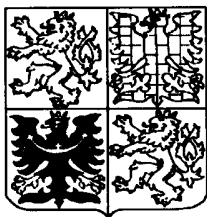


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 13.04.93
(32) 22.05.92
(31) 92/887060
(33) US
(40) 15.03.95

(21) 2835-94

(13) A3

6(51)

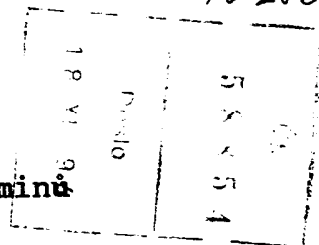
C 07 C 245/08
C 07 C 209/42
C 07 C 209/54

(71) MONSANTO Company, St. Louis, MR, US;

(72) Stern Michael Keith, St. Louis, MR, US;
Cheng Brian Kai-Ming, St. Charles, MR, US;

(54) Způsob výroby substituovaných aromatických
aminů

(57) Je popsán způsob výroby substituovaných aromatických azo sloučenin, zahrnující styk nukleofilního činidla se sloučeninou obsahující azo skupinu v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel, a reakci nukleofilní sloučeniny a sloučeniny obsahující azo skupinu v přítomnosti vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 10 ° C do asi 150 ° C v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k 5:1. V jiném provedení s nukleofilní sloučeninou v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel a vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 70 ° C do asi 200 ° C, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k 5:1 za vzniku substituovaných aromatických aminů. V jiném provedení se získal způsob výroby substituovaných aromatických aminů zahrnující styk nukleofilní sloučeniny se substituovanou aromatickou azo sloučeninou v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel a reakci nukleofilní sloučeniny a substituované aromatické azo sloučeniny v přítomnosti vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 70 ° C do asi 200 ° C v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k 5:1. V jiném provedení substituovaná aromatická azo sloučenina se redukčně alkyluje za vzniku alkylovaných diaminů nebo jejich substituovaných derivátů.



Způsob výroby substituovaných aromatických aminů

Oblast techniky

Vynález se týká výroby substituovaných aromatických azo sloučenin. V jednom aspektu se tento vynález týká výroby substituovaných aromatických aminů. V jiném aspektu se tento vynález týká produkce 4-aminodifenylaminu (4-ADPA) nebo jeho substituovaných derivátů. V dalším aspektu se tento vynález týká přípravy alkylovaných p-fenylendiaminů nebo jejich substituovaných derivátů užitečných jako antioxidanty ze substituovaných aromatických aminů, jako je 4-ADPA nebo jeho substituované deriváty.

Dosavadní stav techniky

Je známa příprava substituovaných aromatických aminů nukleofilní aromatickou substitucí, kdy amino funkční nukleofil nahradí halid. Například je známa příprava 4-ADPA nukleofilním aromatickým substitučním mechanismem, kdy anilínový derivát nahradí halid. Tato metoda vyžaduje přípravu 4-ADPA meziproduktu, jmenovitě 4-nitrodifenylaminu (4-NDPA), následovanou redukcí nitro skupiny. 4-NDPA se připraví reakcí p-chlornitrobenzenů s anilínovým derivátem, jako je formanilid nebo jeho soli, s alkalickým kovem v přítomnosti akceptoru kyseliny nebo neutralizujícího činidla, jako je uhličitán draselný a případně s použitím katalyzátoru. Je to známo například z patentů US 4,187,248, US 4,683,332, US 4,155,936, US 4,670,595, US 4,122,118, US 4,614,817,

US 4,209,463, US 4,196,146, US 4,187,249, US 4,140,716. Tento způsob je nevýhodný, protože vytěsněný halid je korozivní k reaktorům a objevuje se v odpadních proudcích, ze kterých se musí odstraňovat se značnými náklady. Dále vyžaduje použití anilinového derivátu, jako je formanilid, a použití p-chlor-nitrobenzenu dodatečné výrobní zařízení a kapacity k výrobě takových výchozích materiálů, jako je anilin a nitrobenzen.

Je také známa příprava 4-ADPA spojením hlava-pata anilinu, například z patentu GB 1,440,767 a US 4,760,186. Tato metoda je nevýhodná, protože výtěžek 4-ADPA není přijatelný pro komerční proces. Je také známa dekarboxylace močoviny za produkce 4-NDPA - US patent č.3,847,990. Avšak tato metoda není komerčně praktická pro náklady a výtěžek.

Je také známa příprava 4-ADPA hydrogenací p-nitrosodifenylhydroxylaminu, který se získá katalytickou dimerizací nitrosobenzenu pomocí redukčního činidla, jako jsou alifatické sloučeniny, benzen, naftalen, nebo ethylenicky nenasyčené sloučeniny, například patenty US 4,178,315 a 4,404,401. Je také známa příprava p-nitrosodifenylaminu z difenylaminu a alkyl nitrátu v přítomnosti přebytku chlorovodíku, na příklad z patentů U.S. 4,518,803 a 4,479,008.

Vazby aromatických aminů se běžně tvoří reakcí aminu s chloridem kyseliny. Tento způsob tvorby vazeb aromatických aminů je také nevýhodný, protože se vytěsňuje chlorid, který je korozivní k reaktorům a objevuje se v odpadech, ze kterých se musí odstraňovat za značných nákladů. Tyto problémy

by odstranil způsob bez halidů, který by tvořil vazby aromatických aminů v substituovaných aromatických aminech.

Podstata vynálezu

Způsob podle tohoto vynálezu je bezhalidový způsob výroby substituovaných aromatických azo sloučenin a substituovaných aromatických aminů. Tak se eliminuje odstraňování halidů z odpadních proudů za značných nákladů, jakož i korozivní problémy působené halidy. Mimo to se mohou způsobem podle tohoto vynálezu připravit substituované aromatické azo sloučeniny a substituované aromatické aminy obsahující aromatické aminové vazby. Dále je způsob podle tohoto vynálezu ekonomičtější než běžné komerční postupy a je jednodušší v tom, že v jednom provedení jsou substituované aromatické aminy, jako je 4-ADPA nebo jeho substituované deriváty připraveny přímo, bez potřeby odděleného reakčního kroku.

Úkolem tohoto vynálezu je zajištění způsobu výroby substituovaných aromatických azo sloučenin pro použití k výrobě substituovaných aromatických aminů. Dalším úkolem tohoto vynálezu je zajištění způsobu výroby substituovaných aromatických aminů pro použití k výrobě alkylovaných p-fenylendiaminů nebo jejich substituovaných derivátů. Ještě dalším úkolem tohoto vynálezu je zajištění způsobu výroby 4-ADPA nebo jeho substituovaných derivátů a alkylovaných p-fenylendiaminů, který je komerčně schůdný. Ještě dalším úkolem tohoto vynálezu je zajištění způsobu výroby alkylovaných p-fenylendiaminů nebo jejich substituovaných derivátů pro použití jako antioxidanty a antiozonanty.

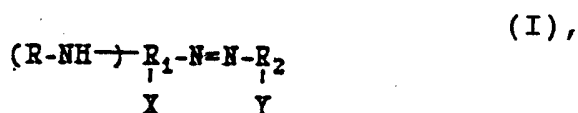
Podle tohoto vynálezu se získá způsob výroby substituovaných aromatických azo sloučenin a substituovaných aromatických aminů zahrnující styk nukleofilního činidla vybraného ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými alifatickými aminy a amidy se sloučeninou obsahující azo skupinu, představovanou vzorcem $X-R_1-N=N-R_2-Y$ nebo jejími azoxy nebo hydrazo deriváty v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel, a reakcí nukleofilní sloučeniny a sloučeniny představované vzorcem $X-R_1-N=N-R_2-Y$ nebo jejími azoxy nebo hydrazo deriváty v přítomnosti vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 10°C do asi 150°C v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1, kde R_1 je aromatická skupina a R_2 je vybráno ze skupiny tvořené alifatickými a aromatickými skupinami a X a Y jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, arylovými skupinami, alkylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$, a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu. Když R_2 je alifatická skupina, X je v meta nebo ortho poloze na R_1 . Když R_2 je aromatická skupina, alespoň jedno z X a Y je v meta nebo ortho poloze na R_1 a R_2 . Halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem. Sulfonátové skupiny, jak se zde používají, jsou estery sulfonických kyselin. Příklady sulfonátů zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, alkyl sulfoná-

ty, aralkyl sulfonáty, aryl sulfonáty a podobně. V jednom provedení substituovaná aromatická azosloučenina dále reaguje s nukleofilní sloučeninou nezávisle vybranou ze skupiny tvořenou anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými alifatickými aminovými deriváty a amidy v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel, vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 70°C do asi 200°C v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1.

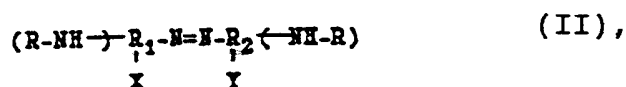
V jednom provedení se získá způsob výroby 4-aminodifenylaminu nebo jeho substituovaných derivátů zahrnující styk anilinu nebo substituovaných anilinových derivátů, azobenzenu nebo substituovaných derivátů azobenzenu nebo jejich azoxy nebo hydrazo deriváty v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel, a reakcí anilinu nebo substituovaných anilinových derivátů, azobenzenu nebo substituovaných derivátů azobenzenu v přítomnosti vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při vhodné reakční teplotě od asi 10°C do asi 150°C v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1, a další reakcí s anilinem, substituovanými deriváty anilinu v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel, vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 70°C do asi 200°C v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1.

Dále je zajištěn podle tohoto vynálezu způsob výroby

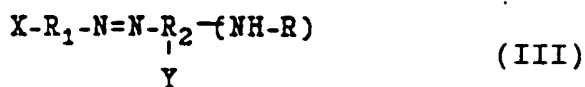
substituovaných aromatických aminů, zahrnující styk nukleofilního činidla vybraného ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými alifatickými aminovými deriváty a amidy se substituovanou aromatickou azo sloučeninou v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel, a reakcí nukleofilní sloučeniny a substituované aromatické azo sloučeniny nebo jejími azoxy nebo hydrazo deriváty v přítomnosti vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 70°C do asi 200°C, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1, kde substituovaná aromatická skupina je vybrána ze skupiny tvořené sloučeninami, představovanými vzorcem



sloučeninami, představovanými vzorcem



sloučeninami, představovanými vzorcem



a jejich směsmi,

kde R-NH- představuje substituent odvozený od sloučeniny vybrané ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými alifatickými aminy a amidy, R_1 je aromatická skupina, R_2 je vybráno ze skupiny tvořené alifatickými a aromatickými skupinami a X a Y jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-NO_2$, $-NH_2$, arylovými skupinami, alkylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-SO_3H$, $-OH$, $-COH$, $COOH$, a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-NH_2$ skupinu, kde halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem a R_2 je aromatická skupina v substituovaných aromatických azo sloučeninách (II) a (III). Substituované aromatické azo sloučeniny (I), (II) a (III) také zahrnují jejich azoxy nebo hydrazo deriváty.

Dále je podle tohoto vynálezu způsob výroby alkylováných p-fenylendiaminů nebo jejich substituovaných derivátů, který obsahuje redukční alkylation substituovaných aromatických aminů připravených způsobem podle tohoto vynálezu.

Dále je podle tohoto vynálezu způsob výroby substituovaných aromatických aminů připravených reakcí amidu a sloučeniny obsahující azo skupinu, aby se připravila substituovaná aromatická azo sloučenina, s následující reakcí substituované aromatické azo sloučeniny s nukleofilní sloučeninou amoniakem za podmínek, které dávají odpovídající substituovaný aromatický amin a amid.

