

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C249/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99807960. X

[43]公开日 2001年10月24日

[11]公开号 CN 1319087A

[22]申请日 1999.5.28 [21]申请号 99807960. X

[30]优先权

[32]1998.6.2 [33]US [31]60/087,754

[32]1999.5.28 [33]US [31]09/322,820

[86]国际申请 PCT/US99/11868 1999.5.28

[87]国际公布 W099/62868 英 1999.12.9

[85]进入国家阶段日期 2000.12.27

[71]申请人 弗莱克斯塞恩美国有限合伙公司

地址 美国俄亥俄

[72]发明人 J·S·罗达亚 R·劳赫

D·L·小费尔德

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 任宗华

权利要求书2页 说明书14页 附图页数0页

[54]发明名称 使用氧和金属或金属盐催化剂由苯二胺
类制备醌二亚胺

[57]摘要

通过苯二胺与氧和金属催化剂或其盐反应,苯二胺
化合物可高选择性地转化为相应的醌二亚胺。

ISSN 1008-4274

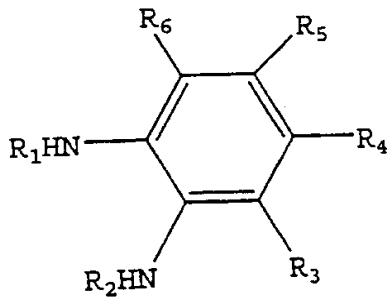
权利要求书

1. 制备醌二亚胺的方法，在金属催化剂或其盐的存在下，使相应的苯二胺与氧反应。

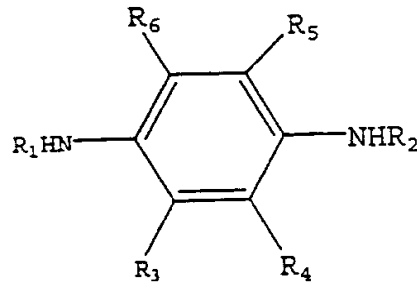
2. 权利要求 1 的方法，其中金属催化剂是负载的金属催化剂、过渡金属催化剂、过渡金属催化剂的盐或它们的混合物。

3. 权利要求 1 或 2 的方法，其中基于苯二胺起始原料的重量，金属催化剂的用量为约 0.1% 重量至约 20.0% 重量。

4. 权利要求 1-3 中任一项的方法，其中苯二胺是式 Ia 或 Ib 的邻位或对位苯二胺：



式 Ia



式 Ib

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 分别独立地选自苯基、甲苯基、萘基、1,2-二甲基丁基、1,4-二甲基戊基、异丙基、仲丁基、环己基、1-乙基-3-甲基戊基、1-甲基庚基和氢及 R_3 - R_6 为氢。

5. 权利要求 1-4 任一项的方法，其进一步包括在反应中加入碱性 pH 调节剂。

6. 权利要求 5 的方法，其中碱性 pH 调节剂是三乙胺。

7. 权利要求 1-6 任一项的方法，其中反应进一步包括水。

8. 权利要求 1-7 任一项的方法，其中反应在溶剂的存在下进行。

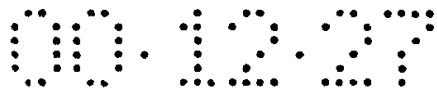
9. 权利要求 8 的方法，其中反应在均相溶剂体系中进行，溶剂选自水可溶的有机溶剂。

