



УКРАЇНА

(19) UA (11) 35590 (13) C2

(51) 7 C07C209/02, C07C211/52

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ N-МОНОЗАМІЩЕНИХ ПАРА-НІТРО- І НІТРОЗОФЕНІЛАМІНІВ

(21) 94119077

(22) 13.04.1993

(24) 16.04.2001

(31) 887.981

(32) 22.05.1992

(33) US

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Майкл Кейт Штерн (US), Брайан Кай-Мінг Ченг (US)

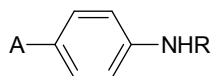
(73) Монсанто Компані (US)

(56) 1. EP, 0110810, кл. C07C 87/60, 1985 г.

2. EP, 0211545, кл. C07C 85/11, 1987 г.

3. EP, 0084527, кл. C07C 85/08, 1983 г.

(57) 1.Способ получения N-монозамещенных пара-нитро- и нитрозофениламинов общей формулы:



где А представляет собой нитро-, нитрозогруппу, R представляет собой C₃-C₆-циклоалкил, C₁-C₇-алкил или пиперидил, **отличающийся** тем, что осуществляют:

- контактирование алифатического амина, циклоалифатического амина или гетероциклического амина и нитробензола в присутствии подходящего растворителя, который представляет собой нейтральный или основной органический растворитель;

- взаимодействие указанного амина и нитробензола в присутствии гидроксида тетраалкиламмония и такого количества протонного материала, которое меньше количества, приводящего к замедлению реакции амина с нитробензолом, при температуре 20-100°C.

2. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что в качестве исходного амина используют C₁-C₇-алкиламин, C₃-C₆-циклоалкиламин или пиперидин.

3. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что указанная подходящая система растворителей включает растворитель, выбранный из группы, состоящей из нитробензола, алифатического амина, диметилсульфоксида, диметилформамида, N-метил-2-пирролидона, пиридина, толуола, гексана, этиленгликольдиметилэфира, диизопропилэтиламина, хлорбензола и их смесей.

4. Способ по п. 3, **отличающийся** тем, что указанный растворитель выбирают из группы, состоящей из нитробензола, N-метил-2-пирролидона, пиридина, диметилсульфоксида, диметилформамида и толуола.

5. Способ по п. 3, **отличающийся** тем, что указанная подходящая система растворителей включает протонный растворитель.

6. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что молярное соотношение указанного протонного материала и гидроксида тетраалкиламмония составляет от 0:1 до 5:1 и молярное соотношение гидроксида тетраалкиламмония и исходного амина составляет от 1:1 до 10:1.

7. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что гидроксид тетраалкиламмония соединяют с исходным амином для образования смеси, которую затем подвергают взаимодействию с нитробензолом.

8. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что исходный амин и нитробензол контактируют для образования смеси, к которой добавляют гидроксид тетраалкиламмония.

9. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что указанным растворителем является нитробензол.

10. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что исходный амин и нитробензол реагируют в аэробных условиях.

11. Способ по п. 2, **отличающийся** тем, что исходный амин и нитробензол реагируют в анаэробных условиях.

12. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что на стадии взаимодействия присутствует осушитель для контроля количества протонного материала, присутствующего во время реакции исходного амина и нитробензола.

13. Способ по п. 12, **отличающийся** тем, что указанный осушитель выбирают из группы, состоящей из безводного сульфата натрия, молекулярных сит, хлорида кальция, дигидрата гидроксида тетраметиламмония, безводного гидроксида калия, безводного гидроксида натрия и активированного глинозема.

14. Способ по п. 1, **отличающийся** тем, что количество протонного материала на стадии взаимодействия контролируется непрерывно дистилляцией указанного протонного материала.

Это изобретение относится к получению промежуточных соединений N-алифатического замещенного п-фенилендиамин. Один аспект изобретения относится к получению N-алифатических замещенных п-фенилендиаминов. Другой аспект - к получению N'-алкилированных, N-алифатических замещенных п-фенилендиаминов, полезных в качестве антиокислителей или антиозонантов.

