



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl. 3: C 07 C 85/11
C 07 C 87/60

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

620 419

⑳ Gesuchsnummer: 13822/76

㉒ Anmeldungsdatum: 02.11.1976

㉓ Priorität(en): 06.11.1975 DE 2549900

㉔ Patent erteilt: 28.11.1980

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 28.11.1980

⑦③ Inhaber:
Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (DE)

⑦② Erfinder:
Helmuth Kritzler, Odenthal (DE)
Walter Böhm, Leverkusen (DE)
Wolfgang Kiel, Schildgen (DE)
Udo Birkenstock, Ratingen (DE)

⑦④ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤④ **Ein Verfahren zur Herstellung von chlorierten aromatischen Aminen durch selektive Hydrierung von Chlornitroaromaten.**

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Herstellung chlorierter aromatischer Amine durch Hydrierung der entsprechenden chlorierten Nitroaromaten in Gegenwart eines Edelmetall-Katalysators auf einem Kohlenstoff-Träger unter Zusatz von Schwefelverbindungen beschrieben, wobei man als Schwefelverbindung Thioäther verwendet und gegebenenfalls in schwach basischem Medium arbeitet.

Das Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

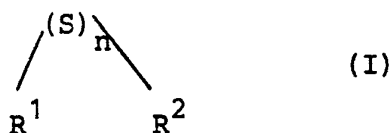
Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass durch einfache Zugabe eines Inhibitors zum Reaktionsgemisch aromatische Chlornitro-Verbindungen mit hoher Selektivität zu den entsprechenden aromatischen Chloramino-Verbindungen hydriert werden können. Die verwendeten Inhibitoren sind toxikologisch unbedenklich und werden nur in äusserst kleinen Mengen eingesetzt.

Vorteilhafterweise zeichnet sich das Verfahren durch eine gute Reproduzierbarkeit aus und ermöglicht eine vielfache Wiederverwendung der zum Einsatz kommenden Katalysatoren.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung chlorierter aromatischer Amine durch Hydrierung der entsprechenden chlorierten Nitroaromaten in Gegenwart eines Edelmetall-Katalysators auf einem Kohlenstoff-Träger unter Zusatz von Schwefelverbindungen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Schwefelverbindungen Thioäther verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Thioäther der Formel



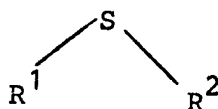
worin

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Aryl-Reste stehen, wobei die Reste R¹ und R² zu einem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring verbunden sein können, und

n für 1 oder 2 steht, einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man gegebenenfalls in schwach basischem Medium arbeitet.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man Thioäther der Formel



worin R¹ und R² die oben genannte Bedeutung haben, einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Thioäther Bis (2-hydroxyäthyl)-sulfid oder Thioxan einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man im pH-Bereich von 7 bis 9 arbeitet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von chlorierten aromatischen Aminen durch selektive Hydrierung von Chlornitroaromaten.

Die Hydrierung chlorierter aromatischer Nitroverbindungen ist, abhängig von dem verwendeten Hydrierungskatalysator, bekanntlich mit einer mehr oder weniger starken Endchlorierung verbunden (H. prakt. Chem. 317, Heft 2, Seite 247 (1975)). Eine Minderung der Ausbeute an gewünschten halogenierten Aminen und erhebliche Korrosionserscheinungen an den Apparaturen durch den gebildeten Chlorwasserstoff sind die Folgen. Es ist somit ein Anliegen, die Chlorabspaltung auf ein Minimum zu beschränken.

Es sind bereits verschiedene Verfahren bekannt, mit deren Hilfe versucht wird, die Chlorabspaltung möglichst niedrig zu halten. Nach diesen Verfahren werden entweder der Hydrierungskatalysator speziell modifiziert oder zu dem üblichen Katalysator während der Reaktion ein Dehalogenierungsinhibitor zugesetzt.

Zur ersteren Verfahrensweise gehört beispielsweise die Verwendung von Edelmetallsulfiden (FR-PS 1 417 236; Am. Soc. 87, 2767 (1965), von sulfidierten (DAS 1 959 578) bzw. sulfitierten Platin-Kontakten (D-PS 2 105 780) oder der Einsatz von Edelmetall-Katalysatoren, die vor ihrem Einsatz mit Sulfoxiden und dann mit Hydrazin behandelt werden (DAS 2 150 220).