Tento vynález se týká způsobu výroby substituovaných

aromatických azo sloučenin zahrnující:

(a) styk nukleofilního činidla vybraného ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými deriváty alifatických aminů a amidů se sloučeninou obsahující azo skupinu, představovanou vzorcem $X-R_1-N=N-R_2-Y$ nebo jejími azoxy nebo hydrazo deriváty, v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel,

(b) reakci nukleofilní sloučeniny vybrané ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými deriváty alifatických aminů a amidů se sloučeninou obsahující azo skupinu představovanou vzorcem $X-R_1-N=N-R_2-Y$ nebo jejími azoxy nebo hydrazo deriváty, v přítomnosti vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu, při reakční teplotě od asi 10°C do asi 150°C, v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1, kde R_1 je aromatická skupina a R_2 je vybráno ze skupiny tvořené alifatickými a aromatickými skupinami a X a Y jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-NO_2$, $-NH_2$, arylovými skupinami, alkylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfo-nátovými skupinami, $-SO_3H$, $-OH$, $-COH$, $COOH$, a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-NH_2$ skupinu. Když R_2 je alifatická skupina, X je v meta nebo ortho poloze na R_1 . Když R_2 je aromatická skupina, alespoň jedno z X a Y je v meta nebo ortho poloze na R_1 a R_2 . Halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

Pro výrobu substituovaných aromatických aminů způsob podle tohoto vynálezu dále zahrnuje:

(c) reakci substituované aromatické azo sloučeniny s nukleofilní sloučeninou nezávisle vybranou ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými alifatickými aminovými deriváty a amidy, v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel, vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 70°C do asi 200°C v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1.

Nezávisle vybranou nukleofilní sloučeninou se zde míní, že nukleofilní sloučenina může být stejná nebo různá jako nukleofilní sloučenina použitá v reakci nukleofilní sloučeniny se sloučeninou obsahující azo skupinu.

Pro výrobu alkylovaných 4-aminodifenylaminů nebo jejich substituovaných derivátů způsob podle tohoto vynálezu dále zahrnuje:

(d) redukční alkylaci substituovaných aromatických aminů.

Pro výrobu substituovaných aromatických aminů v případě, že nukleofilní sloučenina je amid, způsob podle tohoto vynálezu dále zahrnuje:

(c') reakci substituovaného aromatického aminu s amoniakem za podmínek, které dávají odpovídající substituovaný aromatický amin a amid.

V jednom provedení se tento vynález týká způsobu výroby

(4-ADPA) nebo jeho substituovaných derivátů, který zahrnuje:

(a) styk anilinu nebo substituovaných anilinových derivátů, azobenzenu nebo substituovaných derivátů azobenzenu nebo jejich azoxy nebo hydrazo derivátů v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel, a

(b) reakci anilinu nebo substituovaných anilinových derivátů, azobenzenu nebo substituovaných derivátů azobenzenu nebo jejich azoxy nebo hydrazo derivátů v přítomnosti vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 10°C do asi 150°C v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1,

(c) reakci produktu z (b) s anilinem nebo substituovanými deriváty anilinu v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel, vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 70°C do asi 200°C v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1.

Pro výrobu alkylovaných p-fenylendiaminů nebo jejich substituovaných derivátů způsob podle tohoto vynálezu dále zahrnuje:

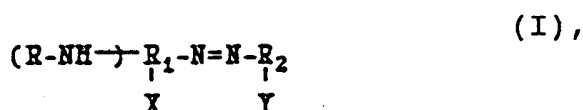
(d) redukční alkylaci (4-ADPA) nebo jeho substituovaných derivátů.

Tento vynález se dále týká způsobu výroby substituovaných aromatických aminů, zahrnující:

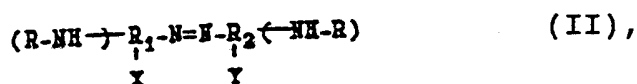
(a) styk nukleofilního činidla vybraného ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifa-

tickými aminy, substituovanými alifatickými aminovými deriváty a amidy se substituovanou aromatickou azo sloučeninou v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel,

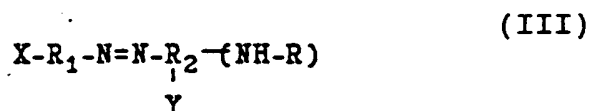
(b) reakci nukleofilní sloučeniny a substituované aromatické azo sloučeniny nebo jejích azoxy nebo hydrazo derivátů v přítomnosti vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 70°C do asi 200°C, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1, kde substituovaná aromatická skupina je vybrána ze skupiny tvořené sloučeninami, představovanými vzorcem



sloučeninami, představovanými vzorcem



sloučeninami, představovanými vzorcem



a jejich směsmi,

kde R-NH- představuje substituent odvozený od sloučeniny vybrané ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými derivá-

ty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými alifatickými aminy a amidy, R_1 je aromatická skupina, R_2 je vybráno ze skupiny tvořené alifatickými a aromatickými skupinami a X a Y jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, arylovými skupinami, alkylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, COOH , a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu, kde halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem, a R_2 je aromatická skupina v substituovaných aromatických azo sloučeninách (II) a (III).

Pro výrobu alkylovaných p-fenylendiaminů nebo jejich substituovaných derivátů způsob podle tohoto vynálezu dále zahrnuje:

(d) redukční alkylation substituovaných aromatických aminů.

Pro výrobu substituovaných aromatických aminů, když nukleofilní sloučenina je amid, způsob podle tohoto vynálezu dále zahrnuje:

(c') reakci substituovaného aromatického aminu s amoniakem za podmínek, které dávají odpovídající substituovaný aromatický amin a amid.

V jednom provedení se substituovaná aromatická azo sloučenina připraví reakcí 4-nitrosodifenylaminu s aromatickým primárním aminem nebo alifatickým primárním aminem.

Při přípravě substituovaných aromatických azo sloučenin se molární poměr nukleofilního činidla, vybraného ze skupiny

tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými alifatickými aminy a amidy, k $X-R_1-N=N-R_2-Y$, nebo jejím azoxy nebo hydrazo derivátům, může měnit od velkého přebytku $X-R_1-N=N-R_2-Y$, nebo jejích azoxy nebo hydrazo derivátů na velký přebytek nukleofilního činidla, vybraného ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými alifatickými aminy a amidy. Výhodně se reakce provádí pomocí přebytku nukleofilního činidla, vybraného ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými alifatickými aminy a amidy. Ještě výhodnější je molární poměr nukleofilního činidla k $X-R_1-N=N-R_2-Y$, nebo jejím azoxy nebo hydrazo derivátům, alespoň asi 1:1.

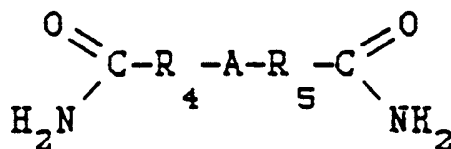
Při přípravě substituovaných aromatických aminů reakcí nukleofilní sloučeniny se substituovanou aromatickou azo sloučeninou se molární poměr nukleofilního činidla, vybraného ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými alifatickými aminy a amidy, k substituovaným aromatickým azo sloučeninám může měnit od velkého přebytku substituované aromatické azo sloučeniny na velký přebytek nukleofilního činidla, vybraného ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými alifatickými aminy a amidy. Výhodně se reakce provádí pomocí přebytku nukleofilního činidla, definovaného shora. Ještě výhodnější je molární poměr nukleofilního činidla k substituované aromatické azo sloučenině alespoň asi 1:1.

Jak se zde používá, výraz "substituované deriváty anilinu" znamená anilin obsahující alespoň jeden substituent elektrony odpuzující nebo uvolňující na aromatickém kruhu. Použitelné substituenty zahrnují halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, alkylové skupiny, alkoxylové skupiny, sulfonátové skupiny, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, COOH , a arylové, arylalkylové nebo alkylarylové skupiny obsahující alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu. Halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

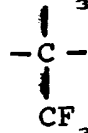
Výhodné alkylové a alkoxylové skupiny obsahují od 1 do asi 6 atomů uhlíku. Preferované arylové, arylalkylové nebo alkylarylové skupiny obsahují od asi 6 do asi 18 atomů uhlíku. Příklady substituovaných anilinových derivátů zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, 2-methoxyanilin, 4-methoxyanilin, 4-chloroanilin, p-toluidin, 4-nitroanilin, 3-bromoanilin, 3-brom-4-aminotoluen, p-aminobenzoovou kyselinu, 2,4-diaminotoluen, 2,5-dichloranilin, 1,4-fenylendiamin, 4,4'-methylendianilin, 1,3,5-triaminobenzen a jejich směsi.

Anilin a substituované deriváty anilinu se mohou přidávat přímo nebo je lze tvořit in situ přidáním sloučeniny, která vytvoří anilin nebo odpovídající derivát anilinu za podmínek v reakční směsi.

Amidy, které lze podle tohoto vynálezu použít, zahrnují aromatické amidy, alifatické amidy, substituované deriváty aromatických amidů, substituované deriváty alifatických amidů a diamidy mající vzorec:

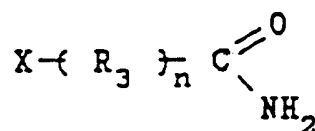


kde R_4 a R_5 jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené aromatickými skupinami, alifatickými skupinami a přímou vazbou a A je vybráno ze skupiny tvořené CF_3 , $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$



a přímou vazbou.

Alifatické amidy a substituované deriváty alifatických amidů, které lze podle tohoto vynálezu použít, jsou představovány vzorcem:



kde n je 0 nebo 1, R_3 je vybráno ze skupiny tvořené alkylovými, arylalkylovými, alkenylovými, arylalkenylovými, cykloalkylovými a cykloalkenylovými skupinami a X je vybráno ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-NO_2$, $-NH_2$, arylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-SO_3H$, $-OH$, $-COH$, $COOH$, a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-NH_2$ skupinu. Výhodné alkylové a alkoxylové skupiny obsahují od 1 do asi 6 atomů uhlíku. Preferované arylové, arylalkylové nebo alkylarylové skupiny obsahují od asi 6 do asi 18 atomů uhlíku.

Příklady alifatických amidů a substituovaných alifatických amidů zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, isobutyramid, močovinu, acetamid, propylamid a jejich směsi.

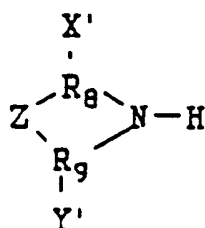
Jak se zde používá, výraz "substituované aromatické

amidy" znamená aromatické amidy obsahující alespoň jeden substituent elektrony odpuzující nebo uvolňující na aromatickém kruhu. Použitelné substituenty zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, alkylové skupiny, alkoxylové skupiny, sulfonátové skupiny, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, COOH , a arylové, arylalkylové nebo alkylarylové skupiny obsahující alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu. Halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem. Výhodné alkylové a alkoxylové skupiny obsahují od 1 do asi 6 atomů uhlíku. Preferované arylové, arylalkylové nebo alkylarylové skupiny obsahují od asi 6 do asi 18 atomů uhlíku.

Příklady aromatických amidů a substituovaných aromatických amidů zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, benzamid, 4-methylbenzamid, 4-methoxybenzamid, 4-chlorbenzamid, 2-methylbenzamid, 4-nitrobenzamid, 4-aminobenzamid a jejich směsi.

Diamidy, které lze podle tohoto vynálezu použít, zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, adipamid, oxalový amid, tereftalový diamid, 4,4'-bifenyldikarboxamid a jejich směsi.