Известен способ получения диалкил-замещенных п-фенилендиаминов реакцией п-галонитробензола с аммиаком для получения п-нитроанилина с последующим восстановительным алкилированием п-нитроанилина. Этот способ включает механизм нуклеофильного ароматического замещения, в котором аммиак замещает галоген для получения п-нитроанилина. Этот способ неудовлетворителен тем, что галоген, который замещается, является коррозионным агентом для реакторов, попадает в сточные воды и должен обезвреживаться, что стоит немалых затрат. Поэтому негалоидный способ получения N-алифатических замещенных п-фенилендиаминов и их алкилированных продуктов даст значительные преимущества над настоящей технологией и обеспечит более эффективный и экономичный коммерческий способ.

Способ изобретения представляет собой негалоидный путь получения N-алифатических замещенных п-фенилендиаминов и их алкилированных продуктов и поэтому избавлен от дорогостоящего удаления галогена из сточных вод, а также от проблем коррозии, вызванной галогеном.

Цель изобретения - предложить способ получения промежуточных соединений N-алифатического замещенного п-фенилендиамина для использования в получении N-алифатических замещенных п-фенилендиаминов и N'-алкилированных. N-алифатических замещенных п-фенилендиаминов. Другая цель изобретения - предложить эффективный и экономичный способ получения промежуточных соединений N-алифатического замещенного п-фенилендиамина и их продуктов, который коммерчески доступен. Следующая цель изобретения - предложить способ получения N-алифатических замещенных п-фенилендиаминов для использования в качестве промежуточных соединений в получении антиоксидантов. И еще одна цель изобретения заключается в том, чтобы предложить способ получения N-алифатических, N'-алкилированных замещенных п-фенилендиаминов для использования в качестве антиоксидантов или антиозонантов.

В соответствии с изобретением предлагается способ получения промежуточных соединений алифатического замещенного п-фенилендиамина, который включает контактирование алифатического амина или замещенного производного алифатического амина и нитробензола в присутствии подходящей растворительной системы, и реакцию алифатического амина или замещенного производного алифатического амина и нитробензола в присутствии подходящего основания и контролируемого количества протонного материала при подходящей температуре в ограниченной зоне реакции. В одном варианте изобретения количество протонного материала, присутствующего во время реакции алифатического амина или заме-

щенного производного алифатического амина и нитробензола, контролируется присутствием осушителя во время реакции. В другом варианте количество протонного материала, присутствующего во время реакции алифатического амина или замещенного производного алифатического амина и нитробензола, контролируется непрерывным удалением протонного материала дистилляцией.

Далее, в соответствии с изобретением, предлагается способ получения N-алифатических замещенных п-фенилендиаминов, который включает восстановление промежуточных соединений N-алифатического замещенного п-фенилендиамина, в соответствии с изобретением. В одном варианте N-алифатический замещенный п-фенилендиамин восстановительно алкилируется до получения N'-алкилированного, N-алифатического замещенного п-фенилендиамина.

Далее, в соответствии с изобретением, предлагается способ получения N'-алкилированных, N-алифатических замещенных п-фенилендиаминов, который включает восстановительное алкилирование промежуточных соединений N-алифатического замещенного п-фенилендиамина, полученных в соответствии с изобретением.

Изобретение относится к способу получения промежуточных соединений N'-алифатического замещенного п-фенилендиамина, включающему:

(а) контактирование алифатического амина или замещенного производного алифатического амина и нитробензола в присутствии подходящей растворительной системы, и

(в) реакцию алифатического амина или замещенного производного алифатического амина и нитробензола в присутствии подходящего основания и контролируемого количества протонного материала при подходящей температуре в ограниченной зоне реакции.

