

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 211/52 (2006.01)

C07C 209/68 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00100727.0

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1249017C

[22] 申请日 2000.2.3 [21] 申请号 00100727.0

[30] 优先权

[32] 1999. 8. 19 [33] KR [31] 34301/1999

[71] 专利权人 金湖石油化学株式会社

地址 韩国首尔

[72] 发明人 朱泳悌 金镇亿 元贞妊 黄今意

审查员 王青华

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称

由 N - 碳酰苯胺制备 4 - 硝基二苯基胺和 4 - 亚硝基二苯基胺的方法

[57] 摘要

本发明涉及制备 4 - 硝基二苯基胺和 4 - 亚硝基二苯基胺的方法，这两种胺是用于制备防臭氧剂的中间体 4 - 氨基二苯基胺，其中在合适碱存在下 N - 碳酰苯胺与硝基苯反应，同时在该混合物中添加苯胺，以再生一定量的起始物 N - 碳酰苯胺。根据本发明的方法，可以高选择性和产率地制备 4 - 硝基二苯基胺和 4 - 亚硝基二苯基胺，而且与常规方法相比显著降低了副产物的量，不产生对环境有害的腐蚀性物质。

1、一种制备 4-硝基二苯基胺和 4-亚硝基二苯基胺的方法，其中，N-碳酰苯胺在无机碱和极性有机溶剂的存在下与硝基苯反应，然后在该混合物中添加苯胺。

2、如权利要求 1 所述的制备 4-硝基二苯基胺和 4-亚硝基二苯基胺的方法，其中，所述碱是选自以下组中的无机碱：碱金属、碱金属氢化物、碱金属氢氧化物和碱金属烷氧化物。

3、如权利要求 2 所述的制备 4-硝基二苯基胺和 4-亚硝基二苯基胺的方法，其中，所述无机碱是使用一种或多种选自以下组中的无机碱：氢氧化钠、氢化钠、氢氧化钾、叔丁氧基钾、氢氧化钙和氢化钙。

4、如权利要求 2 或 3 所述的制备 4-硝基二苯基胺和 4-亚硝基二苯基胺的方法，其中，所述无机碱与相转移催化剂冠醚一起加入。

5、如权利要求 1 所述的制备 4-硝基二苯基胺和 4-亚硝基二苯基胺的方法，其中，所述溶剂独立地选自于以下组中：二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮和硝基苯，或者是与二甲基亚砷以共溶剂的形式加入。

6、如权利要求 5 所述的制备 4-硝基二苯基胺和 4-亚硝基二苯基胺的方法，其中，独立地使用二甲基亚砷作为溶剂，或者是其与二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、叔丁醇、二恶烷或四氢呋喃的混合物的形式。

7、如权利要求1所述的制备4-硝基二苯基胺和4-亚硝基二苯基胺的方法，其中，使用一种或多种干燥剂，其选自于以下组中：无水碳酸钾、无水硫酸钠、无水硫酸镁、氢氧化钠、氢氧化钾、氯化钙和分子筛。

8、如权利要求1所述的制备4-硝基二苯基胺和4-亚硝基二苯基胺的方法，其中，苯胺的使用量为1-20倍于N-碳酰苯胺的摩尔比。

9、如权利要求1所述的制备4-硝基二苯基胺和4-亚硝基二苯基胺的方法，其中，反应温度在0-150℃之间的范围。

10、如权利要求1所述的制备4-硝基二苯基胺和4-亚硝基二苯基胺的方法，其中，再生N-碳酰苯胺，同时形成4-硝基二苯基胺和4-亚硝基二苯基胺。

11、如权利要求1所述的制备4-硝基二苯基胺和4-亚硝基二苯基胺的方法，其中，所述反应是在氮气、氧气或空气的气氛中进行的。

由 N-碳酰苯胺制备 4-硝基二苯基胺和 4-亚硝基二苯基胺的方法

本发明涉及由 N-碳酰苯胺制备 4-硝基二苯基胺和 4-亚硝基二苯基胺的方法，更具体而言是涉及选择性非常高且具有良好产率地制备 4-硝基二苯基胺（以下称为“4-NDPA”）和 4-亚硝基二苯基胺（以下称为“4-NODPA”）的方法，其中，在合适碱如氢氧化钠和极性有机溶剂的存在下使 N-碳酰苯胺与硝基苯反应，并同时在混合物中添加苯胺，以再生一定量的起始物 N-碳酰苯胺。4-NDPA 和 4-NODPA 通常被氢化，并用于制造 4-氨基二苯基胺（以下称为“4-ADPA”），该化合物是防臭氧剂的中间体。

