



(19) **UA** (11) **56 354** (13) **C2**  
(51)МПК <sup>7</sup> **C 07C 209/36, 209/38, 209/02**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2001074858, 29.04.1999

(24) Дата начала действия патента: 15.05.2003

(30) Приоритет: 11.12.1998 SK PV 1714-98

(46) Дата публикации: 15.05.2003

(86) Заявка РСТ:  
РСТ/SK99/00010, 19990429

(72) Изобретатель:

Бешка Эмануэль, SK,  
Томан Петер, SK,  
Фьедлер Кароль, SK,  
Гронец Милан, SK,  
Пинтер Йозеф, SK

(73) Патентовладелец:

ДУСЛО, А.С., SK

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 4-АМИНОДИФЕНИЛАМИНА

(57) Реферат:

Способ получения 4-аминодифениламина (4-АДФА) путем получения промежуточного соединения 4-нитродифениламина и/или 4-нитрозодифениламина, и/или их солей взаимодействием анилина и нитробензола в жидкой среде при температуре от 50 до 130°C, атмосферном или пониженном давлении, в атмосфере инертного газа или в присутствии кислорода воздуха с последующим гидрированием промежуточного соединения 4-нитродифениламина и/или 4-нитрозодифениламина и побочных продуктов, а также выделением 4-аминодифениламина и побочных продуктов, и рецикл непревращенных материалов. Взаимодействие анилина и нитробензола осуществляют в реакционной системе, которая включает раствор солей цвистер-ионов с гидроксидами общей формулы  $\text{HO}^-(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)\text{N}^+-\text{CHR}^4-(\text{CH}_2)_x-\text{Y}/\text{Z}^+$ , где  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  представляют радикал от метила к додецила,  $\text{R}^3$  означает метил, этил, фенил, бензил,  $\text{R}^4$  означает водород или метил,  $x$  означает целое число от 0 до 5,  $\text{Y}^-$  означает  $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ , а  $\text{Z}^+$  означает катион щелочного металла Li, Na, K, Cs или тетразамещенный катион четвертичного аммония, такого как тетраметиламмоний, или их взаимные

объединения, в котором получают 4-нитрозофениламин и/или 4-нитродифениламин, и/или их соли, где количества как соли цвистер-иона, так и гидроксида являются по меньшей мере эквимольными по отношению к количеству нитробензола, который вступает в реакцию, в которой образуются 4-нитрозофениламин и/или 4-нитрофениламин, которые дают после гидрирования 4-АДФА, и после реакции по меньшей мере половину реакционной системы рециркулируют. Реакционную среду получают в отдельности и/или оно образуется in situ в реакционной системе из исходных материалов. Жидкую среду для взаимодействия анилина с нитробензолом получают из воды и/или по меньшей мере одного органического соединения, которое выбирают из анилина, пиридина, толуола, ксилола, циклогексана и алифатических спиртов, которые имеют в молекуле от 1 до 4 атомов углерода.

Официальный бюллетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2003, N 5, 15.05.2003. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.



(19) **UA** (11) **56 354** (13) **C2**  
 (51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 07C 209/36, 209/38, 209/02**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF  
 UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL  
 PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 2001074858, 29.04.1999

(24) Effective date for property rights: 15.05.2003

(30) Priority: 11.12.1998 SK PV 1714-98

(46) Publication date: 15.05.2003

(86) PCT application:  
 PCT/SK99/00010, 19990429

(72) Inventor:

Beshka Emmanuel, SK,  
 Toman Peter, SK,  
 Fyedler Carol, SK,  
 Gronets Milan, SK,  
 Pinter Yosef, SK

(73) Proprietor:

DUSLO, A.S., SK

(54) **a method of preparation of 4-aminodiphenylamine**

(57) Abstract:

The solution relates to a method of preparation of 4-aminodiphenylamine through an intermediate preparation of 4-nitrodiphenylamine and/or 4-nitrosodiphenylamine and/or their salts by the reaction of aniline with nitrobenzene in a liquid medium at a temperature of 50 to 130°C, under normal or reduced pressure, in an inert atmosphere or in the presence of air oxygen, with subsequent hydrogenation of an intermediate of 4-nitrodiphenylamine and/or nitrosodiphenylamine and side products, and by isolation of 4-aminodiphenylamine and the side products and recirculation of unconverted raw materials. The reaction of aniline with nitrobenzene, with selectivity of at least 50 % of 4-nitrodiphenylamine and nitrosodiphenylamine, is performed in a reaction system, consisting of a true zwitterion salt solution with hydroxides of a general formula  $\text{HO}^-(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)\text{N}^+-\text{CHR}^4-(\text{CH}_2)_x-\text{Y}^-/\text{Z}^+$  where  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  means methyl to dodecyl,  $\text{R}^3$  means methyl, ethyl, phenyl, benzyl,  $\text{R}^4$  means hydrogen or methyl,

x means an integer of 0 to 5,  $\text{Y}^-$  means  $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  and  $\text{Z}^+$  means a cation of an alkali metal Li, Na, K, Cs or a tetrasubstituted quaternary ammonium cation, like tetramethylammonium, or their mutual combinations, wherein 4-nitrosophenylamine and/or 4-nitrodiphenylamine and/or their salts arise which yield, after hydrogenation, 4-ADFA, and after the reaction at least a half of the reaction system is used again for the next reaction and/or it is recycled. The reaction medium is formed separately and/or it will be formed in situ in the reaction system from raw materials. The liquid medium for the reaction of aniline with nitrobenzene is formed of water and/or at least one organic compound, chosen from among aniline, pyridine, toluene, xylene, cyclohexane and aliphatic alcohols having the number of carbons in the molecule of 1 to 4.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2003, N 5, 15.05.2003. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.



(19) **UA** (11) **56 354** (13) **C2**  
(51)МПК <sup>7</sup> **C 07C 209/36, 209/38, 209/02**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВІНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:  
2001074858, 29.04.1999

(24) Дата набуття чинності: 15.05.2003

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 11.12.1998 SK PV 1714-98

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.05.2003

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:  
PCT/SK99/00010, 19990429

(72) Винахідник(и):

Бешка Емануель , SK,  
Томан Петер , SK,  
Ф'єдлер Кароль , SK,  
Гроньєц Мілан , SK,  
Пінтер Йозеф , SK

(73) Власник(и):

ДУСЛО, А.С., SK

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ 4-АМІНОДИФЕНІЛАМІНУ

(57) Реферат:

Спосіб одержання 4-амінодифеніламіну (4-АДФА) через одержання проміжної сполуки 4-нітродифеніламіну і/або 4-нітрозодифеніламіну, і/або їх солей взаємодією аніліну і нітробензолу в рідкому середовищі при температурі від 50 до 130°C, атмосферному або зниженому тиску, в атмосфері інертного газу або в присутності кисню повітря з наступним гідруванням проміжної сполуки 4-нітродифеніламіну і/або 4-нітрозодифеніламіну та побічних продуктів, а також виділенням 4-амінодифеніламіну та побічних продуктів, і рецикл неперетворених матеріалів. Взаємодію аніліну і нітробензолу здійснюють у реакційній системі, яка включає розчин солей цвітер-іонів з гідроксидами загальної формули  $\text{HO}^-(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)\text{N}^+-\text{CHR}^4-(\text{CH}_2)_x-\text{Y}/\text{Z}^+$ , де  $\text{R}^1$  і  $\text{R}^2$  представляють радикал від метилу до додецилу,  $\text{R}^3$  означає метил, етил, феніл, бензил,  $\text{R}^4$  означає водень або метил, x означає