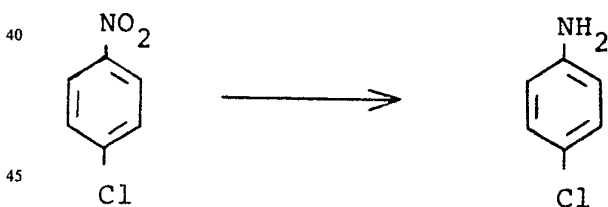
An Verfahren, die eine getrennte Zugabe von Inhibitor und Katalysator zum Reaktionsgemisch beinhalten, ist beispielsweise die Verwendung von Platin-Katalysatoren bekannt, die unter gleichzeitigem Zusatz von Magnesiumhydroxyd (GB-PS 859 521), von Morpholin oder Piperazin (US-PS 3 546 297); oder von Triphenylphosphit (US-PS 3 474 144) zum Einsatz kommen.

Die Herstellung der modifizierten Katalysatoren ist mit grossem Aufwand verbunden; dies gilt besonders für die mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoffbildnern (DAS 1 959 578) und Sulfon/Hydrazin (DAS 2 150 220) modifizierten Katalysatoren, da die Giftigkeit dieser Zusätze besondere Vorkehrungen bei der Herstellung erfordert.

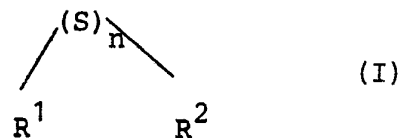
Durch den Zusatz der bekannten Inhibitoren kann die Chlorabspaltung nur teilweise verhindert werden. Um die Chlorabspaltung bei dieser Arbeitsweise möglichst niedrig zu halten, sind grosse Reaktionszeiten notwendig. Dies bedingt nachteilig eine aufwendige Reaktionsführung und niedrige Raum/Zeit-Ausbeuten.

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung chlorierter aromatischer Amine durch Hydrierung der entsprechenden chlorierten Nitroaromaten in Gegenwart eines Edelmetall-Katalysators auf einem Kohlenstoff-Träger unter Zusatz von Schwefelverbindungen gefunden, bei dem man als Schwefelverbindungen Thioäther verwendet und gegebenenfalls in schwach basischem Medium arbeitet.

Die Hydrierung nach dem erfindungsgemässen Verfahren sei am Beispiel der Hydrierung vom p-Chlor-nitrobenzol zu p-Chlor-anilin erläutert.



Thioäther nach dem erfindungsgemässen Verfahren sind beispielsweise Verbindungen der Formel

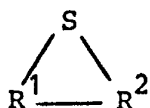


worin

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylreste stehen, wobei die Reste R¹ und R² zu einem carbocyclischem oder heterocyclischem Ring verbunden sein können, und

n für 1 oder 2 steht.

Besonders bevorzugt für das erfindungsgemässe Verfahren sind Thioäther der Formel



worin

R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben.

Als gegebenenfalls substituierte Alkylreste (R¹ und R²) seien geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 12, bevorzugt bis zu 6, Kohlenstoffatomen genannt. Beispielsweise die folgenden Reste angeführt:

Methyl, Äthyl, Propyl, Iso-propyl, Butyl, Iso-butyl, Pentyl, Iso-pentyl, Hexyl, Iso-hexyl, Heptyl, Iso-heptyl, Octyl, Iso-octyl, Nonyl, Iso-nonyl, Decyl, Iso-decyl, Undecyl, Iso-undecyl, Dodecyl, Iso-dodecyl. Ferner können auch grössere, gegebenenfalls substituierte Alkylreste (R¹ und R²) wie Octadecyl und Iso-octadecyl Verwendung finden.

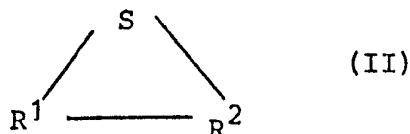
Es ist auch möglich, dass die gegebenenfalls substituierten Alkylreste (R¹ und R²) einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 8, bevorzugt 5 und 6, Kohlenstoffatomen darstellen. Beispielsweise seien die folgenden Reste angeführt:

Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl.

Als gegebenenfalls substituierte Arylreste (R¹ und R²) seien carbocyclische aromatische Reste mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise der Phenyl-, Naphthyl- und der Biphenylrest, bevorzugt der Phenylrest, genannt.

Es ist auch möglich, dass die Alkylreste und Arylreste (R¹ und R²) zu einem carbocyclischen oder heterocyclischen Ring verbunden sind.

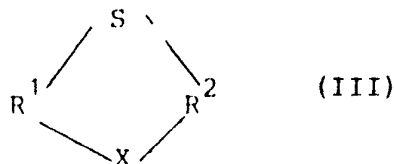
Als Beispiele, in denen R¹ und R² zu einem carbocyclischen Ring verbunden sind, seien Verbindungen der Formel



worin

R¹ und R² die obgenannte Bedeutung haben, genannt.