10. 权利要求 9 的方法，其中水可溶的有机溶剂是醇。

11. 权利要求 8 的方法，其中反应在含有水不可溶的有机溶剂和水的两相溶剂体系中进行。

00:12:27

12. 权利要求 11 的方法，其中进一步包括在反应中加入相转移催化剂以提高反应速率。



说明书

使用氧和金属或金属盐催化剂由 苯二胺类制备醌二亚胺

该申请要求 1998 年 6 月 2 日提交的美国临时申请 60/087 754 的优先权。

发明领域

本发明涉及使用氧和金属催化剂或金属盐催化剂由相应的苯二胺类制备醌二亚胺类的方法。

发明背景

环烯酮这类物质是有机化学领域公知的。环烯酮 (cyclic enones) 最公知的例子是醌类, 诸如例如苯醌、萘醌、蒽醌、菲醌等。通常将 1,4-苯醌称为醌。醌类一般是明亮颜色的化合物, 在化学合成、生物应用以及工业中作为氧化还原物质有广泛的用途。对于醌类的化学和应用有一些综述文献, 例如 “Kirk-Othmer 化学技术大全 (Encyclopedia of Chemical Technology)”, 第 3 版, 19 卷, 572-605 页, John Wiley & Sons, New York, 1982。醌类的合成也被广泛报道。见, 例如, J. Cason, “苯醌氧化合成方法” (Synthesis of Benzoquinones by Oxidation)”, 《有机合成》(Organic Synthesis), IV 卷, 305 页, John Wiley & Sons, New York (1948)。通常通过氧化适当二取代的芳烃衍生物制备醌类, 取代基是在邻位或对位羟基或氨基。例如, 1,4-苯醌可通过氧化氢醌/对氨基苯酚或对苯二胺或由奎尼酸制备。通常用于氧化的试剂是重铬酸盐/硫酸混合物、氯化铁、氧化银 (II) 或硝酸高铈铵。在这些例子中, 氨基芳族化合物的氧化伴随着相应的醌的水解。为了完成反应, 一些工艺可需要数小时。

因此, 本领域的一些现有工艺使用催化剂来实现可接受的反应,

尽管另一些工艺不使用催化剂进行。根据本发明的方法使用金属或金属盐氧化催化剂，为制备醌二亚胺提供了高转化率和反应速率。

一种在制备醌亚胺化合物时使用催化剂的现有技术公开于 Desmurs 等人的美国专利 No. 5 189 218 中。Desmurs 等人的将 N-(4-羟基苯基)苯胺转化为 N-苯基苯醌亚胺的方法在氧化型反应中使用锰、铜、钴和/或镍化合物作为催化剂。尽管 Desmurs 等人公开了将 N-苯基苯醌亚胺转化为 N-苯基-N'环烷基-2,5-环己二基-1,4-二亚胺，但是 Desmurs 等人没有认识到将氧化催化剂用于该转化，更没有使用本发明中使用的金属氧化催化剂。Desmurs 等人在第 5 栏第 14-22 行使用氯化催化剂的建议证实了这一点。

其它已知的方法是使用氧化剂将苯二胺类转化为它们相应的醌二亚胺类。例如描述了通过在碱/醇溶液中氧化二胺将苯二胺转化为苯二亚胺的 EP 708 081 (Bernhardt 等人) 在其背景中对这类方法进行了一般性描述。EP'081 方法受到各种缺陷的困扰，包括漫长的反应时间和低产率。

在 Wheeler 的美国专利 No. 5 118 807、GB1 267 635、Hass 等人的 EP 708 080 中描述了另一类氧化转化方法。但是，其中没有建议在苯二胺化合物的转化中将氧和金属催化剂或金属盐催化剂一起使用以高选择性地生成醌二亚胺化合物。