ціле число від 0 до 5,  $\text{Y}^-$  означає  $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ , а  $\text{Z}^+$  означає катіон лужного металу Li, Na, K, Cs або тетразаміщений катіон четвертинного амонію, такого як тетраметиламоній, або їхні взаємні поєднання, у якій утворюються 4-нітрозодифеніламін і/або 4-нітродифеніламін, і/або їхні солі, де кількості як солі цвітер-іона, так і гідроксиду є щонайменше еквімолярними по відношенню до кількості нітробензолу, що вступає в реакцію, в якій утворюються 4-нітрозодифеніламін і/або 4-нітрофеніламін, що дають після гідрування 4-АДФА, і після реакції щонайменше половину реакційної системи рециркулюють. Реакційне середовище одержують окремо і/або воно утворюється in situ у реакційній системі з вихідних матеріалів. Рідке середовище для взаємодії аніліну з нітробензолом одержують з води і/або щонайменше однієї органічної сполуки, яку вибирають з аніліну, піридину, толуолу, ксилолу, циклогексану та аліфатичних спиртів, що мають у молекулі від 1 до 4 атомів вуглецю.

## Опис винаходу

Даний винахід відноситься до способу одержання 4-амінодифеніламіну (4-АДФА) через одержання проміжної сполуки 4-нітродифеніламіну і/або 4-нітрозодифеніламіну, і/або їхніх солей, у якому анілін взаємодіє з нітробензолом у рідкому середовищі, з утворенням попередників 4-АДФА, тобто 4-нітрозодифеніламіну (4-НОДФА), 4-нітродифеніламіну (4-NO<sub>2</sub>ДФА) і/або їхніх солей, які після гідрування дають 4-АДФА.

4-Амінодифеніламін (4-АДФА) широко застосовують як проміжний продукт при одержанні алкілованих похідних, що виявляють прекрасні властивості при використанні як антиозонантів, антиоксидантів і стабілізаторів.

Відомі способи промислового одержання 4-АДФА починають з гідрування проміжних сполук, тобто 4-НОДФА або 4-NO<sub>2</sub>ДФА. Однак одержання даних проміжних сполук, яке включає декілька технологічно складних стадій, супроводжується одержанням ряду побічних продуктів, органічних і неорганічних відходів, які підлягають знищенню, що є однією з найсерйозніших проблем даного способу одержання.

Екологічно та економічно кращі альтернативні способи одержання проміжних сполук 4-АДФА включають пряму взаємодію аніліну і нітробензолу. Така реакція ініціюється основами, що утворюють в результаті реакції аніон аніліду, який згодом заміщає водень у нітробензолі за механізмом реакції нуклеофільного приєднання ((A. Wohl et al., Ber. 34- 2442-2450, 1901; i A. Wohl, Ber. 36, 4135-4138, 1903), при цьому при використанні як основи твердого гідроксиду калію одержують головним чином феназин і • оксид феназину, при використанні гідроксиду натрію одержують також 4-НОДФА.

В п'ятидесяті роки багато вчених досліджували та описали механізм нуклеофільної реакції Wohl-Aue аніліну та його похідних з ароматичними нітросполуками під впливом основ (NaOH, KOH, навіть NaNH<sub>2</sub>) у середовищі бензолу, толуолу і ксилолу з одержанням похідних феназину. Крім них, у цей же час були також виділені та описані інші продукти реакції, такі як 4-нітрозодифеніламін, 4-нітрозаміщені дифеніламіни, азобензоли, азоксибензоли (E.I. Abramova et al., Zhur. Obshchei Khim. 22, 502-509, 1953; S.B. Serebryanyi, Uspekhi Khimii 24, 313-345, 1955; S.B. Serebryanyi, Ukrain. Khim. Zhur. 21, 350-360, 1955; V.P. Chernetskii et al., Zhur. Obshchei Khim. 25, 2161-2170, 1955).

Відомо (N.R. Ayyangar et al., Tetrahedron Letters 31, 3217-3220, 1990), що 4-НОДФА і 4-NO<sub>2</sub>ДФА одержують у результаті реакції нітробензолу з ацетанлідом у присутності дипольного апротонного розчинника, диметилсульфоксиду (ДМСО) під дією гідроксиду натрію і карбонату калію, а також (A.A. Primer et al., J. Org. Chem. 48, 1700-1705, 1983), що 4-NO<sub>2</sub>ДФА одержують з виходом до 24% у результаті реакції аніліну з нітробензолом у присутності основ, застосовуючи в даному випадку бутилат або перекис калію в середовищі бензолу та у присутності краун-ефіру.

Подібним чином (D.J. Stuehret al, J. Org. Chem. 50, 694-696, 1985), у результаті реакції аніліну і N-метиланіліну в ДМСО з перекисом калію разом з 18-краун-6-ефіром, а також третинним бушлатом калію, як реакційний продукт була одержана суміш 4-НОДФА, 4-МОГДФА, 4-АДФА, азобензолу, 4-фенілазодифеніламіну і фенілформаміду (вихід не зазначений).

Відоме одержання 4-АДФА окисленням аніліну фериціанідом у сильнолужному середовищі (патент США 4760186 і патент Великобританії 1440767), у якому здійснюють з'єднання "голова-хвіст" двох анілінових молекул.

Патент США 5574187 описує одержання 4-АДФА заміщенням фенілгідроксиламіну аніліном у присутності кислотного каталізатора. Вихід продукту є середнім (макс. 51,2%).

Суть способу, описаного в наступному патенті США 5420354, полягає в реакції нітробензолу з аніліном у присутності водню, каталізатора гідрування, кислотного каталізатора та інгібітора гідрування, яка безпосередньо призводить до одержання 4-АДФА, але з порівняно низьким виходом (макс. 12%) і низькою селективністю реакції-подібно іншим вищезгаданим методикам.

У заявці EP 566783, на ім'я AKZO N.V., описаний спосіб одержання 4-нітродифеніламіну реакцією нітробензолу з аніліном у середовищі полярного апротонного розчинника, зокрема, диметилсульфоксиду і третинного бутанолу, у сильнолужній реакційній системі, у якій гідроксиди лужних і лужноземельних металів, алкокси, аміді і гідриди лужних металів використовують як основи, нарешті, у присутності каталізатора фазового перенесення, такого як кислий сірчаноокислий тетрабутиламоній. Був досягнутий порівняно високий вихід, однак селективність реакції недостатня. Тому виникає необхідність відділення продукту (NO<sub>2</sub>ДФА) від побічних продуктів кристалізацією. Більш того, у процесі виділення продуктів одержують солі, таким чином додатково збільшуючи вартість їхньої обробки. Також виникає питання про економічне рециркулювання основ і сумішей розчинника назад у процес.

Інший спосіб одержання 4-АДФА, в якому не використовують галогени, включає реакцію аніліну з 4-фенілазодифеніламіном у присутності сильних основ, таких як третинний бутилат калію з краун-ефірами або з четвертинними гідроксидами амонію (патенти США 5382691, 5633407, 5618979 і 5451702). Наступне перетворення 4-ФАДФА в 4-АДФА може бути здійснено або каталітичним гідруванням відповідно до патенту США 5451702, або реакцією нуклеофільного заміщення 4-ФАДФА аміном у присутності сильних основ (патенти США 5382691, 5633407 і 5618979). 4-АДФА може бути також одержаний (див. патенти США 5618979 і 5633407, а також роботу M.K. Stern et al., J. Org. Chem. 59, 5627-5632, 1994) в одну стадію безпосередньо реакцією азобензолу, зокрема азоксибензолу, з аніліном у присутності сильнолужних каталізаторів. Однак у всіх вищевказаних методиках вихідною сировиною є азобензол, який технічно являє собою більш важкодоступну сировину і повинен бути одержаний заздалегідь. Крім того, виникає велика кількість відходів, які повинні бути обов'язково оброблені або знищені.