目前商业化制造 4-ADPA 的方法主要分为两种方法：（1）Monsanto 法和（2）Ouchi 法。

根据 Monsanto 法，通过硝化氯苯形成 p-氯硝基苯，然后与 N-甲酰苯胺反应，由此制得 4-NDPA。最后用常规氢化反应制备 4-ADPA。但是，该方法在反应期间有一些缺陷，应适当处理含氯的腐蚀性废水以及大量的有机和无机废溶液。

根据 Ouchi 法，N-亚硝基二苯基胺是通过二苯基胺和亚硝酸钠（ NaNO_2 ）之间的反应来形成的，然后进行 Fischer-Hepp 重排，中和反应剂。最后再进行常规氢化反应制备 4-ADPA。但是，该方法也有一些缺陷，即、由于亚硝酸化产生了大量的有害废溶液。

另外，其它已公开的制备 4-ADPA 的方法是苯胺的头尾组合反应（第 4,760,186 号美国专利），然后氢化 p-亚硝基二苯基羟胺。但是，已证实该方法对于商业化运作是非经济性的，其中包括产率较低。

近年来，已有人公开了涉及对氢进行亲核芳香性取代（以下称为“NASH”）的方法，以作为目前关注的产生有害物质的现有技术的替代方法。

一种使用 NASH 的新型方法是在作为碱的四甲基氢氧化铵（以下称为“TMA(OH)”）存在下直接使苯胺与硝基苯反应，以制备 4-NDPA 和 4-NODPA（J. Am. Chem. Soc., 1992, 114 (23), 9237-8；第 5,117,063、5,252,737、5,331,099、5,552,531、5,663,407 号美国专利）。该方法可显著降低许多废物，由此可使有害物质对外部环境产生最小的作用。

然而，该方法也存在以下缺陷：（1）出于经济方面的考虑，需要循环使用在反应中所用的价格相对较高的 TMA(OH)；（2）苯胺是在硝基苯的对位上反应，使得产生副产物 2-硝基二苯基胺（以下称为“2-NDPA”）和吩嗪，由此降低了最终产物的纯度。

另外，还有使用 NASH 反应的其它新方法，其中起始物苯胺与偶氮苯在作为碱的 TMA(OH)存在下反应，以制备 4-ADPA（J. Org. Chem., 1994, 59 (19), 5627-5632；第 5,382,691 和 5,618,979 号美国专利；第 726,889 号欧洲专利；WO 95/12569；第 9504546 号日本专利）。但是，已证实该方法在产率和经济性方面是有缺陷的。

为克服 NASH 反应所面临的问题，本发明的一个目的是提供一种制备 4-NDPA 和 4-NODPA 的方法，该方法与苯胺和硝基苯之间的

反应相比具有更高的反应性，并同时降低了副产物如吩嗪和 2-NDPA 的产生。

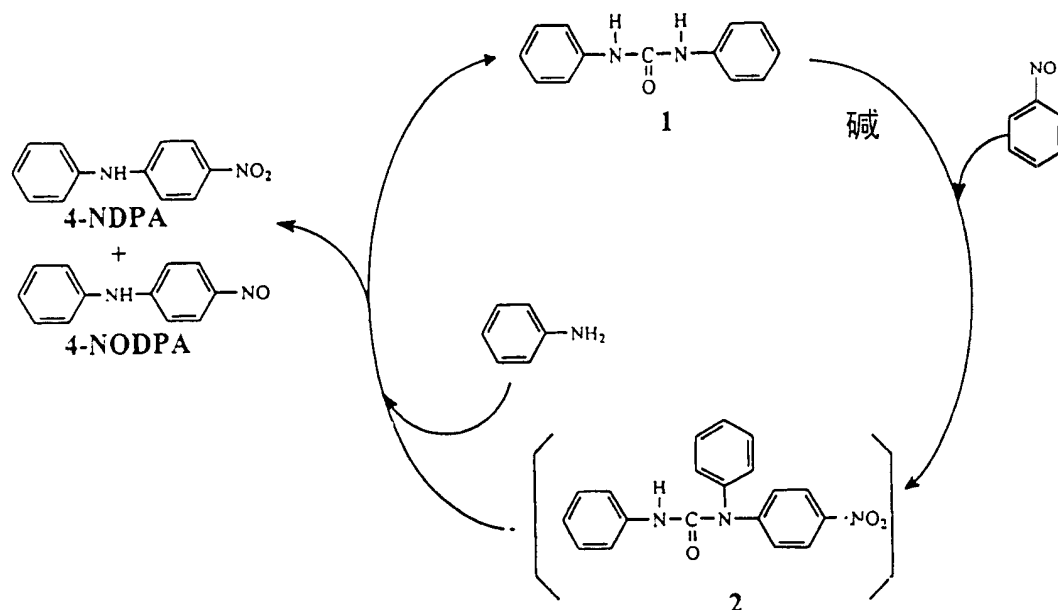
本发明的另一个目的是提供一种制备 4-NDPA 和 4-NODPA 的方法，该方法具有更高的产率，其方式是不使用苯胺作为起始物，而是用具有优异反应性和选择性的 N-酰苯胺与硝基苯反应，但同时混合物中加入苯胺，以再生一定量的具有优异反应性的 N-酰苯胺化合物。

