

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C07C 245/08

C07C 209/42

C07C 211/50

(45) 공고일자 1999년03월20일

(11) 등록번호 특0164628

(24) 등록일자 1998년09월 14일

(21) 출원번호

특1994-704180

(65) 공개번호 특1995-701616

(22) 출원일자

1994년11월21일

(43) 공개일자 1995년04월28일

(86) 국제출원번호

PCT/US 93/003456

(87) 국제공개번호 WO 93/024450

(86) 국제출원일자

1993년04월13일

(87) 국제공개일자 1993년12월09일

(81) 지정국

EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐스타인 독일 덴마크  
스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이태리 룩셈부르크 모나코 네  
덜란드 스웨덴

국내특허 : 미국 브라질 캐나다 체코공화국 헝가리 일본 한국 폴란드  
러시아 우크라이나

(30) 우선권주장

7/887060 1992년05월22일 미국(US)

(73) 특허권자

몬산토 캄파니 제임스 클리프튼 보울딩

미합중국 미조리주 63167 세이트루이스시 노스린드버그 불바드 800

(72) 발명자

스턴, 마이클, 키이스

미합중국 미조리주 63130 세인트루이스시 월슨 애버뉴 1075

챙, 브라이언, 카이-밍

미합중국 미조리주 63303 세이트찰스시 사바나 릿지 드라이브 426

(74) 대리인

임석재, 김동엽

**심사관 : 박정희**

**(54) 치환된 방향족 아민의 제조방법**

**요약**

본 발명에 따른 치환된 방향족 아조 화합물의 제조방법은 적당한 용매계 존재하에 친핵성 화합물과 아조함유 화합물을 접촉시키고, 적당한 염기와 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 한정된 반응대 내의 반응온도 10-150°C에서 친핵성 화합물과 아조함유 화합물을 반응 시키는 것을 포함하는 것으로 여기서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1이다. 본 발명의 다른 실시태양에서, 치환된 방향족 아조 화합물을 적당한 용매계, 적당한 염기 및 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 한정된 반응대내에서의 반응온도 70-200°C에서 친핵성 화합물과 더욱 반응시키는 것이고, 여기서 치환된 방향족 아민을 제조하기 위한 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1이다. 본 발명의 또 다른 실시태양에서 치환된 방향족 아민의 제조방법은 적당한 용매계의 존재하에 친핵성 화합물과 치환된 방향족 아조 화합물을 접촉시키고, 친핵성 화합물과 치환된 방향족 아조 화합물을 적당한 염기와 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 한정된 반응대에서 70-200°C의 반응온도에서 반응시키는 것을 포함하고, 여기서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1이다.

본 발명의 또 다른 실시태양에서 치환된 방향족 아민은 환원적으로 알킬화되어 알킬화된 디아민 또는 그의 치환된 유도체를 제조한다.

**명세서**

[발명의 명칭]

치환된 방향족 아민의 제조방법

[발명의 배경]

본 발명은 치환된 방향족 아조 화합물의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 한 태양은 치환된 방향족 아민의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 다른 태양은 4-아미노디페닐아민(4-ADPA) 또는 그의 치환된 유도체의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 또 다른 태양은 4-ADPA 또는 이들의 치환된 유도체들과 같은 치환된 방향족 아민으로부터 산화방지제로서 유용한 알킬레이티드 p-페닐렌디아민 또는 이들의 치환된 유도체의 제조방법에 관한 것이다.

아미노 기능 친핵체가 할라이드로 대체된 친핵성 방향족 치환 메카니즘에 의한 치환된 방향족 아민을 제조하는 것이 공지되어 있다.

예를 들면 아닐린 유도체가 할라이드와 대체된 친핵성 방향족 치환 메카니즘에 의해 4-ADPA를 제조하는 것이 공지되어 있다. 이 방법은 4-ADPA 중간체, 즉 니트로부분의 환원에 따른 4-니트로디페닐아민(4-NDPA)의 제조방법을 포함한다. 4-NDPA는 산수용체 또는 포타슘 카르보네이트와 같은 중화제의 존재하에, 그리고 임의로 촉매를 사용하여 p-클로로니트로벤젠을 포름아닐리드 또는 그의 알카리 금속염과 같은 아

닐린 유도체와 반응시켜 제조된다. 예를 들면, 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 등에 개시되어 있다. 이 방법은 치환된 할라이드가 반응기를 부식시키고 폐기 스트림에 나타나고 따라서 상당한 비용이 소비되는 단점이 있다. 또한, 포름아닐리드와 같은 아닐린 유도체의 사용 및 p-클로로-니트로 벤젠의 사용은 각각 아닐린 및 니트로벤젠으로부터 상기와 같은 출발물질들을 제조하기 위해 추가의 제조 장치 및 능력을 필요로 한다.

또한, 아닐린의 수미식 커플링(head-to-tail coupling)으로부터 4-ADPA를 제조하는 것이 알려져 있다. 예를 들면 G. B. 1,440,767과 US 4,760,186에 개시되어 있다. 이 방법은 4-ADPA의 수율이 상업적 공정에 적합하지 않은 문제점이 있다. 또한 4-ADPA를 제조하기 위해 우레탄을 탈카르복시화 하는 것이 알려져 있다 (US 3,847,990 참조). 그러나 이러한 방법은 비용과 수율 측면에서 상업적으로 실용적인 방법이 아니다.

환원제로서 지방족 화합물, 벤젠, 나프탈렌 또는 에틸렌계 불포화 화합물을 사용하는 니트로소벤젠의 촉매적 다이머리제이션(catalytic dimerization)에 의해 제조되는 P-니트로소디페닐하드록실아민을 하이드로겐화시켜 4-ADPA를 제조하는 것이 알려져 있다 (US 4,178,315 및 US 4,404,401 참조). 또한 과량의 하이드로겐 클로라이드 존재하에 디페닐아민과 알킬 나이트레이트로부터 P-니트로소디페닐아민을 제조하는 것이 알려져 있다 (US 4,518,803 및 US 4,479,008 참조).

일반적으로 방향족 아미드 결합은 아미과 산염화물의 반응에 의해 형성된다. 이러한 방향족 아미드 결합 형성 방법은 치환된 염화물이 반응기를 부식시키고, 폐기 스트림에 나타나고, 그것을 제거하는 데 상당한 비용이 요구되는 단점이 있다. 치환된 방향족 아민에서 방향족 아미드 결합을 일으키는 비할라이드 공정은 이러한 문제점들을 제거한다.

본 발명의 방법은 치환된 방향족 아조 화합물 및 치환된 방향족 아민을 제조하는 비할라이드 방법이고 따라서 할라이드에 의해 야기되는 부식문제 뿐만 아니라 폐기 스트림으로부터의 값비싼 할라이드 제거문제를 해소해 준다. 또한, 방향족 아미드 결합을 포함하는 치환된 방향족 아조 화합물과 치환된 방향족 아민은 본 발명의 방법에 의해 제조된다. 또한, 본 발명의 방법은 하나의 실시태양에서 4-ADPA 또는 그의 치환된 유도체와 같은 치환된 방향족 아민이 분리 환원 단계의 필요 없이 직접적으로 제조되는 점에서 일반적인 통상의 방법보다 경제적이고 용이하다.

#### [발명의 요약]

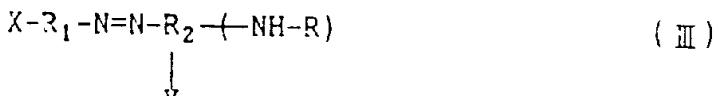
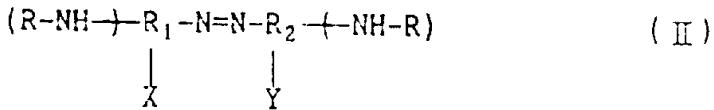
본 발명의 목적은 치환된 방향족 아민의 제조에 사용되는 치환된 방향족 아조 화합물의 제조방법을 제공하기 위한 것이다. 본 발명의 다른 목적은 알킬레이티드 P-페닐렌디아민 또는 그의 치환된 유도체의 제조에 사용되는 치환된 방향족 아민의 제조방법을 제공하기 위한 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 알킬레이티드 P-페닐렌디아민 또는 그의 치환된 유도체 제조용 4-ADPA 또는 그의 치환된 유도체를 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 4-ADPA 또는 그의 치환된 유도체 및 통상적으로 존재가능한 알킬레이티드 P-페닐렌디아민을 제조하기 위한 효과적이고 경제적인 방법을 제공하기 위한 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 산화방지제 또는 오존방지제로서 사용하는 알킬레이티드 P-페닐렌디아민 또는 그의 유도체를 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

본 발명에 따르면 치환된 방향족 아조 화합물을 제조하는 방법은 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족 아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 친핵성 화합물을 적당한 용매계의 존재하에 식  $X-R_1-N=N-R_2-Y$ 로 표시되는 아조 함유 화합물 또는 그의 아족시 또는 하이드라조 유도체와 접촉시키고, 친핵성 화합물과 식  $X-R_1-N=N-R_2-Y$ 로 표시되는 화합물 또는 그의 아족시 또는 하이드라조 유도체를 적당한 염기와 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에, 한정된 반응대에서의 반응온도 10-150°C에서 반응시킴을 포함하는 것이고, 여기서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1이고, 여기서  $R_1$ 은 방향족기이고,  $R_2$ 는 지방족과 방향족기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, X와 Y는 각각 수소, 할라이드,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 아릴기, 알킬기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COH$ ,  $-COOH$  및 적어도 하나의  $-NH_2$ 기를 함유하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.  $R_2$ 가 지방족기일 때 X는  $R_1$ 상의 메타 또는 오르토 위치에 있다.  $R_2$ 가 방향족기일 때는 적어도 하나의 X와 Y는 각각  $R_1$ 과  $R_2$ 상의 메타 또는 오르토 위치에 있다. 할라이드는 클로라이드, 브로마이드 및 플루오라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다. 술포네이트기는 술포산의 에스테르이다. 술포네이트의 예로는 특별히 제한되지는 않지만 알킬술포네이트, 아르알킬 술포네이트, 아릴 술포네이트 등을 포함한다. 본 발명의 한 실시태양에서 치환된 방향족 아조 화합물을 적당한 용매계, 적당한 염기 및 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에, 한정된 반응대에서의 반응온도 70-200°C에서 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족 아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 친핵성 화합물과 더욱 더 반응하고, 여기서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1이다.

본 발명의 한 실시태양에서 4-아미노디페닐아민 또는 그의 치환된 유도체의 제조방법은 적당한 용매계 존재하에서 아닐린 또는 치환된 아닐린 유도체와 아조벤젠 또는 치환된 아조벤젠 유도체 또는 그의 아조 또는 하이드라조 유도체를 접촉시키고, 적당한 염기와 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 한정된 반응대에서의 10-150°C의 적당한 반응온도에서 아닐린 또는 치환된 아닐린 유도체와 아조벤젠 또는 치환된 아조벤젠 유도체를 반응시키는데 여기서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1이고, 적당한 용매계, 적당한 염기 및 양성자성 물질의 존재하에 한정된 반응대 내에서의 70-200°C의 반응온도에서 아닐린 또는 치환된 아닐린 유도체와 더욱 더 반응시키고, 여기서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1인 것을 포함한다.

또한, 본 발명에 따른 치환된 방향족 아민의 제조방법은 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족 아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드를 적당한 용매계 존재하에 치환된 방향족 아조 화합물과 접촉시키고, 친핵성 화합물과 치환된 방향족 아조 화합물 또는 그의 아족시 또는 하이드라조 유도체를 적당한 염기와 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 70-200°C의 반응온도에서 반응시킴을 포함하는데, 여기서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1이고, 여기서 치환된 방향족 아조 화합물은 식(I)로 표시되는

화합물과 식(Ⅱ)로 표시되는 화합물, 식(Ⅲ)으로 표시되는 화합물 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고;



여기서  $R-NH-$ 는 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족 아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물에서 유도된 치환체이고,  $R_1$ 은 방향족기이고,  $R_2$ 는 지방족기와 방향족기로부터 선택된 것이고, X와 Y는 각각 수소, 할라이드,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 아릴기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COH$ ,  $-COOH$  및 적어도 하나의  $-NH_2$ 기를 함유하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 여기서 할라이드는 염소, 브롬, 플루오르 중에서 선택된 것이고,  $R_2$ 는 치환된 방향족 아조 화합물(Ⅱ)과(Ⅲ)중의 방향족기이다. 치환된 방향족 아조 화합물(Ⅰ), (Ⅱ) 및 (Ⅲ)은 또한 그의 아족시 또는 하이드라조 유도체를 포함한다.

또한, 본 발명에 따른 알킬레이티드 P-페닐렌디아민 또는 그의 치환된 유도체의 제조방법은 본 발명에 따라 제조된 치환된 방향족 아민을 환원적으로 알킬화시킴을 포함한다.

또한, 본 발명에 따른 치환된 방향족 아민의 제조방법은 치환된 방향족 아조 화합물을 제조하기 위해 아미드와 아조 함유 화합물을 반응시키고 이어서 치환된 방향족 아조 화합물과 친핵성 화합물을 반응시켜 제조된 치환된 방향족 아민을 상응하는 치환된 아민과 아미드를 제조하는 조건하에서 암모니아와 반응시킴을 포함하는 것이다.