У ряді патентів на ім'я компанії Monsanto (патенти США 5117063, 5453451, 5608111, 5623088) описаний спосіб одержання проміжних продуктів 4-АДТА прямою реакцією аніліну з нітробензолом в апротонному розчиннику з контрольованою кількістю протонного розчинника під впливом основ, що включають лужні гідроксиди, алкоголяти, гідриди і четвертинні гідроксиди амонію з алкіл-, арил- і аралкілзамісниками, а також алкілзаміщені гідроксиди діамонію. Проте високий вихід реакційних продуктів і висока селективність можуть бути досягнуті тільки при використанні четвертинних гідроксидів амонію. Механізм реакції описаний у (М.К. Stern et al., J. Am. Chem. Soc. 114, 9237-9238, 1992 і New J. Chem. 20, 259-268, 1996).

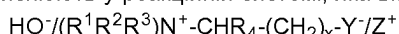
У результаті порівняння відповідних основ, описаних у вищенаведених патентах і роботах, що застосовуються у реакції аніліну з нітробензолом, стає зрозуміло, що лужні гідроксиди забезпечують низький вихід проміжних сполук 4-АДФА. Вихід істотно збільшується при використанні лужних гідроксидів разом із краун-ефірами. Проте, беручи до уваги їх технічно складне одержання, їхнє промислове застосування не дуже можливе. Реакція в присутності бушлату калію і ДМСО також дає низьку селективність. На противагу цьому, при використанні в реакції як основи четвертинних гідроксидів амонію досягаються як висока селективність, так і високий вихід. Проте їхнім недоліком є низька стабільність, вони розкладаються в концентрованому виді, тому вони повинні зберігатися тільки в розведених водних розчинах. Іншим недоліком є також їхня низька термостійкість, вони легко розкладаються при високих температурах (A. Cope et al., Org. Reactions, Vol. XI, p. 317, 1960; Hellman H., Angew. Chem. 65, 475-485, 1953; F. Moller, Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl XI/1, p. 961-967, 262, 1957, і XI/2, p. 623, 631-640, 1958).

Внаслідок дії четвертинних гідроксидів амонію на первинні аміни також має місце їх легке алкілування. Наприклад, гідроксид тетраметиламонію (ТМАН) взаємодіє з аніліном, даючи N-метиланілін у кількості, що залежить від вибраних умов реакції (патент США. 5687691). Одержаний N-метиланілін може бути складно відділити від аніліну, але це повинно бути зроблене перед рециркуляцією аніліну назад у подальший реакційний цикл, щоб уникнути утворення небажаних домішок метильованих похідних 4-АДФА.

Недоліком четвертинних гідроксидів амонію per se також є висока вартість. Тому в кожному циклі виникає необхідність виділення і рециркуляції четвертинних амонієвих основ для наступного виробничого циклу, що не може бути зроблене без зниження їхньої активності.

Метою даного винаходу є розробка способу, що використовує переваги відомих розчинів і усуває їхні недоліки.

Метою даного винаходу є спосіб одержання 4-амінодифеніламіну через одержання проміжної сполуки 4-нітродифеніламіну і/або 4-нітрозодифеніламіну, і/або їхніх солей взаємодією аніліну і нітробензолу в рідкому середовищі при температурі від 50 до 130°C, атмосферному або зниженому тиску, атмосфері інертного газу або в присутності кисню повітря з наступним гідруванням проміжної сполуки 4-нітродифеніламіну і/або нітрозодифеніламіну та побічних продуктів, і виділенням 4-амінодифеніламіну та побічних продуктів і рециклом неконвертованої сировини. Суть даного винаходу полягає в тому, що реакцію аніліну з нітробензолом здійснюють у реакційній системі, яка включає розчин цвітеріонної солі з гідроксидами загальної формули



де  $\text{R}^1$  і  $\text{R}^2$  позначають радикал від метилу до додецилу,

$\text{R}^3$  позначає метил, етил, феніл, бензил,

$\text{R}^4$  позначає водень або метил,

$x$  означає ціле число від 0 до 5,

$\text{Y}^-$  означає  $\text{CO}^{-2}$ ,  $\text{SO}^{-3}$ , і

$\text{Z}^+$  позначає катіон лужного металу Na, K, Cs або чотиризаміщений катіон четвертинного амонію, такого як тетраметиламоній, або їхні взаємні поєднання, в яких кількість як солі цвітеріона, так і гідроксиду знаходиться, щонайменше, у еквімолярному співвідношенні з кількістю нітробензолу, що прореагував у реакції, з утворенням 4-нітрозодифеніламіну і/або 4-нітродифеніламіну, які після гідрування дають 4-АДФА, і після реакції рециркулюють, щонайменше, половину реакційної системи.

Встановлено, що краще проводити реакцію в присутності розчину солі цвітеріона з гідроксидами загальної формули, де  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  і  $\text{R}^3$  представляють метил,  $\text{R}^4$  представляє водень,  $x$  представляє 0,  $\text{Y}^-$  представляє  $\text{CO}^{-2}$ , а  $\text{Z}^+$  представляє катіон калію і/або чотиризаміщений катіон четвертинного амонію, більш переважно  $\text{Z}^+$  представляє катіон, калію і/або катіон тетраалкіламонію з кількістю атомів вуглецю в алкільному ланцюгу від 1 до 4.

Реакційне середовище може бути одержане окремо і/або воно може бути одержане *in situ* у реакційній системі з вихідної сировини. Рідке середовище для реакції аніліну з нітробензолом одержують змішуванням з водою і/або щонайменше однією органічною сполукою, такою як анілін, піридин, толуол, ксилол, циклогексан та аліфатичні спирти, що мають у молекулі від 1 до 4 атомів вуглецю.

Перевага даного способу, що включає реакцію аніліну з нітробензолом, головним чином полягає у використанні реакційної системи відповідно до даного винаходу. Вона технічно більш легкодоступна і більш стійка, ніж самі четвертинні гідроксиди амонію та алкілдіамонію, у той час як реакція аніліну з нітробензолом є досить селективною для одержання проміжних сполук 4-АДФА (із селективністю, яка складає, щонайменше, 50% 4-нітродифеніламіну і нітрозодифеніламіну), при цьому вихід одержуваного продукту є високим.

Однією з переваг способу відповідно до даного винаходу є також технічно доступний широкий діапазон як біполярних, так і багатополарних органічних сполук, що містять у молекулі щонайменше один катіон азоту; а також їх стабільність, не тільки термальна, але і стабільність при гідруванні, і той факт, що реакційна система може бути регенована.

3 літератури (M. Rabinowitz et al., Angew. Chem. 98, 958-968, 1986) відомо, що багато органічних реакцій, ініційованих гідроксидами, протікають в умовах системи КФП/ОН<sup>-</sup>, тобто в присутності каталізаторів фазового перенесення (КФП). Звичайно застосовувані КФП являють собою четвертинні іони амонію. Також відоме застосування цвітеріонних солей у деяких реакціях як каталізаторів фазового перенесення, проте у даному випадку імовірний механізм дії відмінний, оскільки з біполярної внутрішньої солі цвітеріона і гідроксиду утворюється біс-іонна пара (G. Starks et al., Phase Transfer Catalysts Principles and Technique, N.Y. Acad. Press 1978, p. 67, 127, 365; Yu. Sh. Goldberg et al, Dokl. Akad. Nauk SSSR 294, 1387-1391, 1987; Yu. Sh. Goldberg et al, Zhur. Org. Khim, 23, 1561-1563, 1987; Yu. Sh. Goldberg et al. Tetrahedron 46, 1911-1922, 1990).