Для получения N-алифатического замещенного п-фенилендиамина способ изобретения далее включает:

(с) восстановление продукта реакции (в) в условиях, которые обеспечивают получение N-алифатического замещенного п-фенилендиамина.

Для получения N'-алкилированных, N-алифатических замещенных п-фенилендиаминов из N-алифатических замещенных п-фенилендиаминов способ изобретения далее включает:

(d) восстановительное алкилирование N-алифатического замещенного п-фенилендиамина для получения N'-алкилированного N-алифатического замещенного п-фенилендиамина.

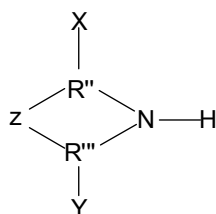
Для получения N'-алкилированных, N'-алифатических замещенных п-фенилендиаминов из промежуточных соединений N-алифатических замещенных п-фенилендиаминов способ изобретения далее включает:

(с') восстановительное алкилирование продукта реакции (в) для получения N'-алкилированного, N-алифатического замещенного п-фенилендиамина.

Используемый здесь термин "промежуточные соединения N-алифатического замещенного п-фенилендиамина" означает N-алифатический замещенный 4-нитроанилин, N-алифатический замещенный 4-нитрозоанилин (также упоминаемый как N-алифатический замещенный п-нитрозоанилин),

их замещенные производные и их соли. Таким образом, ссылка на "одно или несколько промежуточных соединений N-алифатического замещенного п-фенилендиамин" относится к одному или обоим нейтральным соединениям, т.е. таким, которые не имеют форму соли и/или соли одного или обоих таких соединений. Соль получают в реакционной смеси из реакции 4-нитро и/или 4-нитрозопродуктов с основанием. Таким образом, реакционные смеси, полученные в процессе изобретения, могут включать одно из соединений или соли, либо любую их комбинацию, в зависимости от специфических условий реакции и выбранного конкретного алифатического амина.

Алифатическими аминами или замещенными производными алифатического амина, которые можно использовать в изобретении, являются соединения, выбранные из группы, состоящей из соединений, имеющих формулу $X-R-NH-R'-Y$, и соединений с формулой:



в которой R выбирают из группы, состоящей из алкилена, алкенилена, циклоалкилена и циклоалкенилена, R' выбирают из группы, состоящей из прямой связи, алкилена, алкенилена, циклоалкилена и циклоалкенилена, R'' и R''' - независимо выбирают из группы, состоящей из алкилена и алкенилена, Z выбирают из группы, состоящей из прямой связи, -NH-, -NR₁-, -O- и -S-, и X и Y независимо выбирают из группы, состоящей из водорода, галоидов, -NO₂, -NH₂, ариловых групп, алкокси групп, -SO₃R₁-, -SO₃H-, -OH-, -CON-, -COOH, и алкиловых, ариловых, ариалкиловых или алкил-арилловых групп, содержащих по меньшей мере одну -NH₂ группу, галогены выбирают из группы, состоящей из хлора, брома и фтора, и R₁ представляет собой алкильную группу.

Примеры алифатических аминов и замещенных производных алифатических аминов включают, но не ограничены ими, циклогексиламин, 2-бутиламин, изопропиламин, 2-гексиламин, 2-гептиламин, 1,4-диметилпентиламин, 1-метилгептиламин, 1-этил-3-метилпентиламин, 1,3-метилбутиламин, октиламин, пиперидин, пиперазин, гексаметилендиамин, 2-амино-1-бутанол, 6-аминокапроновую кислоту и их смеси.