#### [발명의 상세한 설명]

본 발명은 하기 단계를 포함하는 치환된 방향족 아조 화합물의 제조방법에 관한 것이다: (a) 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족 아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 친핵성 화합물과 식  $X-R_1-N=N-R_2-Y$ 로 표시되는 아조 함유 화합물 또는 그의 아족시 또는 하이드라조 유도체를 적당한 용매계의 존재하에서 접촉시키고; (b) 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족 아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 친핵성 화합물과 식  $X-R_1-N=N-R_2-Y$ 로 표시되는 아조 함유 화합물 또는 그의 아족시 또는 하이드라조 유도체를 적당한 염기와 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 한정된 반응대 내의 반응온도 10-150°C에서 반응시키고, 여기서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1이고, 여기서  $R_1$ 은 방향족기이고,  $R_2$ 는 지방족과 방향족기중에서 선택된 것이고, X와 Y는 각각 수소, 할라이드  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COH$ ,  $-COOH$  및 적어도 하나의  $-NH_2$ 기를 함유하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 여기서  $R_2$ 가 지방족이면 X는  $R_1$ 상에서 메타 또는 오르토 위치에 있고,  $R_2$ 가 방향족이라면 X와 Y중 적어도 하나는 각각  $R_1$ 과  $R_2$ 상에서 메타 또는 오르토 위치에 있고, 여기서 할라이드는 염화물, 브롬화물 및 플루오르화물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.

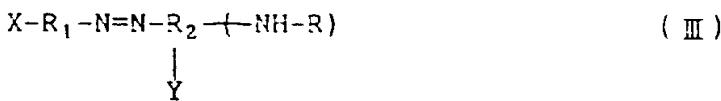
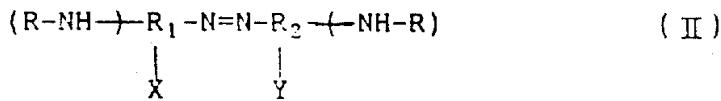
또한, 치환된 방향족 아민을 제조하기 위한 본 발명의 방법은 하기 단계를 부가적으로 포함한다: (c) 적당한 용매계, 적당한 염기 및 제어된 양의 양성자성 물질이 존재하에 한정된 반응대에서의 반응온도 70-200°C에서 치환된 방향족 아조 화합물을 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족 아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 친핵성 화합물과 각각 반응시키고, 여기서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1이다. 각각 선택된 친핵성 화합물은 그 친핵성 화합물이 친핵성 화합물과 아조 함유 화합물과의 반응에 사용된 친핵성 화합물 같거나 또는 다를 수 있다는 것을 나타내기 위해 사용된다.

본 발명에 따른 알킬레이티드 P-페닐렌디아민 또는 그의 치환된 유도체를 제조하기 위한 방법은 하기 단계를 부가적으로 포함한다: (d) 치환된 방향족 아민을 환원적으로 알킬화 시킨다. 본 발명의 방법은 친핵성 화합물이 아미드일 때 치환된 방향족 아민을 제조하기 위해 하기 단계를 부가적으로 포함한다: (c') 치환된 방향족 아민을 상응하는 치환된 방향족 아민과 아미드를 제조하는 조건 하에서 암모니아와 반응시킨다. 본 발명의 한 실시태양에서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 4-ADPA 또는 그의 치환된 유도체를 제조하는 방법에 관한 것이다: (a) 아닐린 또는 치환된 아닐린 유도체와 아조벤젠 또는 치환된 아조벤젠 유도체 또는 그의 아족시 또는 하이드라조 유도체를 적당한 용매계 존재하에서 접촉시키고, (b) 아닐린 치환된 아닐린 유도체와 아조벤젠 또는 치환된 아조벤젠 또는 그의 아족시 또는 하이드라조 유도체를 적당한 염기와 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 한정된 반응대에서의 반응온도 10-150°C에서 반응시키고, 여기서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1이고, (c) 단계 (b)의 생성물과 아닐린 또는 치환된 아닐린 유도체를 적당한 용매계, 적당한 염기 및 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하

에 한정된 반응대에서의 70-200°C의 반응온도에서 반응시키고, 여기서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1 이다.

알킬레이티드 P-페닐렌디아민 또는 그의 치환된 유도체를 제조하기 위한 본 발명의 방법은 하기 단계를 부가적으로 포함한다. (d) 4-ADPA 또는 그의 치환된 유도체를 환원적으로 알킬화 한다.

또한 본 발명은 하기 단계를 포함하는 치환된 방향족 아민의 제조방법에 관한 것이다. (a) 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족 아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 친핵성 화합물과 치환된 방향족 아조 화합물 또는 그의 아족시 또는 하이드라조 유도체를 적당한 용매계의 존재하에 접촉시키고, (b) 친핵성 화합물과 치환된 방향족 아조 화합물 또는 그의 아족시 또는 하이드라조 유도체를 적당한 염기와 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 70-200°C의 반응온도에서 반응시키고, 여기서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1 이고, 여기서 치환된 방향족 아조 화합물은 식(I)로 표시되는 화합물, 식(II)로 표시되는 화합물, 식(III)으로 표시되는 화합물 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고,



여기서 R-NH- 는 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족 아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물에서 유도된 치환체이고, R<sub>1</sub>은 방향족기이고, R<sub>2</sub>는 지방족기와 방향족기로부터 선택된 것이고, X와 Y는 각각 수소, 할라이드, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, 아릴기, 알콕시기, 술포네이트기, -SO<sub>3</sub>H, -OH, -COH, -COOH 및 적어도 하나의 -NH<sub>2</sub> 기를 함유하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이고, 여기서 할라이드는 염소, 브롬, 플루오르 중에서 선택된 것이고, R<sub>2</sub>는 치환된 방향족 아조 화합물 (II)와 (III)중의 방향족기이다.

알킬레이티드 P-페닐렌디아민 또는 그의 치환된 유도체를 제조하기 위한 본 발명의 방법은 하기 단계를 부가적으로 포함한다 : (c) 치환된 방향족 아민을 환원적으로 알킬화한다.

친핵성 화합물이 아미드일 때 치환된 방향족 아민을 제조하기 위한 본 발명의 방법은 하기 단계를 부가적으로 포함한다. (c') 치환된 방향족 아민을 상응하는 치환된 방향족 아민과 아미드를 제조하는 조건하에서 암모니아와 반응시킨다.

한 실시태양에서 치환된 방향족 아조 화합물을 4-니트로소디페닐아민과 방향족 1차 아민 또는 지방족 1차 아민과 반응시킴으로써 제조된다.

치환된 방향족 아조 화합물의 제조방법에서 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족 아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 친핵성 화합물대 X-R<sub>1</sub>-N=N-R<sub>2</sub>-Y 또는 그의 아족시 또는 하이드라조 유도체의 몰비는 과량의 X-R<sub>1</sub>-N=N-R<sub>2</sub>-Y 또는 그의 아족시 또는 하이드라조 유도체로부터 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족 아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군에서 선택된 과량의 친핵성 화합물에 이르기까지 다양하다. 바람직하게는 이 반응은 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족 아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군에서 선택된 과량의 친핵성 화합물을 이용함으로써 행해진다. 보다 바람직하게는 친핵성 화합물 대 X-R<sub>1</sub>-N=N-R<sub>2</sub>-Y 또는 그의 아족시 또는 하이드라조 유도체의 몰비는 적어도 1:10이다.

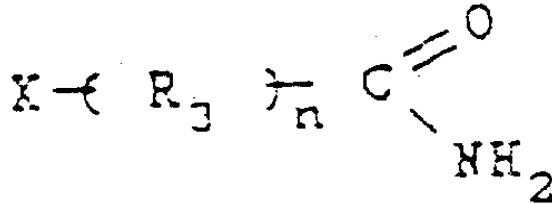
친핵성 화합물과 치환된 방향족 아조 화합물의 반응에 의한 치환된 방향족 아민의 제조방법에서 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족 아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군에서 선택된 친핵성 화합물 대 치환된 방향족 아조 화합물의 몰비는 과량의 치환된 방향족 아조 화합물에서부터 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족 아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군에서 선택된 과량의 친핵성 화합물에 이르기까지 다양하다. 바람직하게는 이 반응은 상기과량의 친핵성 화합물을 이용함으로써 행해진다. 보다 바람직하게는 친핵성 화합물 대 치환된 방향족 아조 화합물의 몰비는 적어도 1:10이다.

여기에서 사용된 치환된 아닐린 유도체는 방향족 링상에서 하나 이상의 전자 흡인 치환체 또는 전자 공여 치환체를 함유하는 아닐린을 의미한다. 사용가능한 치환체는 한정되지는 않지만 할라이드, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, 아릴기, 알콕시기, 술포네이트기, -SO<sub>3</sub>H, -OH, -COOH 및 적어도 하나의 -NH<sub>2</sub> 기를 함유하는 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기를 포함한다. 할라이드는 염화물, 브롬화물 또는 플루오르화물로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직한 알킬 및 알콕시기는 탄소원자수 1-6을 갖는다. 바람직한 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴기는 탄소원자수 6-18을 갖는다. 치환된 아닐린 유도체의 예로는 제한되지는 않지만 2-메톡시아닐린, 4-

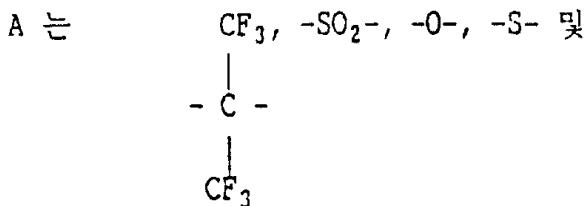
메톡시아닐린, 4-클로로아닐린, P-톨루이딘, 4-니트로아닐린, 3-브로모아닐리, 3-브로모-4-아미노톨루엔, P-아미노벤조산, 2,4-디아미노톨루엔, 2,5-디클로로아닐, 1,4-페닐렌디아민, 4,4'-메틸렌디아닐린, 1,3,5-트리아미노벤젠 및 그의 혼합물을 포함한다.

아닐린 또는 치환된 아닐린 유도체는 반응계내에 존재하는 조건하에서 아닐린 또는 상응하는 아닐린 유도체를 형성하는 화합물의 첨가에 의해 직접적으로 첨가될 수 있거나 또는 본래의 상태로 형성될 수 있다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 아미드는 방향족 아미드, 지방족 아미드, 치환된 방향족 아미드 유도체, 치환된 지방족 아미드 유도체 및 하기 식의 디아미드를 포함한다 :

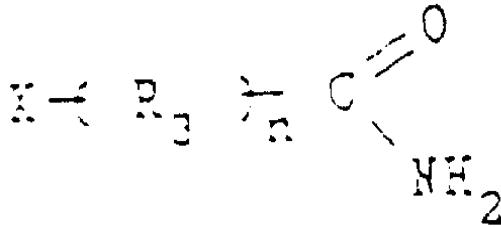


여기서  $R_3$ 과  $R_5$ 는 각각 방향족기, 지방족기 및 직접 결합으로 이루어진 군에서 선택된 것이고,



직접결합 중에서 선택된 것이다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 지방족 아미드 및 치환된 지방족 아미드 유도체는 하기 식으로 표시된다 :



여기서  $n$ 은 0 또는 1이고,  $R_3$ 는 알킬, 아릴알킬, 알케닐, 아릴알케닐, 시클로알킬 및 시클로알케닐기 중에서 선택된 것이고, X는 수소,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ , 아릴기, 알콕시기, 술포테이트기,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COOH}$  및 적어도 하나의  $-\text{NH}_2$  기를 함유하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기 중에서 선택된 것이다. 바람직한 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴기는 탄소원자수 6-18을 함유한다.

지방족 아미드 및 치환된 지방족 아미드 유도체의 예로는 한정하지는 않지만 이소부티르아미드, 요소, 아세트아미드, 프로필아미드 및 그의 혼합물을 포함한다.

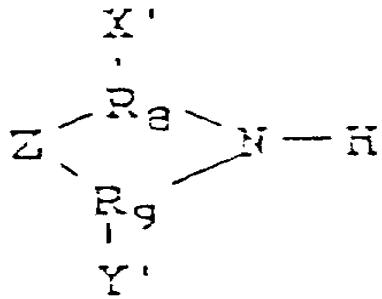
여기에서 사용된 치환된 방향족 아미드 유도체는 방향족 링 상에서 하나 이상의 전자 흡인 치환체 또는 전자 공여 치환체를 함유하는 방향족 아미드를 의미한다. 적용 가능한 치환체는 한정되지는 않지만 할라이드,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ , 알킬기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COOH}$  및 적어도 하나의  $-\text{NH}_2$  기를 함유하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기를 포함한다. 할라이드는 염화물, 브롬화물 또는 플루오르화물 중에서 선택된 것이다. 바람직한 알킬 및 알콕시기는 탄소원자수 1-6을 함유한다. 바람직한 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴기는 탄소원자수 6-18을 함유한다.

방향족 아미드와 치환된 방향족 아미드 유도체의 예로는 제한되지는 않지만 벤즈아미드, 4-메틸벤즈아미드, 4-메톡시벤즈아미드, 4-클로로벤즈아미드, 2-메틸벤즈아미드, 4-니트로벤즈아미드, 4-아미노벤즈아미드 및 그의 혼합물을 포함한다.

