



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 203035

K PATENTU

(11) (B2)

(22) Přihlášeno 06 03 79
(21) (PV 1503-79)
(32)(31)(33) Právo přednosti
od 11 03 78 (P 28 10 666.3)
Německá spolková republika

(51) Int. Cl.³
C 07 C 85/11
C 07 C 87/54

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 15 05 83

(72) Autor vynálezu ZENGEL HANS GEORG dr., KLEINWALLSTADT, BERGFELD MANFRED dr.,
ERLENBACH (NSR)

(73) Majitel patentu AKZO NV ARNHEM (NIZOZEMSKO)

(54) Způsob přípravy p-aminodifenylaminu

1

Vynález se týká způsobu přípravy p-aminodifenylaminu katalytickou hydrogenací p-nitrosodifenylhydroxylaminu.

Hydrogenace p-nitrosodifenylhydroxylaminu na p-aminodifenylamin je již známa. Podle způsobu, popsaného v DE zveřejněné přihlášce DOS číslo 19 41 008 se nitrososloučenina hydrogenuje buď v kapalně směsi s rozpouštědlem s hydroxylovými skupinami, jako je voda, primární nebo sekundární alkohol, nebo v plynné fázi. Jakožto katalyzátorů se používá kombinací dvou nebo několika těžkých kovů vybraných ze souboru zahrnujícího železo, mangan, kobalt, měď, nikl, stříbro, cer a olovo ve formě kysličníků, hydroxidů nebo uhličitánů. Hydrogenace se provádí za teplot 100 až 250 °C a s výhodou při zvýšeném tlaku a výsledkem má být p-aminodifenylamin ve výtěžku 74 až 93 %. Přitom nejde o výtěžek analyticky čistého produktu, nýbrž o surový produkt, získaný po odstranění rozpouštědla. Je tedy nutno počítat s tím, že produkt obsahuje také vedlejší produkty, jako například produkty hydrogenované v jádru.

Podle způsobu známého z britského patentového spisu číslo 12 96 211 se používá p-nitrosodifenylhydroxylaminu jakožto alkalické soli a hydrogenace se provádí při teplotě místnosti až při teplotě 120 °C v přítomnosti hydrogenačního katalyzátoru ve vodném prostředí. Jakožto katalyzátorů se používá kovů VIII. skupiny periodického systému, například niklu, kobaltu, ruthenia, palladia nebo platiny, které jsou popřípadě naneseny na inertním nosiči. Množství katalyzátoru je 0,1 až 10,0 % hmotnostních, s výhodou 0,1 až 2 % hmotnostní. Hydrogenace se provádí o sobě známým způsobem při teplotě místnosti až při teplotě 120 °C a s výhodou za zvýšeného tlaku. S výhodou se při tomto způsobu používá ještě přidavně s vodou částečně nebo dokonale mísitelné inertní organické rozpouštědlo, jako je například

methanol, ethanol, n-butanol nebo dioxan nebo s vodou nemísitelné inertní organické rozpouštědlo, jako je toluen, xylen nebo monochlorbenzen. Výtěžky p-aminodifenylaminu jsou také při tomto způsobu 40 až 88 %, počítáno na surový produkt. Jak je zřejmé z britského patentu číslo 13 04 525, má se při použití alkoholů jakožto rozpouštědel toliko v případě propanolu, isopropanolu, n-butanolu a isobutanolu dosahovat dobrých výtěžků (71 popřípadě 83 % teorie, počítáno na surový produkt), zatímco v případě jiných alkoholů, jako ethanolu, n-amylalkoholu a isoamylalkoholu jsou výtěžky podstatně nižší (32,5, 45,8, popřípadě 41,6 % teorie, počítáno na surový produkt).

