anilint, 3-bróm-anilint, 3-bróm-4-amino-toluolt, p-amino-benzoésavat, 2,4-diaminotoluolt, 2,5-diklór-anilint, 1,4-fenilén-diamint, 4,4'-metilén-dianilint vagy 1,3,5-triamino-benzolt alkalmazunk.

66. A 63. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy amidként aromás-amidot, alifás-amidot, szubsztituált-aromás-amid-származékot, szubsztituált-alifás-amid-származékot vagy az (V) általános képletű vegyületet alkalmazzuk, ahol az általános képletben R_1 és R_2 jelentése egymástól függetlenül aromás-csoport, alifás-csoport vagy közvetlen kötés és A jelentése CF_3-C-CF_3 -csoport, $-SO_2$ -csoport, oxigénatom, kénatom vagy egy közvetlen kötés.

67. A 66. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy alifás-amidként és szubsztituált-alifás-amid-származékként az (V) általános képletű vegyületet alkalmazzuk, ahol az általános képletben n jelentése 0 vagy 1, R_3 jelentése alkilcsoport, aril-alkilcsoport, alkenil-csoport, aril-alkenil-csoport, cikloalkilcsoport vagy cikloalkenil-csoport és X jelentése hidrogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, arilcsoport, alkoxicsoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport vagy legalább egy aminocsoportot tartalmazó alkil-

csoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport.

68. A 67. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy alifás-amidként és szubsztituált-alifás-amid-származékként izobutiramidot, karbamidot, acetamidot vagy propil-amidot alkalmazunk.

69. A 66. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy olyan szubsztituált-aromás-amid-származékot alkalmazunk, ahol a szubsztituensek halogénatom, nitrocsoport, amics csoport, alkilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport vagy legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport és a halogénatom jelentése klóratom, brómatom vagy fluoratom.

70. A 69. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy aromás-amidként és szubsztituált-aromás-amid-származékként benzamidot, 4-metil-benzamidot, 4-metoxi-benzamidot, 4-klór-benzamidot, 2-metil-benzamidot, 4-nitro-benzamidot vagy 4-amino-benzamidot alkalmazunk.

71. A 66. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy diamid reagensként adipamidot, oxálsav-amidot, tereftálsav-diamidot vagy 4,4'-difenil-dikarboxamidot alkalmazunk.

72. A 63. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy alifás-amidként és szubsztituált-alifás-amid-származékként az $X'-R_6-NH-R_7-Y'$ általános képletű vegyületet vagy a (VI) általános képletű vegyületet alkalmazzuk, ahol az általános képletben R_6 jelentése alkilcsoport, alkenil-csoport, cikloalkil-csoport vagy cikloalkenil-csoport, R_7 jelentése közvetlen kötés, alkilcsoport, alkenil-csoport, cikloalkil-csoport vagy cikloalkenil-csoport, R_8 és R_9 jelentése egymástól függetlenül alkilcsoport vagy alkenil-csoport, Z jelentése közvetlen kötés, $-NH$ -csoport, $-N(R_{10})$ -cso-

port, oxigénatom vagy kénatom, ahol R_{10} jelentése alkilcsoport és X' valamint Y' jelentése egymástól függetlenül hidrogénatom, halogénatom, nitrocs csoport, aminocsoport, arilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxilcsoport vagy legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport és a halogénatom jelentése klóratom, brómatom vagy fluoratom.

73. A 72. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy alifás-amidként és szubsztituált-alifás-amid-származékként ciklohexil-amint, 2-butil-amint, izopropil-amint, 2-hexil-amint, 2-heptil-amint, 1,4-dimetil-pentil-amint, 1-metil-heptil-amint, 1-etil-3-metil-pentil-amint, 1,3-dimetil-butil-amint, oxtil-amint, piperidint, piperazint, hexametilén-diamint, 2-amino-1-propanolt, 2-amino-1-butanolt vagy 6-amino-hexánsavat alkalmazunk.

74. A 63. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy azocsoportot tartalmazó vegyületként azobenzolt, azoxibenzolt, 4-fenil-azo-difenil-amint, 3,4'-diklór-azobenzolt, p-fenil-azobenzol-szulfonsavat, p-(2,4-dihidroxifenil-azo)-benzol-szulfonsavat vagy 1,2-difenil-hidrazint alkalmazunk.

75. A 63. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy oldószerrendszerként anilint, dimetil-szulfoxidot, dimetil-formamidot, N-metil-2-pirrolidont, piridint, etilén-glikol-dimetil-étert, diizopropil-etil-amint, olvadt benzamidot, illetve ezek keverékeit alkalmazzuk.

76. A 75. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy protikus oldószert tartalmazó oldószerrendszert alkalmazunk.

77. A 63. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy bázisként szerves vagy szervetlen bázist alkalmazunk.

78. A 77. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy szerves vagy szervetlen bázisként alkálifémet, alkálifém-hidridet, alkálifém-hidroxidot, alkálifém-alkoxidot, bázis forrással kombinációban fázis transzfer katalizátort, amint, bázis forrással kombinációban koronaétert, alkil-magnézium-halogenidet, illetve ezek keverékeit alkalmazzuk.