Alifatické aminy a substituované deriváty alifatických aminů, které lze podle tohoto vynálezu použít, jsou sloučeniny vybrané ze skupiny tvořené sloučeninami představovanými vzorcem $\text{X}'-\text{R}_6-\text{NH}-\text{R}_7-\text{Y}'$ a sloučeninami představovanými vzorcem:



kde R_6 je vybráno ze skupiny tvořené alkylovými, alkenylovými, cykloalkylovými a cykloalkenylovými skupinami, R_7 je vybráno ze skupiny tvořené přímou vazbou, alkenylovými, cykloalkylovými a cykloalkenylovými skupinami, R_8 a R_9 jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené alkylovými a alkenylovými skupinami, Z je vybráno ze skupiny tvořené přímou vazbou, $-NH-$, $-N(R_{10})-$, $-O-$, $-S-$, kde R_{10} je alkylová skupina, a X' a Y' jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-NO_2$, $-NH_2$, arylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-SO_3H$, $-OH$, $-COH$, $COOH$, a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-NH_2$ skupinu. Halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem. Výhodné alifatické skupiny R_6 a R_7 obsahují od 1 do asi 12 atomů uhlíku. Preferované arylové, arylalkylové nebo alkylarylové skupiny obsahují od asi 6 do asi 18 atomů uhlíku. Výhodné alkoxylové skupiny obsahují od 1 do asi 6 atomů uhlíku.

Příklady alifatických aminů a substituovaných alifatických aminů zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, cyklohexylamin, 2-butylamin, isopropylamin, 2-hexylamin, 2-heptylamin, 1,4-dimethylpentylamin, 1-methylheptylamin, 1-ethyl-3-methylpentylamin, 1,3-dimethylbutylamin, oktylamin, piperidin, piperazin, hexamethylendiamin, 2-amino-1-propanol, 2-amino-1-butanol, 6-aminohexanoová kyselina a jejich směsi.

Jak se zde používá, výraz "sloučeniny obsahující azo skupinu" jsou sloučeniny podle tohoto vynálezu představované vzorcem $X-R_1-N=N-R_2-Y$, nebo jejich azoxy nebo hydrazo deri-

váty, kde R_1 je aromatická skupina, R_2 je vybrány ze skupiny tvořené alifatickými a aromatickými skupinami a X a Y jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, arylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, COOH , a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu. Když R_2 je alifatická skupina, X je v meta nebo v ortho poloze na R_1 . Když R_2 je aromatická skupina, alespoň jedno z X a Y je v meta nebo ortho poloze na R_1 a R_2 . Halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem. Výhodné alkylové a alkoxylové skupiny obsahují od 1 do asi 6 atomů uhlíku. Preferované arylové, arylalkylové nebo alkylarylové skupiny obsahují od asi 6 do asi 18 atomů uhlíku. Příklady "sloučenin obsahujících azo skupinu zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, azobenzen, substituované deriváty azobenzenu, azoxybenzen, 4-(fenylazo)difenylamin, 1,2-difenylhydrazin a jejich směsi.

Když sloučenina obsahující azo skupinu je azobenzen, lze tento připravit oxidačním spojením anilinu v přítomnosti vhodné báze. Když nukleofilní sloučeninou použitou k reakci s azobenzenem je anilin a reakce se provádí za aerobních podmínek, azobenzen lze připravit in situ oxidačním spojením anilinu v přítomnosti vhodné báze. Oxidační spojení anilinu je známé z publikace Jeon, S. a Sawyer, D. T., "Hydroxide-Induced Synthesis of the Superoxide Ion from Dioxygen and Aniline, Hydroxylamine, or Hydrazine", Inorg. Chem., Vol. 29, str. 4612 až 15 (1990) a reakční podmínky zde definované

pro přípravu aromatických sloučenin obsahujících azo skupinu jsou dostatečné pro oxidační spojení anilinu na azobenzen.

Jak se zde používá, výraz "substituované deriváty azobenzenu" znamená azobenzen obsahující alespoň jeden substituent elektrony odpuzující nebo uvolňující na jednom nebo obou aromatických kruzích. Použitelné substituenty zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, alkylové skupiny, alkoxylové skupiny, sulfonátové skupiny, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, COOH , a arylové, arylalkylové nebo alkylarylové skupiny obsahující alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu. Halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem. Výhodné alkylové a alkoxylové skupiny obsahují od 1 do asi 6 atomů uhlíku. Preferované arylové, arylalkylové nebo alkylarylové skupiny obsahují od asi 6 do asi 18 atomů uhlíku. Příklady substituovaných derivátů azobenzenu zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, 3,4'-dichloroazobenzen, p-fenylazobenzen sulfonovou kyselinu, p-(2,4-dihydroxyfenylazo)benzen sulfonovou kyselinu a jejich směsi.

Vhodné soustavy rozpouštědel zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, rozpouštědla jako je dimethylsulfoxid, nukleofilní sloučeniny jako substituované anilinové deriváty, anilin a amidy s teplotou tání pod reakční teplotou, například roz-tavený benzamid, dimethylformamid, N-methyl-2-pyrrolidon, pyridin, ethylenglykoldimethyl ether, aminy jako diisopropylethylamin, sec-butylamin, 2-heptylamin a jejich směsi. Jak je dále podrobněji popsáno, jsou použitelné směsi rozpouštědel, ve kterých se kombinuje alespoň jedno vhodné rozpou-

štědlo a jiné rozpouštědlo, jako je kontrolované množství protického rozpouštědla, například methanolu nebo vody.

Vhodné báze zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, organické a anorganické báze, alkalické kovy, jako je kovový sodík, hydridy alkalických kovů, hydroxidy a alkoxidy, jako jsou hydrid sodný, hydroxid lithný, hydroxid sodný, hydroxid draselný, hydroxid cesný, t-butoxid draselný a podobně, včetně jejich směsí. Jiné přijatelné bazické materiály zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, katalyzátory fázového transferu ve spojení s vhodným zdrojem báze, jako jsou tetra substituované hydroxidy nebo halidy amonia, kde každý substituent je nezávisle vybrán z alkylových, arylových nebo arylalkylových skupin, kde alkylové, arylové, arylalkylové skupiny mají výhodně od 1 do asi 18 atomů uhlíku, včetně tetraalkylamonium hydroxidů, například tetramethylamonium hydroxidu, tetraalkylamonium halidů, například tetrabutylamonium chloridu, aryltrialkylamonium hydroxidů, například fenyltrimethylamonium hydroxidu, arylalkyl, trialkylamonium hydroxidů, například benzyltrimethylamonium hydroxidu, alkyl substituovaných diamonium hydroxidů, například bis-dibutylethylhexamethylendiamonium hydroxidu, a jiných kombinací katalyzátorů fázového transferu a vhodných bází, jako jsou vhodné báze ve spojení s arylamoniovými solemi, crown ethery a podobně, aminové báze, jako je lithium bis(trimethylsilyl)amid, 2-aminoheptan a podobně, a alkyl magnesium halidy, včetně jejich směsí. Preferované materiály použitelné jako báze jsou hydroxidy alkalických kovů, jako je hydroxid draselný,

alkoxidy alkalických kovů, jako je t-butoxid draselný, hydroxidy alkalických kovů nebo alkoxidy ve spojení s katalyzátory fázového transferu, jako je hydroxid draselný ve spojení s crown ethery, a tetraalkylamonium hydroxidy, jako jsou tetramethylamonium hydroxid a tetrabutylamonium hydroxid.

Báze se přidává s výhodou k nukleofilní sloučenině, aby vznikla směs, která se pak kombinuje se sloučeninou obsahující azo skupinu nebo substituovanou aromatickou azo sloučeninou. Případně se báze přidává po tom, co se nukleofilní sloučenina a sloučenina obsahující azo skupinu nebo substituovaná aromatická azo sloučenina zkombinovaly. Přidávání materiálu se může provádět nad hladinu i pod ní.

Pro výrobu substituovaných aromatických azo sloučenin lze množství báze, použité podle tohoto vynálezu, pohodlně vyjádřit v termínech molárního poměru vhodné báze ke sloučenině obsahující azo skupinu. Široký molární poměr báze ke sloučenině obsahující azo skupinu bude od asi 1:1 k asi 10:1, výhodně od asi 1:1 k asi 4:1 a nejvýhodnější je od asi 1:1 k asi 2:1.

Při přípravě substituovaných aromatických aminů lze množství báze, použité podle tohoto vynálezu, pohodlně vyjádřit v termínech molárního poměru vhodné báze k substituované aromatické azo sloučenině. Široký molární poměr báze k substituované aromatické azo sloučenině bude od asi 1:1 k asi 10:1, výhodně od asi 1:1 k asi 4:1 a nejvýhodnější je od asi 1:1 k asi 2:1.

Reakce nukleofilní sloučeniny se sloučeninou obsahující azo skupinu se provádí při teplotě v rozmezí od asi 10°C do asi 150°C, jako je od asi 20°C do asi 120°C, výhodně asi 30°C do asi 100°C. Nejvýhodnější teplotou pro provádění reakce nukleofilní sloučeniny se sloučeninou obsahující azo skupinu je od asi 50°C do asi 90°C.

Reakce nukleofilní sloučeniny se substituovanou aromatickou azo sloučeninou se provádí při teplotě v rozmezí od asi 70°C do asi 200°C, jako je od asi 70°C do asi 190°C, výhodně asi 70°C do asi 180°C. Nejvýhodnější teplotou pro provádění reakce nukleofilní sloučeniny se substituovanou aromatickou azo sloučeninou je od asi 130°C do asi 170°C.

Důležitá je kontrola množství protického materiálu při reakci nukleofilní sloučeniny se sloučeninou obsahující azo skupinu. Množství protického materiálu, použitého podle tohoto vynálezu, lze pohodlně vyjádřit v termínech molárního poměru, založeného na množství báze přítomné na začátku reakce nukleofilní sloučeniny se sloučeninou obsahující azo skupinu. Široký molární poměr protického materiálu k bázi bude od asi 0:1 k asi 5:1, výhodně od asi 0:1 k asi 3:1 a nejvýhodnější je od asi 0:1 k asi 1:1. Tato reakce by se tedy mohla provádět za bezvodých podmínek. Jak se zde používá pro reakci nukleofilní sloučeniny se sloučeninou obsahující azo skupinu, výraz "kontrolované množství" protického materiálu je až takové množství, které začíná inhibovat reakci nukleofilní sloučeniny se sloučeninou obsahující azo skupinu. Horní hranice množství protického materiálu přítom-

ného v reakci se mění s rozpouštědlem. Navíc snesitelné množství protického materiálu se bude měnit s typem báze, množstvím báze a kationtem báze použitých v různých soustavách rozpouštědel. Avšak odborník může na podkladě poučení z tohoto vynálezu stanovit specifickou horní hranici množství protického materiálu pro specifické rozpouštědlo, typ a množství báze, kationt báze a podobně. Minimální množství protického materiálu, potřebného pro zachování selektivity žádaných produktů, bude také závislé na rozpouštědle, typu a množství báze, kationtu báze a podobně, které se použijí. Rovněž ty odborník může stanovit.

Důležitá je kontrola množství protického materiálu při reakci nukleofilní sloučeniny se substituovanou aromatickou azo sloučeninou. Množství protického materiálu, použitého podle tohoto vynálezu, lze pohodlně vyjádřit v termínech molárního poměru, založeného na množství báze přítomné na začátku reakce nukleofilní sloučeniny se substituovanou aromatickou azo sloučeninou. Široký molární poměr protického materiálu k bázi bude od asi 0:1 k asi 5:1, výhodně od asi 0:1 k asi 1:1. Tato reakce by se tedy mohla provádět za bezvodých podmínek. Jak se zde používá pro reakci nukleofilní sloučeniny se substituovanou aromatickou azo sloučeninou výraz "kontrolované množství" protického materiálu je až takové množství, které začíná inhibovat reakci nukleofilní sloučeniny se substituovanou aromatickou azo sloučeninou. Horní hranice množství protického materiálu, přítomného v reakci, se mění s rozpouštědlem. Navíc snesitelné množství protické-

ho materiálu se bude měnit s typem báze, množstvím báze a kationtem báze použitých v různých soustavách rozpouštědel. Avšak odborník může na podkladě poučení z tohoto vynálezu stanovit specifickou horní hranici množství protického materiálu pro specifické rozpouštědlo, typ a množství báze, kationt báze a podobně. Minimální množství protického materiálu, potřebného pro zachování selektivity žádaných produktů, bude také závislé na rozpouštědlech, typu a množství báze, kationtu báze a podobně, které se použijí. Rovněž je odborník může stanovit.