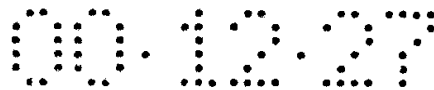
本发明本身基于的问题是提供一种简单经济的方法用于高产率高纯度地制备醌二亚胺。

发明概述

已经发现，通过在氧存在下二胺与金属催化剂或金属盐催化剂反应，苯二胺化合物可高选择性地转化为相应的醌二亚胺。公开了获得接近定量生产的条件。

对照现有技术，本发明的优点是几乎定量地将苯二胺转化为相应的醌二亚胺。因此，反应完成时几乎没有废物残留。

另一个优点是，如本文所述的金属或金属盐催化剂提供了比现有



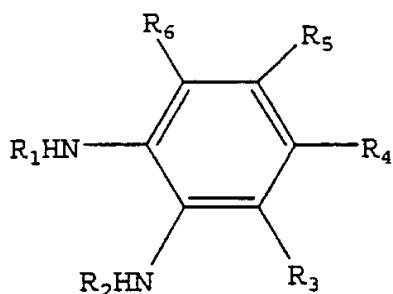
方法高的转化率、高选择性和更快更完全的反应。

在阅读和理解下文优选实施方案的详细描述后，本领域的技术人员将能明确本发明的其它优点。

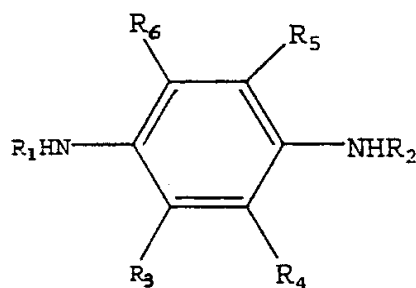
本发明的详细描述

本发明的目的是提供一种将苯二胺转化为其相应的醌二亚胺的有效方法。

根据本发明的目的，根据式 Ia 或 Ib 的苯二胺（邻位或对位）与氧在金属催化剂或其盐的存在下反应，



式 Ia

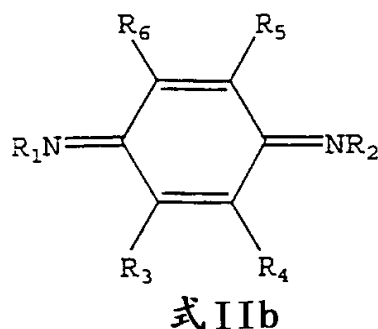
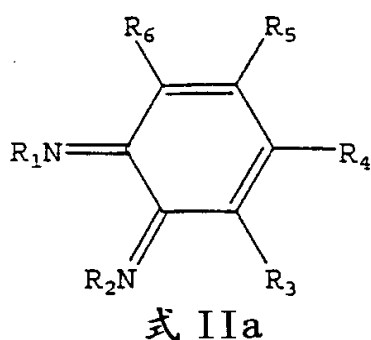


式 Ib

其中 R_1 和 R_2 独立地选自氢、羟基、烷基、烷氧基、芳氧基、链烯基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、烷氨基、芳氨基、杂环基、酰基、甲酰基、芳酰基、氰基、卤素、巯基、烷硫基、芳硫基、氨基、硝基、磺酸酯基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、氨基磺酰基、羟基羰基、烷氧基羰基和芳氧基羰基，其中 R_1 和 R_2 基团的烷基部分可以是直链或支链的，每个 R_1 和 R_2 基团可以进一步被取代；

另外其中 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 相同或不同，选自氢、羟基、烷基、烷氧基、芳氧基、链烯基、环烷基、芳基、芳烷基、烷芳基、烷氨基、芳氨基、杂环基、酰基、芳酰基、氰基、卤素、巯基、烷硫基、芳硫基、氨基、硝基、磺酸酯基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、氨基磺酰基、羟基羰基、烷氧基羰基和芳氧基羰基，其中 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 基团的烷基部分可以是直链或支链的，每个 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 基团可以在适合的位置进一步被取代。

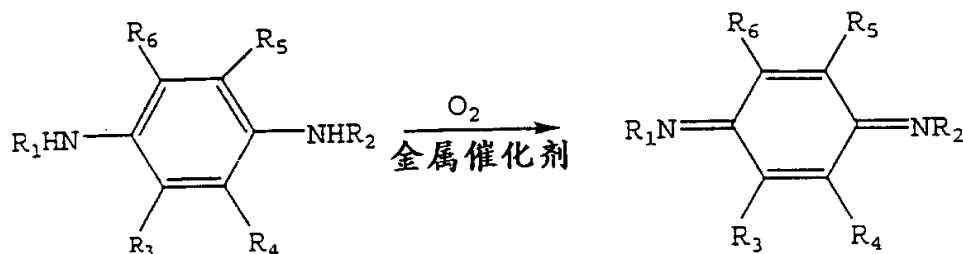
反应生成式 IIa 或 IIb 相应的醌二亚胺：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 定义与式 Ia 或 Ib 化合物中相同。

反应表示如下：

反应流程 1



更特别地， R_1 和 R_2 可变基团选自氢、羟基、C1 - C50 烷基、C1 - C50 烷氧基、C6 - C40 芳氧基、C2 - C50 链烯基、C3 - C20 环烷基、C6 - C40 芳基、C7 - C50 芳烷基、C7 - C50 烷芳基、C1 - C20 烷氨基和二烷基氨基、C6 - C40 芳氨基和二芳基氨基、C3 - C30 含有一个或多个 N、O、S 或 P 原子的杂环基、C2 - C50 酰基、甲酰基、C7 - C40 芳酰基、氰基、诸如 F、Br、I 或 Cl 的卤素、巯基、C1 - C50 烷硫基、C6 - C40 芳硫基、氨基、硝基、其中 X 选自钠、C1 - C50 烷基或 C6 - C40 芳基的式 SO_3X 的磺酸盐或酯基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、氨基磺酰基、羟基羰基、C1 - C50 烷氧基羰基和 C6 - C40 芳氧基羰基，其中 R_1 基团的烷基部分可以是直链或支链，每个 R_1 基团可进一步被合适的基团取代；此外， R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 相同或不同，选自氢、羟基、C1 - C50 烷基、C1 - C50 烷氧基、C6 - C40 芳氧基、C2 - C50 链烯基、C3 - C20 环烷基、C6 - C40 芳基、C7 - C50 芳烷基、C7 - C50 烷芳基、C1 - C20 烷氨基和二烷基氨基、C6 - C40 芳氨基和二芳基氨基、C3 - C30 含有一个或多个 N、O、S 或 P 原子的杂环基、C2 - C50 酰基、甲酰基、芳酰基、氰基、诸如 F、Br、I 或 Cl 的卤素、巯基、C1 - C50 烷硫基、C6 - C40 芳硫基、