Z DE zveřejněné přihlášky DOS číslo 27 15 785 je známá redukce p-nitrosodifenylhydroxylaminu katalytickou přenosovou hydrogenací na p-aminodifenylamin. Hydrogenace se provádí v přítomnosti katalyzátoru na bázi ušlechtilého kovu ze skupiny VIII periodického systému. Donorem vodíku je kyselina mravenčí nebo formát, sloučenina fosforu s alespoň jedním bezprostředně na fosfor vázaným atomem vodíku nebo hydrazin, který může obsahovat až dvě methylové skupiny. Katalyzátoru se používá v množství až 25 % hmotnostních, s výhodou v množství až 10 % hmotnostních ušlechtilého kovu, vztaženo na substrát. Redukce se s výhodou provádí ve směsi vody a tetrahydrofuranu. Přes vysoké množství katalyzátoru je výtěžek p-aminodifenylaminu jen 70 až 90 %.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob výroby p-aminodifenylaminu katalytickou hydrogenací p-nitrosodifenylhydroxylaminu v přítomnosti organického rozpouštědla a jednoho nebo několika kovů ze skupiny zahrnující ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium a platinu, nebo jejich sulfidických sloučenin popřípadě na nosiči jakožto katalyzátorů, při teplotě 20 až 200 °C, kterého podstatou je, že se používá jakožto rozpouštědla anilinu nebo aminu benzenového homologu se 7 až 12 atomy uhlíku, jejich monoalkylaminoderivátů nebo dialkylaminoderivátů s 1 až 6 atomy uhlíku v případných N-alkylových skupinách.

p-Nitrosodifenylhydroxylamin je sloučenina snadno dostupná katalytickou dimerizací nitrosobenzenu. Podle novějšího, obzvláště vhodného způsobu, se získá v prakticky kvantitativním výtěžku, jestliže se jakožto katalyzátor použije sulfonové kyseliny s hodnotou pKa rovnou nebo menší než 1, jako je například kyselina methansulfonová, ethansulfonová nebo trifluormethansulfonová nebo perchlorkyselin nebo trifluorocetové kyseliny (DE přihláška vynálezu číslo P 27 03 919). Pro výrobu p-nitrosodifenylhydroxylaminu potřebný nitrosobenzen je rovněž snadno dostupný, získá se katalytickou redukcí nitrobenzen. Reakce probíhá za vysokého stupně konverze a velmi selektivně, jestliže se rovněž podle novějšího způsobu používá jakožto redukčního prostředku alifatického, cykloalifatického, olefinického nebo aromatického uhlovodíku (DE přihláška vynálezu číslo P 27 13 602).

S překvapením se zjistilo, že způsobem podle vynálezu používané aminy jakožto rozpouštědla jsou daleko výhodnější jak se zřetelem na stupeň konverze, tak se zřetelem na selektivitu, než používaná rozpouštědla, jako voda, alkoholy, uhlovodíky a aceton. To je tím překvapivější, že je z literatury známo, že se aromatické nitrososloučeniny slučují velmi snadno s primárními aromatickými aminy za vyloučení vody na azosloučeniny nebo reagují kondenzační reakcí v p-poloze na difenylaminové deriváty. Kromě toho mohou tvořit nitrosohydroxyaromatické sloučeniny, které jsou v chinoidní formě, s arylaminu místo azosloučenin fenyliminy (aniliny). Z literatury je známo, že právě p-nitrosodifenylhydroxylamin vytváří velmi snadno chinoidní přechodnou formu a z toho vyplývají reakce, jako je například methylace. Z tohoto hlediska se odkazuje na tuto literaturu:

- W. Seidenfaden v Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie (Metody organické chemie), 4. vydání, Georg Thieme, 1971 Stuttgart, svazek X/1, str. 1077;
H. Feuer, The Chemistry of Nitro and Nitrosogroups in the Series The Chemistry of Functional Groups of S. Patai (Chemie nitroskupin a nitrososkupin v řadě chemie funkčních skupin), Díl I a II, nakladatelství Interscience Publishers New York, 1969, str. 252 až 287;
P. A. S. Smith, The Chemistry of Open Chain Nitrogen Compounds (Chemie sloučenin dusíku s otevřeným řetězcem), svazek 1 a 2, nakladatelství W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam, 1966, str. 361 až 368.