Молярное соотношение алифатического амина или замещенного производного амина к нитробензолу может меняться от большого избытка нитробензола до большого избытка алифатического амина или замещенного производного алифатического амина. Если нитробензол используется в качестве подходящего растворителя для реакции, он предпочтительно присутствует в большом избытке по отношению к алифатическому амину или замещенному производному алифатического амина. Если алифатический амин или замещенное производное алифатического амина

используется в качестве подходящего растворителя для реакции, алифатический амин или замещенное производное алифатического амина предпочтительно присутствует в большом избытке по отношению к нитробензолу. Если нитробензол, алифатический амин или замещенное производное алифатического амина не используются в качестве растворителя для реакции, молярное соотношение алифатического амина или замещенного производного алифатического амина к нитробензолу может меняться в широком диапазоне, но лучше, если оно составляет около 1:1.

Подходящие растворительные системы включают, но не ограничиваются такими растворителями, как, например, нитробензол, алифатические амины или замещенные производные алифатического амина, диметилсульфоксида, диметилформамида, N-метил-2-пирролидона, пиридина, N-метиланилина, хлорбензола и их смесей. Как описывается более подробно ниже, можно использовать смеси растворителей, в которых комбинируются один или несколько из подходящих растворителей и другой растворитель, такой, как контролируемое количество протонного растворителя. Примеры протонных растворителей включают, но не ограничены, метанолом, водой и их смесями.

Подходящие основания включают, но не ограничиваются такими, как органические и неорганические основания, такие, как щелочные металлы, например, натрий, гидриды щелочных металлов, гидроксиды и алкоксиды, такие, как гидрид натрия, гидроксид натрия, гидроксид лития, гидроксид цезия, гидроксид калия, т-бутоксид калия и другие, включая их смеси. Другие приемлемые материалы основания включают, но не ограничиваются такими, как катализаторы переноса фаз вместе с подходящим источником основания, таким, как тетразамещенные гидроксиды аммония или галиды, в которых каждый заместитель выбирается из алкиловых, ариловых или ариалкиловых групп, в которых алкиловые, ариловые и ариалкиловые группы предпочтительно имеют 1-18 атомов углерода, включая тетраалкил аммоний гидроксиды, например, тетраметил аммоний гидроксид, тетраалкиламмоний галиды, например, тетрабутил аммоний хлорид, арил, триалкил аммоний гидроксиды, например, фенилтриметиламмоний гидроксид, ариалкил, триалкил аммоний гидроксиды, например, бензилтриметил аммоний гидроксид, алкил замещенные диаммоний гидроксиды, например, бис-дибутилэтилгексаметилен диаммоний гидроксид, и другие комбинации катализаторов переноса фаз и подходящих оснований, таких, как подходящих оснований вкупе с солями арил аммония, краун эфирами и пр. и основаниями амина, такими, как литий, бис (триметилсилил)амид и другие и их смеси. Предпочтительными материалами для использования в качестве оснований являются гидроксиды тетраалкиламмония, такие, как гидроксид тетраметиламмония или гидроксид тетрабутиламмония.

Предпочтительно основание добавлять к алифатическому амину или замещенному производному алифатического амина. чтобы получить смесь, которая затем соединяется с нитробензолом. В другом случае основание можно добавлять после соединения алифатического амина или за-

мещенного производного алифатического амина и нитробензола. Добавление материалов может быть выше или ниже поверхностного добавления.

Количество основания, используемого в соответствии с изобретением можно удобно выразить в молярном соотношении подходящего основания к алифатическому амину или замещенному производному алифатического амина. В большом диапазоне молярное соотношение основания к алифатическому амину или замещенному производному алифатического амина будет составлять от 1:1 до около 10:1, предпочтительно - от 1:1 до 4:1, и более предпочтительно – от 1:1 до 2:1.

Реакция проводится при подходящей температуре, которая имеет достаточно широкий диапазон. Например, температура может быть от 10°C до 150°, от 20 до 100°C, предпочтительно - от 30 до 90°C. Наиболее предпочтительная температура для проведения реакции данного изобретения приблизительно от 60°C до около 80°C.