본 발명의 방법에 따라 적용 가능한 디아미드는 제한되지는 않지만 아디프아미드, 옥살릭 아미드, 테레프탈릭 디아미드, 4,4'-비페닐디카르복스아미드 및 그의 혼합물을 포함한다.

본 발명에 따라 사용 가능한 지방족 아민과 치환된 지방족 아민은 식  $X'-R_6-\text{NH}-R_7-Y'$  및 하기 식으로 표시

되는 화합물 중에서 선택된 화합물이다.



여기서,  $R_6$ 은 알킬, 알케닐, 시클로알킬 및 시클로알케닐기 중에서 선택된 것이고,  $R_7$ 은 직접결합, 알킬, 알케닐, 시클로알킬 및 시클로알케닐기 중에서 선택된 것이고,  $R_8$ 과  $R_9$ 는 각각 알킬과 알케닐기 중에서 선택된 것이고,  $Z$ 는 직접 결합,  $-NH-$ ,  $-N(R_{10})-$ ,  $-O-$  및  $-S-$  중에서 선택된 것이고, 여기서  $R_{10}$ 은 알킬기이고,  $X'$  및  $Y'$ 는 각각 수소, 할라이드,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 아릴기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COH$ ,  $-COOH$  및 적어도 하나의  $-NH_2$  기를 함유하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기 중에서 선택된 것이다. 할라이드는 염화물, 브롬화물 또는 플루오르화물 중에서 선택된 것이다.  $R_6$  및  $R_7$ 의 바람직한 지방족기는 탄소수 1-12를 함유한다. 바람직한 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴기는 탄소수 6-18을 함유한다. 바람직한 알콕시기는 탄소수 1-6을 함유한다.

지방족 아민과 치환된 지방족 아민 유도체의 예는 제한되지는 않지만 시클로헥실아민, 2-부틸아민, 이소프로필아민, 2-헥실아민, 2-헵틸아민, 1,4-디메틸펜틸아민, 1-메틸헵틸아민, 1-헵틸-3-메틸펜틸아민, 1,3-디메틸부틸아민, 옥틸아민, 피페리딘, 피레라진, 헥사메틸렌 디아민, 2-아미노-1-프로판올, 2-아미노-1-부탄올, 6-아미노헥사노익 애시드 및 그 혼합물을 포함한다.

여기서 사용된 아조 함유 화합물은 식  $X-R_1-N=N-R_2-Y$ 로 표시되거나 또는 그의 아족시 또는 하이드라조 유도체인 본 발명의 화합물이고, 여기서  $R_1$ 은 방향족기이고,  $R_2$ 는 지방족기 및 방향족기중에서 선택된 것이고,  $X$ 와  $Y$ 는 각각 수소, 할라이드,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 아릴기, 알킬기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COH$ ,  $-COOH$  및 적어도 하나의  $-NH_2$  기를 함유하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군에서 선택된 것이다.  $R_2$ 가 지방족기일 때  $X$ 는  $R_1$ 상의 메타 또는 오르토 위치에 있다.  $R_2$ 가 방향족기일 때  $X$  및  $Y$ 의 적어도 하나는 각각  $R_1$ 과  $R_2$  상에서 메타 또는 오르토 위치에 있다. 할라이드는 염화물, 브롬화물 및 플루오르화물 중에서 선택된 것이다.  $R_1$ 과  $R_2$ 의 바람직한 지방족기는 탄소수 1-12를 갖고,  $R_1$ 과  $R_2$ 의 바람직한 방향족기는 탄소수 6-18을 갖는다.

바람직한 알킬과 알콕시기는 탄소수 1-6을 갖는다. 바람직한 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴기는 6-18을 갖는다. 아조 함유 화합물의 예는 제한되지는 않지만 아조벤젠, 치환된 아조벤젠 유도체, 아족시벤젠, 4-(페닐아조)-디페닐아민, 1,2-디페닐하이드라진 및 그의 혼합물을 포함한다.

아조 함유 화합물이 아조벤젠일 때 아조벤젠은 적당한 염기 존재하에 아닐린의 산화적 커플링에 의해 제조될 수 있다. 아조벤젠과의 반응에 사용되는 친핵성 화합물이 아닐린이고 이 반응이 호기적 조건하에서 진행될 때, 아조벤젠은 적당한 용매 존재하에 아닐린의 산화적 커플링을 통해 원상태대로 제조될 수 있다. 아닐린의 산화적 커플링은 『Jeon, S. and Sawyer, D.t., Hydroxide - Induced Synthesis of the Superoxide Ion from Dioxygen and Aniline, Hydroxylamine, or Hydrazine, Inorg. Chem., Vol. 29, pp. 4612-15(1990)』에 그 기술이 공지되어 있고, 치환된 방향족 아조 화합물을 제조하기 위해 여기에서 설명된 반응조건은 아닐린이 아조벤젠으로의 산화적 커플링에 충분하다.

여기서 사용된 치환된 아조벤젠 유도체는 방향족 링의 하나 또는 양쪽 위에 하나 이상의 전자 흡수 치환체 또는 전자 공여 치환체를 의미한다. 적용 가능한 치환체는 제한되지는 않지만 할라이드,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 알킬기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  및 적어도 하나의  $-NH_2$  기를 함유하는 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기를 포함한다. 할라이드는 염화물, 브롬화물 및 플루오르화물 중에서 선택된 것이다. 바람직한 알킬 및 알콕시기는 탄소원자수 1-6을 갖는다. 바람직한 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴기도 탄소수 6-18을 갖는다. 치환된 아조벤젠 유도체는 제한되지는 않지만 3,4'-디클로로아조벤젠, p-페닐아조벤젠 술포산, p-(2,4-하이드록시페닐아조)벤젠 술포산 및 그의 혼합물을 포함한다.

적당한 용매계는 한정되지는 않지만 디메틸술포시드 등의 용매, 치환된 아닐린 유도체, 반응온도 이하의 융점을 갖는 아닐린 및 아미드(예, 올텐 벤즈아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 피리딘, 에틸렌글리콜디메틸 에테르), 디이소프로필에틸아민, sec-부틸아민 및 2-헵틸아민 등의 아민 등과 같은 친핵성 화합물 및 그의 혼합물을 포함한다. 보다 상세하게 설명하면 용매 혼합물은 하나 이상의 적당한 용매와 제어된 양의 양성자성 용매(예, 메탄올 또는 둘)등의 다른 용매가 결합된 것이 사용될 수 있다.

적당한 염기는 제한되지는 않지만 소듐 금속 등의 알카리 금속, 소듐 하이드리드, 리튬하이드록시드, 소듐 하이드록시드, 세슘 하이드록시드, 포타슘 하이드록시드, 포타슘 t-부톡시드 등의 알카리 금속 하이드리드, 알카리 금속 하이드록시드 및 알카리 금속 알콕시드 등과 그의 혼합물을 포함하는 유기 및 무기 염기를 포함한다. 적용 가능한 다른 염기 물질은 제한되지는 않지만 테트라치환 암모늄 하이드록시드 또는 할라이드와 같은 적당한 염기 소스와 결합된 상전이 촉매를 포함하고, 여기서 각 치환체는 알킬, 아릴 또는 아릴알킬기로부터 각각 선택되는데 알킬, 아릴 및 아릴알킬기는 테트라메틸 암모늄 하이드록시드 등의 테트라알킬 암모늄 하이드록시드, 테트라부틸 암모늄 클로리드 등의 테트라알킬 암모늄 할라이드, 펜틸트리

메틸암모늄 하이드록시드 등의 아릴 트리알킬 암모늄 하이드록시드, 벤질 트리메틸 암모늄 하이드록시드 등의 아릴알킬 트리알킬 암모늄 하이드록시드, 비스-디부틸에틸헥사메틸렌디암모늄 하이드록시드 등의 알킬 치환 디암모늄 하이드록시드를 포함하는 탄소수 1-18을 갖는 것이 바람직하고, 아릴 암모늄 염과 결합된 적당한 염기, 크라운 에테르 등의 적당한 염기와 상전이 촉매의 다른 결합, 그리고 리튬, 비스(트리메틸실릴)아미드, 2-아미노헵탄 등의 아민 염기들과 알킬 마그네슘 할라이드와 이들의 혼합물을 포함한다. 염기로서 사용하는 바람직한 물질은 포타슘 하이드록시드 등의 알카리 금속 하이드록시드, 포타슘 t-부투록시드 등의 알카리 금속 알콕시드, 크라운 에테르와 결합된 포타슘 하이드록시드 등의 상전이 촉매와 결합된 알카리 금속 하이드록시드 또는 알콕시드 및 테트라메틸암모늄 하이드록시드 또는 테트라부틸암모늄 하이드록시드 등이 테트라알킬암모늄 하이드록시드가 있다.

바람직하게는 염기는 친핵성 화합물에 점가되어 혼합물을 제조한 다음 이 혼합물은 아조 함유 화합물 또는 치환된 방향족 아조 화합물과 결합된다. 또한 염기는 친핵성 화합물과 아조 함유 화합물 또는 치환된 방향족 아조 화합물이 결합된 후에 점가될 수도 있다. 물질의 점가는 표면위 또는 아래에서 점가될 수 있다.

치환된 방향족 아조 화합물의 제조방법에서 본 발명에 따라 사용된 염기의 양은 적당한 염기 대 아조 함유 화합물의 몰비에서 편리하게 적용할 수 있다. 염기 대 아조 함유 화합물의 몰비는 1:1 내지 10:1이고, 바람직하게는 1:1 내지 4:1이고, 가장 바람직하게는 1:1 내지 2:1이다.

치환된 방향족 아민의 제조방법에서 본 발명에서 따라 사용된 염기의 양은 적당한 염기 대 치환된 방향족 아조 화합물의 몰비에서 편리하게 나타낼 수 있다. 대체로 염기 대 치환된 방향족 아민의 몰비는 1:1 내지 10:1이고, 바람직하게는 1:1 내지 4:1이고, 가장 바람직하게는 1:1 내지 2:1이다.

친핵성 화합물과 아조 함유 화합물의 반응은 10-150°C의 온도범위에서 행해지고, 바람직하게는 20-120°C, 더욱 바람직하게는 30-100°C이다. 친핵성 화합물과 아조 함유 화합물의 반응을 실행하기 위한 가장 바람직한 온도는 50-90°C이다.

친핵성 화합물과 치환된 방향족 아조 화합물의 반응은 70-200°C의 온도범위에서 행해지고, 바람직하게는 70-190°C, 더욱 바람직하게는 70-180°C이고, 가장 바람직한 온도범위는 130°C-170°C이다.

친핵성 화합물과 아조 함유 화합물의 반응에서 존재하는 양성자성 물질의 양의 제어는 중요하다. 본 발명에 사용된 양성자성 물질의 양은 친핵성 화합물과 아조 함유 화합물의 반응 초기에서 존재하는 염기의 양에 기초한 몰비에서 임의로 사용할 수 있다. 대체로 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1, 바람직하게는 0:1 내지 3:1, 가장 바람직하게는 0:1 내지 1:1이다. 따라서 본 발명은 무수 조건하에서 행해질 수 있다. 친핵성 화합물과 아조 함유 화합물의 반응에서 양성자성 물질의 제어된 양을 친핵성 화합물과 아조 함유 화합물의 반응을 저해하는 정도까지의 양을 말한다. 본 발명에서 존재하는 양성자성 물질의 양에 대한 상한은 용매에 따라 다양하다. 또한 허용될 수 있는 양성자성 물질의 양은 다양한 용매계에서 사용된 염기의 형태, 염기의 양, 염기 양이온에 따라 다양하다. 그러나 본 발명의 가르침을 이용해 모든 특정 용매, 여기의 형태와 양, 염기 양이온 등에 대항 양성자성 물질의 양의 특정 상한을 결정하기 위한 기술중의 하나의 숙련된 기술내에 있다. 원하는 생산물의 선택성을 유지하기 위해 필요한 양성자성 물질의 최소량도 또한 용매, 염기의 형태와 양, 염기 양이온 등에 의존하고, 이것이 이용되고, 또한 그 기술에서 숙련된 하나에 의해 결정될 수 있다.

친핵성 화합물과 치환된 방향족 아조 화합물의 반응에서 존재하는 양성자성 물질의 양의 제어는 중요하다. 본 발명에 사용된 양성자성 물질의 양은 친핵성 화합물과 치환된 방향족 아조 함유 화합물의 반응 초기에서 존재하는 염기의 양에 기초한 몰비에서 임의로 나타낼 수 있다. 대체로 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1이고, 바람직하게는 0:1 내지 1:1이다. 따라서 이 반응은 무수 조건하에서 행해질 수 있다. 친핵성 화합물과 치환된 방향족 아조 화합물의 반응을 위해 여기에서 사용된 용어인 양성자성 물질의 제어된 양은 친핵성 화합물과 치환된 방향족 아조 화합물의 반응을 저해하기 까지의 양을 말한다. 이 반응에 존재하는 양성자성 물질의 양에 대한 상한은 용매에 따라 다양하다. 또한 허용될 수 있는 양성자성 물질의 양은 다양한 용매계에서 사용된 염기의 형태, 염기의 양, 염기 양이온에 따라 변화된다. 그러나 특정 용매, 염기의 형태 및 양, 염기 양이온 등에 대한 양성자성 물질의 양의 특정 상한을 결정하기 위해, 본 발명의 가르침의 이용은, 그 기술중 하나의 숙련된 기술 내에 있다. 원하는 생성물의 선택성을 유지하기 위해 필요한 양성자성 물질의 최소량은 사용되는 용매, 염기의 형태와 양, 염기 양이온 등에 의존하고, 그 기술에서 하나의 숙련된 것에 의해 결정될 수 있다.