Protože množství protického materiálu, přítomného v reakci, je důležité, je možné redukovat množství přítomného protického materiálu, co je nejvíc možné, a pak přidat zpět do reakce žádané množství. Protické materiály, které se mohou přidat zpět do reakce, jsou odborníkům známe a zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, vodu, methanol, isoamylalkohol, t-butanol a jejich směsi. Způsoby měření množství protického materiálu a redukce množství protického materiálu, co je nejvíc možné, jsou odborníkům dobře známe. Například množství vody, přítomné v jistých reagentech, lze stanovit pomocí přístroje Karl-Fischera a množství vody je možné redukovat destilací a nebo sušením za sníženého tlaku, sušením v přítomnosti P_2O_5 a jiných činidel, azeotropní destilací s použitím například xylenu a podobně, včetně jejich kombinací.

V jednom provedení se kontrola množství protického materiálu, přítomného při reakci nukleofilní sloučeniny se sloučeninou, obsahující azo skupinu nebo se substituovanou

aromatickou azo sloučeninou, provádí přidáním sušidla, aby bylo přítomné během reakce nukleofilní sloučeniny se sloučeninou obsahující azo skupinu nebo se substituovanou aromatickou azo sloučeninou. Když je například protický materiál voda, sušidlo odjímá vodu přítomnou během reakce nukleofilní sloučeniny se sloučeninou obsahující azo skupinu nebo se substituovanou aromatickou azo sloučeninou, což vede k vyšší konverzi sloučeniny obsahující azo skupinu nebo substituované aromatické azo sloučeniny a vyšším výtěžkům substituované aromatické azo sloučeniny nebo substituovaného aromatického aminu. Jak se zde používá, sušidlo je sloučenina přítomná během reakce nukleofilní sloučeniny se sloučeninou obsahující azo skupinu nebo se substituovanou aromatickou azo sloučeninou vedle použité vhodné báze. Příklady vhodných sušidel zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, bezvodý síran sodný, molekulární síta, jako jsou typy 4A, 5A a 13X dostupná od Union Carbide Corporation, chlorid vápenatý, tetramethylammonium hydroxid dihydrát, bezvodé báze, jako jsou KOH a NaOH, a aktivovaná alumina.

V jiném provedení se kontrola množství protického materiálu, přítomného při reakci nukleofilní sloučeniny se sloučeninou obsahující azo skupinu nebo se substituovanou aromatickou azo sloučeninou, provádí kontinuálním odstraňováním protického materiálu z reakční směsi destilací. Pokud přítomný protický materiál tvoří azeotrop s jednou ze sloučenin v reakční směsi, protický materiál lze odstraňovat kontinuální azeotropní destilací protického materiálu pomocí azeo-

tropu. Kontinuální odstraňování protického materiálu dovolu-
je použití nižšího množství báze v reakci nukleofilní slou-
čeniny se sloučeninou obsahující azo skupinu nebo se substi-
tuovanou aromatickou azo sloučeninou, což vede k vysoké kon-
verzi sloučeniny obsahující azo skupinu nebo substituované
aromatické azo sloučeniny a výborným výtěžkům substituované
aromatické azo sloučeniny nebo substituovaného aromatického
aminu.

Obecně lze provádět reakce za aerobních i anaerobních
podmínek. Když je nukleofilní činidlo sekundární alifatický
amin, lze provádět reakce pouze za aerobních podmínek, na-
příklad za podmínek jsou jedinými použitelnými alifatickými
aminy a substituovanými alifatickými aminy ty, které mají
vzorec $X'-R_e-NH_2$. Za aerobních podmínek se provádí reakce
zejména, jak je popsáno shora, v reakční zóně, která je vy-
stavena kyslíku, obvykle je vystavena vzduchu. Za aerobních
podmínek se může tlak, při kterém se provádí reakce, měnit.
Optimální tlak, jakož i optimální kombinaci tlaku a teploty,
může odborník snadno stanovit. Například lze provádět reakci
při tlaku v rozmezí od 0 psig (0 kg/cm²) do asi 250 psig
(17,6 kg/cm²), jako od 14 psig (1 kg/cm²) do asi 150 psig
(10,5 kg/cm²). Za anaerobních podmínek lze provádět reakci
při atmosférickém tlaku nebo při snížených nebo zvýšených
tlacích, v přítomnosti inertního plynu, jako je například
dusík nebo argon. Optimální podmínky pro danou množinu re-
akčních parametrů, jako je teplota, báze, rozpouštědlo a po-
dobně, odborník může na podkladě poučení z tohoto vynálezu
snadno stanovit.

Redukční alkylation substituovaných aromatických aminů, například 4-ADPA, pro produkci antioxidantů nebo antiozonantů, lze provádět řadou dobře známých způsobů, například podle patentu US 4,900,868. Výhodně reagují substituované aromatické aminy s vhodným ketonem nebo aldehydem v přítomnosti vodíku a platiny na uhlíku jako katalyzátoru. Vhodné ketony zahrnují, ale nejsou na ně omezeny, methylisobutylketon (MIBK), aceton, methylisoamylketon a 2-oktanon.

Aminolyzu substituovaných aromatických aminů obsahujících aromatickou amidovou vazbu, které lze připravit reakcí amidu jako nukleofilní sloučeniny se sloučeninou obsahující azo skupinu, za vzniku substituované aromatické azo sloučeniny, s následující reakcí substituované aromatické azo sloučeniny s nukleofilní sloučeninou, lze provádět s amoniakem za vzniku odpovídajícího substituovaného aromatického aminu a amidu, které se mohou recyklovat. Například podle publikace Jencks, W.P., J. Am. Chem. Soc., 92, str. 3201 až 3202 (1970). Substituované aromatické aminy, obsahující aromatickou amidovou vazbu, reagují s výhodou s amoniakem v přítomnosti rozpouštědla, například methanolu.

Zamýšlené ekvivalenty reaktantů a reagentů uvedených shora, reaktanty a reagenty jím odpovídající a mající stejné obecné vlastnosti, kdy jedna nebo více různých skupin, například $-\text{NO}_2$, jsou jednoduché variace. Navíc, když substituent je označen jako vodík, nebo jím může být, přesná chemická povaha substituentu jiného než je vodík v té poloze není kritická, pokud nepříznivě neovlivňuje celkovou aktivitu a nebo postup syntézy.

Chemické reakce jsou shora popisované v termínech nejpřesnější aplikace způsobu podle tohoto vynálezu. Někdy reakční podmínky nemusí být použitelné tak, jak jsou specificky popisovány pro každý reaktant a reagent v nárokovaném rozsahu. Například jisté vhodné báze nemusí být tak rozpustné v jednom rozpouštědle, jako jsou v jiných rozpouštědlech. Reaktanty a reagenty, u kterých k tomu dojde, odborník snadno pozná. Ve všech takových případech lze buď provádět reakce konvenčními úpravami známými odborníkům, například vhodnými úpravami teploty, tlaku a podobně, změnou na alternativní konvenční reagenty, jako jsou jiná rozpouštědla nebo jiné báze, rutinními úpravami reakčních podmínek nebo jinými reakcemi zde popisovanými nebo jinak konvenčními. To vše bude použitelné pro způsob podle tohoto vynálezu. U všech preparativních metod výchozí materiály jsou známe, nebo se snadno připraví ze známých výchozích materiálů.

Příklady provedení vynálezu

Materiály a metody: Anilin, anilinové deriváty a azobenzen se získaly od Aldrich Chemical, byly reagent grade a používaly se bez dalšího čistění. Rozpouštědla se získala od Aldrich Chemical a byly anhydrous grade. Tetramethylammonium hydroxid se získal jako pentahydrát.

HPLC pokusy.

HPLC s reversní fází se používala k analýze reakčních směsí. 5 mikrometrová kolona Beckman/Altex Ultrasphere-ODS (4,6 x 150 mm) se používala s binárním gradientovým čerpadlovým systémem. Absorpce v UV se monitorovala při 254 nm.

Waters 600 série HPLC vybavený Vydac 201HS54 (4,6 X 250 mm) kolonou a UV detekcí při 254 nm se používal při všech analýzách. Autentické vzorky produktů, které se používaly jako externí standardy, se připravily podle známých literárních metod.

Eluční gradient

Doba (minut)	% rozpouštědla A (voda)	% rozpouštědla B (40 % methanol v ACN)
0	75	25
35	20	80
40	0	100
45	0	100
46	75	25
55	75	25

Příklad 1

Tento příklad ilustruje výrobu 4-ADPA reakcí anilinu a azobenzenu a báze s katalyzátorem transferu fáze.

A) Roztok 1,8 g azobenzenu, 2,6 g 18-crown-6, 1 g KOH a 5 g anilinu se míchal při 70°C pod dusíkem 72 hodin. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek 4-ADPA na bázi azobenzenu byl 58 %.

B) Roztok 1,8 g azobenzenu, 2,6 g 18-crown-6, 1,5 g methoxidu draselného a 5 g anilinu se míchal při 100°C pod dusíkem 3 hodiny. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek 4-ADPA na bázi azobenzenu byl 32 %.

C) Roztok 1,8 g azobenzenu, 2,6 g 18-crown-6, 2,24 g t-

butoxidu draselného a 5 g anilinu se míchal při 89°C pod dusíkem 2 hodiny. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek 4-ADPA na bázi azobenzenu byl 100 %.

Příklad 2

Tento příklad ilustruje výrobu 4-ADPA reakcí anilinu a azobenzenu v přítomnosti báze.

A) Roztok 1,8 g azobenzenu, 1 g KOH a 5 g anilinu byl míchán při 120°C pod dusíkem 12 hodin. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek 4-ADPA na bázi azobenzenu byl 19 %.

B) Roztok 1,8 g azobenzenu, 2 g KOH a 5 g anilinu byl míchán při 150°C pod dusíkem 12 hodin. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek 4-ADPA na bázi azobenzenu byl 38 %.

C) Roztok 1,8 g azobenzenu, 1 g NaOH a 5 g anilinu byl míchán při 80°C pod dusíkem 12 hodin. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek 4-ADPA na bázi azobenzenu byl 97 %.

Příklad 3

Tento příklad ilustruje účinek protického materiálu na výrobu 4-fenylazodifenylaminu při reakci anilinu a azobenzenu v přítomnosti báze a katalyzátoru transferu fáze.

Směs 0,45 g azobenzenu, 1,25 g anilinu, 0,55 g t-butoxidu draselného a 0,65 g 18-crown-6 se míchala pod dusíkem. Přidávala se různá množství vody a roztok se po dobu 2 hodin

zahříval na 80°C. Pak se odebral alikvotní podíl pro HPLC analýzu.

Tabulka 1

<u>Molární poměr Voda:t-butoxid</u>	<u>Výtěžek % 4-fenylazodifenylamin</u>
10	0
3	1
1	7
0,5	50

Příklad 4

Tento příklad ilustruje výrobu 4-ADPA reakcí anilinu a azobenzenu, báze a katalyzátoru transferu fáze v přítomnosti různých rozpouštědel.

A) Roztok 1,8 g azobenzenu, 2,6 g 18-crown-6, 2.24 g KOH a 0,9 g anilinu se míchal v 5 g DMSO při 120°C pod dusíkem 72 hodin. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek 4-ADPA na bázi azobenzenu byl 10 %.