Контроль количества протонного материала, присутствующего в реакции, очень важен. Количество используемого протонного материала может быть выражено в молярном соотношении, выраженном от количества основания, присутствующего в начале реакции алифатического амина или замещенного производного алифатического амина и нитробензола. Такое молярное соотношение протонного материала к основанию будет составлять от 0:1 до 5:1, предпочтительно - от 0:1 до 3:1, и более предпочтительно - от 0:1 до 1:1. Таким образом, настоящую реакцию можно проводить в безводных условиях. Используемый здесь термин "контролируемое количество" протонного материала означает количество, после превышения которого реакция алифатического амина или замещенного производного алифатического амина с нитробензолом замедляется. Верхняя граница количества протонного материала, присутствующего в реакции, меняется в зависимости от растворителя. Кроме того, количество протонного материала будет различным в зависимости от типа основания, его количества и катиона в различных растворительных системах. Однако специалисту данной области, используя основные принципы изобретения, будет нетрудно определить конкретную верхнюю границу количества протонного материала для специфического растворителя, типа и количества основания, катиона основания и пр. Минимальное количество протонного материала, необходимое для поддержания селективности желаемых продуктов, будет также зависеть от растворителя, типа и количества основания, катиона основания и других факторов, которые могут быть определены специалистом для использования.

Поскольку количество протонного материала, присутствующего в реакции, важно, его можно снизить по возможности больше и затем вновь добавить к реакции нужное количество. Протонные материалы, которые можно вновь добавить к реакции, хорошо известны специалистам и включают, но ограничены, такими, как вода, метанол, и другими, а также их смесями. Методы измерения количества протонного материала и снижения его настолько, насколько возможно, хорошо известны. Например, количество воды, присутствующей в некоторых реагентах, можно определить исполь-

зованием аппарата Карла-Фишера, и количество воды можно снизить дистилляцией и/или высушиванием при пониженном давлении, высушиванием в присутствии P_2O_5 и других агентов, азеотропной дистилляцией с использованием материала анилина, и другими способами, включая их комбинации.

В одном варианте для контроля количества протонного материала во время реакции алифатического амина или замещенного производного алифатического амина и нитробензола добавляется осушитель, который присутствует в реакции. Например, если протонным материалом является вода, осушитель удаляет воду, присутствующую во время реакции алифатического амина или замещенного производного алифатического амина и нитробензола, обеспечивает более высокую конверсию нитробензола с получением промежуточных соединений N-алифатического замещенного п-фенилендиамина. Здесь в качестве осушителя используется соединение, присутствующее во время реакции алифатического амина или замещенного производного алифатического амина и нитробензола в дополнение к используемому основанию. Примеры подходящих осушителей включают, но не ограничиваются, до безводного сульфата натрия, молекулярные сита, такие, как типы 4A, 5A и 13X от Union Carbide Corporation, хлорида кальция, дигидрата гидроксида тетраметиламмония, безводных оснований, таких, как КОН и NaOH, и активированного глинозема.

В другом варианте контроля количества протонного материала во время реакции алифатического амина или замещенного производного алифатического амина и нитробензола протонный материал непрерывно удаляется из реакционной смеси дистилляцией. Если присутствующий протонный материал образует азеотроп с одним из соединений в реакционной смеси, протонный материал можно удалить непрерывной азеотропной дистилляцией протонного материала с использованием азеотропа. Непрерывное удаление протонного материала позволяет использовать более низкие количества основания в реакции алифатического амина или замещенного производного алифатического амина и нитробензола с достижением более высокой конверсии нитробензола и более высоких выходов промежуточных соединений N-алифатического замещенного п-фенилендиамина.