本发明的再一个目的是提供一种制备 4-NDPA 和 4-NODPA 的方法，其具有更高的产率，并使用一些普通碱，例如碱金属和碱土金属，而且同时通过阻断含有诸如氯等的腐蚀性废水而防止了反应器的腐蚀。

为实现上述目的，本发明主要是使用 NSAH 反应，其更具体的特征是在于制备 4-NDPA 和 4-NODPA 的方法，其中 N-碳酰苯胺在合适的碱和溶剂存在下与硝基苯反应，并同时在混合物中添加苯胺，以再生某些量的起始物 N-碳酰苯胺。

根据本发明，制备 4-NDPA 和 4-NODPA 的方法可示意性地用以下合成路线来表示。

合成路线



最近发表的用 NASH 反应直接制造酰胺化合物的论文报道称, 在 TMA(OH)存在下苯甲酰胺与硝基苯反应, 以分离相对稳定的中间体 N-(4-硝基苯基)苯甲酰胺, 然后在该混合物中添加甲醇和氨, 并在压力反应器中反应, 制备最终产物 4-硝基苯胺, 同时再生苯甲酰胺(J. Org. Chem., 1993, 58 (24), 6883-8; WO 93/24447)。

如本发明之上述合成路线所示, 由于其不稳定性, 并不分离中间体化合物 (2)。因此, 在再生起始物 N-碳酰苯胺时, 本发明采用在初始反应时添加一定量苯胺的方法, 以确保最终产物的良好产率。

也就是说, 如本发明的上述合成路线所示, 4-NDPA 和 4-NODPA 可容易地以下述方式来制备: 从 N-酰苯胺化合物中选择作为起始物的 N-碳酰苯胺 (1), 然后在苯胺和碱的存在下与硝基苯反应, 同时在该反应中用苯胺再生 N-碳酰苯胺 (1)。

更具体而言，该方法是用以增加以下步骤中的产率：在碱存在下 N-碳酰苯胺（1）与硝基苯反应形成中间体（2）；将苯胺添加至混合物中以形成最终产物 4-NDPA 和 4-NODPA，同时再生 N-碳酰苯胺（1）用于重新反应。在应用该方法时，与苯胺和硝基苯之间的反应相比，4-NDPA 和 4-NODPA 具有更高的反应性和选择性，而且显著降低了副产物如吩嗪和 2-NDPA 的产生。

如上所述，4-NDPA 和 4-NODPA 可通过氢化反应广泛用作 4-ADPA 的原料，该 4-ADPA 是抗氧剂的中间体。本发明的有利之处在于，使用可容易地由脲和苯胺制得的 N-碳酰苯胺作为起始物，并添加氢氧化钠作为碱，而且 4-NDPA 和 4-NODPA 的产率和选择性都非常高。

添加苯胺时，在反应期间形成副产物偶氮苯，但其不产生任何问题，这是因为在制造 4-ADPA 时在氢化反应下该物质可容易地分解为苯胺，然后通过分级蒸馏重新使用。

同时，在苯胺和硝基苯的常规反应中，苯胺在硝基苯的邻位进行攻击，可产生 2-NDPA 和吩嗪副产物，这使得难以有效地从反应剂中分离 4-NDPA 和 4-NODPA。相反地，在使用 N-碳酰苯胺作为起始物时，酰胺结构中的立体障碍显著地减少了由苯胺的邻位攻击诱导产生的任何副产物。