B) Roztok 1,8 g azobenzenu, 2,2 g t-butoxidu draselného, 2,6 g 18-crown-6 a 0,9 g anilinu v 5 g ethylenglykolu se míchal při 140°C pod dusíkem 12 hodin. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. HPCL výtěžek 4-ADPA na bázi azobenzenu byl 30 %.

C) Roztok 1,8 g azobenzenu, 2,2 g t-butoxidu draselného, 2,6 g 18-crown-6, a 0,9 g anilinu v 3 g N-methyl-2-pyrrolidinu se míchal při 140°C pod dusíkem 12 hodin. Alikvotní

podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek 4-ADPA na bázi azobenzenu byl 5 %.

Příklad 5

Tento příklad ilustruje reakci anilinu a substituovaných derivátů azobenzenu pro výrobu substituovaných derivátů 4-ADPA.

A) Roztok 1,8 g azobenzenu, 2,2 g t-butoxidu draselného a 5,35 g p-toluidinu se míchal při 150°C pod dusíkem 12 hodin. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek derivátu 4-ADPA na bázi azobenzenu byl 71 %.

B) Roztok 1,8 g azobenzenu, 2,2 g t-butoxidu draselného a 5 g p-anisidinu se míchal při 140°C pod dusíkem 12 hodin. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. HPCL výtěžek derivátu 4-ADPA na bázi azobenzenu byl 35 %.

C) Roztok 1,8 g azobenzenu, 2,2 g t-butoxidu draselného, 2,6 g 18-crown-6, a 5 g p-chloranilinu se míchal při 135°C pod dusíkem 4 hodiny. Výtěžek derivátu 4-ADPA na bázi azobenzenu byl 49 %.

Příklad 6

Tento příklad ilustruje výrobu 4-ADPA reakcí anilinu a azoxybenzenu, báze a fáze transferu katalyzátoru.

Roztok 12 g azoxybenzenu, 2,6 g 18-crown-6, 1 g KOH a 5 g anilinu se míchal při 150°C pod dusíkem 4 hodiny. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek 4-ADPA na bázi azoxybenzenu byl 91 %.

Příklad 7

Tento příklad ilustruje účinek vody na výrobu 4-ADPA reakcí 4-(fenylazo)difenylaminu s nukleofilem.

Roztok 0,55 g anilinu, 0,25 g t- butoxidu draselného, 0,3 g 18-crown-6 a různá množství vody se míchal pod dusíkem 4 hodiny. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 2.

Tabulka 2

<u>Molární poměr Voda:t-butoxid</u>	<u>Výtěžek % 4-ADPA</u>
10	0
5	6
3	2
1	100
0,5	100
Bezvodý	36

Příklad 8

Tento příklad ilustruje výrobu 4-ADPA reakcí 2-heptylaminu, 4-fenylazodifenylaminu, báze a katalyzátoru transferu fáze.

Roztok 1,35 g 4-fenylazodifenylaminu, 3 g 2- heptylaminu, 1,12 g t-butoxid draselného a 1,3 g 18-crown-6 se zahříval pod dusíkem 3 hodiny. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek 4-ADPA na bázi 4-fenylazodifenylaminu byl 5 %.

Příklad 9

Tento příklad ilustruje výrobu 4-ADPA reakcí 2-heptylaminu a 4-(fenylazo)difenylaminu.

Roztok 1,32 g 4-(fenylazo)difenylaminu, 3,1 g 2-heptylaminu se zahříval pod dusíkem 3 hodiny. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek 4-ADPA na bázi 4-fenylazodifenylaminu byl 30 %.

Příklad 10

Tento příklad ilustruje výrobu 4-ADPA reakcí 4-(fenylazo)difenylaminu a substituovaného aromatického aminu.

Roztok 2,73 g 4-(fenylazo)difenylaminu, 5 g 1,4-fenylendiaminu, 2,24 g t-butoxidu draselného a 2,6 g 18-crown-6 se zahříval pod dusíkem 30 minut. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek 4-ADPA na bázi 4-fenylazodifenylaminu byl 59 %.

Příklad 11

Tento příklad ilustruje výrobu 4,4'-diaminodifenylaminu, derivátu ADPA reakcí substituovaného aromatického aminu 1,4-fenylendiaminu s azobenzenem.

Roztok 1,8 g azobenzenu, 5 g 1,4-fenylendiaminu, 2,24 g t-butoxidu draselného a 2,6 g 18-crown-6 se zahříval pod dusíkem 30 minut. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek 4-ADPA na 4,4'-diaminodifenylaminu bázi azobenzenu byl 30 %.

Příklad 12

Tento příklad ilustruje výrobu substituované aromatické azo sloučeniny reakcí azobenzenu a substituovaného aromatického aminu.

Roztok 1,8 g azobenzenu, 2,2 g t-butoxidu draselného, 2,6 g 18-crown-6, a 5 g substituovaného anilinu se míchal při 80°C 1 hodinu. Výtěžek substituovaných azo sloučenin je na bázi azobenzenu.

Tabulka 3

<u>Substituovaný aromatický amin</u>	<u>Výtěžek % Substituovaná azo sloučenina</u>
p-chloranilin	19
p-methylanilin	18
p-methoxyanilin	28

Příklad 13

Tento příklad ilustruje výrobu substituované azo sloučeniny reakcí anilinu a azobenzenu.

Roztok 1,8 g azoxybenzenu, 2,6 g 18-crown-6, 1 g KOH a 5 g anilinu se míchal při 80°C 2 hodiny. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek 4-(fenylazo)difenylaminu na bázi azobenzenu byl 14 %.

Příklad 14

Tento příklad ilustruje výrobu substituovaného aroma-

tického aminu reakcí aromatického amidu s azobenzenem.

Směs 1,8 g azobenzenu, 2,6 g t-butoxidu draselného a 2,6 g 18-crown-6 se rozpustila v 5 g roztaveného benzamidu. Reakční směs se míchala při 135°C pod dusíkem 12 hodin. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Výtěžek derivátu 4-ADPA na bázi azobenzenu byl 17 %.

Příklad 15

Tento příklad ilustruje výrobu 4-ADPA reakcí 1,2- difenylhydrazinu a nukleofilu aromatického aminu.

Směs 1,8 g 1,2-difenylhydrazinu, 2,2 g t-butoxidu draselného, 2,6 g 18-crown-6 a 5 g anilinu se míchala při 135°C 12 hodin. Výtěžek 4-ADPA na bázi 1,2-difenylhydrazinu byl 9%.

Příklad 16

Tento příklad ilustruje výrobu 4-(fenylazo) difenylaminu a jeho substituovaných derivátů reakcí anilinu nebo substituovaných derivátů anilinu a azobenzenu.

(a) 10 mmol azobenzenu, 20 mmol t-butoxidu draselného a 10 mmol 18-crown-6 v 10 g anilinu se míchalo při 80°C pod dusíkem 30 minut. Vážený alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Obsahoval 40 % 4-(fenylazo) difenylaminu, 50 % azobenzenu a 10 % hydrazobenzenu.

(b) 10 mmol azobenzenu, 20 mmol t-butoxidu draselného a 10 mmol 18-crown-6 v 10 g p-anisidinu se míchalo při 60°C pod dusíkem 12 hodin. Přidalo se 10 ml 90 % methanolu, aby se roztok homogenizoval. Vážený alikvotní podíl se odebral

pro HPLC analýzu. Obsahoval 80 % 4-(4- methoxyfenylazo) difenylaminu, 19 % azobenzenu.

(c) 10 mmol azobenzenu, 20 mmol t-butoxidu draselného a 10 mmol 18-crown-6 v 10 g p-chloranilinu se míchalo při 70°C pod dusíkem 12 hodin. Přidalo se 10 ml 90 % methanolu, aby se roztok homogenizoval. Vážený alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Obsahoval 31 % 4-(4- chlorfenylazo) difenylaminu, 30 % azobenzenu a 38 % hydrazobenzenu.

(d) 10 mmol azobenzenu, 20 mmol t-butoxidu draselného a 10 mmol 18-crown-6 v 10 g p-toluidinu se míchalo při 80°C pod dusíkem 12 hodin. Přidalo se 10 ml 90 % methanolu, aby se roztok homogenizoval. Vážený alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Obsahoval 60 % 4-(tolylfenylazo) difenylaminu a 40 % azobenzenu.

(e) 10 mmol azobenzenu, 20 mmol t-butoxidu draselného a 10 mmol 18-crown-6 a 10 g p-nitroanilinu v 4 ml DMSO se míchalo při 100°C pod dusíkem 12 hodin. Přidalo se 10 ml 90 % methanolu, aby se roztok homogenizoval. Vážený alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Obsahoval 23 % 4-(nitrofenylazo) difenylaminu a 74 % azobenzenu.

(f) 10 mmol azobenzenu, 2 g 1,4-fenylendiaminu, 20 mmol t-butoxidu draselného a 10 mmol 18-crown-6 v 4 ml DMSO se míchalo při 100°C pod dusíkem 72 hodin. Přidalo se 10 ml 90 % methanolu, aby se roztok homogenizoval. Vážený alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Obsahoval 90 % 4- (amino-fenylazo) difenylaminu.

Příklad 17

Tento příklad ilustruje výrobu 4-(fenylazo) difenylaminu reakcí anilinu a azobenzenu

75 ml 25 % vodného tetramethylamonium hydroxidu se odpařilo do sucha při 60°C a 2,66 kPa, s následujícím přidáním 18,5 g azobenzenu a 75 ml anilinu. Roztok se míchal při 60°C a 2,66 kPa 4 hodiny. Oddestilovalo se asi 30 ml anilinu. Pak se přidalo 50 ml vody. Roztok v anilinu podle HPLC analýzy obsahoval 99 % výtěžek 4-(fenylazo) difenylaminu a 6 % N-methylanilinu na bázi azobenzenu.

Příklad 18

Tento příklad ilustruje výrobu 4-(fenylazo) difenylaminu za aerobních podmínek.

Roztok 25 % vodného tetramethylamonium hydroxidu (8 ml) se koncentroval za vakua při 75°C až se tvořila pevná látka. Přidalo se 1,8 g azobenzenu a 10 ml anilinu. Roztok se míchal za stejných podmínek 4 hodiny a pak v přítomnosti vzduchu 12 hodin. Podle HPLC analýzy směs obsahovala 90 % výtěžek 4-(fenylazo)difenylaminu.

Příklad 19

Tento příklad ilustruje konverzi 4-(fenylazo) difenylaminu na 4-aminodifenylamin pomocí isoamylalkoholu jako protického materiálu.

Roztok 2,73 g 4-(fenylazo) difenylaminu, 80 mg isoamylalkoholu, 0,22 g t-butoxidu draselného a 1,3 g 18-crown-6 se

zahříval pod dusíkem na 100 až 120°C 12 hodin. Výtěžek 4-ADPA byl 80 %.

Příklad 20

Tento příklad ilustruje výrobu 4-ADPA z aerobní reakce anilinu a azobenzenu, kdy se azobenzen tvoří in situ.

0,9 g anilinu a 2,2 g t-butoxidu draselného v 5 g t-butanolu se míchalo při 135°C na vzduchu 12 hodin. Alikvotní podíl se odebral pro HPLC analýzu. Obsahoval 30 % výtěžek 4-ADPA a 70 % výtěžek azobenzenu na bázi násady anilinu.