Jakožto katalyzátorů se může při způsobu podle vynálezu použít všech kovů platinové a palladiové skupiny nebo jejich sulfidických sloučenin, tedy ruthenia, rhodia, palladia, osmia, iridia a platiny nebo jejich sulfidických sloučenin. Výrazem "sulfidické sloučeniny" se míní obchodní katalyzátory, které se získají sulfidací uvedených kovů. Jakkoliv zde nejde o určité jednotné kovové sulfidy, označují se takové katalyzátory v technice z důvodů jednoduchosti jakožto palladiumsulfid, sulfid platiny atd. (viz Robert I. Peterson, Hydrogenation Catalysts - Hydrogenační katalyzátory - Noyes Data Corp., Parkridge, New Jersey, USA, 1977, str. 256 až 261).

Množství katalyzátoru je obecně 0,005 až 1,0 % hmotnostních kovů a zvláště 0,001 až 0,5 a s výhodou 0,005 až 0,02 % hmotnostních kovů, vztaženo na použitý p-nitrosodifenylhydroxylamin. Dávkování kovů na nosič, zvláště na aktivní uhlí, může přitom obnášet 15 až 0,1 % hmotnostních, s výhodou 5 až 1 % hmotnostních.

Jakožto rozpouštědla se při způsobu podle vynálezu používá anilinu nebo aminů benzenových homologů se 7 až 12 atomy uhlíku nebo jejich směsí. Jakožto aminy se rozumějí deriváty anilinu, které mají jednu nebo několik alkylových skupin v benzenovém jádru, přičemž počet atomů uhlíku v těchto případných alkylových skupinách je celkem 1 až 5. Jakožto příklady takových sloučenin se uvádějí homology anilinu o-toluidin, m-toluidin a p-toluidin, o-xylidin, m-xylidin a p-xylidin, 2,4,6-trimethylanilin (mesidin), 2,3,5-trimethylanilin (pseudokumidin), n-propylanilin, o-propylanilin, p-isopropylanilin (kumidin), p-terc.-butylanilin, 2-isopropyl-5-methylanilin (thymylamin), 5-isopropyl-2-methylanilin (carvakrylamin), 2,3,4,5-tetramethylanilin. Vhodnými rozpouštědly jsou dále N-monoalkylderiváty a N-dialkylderiváty anilinu a shora uvedených homologů anilinu, přičemž N-alkylová skupina nebo N-alkylové skupiny mají vždy 1 až 6 atomů uhlíku. V případě těchto rozpouštědel jde o deriváty monomethylové, monoethylové, monopropylové, monobutylové, monopentylové, monohexylové, dimethylové, diethylové a dipropylové nebo sloučeniny se směsnými alkylovými skupinami. Jakožto příklady takových sloučenin se uvádějí dimethylanilin, diethylanilin a dipropylanilin, jakož také odpovídajícím způsobem N-substituované toluidiny a xylidiny.

Některé ze shora uvedených aminů aromatických jsou za podmínek provádění způsobu podle vynálezu pevnými látkami a používá se jich proto jen ve směsi s jinými aminy, které jsou kapalné při teplotě 20 až 60 °C. Výhodnými jsou takové anilinové homology a N-substituované deriváty anilinu a jeho homologů, jejichž teplota tání a/nebo teplota varu je dostatečně pod teplotou tání a teplotou varu p-aminodifenylaminu (66 až 67 °C, popřípadě 354 °C v H₂), takže je možné jednoduché dělení destilací a/nebo krystalizací. Z ekonomických důvodů se používá jakožto rozpouštědla s výhodou anilinu, o-toluidinu a m-toluidinu.