Реакцию можно проводить в аэробных условиях для всех алифатических аминов или замещенных производных алифатического амина. В аэробных условиях реакция проводится фактически так, как описано выше, в реакционной зоне, которая открыта для кислорода в составе воздуха. В аэробных условиях давление, при котором проводится реакция, может меняться, и оптимальное давление, так же как оптимальное сочетание давления и температуры, легко определяются специалистом. Например, реакцию можно проводить при комнатной температуре и давлении от около $0,69 \cdot 10^5$ Па ($0,70$ кг/см²) до около $17,24 \cdot 10^5$ Па ($17,58$ кг/см²), таким, как, например $0,96 \cdot 10^5$ Па ($0,98$ кг/см²) до около $10,35 \cdot 10^5$ Па ($10,55$ кг/см²). Реакцию можно проводить в анаэробных условиях для алифатических аминов или замещенных производных алифатических аминов, имеющих фор-

мулу X-R-NH₂, в которой X и R определены выше. В анаэробных условиях реакция может проводиться при атмосферном давлении или пониженном или повышенном давлении в присутствии инертного газа, такого, как, например, азот или аргон. Оптимальные условия для определенной подборки параметров реакции таких, как температура, основание, растворитель и другие, легко определяются специалистом, использующим принципы настоящего изобретения.

Промежуточные соединения N-алифатического замещенного п-фенилендиамина и/или их солей можно восстановить до N-алифатических замещенных п-фенилендиаминов. Нейтральные соединения можно получить из солей с использованием воды и/или кислоты. В другом случае соли можно восстановить. Такое восстановление можно провести любым из многих известных восстановительных процессов, таких, как использование источника гидрида, например, борогидрида натрия вместе с катализаторами палладия- или платины-на-углероде. Предпочтительно это восстановление проводится каталитическим восстановлением, в котором гидрогенизация осуществляется при водородном давлении в присутствии платины- или палладия-на-углероде, никеля и других катализаторов. Этот процесс гидрогенирования подробно описан в "Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis", P.N.Rylander, Academic Press, N. Y., стр. 299 (1979), которая включена сюда в качестве ссылки.

Гидрогенирование можно проводить в ряде растворителей, включающих, но не ограниченных, такие, как толуол, ксилол, анилин, этанол, диметилсульфоксид, вода и их смеси. Предпочтительно гидрогенирование проводится с использованием платины-на-углероде или палладия-на-углероде в подходящем растворителе, таком, как, например, этанол, анилин или диметилсульфоксид, или их смеси, или смеси, которые включают воду в качестве растворителя, и давлении водорода от $6,89 \cdot 10^5$ Pa (7,03 кг/см²) до около $23,44 \cdot 10^5$ Pa (23,90 кг/см²) H₂ и температуре около 80°C.

Восстановительное алкилирование N-алифатических замещенных производных п-фенилендиамина для получения антиоксидантов или антиозонантов можно проводить любым из нескольких хорошо известных способов. См., например, патент США 4900868. Предпочтительнее, если N-алифатические замещенные п-фенилендиамины и подходящий кетон или альдегид реагируют в присутствии водорода и платины-на-углероде в качестве катализатора. Подходящие кетоны включают, но не ограничены, такие как, метилизобутилкетон (МИБК), ацетон, метилизоамид кетон и 2-октанон. Надо отметить, что восстановление N-алифатических замещенных п-фенилендиамина и алкилирование восстановленного материала можно проводить в том же реакторе с использованием кетона в качестве растворителя. См., например, патенты США 3414616, 4463191 и Bannerjee и др., J.Chem. Soc. Chem. Comm., 18, стр. 1275-1276 (1988).

Эквивалентами реагентов, указанных выше, являются реагенты, соответствующие им по общим свойствам, в которых один или несколько из различных групп, например, -NO₂ являются про-

стыми вариациями. Кроме того, если заместитель указан как водород, точный химический характер заместителя, который не является водородом, в этой позиции не критичен, если он не влияет отрицательно на общую активность и/или прохождения синтеза.