Під цвітеріонами розуміють сполуки, які містять у своїх молекулах, крім карбоксильної групи, пералкіловану аміногрупу, при цьому дані групи взаємно утворюють внутрішні солі. Такі сполуки не містять рухомого водню, а містять групу четвертинного амонію.

У способах, відомих з літератури, цвітеріонні солі застосовують як каталізатори фазового перенесення в каталітичній кількості, а саме, у кількості від 1 до 5% мол. У, даний час встановлено, що при використанні способу одержання проміжних сполук 4-АДФА відповідно до даного винаходу може бути досягнута повна конверсія нітробензолу з аніліном при проведенні реакції з щонайменше еквімолярною кількістю цвітеріонної солі і гідроксиду відносно кількості нітробензолу, присутнього в реакції, що вказує на інший хід реакції.

Цвітеріонні солі, також відомі як бетаїни або, зокрема, сульфобетаїни, випускаються промисловістю у вигляді внутрішньомолекулярних солей або гідратованих форм, або можуть бути одержані відповідно до способів, відомих з літератури (Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), XI/2, p. 627-650, 1958; Ullmans Enzyklopadie der Technischen Chemie, Vol. 2, p. 497-498, Verlag Chemie 1982; Goldberg Yu. Sh. et al., Tetrahedron 46, 1911-1922, 1990; Goldberg Yu. Sh. et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR 297, 1387-1391, 1987; Willstätter R., Ber., 35, 584-620, 1907; патент США 4672077 і бельгійський патент 903785).

Реакційна система для конденсації аніліну з нітробензолом може бути одержана в такий спосіб: одержують розчин гідроксиду в протонному розчиннику (у воді, метанолі або 2-пропанолі), додають до нього кристалічну цвітеріонну сіль, можливо, у вигляді гідрату, а потім вводять відповідний розчинник, наприклад, анілін. Можна вчинити також у такий спосіб: анілін додають до розчину гідроксиду в протонному розчиннику і до такої суміші додають цвітеріонну сіль. При одержанні реакційної системи, що складається з суміші гідроксидів, можна також вчинити у такий спосіб: до розведеного водного розчину гідроксиду четвертинного амонію додають кристалічну цвітеріонну сіль і після її розчинення твердий гідроксид лужного металу, і, нарешті, додають анілін. Також може бути одержаний розчин метилату розчиненням лужного металу, його оксиду або гідроксиду в метанолі і додаванням розчину цвітеріонної солі в аніліні.

Взаємне співвідношення реакційних компонентів може змінюватися в широкому діапазоні таким чином, щоб компонентом, який лімітує, була або цвітеріонна сіль, або нітробензол, або анілін, їхнє взаємне співвідношення може бути вибране таким чином, щоб реакція проходила в оптимальних умовах.

Реакція може бути здійснена в широкому діапазоні температур від 50 до 130°C.

Реакція також може бути проведена в атмосфері інертного газу або в аеробних умовах, при атмосферному або зниженому тиску, у той час як вихід, конверсія і селективність реакції залежать від умов реакції.

В реакції також можуть бути використані допоміжні протонні та апротонні розчинники, такі як третинний бутиловий спирт, ДМСО, диметиловий ефір діетиленгліколю, монометиловий ефір етиленгліколю, толуол, ксилол, циклогексан і т.д.

Основними продуктами, одержуваними в результаті реакції, є 4-НОДФА і 4-НО<sub>2</sub>ДФА, які присутні у реакційній суміші у вільному вигляді або у вигляді солей. Реакційна суміш, крім цих сполук і реакційної води, може додатково включати такі речовини, як 4-фенілазодифеніламін, азобензол, азоксибензол, 2-нітродифеніламін, феназин або окис феназину. Це залежить від молярного співвідношення реакційних компонентів системи, а також від типу цвітеріонів, їх солей, протонного розчинника, можливо, від допоміжного розчинника і їх концентрації в реакційній суміші, температури, тривалості реакції і міри конверсії нітробензолу. Дані факти добре відомі фахівцям у даній галузі.

4-АДФА одержують із суміші 4-НОДФА, 4-НО<sub>2</sub>ДФА і 4-фенілазодифеніламіну або їх солей відомими способами каталітичного гідрування після розведення реакційної суміші розчинником.

Наступні приклади ілюструють, але ніяким чином не обмежують обсяг формули винаходу.

Приклад 1

Результати реакції аніліну з нітробензолом в анаеробних умовах, коли реакційна система являє собою розчин бетаїну і гідроксиду калію в метанолі при різних температурах в інтервалі від 55 до 130°C.

Реакцію проводять в апаратах, що складаються з 100-мл 3-горлої колби, обладнаної магнітною мішалкою, термометром, краплинною лійкою і насадкою для азеотропної перегонки. Апарати з'єднані з водоструминним насосом, 3,5г (84,02%) гідроксиду калію (0,052моля) розчиняють у 6г метанолу. Додають 6,1г бетаїну (0,052моля), і після нагрівання до 50°C додають 37,0г аніліну (0,49молів). Повітря в апараті заміняють азотом і після нагрівання до реакційної температури спочатку відганяють метанол при тиску 5,2кПа, а потім при інтенсивному перемішуванні протягом 1,5 години порціями додають нітробензол, у цілому 6,4г (0,052моля). Реакційну суміш залишають взаємодіяти протягом ще 3 годин, потім її охолоджують, розбавляють метанолом і аналізують з використанням високоефективної рідинної хроматографії. Вихід реакційних компонентів визначають відносно кількості нітробензолу, що вводиться в реакцію. Інші реакційні умови та одержані результати представлені в таблиці 1.

| Температура (°C) | Вихід відносно введеного нітробензолу (%) |                       |           |         |
|------------------|-------------------------------------------|-----------------------|-----------|---------|
|                  | 4-НОДФА                                   | 4-NO <sub>2</sub> ДФА | Азобензол | Феназин |
| 55               | 18,2                                      | 10,0                  | 8,5       | -       |
| 70               | 33,3                                      | 18,7                  | 7,3       | 1,4     |
| 90               | 40,3                                      | 23,1                  | 28,0      | 2,9     |
| 130              | 22,2                                      | 22,2                  | 44,1      | 9,3     |

#### Приклад 2

Результати взаємодії аніліну і нітробензолу при використанні гідроксиду літію, натрію, калію і цезію в реакційній системі, що містить гідроксид бетаїну.

Реакційні системи одержують взаємодією моногідрату бетаїну з лужними гідроксидами. Відповідно до методики, описаної в прикладі 1, проводять 3 ідентичні реакції при температурі 70°C з різними катіонами лужних металів, зазначених у таблиці 2.

| Таблиця 2       |                                                  |                       |           |         |
|-----------------|--------------------------------------------------|-----------------------|-----------|---------|
| Катіон          | Вихід реакції у % від завантаженого нітробензолу |                       |           |         |
|                 | 4-НОДФА                                          | 4-NO <sub>2</sub> ДФА | Азобензол | Феназин |
| Na <sup>+</sup> | 24,7                                             | 31,1                  | 31,6      | 10,9    |
| K <sup>+</sup>  | 36,0                                             | 16,3                  | 13,8      | -       |
| Cs <sup>+</sup> | 39,1                                             | 17,6                  | 10,8      | 9,8     |

#### Приклад 3

Результати взаємодії аніліну і нітробензолу з реакційною системою бетаїн-гідроксид натрію в метанолі в аеробних умовах.