Množství rozpouštědla nemá rozhodující význam. Daří se také dosahovat při hydrogenaci vysokého stupně konverze a selektivit v heterogenní fázi. Množství rozpouštědla má být takové, aby byla suspenze dobře míchatelná. Kromě toho je účelné dosahovat ekonomicky příznivého oddělení katalyzátoru od vytvořeného p-aminodifenylaminu, a proto volit koncentraci p-nitrosodifenylhydroxylaminu tak, aby na konci reakce byl vytvořený p-aminodifenylamin dokonale rozpuštěn. Jakožto příznivý poměr se jeví koncentrace 10 až 25 % hmotnostních p-aminodifenylaminu v rozpouštědle. Větší nadbytek rozpouštědla není samozřejmě škodlivý, je však z důvodu zředění ekonomicky nepříznivý.

Tlak a teplota při reakci nemají rovněž rozhodující význam. Již při tlaku okolí a teplotě místnosti se způsob podle vynálezu může dobře provádět. V důsledku vlivu tlaku a teploty na reakční rychlost se však pracuje s výhodou při zvýšené teplotě a při zvýšeném tlaku. Doporučuje se pracovat při teplotě 20 až 150 °C, s výhodou při teplotě 30 až 125 °C. Překročení této horní hranice je možné, nepřináší však obecně žádné výhody, jelikož reakce probíhá exotermně a pak v důsledku nutnosti odvádět větší množství tepla dochází k obtížím, které jsou spojeny s většími technickými náklady. Kromě toho pak vzrůstá nebezpečí, že se reakce stane neříditelnou. Se zřetelem na tlak vodíku se může pracovat v širokém rozmezí tlaku od 0,1 MPa do 15 MPa, výhodný je obor tlaku 0,5 až 3 MPa a zvláště 0,7 až 1,5 MPa.

Jako u všech reakcí podmíněných přechodem hmoty je také v tomto případě reakční doba závislá na tlaku a při stoupajícím tlaku vodíku se může dosahovat kratších reakčních dob. Obecně jsou však při vyšších tlacích vodíku aparaturní obtíže a jsou zapotřebí vyšší investiční náklady, takže se dosažené výsledky opět anulují.

Není bezpodmínečně zapotřebí používat čistého vodíku, spíše je možno současně používat nosných plynů, jako například dusíku. Stejně dobře je možno používat směsí plynů, které obsahují kromě vodíku také kysličník uhelnatý, jako například vodního plynu nebo generátorového plynu. V tomto případě se na redukci podílí i kysličník uhelnatý, musí se však přidávat tolik vodíku, aby se dosáhlo dokonalé redukce.

Se zřetelem na reakční dobu není možný žádný obecný výrok, jelikož reakční doba je závislá na mnoha faktorech, jako je například druh a množství použitého rozpouštědla a katalyzátoru, tlak vodíku, reakční teplota a rychlost míchání. Obecně je reakční doba asi 15 až 45 minut. Konec reakce se může zjistit o sobě známými způsoby, jako je například ukončení příjmu dalšího vodíku. V předloženém případě se může zjistit dokonalost zreagování p-nitrosodifenylhydroxylaminu chromatografií v tenké vrstvě odebraného vzorku. Způsob podle vynálezu se může provádět kontinuálně nebo přeržitě.

Obecně se postupuje tímto způsobem: V reakční nádobě, jejíž rozměry odpovídají velikosti vsázky, se suspenduje p-nitrosodifenylhydroxylamin a katalyzátor s odpovídajícím množstvím zvoleného rozpouštědla, vzduch se vytlačí evakuováním a promytím dusíkem a za zvoleného tlaku vodíku se dbá dokonalého promíšení například mícháním. Reakční směs se nyní zahřívá do té míry, až dojde k odpovídajícímu spontánnímu zahřívání v důsledku exotermní reakce. Pro udržení reakční teploty se pak zajistí chlazení. Po odeznění vývinu reakčního tepla se nechá po krátkou dobu doreagovat za zvýšené teploty. Obecně se katalyzátor vnáší ve formě zvlhčené vodou, aby se bezpečně vyloučila katalýza reakce vzniku třaskavého plynu katalyzátorem při zavedení vodíku a při plnění aparatury vodíkem. Rovněž se doporučuje používat p-nitrosodifenylhydroxylaminu ve stavu zvlhčeném vodou. Tím vnesené množství vody ruší tak málo jako se vytvářející reakční voda. Přitom není důležité, zdali je při reakci jedna fáze, nebo zdali se v důsledku vzniklé reakční vody vytvoří druhá, vodná fáze.