Химические реакции, описанные выше, раскрываются обычно в рамках их широкого применения к способу этого изобретения. Однако условия реакции не всегда могут быть применимы, так как это описано по отношению к каждому реагенту, в раскрытом объеме. Например, некоторые подходящие основания могут быть не такими растворимыми в одном растворителе, как в другом. Такие реагенты нетрудно определить специалисту. Во всех таких случаях реакции можно успешно проводить либо традиционной модификацией, т.е. соответствующей подгонкой температуры, давления и пр., изменением альтернативных реагентов, например, другие растворители или другие основания, изменением условий реакции и пр., либо к способу изобретения применять другие реакции, раскрытые здесь, либо уже известные. Во всех методах получения все исходные материалы известны либо их легко получить из известных исходных материалов.

Примеры.

Материалы и методы: Амины и нитробензол приобретены от Aldrich Chemical и использовались без дальнейшей очистки. Растворители приобретались от Aldrich Chemical и были безводными. Гидроксид тетраметиламмония был приобретен в виде пентагидрата. Анализ на ВЭЖХ: Для анализа реакционных смесей использовалась ВЭЖХ обратной фазы. С применением насосной системы бинарного градиента использовалась 5 мл колонна Ultrasphere - ODS Бекман/Алтекс (4,6×150 мл). Абсорбция в УФ контролировалась на 254 нм.

Для контроля всех реакций использовалась колонна ВЭЖХ серии 600 Waters, снабженная Vydac 201HS54 (4,6×250 мм) и УФ обнаружение на 254 нм. Во всех анализах использовался метод наружного стандарта. Аутентичные образцы продуктов, используемых в качестве стандартов, были получены методами, известными в литературе. Все выходы даются от нитробензола.

Градиент элюирования Время (мин)	% растворителя А (вода)	% растворителя В (40% метанола в АСН)
0	75	25
35	20	80
40	0	100
45	0	100
46	75	25
55	75	25

Пример 1

Этот пример иллюстрирует реакцию циклоалкил первичного амина с нитробензолом.

Раствор из 0,99 г циклогексиламина, 1,81 г дигидрата гидроксида тетраметиламмония и 2 мл ДМСО нагревали до 70°C в азоте, затем шприцом по каплям добавляли 0,5 мл нитробензола. Раствор перемешивали 4 часа. На ВЭЖХ собирали

аликвоту. Выход N-4-нитрософенил/циклогексиламина составил 18% и N-4-/нитрософенил/циклогексиламина - 8%.

Пример 2.

Этот пример иллюстрирует реакцию разветвленного алкил первичного амина с нитробензолом.

А) Раствор из 0,55 г 2-гептиламина, 1,8 г дигидрата гидроксида тетраметиламмония и 2 мл ДМСО нагревали до 70°C в азоте, затем через шприц по каплям добавляли 0,5 мл нитробензола. Раствор перемешивали 4 часа. На ВЭЖХ отобрали аликвоту. Выход N-4-нитрофенил/-2-гептиламина был 4% и N-4-/нитрософенил/-2-гептиламина - 4%.

В) Раствор из 5 г 2-бутиламина, 1,81 г дигидрата гидроксида тетраметиламмония и 2 мл ДМСО нагревали до 70°C в азоте и через шприц

по каплям добавляли 0,5 мл нитробензола. Раствор перемешивали 4 часа. На ВЭЖХ отобрали аликвоту. Выход N-4-/нитрософенил/-2-бутиламина составил 4% и N-4-/нитрофенил/-2-бутиламина - 4%.

Пример 3.

Этот пример иллюстрирует реакцию вторичного амина с нитробензолом.

Пиперидин (3 мл), 0,9 г дигидрата гидроксида тетраметиламмония и 3 мл толуола перемешивали при 80°C 15 минут, затем толуол и воду удаляли при $0,99975 \cdot 10^5$ Па (750 мм рт. ст.) и 80°C. Через шприц медленно добавляли нитробензол (0,5 мл) и раствор перемешивали в атмосфере воздуха 4 часа при 80°C. На ВЭЖХ отобрали аликвоту. Выход N-4-(нитрофенил)-пиперидина составил 18%.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2001 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