79. A 63. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy bázisként aril-ammónium-, alkil-ammónium-, aril/alkil-ammónium és alkil-diammónium-sót alkalmazunk bázis forrással kombinációban.

80. A 63. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy nukleofil vegyületként anilint és szubsztituált-aromás-azovegyületként 4-(fenil-azo)-difenil-amint alkalmazunk.

81. A 80. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy oldószerként anilint, bázisként kálium-hidroxidot, kálium-terc-butoxidot, tetraalkil-ammónium-hidroxidot vagy alkil-szubsztituált-diammónium-hidroxidot alkalmazunk.

82. A 63. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a nukleofil vegyületet és a szubsztituált-aromás-azovegyületet aerob körülmények között reagáltatjuk.

83. A 63. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy nukleofil vegyületként anilint, szubsztituált-anilin-származékot, alifás-amint vagy szubsztituált-alifás-amin-származékot, amely a $X'-R_G-NH_2$ általános képletű vegyület vagy amidot alkalmazunk és a fenti szubsztituált-aromás-azovegyülettel aerob körülmények között reagáltatjuk, ahol az általános képletben R_G jelentése alkilcsoport, alkenil-csoport, cikloalkil-csoport vagy cikloalkenil-csoport és X' jelentése hidrogénatom, halogénatom, nitrocsoport, aminocsoport, arilcsoport, alkoxics csoport, szulfonát-csoport, $-SO_3H$ -csoport, hidroxilcsoport, formilcsoport, karboxil-

csoport vagy legalább egy aminocsoport szubsztituenst tartalmazó alkilcsoport, arilcsoport, aril-alkil-csoport vagy alkil-aril-csoport és a halogénatom jelentése klóratom, brómatom vagy fluoratom.

84. A 63. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a (b) reakciólépésben a fenti nukleofil vegyület és a fenti szubsztituált-aromás-azovegyület reakcióelegyében jelenlevő protikus anyag mennyiségének szabályozására szárítószert alkalmazunk.

85. A 63. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a (b) reakciólépésben a protikus anyag mennyiségét a fenti protontartalmú anyag folytonos desztillációjával szabályozzuk.

86. A 63. igénypont szerinti eljárás, amelyben nukleofil vegyületként amidot alkalmazunk továbbá, azzal jellemezve, hogy:

(c) a nyert szubsztituált-aromás-amint ammóniával reagáltatjuk olyan reakció körülmények között, amelyek mellett a megfelelő szubsztituált-aromás-amin és amid keletkezik.

87. A 86. igénypont szerinti eljárás továbbá, azzal jellemezve, hogy:

(d) a (c) reakciólépésben nyert szubsztituált-aromás-amint redukciósan alkilezzük.

88. Eljárás 4-amino-difenil-amin (-ADPA) vagy szubsztituált származékaik előállítására, azzal jellemezve, hogy:

(a) anilint vagy szubsztituált-anilin-származékot és 4-(fenil-azo)-difenil-amint vagy szubsztituált származékát alkalmas oldószerrendszerben elegyítjük, és

(b) az anilint vagy szubsztituált-anilin-származékot és a 4-(fenil-azo)-difenil-amint vagy szubsztituált-származékát alkalmas bázis és meghatározott mennyiségű protontartalmú anyag

jelenlétében kb. 70 °C - kb. 200 °C közötti hőmérsékleten reagáltatjuk olyan meghatározott reakcióelegyben, amelyben a proton tartalmú anyag bázisra vonatkoztatott molaránya 0:1 - kb. 5:1 közötti.

89. A 88. igénypont szerinti eljárás továbbá, azzal jellemezve, hogy:

(c) a 4-amino-difenil-amint vagy szubsztituált-származékát redukzíven alkilezzük.

90. A 63. igénypont szerinti eljárás továbbá, azzal jellemezve, hogy:

(c) a (b) reakciólépésben nyert szubsztituált-aromás-amint redukzíven alkilezzük.

91. Az 1. igénypont szerinti eljárással előállított szubsztituált-aromás-azovegyületek.

92. A 27. igénypont szerinti eljárással előállított aromás-amidok.

93. A 33. igénypont szerinti eljárással előállított alkilezett-p-fenilén-diamin vagy szubsztituált-származékai.

94. A 28. igénypont szerinti eljárással előállított szubsztituált-aromás-aminok.

95. A 63. igénypont szerinti eljárással előállított szubsztituált-aromás-aminok.

96. A 30. igénypont szerinti eljárással előállított 4-ADPA vagy szubsztituált-származékai.

97. A 88. igénypont szerinti eljárással előállított 4-ADPA vagy szubsztituált-származékai.

jellemező ábrák: átl. kiegészítés

- 1 lap rajz -

Helt.

A meghatalmazott
ifj. Szentpéteri Adám
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Nemzetközi
Szabadalmi Iroda tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323

3339/94

15770

KÖZZÉTÉTELI PÉLDÁNY

1/1