Po ukončení reakce, zpravidla při kvantitativním zreagování, se reakční směs dále zpracovává o sobě známým způsobem. Obsah reaktoru se nejdříve ochladí, tlak v reakční nádobě se upraví na tlak okolí a katalyzátor se při teplotě 20 až 60 °C odfiltruje. Vzniklá reakční voda se může oddělit o sobě známým způsobem. Může se však také oddělovat spolu s rozpouštědlem při oddělování od produktu reakce popřípadě destilací.

Způsob podle vynálezu umožňuje výhodnou katalytickou hydrogenaci p-nitrosodifenylhydroxylaminu na p-aminodifenylamin, přičemž se pracuje obzvláště s velmi malým množstvím katalyzátorů na bázi ušlechtilých kovů. Nebylo lze očekávat, že se právě volbou způsobem podle vynálezu používaného rozpouštědla dosáhne vyšších výtěžků a selektivit než při použití obvykle používaných rozpouštědel, jako je například toluen, methanol, isopropanol a aceton. Nad to se způsob podle vynálezu vyznačuje poměrně krátkou reakční dobou asi 15 až 45 minut naproti šestihodinové reakční době při o sobě známých způsobech, při kterých se i v nejprůzračnějších případech dosahuje menších výtěžků p-aminodifenylaminu než 90 % teorie.

p-Aminodifenylamin, získatelný způsobem podle vynálezu, je potřebný pro výrobu barviv jakožto meziprodukt a je ho zapotřebí obzvláště pro výrobu asymetrických fenylendiaminových derivátů, kterých se používá v pryžových směsích.

Příklad 1 až 5

Reakce se provádějí ve skleněném autoklávu o obsahu 1 litr, který je vybaven výpustním ventilem ve dnu, potrubím pro zavádění plynu, rozrušovačem proudění, křídlovým míchadlem a manometrem. Reakce se provádí při teplotě 40 až 150 °C, při tlaku vodíku 0,5 až 3 MPa, při reakční době 30 minut a za rychlosti míchání vyjádřené počtem otáček 1 500/min. Autokláv se nejdříve evakuuje, pak se provětrá vodíkem a pak se do něho zavede polovina rozpouštědla. p-Nitrosodifenylhydroxylamin se suspenduje spolu s katalyzátorem ve druhé polovině reakčního prostředí a za tlaku vodíku se dávkuje vstupním ventilem. Pak se do autoklávu natlačí vodík a opatrně se zahřívá. V závislosti na ostatních parametrech reakce nastává reakce při teplotě 20 až 70 °C. Po odeznění vývinu reakčního tepla se ještě dodatečně zahřívá, takže celková reakční doba je 30 minut. Tlak v autoklávu se pak upraví na tlak okolí a katalyzátor se odfiltruje ještě při slabě zvýšené teplotě (30 až 50 °C). Katalyzátor se nyní zvlhčený rozpouštědlem opět zavádí do reakčního prostoru, jestliže se ho má použít pro další reakční cykly. Při jednorázovém použití se ještě ulpělé rozpouštědlo účelně vymyje snadno těkavým rozpouštědlem, jako je methanol nebo methylenchlorid. Z filtrátu se pak frakcionovanou destilací odděleně získá nejdříve reakční voda, pak rozpouštědlo a nakonec p-aminodifenylamin. Při výrobě větších množství p-aminodifenylaminu se doporučuje připojit na destilační kolonu přídavné zařízení. V tomto případě se p-aminodifenylamin získá ve formě bílých šupin se slabě béžovým nádechem.

V následující tabulce jsou shrnuty provozní podmínky a získané výtěžky p-aminodifenylaminu.

Vychází se vždy z 20,0 g (93,2 mmol) p-nitrosodifenylhydroxylaminu.