P A T E N T O V Ě N Á R O K Y

1. Způsob výroby substituovaných aromatických azo sloučenin zahrnující:

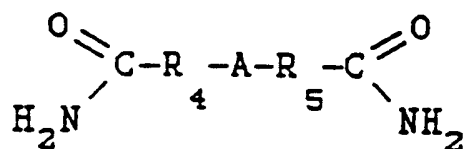
(a) styk nukleofilního činidla vybraného ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými deriváty alifatických aminů a amidů se sloučeninou obsahující azo skupinu, představovanou vzorcem $X-R_1-N=N-R_2-Y$ nebo jejími azoxy nebo hydrazo deriváty, v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel,

(b) reakci nukleofilní sloučeniny se sloučeninou obsahující azo skupinu v přítomnosti vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu, při reakční teplotě od asi 10°C do asi 150°C , v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1, kde R_1 je aromatická skupina a R_2 je vybráno ze skupiny tvořené alifatickými a aromatickými skupinami a X a Y jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, arylovými skupinami, alkylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, COOH , a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu, když R_2 je alifatická skupina, X je v meta nebo ortho poloze na R_1 , když R_2 je aromatická skupina, alespoň jedno z X a Y je v meta nebo ortho poloze na R_1 a R_2 a kdy halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

2. Způsob podle nároku 1, kdy substituent substituovaných derivátů anilinu je vybrán ze skupiny tvořené halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, alkylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, COOH , a arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu, kdy halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

3. Způsob podle nároku 2, kdy substituované deriváty anilinu jsou vybrány ze skupiny tvořené 2-methoxyanilinem, 4-methoxyanilinem, 4-chloroanilinem, p-toluidinem, 4-nitroanilinem, 3-bromoanilinem, 3-brom-4-aminotoluenem, p-aminobenzoovou kyselinou, 2,4-diaminotoluenem, 2,5-dichloranilinem, 1,4-fenylendiaminem, 4,4'-methyldianilinem a 1,3,5-triaminobenzenem.

4. Způsob podle nároku 1, kdy amid je vybrán ze skupiny tvořené aromatickými amidy, alifatickými amidy, substituovanými deriváty aromatických amidů, substituovanými deriváty alifatických amidů a diamidy majícími vzorec



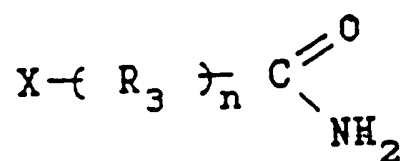
kde R_4 a R_5 jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené aromatickými skupinami, alifatickými skupinami a přímou

vazbou a A je vybráno ze skupiny tvořené CF_3 , $-\text{SO}_2-$,



$-\text{O}-$, $-\text{S}-$ a přímou vazbou.

5. Způsob podle nároku 4, kdy alifatický amid a substituovaný derivát alifatických amidů jsou představované vzorcem



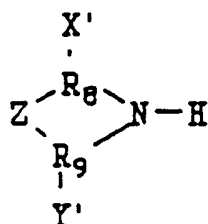
kde n je 0 nebo 1, R_3 je vybráno ze skupiny tvořené alkylovými, arylalkylovými, alkenylovými, arylalkenylovými, cykloalkylovými a cykloalkenylovými skupinami a X je vybráno ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, arylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, COOH , a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu.

6. Způsob podle nároku 5, kdy alifatické amidy a substituované deriváty alifatických amidů jsou vybrány ze skupiny tvořené isobutyramidem, močovinou, acetamidem a propylamidem.

7. Způsob podle nároku 4, kdy substituent substituovaných

aromatických a substituovaných derivátů aromatických amidů je vybrán ze skupiny tvořené halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, alkylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, COOH , a arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu, kdy halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

8. Způsob podle nároku 7, kdy aromatické amidy a substituované deriváty aromatických amidů jsou vybrány ze skupiny tvořené benzamidem, 4-methylbenzamidem, 4-methoxybenzamidem, 4-chlorbenzamidem, 2-methylbenzamidem, 4-nitrobenzamidem a 4-aminobenzamidem.
9. Způsob podle nároku 4, kdy diamidy jsou vybrány ze skupiny tvořené adipamidem, oxalovým amidem, tereftalovým diamidem a 4,4'-bifenyldikarboxamidem.
10. Způsob podle nároku 1, kdy alifatický amin a substituované deriváty alifatických aminů jsou vybrány ze skupiny tvořené sloučeninami představovanými vzorcem $\text{X}'-\text{R}_6-\text{NH}-\text{R}_7-\text{Y}'$ a sloučeninami představovanými vzorcem



kde R_6 je vybráno ze skupiny tvořené alkylovými, alkeny-

lovými, cykloalkylovými a cykloalkenylovými skupinami, R_7 je vybráno ze skupiny tvořené přímou vazbou, alkylovými, alkenylovými, cykloalkylovými a cykloalkenylovými skupinami, R_8 a R_9 jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené alkylovými a alkenylovými skupinami, Z je vybráno ze skupiny tvořené přímou vazbou, $-NH-$, $-N(R_{10})-$, $-O-$, $-S-$, kde R_{10} je alkylová skupina, a X' a Y' jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-NO_2$, $-NH_2$, arylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-SO_3H$, $-OH$, $-COH$, $COOH$, a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-NH_2$ skupinu, kdy halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

11. Způsob podle nároku 10, kdy alifatický amin a substituované deriváty alifatických aminů jsou vybrány ze skupiny tvořené cyklohexylaminem, 2-butylaminem, isopropylaminem, 2-hexylaminem, 2-heptylaminem, 1,4-dimethylpentylaminem, 1-methylheptylaminem, 1-ethyl-3-methylpentylaminem, 1,3-dimethylbutylaminem, oktylaminem, piperidinem, piperazinem, hexamethylendiaminem, 2-amino-1-propanolem, 2-amino-1-butanolem a 6-aminohexanoovou kyselinou.
12. Způsob podle nároku 1, kdy sloučeniny, obsahující azo skupinu, jsou vybrány ze skupiny tvořené azobenzenem, azoxybenzenem, 4-(fenylazo)difenylaminem, 3,4'-dichloro-

azobenzenem, p-fenylazobenzen sulfonovou kyselinou, p-(2,4-dihydroxyfenylazo)benzen sulfonovou kyselinou a 1,2- difenylhydrazinem.

13. Způsob podle nároku 1, kdy vhodná soustava rozpouštědel zahrnuje rozpouštědla vybraná ze skupiny tvořené anilinem, dimethylsulfoxidem, dimethylformamidem, N-methyl-2-pyrrolidonem, pyridinem, ethylenglykoldimethyl etherem, diisopropylethy laminem, roztaveným benzamidem a jejich směsmi.
14. Způsob podle nároku 13, kdy vhodná soustava rozpouštědel zahrnuje protické rozpouštědlo.
15. Způsob podle nároku 1, kdy molární poměr protického materiálu k vhodné bázi je od 0:1 do asi 3:1 molární poměr vhodné báze k sloučenině obsahující azo skupinu je od asi 1:1 do asi 10:1.
16. Způsob podle nároku 1, kdy vhodná báze je vybrána ze skupiny tvořené organickými a anorganickými bázemi.
17. Způsob podle nároku 5, kdy organické a anorganické báze jsou vybrány ze skupiny tvořené alkalickými kovy, hydridy alkalických kovů, hydroxidy alkalických kovů, alkoxidy alkalických kovů, katalyzátory fázového transferu ve spojení se zdrojem báze, crown ethery ve spojení se zdrojem báze, alkyl magnesium halidy a jejich směsmi.

18. podle nároku 1, kdy báze je vybrána ze skupiny tvořené arylamoniovou, aryl/alkylamoniovou a alkyldiamoniovou solí ve spojení se zdrojem báze.
19. Způsob podle nároku 1, kdy nukleofilní sloučenina je anilin nebo benzamid a sloučenina, obsahující azo skupinu, je azobenzen.
20. Způsob podle nároku 19, kdy nukleofilní sloučenina je anilin a azobenzen, zavedený v kroku (a), se připraví oxidačním spojením anilinu v přítomnosti vhodné báze.
21. Způsob podle nároku 19, kdy nukleofilní sloučenina je anilin a reakce se provádí za aerobních podmínek a azobenzen se připraví in situ oxidačním spojením anilinu v přítomnosti vhodné báze.
22. Způsob podle nároku 19, kdy rozpouštědlo je anilin a báze je vybrána ze skupiny tvořené 18-crown-6 etherem ve spojení s hydroxidem draselným nebo t-butoxidem draselným, tetraalkylamonium hydroxidem a alkyl substituovaným diamonium hydroxidem.
23. Způsob podle nároku 1, kdy nukleofilní sloučenina a sloučenina, obsahující azo skupinu, reagují za aerobních podmínek.
24. Způsob podle nároku 1, kdy nukleofilní sloučenina je

vybrána ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy nebo substituovanými deriváty alifatických aminů majícími vzorec $X'-R_e-NH_2$, a amidy, a sloučenina, obsahující azo skupinu, reagují za anaerobních podmínek, kde R_e je vybráno ze skupiny tvořené alkylovými, alkenylovými, cykloalkylovými a cykloalkenylovými skupinami a X' je vybráno ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-NO_2$, $-NH_2$, arylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-SO_3H$, $-OH$, $-COH$, $COOH$, a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-NH_2$ skupinu, když halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

25. Způsob podle nároku 1, kdy pro kontrolu množství přítomného protického materiálu při reakci nukleofilní sloučeniny se sloučeninou, obsahující azo skupinu, je přítomné během kroku (b) sušidlo.
26. Způsob podle nároku 1, kdy množství protického materiálu v kroku (b) se kontroluje kontinuální destilací protického materiálu.
27. Způsob podle nároku 1, dále zahrnující:
 - (c) reakci substituované aromatické azo sloučeniny s nukleofilní sloučeninou, nezávisle vybranou ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, ali-

fatickými aminy, substituovanými alifatickými aminovými deriváty a amidy, v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel, vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 70°C do asi 200°C v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1.

28. Způsob podle nároku 27, kdy nukleofilní sloučenina v kroku (a) je amid, dále zahrnující:

(d) reakci substituovaného aromatického aminu s amoniakem za podmínek, které dávají odpovídající substituovaný aromatický amin a amid.

29. Způsob podle nároku 28, dále zahrnující:

(e) redukční alkylaci substituovaných aromatických aminů z kroku (d).

30. Způsob výroby 4-aminodifenylaminu (4-ADPA) nebo jeho substituovaných derivátů zahrnující:

(a) styk anilinu nebo substituovaných derivátů anilinu s azobenzenem nebo substituovanými deriváty azobenzenu nebo jejich azoxy nebo hydrazo deriváty, v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel,

(b) reakci anilinu nebo substituovaných derivátů anilinu s azobenzenem nebo substituovanými deriváty azobenzenu v přítomnosti vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu, při reakční teplotě od asi 10°C do

asi 150°C, v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1 a

(c) reakci produktu kroku (b) s anilinem nebo substituo-
vanými deriváty anilinu v přítomnosti vhodné soustavy
rozpuštědel, vhodné báze a kontrolovaného množství pro-
tického materiálu při reakční teplotě od asi 70°C do asi
200°C v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protic-
kého materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1.

31. Způsob výroby 4-ADPA podle nároku 30, zahrnující:

(a) styk anilinu s azobenzenem v přítomnosti vhodné
soustavy rozpouštědel,

(b) reakci anilinu s azobenzenem v přítomnosti vhodné
báze a kontrolovaného množství protického materiálu, při
reakční teplotě od asi 10°C do asi 150°C, v uzavřené re-
akční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bá-
zi je 0:1 až k asi 5:1 a

(c) reakci produktu kroku (b) s anilinem v přítomnosti
vhodné soustavy rozpouštědel, vhodné báze a kontrolova-
ného množství protického materiálu při reakční teplotě
od asi 70°C do asi 200°C v uzavřené reakční zóně, kde
molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až
k asi 5:1, kdy azobenzen, zavedený v kroku (a), se při-
praví in situ oxidačním spojením anilinu v přítomnosti
vhodné báze.