그 반응에 존재하는 양성자성 물질의 양이 중요하므로 가능한 많은 존재하는 양성자성 물질의 양을 감소시킬 수 있고, 원하는 양을 그 반응에 다시 첨가할 수 있다. 그 반응에 다시 첨가하도록 사용될 수 있는 양성자성 물질은 그 기술분야에서 숙련된 사람에게 공지되어 있고, 제한되지는 않지만 물, 메탄올, 이소아밀 알코올, t-부탄올 등 및 그의 혼합물을 포함한다. 양성자성 물질의 양을 측정하는 방법 및 가능한 많은 양성자성 물질의 양을 감소시키는 방법은 그 기술분야에서 잘 알려져 있다. 예를 들면 어떤 시약에 존재하는 물의 양은 칼-피셔 기기에 의해 측정될 수 있고, 그 물의 양은 감압하에서의 증류 및/또는 건조,  $P_2O_5$ 와 기타 화학약품의 존재하에서 건조, 크릴렌 등을 이용하는 공비증류, 이들의 조합에 의해 감소될 수 있다.

친핵성 화합물과 아조 함유 화합물 또는 치환된 방향족 아조 화합물의 반응 동안 양성자성 물질의 양을 제어하는 한 실시태양에서, 건조제가 친핵성 화합물과 아조 함유 화합물 또는 치환된 방향족 아조 화합물의 반응 동안 존재하도록 첨가된다. 예를들면 양성자성 물질이 물일때 건조제는 친핵성 화합물과 아조 함유 화합물 또는 치환된 방향족 아조 화합물의 반응 동안 존재하는 물을 제거하고, 그 결과 아조 함유 화합물 또는 치환된 방향족 아조 화합물의 높은 변환 및 치환된 방향족 아조 화합물 또는 치환된 방향족 아민의 수율을 얻는다. 여기에서 사용된 건조제는 사용된 적당한 염기 이외에 친핵성 화합물과 아조 함유 화합물 또는 치환된 방향족 아조 화합물의 반응동안 존재하는 화합물이다. 적당한 건조제의 예로는 제한되지는 않지만 무수 황산나트륨, 유니온 카바이드 사의 4A, 5A 및 13X 타입인 몰레큘라 시이브, 염화칼슘, 테트라메틸암모늄 하이드록시드 디하이드레이트, KOH와 NaOH등의 무수염기 및 활성 알루미나를

포함한다.

친핵성 화합물과 아조 함유 화합물 또는 치환된 방향족 아조 화합물의 반응 동안 양성자성 물질의 양을 제어하는 다른 실시태양에서, 양성자성 물질은 종류에 의해 반응 혼합물로부터 연속적으로 제거된다. 존재하는 양성자성 물질이 반응 혼합물 중의 한 화합물과 공비 혼합물을 형성하면 양성자성 물질은 공비 혼합물을 이용하는 양성자성 물질의 연속적인 공비 종류에 의해 제거될 수 있다. 양성자성 물질의 연속적인 제거는 친핵성 화합물과 아조 함유 화합물 또는 치환된 방향족 아조 화합물의 반응에서 아조 함유 화합물 또는 치환된 방향족 아조 화합물의 매우 높은 변환 및 치환된 방향족 아조 화합물 또는 치환된 방향족 아민의 우수한 생성을 얻는 동안 낮은 양의 염기의 사용이 허용된다.

일반적으로 이 반응은 호기적 조건 또는 혼기적 조건하에서 행해질 수 있다. 친핵성 화합물이 이차 지방족 아민일 때 그 반응은 초기적 조건하에서만 행해질 수 있다. 즉, 혼기적 조건하에서 사용가능한 지방족 아민 또는 치환된 지방족 아민 유도체만이 식  $X'-R_6-NH_2$ 를 갖는다. 호기적 조건하에서의 반응은 산소에 노출된 반응대에서, 대개 공기에 노출된 반응대에서 상기바와 같이 행해진다. 혼기적 조건하에서 반응이 행해진 압력은 다변화될 수 있고, 압력과 온도의 최적 조합 뿐만 아니라 최적 압력은 그 기술분야에서 숙련된 사람에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 예를 들면 이 반응은 0-250 psig(0-17.6kg/cm<sup>2</sup>)의 압력범위에서 행해질 수 있고, 바람직하게는 14-150 psig(0-10.5kg/cm<sup>2</sup>) 범위이다. 혼기적 조건하에서 그 반응은 질소 또는 아르곤 등의 불활성 가스 존재하에 대기압 또는 감압 또는 상승된 압력에서 행해질 수 있다. 온도, 염기, 용매등의 반응 파라미터의 특정 세트에 대한 최적조건은 본 발명의 가르침을 이용하는 그 기술분야에서 숙련된 사람에 의해 쉽게 결정될 수 있다.

산화방지제 또는 오존방지제를 제조하기 위한 치환된 방향족 아민 즉, 4-ADPA의 환원적 알킬화반응은 몇몇 공지된 방법에 의해 행해질 수 있다. 예를 들면 US 4,900,868 등이 있다. 바람직하게는 치환된 방향족 아민과 적당한 케톤 또는 알데히드는 수소와 촉매로서 플래티늄-온-카본(platinum-on-carbon)의 존재하에 반응된다. 적당한 케톤은 제한되지는 않지만 메틸이소아밀케톤(MIBK), 아세톤, 메틸이소아밀케톤 및 2-옥타논을 포함한다. 치환된 방향족 아조 화합물과 친핵성 화합물의 반응에 의해 수행된 치환된 방향족 아조 화합물을 제조하기 위해 친핵성 화합물인 아미드와 아조 함유 화합물을 반응시켜 제조될 수 있는 방향족 아미드 결합을 함유하는 치환된 방향족 아민의 아미노라이시스(aminolysis)는 상응하는 치환된 방향족 아민과 암모니아를 반응시켜 행해질 수 있다. 예를 들면 『Jencks, W.P., J.Am. Chem. Soc., Vol. 92, pp. 3201-3202(1970)』을 들 수 있다. 바람직하게는 방향족 아미드 결합을 함유하는 치환된 방향족 아민은 용매인 메탄을 존재하에 암모니아와 반응된다.

상기 반응물과 시약에 상당하는 예측된 것은 반응물과 시약이고 그러치 않으면 여기에 상응하고 동일한 일반적 특성을 갖는 하나 이상의 다양한 기 즉  $-NO_2$ 기는 단순한 변형이다. 또한, 치환체가 수소로 표시되거나 또는 표시될 수 있는 위치에서 수소이외의 치환체의 정확한 화학적 성질은 전체 활성 및/또는 합성 공정에 역으로 영향을 미치지 않는한 임계적이 아니다.

상기 화학반응은 일반적으로 본 발명의 방법에 광범위한 적용의 면에서 개시되어 있다. 때때로 반응 조건은 개시된 범위내에서 특히 각 반응물과 시약에 개시된 바에 따라 적용될 수 있는 것은 아니다. 예를 들면 어떤 적당한 염기는 그들이 다른 용매중에 있는 것처럼 한 용매중에서 용해되지 않을 수도 있다. 이러한 것이 발생되는 반응물과 시약은 그 기술분야에서 숙련된 사람에 의해 즉시 인식될 수 있다. 그러한 모든 경우에서, 그 반응은 그 기술분야에서 숙련된 사람에게 알려진 통상적인 변형 즉, 온도, 압력 등에서 적절한 조절, 다른 용매 또는 다른 염기와 같은 선택적인 통상적 시약으로의 변경, 반응 조건의 일반적인 변형 등에 의해 성공적으로 실행되거나 여기에 개시된 다른 반응 또는 다른 통상적인 반응이 본 발명의 방법에 적용될 수 있다. 모든 제조방법에서 모든 출발물질은 알려져 있거나 또는 알려진 출발 물질로부터 쉽게 제조될 수 있다.

#### [실시예]

##### 재료물질과 방법 :

아닐린, 아닐린유도체와 아조벤젠은 알드리치 화학회사로부터 구매했으며, 이들은 시약등급제품이며 따로 더 정제하지 않고 사용되었다. 용매들도 알드리치 화학회사로부터 구매했으며, 이들은 무수물이었다. 테트라메틸암모늄 하이드록사이드는 5수화물로 구매사용되었다.

HPLC분석 : 반응혼합물을 분석하는데는 역상 HPLC가 사용되었다. 5  $\mu$ m 벡크만/알텍스 울트라스피어-0.D.S(4.6  $\times$  150mm) 컬럼이 2성분 경사펌프시스템을 이용하여 사용되었다. UV 내의 흡수는 254mm에서 모니터되었다.

바이덱(Vydae) 201HS54(4.6  $\times$  250mm) 컬럼과 254nm에서 UV검출을 할 수 있는 장치를 갖춘 워터스 600시리즈 HPLC가 모든 반응을 모니터하는 데 사용되었다. 외부표준방법이 모든 분석에 사용되었다. 표준으로 사용될 생성물의 밀을만한 시료는 공지된 문헌의 방법에 따라서 제조되었다.

## 총리경사도

시간(분)	용매 A(물)	용매 B(ACN중의 40% 메탄올)
0	75	25
35	20	80
40	0	100
45	0	100
46	75	25
55	75	25

## [실시예 1]

이 실시예는 상전이촉매를 사용하여, 아닐린과 아조벤젠과 염기의 반응으로 부터 4-ADPA의 제조를 설명해준다. A) 아조벤젠 1.8g, 18-크라운-6 2.6g, KOH 1g과 아닐린 5g으로 된 용액을 질소하에 70°C에서 72시간 동안 교반했다. HPLC분석을 위하여 분취량(aliquot)을 제거했다. 아조벤젠을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 58%였다. B) 아조벤젠 1.8g, 포타슘 메톡사이드 1.5g, 18-크라운-6 2.6g과 아닐린 5g으로 된 용액을 질소하에 100°C에서 3시간 동안 교반했다. HPLC분석을 위하여 분취량을 제거했다. 아조벤젠을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 32%였다.

C) 아조벤젠 1.8g, 18-크라운-6 2.6g, 포타슘-t-부톡사이드 2.24g과 아닐린 5g으로 된 용액을 질소하에 80°C에서 2시간 동안 교반했다. HPLC분석을 위하여 분취량을 제거했다. 아조벤젠을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 100%였다.

## [실시예 2]

이 실시예는 염기의 존재하에서 아닐린과 아조벤젠의 반응으로 부터 4-ADPA의 제조를 설명해준다.

A) 아조벤젠 1.8g, KOH 1g과 아닐린 5g으로 된 용액을 질소하에 120°C에서 12시간 동안 교반했다. HPLC분석을 위하여 분취량을 제거했다. 아조벤젠을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 19%였다.

B) 아조벤젠 1.8g, KOH 2g과 아닐린 5g으로 된 용액을 질소하 150°C에서 12시간 동안 교반했다. HPLC분석을 위하여 분취량을 제거했다. 아조벤젠을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 38%였다.

C) 아조벤젠 1.8g, NaH 0.5g과 아닐린 5g으로 된 용액을 질소하에 80°C에서 12시간 동안 교반했다. HPLC분석을 위하여 분취량을 제거했다. 아조벤젠을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 97%였다.

## [실시예 3]

이 실시예는 염기와 상전이촉매의 존재하에서 아닐린과 아조벤젠의 반응으로 부터 4-(페닐아조)-디페닐아민의 제조시 양성자성물질의 효과를 설명해준다.

아닐린(1.25g), 아조벤젠(0.45g), 포타슘 t-부톡사이드(0.55g)과 18-크라운-6(0.65g)으로 된 혼합물을 질소하에서 교반했다.

다양한 양의 물을 반응에 첨가하고 용액을 2시간 동안 80°C로 가열한 후에 분취량을 제거하여 HPLC 분석을 했다.

## [표 1]

물 비 물 : t-부톡사이드	수율 % 4-(페닐아조)-디페닐아민
10	0
3	1
1	7
0.5	50

## [실시예 4]

이 실시예는 여러가지의 용매존재하에서 아닐린, 아조벤젠, 염기와 상전이촉매의 반응으로 부터 4-ADPA의

제조를 설명해준다.

A) 아조벤젠 1.8g, 포타슘 하이드록사이드 2.24g, 18-크라운-6 2.6g과 아닐린 0.9g으로 된 용액을 질소하에 120°C에서 72시간 동안 DMSO 5g중에서 교반했다. HPLC분석을 위해 분취량을 제거했다. 아조벤젠을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 10%였다.