Používá se těchto katalyzátorů společnosti Degussa:

- A: E10R, palladium na uhlí, palladia 1 % hmotnostní,
- B: E10R, palladium na uhlí, palladia 5 % hmotnostních,
- C: F103RS, sulfid platiny na uhlí, platiny 5 % hmotnostních,
- D: E101RS, sulfid palladia na uhlí, palladia 4,88 % hmotnostních,
- E: F101R, platina na uhlí, platiny 1 % hmotnostní.

V tabulce se používá těchto zkratk:

NDHA p-nitrosodifenylhydroxylamin,
 ADA p-aminodifenylamin,
 CPPD n-cyklohexyl-p-fenylendiamin

Tabulka 1

Pří- klad	Katalyzátor		Rozpouštědlo		Obsah vody vzta- ženo na NDHA % hmot.	Tep- lota °C	Tlak MPa	Stupeň kon- verze %	Výtěžek ADA % teorie	Vedlejší produkt CPPD % teorie	
	druh	obsah kovu vztaženo na NDHA % hmotn.	druh	množství vztaženo na NDHA % hmotn.							
1	A	0,5	anilin	1020	200	-	75	1,5	100	97,5	2,1
2	B	0,1	o-toluidin	724,5	150	-	100	1,0	100	98,2	0,8
3	C	0,5	anilin	1020	200	50	125	1,5	100	99,2	-
4	D	0,2	anilin	1020	200	75	128	1,5	100	97,5	0,2
5	E	0,5	m-toluidin	744,7	150	-	80	1,0	100	96,2	3,1

Příklad 6 až 15

Způsob podle těchto příkladů, popřípadě srovnávacích příkladů se provádí stejně jako je popsáno pro příklad 1 až 5. Ukazují výhody způsobu podle vynálezu, které jsou značné zvláště při použití katalyzátorů s nepatrným obsahem kovu. Jakožto palladiového katalyzátoru používá katalyzátoru na bázi palladia na uhlí E10R společnosti Degussa s 1 % hmotn. palladia a jakožto niklového katalyzátoru Raneyova niklu.

Tabulka 2

Pří- klad	Katalyzátor		Rozpouštědlo		Obsah vody	Tep- lota	Tlak	Stupeň konverze	Výtěžek ADA
	druh	obsah kovu vztaženo na NDHA % hmotn.	druh	množství vztaženo na NDHA ml % hmotn.					
6 ^x	Pd/C	0,01	aceton	150 592	100	75	1,0	80	30,0
7 ^x	Pd/C	0,01	methanol	200 790	-	100	1,0	30	26,5
8 ^x	Pd/C	0,01	methanol	200 790	200	100	1,0	65	55,0
9 ^x	Pd/C	0,01	isopropanol	200 785	20	125	1,5	50	15,0
10 ^x	Pd/C	0,01	toluen	200 871,5	-	100	1,0	20	15,0
11 ^x	Ni	10	aceton	120 474	-	50 až 150	5,0	45	24,5
12 ^x	Ni	10	ethanol	150 592	-	85	5,0	30	20,5
13	Pd/C	0,01	anilin	200 1020	-	100	1,0	100	94,6
14	Pd/C	0,01	anilin	200 1020	100	100	1,0	95	92,5
15	Pd/C	0,01	toluidin	150 724,5	-	100	1,0	95	91,0

^x srovnávací příklady

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy p-aminodifenylaminu katalytickou hydrogenací p-nitrosodifenylhydroxylaminu v přítomnosti organického rozpouštědla a jednoho nebo několika kovů ze skupiny zahrnující ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium a platinu, nebo jejich sulfidických sloučenin, popřípadě na nosiči, jakožto katalyzátorů, při teplotě 20 až 200 °C, vyznačený tím, že se používá jakožto rozpouštědla anilinu nebo aminu benzenového homologu se 7 až 12 atomy uhlíku, jejich monoalkylaminoderivátů nebo dialkylaminoderivátů s až 6 atomy uhlíku v případných N-alkylových skupinách.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se jakožto rozpouštědla používá anilinu, o-toluidinu nebo m-toluidinu.