氨基、硝基、其中 X 选自钠、C1 - C50 烷基或 C6 - C40 芳基的式 SO₃X 的磺酸盐或酯基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、氨基磺酰基、羟基羰基、C1 - C50 烷氧基羰基和 C6 - C40 芳氧基羰基，其中 R₃、R₄、R₅ 和 R₆ 基团的烷基部分可以是直链或支链，每个 R₃、R₄、R₅ 和 R₆ 基团可进一步在适合的位置被取代。

优选的 R₁ 和 R₂ 是 C1 - C20 烷基、C6 - C20 芳基、C7 - C20 烷芳基、C3 - C10 环烷基、C2 - C20 链烯基、C3 - C20 杂环基、C2 - C20 酰基和 C7 - C20 芳酰基。适合作为 R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ 和 R₆ 基团的例子是直链或支链的烷基，诸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十二烷基、1,3-二甲基丁基、1,4-二甲基戊基、异丙基、仲丁基、1-乙基-3-甲基戊基、1-甲基庚基等；芳基，诸如苯基、萘基、蒽基、甲苯基、乙苯基等；环烷基，诸如环丁基、环戊基、环己基、环辛基等。其他的例子包括氢、烯丙基和异丁烯基；1,3,5-联三嗪基、2-苯并噻唑基、2-苯并咪唑基、2-苯并噁唑基、2-吡啶基、2-嘧啶基、2,5-噁二唑基、2-吡嗪基、己二酰基、戊二酰基、丁二酰基、丙二酰基、乙酰基、丙烯基、甲基丙烯基、己酰基、3-巯基丙酰基、苯甲酰基、邻苯二甲酰基、对苯二甲酰基、氨基羰基、乙氧基羰基、甲酰基等。这些仅用于例举基团，不对本发明的范围构成限制。

在反应中，根据本发明，金属催化剂一般为元素周期表的 IB、IIB、VB、VIB、VIIB 和 VIII 族的过渡金属。金属可以为其离子态或金属盐的形式。可以单独或混合使用催化剂。典型的金属包括 V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg 和其盐。还包括负载的催化剂，诸如 Pd/C、Pt/C、Ni/Al、Ru/C、Rh/C 等。优选的催化剂的一些例子非限定性地包括 Pt/C、Pd/C、Rh/C、Ru/C、氧化镍(II)、负载在碳上的酞菁钴和氧化银。

基于苯二胺起始原料的重量，在本发明中催化剂一般用量为约 0.1 % 重量至约 20.0 % 重量。

本发明的催化剂引起根据本发明的方法中的转化反应。有利的是在根据本发明的反应中使用了固体催化剂，因为容易经过滤回收固体催化剂，并且固体催化剂可以再次用于工艺流程中。从环境保护角度而言也是有利的，在最终的脞二亚胺分离中被催化剂污染的可能性更小。此外，催化剂提供了高转化率和极好的选择性。

根据本发明，反应在均相或两相溶剂体系中进行。水可溶的有机溶剂用于均相反应，水不溶的有机溶剂产生两相体系。两相体系中还包括水。两相氧化体系容易使有机成分（脞二亚胺和溶剂）从失效的含水层分离。可用于本发明方法中的有机质子惰性的溶剂非限制性地包括酮类，诸如环己酮、4-甲基-2-戊酮（甲基异丁基酮）、5-甲基-2-己酮、甲基乙基酮；脂族和芳族烃类，诸如己烷、庚烷、甲苯、二甲苯；腈类，诸如乙腈；卤化的溶剂，诸如氯仿、二氯甲烷、四氯化碳；水可溶的溶剂，诸如二甲基亚砷、N-甲基-2-吡咯烷酮、环丁砷、二甲基甲酰胺；酯类，诸如乙酸乙酯；醚类，诸如1,4-二噁烷；醇类，诸如甲醇；和它们的混合物。