本发明的几个优点是：（1）使用普通碱如碱金属和碱土金属即可非常高产率地得到 4-NDPA 和 4-NODPA，（2）通过阻断包含例如氯的废水而防止了反应器的腐蚀性，（3）因为最终产物的产率不明显地

受水影响，任何干燥剂和蒸馏装置都不是必须的，所以可降低生产成本，以及（4）通过在初始反应中加入苯胺，并在反应中再生 N-碳酰苯胺，进一步增强了 4-NDPA 和 4-NODPA 的产率。

根据具有上述优点的本发明制造方法，用于本发明中的溶剂独立地选自于以下组中的极性有机溶剂或者考虑到 N-碳酰苯胺的溶解度和碱的混合性质而与二甲基亚砷一起以共溶剂形式使用：二甲基亚砷（以下称为“DMSO”）、二甲基甲酰胺（以下称为“DMF”）、N-甲基-2-吡咯烷酮（以下称为“NMP”）、四氢呋喃（以下称为“THF”）、二恶烷、叔丁醇（以下称为 t-BuOH）、硝基苯和乙腈。但本发明并不仅限于上述有机溶剂。对于反应性而言，优选使用 DMSO、DMF 和 NMP。具体来说，在使用 DMSO 时，4-NDPA 的产率最高。在使用共溶剂时，以 1: 0—1: 5 的摩尔比（DMSO 分别与 DMF、NMP、二恶烷、THF 和 t-BuOH 之比）可得到非常高产率的 4-NDPA 和 4-NODPA。

溶剂与 N-碳酰苯胺的体积比为 1: 100—1: 1 的范围之间，优选为 1: 30—1: 2 之间。

同时，碱的例子包括通常使用的无机或有机碱。无机碱的具体例子包括氢氧化钠（NaOH）、氢氧化钾（KOH）、氢氧化钙（Ca(OH)₂）、叔丁氧基钾（t-BuOK）、氢化钠（NaH）、和氢化钙（CaH₂）。这些无机碱可与相转移催化剂——冠醚一起使用。有机碱的例子包括四烷基氢氧化铵的碱，例如形成 TMA(OH)的物质与 TMA(OH)的混合物，但并不仅限于这些碱。对于最终产物的选择性和产率，其中优选的是氢氧

化钠、氢氧化钾和氢化钠。碱的使用量为 1—10 倍于 N—碳酰苯胺的摩尔比，优选的是摩尔比为 4—8 倍。

根据本发明，在一些合适的如上所述的碱和溶剂存在下，使具有优异反应性的 N—碳酰苯胺与硝基苯反应。为在反应期间再生具有优异反应性和选择性的 N—碳酰苯胺，在反应溶液中添加苯胺。

添加的苯胺与 N—碳酰苯胺的摩尔比为 1—20，优选的摩尔比为 2—10。

在添加苯胺时，通过在碱存在下自身反应或者与硝基苯的反应再生偶氮苯，但该副产物并不产生任何问题，这是因为在反应后的氢化反应时该物质可容易地分解为苯胺并重新使用。

优选的是，如此与 N—碳酰苯胺反应的硝基苯的量为 0.5—20 摩尔比。如果硝基苯的量增加，反应速率则变得更快，而且反应产率也同时增加。但是，如果硝基苯在反应中过量时，则形成副产物氧化偶氮苯，其导致 4—NDPA 的选择性下降。

4—NDPA 和 4—NODPA 的选择性是可变化的，这取决于苯胺和硝基苯的摩尔比。如果苯胺的量超过硝基苯，在 4—NODPA 的选择性增加，但当硝基苯的量超过苯胺时，则有 4—NDPA 选择性增加的趋势。

优选的反应温度是在 0—150℃ 范围之间，更优选的是在 50—80℃ 之间。如果反应温度低，反应速率就慢，但在超过 150℃ 时，由于副产物的形成增加，使得 4—NDPA 和 4—NODPA 的产率较差。