B) 아조벤젠 1.8g, 포타슘 t-부톡사이드 2.2g, 18-크라운-6 2.6g과 아닐린 0.9g으로 된 용액을 질소하에 140°C에서 12시간 동안 에틸렌글리콜 5g중에서 교반했다. HPLC분석을 위하여 분취량을 제거했다. 아조벤젠을 기초로 한 4-ADPA의 HPLC수율은 30%였다.

C) 아조벤젠 1.8g, 포타슘 t-부톡사이드 2.2g, 18-크라운-6 2.6g과 아닐린 0.9g으로 된 용액을 질소하에 140°C에서 12시간 동안 N-메틸-2-피롤리돈 3g중에서 교반했다. HPLC분석을 위하여 분취량을 제거했다. 아조벤젠을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 5%였다.

[실시예 5]

이 실시예는 상응하는 치환된 4-ADPA 유도체를 제조하기 위한, 치환된 아닐린 유도체와 아조벤젠의 반응을 설명해준다.

A) 아조벤젠 1.8g, 포타슘 t-부톡사이드 2.2g과 p-톨루이딘 5.35g으로 된 용액을 질소하 150°C에서 12시간 동안 교반했다. HPLC분석을 위하여 분취량을 제거했다. 아조벤젠을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 71%였다.

B) 아조벤젠 1.8g, 포타슘 t-부톡사이드 2.2g과 p-아니시딘 5g으로 된 용액을 질소하 140°C에서 12시간 동안 교반했다. HPLC분석을 위하여 분취량을 제거했다. 아조벤젠을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 35%였다.

C) 아조벤젠 1.8g, 포타슘 t-부톡사이드 2.2g, 18-크라운-6 2.6g과 p-클로아닐린 5g으로 된 용액을 질소하 135°C에서 4시간 동안 교반했다. HPLC분석을 위하여 분취량을 제거했다. 아조벤젠을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 49%였다.

[실시예 6]

이 실시예는 아족시 벤젠, 아닐린, 염기와 상전이 촉매의 반응으로 부터 4-ADPA의 제조를 설명해준다.

아족시 벤젠 12g, 포타슘 하이드록사이드 1g, 18-크라운-6 2.6g과 아닐린 5g으로 된 용액을 질소하 150°C에서 4시간 동안 교반했다. HPLC 분석을 위하여 분취량을 제거했다. 아족시 벤젠을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 91%였다.

[실시예 7]

이 실시예는 친핵체와 4-(페닐아조)-디페닐아민의 반응으로 부터 4-ADPA의 제조시 물의 효과를 설명해준다.

4-(페닐아조)디페닐아민 0.3g과, 아닐린 0.5g, 포타슘 t-부톡사이드 0.25g, 18-크라운-6 0.3g, 다양한 양의 물로 된 용액을 질소하에서 4시간 동안 가열했다. HPLC 분석을 위하여 분취량을 제거했다. 결과를 표 2에 나타냈다.

### [표 2]

물 비	수율 %
물 : t-부톡사이드	4-ADPA
10	0
5	6
3	2
1	100
0.5	100
무수	36

[실시예 8]

이 실시예는 2-헵틸아민, 4-(페닐아조)-디페닐아민, 염기와 상전이 촉매의 반응으로부터 4-ADPA의 제조를 설명해준다.

4-(페닐아조)디페닐아민 1.35g, 2-아미노헵탄 3g, 포타슘 t-부톡사이드 1.12g과, 18-크라운-6 1.3g으로 된 용액을 질소하에서 3시간 동안 가열하였다. HPLC 분석을 위해 분취량을 제거했다. 4-(페닐아조)디페닐아민을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 23% 였다.

[실시예 9]

이 실시예는 4-(페닐아조)디페닐아민과 2-아미노 헵탄의 반응으로부터 4-ADPA의 제조를 설명해준다.

4-(페닐아조)디페닐아민 1.32g과 2-아미노 헵탄 3.1g으로 된 용액을 질소하에서 3시간 동안 가열했다. HPLC 분석을 위해 분취량을 제거했다. 4-(페닐아조)디페닐아민을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 30% 였다.

[실시예 10]

이 실시예는 4-(페닐아조)디페닐아민과 치환된 방향족 아민의 반응으로부터 4-ADPA의 제조를 설명해준다.

4-(페닐아조)디페닐아민 2.73g과, 1,4-페닐렌 디아민 5g, 포타슘 t-부톡사이드 2.24g과 18-크라운-6 2.6g으로 된 용액을 질소하에서 30분 동안 가열했다. HPLC 분석을 위해 분취량을 제거했다. 4-(페닐아조)디페닐아민을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 59% 였다.

[실시예 11]

이 실시예는 치환된 방향족 아민, 1,4-페닐렌 디아민과 아조벤젠의 반응으로부터 제조된 4-ADPA 유도체인 4,4'-디아미노디페닐아민의 제조를 설명해준다.

아조벤젠 1.8g, 1,4-페닐렌디아민5g, 포타슘 t-부톡사이드 2.24g과, 18-크라운-6 2.6g으로 된 용액을 질소하에서 30분간 가열했다. HPLC분석을 위해 분취량을 제거했다. 아조벤젠을 기초로 한 4,4'-디아미노디페닐아민의 수율은 30%였다.

[실시예 12]

이 실시예는 아조 벤젠과 치환된 방향족아민의 반응으로부터 치환된 방향족 아조화합물의 제조를 설명해준다.

아조벤젠 1.8g, 포타슘 t-부톡사이드 2.2g, 18-크라운-6 2.6g과 치환된 아닐린 5g으로 된 용액을 80°C에서 1시간 동안 교반했다. HPLC분석을 위해 분취량을 제거했다. 치환된 아조화합물의 수율은 아조벤젠을 기초로 한 것이다.

**[표 3]**

<u>치환된 방향족아민</u>	<u>수율 %</u>
<u>치환된 아조화합물</u>	
p-클로로아닐린	19%
p-메틸아닐린	18%
p-메톡시아닐린	28%

[실시예 13]

이 실시예는 아조벤젠과 아닐린의 반응으로부터 치환된 아조화합물의 제조를 설명해준다.

아조 벤젠 1.8g, 포타슘 하이드록사이드 1g, 18-크라운-6 2.6g과 아닐린 5g으로 된 용액을 80°C에서 2시간 동안 교반했다. HPLC 분석을 위해 분취량을 제거했다. 아조 벤젠을 기초로 한 4-(페닐아조)디페닐아민의 수율은 14% 였다.

[실시예 14]

이 실시예는 방향족 아미드와 아조벤젠의 반응으로부터 치환된 방향족 아민의 제조를 설명해준다.

아조벤젠 1.8g, 18-크라운-6 2.6g, 포타슘 t-부톡사이드 2.6g으로 된 혼합물을 몰텐벤즈아미드 5g 중에 용해했다. 반응물을 질소하 135°C에서 12시간 동안 교반했다. HPLC 분석을 위해 분취량을 제거했다. 아조 벤젠을 기초로 한 4-아미노 벤즈 아닐리드의 수율은 17% 였다.

[실시예 15]

이 실시예는 1,2-디페닐히드라진과 방향족아민 친핵체의 반응으로부터 4-ADPA의 제조를 설명해준다.

1,2-디페닐히드라진 1.8g, 포타슘 t-부톡사이드 2.2g, 18-크라운-6 2.6g과 아닐린 5g으로 된 혼합물을 135°C에서 12시간 동안 교반했다. HPLC 분석을 위해 분취량을 제거했다. 1,2-디페닐 히드라진을 기초로 한 4-ADPA의 수율은 9% 였다.

[실시예 16]

이 실시예는 아닐린 또는 치환된 아닐린 유도체와 아조벤젠의 반응으로 부터 4-(페닐아조)디페닐아민과 이들의 치환된 유도체들의 제조를 설명해준다.

A) 아조벤젠 10밀리몰, 포타슘 t-부톡사이드 20밀리몰과 18-크라운-6 10밀리몰을 질소하 아닐린 10g 중에서 30분간 교반했다. 평량된 분취량을 HPLC 용 시료로 했으며, 이는 4-(페닐아조)디페닐아민 40%, 아조벤젠 50%, 히드라조벤젠 10%가 함유되어 있다.

B) 아조벤젠 10밀리몰, 포타슘 t-부톡사이드 20밀리몰과 18-크라운-6 10밀리몰을 질소하 60°C에서 p-아니시딘 5g중에서 12시간 동안 교반했다.

90% 메탄올 10ml를 첨가하여 용액을 균일화하게 했다. 평량된 분취량을 HPLC 분석을 위해 샘플로 했으며, 이는 4-(4-메톡시(페닐아조)디페닐아민 80%와 아조벤젠 19%가 함유되어 있다.

C) 아조벤젠 10밀리몰, 포타슘 t-부톡사이드 20밀리몰, 18-크라운-6 10밀리몰을 질소하 70°C에서 p-클로로아닐린 5g중에서 12시간 동안 교반했다. 90% 메탄올 10ml를 첨가하여 용액을 균일화했다. 평량된 분취량을 HPLC 분석을 위하여 샘플로 했으며, 이는 4-(4-클로로페닐아조)디페닐아민 31%, 히드라조벤젠 38%와 아조벤젠 30%를 포함하는 것으로 알려졌다.

D) 아조벤젠 10밀리몰, 포타슘 t-부톡사이드 20밀리몰과 18-크라운-6 10밀리몰을 질소하 80°C에서 p-톨루이딘 5g중에서 12시간 동안 교반했다. 90% 메탄올 10ml를 첨가하여 용액을 균일화했다. 평량된 분취량을 HPLC 분석을 위해 샘플로 했으며, 이는 4-(토릴페닐아조)디페닐아민 60%와 아조벤젠 40%가 함유되어 있다.

E) 아조벤젠 10밀리몰, p-니트로아닐린5g, 포타슘 t-부톡사이드 20밀리몰, 18-크라운-6 10밀리몰을 질소하 100°C에서 DMSO 4ml에서 72시간 동안 교반했다. 90% 메탄올 10ml를 첨가시켜 용액을 균일화했다. 평량된 분취량을 HPLC 분석을 위해 시료로 했으며, 이는 4-(니트로페닐아조)디페닐아민 23%와 아조벤젠 74%가 함유된 것이다.

F) 아조벤젠 10밀리몰, 1,4-페닐렌디아민 2g, 포타슘 t-부톡사이드 20밀리몰, 18-크라운-6 10밀리몰을 질소하 100°C에서 DMSO 4ml에서 72시간 동안 교반했다. 90% 메탄올 10ml를 첨가하여 용액을 균일화했다. 평량된 분취량을 HPLC 분석을 위하여 샘플로 했으며, 이는 4-(페닐아조)디페닐아민 90%가 함유된 것이다.

#### [실시예 17]

이 실시예는 아닐린과 아조벤젠의 반응으로 부터 4-(페닐아조)디페닐아민의 제조를 설명해준다.

25% 수용성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 75ml를 60°C/20mmHg에서 증류건조시킨 후, 이어서 아조벤젠 18.5gm과 아닐린 75ml를 첨가했다. 이 용액을 60°C/mmHg에서 4시간 동안 교반하고, 아닐린 약 30ml를 증류한 후에, 물 50ml를 가했다. 아닐린 용액을 분석한 결과, 이는 아조벤젠을 기초로 한 HPLC에 의하여, 99% 수율의 4-(페닐아조)디페닐아민과 N-메틸아닐린 6%가 함유되어 있다.

#### [실시예 18]

이 실시예는 호기적 조건하에서 4-(페닐아조)디페닐아민의 제조를 설명한다.

25% 수용성 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 용액(8ml)을 고체물질이 생성될 때까지진 공하 75°C에서 농축했다.

아조벤젠 (1.8g)과 아닐린(18ml)을 가하고, 용액을 동일조건하에서 4시간 동안 교반한 후에 공기 존재하에서 12시간 동안 교반했다. 이 반응의 HPLC 분석결과 4-(페닐아조)디페닐아민의 수율 90%를 나타냈다.

#### [실시예 19]

이 실시예는 양성자성 물질로서 이소아밀 알코올을 사용하여 4-(페닐아조)디페닐아민을 4-아미노 디페닐아민으로의 전환을 설명해준다.

4-(페닐아조)디페닐아민(2.73g), 이소아밀알코올(0.08g), 포타슘 t-부톡사이드(0.22g) 및 18-크라운-6(1.3g)을 100-120°C 사이에서 12시간 동안 가열했다. 4-ADPA의 수율은 80%였다.

#### [실시예 20]

이 실시예는 아닐린과 원상태대로의 염기 생성 아조벤젠의 호기적 반응으로 부터 4-ADPA의 제조를 설명해준다.