До розчину каталізатора, який включає 0,066моль бетаїну і 0,066моль гідроксиду натрію в 15г метанолу, додають 0,4моля аніліну. Після нагрівання реакційної суміші до 70°C до реакційної суміші порціями додають нітробензол протягом 1,5 години. Метанол і реакційну воду поступово видаляють з реакційної суміші при зниженому тиску. Після завершення порційного додавання нітробензолу суміш перемішують протягом ще 3,5 годин. Після розведення метанолом суміш аналізують, визначаючи вихід реакційних продуктів, виражений у % відносно нітробензолу, завантаженого в реакційну суміш:

4-НОДФА 26,3%; 4-NO<sub>2</sub>ДФА 16,8%; 4-ФАДФА 5,1%; азобензол 40,8%.

#### Приклад 4

Модифікована методика, у якій всі компоненти реакції вводять у реакцію на початку.

У колбі в 5,0мл води розчиняють 2,66г (83,0%) гідроксиду калію і додають 5,31г гідрату бетаїну, 24,1г аніліну і 4,83г нітробензолу. Реакційну суміш інтенсивно перемішують при 80°C в атмосфері азоту протягом 5 годин. Протягом цього періоду часу тиск у пристрої поступово знижують з 53кПа до 2,6кПа. Нарешті реакційну суміш розчиняють у метанолі та аналізують за допомогою високоефективної рідинної хроматографії. Конверсія нітробензолу складала 75,6%, а вихід (у %) індивідуальних продуктів, обчислений відносно нітробензолу, що вводиться, складає:

4-НОДФА 35,7; 4-NO<sub>2</sub>ДФА 17,8%; 4-ФАДФА 0,12%; азобензол 10,9%; феназин 1,25%.

#### Приклад 5

Взаємодія аніліну з надлишком нітробензолу (як розчинника) в присутності реакційної системи бетаїн-гідроксид калію в анаеробних умовах.

До розчину 3,38г (83%) гідроксиду калію в 3,0мл води додають 6,85г гідрату бетаїну і 26,8г нітробензолу. При температурі 80°C і тиску 20кПа до реакційної суміші в атмосфері азоту порціями додають 4,9г аніліну протягом 1,5 години. Після завершення порційного додавання нітробензолу реакційну суміш інтенсивно перемішують протягом ще 6 годин. Після охолодження реакційну суміш розчиняють у метанолі. Одержують такий вихід, обчислений відносно нітробензолу, що вводиться в реакцію:

4-НОДФА 1,5%; 4-NO<sub>2</sub>ДФА 0,2%; азобензол 2,5%.

#### Приклад 6

Дія молярного співвідношення бетаїну-гідроксиду калію і нітробензолу на хід реакції.

Застосовуючи методику, описану в прикладі 1, здійснюють взаємодію аніліну з нітробензолом при молярному співвідношенні 7 : 1 з тією відмінністю, що молярне співвідношення реакційної системи до нітробензолу змінюється від 1 : 1 до 1,5 : 1. Бетаїн гідрат і гідроксид калію утворюють реакційну систему з молярним співвідношенням 1 : 1 у розчині метанолу. Результати експериментів, наведені в таблиці 3, показують дію підвищення кількості реакційної системи на вихід реакції і конверсію нітробензолу.

| Таблиця 3                                           |                        |                                                            |                       |         |      |         |
|-----------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------|---------|------|---------|
| Молярне співвідношення каталізатора до нітробензолу | Конверсія нітробензолу | Вихід, обчислений відносно нітробензолу, що вводиться, (%) |                       |         |      |         |
|                                                     |                        | 4-НОДФА                                                    | 4-NO <sub>2</sub> ДФА | 4-ФАДФА | АВ   | Феназин |
| 1,1:1                                               | 89,1                   | 58,6                                                       | 14,6                  | 0,2     | 17,0 | 1,3     |
| 1,2:1                                               | 91,6                   | 63,0                                                       | 14,1                  | 0,2     | 14,6 | 1,1     |
| 1,3:1                                               | 93,6                   | 66,1                                                       | 12,9                  | 0,2     | 13,9 | 1,6     |
| 1,5:1                                               | 95,6                   | 71,5                                                       | 12,8                  | 0,3     | 13,2 | 2,5     |

Примітка: скорочення АВ у таблиці означає азобензол.

#### Приклад 7

Взаємодія аніліну з нітробензолом у умовах, при яких воду (введена як розчинник разом з реакційною водою) безперервно видаляють з реакційного середовища, зокрема, дистиляцією у вигляді азеотропу вода-анілін, поступово зменшуючи вакуум у системі.

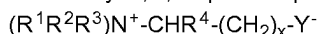
114,0г (0,131моль) 20% розчину еквімолярної кількості бетаїну і гідроокису калію вміщують у 500-мл тригорлу колбу, і після нагрівання до 50°C воду відганяють у вакуумі доти, поки в колбі не залишиться кристалічна суспензія.

Додають 72,3г аніліну (0,776моль), а потім до реакційної суміші протягом 1,5 години при 80°C в атмосфері азоту при інтенсивному перемішуванні порціями додають 13,5г (0,1097моль) нітробензолу. У ході додавання аніліну в колбі підтримують тиск 26кПа, піддаючи дистиляції азеотроп вода-анілін. Під час останньої стадії реакції, на якій реакційну суміш перемішують протягом ще 4,5 годин, тиск в апараті поступово знижують від 26кПа на початку до 4кПа наприкінці реакції. Після охолодження реакційну суміш аналізують. Досягається 100% конверсія нітробензолу при такому виході (у %) окремих компонентів реакції (підраховано відносно введеного нітробензолу):

4-НОДФА 82,1%; 4-NO<sub>2</sub>ДФА 11,7%; азобензол 11,6%; феназин 1,4%.

#### Приклад 8

Взаємодія аніліну з нітробензолом у присутності реакційної системи, що являє собою водний розчин карбоксилату N,N,N-тризаміщеного амоній-алкілу формули



(де R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> і X наведені в таблиці і Y<sup>-</sup> є CO<sup>-2</sup>) і гідроксид калію у водному розчині.

0,25 Моль аніліну додають до суміші, приготованої з 0,04моля відповідного заміщеного моногідрату бетаїну, 0,04моля гідроксиду калію (86,0%) і 5мл води. До реакційної суміші протягом 1,5 години при 80°C і тиску 14кПа в захисній атмосфері азоту порціями додають в цілому 0,039моль нітробензолу. Реакційну суміш перемішують протягом ще 4 годин, щоб закінчити реакцію. Визначають конверсію реакції і вихід проміжних сполук 4-АДФА (тобто 4-НОДФА, 4-NO<sub>2</sub>ДФА і 4-ФАДФА), які підраховують відносно нітробензолу, що прореагував (таблиця 4).

| Таблиця 4                                      |                               |                               |                 |   |               |           |
|------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|---|---------------|-----------|
| Значення параметрів                            |                               |                               |                 |   | Конверсія (%) | Вихід (%) |
| R <sup>1</sup>                                 | R <sup>2</sup>                | R <sup>3</sup>                | R <sup>4</sup>  | x |               |           |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                  | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | H               | 0 | 42,3          | 11,2      |
| n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>              | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | H               | 0 | 58,0          | 31,7      |
| n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>               | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | H               | 0 | 87,2          | 50,0      |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | H               | 0 | 36,2          | 32,7      |
| CH <sub>3</sub>                                | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | H               | 1 | 62,2          | 61,0      |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H               | 0 | 55,8          | 52,1      |
| CH <sub>3</sub>                                | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | H               | 5 | 60,4          | 48,3      |
| CH <sub>3</sub>                                | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub> | 0 | 35,2          | 25,8      |

#### Приклад 9

Взаємодія аніліну і нітробензолу в присутності реакційної системи бетаїн-гідроксид калію в метанолі в анаеробних умовах.