象催化剂一样，当溶剂从产物回收后可循环并再次用于反应中。

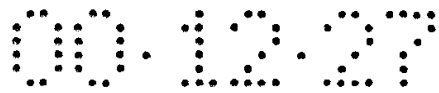
当在反应中存在水时，基于总反应混合物的重量，一般水量为至多75%重量。水可以作为单独的溶剂存在，或可与其它水溶性或水不溶性有机溶剂共同存在。

当在根据本发明的反应中使用金属催化剂的水溶性盐时，使用两相溶剂体系是理想的。使用两相溶剂体系和水溶性金属催化剂使催化剂容易地从需要的终产物中分离，因为终产物存在于有机相，而催化剂存在于水相。催化剂和含水溶剂可再次循环到反应中。

起始的苯二胺浓度范围可以为约1%至100% w/v。优选起始的苯二胺的浓度范围为约25%至约60% w/v。

本发明反应可以在约0℃ - 约150℃的温度进行，优选约25℃ - 约70℃。

相转移催化剂可用于加速上述金属催化剂催化的反应的速率。使用水不可混和的溶剂时，使用相转移催化剂加速本发明方法的反应的



速率是有利的。用于本发明方法的相转移催化剂的例子非限定性地包括季铵盐，诸如四甲基氢氧化铵、四烷基卤化铵、四-N-丁基溴化铵、四-N-丁基氯化铵、苄基三乙基氯化铵；磷盐，诸如氯化二[三(二甲氨基)磷]亚铵(iminium)；冠醚类和聚乙二醇。

可将相转移催化剂直接加入到反应混合物中，或可将其溶解于反应试剂之一，诸如溶于苯二胺中。还可在用于该方法的溶剂或水加入到反应物质中之前将相转移催化剂溶于其中。

另一个可提高反应速率的方法是提高反应中的搅拌或混合速度。通过增加搅拌或混合，当需要时，可以有效地将反应速率调节到以更快的速率进行。

其它提高反应速率的方法包括提高反应温度、提高进行反应的压力和提高催化剂的用量。

此外，加入碱性 pH 调节剂，诸如三乙胺，可提高反应速率，还可以提高所需的醌二亚胺终产物的选择性。

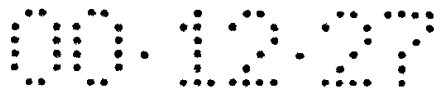
另外，反应可使用多于一种的混合的苯二胺起始原料，制备含有醌二亚胺混合物的产物。

还有，反应可以在完成前停止，从而制备含有苯二胺和醌二亚胺混合物的产品。例如，通过调节催化剂的量、调节 pH 调节剂的量和/或调节反应中氧的存在量，可得到非常特定的苯二胺和醌二亚胺的混合物。基于产品的特定用途，这类混合物有比高醌二亚胺含量的产品更好的效果。

本发明通过下列实施例更明确详细地说明。

实施例 1

N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-对苯二胺(Santoflex[®] 6PPD, 5g, 0.019mole)、甲醇(200ml)、三乙胺(2ml)、水(2ml)和催化剂的混合物置于高压釜中。搅拌反应混合物，用氧气净化高压釜，然后在 20-25℃ 通入 30 psig 氧气。反应混合物加热到 50℃，保持在 50℃ 直到反应完成。反应进行时，氧气压力下降。当压力降至约 20psig 时，向



反应器中再通入氧气，使压力回到 30psig。从氧气开始通入高压釜起计算反应时间。当可测的氧气吸收非常小或没有吸收时，过滤混合物分离出催化剂。

反应时间和生成的混合物的产物组分如下表所示。在大多数情况下，得到 N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基对苯二亚胺 (6QDI) 的需要的醌二亚胺产物的高转化率。在一些反应中，反应不完全，因此混合物表现出含有未反应的起始原料 Santoflex[®] 6PPD。简单地进一步继续反应可完成这些反应。当催化剂为多相的时候，可过滤反应混合物将产物与催化剂分离。将过滤的反应混合物浓缩可以非常高的产率得到需要的产物 6QDI。