在初始反应或在反应期间形成的反应溶液中的水可通过真空蒸馏或干燥来除去。干燥剂的例子包括无水碳酸钾、无水硫酸钠、无水硫

酸镁、氢氧化钠、氢氧化钾、氢化钙和分子筛。

但是，根据本发明并不需要诸如添加任何干燥剂或进行连续蒸馏的分离步骤，即便是干燥剂或连续蒸馏可略微增加最终产物的产率，这是因为水含量对该反应没有很大的影响。

优选的是，反应在氮气或氧气气氛中进行。在氮气气氛中，可产生一些副产物如偶氮苯和氧化偶氮苯，而在氧气气氛中可抑制氧化偶氮苯的产生。但是，反应气氛并没有非常严格的限制，因为在下一步制备 4-ADPA 时在氢化反应中可容易地使由苯胺形成的偶氮苯再生为苯胺。

本发明的反应剂和产物使用核磁共振（NMR）光谱和气相色谱—质谱（GC—MSD）进行分析。在以下条件中用气相色谱测定定量分析值：

毛细柱：ULTRA 2（交联的 5% Ph Me 硅） 50 m×0.2 mm×0.33
μm

载气：氮气

头压：18 psig

炉：100°C（2 min）—280°C， $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$

检测器和温度：FID（280°C）

分流比：50：1

补充气体流速：38 ml

在定量分析各产物时，使用茚作为内标物质。同样，在分析之前将各产物的气相色谱系数应用到其面积比上，以在初始添加的 N—碳

酰苯胺的基础上计算各产物的摩尔比 (mol%)。

在以下实施例的基础上将更为详细地说明本发明，但本发明并不限于这些实施例中。

实施例 1

将 1.0 g 的 N-碳酰苯胺 (4.7 mmol)、5.8 g 的硝基苯 (47 mmol)、4.4 g 的苯胺 (47 mmol) 和 20 ml 的 DMSO 的混合物添加至 100 ml 的三颈烧瓶中，该烧瓶装配有冷却器和搅拌器。然后以 1 小时的间隔在所得的溶液中分 3 次添加 1.1 g 的氢氧化钠 (28 mmol)，并于 80℃ 下在氧气气氛中反应 7 小时。

在初始反应时，添加 100 mg 的芘作为内标物质（在其它实施例中 also 添加该物质）。

用乙酸乙酯萃取反应溶液，然后用气相色谱进行分析，以初始添加的 N-碳酰苯胺计得到 204 mol% 的 4-NDPA 和 63 mol% 的 4-NODPA。

实施例 2

在添加不同量的苯胺时，由本实施例可观察到制得改变量的如此产生的 4-NODPA 和 4-NDPA。

将 1.0 g 的 N-碳酰苯胺 (4.7 mmol)、5.8 g 的硝基苯 (47 mmol)、760 mg 的氢氧化钠 (19 mmol) 和 50 ml 的 DMSO 的混合物添加至 100 ml 的三颈烧瓶中，该烧瓶装配有冷却器和搅拌器，冷却器包含 3.2 g

的碳酸钾作为干燥剂。在混合物中添加的苯胺的量是不同的，并于 80 °C 下在氧气气氛中反应 5 小时。

用乙酸乙酯萃取反应溶液，然后用气相色谱分析萃取物。结果见下表 1。

表 1

苯胺的量* (mol%)	产物 (mol%)		
	4-NODPA	4-NDPA	偶氮苯**
2	28	151	8
5	46	157	6
10	56	164	4

*以初始添加的 N-碳酰苯胺计的苯胺的 mol%

**以添加的苯胺为基础的摩尔产率比 (mol%)

由表 1 可以看出，在添加苯胺时产生副产物偶氮苯。但是认为偶氮苯的产生并不是非常严重的，这是因为在诸如用于制备 4-ADPA 的氢化反应等的后处理步骤中，该物质可容易地溶解并重新使用。