32. Způsob výroby 4-ADPA podle nároku 30, zahrnující:

(a) styk anilinu s azobenzenem v přítomnosti vhodné

soustavy rozpouštědel,

(b) reakci anilinu s azobenzenem v přítomnosti vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu, při reakční teplotě od asi 10°C do asi 150°C, v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1 a

(c) reakci produktu kroku (b) s anilinem v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel, vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 70°C do asi 200°C v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1, kdy se reakce provádí za aerobních podmínek a azobenzen se připraví in situ oxidačním spojením anilinu v přítomnosti vhodné báze.

33. Způsob výroby alkylovaných p-fenylendiaminů nebo jejich substituovaných derivátů zahrnující:

(a) styk nukleofilního činidla vybraného ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými deriváty alifatických aminů a amidů se sloučeninou obsahující azo skupinu, představovanou vzorcem $X-R_1-N=N-R_2-Y$ nebo jejími azoxy nebo hydrazo deriváty, v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel, a

(b) reakci nukleofilní sloučeniny se sloučeninou obsahující azo skupinu v přítomnosti vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu, při reakční teplotě

od asi 10°C do asi 150°C, v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1, kde R_1 je aromatická skupina a R_2 je vybráno ze skupiny tvořené alifatickými a aromatickými skupinami a X a Y jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-NO_2$, $-NH_2$, arylovými skupinami, alkylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-SO_3H$, $-OH$, $-COH$, $COOH$, a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-NH_2$ skupinu, když R_2 je alifatická skupina, X je v meta nebo ortho poloze na R_1 , když R_2 je aromatická skupina, alespoň jedno z X a Y je v meta nebo ortho poloze na R_1 a R_2 a kdy halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

(c) reakci produktu z (b) s nukleofilním činidlem vybraným nezávisle ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými deriváty alifatických aminů a amidy, v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel, vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 70°C do asi 200 °C v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1.

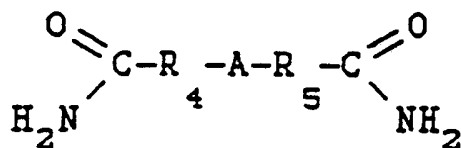
(d) redukční alkylaci substituovaných aromatických aminů.

34. Způsob podle nároku 33, kdy substituent substituovaných derivátů anilinu je vybrán ze skupiny tvořené halidy,

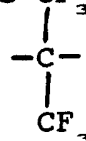
$-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, alkylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, COOH , a arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu, kdy halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

35. Způsob podle nároku 34, kdy substituované deriváty anilinu jsou vybrány ze skupiny tvořené 2-methoxyanilinem, 4-methoxyanilinem, 4-chloroanilinem, p-toluidinem, 4-nitroanilinem, 3-bromoanilinem, 3-brom-4-aminotoluenem, p-aminobenzoovou kyselinou, 2,4-diaminotoluenem, 2,5-dichloranilinem, 1,4-fenylendiaminem, 4,4'-methylen dianilinem a 1,3,5-triaminobenzenem.

36. Způsob podle nároku 33, kdy amid je vybrán ze skupiny tvořené aromatickými amidy, alifatickými amidy, substituovanými deriváty aromatických amidů, substituovanými deriváty alifatických amidů a diamidy majícími vzorec

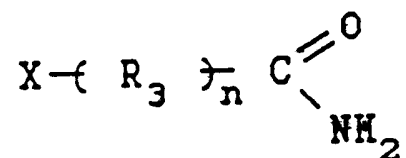


kde R_4 a R_5 jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené aromatickými skupinami, alifatickými skupinami a přímou vazbou a A je vybráno ze skupiny tvořené CF_3 , $-\text{SO}_2-$,



-O-, -S- a přímou vazbou.

37. Způsob podle nároku 36, kdy alifatický amid a substituovaný derivát alifatických amidů jsou představované vzorcem



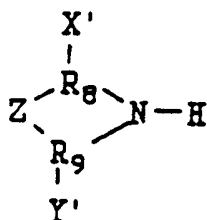
kde n je 0 nebo 1, R_3 je vybráno ze skupiny tvořené alkylovými, arylalkylovými, alkenylovými, arylalkenylovými, cykloalkylovými a cykloalkenylovými skupinami a X je vybráno ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, arylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, COOH , a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu.

38. Způsob podle nároku 37, kdy alifatické amidy a substituované deriváty alifatických amidů jsou vybrány ze skupiny tvořené isobutyramidem, močovinou, acetamidem a propylamidem.

39. Způsob podle nároku 36, kdy substituent substituovaných aromatických a substituovaných derivátů aromatických amidů je vybrán ze skupiny tvořené halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$,

vými skupinami, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, COOH , a arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu, kdy halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

40. Způsob podle nároku 39, kdy aromatické amidy a substituované deriváty aromatických amidů jsou vybrány ze skupiny tvořené benzamidem, 4-methylbenzamidem, 4-methoxybenzamidem, 4-chlorbenzamidem, 2-methylbenzamidem, 4-nitrobenzamidem a 4-aminobenzamidem.
41. Způsob podle nároku 36, kdy diamidy jsou vybrány ze skupiny tvořené adipamidem, oxalovým amidem, tereftalovým diamidem a 4,4'-bifenyldikarboxamidem.
42. Způsob podle nároku 33, kdy alifatický amin a substituované deriváty alifatických aminů jsou vybrány ze skupiny tvořené sloučeninami představovanými vzorcem $\text{X}'-\text{R}_6-\text{NH}-\text{R}_7$, $-\text{Y}'$ a sloučeninami představovanými vzorcem



kde R_6 je vybráno ze skupiny tvořené alkylovými, alkenylovými, cykloalkylovými a cykloalkenylovými skupinami, R_7 je vybráno ze skupiny tvořené přímou vazbou, alkylo-

vými, alkenylovými, cykloalkylovými a cykloalkenylovými skupinami, R_8 a R_9 jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené alkylovými a alkenylovými skupinami, Z je vybrané ze skupiny tvořené přímou vazbou, $-NH-$, $-N(R_{10})-$, $-O-$, $-S-$, kde R_{10} je alkylová skupina, a X' a Y' jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-NO_2$, $-NH_2$, arylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-SO_3H$, $-OH$, $-COH$, $COOH$, a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-NH_2$ skupinu, kdy halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

43. Způsob podle nároku 42, kdy alifatický amin a substituované deriváty alifatických aminů jsou vybrány ze skupiny tvořené cyklohexylaminem, 2-butylaminem, isopropylaminem, 2-hexylaminem, 2-heptylaminem, 1,4-dimethylpentylaminem, 1-methylheptylaminem, 1-ethyl-3-methylpentylaminem, 1,3-dimethylbutylaminem, oktylaminem, piperidinem, piperazinem, hexamethylendiaminem, 2-amino-1-propanolem, 2-amino-1-butanolem a 6-aminohexanoovou kyselinou.
44. Způsob podle nároku 33, kdy sloučeniny, obsahující azo skupinu, jsou vybrány ze skupiny tvořené azobenzenem, azoxybenzenem, 4-(fenylazo)difenylaminem, 3,4'-dichloroazobenzenem, p-fenylazobenzen sulfonovou kyselinou, p-(2,4-dihydroxyfenylazo)benzen sulfonovou kyselinou a 1,2-difenyldiazinem.

45. Způsob podle nároku 33, kdy vhodná soustava rozpouštědel zahrnuje rozpouštědla vybraná ze skupiny tvořené anilinem, dimethylsulfoxidem, dimethylformamidem, N-methyl-2-pyrrolidonem, pyridinem, ethylenglykoldimethyl etherem, diisopropylethylaminem, roztaveným benzamidem a jejich směsmi.
46. Způsob podle nároku 45, kdy rozpouštědlo je vybráno ze skupiny tvořené anilinem, dimethylsulfoxidem, dimethylformamidem, roztaveným benzamidem a jejich směsmi.
47. Způsob podle nároku 45, kdy vhodná soustava rozpouštědel zahrnuje protické rozpouštědlo.
48. Způsob podle nároku 33, kdy vhodná báze je vybrána ze skupiny tvořené organickými a anorganickými bázemi.
49. Způsob podle nároku 48, kdy organické a anorganické báze jsou vybrány ze skupiny tvořené alkalickými kovy, hydridy alkalických kovů, hydroxidy alkalických kovů, alkoxidy alkalických kovů, katalyzátory fázového transferu ve spojení se zdrojem báze, crown ethery ve spojení se zdrojem báze, alkyl magnesium halidy a jejich směsmi.
50. Způsob podle nároku 33, kdy báze je vybrána ze skupiny tvořené arylamoniovou, aryl/alkylamoniovou a alkyldiamoniovou solí ve spojení se zdrojem báze.

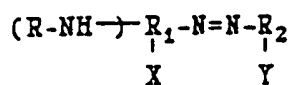
51. Způsob podle nároku 33, kdy nukleofilní sloučenina je anilin nebo benzamid a sloučenina, obsahující azo skupinu, je azobenzen.
52. Způsob podle nároku 51, kdy nukleofilní sloučenina je anilin a azobenzen, zavedený v kroku (a), se připraví oxidačním spojením anilinu v přítomnosti vhodné báze.
53. Způsob podle nároku 51, kdy reakce se provádí za aerobních podmínek a azobenzen se připraví in situ oxidačním spojením anilinu v přítomnosti vhodné báze.
54. Způsob podle nároku 51, kdy rozpouštědlo je anilin a báze je vybrána ze skupiny tvořené 18-crown-6 etherem ve spojení s hydroxidem draselným nebo t-butoxidem draselným, tetraalkylamonium hydroxidem a alkylem substituovaným diamonium hydroxidem.
55. Způsob podle nároku 33, kdy nukleofilní sloučenina a sloučenina, obsahující azo skupinu, reagují za aerobních podmínek.
56. Způsob podle nároku 33, kdy nukleofilní sloučenina je vybrána ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy nebo substituovanými deriváty alifatických aminů majícími vzorec $X'-R_6-NH_2$, a amidy, a řečená sloučenina, obsahující azo skupinu,

reagují za anaerobních podmínek, kde R_3 je vybráno ze skupiny tvořené alkylovými, alkenylovými, cykloalkylovými a cykloalkenylovými skupinami a X' je vybráno ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-NO_2$, $-NH_2$, arylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-SO_3H$, $-OH$, $-COH$, $COOH$, a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-NH_2$ skupinu, když halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

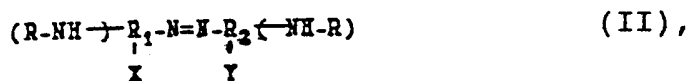
57. Způsob podle nároku 33, kdy pro kontrolu množství přítomného protického materiálu při reakci nukleofilní sloučeniny s sloučeninou, obsahující azo skupinu, je během kroku (b) přítomno sušidlo.
58. Způsob podle nároku 33, kdy pro kontrolu množství přítomného protického materiálu při reakci nukleofilní sloučeniny se sloučeninou, obsahující azo skupinu, je během kroku (c) přítomno sušidlo.
59. Způsob podle nároku 33, kdy množství protického materiálu v kroku (b) se kontroluje kontinuální destilací protického materiálu.
60. Způsob podle nároku 59, kdy protický materiál je voda, která se odstraňuje kontinuální azeotropní destilací pomocí azeotropu voda/anilin.