在下表中所列的实施例中，当不再有氧气消耗或仅有非常少的氧气吸收时，表明反应完成，此时可分析反应混合物。但是，这种判断反应完成的方法并不总是可信的。因此，在一些反应中，存在未反应的起始原料。同时，当反应全部完成时，实际的反应时间可能比表 1 所列的低。

分析表明 Santoflex[®] 6PPD 的耗尽和高选择性地生成了相应的醌二亚胺。HPLC 面积%分析结果总结于下表 1。

用于进行编号 1-4 的催化剂含有约 50% 的水。因此，基于干重，催化剂的重量大概为半值。例如 0.5g 应折算为 0.25g 等。

各种本领域公知的分离技术可用于根据本发明的产物的分离，这些分离技术非限制性地包括过滤和浓缩。从反应回收的催化剂和溶剂可循环并再次用于后继反应中。

表 1

No.	使用的催化剂	催化剂	Rxn 时间	HPLC 面积%	HPLC 面积%
		重量	小时	产物	起始原料
				6QDI	Santoflex 6PPD
1	3%铂碳	0.5g	2.8	92.3	3
2	3%钨碳	1.5g	3.5	97.6	0
3	5%铈碳	1.3g	1.6	97.1	0
4	5%钨碳	1.2g	2.7	82.2	14.9
5	氧化镍 (II)	0.5g	2.3	87	11.9
6	氧化钴 (III)	0.5g	2.1	97.9	0.6
7	5wt%负载于碳上的 酞菁钴	0.5g	2.1	91.5	2.8
8	氧化银	0.5g	3.3	91.7	3.3

下列三个实施例的比较表明加入诸如三乙胺的 pH 调节剂有利于反应速率和对所需产物 6QDI 的选择性。在下列实施例中，使用的催化剂的重量为湿重，含有约 50% 水。因此使用的催化剂的干重应为半值。例如，在催化剂重 0.500g 的情况下，催化剂的干重应为 0.25g 等。

这些实施例在完全相同的条件下进行，在所有反应中使用相同的原料以避免批次之间的变化并利于更好的比较。反应不进行到全部完成，因此 HPLC 分析表明有未反应的起始原料 Santoflex[®] 6PPD 存在。简单地继续进行反应可以完成这些反应。

实施例 2

该实施例指出三乙胺对提高反应速率和获得所需醌二亚胺产物的更好的选择性的作用。

根据实施例 1 所述的步骤，N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-对苯二胺 (Santoflex[®] 6PPD, 10g, 0.038mole)、甲醇 (200ml)、三乙胺 (2ml) 和 3% Pt/C (0.500g) 催化剂的混合物置于高压釜中。通过定期取样并用 HPLC 分析产物 6QDI 和起始原料 Santoflex[®] 6PPD 监测反应

进程。结果总结于下表 2。

表 2

样品	时间	HPLC 面积%	HPLC 面积%
No.	小时	产物	起始原料
		6QDI	Santoflex 6PPD
1	0.5	9.9	89.7
2	1	18.1	81.7
3	1.5	41.6	58
4	3.25	56.6	42.6
5	5.5	65.6	32.9
6	6.5	66.8	31.8

三乙胺的加入是有帮助的，因为所需产物 6QDI 的选择性非常高，反应速率也特别高。

实施例 3

该实施例指出三乙胺和水对提高反应速率和获得所需醌二亚胺产物的更好的选择性的作用。

根据实施例 1 所述的步骤，N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-对苯二胺 (Santoflex[®] 6PPD, 10g, 0.038mole)、甲醇 (200ml)、三乙胺 (2ml)、水 (2ml) 和 3% Pt/C (0.500g) 催化剂的混合物置于高压釜中。通过定期取样用 HPLC 分析产物 6QDI 和起始原料 Santoflex[®] 6PPD 监测反应进程。结果总结于下表 3。

表 3

样品	时间	HPLC 面积%	HPLC 面积%
No.	小时	产物	起始原料
		6QDI	Santoflex 6PPD
1	0.5	25.5	68.6
2	1	38.5	61.3
3	1.5	38.2	59.8
4	2	47.9	49.4
5	3	57.1	42.5
6	4	58	36.7
7	5	69.1	30.1
8	6	74.2	24