48,2г аніліну (7-кратний молярний надлишок відносно нітробензолу) додають до розчину 5,8г гідроксиду калію і 11,9г гідрату бетаїну (10% молярний надлишок відносно нітробензолу) і реакційну суміш нагрівають до 75°C, повітря в апараті замінюють азотом, а нітробензол додають порціями при інтенсивному перемішуванні і початковому тиску 26кПа протягом 2 годин. Реакцію продовжують протягом ще 3 годин, поступово знижуючи тиск до 6кПа. Реакцію припиняють, охолоджуючи і розчиняючи реакційну суміш у метанолі. Одержують 96,7% конверсію нітробензолу і такий вихід (у %) відносно введеного нітробензолу:

проміжні сполуки 4-АДФА 80,5%; азобензол 11,0%; феназин 4,2%.

#### Приклад 10

Взаємодія аніліну з нітробензолом у присутності реакційної системи, що складається з триметиламоній-пропансульфонату і гідроксиду калію у водному розчині.

0,517Моль аніліну додають при 80°C до розчину каталізатора, що складається з 0,0858моль триметиламоній-пропансульфонату і 0,0858моль гідроксиду калію у 6,6мл води. Частиину води відганяють при зниженому тиску (21кПа) у вигляді азеотропу, потім до реакційної суміші при інтенсивному перемішуванні при 80°C і тиску 26кПа протягом 1,5 години додають нітробензол. Утворюється в'язка суміш, яку перемішують ще протягом 3 годин. Потім її розбавляють метанолом і аналізують. Конверсія нітробензолу досягає 71,1%. Вихід продуктів реакції відносно введеного в реакцію нітробензолу складає (у %):

проміжні сполуки 4-АДФА 28,6%; азобензол 7,2%; феназин 0,5%.

#### Приклад 11

Вплив допоміжних полярних розчинників на взаємодію аніліну з нітробензолом у присутності реакційної системи, що складається з бетаїну і гідроксиду калію.

До приготованого водного розчину бетаїну (0,0883моля) і гідроксиду калію (0,0883моля) і 0,0736моль нітробензолу, додають 48,0г аніліну, а надлишок води відганяють при зниженому тиску. Потім додають 15мл

допоміжного розчинника, а нітробензол додають при інтенсивному перемішуванні в атмосфері інертного газу при 70°C і зниженому тиску (7кПа) протягом 1,5 години. Ще через дві години реакцію припиняють, при цьому загальна тривалість реакції складає 3,5 години. Результати наведені в таблиці 5.

| Таблиця 5                   |                           |                               |
|-----------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| Допоміжний розчинник        | Конверсія нітробензолу, % | Вихід проміжних сполук 4-АДФА |
| -                           | 41,1                      | 36,5                          |
| ДМСО                        | 79,0                      | 65,9                          |
| Поліетиленгліколь 350       | 72,7                      | 34,4                          |
| Диметилформамід             | 11,3                      | 2,8                           |
| Диметилефір діетиленгліколю | 72,2                      | 34,4                          |

#### Приклад 12

Вплив краун-ефіру як агента фазового перенесення на конверсію і вихід реакції.

Експериментальні умови:

Молярне співвідношення аніліну:нітробензолу:бетаїну:KOH: 18-дибензокраун-6-ефіру = 7:1:1,1:0,1; реакцію проводять в атмосфері інертного газу при 80°C і тиску 7,3кПа, при цьому загальна тривалість реакції складає 6 годин (таблиця 6).

| Таблиця 6                  |                           |                                          |                       |           |         |
|----------------------------|---------------------------|------------------------------------------|-----------------------|-----------|---------|
| Мол. кількість краун ефіру | Конверсія нітробензолу, % | Вихід відносно введеного нітробензолу, % |                       |           |         |
|                            |                           | 4-НОДФА                                  | 4-NO <sub>2</sub> ДФА | Азобензол | Феназин |
| 0                          | 92,8                      | 65,0                                     | 14,9                  | 16,3      | 1,3     |
| 0,1                        | 97,7                      | 68,3                                     | 13,2                  | 15,7      | 2,1     |

#### Приклад 13

Випробування методики, в якій розчин бетаїну і гідроксид калію додають порціями до реакційної суміші реагентів в аеробних умовах.

Розчин, що включає 6,0г гідроксиду калію (концентрація KOH складає 84%), 12,1г бетаїну і 10,5мл води, додають порціями до суміші 9,6 г нітробензолу і 48,0г аніліну при інтенсивному перемішуванні, 80°C і тиску 8кПа протягом 2 годин. Перемішування продовжують ще протягом 2 годин 45 хвилин в умовах азеотропної дистиляції. Після охолодження реакційну суміш розчиняють у метанолі та аналізують. При 94,7% конверсії нітробензолу одержують такий вихід (у %) відносно нітробензолу, введеного в реакцію:

проміжні сполуки 4-АДФА 76,6%; азобензол 16,9%; феназин 1,2%.

Вміст N-метиланіліну складає менше, ніж 0,05% (відносно введеного бетаїну).

#### Приклад 14

Взаємодія аніліну з нітробензолом у присутності реакційної системи відповідно до даного винаходу при нормальному тиску без відгону розчинника з реакційної суміші в анаеробних умовах.

Нітробензол (4,7г) додають порціями до реакційної суміші, що включає 24,0г аніліну, 2,68г 84% гідроокису калію, 5,5г гідрату бетаїну і 3г метанолу, при 75°C і нормальному тиску в атмосфері азоту протягом 2 годин. Потім реакційну суміш перемішують ще протягом 2 годин при 80°C при кип'ятінні зі зворотним холодильником. Після охолодження і розведення метанолом суміш піддають аналізу. Конверсія нітробензолу досягає 75,1%. Вихід (у %) відносно введеного нітробензолу складає:

проміжні сполуки 4-АДФА 57,0%; азобензол 5,5%; феназин 1,8%.

#### Приклад 15

Вплив полярності допоміжних розчинників, що утворюють азеотропні суміші з водою, на хід взаємодії нітробензолу з аніліном в анаеробних умовах.