61. Způsob podle nároku 33, kdy aromatický amin se redukčně alkyluje pomocí sloučeniny vybrané ze skupiny tvořené ketony a aldehydy.
62. Způsob podle nároku 61, kdy keton je vybrán ze skupiny tvořené methylišobutylketonem, acetone, methylišoamylketonem a 2-oktanonem.
63. Způsob výroby substituovaných aromatických aminů, zahrnující:
- (a) styk nukleofilního činidla vybraného ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými alifatickými aninovými deriváty a amidy se substituovanou aromatickou azo sloučeninou nebo jejími azoxy nebo hydrazo deriváty, v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel, a
 - (b) reakci nukleofilní sloučeniny a substituované aromatické azo sloučeniny nebo jejích azoxy nebo hydrazo derivátů v přítomnosti vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 70°C do asi 200°C, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1, kde substituovaná aromatická skupina je vybrána ze skupiny tvořené sloučeninami, představovanými vzorcem

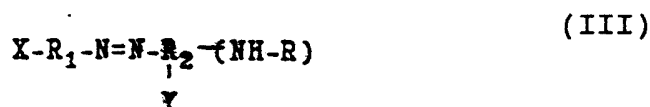
(I),



sloučeninami, představovanými vzorcem



sloučeninami, představovanými vzorcem



a jejich směsmi,

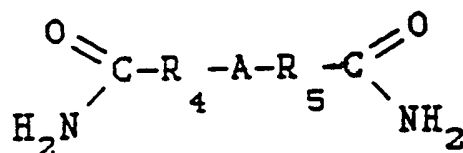
kde R-NH- představuje substituent odvozený od sloučeniny vybrané ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy, substituovanými alifatickými aminy a amidy, R_1 je aromatická skupina, R_2 je vybráno ze skupiny tvořené alifatickými a aromatickými skupinami a X a Y jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, arylovými skupinami, alkylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, COOH , a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu, kde halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem, a R_2 je aromatická skupina v substituovaných aromatických azo sloučeninách (II) a (III).

64. Způsob podle nároku 63, kdy substituent substituovaných derivátů anilinu je vybrán ze skupiny tvořené halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, alkylovými skupinami, alkoxylovými skupina-

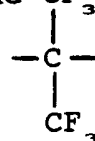
mi, sulfonátovými skupinami, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, COOH , a arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu, kdy halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

65. Způsob podle nároku 64, kdy substituované deriváty anilinu jsou vybrány ze skupiny tvořené 2-methoxyanilinem, 4-methoxyanilinem, 4-chloroanilinem, p-toluidinem, 4-nitroanilinem, 3-bromoanilinem, 3-brom-4-aminotoluenem, p-aminobenzoovou kyselinou, 2,4-diaminotoluenem, 2,5-dichloranilinem, 1,4-fenylendiaminem, 4,4'-methylendianilinem a 1,3,5-triaminobenzenem.

66. Způsob podle nároku 63, kdy amid je vybrán ze skupiny tvořené aromatickými amidy, alifatickými amidy, substituovanými deriváty aromatických amidů, substituovanými deriváty alifatických amidů a diamidy majícími vzorec

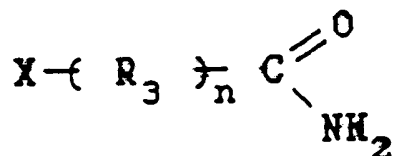


kde R_4 a R_5 jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené aromatickými skupinami, alifatickými skupinami a přímou vazbou a A je vybráno ze skupiny tvořené CF_3 , $-\text{SO}_2-$,



$-\text{O}-$, $-\text{S}-$ a přímou vazbou.

67. Způsob podle nároku 66, kdy alifatický amid a substituovaný derivát alifatických amidů jsou představovány vzorcem



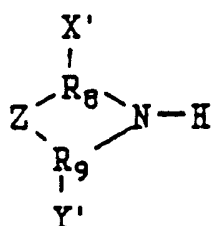
kde n je 0 nebo 1, R_3 je vybráno ze skupiny tvořené alkylovými, arylalkylovými, alkenylovými, arylalkenylovými, cykloalkylovými a cykloalkenylovými skupinami a X je vybráno ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, arylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $-\text{COH}$, COOH , a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-\text{NH}_2$ skupinu.

68. Způsob podle nároku 67, kdy alifatické amidy a substituované deriváty alifatických amidů jsou vybrány ze skupiny tvořené isobutyramidem, močovinou, acetamidem a propylamidem.

69. Způsob podle nároku 66, kdy substituent substituovaných aromatických a substituovaných derivátů aromatických amidů je vybrán ze skupiny tvořené halidy, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, alkylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, COOH , a arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími ale-

spoň jednu $-NH_2$ skupinu, kdy halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

70. Způsob podle nároku 69, kdy aromatické amidy a substituované deriváty aromatických amidů jsou vybrány ze skupiny tvořené benzamidem, 4-methylbenzamidem, 4-methoxybenzamidem, 4-chlorbenzamidem, 2-methylbenzamidem, 4-nitrobenzamidem a 4-aminobenzamidem.
71. Způsob podle nároku 66, kdy diamidy jsou vybrány ze skupiny tvořené adipamidem, oxalovým amidem, tereftalovým diamidem a 4,4'-bifenyldikarboxamidem.
72. Způsob podle nároku 63, kdy alifatický amin a substituované deriváty alifatických aminů jsou vybrány ze skupiny tvořené sloučeninami představovanými vzorcem $X'-R_6-NH-R_7-Y'$ a sloučeninami představovanými vzorcem



kde R_6 je vybráno ze skupiny tvořené alkylovými, alkenylovými, cykloalkylovými a cykloalkenylovými skupinami, R_7 je vybráno ze skupiny tvořené přímou vazbou, alkylovými, alkenylovými, cykloalkylovými a cykloalkenylovými

skupinami, R_8 a R_9 jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené alkylovými a alkenylovými skupinami, Z je vybráno ze skupiny tvořené přímou vazbou, $-NH-$, $-N(R_{10})-$, $-O-$, $-S-$, kde R_{10} je alkylová skupina, a X' a Y' jsou nezávisle vybrány ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-NO_2$, $-NH_2$, arylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-SO_3H$, $-OH$, $-COH$, $COOH$, a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-NH_2$ skupinu, kdy halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

73. Způsob podle nároku 72, kdy alifatický amin a substituované deriváty alifatických aminů jsou vybrány ze skupiny tvořené cyklohexylaminem, 2-butylaminem, isopropylaminem, 2-hexylaminem, 2-heptylaminem, 1,4-dimethylpentylaminem, 1-methylheptylaminem, 1-ethyl-3-methylpentylaminem, 1,3-dimethylbutylaminem, oktylaminem, piperidinem, piperazinem, hexamethylendiaminem, 2-amino-1-propanolem, 2-amino-1-butanolem a 6-aminohexanoovou kyselinou.

74. Způsob podle nároku 63, kdy sloučeniny, obsahující azo skupinu, jsou vybrány ze skupiny tvořené azobenzenem, azoxybenzenem, 4-(fenylazo)difenylaminem, 3,4'-dichlorazobenzenem, p-fenylazobenzen sulfonovou kyselinou, p-(2,4-dihydroxyfenylazo)benzen sulfonovou kyselinou a 1,2-difenylhydrazinem.

75. Způsob podle nároku 63, kdy vhodná soustava rozpouštědel zahrnuje rozpouštědla vybraná ze skupiny tvořené anilinem, dimethylsulfoxidem, dimethylformamidem, N-methyl-2-pyrrolidonem, pyridinem, ethylenglykoldimethyl etherem, diisopropylethylaminem, roztaveným benzamidem a jejich směsmi.
76. Způsob podle nároku 75, kdy vhodná soustava rozpouštědel zahrnuje protické rozpouštědlo.
77. Způsob podle nároku 63, kdy vhodná báze je vybrána ze skupiny tvořené organickými a anorganickými bázemi.
78. Způsob podle nároku 77, kdy organické a anorganické báze jsou vybrány ze skupiny tvořené alkalickými kovy, hydridy alkalických kovů, hydroxidy alkalických kovů, alkoxidy alkalických kovů, katalyzátory fázového transferu ve spojení se zdrojem báze, crown ethery ve spojení se zdrojem báze, alkyl magnesium halidy a jejich směsmi.
79. Způsob podle nároku 63, kdy báze je vybrána ze skupiny tvořené arylamoniovou, aryl/alkylamoniovou a alkyldiamoniovou solí ve spojení se zdrojem báze.
80. Způsob podle nároku 63, kdy nukleofilní sloučenina je anilin a aromatická azo sloučenina je 4-(fenylazo)-difenylamin.
81. Způsob podle nároku 80, kdy rozpouštědlo je anilin a bá-

ze je vybrána ze skupiny tvořené hydroxidem draselným, t-butoxidem draselným, tetraalkylamonium hydroxidem a alkylem substituovaným diamonium hydroxidem.

82. Způsob podle nároku 63, kdy nukleofilní sloučenina a aromatická azo sloučenina reagují za aerobních podmínek.

83. Způsob podle nároku 63, kdy nukleofilní sloučenina je vybrána ze skupiny tvořené anilinem, substituovanými deriváty anilinu, alifatickými aminy nebo substituovanými deriváty alifatických aminů majícími vzorec $X'-R_g-NH_2$, a amidy, a aromatická azo sloučenina reagují za anaerobních podmínek, kde R_g je vybráno ze skupiny tvořené alkylovými, alkenylovými, cykloalkylovými a cykloalkenylovými skupinami a X' je vybráno ze skupiny tvořené vodíkem, halidy, $-NO_2$, $-NH_2$, arylovými skupinami, alkoxylovými skupinami, sulfonátovými skupinami, $-SO_3H$, $-OH$, $-COH$, $COOH$, a alkylovými, arylovými, arylalkylovými nebo alkylarylovými skupinami obsahujícími alespoň jednu $-NH_2$ skupinu, když halidy jsou vybrány ze skupiny tvořené chlorem, bromem a fluorem.

84. Způsob podle nároku 63, kdy pro kontrolu množství přítomného protického materiálu při reakci nukleofilní sloučeniny s aromatickou azo sloučeninou je během kroku (b) přítomno sušidlo.

85. Způsob podle nároku 63, kdy množství protického materiálu v kroku (b) se kontroluje kontinuální destilací protického materiálu.
86. Způsob podle nároku 63, kdy nukleofilní sloučenina je amid, který dále zahrnuje:
- (c) reakci substituovaného aromatického aminu s amoniakem za podmínek, které dávají odpovídající substituovaný aromatický amin a amid.
87. Způsob podle nároku 86, který dále zahrnuje:
- (d) redukční alkylaci substituovaných aromatických aminů.
88. Způsob výroby 4-aminodifenylaminu (4-ADPA) nebo jeho substituovaných derivátů, který zahrnuje:
- (a) styk anilinu nebo substituovaných anilinových derivátů s 4-(fenylazo)difenylaminu nebo jeho substituovaných derivátů v přítomnosti vhodné soustavy rozpouštědel, a
- (b) reakci anilinu nebo substituovaných anilinových derivátů s 4-(fenylazo)difenylaminu nebo jeho substituovaných derivátů v přítomnosti vhodné báze a kontrolovaného množství protického materiálu při reakční teplotě od asi 70°C do asi 200°C v uzavřené reakční zóně, kde molární poměr protického materiálu k bázi je 0:1 až k asi 5:1.
89. Způsob podle nároku 88, který dále zahrnuje:

(c) redukční alkylaci 4-aminodifenylaminu nebo jeho substituovaných derivátů.

90. Způsob podle nároku 63, který dále zahrnuje:

(c) redukční alkylaci substituovaných aromatických aminů ze stupně (b).

91. Substituované aromatické aminy vyrobené způsobem podle nároku 1.

92. Substituované aromatické aminy vyrobené způsobem podle nároku 27.

93. Alkylovaný p-fenylendiamin nebo jeho substituované deriváty vyrobené způsobem podle nároku 33.

94. Substituované aromatické aminy vyrobené způsobem podle nároku 28.

95. Substituované aromatické aminy vyrobené způsobem podle nároku 63.

96. (4-ADPA) nebo jeho substituované deriváty vyrobené způsobem podle nároku 30.

97. (4-ADPA) nebo jeho substituované deriváty vyrobené způsobem podle nároku 88.