对比例 1

在仅使用苯胺和硝基苯的本对比例中，观察到 4-NODPA 和 4-NDPA 的量发生变化。

按照与实施例 2 相同的方式进行反应 5 小时，但不使用 N-碳酰苯胺。用乙酸乙酯萃取反应溶液，然后用气相色谱分析萃取物。结果

见下表 2。

表 2

苯胺的量* (mol%)	产物 (mol%)		
	4-NODPA**	4-NDPA**	偶氮苯***
2	—	7	6
5	3	12	4
10	8	30	3

*以实施例 2 中的 N-碳酰苯胺计的苯胺的 mol%

**以实施例 2 中的苯胺为基础的摩尔产率比 (mol%)

***以添加的苯胺为基础的摩尔产率比 (mol%)

由表 2 可以看出, 在仅使用苯胺与硝基苯反应而不使用 N-碳酰苯胺作为起始物时, 最终产物的产率明显降低。

实施例 3

在添加不同量的碱时, 由本实施例可观察到制得改变量的如此产生的 4-NODPA 和 4-NDPA。

将 1.0 g 的 N-碳酰苯胺 (4.7 mmol)、5.8 g 的硝基苯 (47 mmol)、4.4 g 的苯胺 (47 mmol) 和 5 ml 的 DMSO 的混合物添加至 100 ml 的三颈烧瓶中, 该烧瓶装配有冷却器和搅拌器, 冷却器包含 3.2 g 的碳酸钾作为干燥剂。在混合物中添加的碱的量是不同的, 并于 80℃ 下在氧气气氛中反应 5 小时。

用乙酸乙酯萃取反应溶液，然后用气相色谱分析萃取物。结果见下表 3。

表 3

碱的量* (mol%)	产物 (mol%)		
	4-NODPA	4-NDPA	偶氮苯**
2	15	76	2
4	56	164	4
6	96	225	3
8	106	270	5

*以初始添加的 N-碳酰苯胺计的氢氧化钠的 mol%

**以添加的苯胺为基础的摩尔产率比 (mol%)

由表 3 可以看出，产物的产率与碱的使用量同步增加。

对比例 2

在仅使用苯胺和硝基苯的本对比例中，观察到 4-NODPA 和 4-NDPA 的量发生变化。

按照与实施例 3 相同的方式进行反应 5 小时，但不使用 N-碳酰苯胺。用乙酸乙酯萃取反应溶液，然后用气相色谱分析萃取物。结果见下表 4。

表 4

碱的量* (mol%)	产物 (mol%)		
	4-NODPA**	4-NDPA**	偶氮苯***
2	4	16	3
4	8	30	3
6	6	25	3
8	11	46	5

*以实施例 3 中的 N-碳酰苯胺计的氢氧化钠的 mol%

**以实施例 3 中的苯胺为基础的摩尔产率比 (mol%)

***以添加的苯胺为基础的摩尔产率比 (mol%)

实施例 4

在使用不同温度时, 由本实施例可观察到制得改变量的如此产生的 4-NODPA 和 4-NDPA。

将 1.0 g 的 N-碳酰苯胺 (4.7 mmol)、5.8 g 的硝基苯 (47 mmol)、4.4 g 的苯胺 (74 mmol)、760 mg 的氢氧化钠 (19 mmol) 和 5 ml 的 DMSO 的混合物添加至 100 ml 的三颈烧瓶中, 该烧瓶装配有冷却器和搅拌器, 冷却器包含 3.2 g 的碳酸钾作为干燥剂。反应在不同温度条件下进行 5 小时。

用乙酸乙酯萃取反应溶液, 然后用气相色谱分析萃取物。结果见下表 5。

表 5

温度 (°C)	产物 (mol%)		
	4-NODPA	4-NDPA	偶氮苯*
100	51	147	3
80	56	164	4
50	15	89	1 >

*以添加的苯胺为基础的摩尔产率比 (mol%)

由表 5 可以看出, 当反应温度较低时, 反应速率就慢, 最终产物的产率也略微下降。

实施例 5

在使用不同量的溶剂时, 由本实施例可观察到制得改变量的如此产生的 4-NODPA 和 4-NDPA。

将 1.0 g 的 N-碳酰苯胺 (4.7 mmol)、5.8 g 的硝基苯 (47 mmol)、4.4 g 的苯胺 (74 mmol)、1.1 g 的氢氧化钠 (28 mmol; 以 1 小时间隔分 3 次添加) 的混合物添加至在 100 ml 的三颈烧瓶中的 DMSO 中, 该烧瓶装配有冷却器和搅拌器, 然后在 80°C 下于氧气气氛中进行反应 5 小时。

用乙酸乙酯萃取反应溶液, 然后用气相色谱分析萃取物。结果见下表 6。

表 6

DMSO (ml)	产物 (mol%)		
	4-NODPA	4-NDPA	偶氮苯*
20	53	176	8
10	48	186	4
5	87	212	3

*以添加的苯胺为基础的摩尔产率比 (mol%)