아닐린(0.9g)과 포타슘 t-부톡사이드(2.2g)을 80°C, 공기중에서 t-부탄을 5g중에서 12시간 동안 교반했다. HPLC 분석을 위하여 분취량을 제거했으며, 이 결과는 아닐린 차아지를 기초로 하여 4-ADPA 수율 30%와 아조벤젠 수율 70%를 나타냈다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

하기의 (a)(b) 단계를 포함하는 치환된 방향족 아조 화합물의 제조 방법 : (a) 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 친핵성 화합물과 식  $X-R_1-N=N-R_2-Y$ 로 표시되는 아조 함유 화합물 또는 이들의 아족시 또는 히드라조 유도체들을 용매에 존재하에서 접촉시키고, (b) 한정된 반응대내에서 10~150°C의 반응온도에서 염기와 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 친핵성 화합물과 아조 함유 화합물을 반응시키고, 여기에서 양성자성물질 대 염기의 몰비는 0 : 1 내지 5 : 1이며, 여기에서  $R_1$ 은 방향족기이고,  $R_2$ 는 지방족과 방향족기들로 이루어진 군으로부터 선택되며, X와 Y는 각각 수소, 할라이드,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 아릴기, 알킬기, 알콕시기, 술포네이트기,

$-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COH$ ,  $-COOH$  및 최소한 하나의  $-NH_2$ 기를 함유하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기에서  $R_2$ 가 지방족이면, X는  $R_1$ 상에서 메타 또는 오르토 위치에 있고  $R_2$ 가 방향족이면, X와 Y중의 적어도 하나는 각각  $R_1$ 과  $R_2$ 상에서 메타 또는 오르토 위치에 있으며, 여기에서 할라이드는 염화물, 브롬화물과 불화물로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.

#### 청구항 2

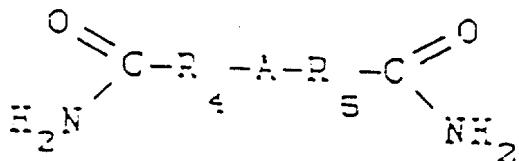
제1항에 있어서, 상기 치환된 아닐린 유도체의 치환체는 할라이드,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 알킬기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  및 적어도 하나의  $-NH_2$ 기를 포함하는 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기에서 할라이드는 염화물, 브롬화물과 불화물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

#### 청구항 3

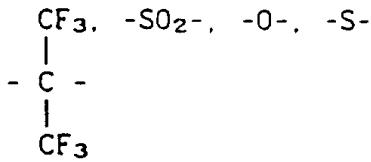
제2항에 있어서, 상기 치환된 아닐린 유도체들은 2-메톡시아닐린, 4-메톡시아닐린, 4-클로로아닐린, P-톨루이딘, 4-나트로아닐린, 3-브로모아닐린, 3-브로모-4-아미노톨루엔, P-아미노벤조산, 2,4-디아미노톨루엔, 2,5-디클로로아닐, 1,4-펜닐렌디아민, 4,4'-메틸렌디아닐린 및 1,3,5-트리아미노벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 아미드는 방향족아미드, 지방족아미드, 치환된 방향족아미드 유도체, 치환된 지방족아미드 유도체 및 다음 구조식을 갖는 디아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법 :



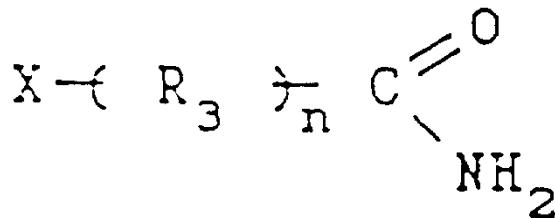
여기에서  $R_4$  과  $R_5$ 는 방향족기, 지방족기 및 직접 결합으로 이루어진 군으로부터 각각 선택되며, A는



및 직접 결합으로 부터 선택된 것이다.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 지방족 아미드와 상기 치환된 지방족 아미드 유도체들은 다음의 구조식으로 표시되는 것인 방법 :



여기에서, n은 0 또는 1이고,  $R_3$ 는 알킬, 아릴알킬, 알케닐, 아릴알케닐, 시클로알킬 및 시클로알케닐기로 이루어진 군으로부터 선택되며, X는 수소,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 아릴기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COH$ ,  $-COOH$  및 최소한 하나의  $-NH_2$ 기를 함유하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 지방족 아미드와 상기 치환된 지방족 아미드 유도체들은 이소부티르아미드, 요소, 아세트아미드 및 프로필아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

#### 청구항 7

제4항에 있어서, 상기 치환된 방향족 아미드 유도체들의 치환체는 할라이드,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 알킬기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  및 최소한 하나의  $-NH_2$ 기를 포함하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기에서 할라이드는 염화물, 브롬화물과 불화물로 이루어진

군으로부터 선택된 것인 방법.

#### 청구항 8

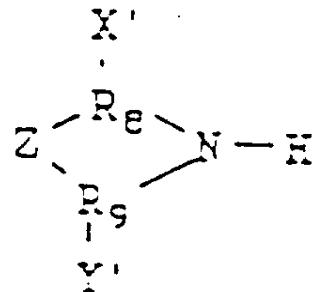
제7항에 있어서, 상기 방향족 아미드와 상기 치환된 방향족 아미드 유도체들은 벤즈아미드, 4-메틸 벤즈아미드, 4-메톡시 벤즈아미드, 4-클로로벤즈아미드, 2-메틸 벤즈아미드, 4-니트로 벤즈아미드 및 4-아미노벤즈아미드로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

#### 청구항 9

제4항에 있어서, 상기 디아미드는 아디프아미드, 옥살릭아미드, 테레프탈릭디아미드, 4,4'-비페닐 디카르복스아미드로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 지방족아민과 상기 치환된 지방족아민 유도체들은 식  $X'-R_6-NH-R_7-Y'$ 로 표시되는 화합물과 다음 구조식으로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로 부터 선택되는 것인 방법 :



여기에서,  $R_6$ 은 알킬, 알케닐, 시클로알케닐기로 이루어진 군으로 부터 선택된 것이고,  $R_7$ 은 직접 결합, 알킬, 알케닐, 시클로알케닐기로 이루어진 군으로 부터 선택된 것이고,  $R_8$ 과  $R_9$ 는 각각 알케닐기로 이루어진 군으로 부터 각각 선택된 것이고,  $Z$ 는 직접 결합,  $-NH-$ ,  $-N(R_{10})-$ ,  $-O-$  및  $-S-$ 로 이루어진 군으로 부터 선택된 것이고, 여기에서  $R_{10}$ 은 알킬기이며,  $X'$ 과  $Y'$ 는 수소, 할라이드,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 아릴기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COH$ ,  $-COOH$  및 최소한 하나의  $-NH_2$  기를 함유하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로 부터 각각 선택되며, 여기에서 할라이드는 염화물, 브롬화물과 불화물로 이루어진 군으로 부터 선택된 것이다.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 지방족 아민과 상기 치환된 지방족아민 유도체들은 시클로헥실아민, 2-부틸아민, 이소프로필아민, 2-헥실아민, 2-헵틸아민, 1,4-디메틸펜틸아민, 1-메틸헵틸아민, 1-에틸-3-메틸펜틸아민, 1,3-디메틸부틸아민, 옥틸아민, 피페리딘, 피레라진, 헥사메틸렌디아민, 2-아미노-1-프로판을, 2-아미노-1-부탄올 및 6-아미노 헥사노익산으로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 아조 함유 화합물들은 아조벤젠, 아족시벤젠, 4-(페닐아조)-디페닐아민, 3,4'-디클로로 아조벤젠, p-페닐 아조벤젠 술폰산, p-(2, 4-디히드록시 페닐아조)벤젠 술폰산 및 1,2,-디페닐 히드라진으로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 용매계는 아닐린, 디메틸су포사이드, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 피리딘, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디이소프로필에틸아민, 몰텐 벤즈아미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로 부터 선택된 용매를 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 용매계는 양성자성 용매를 포함하는 것인 방법.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 상기 양성자성물질 대 상기 염기의 몰비는 0 : 1 내지 3 : 1이고, 상기 적당한 염기 대 아조 함유 화합물의 몰비는 1 : 1 내지 10 : 1인 것인 방법.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 상기 염기는 유기 및 무기염기로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 상기 유기 및 무기염기는 알카리금속, 알카리금속하이드라이드, 알카리금속하이드록사이드, 알카리금속알콕사이드, 염기소스와 결합된 상전이촉매, 아민, 염기소스와 결합된 크라운 에테르, 알킬마그네슘 할라이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 상기 염기는 아릴암모늄, 알킬암모늄, 아릴/알킬암모늄 및 염기소스와 결합된 알킬디암모늄염으로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

**청구항 19**

제1항에 있어서, 상기 친핵성 화합물은 아닐린 또는 벤즈아미드이고, 상기 아조 함유 화합물은 아조 벤젠인 것인 방법.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 상기 친핵성 화합물은 아닐린이고, 여기에서 단계(a)에서 도입된 상기 아조벤젠은 염기 존재하에서 아닐린의 산화적 커플링에 의하여 제조된 것인 방법.

**청구항 21**

제19항에 있어서, 상기 친핵성 화합물은 아닐린이고, 여기에서 상기 반응은 호기적 조건하에서 행하여지며, 아조벤젠은 염기 존재하에서 아닐린의 산화적 커플링에 의하여 원상태대로 제조된 것인 방법.

**청구항 22**

제19항에 있어서, 상기 용매는 아닐린이고, 상기 염기는 수산화칼륨 또는 포타슘 t-부톡사이드와 결합된 18-크라운-6 에테르, 테트라알킬암모늄하이드록사이드 및 알킬치환된 디암모늄 하이드록사이드로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

**청구항 23**

제1항에 있어서, 상기 친핵성 화합물과 상기 아조 함유 화합물은 호기적 조건하에서 반응되는 것인 방법.

**청구항 24**

제1항에 있어서, 상기 친핵성 화합물은 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 식  $X'-R_6-NH_2$ 를 갖는 지방족 아민 또는 치환된 지방족아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로 부터 선택되며, 상기 아조 함유화합물은 혼기적 조건하에서 반응되며, 여기에서  $R_6$ 은 알킬, 알케닐, 시클로알킬 및 시클로알케닐기로 이루어진 군으로 부터 선택되며,  $X'$ 는 수소, 할라이드,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 아릴기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COH$ ,  $-COOH$  및 최소한 하나의  $-NH_2$  기를 포함하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로 부터 선택되며, 여기에서 할라이드는 클로라이드, 브로마이드, 플루오라이드로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

**청구항 25**

제1항에 있어서, 건조제는 상기 친핵성 화합물과 상기 아조 함유 화합물의 반응동안에 존재하는 양성자성 물질의 양을 제어하기 위하여 단계 (b) 동안에 존재하는 것인 방법.

**청구항 26**

제1항에 있어서, 단계 (b) 동안의 양성자성 물질의 양은 상기 양성자성 물질의 연속 종류에 의하여 제어되는 것인 방법.

**청구항 27**

제1항에 있어서, 하기의 단계(c)를 더 포함하는 방법 : (c) 상기 치환된 방향족 아조화합물을 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족아민, 치환된 지방족아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로 부터 각각 선택된 친핵성 화합물과 함께 용매계, 염기 및 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 70-200°C의 반응온도에서 반응시키고, 여기에서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0 : 1 내지 5 : 1 이다.

**청구항 28**

제27항에 있어서, 단계 (a)에서 상기 친핵성 화합물은 아미드이며, 하기 단계 (d)를 더 포함하는 방법 : (d) 상기 치환된 방향족 아민을 상응하는 치환된 방향족 아민과 아미드를 만드는 조건하에서 암모니아와 함께 반응시킨다.

**청구항 29**

제28항에 있어서, 하기의 단계 (e)를 더 포함하는 방법 : (e) 단계(d)의 치환된 방향족 아민을 환원적으로 알킬화한다.

**청구항 30**

하기 단계를 포함하는 4-아미노 디페닐아민(4-ADPA) 또는 이들의 치환된 유도체를 제조하는 방법 : (a) 용매계의 존재하에서, 아닐린 또는 치환된 아닐린 유도체와 아조벤젠 또는 치환된 아조벤젠 유도체 또는 이들의 아족시 또는 히드라조 유도체를 접촉시키고, (b) 10-150°C 반응온도에서 염기와 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에서, 아닐린 또는 치환된 아닐린 유도체와 아조벤젠 또는 치환된 아조벤젠 유도체를 반응시키고, 여기에서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0 : 1 내지 5 : 1 이고, (c) 70-200°C의 반응온도에서 용매계, 염기 및 제어된 양의 양성자성물질의 존재하에서 단계 (b)에서의 생성물을 아닐린 또는 치환된 아닐린 유도체와 함께 반응시키고, 여기에서 양자성물질 대 염기의 몰비는 0 : 1 내지 5 : 1 이다.

청구항 31

제30항에 있어서, 하기 단계를 포함하는 4-ADPA의 제조방법 : (a) 용매계 존재하에서 아닐린과 아조벤젠을 접촉시키고, (b) 10~150°C의 반응온도에서 염기와 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에서, 아닐린과 아조벤젠을 반응시키고, 여기에서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0 : 1 내지 5 : 1이고, (c) 70~200°C의 반응온도에서 용매계, 염기 및 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에서, 단계 (b)의 생성물을 아닐린과 함께 반응시키고, 여기에서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0 : 1 내지 5 : 1이며, 여기에서 단계 (a)에서 도입된 상기 아조벤젠은 염기 존재하에서 아닐린의 산화적 커플링에 의하여 제조된다.