0,078Моль нітробензолу додають порціями до реакційної суміші, що включає 0,09моль KOH (концентрація 84%), 0,09моль гідрату бетаїну, 4мл води, 0,51моль аніліну і 15мл допоміжного розчинника, при 80°C протягом 1,5 години. Завершення реакції вимагає ще 4,5 годин, протягом яких воду безперервно видаляють з реакційного середовища у вигляді азеотропу з допоміжним розчинником. В експерименті з 2-пропанолом азеотроп відганяють через коротку колону при атмосферному тиску. В експерименті з піридином азеотроп відганяють при зниженому тиску, що складає від 13,3 до 9,3кПа. В експерименті з циклогексаном воду безперервно видаляють у вигляді азеотропу за допомогою азеотропної насадки. Результати наведені в таблиці 7.

| Таблиця 7            |                           |                                          |                       |           |         |
|----------------------|---------------------------|------------------------------------------|-----------------------|-----------|---------|
| Допоміжний розчинник | Конверсія нітробензолу, % | Вихід відносно введеного нітробензолу, % |                       |           |         |
|                      |                           | 4-НОФА                                   | 4-NO <sub>2</sub> ДФА | Азобензол | Феназин |
| 2-пропанол           | 95,5                      | 65,8                                     | 7,1                   | 17,2      | 1,3     |
| Піридин              | 100                       | 62,2                                     | 21,9                  | 14,0      | 1,9     |
| Циклогексан          | 88,1                      | 53,0                                     | 24,0                  | 11,4      | 1,0     |

#### Приклад 16

Взаємодія аніліну і нітробензолу під дією реакційної системи, що складається з водного розчину бетаїну і гідроксиду калію при різних взаємних молярних співвідношеннях і при різних співвідношеннях з бензолом.

Методика реакції аналогічна методиці, описаній у прикладі 8. Взаємні молярні співвідношення бетаїну і КОН до 1моля нітробензолу, а також одержані результати представлені в таблиці 8.

| Таблиця 8             |                           |                           |                                     |
|-----------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| Молярна кількість КОН | Молярна кількість бетаїну | Конверсія нітробензолу, % | Вихід проміжних продуктів 4-АДФА, % |
| 0,22                  | 0,22                      | 21,8                      | 20,7                                |
| 0,6                   | 0,6                       | 53,4                      | 48,1                                |
| 0,8                   | 1,0                       | 82,0                      | 73,7                                |
| 1,0                   | 0,2                       | 34,8                      | 12,1                                |
| 1,0*                  | -                         | 9,1                       | 2,3                                 |

\* Порівняльний приклад, що не відноситься до даного винаходу.

#### Приклад 17

Вплив вмісту води на взаємодію аніліну і нітробензолу. Реакційній суміші, що включає анілін, нітробензол, гідроксид калію, бетаїн і воду при взаємних молярних співвідношеннях, вказаних у таблиці 9, дають можливість взаємодіяти при інтенсивному перемішуванні, 80°C, атмосферному тиску, в атмосфері азоту протягом 6 годин. Після охолодження і розведення метанолом одержаний розчин аналізують, а результати виражають у вигляді конверсії нітробензолу і виходу відносно введенного нітробензолу. Загальний вміст води в реакційній суміші включає реакційну воду, воду для розчинення і воду, що міститься в сировині, і виражений в молях на 1 моль нітробензолу.

| Таблиця 9                                     |        |      |        |                 |                                              |                     |      |      |
|-----------------------------------------------|--------|------|--------|-----------------|----------------------------------------------|---------------------|------|------|
| Молярне співвідношення сировини, що подається |        |      |        | Конверсія NB, % | Вихід відносно нітробензолу, що вводиться, % |                     |      |      |
| NB                                            | Бетаїн | Вода | Анілін |                 | НОДФА                                        | NO <sub>2</sub> ДФА | AB   | PHEN |
| 1                                             | 1,2    | 2,05 | 7      | 85,0            | 46,0                                         | 21,9                | 24,9 | 0,7  |
| 1                                             | 1,2    | 4,25 | 7      | 61,2            | 51,7                                         | 8,8                 | 11,5 | 0,9  |
| 1                                             | 1,2    | 8,8  | 7      | 1,4             | 0,6                                          | 0,5                 | 0,1  | -    |

Значення символів у таблиці: NB - нітробензол, AB - азобензол, PHEN - феназин.

#### Приклад 18

Вплив різних молярних співвідношень органічних і неорганічних гідроксидів до бетаїну на конденсацію аніліну і нітробензолу, а також одночасний вплив бетаїну і гідроксиду тетраметиламонію (ТМАН) на метилування аніліну в N-метиланілін (N-MAn) очевидний з результатів, представлених у таблиці 10.

Семикратний молярний надлишок аніліну додають до приготованого водного розчину окремих компонентів у реакційній системі, що включає ТМАН, бетаїн і гідроксид калію. Після азеотропного відгону води до реакційної суміші при 70°C і тиску 7,3кПа протягом 1,5 години додають 0,95моль нітробензолу. Реакцію завершують ще через 2 години. Вихід (таблиця 10) компонентів у реакційному продукті підраховують відносно введенного нітробензолу. N-метиланілін (N-MAn) виражають у молярних відсотках відносно введенного ТМАН.

| Таблиця 10                   |      |        |                         |                                              |                     |      |      |          |
|------------------------------|------|--------|-------------------------|----------------------------------------------|---------------------|------|------|----------|
| Молярний вміст речовин, моль |      |        | Температура реакції, °C | Вихід відносно нітробензолу, що вводиться, % |                     |      |      | N-MAn, % |
| ТМАН                         | КОН  | Бетаїн |                         | НОДФА                                        | NO <sub>2</sub> ДФА | AB   | PHEN |          |
| 1                            | -    | 1      | 75                      | 86,9                                         | 8,5                 | 3,7  | 0,7  | <0,05    |
| 1*                           | -    | -      | 75                      | 87,9                                         | 6,9                 | 6,0  | 1,0  | 1,0      |
| 0,3                          | 0,7  | 1      | 75                      | 76,9                                         | 17,2                | 6,5  | 1,1  | <0,05    |
| 0,5                          | 0,5  | 1      | 75                      | 56,9                                         | 8,1                 | 1,0  | 0,13 | <0,05    |
| -**                          | 1,15 | 1,15   | 75                      | 64,6                                         | 14,3                | 12,2 | 1,33 | <0,05    |

\* Порівняльний приклад, що не відноситься до даного винаходу.

\*\* Виражено в молярних відсотках відносно бетаїну, що вводиться.

Межа визначення для N-MAn у застосовуваному способі складає 0,05%.

#### Приклад 19

Реакційну суміш, одержану відповідно до методики, описаної в прикладі 7, розбавляють метанолом з одержанням 30% мас. метанолу, а також додають вологий каталізатор (Ni Ренея) у кількості 30% мас. у воді (відносно ваги нітробензолу, що завантажується у конденсацію суміш). Реакція протікає при 60°C і початковому тиску 5МПа протягом 7 хвилин. Відібраний зразок реакційної суміші аналізують на вміст 4-АДФА. Вихід 4-АДФА відносно нітробензолу, що прореагував, складає 88,5%.

#### Приклад 20

Порція реакційного розчину з наступною обробкою конденсаційної суміші і виділення продукту 4-АДФА.

Для реакції аніліну з нітробензолом під дією реакційної системи розчину триметиламонію-ацетату з гідроксидом калію застосовують пристрій, що включає реактор об'ємом 250л, обладнаний швидкісною мішалкою, змішувальною оболонкою, яка нагрівається гарячою водою для регулювання температури в реакторі, входом для азоту під поверхню реакційної суміші, конденсатор для конденсації парів з реактора і приймач для збору конденсату, що використовується як фазовий сепаратор, а також обладнаний зливом для рециркуляції анілінової фази, яка містить нітробензол, назад у реактор, при цьому відділену водну фазу конденсату постійно

видаляють з фазового сепаратора. Реактор також має термометр і регулятор тиску.

19,1л дистильованої води, 12,8кг твердого КОН, що містить 86,5% КОН, вміщують у допоміжну ємність об'ємом 50л і після його розчинення додають 26,6кг гідрату бетаїну. Після розчинення всіх компонентів одержують реакційну систему у вигляді водного розчину, яка використовується в реакції.