三乙胺和水的加入是有帮助的, 因为所需产物 6QDI 的选择性非常高, 反应速率也特别高。该实施例还表明在反应中的水对反应没有不利影响。

实施例 4

如下述实施例所示, 反应在不存在 pH 调节剂的情况下进行。如此, 可制备含有苯二胺和醌二亚胺的混合物的产物, 或如果需要, 反应可进行至完全。

根据实施例 1 所述的步骤, N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-对苯二胺 (Santoflex[®] 6PPD, 10g, 0.038mole)、甲醇 (200ml) 和 3% Pt/C (0.500g) 催化剂的混合物置于高压釜中。通过定期取样用 HPLC 分析产物 6QDI 和起始原料 Santoflex[®] 6PPD 监测反应进程。结果总结于下表 4。

表 4

样品	时间	HPLC 面积%	HPLC 面积%
No.	小时	产物	起始原料
		6QDI	Santoflex 6PPD
1	1	7.6	86.1
2	2	27	65.6
3	3	33.7	53.2
4	4	39.1	49.2
5	5	46.4	37.5
6	5.6	46.9	35.1
7	7	49	24.2

在该实验中，HPLC 分析表明除起始原料 Santoflex[®] 6PPD 和产物 醌二亚胺 (6QDI) 化合物以外形成了很少的新峰。因此，不希望的副产物的生成降低了形成所需产物 6QDI 的选择性。

甚至在不存在三乙胺的条件下，反应也进行，尽管反应速率比存在三乙胺时低。

下述两个实施例的比较进一步详细描述了加入诸如三乙胺的 pH 调节剂对反应速率和所需产物 6QDI 的选择性的益处。在下列实施例中，使用的催化剂的重量为湿重，含有约 50% 水。因此使用的催化剂的干重应为半值。例如，在催化剂重量为 1.550g 的情况下，催化剂的干重应为 0.775g 等。

实施例 5

根据实施例 1 所述的步骤，N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-对苯二胺 (Santoflex[®] 6PPD, 5.0g, 0.019mole)、甲醇 (200ml)、三乙胺 (2ml)、水 (2ml) 和 3% Pt/C (1.550g) 催化剂的混合物置于高压釜中。通过定期取样用 HPLC 分析产物 6QDI 和起始原料 Stantoflex[®] 6PPD 监测反应进程。对在 0.5 小时后取出的第一个样品进行 HPLC 面积%分

析, 得出含有 99.3% 6QDI。1 小时反应时间后取出的第二个样品用 HPLC 面积% 分析表明含有 99.4% 6QDI。这清楚地表明反应完成了。过滤反应混合物, 除去催化剂, 浓缩滤液除去挥发物。确认得到的深红色液体为相应的 N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-醌二亚胺 (6QDI), 几乎以定量的产量分离。

实施例 6

根据实施例 1 所述的步骤, 除了不加入三乙胺和水以外, 在与实施例 5 相同的条件下进行这个实验。N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-对苯二胺 (Santoflex[®] 6PPD, 5.0g, 0.019mole)、甲醇 (200ml) 和 3% Pt/C (1.550g) 催化剂的混合物置于高压釜中。通过定期取样用 HPLC 分析产物 6QDI 和起始原料 Santoflex[®] 6PPD 监测反应进程。下表 5 总结了 HPLC 面积% 分析结果。这些结果清楚地表明没有使用三乙胺和水的反应比实施例 5 所示的 30 分钟完成的使用三乙胺和水的反应缓慢。

表 5

样品	时间	HPLC 面积%	HPLC 面积%
No.	小时	产物	起始原料
		6QDI	Santoflex 6PPD
1	0.5	69.9	23.9
2	1	85.1	11.3
3	1.5	91.6	5.3

在实施例 6 的方法中增加了催化剂的量, 可见其产生了比实施例 4 提高的反应速率。

本发明方法制备的醌二亚胺在硫化弹性体中表现出多重活性。这些活性包括长期的抗氧化剂活性和抗臭氧剂的性能。实际上, 这些抗降解剂的抗氧化剂能力甚至在硫化橡胶已经被溶剂萃取后仍然保留。此外, 醌二亚胺类在提供这些性能时没有过早硫化方面的负面影响,

过早硫化通常在工业中与对苯二胺抗降解剂相关。可在文献中找到这些化合物在橡胶中的活性的总结 (Cain. M. E 等人, 《橡胶工业》 (Rubber Industry) 216 - 226, 1975)。

已经参照优选的实施方案描述了本发明。显然, 在阅读和理解上文详细描述的基础上会想到其它的变体和可供选择的方案。本发明应包括所有这些变体和可供选择的方案, 它们包括在所附的权利要求或等价描述的范围內。