청구항 32

제30항에 있어서, 하기 단계를 포함하는 4-ADPA의 제조방법 : (a) 용매계 존재하에서 아닐린과 아조벤젠을 접촉반응시키고; (b) 염기와 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 10~150°C의 반응온도에서 아닐린과 아조벤젠을 반응시키고, 여기에서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0 : 1 내지 5 : 1 이고, (c) 용매계, 염기 및 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 70~200°C의 반응온도에서 단계 (b)의 생성물을 아닐린과 함께 반응시키고, 여기에서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0 : 1 내지 5 : 1이며, 여기에서 상기 반응은 초기적 조건하에서 행하여지며, 아조벤젠은 염기의 존재하에서 아닐린의 산화적 커플링에 의하여 원상태 대로 제조된다.

청구항 33

하기 단계를 포함하는 알킬화 p-페닐렌 디아민 또는 이들의 치환된 유도체의 제조방법 : (a) 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족아민, 치환된 지방족아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 친핵성 화합물과 식  $X-R_1-N=N-R_2-Y$ 로 표시되는 아조 함유 화합물 또는 이들의 아족시 또는 히드라조 유도체를 용매계 존재하에서 접촉반응시키고; (b) 염기와 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 10-150°C의 반응온도에서 친핵성 화합물과 아조 함유 화합물을 반응시키고, 여기에서 양성자성물질 대 염기의 몰비는 0 : 1 내지 5 : 1이며, 여기에서  $R_1$ 은 방향족기이고,  $R_2$ 는 지방족과 방향족기로 이루어진 군으로부터 선택되며,  $X$ 와  $Y$ 는 각각 수소, 할라이드,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 아릴기, 알킬기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COH$ ,  $-COOH$  및 최소한 하나의  $-NH_2$ 기를 함유하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기에서  $R_1$ 가 지방족이면,  $X$ 는  $R_1$ 상에 메타 또는 오르토 위치이며, 여기에서 할라이드는 치환된 방향족 아조화합물을 만들기 위하여 클로라이드, 브로마이드와 플루오라이드로 이루어진 군으로부터 선택되며, (c) 용매계, 염기 및 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 70-200°C의 반응온도에서 단계(b)의 생성물을 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로부터 각기 선택된 친핵성 화합물과 함께 반응시키고, 여기에서 치환된 방향족 아민을 만들기 위한 양성자성물질 대 염기의 몰비는 0 : 1 내지 5 : 1이며, (d) 상기 치환된 방향족아민을 활원적으로 알킬화한다.

청구항 34

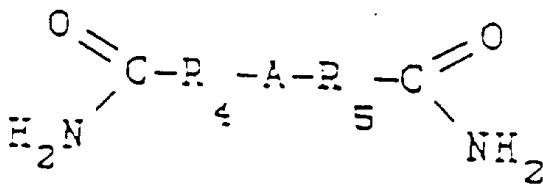
제33항에 있어서, 상기 치환된 아닐린 유도체의 치환체는 할라이드  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 알킬기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  및 최소한 하나의  $-NH_2$ 를 포함하는 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기에서 할라이드는 클로라이드, 브로마이드와 플루오라이드로 이루어진 군으로 선택된 것이 방법.

청구항 35

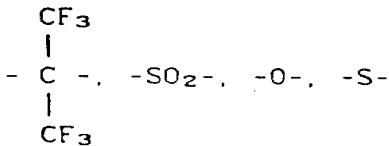
제34항에 있어서, 상기 치환된 아닐린 유도체는 2-메톡시아닐린, 4-메톡시아닐린, 4-클로로아닐린, P-톨루이딘, 4-니트로아닐린, 3-브로모아닐린, 3-브로모-4-아미노톨루엔, P-아미노벤조산, 2,4-디아미노톨루엔, 2,5-디클로로아닐린, 1,4-페닐렌디아민, 4,4'-메틸렌디아닐린, 및 1,3,5-트리아미노벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 밤체

첨구항 36

제33항에 있어서, 상기 아미드는 빙향족 아미드, 지방족아미드, 치환된 방향족 아미드 유도체, 치환된 지방족 아미드 유도체 및 다음 구조식을 갖는 디아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 밤별:



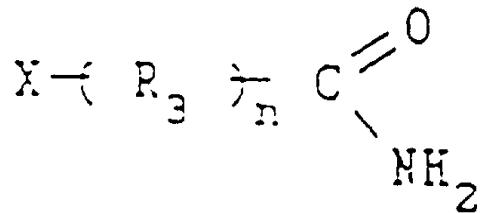
여기에서  $R_4$  와  $R_5$  는 방향족기, 지방족기 및 직접 결합으로 이루어진 군으로부터 각각 선택되며, A는



및 직접 결합으로 이루어진 군으로 부터 선택된 것.

**청구항 37**

제36항에 있어서, 상기 지방족아미드와 상기 치환된 지방족아미드 유도체들은 다음 구조식으로 표시되는 것인 방법 :



여기에서,  $n$ 은 0 또는 1이고,  $R_3$ 는 알킬, 아릴알킬, 알케닐, 아릴알케닐, 시클로알킬 및 시클로알케닐기로 이루어진 군으로 부터 선택되며,  $X$ 는 수소,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ , 아릴기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COOH}$  및 최소한 하나의  $-\text{NH}_2$  기를 함유하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로 부터 선택된다.

**청구항 38**

제37항에 있어서, 상기 지방족아미드와 상기 치환된 지방족아미드 유도체들은 이소부티르아미드, 요소, 아세트아미드 및 프로필아미드로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

**청구항 39**

제36항에 있어서, 상기 치환된 방향족 아미드 유도체들의 치환체는 할라이드,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ , 알킬기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COOH}$  및 최소한 하나의  $-\text{NH}_2$  기를 포함하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로 부터 선택되며, 여기에서 할라이드는 클로라이드, 브로마이드와 플루오라이드로 이루어진 군으로 선택된 것인 방법.

**청구항 40**

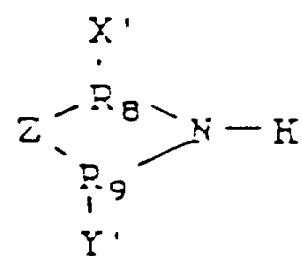
제39항에 있어서, 상기 방향족 아미드와 상기 치환된 방향족 아미드 유도체들은 벤즈아미드, 4-메틸벤즈아미드, 4-메톡시벤즈아미드, 4-클로로벤즈아미드, 2-메틸벤즈아미드, 4-나트로벤즈아미드 및 4-아미노벤즈아미드로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

**청구항 41**

제36항에 있어서, 상기 디아미드는 아디프아미드, 옥살릭아미드, 테레프탈릭디아미드 및 4,4'-비페닐 디카르복스아미드로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

**청구항 42**

제33항에 있어서, 상기 지방족아민과 상기 치환된 지방족 아민 유도체들은 식  $X' - R_6 - \text{NH} - R_7 - Y'$ 로 표시되는 화합물과 다음 구조식으로 표시되는 화합물인 방법 :



여기에서,  $R_6$ 은 알킬, 알케닐, 시클로알킬 및 시클로알케닐기로 이루어진 군으로 부터 선택되며,  $R_7$ 은 직접결합, 알킬, 알케닐, 시클로알킬 및 시클로알케닐기로 이루어진 군으로 부터 선택되며,  $R_8$ 과  $R_9$ 는 알킬과 알케닐기로 이루어진 군으로 부터 각각 선택되며,  $Z$ 는 직접 결합,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{N}(R_{10})-$ ,  $-\text{O}-$  및  $-\text{S}-$ 로 이루어진 군으로 부터 선택되며, 여기서  $R_{10}$ 은 알킬기이며,  $X'$ 와  $Y'$ 는 각각 수소, 할라이드,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ , 아릴기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COOH}$  및 최소한 하나의  $-\text{NH}_2$  기를 포함하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로 부터 각각 선택되고, 여기서 할라이드는 클로라이드, 브로마이드와 플루오라이드로 이루어진 군으로 부터 선택된 것이다.

**청구항 43**

제42항에 있어서, 상기 지방족아민과 상기 치환된 지방족 아민 유도체들은 시클로헥실아민, 2-부틸아민, 이소프로필아민, 2-헥실아민, 2-헵틸아민, 1,4-디메틸펜틸아민, 1-메틸헵틸아민, 1-에틸-3-메틸펜틸아민, 1,3-디메틸부틸아민, 옥틸아민, 피페리딘, 피레라진, 헥사메틸렌 디아민, 2-아미노-1-프로판올, 2-아미노-1-부탄올 및 6-아미노헥사노익산으로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

**청구항 44**

제33항에 있어서, 상기 아조 함유 화합물들은 아조 벤젠, 아족시벤젠, 3,4'-디클로로 아조벤젠, p-페닐 아조벤젠 술폰산, p-(2, 4-디히드록시 페닐아조)벤젠 술폰산, 1,2,-디페닐 히드라진으로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

**청구항 45**

제33항에 있어서, 상기 용매계는 아닐린, 디메틸술폰폭사이드, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 피리딘, 에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디이소프로필에틸아민, 몰텐 벤즈아미드와 이들의 혼합물로 이루어진 군으로 부터 선택된 용매를 포함하는 것인 방법.

**청구항 46**

제45항에 있어서, 상기 용매는 아닐린, 디메틸술폰폭사이드, 디메틸포름아미드, 몰텐 벤즈아미드와 이들의 혼합물로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

**청구항 47**

제45항에 있어서, 상기 용매계는 양성자성 용매를 포함하는 것인 방법.

**청구항 48**

제33항에 있어서, 상기 염기는 유기염기와 무기염기로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

**청구항 49**

제48항에 있어서, 상기 유기 및 무기염기는 알카리금속, 알카리금속 하이드라이드, 알카리금속 하이드록사이드, 알카리금속 알콕사이드, 염기소스와 결합된 상전이족매, 아민, 염기소스와 결합된 크라운에테르, 알킬 마그네슘 할라이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

**청구항 50**

제33항에 있어서, 상기 염기는 아릴암모늄, 알킬암모늄, 아릴/알킬 암모늄 및 염기소스와 결합된 알킬디암모늄염으로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

**청구항 51**

제33항에 있어서, 상기 친핵성 화합물은 아닐린이고, 상기 아조 함유 화합물은 아조벤젠인 것인 방법.

**청구항 52**

제51항에 있어서, 상기 반응은 호기적 조건하에서 실행되며, 상기 아조 벤젠은 염기 존재하에서 아닐린의 산화적 커플링에 의하여 원상태 대로 제조된 것인 방법.

**청구항 53**

제51항에 있어서, 상기 용매는 아닐린이고, 상기 염기는 수산화칼륨 또는 포타슘 t-부톡사이드와 결합된 18-크라운-6 에테르, 테트라알킬암모늄하이드록사이드 및 알킬치환된 디암모늄 하이드록사이드로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

**청구항 54**

제33항에 있어서, 상기 친핵성 화합물과 상기 아조 함유 화합물은 호기적 조건하에서 반응하는 것인 방법.

**청구항 55**

제33항에 있어서, 상기 친핵성 화합물은 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 일반식  $X'-R_6-NH_2$ 를 갖는 지방족 아민 또는 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로 부터 선택되며, 상기 아조 함유 화합물은 험기적 조건하에서 반응을 하며, 여기에서  $R_6$ 은 알킬, 알케닐, 시클로알킬과 시클로알케닐기로 이루어진 군으로 부터 선택되며,  $X'$ 는 수소, 할라이드,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 아릴기, 알콕시기, 술폰네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COH$ ,  $-COOH$  및 최소한 하나의  $-NH_2$ 기를 함유하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로 부터 선택되며, 여기에서 할라이드는 클로라이드, 브로마이드와 플루오라이드로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

**청구항 56**

제33항에 있어서, 건조제는 상기 친핵성 화합물과 상기 아조 함유 화합물을 반응시키는 동안에 존재하는 양성자성 물질의 양을 제어하기 위하여 단계 (b) 동안에 존재하는 것인 방법.

**청구항 57**

제33항에 있어서, 건조제는 상기 친핵성 화합물과 상기 치환된 방향족 아조화합물의 반응동안에 존재하는 양성자성 물질의 양을 제어하기 위하여 단계 (c) 동안에 존재하는 것인 방법.

**청구항 58**

제33항에 있어서, 단계(b)의 양성자성 물질의 양은 상기 양성자성 물질의 연속 종류에 의해 제어되는 것

인 방법.

### 청구항 59

제58항에 있어서, 상기 양자성 물질은 물이고, 상기 물은 물/아닐린 공비 혼합물을 이용하는 연속 공비 종류에 의하여 제거되는 것인 방법.

### 청구항 60

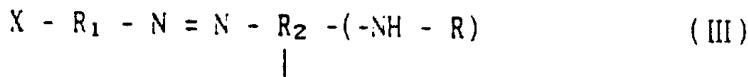
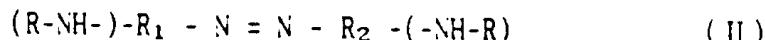
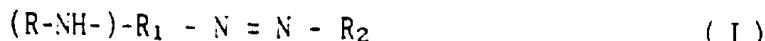
제33항에 있어서, 상기 치환된 방향족아민은 케톤과 알데하이드로 이루어진 군으로 부터 선택된 화합물을 이용하여 환원적으로 알킬화하는 것인 방법.