111,8кг (1,2кмоль.) аніліну вміщують у реактор і додають 58,5кг вищевказаного розчину. Реактор закривають і один раз продувають азотом, при цьому перемішуючи суміш. Припинивши продувку реактора азотом, в ньому встановлюють абсолютний тиск 20кПа, і його вміст поступово нагрівають до температури 80°C. Після досягнення зазначеної температури в реактор починають додавати порціями 21,1кг нітробензолу (0,17кмоль) з такою швидкістю, щоб весь нітробензол був доданий протягом 1,5 години. Азеотроп анілін-вода, відігнаний з реактора, збирають у приймач, де розділяють водну та анілінову фази. Анілінова фаза містить певну кількість нітробензолу, тому її періодично рециркулюють у конденсаційний реактор протягом всього експерименту. Після додавання всієї кількості нітробензолу тиск у реакторі поступово знижують до 14кПа і реакційна суміш взаємодіє при зазначеному тиску і температурі 80°C протягом 1,5 години. Потім тиск поступово знижують до 8кПа, і при такому тиску реакційна суміш взаємодіє протягом 1,5 години. Нарешті, тиск у реакторі знижують до 4кПа і реакція в реакційній суміші завершується протягом 1,5 години. Нарешті її охолоджують до 40°C, додають приблизно 15% метанолу, суміш видаляють з реактора і зважують. Аналіз реакційної суміші показує, що відбувається 100% конверсія нітробензолу при такому виході (у %) окремих компонентів реакції (підрхованих відносно введеного нітробензолу):

4-НОДФА 77,0%; 4-NO<sub>2</sub>ДФА 14,3%; 4-феншазодифеншамін 0,21%; азобензол 9,6%; феназин 1,3%.

Примітка: вміст N-метиланіліну складає менше, ніж 0,05% відносно введеного бетаїну.

Реакційну суміш, одержану в результаті конденсації, розбавляють метанолом таким чином, щоб його вміст у розведений конденсаційній суміші складав 30% мас., і гідрують її в умовах, описаних у прикладі 19. Відібраний зразок реакційної суміші аналізують на вміст 4-АДФА. Вихід 4-АДФА в продукті гідрування відносно нітробензолу, що прореагував, складає 89,9%.

Після завершення гідрування каталізатор (Ni Реня) відфільтровують і промивають метанолом і дистильованою водою. Промивні розчини додають до продукту гідрування. Метанол відганяють від розведеного продукту гідрування при абсолютному тиску 35кПа і температурі від 60 до 70°C. Після відгону метанолу продукт гідрування розділяють на водну та органічну фази, органічну фазу після поділу знову екстрагують дистильованою водою, а потім фази розділяють. Щоб полегшити поділ фаз, до органічної фази додають, невелику кількість толуолу. Залишки органічної фази у водній фазі видаляють екстракцією толуолом, який потім додають до органічної фази.

Оброблена таким чином водна фаза являє собою реакційну систему, що використовується в наступному експерименті (приклад 21).

Анілін і невелику частину головного погону відганяють від органічної фази продукту гідрування при тиску від 2 до 3кПа і температурі від 70 до 180°C. Залишок у кубі являє собою сирий 4-АДФА із вмістом 1,6% мас. феназину, який потім піддають ректифікації в ефективній вакуумній колоні. Одержують дистильований 4-АДФА, що містить 99,3% активної речовини, у той час як вихід дистильованого 4-АДФА відносно нітробензолу, що прореагував, складає 86,4%.

Частину нітробензолу, який перетворився під час конденсації в азобензол, піддають гідруванню в анілін. Це виявляється в позитивному балансі рециркульованого аніліну в ході одержання 4-АДФА (конденсація, гідрування, ректифікація 4-АДФА, де регенерується більша кількість аніліну, ніж кількість, що відповідає його споживанню для утворення 4-АДФА),

Приклад 21

Використання при конденсації рециркульованої реакційної системи.

Застосовують такий же спосіб конденсації аніліну і нітробензолу, як і в прикладі 20, додаючи рециркульовану реакційну систему в реактор до аніліну, тобто відповідну кількість обробленої водної фази зі стадії гідрування (приклад 20), таким чином, що молярне співвідношення каталізатора до нітробензолу складає 1,15.

Після завершення конденсації зразок видаляють з конденсаційної реакційної суміші. Відповідно до аналізу конверсія нітробензолу складає 95,5% з таким виходом (у %) окремих компонентів реакції (відносно введеного нітробензолу):

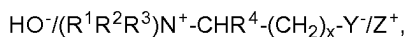
4-НОДФА 73,5%; 4-NO<sub>2</sub>ДФА 13,5%; 4-фенілазодифеніламін 0,17%; азобензол 12,6%; феназин 1,2%.

Примітка: вміст N-метиланіліну складає менше, ніж 0,05% відносно введеного бетаїну.

## Формула винаходу

1. Спосіб одержання 4-амінодифеніламіну (4-АДФА) через одержання проміжної сполуки 4-нітродифеніламіну і/або 4-нітрозодифеніламіну, і/або їх солей взаємодією аніліну і нітробензолу в рідкому середовищі при температурі від 50 до 130°C, атмосферному або зниженому тиску, в атмосфері інертного газу або в присутності кисню повітря з наступним гідруванням проміжної сполуки 4-нітродифеніламіну і/або 4-нітрозодифеніламіну та побічних продуктів і виділенням 4-амінодифеніламіну та побічних продуктів, і рецикл неперетворених матеріалів, який відрізняється тим, що

взаємодію аніліну з нітробензолом здійснюють у реакційній системі, що включає розчин солей цвітеріонів з гідроксидами загальної формули



де

$\text{R}^1$  і  $\text{R}^2$  представляють радикал від метилу до додецилу,

$\text{R}^3$  означає метил, етил, феніл, бензил,

$\text{R}^4$  означає водень або метил,

$x$  означає ціле число від 0 до 5,

$\text{Y}^-$  означає  $\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^-$  і

$\text{Z}^+$  означає катіон лужного металу Na, K, Cs або тетразаміщений катіон четвертинного амонію, такого як тетраметиламоній, або їхні взаємні поєднання, у яких кількість як солі цвітер-іона, так і гідроксиду дорівнює щонайменше еквімолярній кількості відносно кількості нітробензолу в реакційній системі, де утворюються 4-нітродифеніламін і/або 4-нітродифеніламін, які після гідрування дають 4-АДФА, і після реакції рециркулюють щонайменше половину реакційної середи.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що реакцію проводять у присутності розчину солей цвітер-іонів з гідроксидами загальної формули, де  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  і  $\text{R}^3$  означають метил,  $\text{R}^4$  означає водень,  $x$  означає 0,  $\text{Y}^-$  означає  $\text{CO}_2^-$ , а  $\text{Z}^+$  означає катіон калію і/або тетразаміщений катіон четвертинного амонію.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що  $\text{Z}^+$  означає катіон калію і/або тетраалкіламонію з кількістю атомів вуглецю в алкілі від 1 до 4.

4. Спосіб за будь-яким із пп. 1-3, який відрізняється тим, що реакційне середовище одержують окремо і/або його утворюють in situ у реакційній системі з вихідних матеріалів.

5. Спосіб за будь-яким із пп. 1-4, який відрізняється тим, що рідке середовище для взаємодії аніліну з нітробензолом одержують змішуванням з водою і/або щонайменше однією органічною сполукою, яку вибирають з аніліну, піридину, толуолу, ксилолу, циклогексану та аліфатичних спиртів, що містять в молекулі від 1 до 4 атомів вуглецю.

Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2003, N 5, 15.05.2003. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.