由表 6 可以看出, 溶剂的量对最终产物的选择性或产率没有显著的影响。

实施例 6

在使用不同类型的碱时, 由本实施例可观察到制得改变量的如此产生的 4-NODPA 和 4-NDPA。

将 1.0 g 的 N-碳酰苯胺 (4.7 mmol)、5.8 g 的硝基苯 (47 mmol)、4.4 g 的苯胺 (74 mmol)、碱 (28 mmol) 的混合物添加至在 100 ml 的三颈烧瓶中的 5 ml DMSO 中, 该烧瓶装配有冷却器和搅拌器, 然后在 80°C 下于氧气气氛中进行反应 3 小时。

用乙酸乙酯萃取反应溶液, 然后用气相色谱分析萃取物。结果见下表 7。

表 7

碱	产物 (mol%)			
	4-NODPA	4-NDPA	偶氮苯*	吩嗪+2-NDPA*
NaOH	28	164	3	1 >
KOH	36	133	2	—
NaH	80	254	6	2
t-BuOK	61	182	6	1

*以添加的苯胺为基础的摩尔产率比 (mol%)

由表 7 可以看出, 在使用氢氧化钠、氢氧化钾或氢化钠作为碱时, 最终产物的选择性或产率是高的。

实施例 7

在将水添加至反应溶液中时, 由本实施例可观察到制得改变量的如此产生的 4-NODPA 和 4-NDPA, 由此确定水的作用。

将 1.0 g 的 N-碳酰苯胺 (4.7 mmol)、5.8 g 的硝基苯 (47 mmol)、4.4 g 的苯胺 (47 mmol) 和 752 mg 的氢氧化钠 (18.8 mmol) 的混合物添加至在 100 ml 的三颈烧瓶中的 20 ml DMSO 中, 该烧瓶装配有冷却器和搅拌器。由外部添加水, 并于 80℃ 下在氧气气氛中反应 3 小时。

用乙酸乙酯萃取反应溶液, 然后用气相色谱分析萃取物。结果见下表 8。

表 8

水的添加量*	产物 (mol%)		
	4-NODPA	4-NDPA	偶氮苯**
0	40	135	5
1	27	134	4
3	28	109	3

*以初始添加的 N-碳酰苯胺计的水的 mol%

**以添加的苯胺为基础的摩尔产率比 (mol%)

由表 8 可以看出, 水对最终产物的产率没有影响。

实施例 8

在使用不同类型的溶剂时, 由本实施例可观察到制得改变量的如此产生的 4-NODPA 和 4-NDPA。

将 1.0 g 的 N-碳酰苯胺 (4.7 mmol)、5.8 g 的硝基苯 (47 mmol)、4.4 g 的苯胺 (74 mmol) 和 1.6 g 的氢氧化钾 (28 mmol) 的混合物添加至在 100 ml 的三颈烧瓶中的溶剂 (10 ml) 中, 该烧瓶装配有冷却器和搅拌器, 然后在 80°C 下于空气中进行反应 3 小时。

用乙酸乙酯萃取反应溶液, 然后用气相色谱分析萃取物。结果见下表 9。

表 9

溶剂 (mol%)	产物 (mol%)			
	4-NODPA	4-NDPA	4-ADPA	偶氮苯*
DMSO	68	149	2	6
NMP	29	89	—	5
DMF	—	14	—	1 >
DMSO: NMP=1: 1	93	129	6	6
DMSO: DMF=1: 1	12	67	—	2
DMSO: THF=1: 1	60	104	1 >	4
DMSO: t-BuOH=1: 1	94	134	7	7
DMSO: 二恶烷=1: 1	66	128	—	5

*以添加的苯胺为基础的摩尔产率比 (mol%)

由表 9 可以看出, 本发明最优的溶剂是 DMSO, 在与 DMSO 一起使用包含 DMF、NMP、二恶烷、THF 和 t-BuOH 的共溶剂时反应剂的产率也是高的。

如上所述, 本发明涉及制备 4-NDPA 和 4-NODPA 的方法, 其中使具有优异的性能组合如反应性和选择性的 N-酰苯胺作为起始物替代苯胺与硝基苯反应, 并同时添加苯胺, 再生出一定量的具有更好反应性的 N-碳酰苯胺。本发明的方法通过简单的方式以后处理的形式在制备抗氧化剂 4-氨基二苯基胺方面是相当有效的, 其具有以下优点: (1) 与仅在苯胺和硝基苯之间的反应相比, 可确保更高的反应性和更好的产率; (2) 显著降低副产物如吩嗪和 2-NDPA 的产生; 以及 (3) 通过阻断包含例如氯的腐蚀性废水防止了反应器的腐蚀性。