### 청구항 61

제60항에 있어서, 상기 케톤은 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸이소아밀케톤 및 2-옥탄온으로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

### 청구항 62

하기 단계를 포함하는 치환된 방향족 아민의 제조방법 : (a) 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족아민, 치환된 지방족아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로 부터 선택된 친핵성 화합물을 치환된 방향족 아조 화합물 또는 이들의 아족시 또는 히드라조 유도체들과 함께 용매계의 존재하에서 접촉시키고, (b) 염기와 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 70-200°C의 반응온도에서 친핵성 화합물과 치환된 방향족 아조화합물 또는 이들의 아족시 또는 히드라조 유도체들을 반응시키고, 여기에서 양성자성 물질 대 염기의 물비는 0:1 내지 5:1이고, 여기에서 치환된 방향족 아조 화합물은 식(I)로 표시되는 화합물, 식(II)로 표시되는 화합물, 식(III)으로 표시되는 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로 부터 선택되고,



여기서 R-NH-는 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 지방족 아민, 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물로 부터 유도되는 치환체를 나타내고, R<sub>1</sub>은 방향족기이며, R<sub>2</sub>는 지방족과 방향족기로 이루어진 군으로 부터 선택되며, X와 Y는 각각 수소, 할라이드, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, 아릴기, 알킬기, 알콕시기, 술포네이트기, -SO<sub>3</sub>H, -OH, -COOH 및 최소한 1개의 -NH<sub>2</sub>기를 함유하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로 부터 선택되며, 여기에서 할라이드는 염소, 브롬과 불소로 이루어진 군으로 부터 선택되며, R<sub>2</sub>는 치환된 방향족 아조 화합물 (II)와 (III)중의 방향족기이다.

### 청구항 63

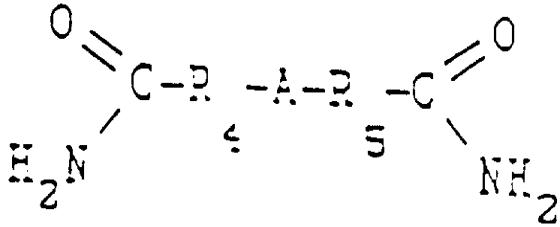
제62항에 있어서, 상기 치환된 아닐린 유도체들의 치환체는 할라이드, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, 알킬기, 알콕시기, 술포네이트기, -SO<sub>3</sub>H, -OH, -COOH 및 최소한 1개의 -NH<sub>2</sub>기를 포함하는 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로 부터 선택되며, 여기에서 할라이드는 클로라이드, 브로마이드와 플루오라이드로 이루어진 군으로 선택된 것인 방법.

### 청구항 64

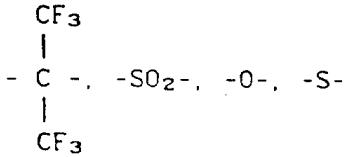
제63항에 있어서, 상기 치환된 아닐린 유도체들은 2-메톡시아닐린, 4-메톡시아닐린, 4-클로로아닐린, P-톨루이딘, 4-니트로아닐린, 3-브로모아닐린, 3-브로모-4-아미노톨루엔, P-아미노벤조산, 2,4-디아미노톨루엔, 2,5-디클로로아닐린, 1,4-페닐렌디아민, 4,4'-메틸렌디아닐린, 1,3,5-트리아미노벤젠으로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

### 청구항 65

제62항에 있어서, 상기 아미드는 방향족아미드, 지방족아미드, 치환된 방향족 아미드 유도체, 치환된 지방족 아미드 유도체 및 다음 구조식을 갖는 디아미드로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법 :



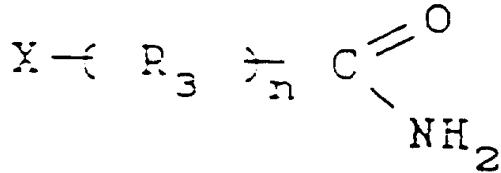
여기에서  $\text{R}_1$  와  $\text{R}_2$ 는 방향족기, 지방족기 및 직접 결합으로 이루어진 군으로 부터 각각 선택되며,  $\text{A}$ 는



및 직접 결합으로 이루어진 군으로 부터 선택된 것이다.

#### 청구항 66

제65항에 있어서, 상기 지방족 아미드와 상기 치환된 지방족 아미드 유도체들은 다음의 구조식으로 표시되는 것인 방법 :



여기에서,  $n$ 은 0 또는 1이고,  $\text{R}_3$ 는 알킬, 아릴알킬, 알케닐, 아릴알케닐, 시클로알킬 및 시클로알케닐기로 이루어진 군으로 부터 선택되며,  $\text{X}$ 는 수소,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ , 아릴기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COOH}$  및 최소한 하나의  $-\text{NH}_2$  기를 포함하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로 부터 선택된 것이다.

#### 청구항 67

제66항에 있어서, 상기 지방족 아미드와 상기 치환된 지방족 아미드 유도체들은 이소부티르아미드, 요소, 아세트아미드 및 프로필아미드로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

#### 청구항 68

제65항에 있어서, 상기 치환된 방향족 아미드 유도체들의 치환체는 할라이드,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ , 알킬기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COOH}$  및 최소한 하나의  $-\text{NH}_2$  기를 포함하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로 부터 선택되며, 여기에서 할라이드는 클로라이드, 브로마이드와 플루오라이드로 이루어진 군으로 선택된 것인 방법.

#### 청구항 69

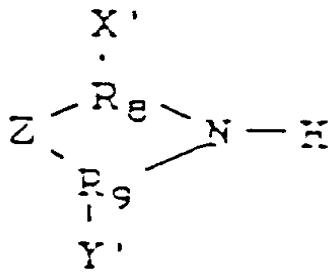
제68항에 있어서, 상기 방향족 아미드와 상기 치환된 방향족 아미드 유도체들은 벤즈아미드, 4-메틸벤즈아미드, 4-메톡시벤즈아미드, 4-클로로벤즈아미드, 2-메틸벤즈아미드, 4-나트로벤즈아미드 및 4-아미노벤즈아미드로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

#### 청구항 70

제65항에 있어서, 상기 디아미드는 아디프아미드, 옥살릭아미드, 테레프탈릭디아미드 및 4,4'-비페닐 디카르복스아미드로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

#### 청구항 71

제62항에 있어서, 상기 지방족아민과 상기 치환된 지방족 아민 유도체들은 일반식  $\text{X}'-\text{R}_6-\text{NH}-\text{R}_7-\text{Y}'$ 로 표시되며, 다음 구조식으로 표시되는 화합물인 방법 :



여기에서,  $R_6$ 은 알킬, 알케닐, 시클로알킬 및 시클로알케닐기로 이루어진 군으로 부터 선택되며,  $R_7$ 은 직접결합, 알킬, 알케닐, 시클로알킬 및 시클로알케닐기로 이루어진 군으로 부터 선택되며,  $R_8$ 과  $R_9$ 는 알킬과 알케닐기로 이루어진 군으로 부터 각각 선택되며,  $Z$ 는 직접 결합,  $-NH-$ ,  $-N(R_{10})-$ ,  $-O-$  및  $-S-$ 로 이루어진 군으로 부터 선택되며, 여기서  $R_{10}$ 은 알킬기이고,  $X'$ 와  $Y'$ 는 수소, 할라이드,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 아릴기, 알콕시기, 솔포네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COH$ ,  $-COOH$  및 최소한 하나의  $-NH_2$ 기를 포함하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로 부터 각각 선택되며, 여기서 할라이드는 클로라이드, 브로마이드와 플루오라이드로 이루어진 군으로 부터 선택된다.

청구항 72

제71항에 있어서, 상기 지방족 아민과 상기 치환된 지방족 아민 유도체들은 시클로헥실아민, 2-부틸아민, 이소프로필아민, 2-헥실아민, 2-헵틸아민, 1,4-디메틸펜틸아민, 1-메틸헵틸아민, 1-에틸-3-메틸펜틸아민, 1,3-디메틸부틸아민, 옥틸아민, 피페리딘, 피레라진, 헥사메틸렌디아민, 2-아미노-1-프로판올, 2-아미노-1-부탄올 및 6-아미노헥사노익산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 73

제62항에 있어서, 상기 아조 함유 화합물들은 아조벤젠, 아족시벤젠, 4-페닐아조디페닐아민, 3,4'-디클로로아조벤젠, p-페닐 아조벤젠 솔vens, p-(2,4-디하이드록시페닐아조)벤젠솔vens 및 1,2-디페닐히드라진으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 밖임.

청구항 74

제62항에 있어서, 상기 용매계는 아닐린, 디메틸 슬록사이드, 디메틸 포름아이드, N-메틸-2-피롤리돈, 피리딘, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 디이소프로필 에틸아민, 몰텐 벤즈아이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 쿠오루 보더 선택된 용매를 포함하는 것인 방법.

첨구항 75

제74항에 있어서 삼기 유통계는 양성자성 유통을 포함하는 것이 바보

첨구학 76

제63학에 있어서 살기 역기는 융기역기와 물기역기로 이루어진 코으로부터 분비되는 것인 밤벌

첨구한 77

제76항에 있어서, 상기 유기염기와 무기염기는 무기염기는 알카리금속, 알카리금속 하이드라이드, 알카리금속 하이드록사이드, 알카리금속 알콕사이드, 염기소스와 결합된 상전이촉매, 아민, 염기소스와 결합된 크라운 에테르 알킬 마그네슘 할라이드 및 이들의 흡착물로 이루어진 굳으로부터 분리된 것인 밤벌

첨구학 78

제62항에 있어서, 상기 염기는 아릴암모늄, 알킬암모늄, 아릴/알킬암모늄 및 염기소스와 결합된 알킬디암모늄염으로 이루어진 코로나 분더 션텔링 것의 반복

첨구항 79

제62항에 있어서, 상기 친핵성 화합물은 아닐린이고, 상기 치환된 방향족 아조 화합물은 4-(페닐아조)-디페닐아민인 것의 밝혀

첨구학 80

제79항에 있어서, 상기 용매는 아닐린이고, 상기 염기는 수산화칼륨, 포타슘 t-부톡사이드, 테트라알킬암모늄하이드록사이드 및 알킬치환된 디암모늄 하이드록사이드로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 밤볍.

청구항 81

제62항에 있어서, 상기 친핵성 화합물과 상기 치환된 방향족 아조 화합물은 호기적 조건하에서 반응하는 것인 밤벼

청구항 82

제62항에 있어서, 상기 친핵성 화합물은 아닐린, 치환된 아닐린 유도체, 일반식  $X'-R_6-NH_2$ 를 갖는 지방족 아민 또는 치환된 지방족 아민 유도체 및 아미드로 이를 어진 굽으로 불더 선탈되며, 상기 치환된 박향족

아조 화합물은 혼기적 조건하에서 반응을 하며, 여기에서  $R_6$ 은 알킬, 알케닐, 시클로알킬 및 시클로알케닐기로 이루어진 군으로 부터 선택되며,  $X'$ 는 수소, 할라이드,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ , 아릴기, 알콕시기, 술포네이트기,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-COH$ ,  $-COOH$  및 최소한 하나의  $-NH_2$  기를 포함하는 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴기로 이루어진 군으로 부터 선택되며, 여기에서 할라이드는 클로라이드, 브로마이드와 플루오라이드로 이루어진 군으로 부터 선택된 것인 방법.

#### 청구항 83

제62항에 있어서, 건조제는 상기 친핵성 화합물과 상기 치환된 방향족 아조 화합물의 반응동안에 존재하는 양성자성 물질의 양을 제어하기 위하여 (b) 단계 동안에 존재하는 것인 방법.

#### 청구항 84

제62항에 있어서, 단계 (b)에서 양성자성 물질의 양은 상기 양성자성 물질의 연속종류에 의하여 제어되는 것인 방법.

#### 청구항 85

제62항에 있어서, 상기 친핵성 화합물은 아미드이며, 다음의 (c) 단계를 더 포함하는 방법 : (c) 상기 치환된 방향족 아민을 상응하는 치환된 방향족 아민과 아미드를 만드는 조건하에서 암모니아와 함께 반응시킨다.

#### 청구항 86

제85항에 있어서, 하기 (d)단계를 더 포함하는 방법 : (d) 단계 (c)의 치환된 방향족 아민을 환원적으로 알킬화 한다.

#### 청구항 87

하기 단계를 포함하는 4-아미노 디페닐아민(4-ADPA) 또는 이들의 치환된 유도체를 제조하는 방법. (a) 용매에 존재하에서 아닐린 또는 치환된 아닐린 유도체와 4-(페닐아조)-디페닐아민 또는 이들의 치환된 유도체를 접촉시키고; (b) 염기와 제어된 양의 양성자성 물질의 존재하에 70-200°C의 반응온도에서 아닐린 또는 치환된 아닐린 유도체와 4-(페닐아조)-디페닐아민 또는 이들의 치환된 유도체를 반응시키고, 여기에서 양성자성 물질 대 염기의 몰비는 0:1 내지 5:1 이다.

#### 청구항 88

제87항에 있어서, 하기 단계(c)를 더 포함하는 방법 : (c) 4-아미노 디페닐아민 또는 이들의 치환된 유도체를 환원적으로 알킬화한다.

#### 청구항 89

제62항에 있어서, 하기 단계(c)를 더 포함하는 방법 : (c) 단계 (b)의 치환된 방향족 아민을 환원적으로 알킬화한다.