Als Beispiele, in denen R¹ und R² zu einem heterocyclischen Ring verbunden sind, seien Verbindungen der Formel



worin

R¹ und R² die obgenannte Bedeutung haben und X für ein Sauerstoff-, Schwefel oder Stickstoffatom steht, genannt.

Substituenten der Reste R¹ und R² können alle Reste sein, die unter den Reaktionsbedingungen nicht verändert werden. Beispielsweise seien die folgenden Substituenten genannt:

C₁-C₆-Alkylreste, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Iso-butyl, Pentyl, Hexyl und Iso-hexyl, bevorzugt Methyl und Äthyl,

Arylreste, wie Phenyl, Naphthyl und Diphenyl, bevorzugt Phenyl, die Hydroxygruppe, die Nitrilgruppe, die Carboxy-

gruppe, geradkettige oder verzweigte Carboalkoxyreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, wie Carbmethoxy, Carbäthoxy, Carbpropoxy, Iso-carbpropoxy, Carbbutoxy, Iso-carbbutoxy, Carbpentoxy, Iso-carbpentoxy, Carbhexoxy, Iso-carbhexoxy, bevorzugt Carbmethoxy und Carbäthoxy,

geradkettige oder verzweigte Alkoxyreste mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen und Cycloalkoxyreste mit 5 und 6 Kohlenstoffatomen wie Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Iso-propoxy, Butoxy, Iso-butoxy, Pentoxy, Iso-pentoxy, Hexoxy, Iso-hexoxy, Cyclopentoxy und Cyclohexoxy, bevorzugt Methoxy und Äthoxy, und

Aryloxyreste, wie Phenoxy, Naphthoxy und Phenyl-phenoxy, bevorzugt Phenoxy.

Die Herstellung der Thioäther ist an sich bekannt (Ber. dtsh. chem. Ges. 19. 3259 (1886), J. Chem. Soc. 119, 1255 (1921)). Beispielsweise seien die folgenden Thioäther benannt:

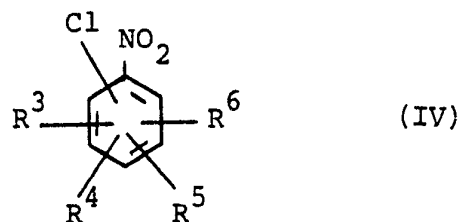
Bis (2-hydroxyäthyl)-sulfid, Bis (2-hydroxyäthyl)-disulfid, Bis (2-hydroxypropyl)-sulfid, Bis (2-hydroxypropyl)-disulfid, Thiodipropionsäure, Natriumthiodipropionat, Kaliumthiodipropionat, Thioanisol, Thiodipropionsäuredimethylester, Diphenylsulfid, Dithian, Thioxan, Thiophen und Benzthiazol.

Für das erfindungsgemässe Verfahren werden bevorzugt Thioäther verwendet, die in Wasser ganz oder teilweise löslich sind. Besonders bevorzugt werden Bis(2-hydroxy-äthyl)sulfid und Thioxan eingesetzt.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann vorteilhaft in schwach basischem Medium durchgeführt werden. Bevorzugt kann in einem pH-Bereich von 7 bis 9 gearbeitet werden. Das basische Medium kann beispielsweise durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogenphosphat, Calciumhydroxyd oder aliphatischen Aminen, wie Triäthylamin oder Tetraäthylenpentamin, vorzugsweise Natriumhydrogencarbonat, erreicht werden.

Die Menge an zugesetzter Base beträgt 0,01 bis 0,2 Gew. %, bevorzugt 0,05 bis 0,1 Gew. %, bezogen auf die eingesetzte Nitroverbindung.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren ist es möglich, chlorierte aromatische Nitroverbindungen zu den entsprechenden Aminen zu hydrieren. Beispielsweise seien chlorierte, aromatische Nitroverbindungen der Formel



worin

R³, R⁴, R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Halogen, Nitro, Hydroxy, Nitril, Carboxy, oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkoxy-, Aralkoxy- oder Arylsulfonrest stehen, genannt. Halogene können Fluor, Chlor, Brom und Jod, bevorzugt Chlor, sein.

Der Bedeutungsumfang der gegebenenfalls substituierten Reste R³, R⁴, R⁵ und R⁶ entspricht dem Bedeutungsumfang der Reste R¹ und R².

Beispielsweise seien die folgenden halogenierten aromatischen Nitroverbindungen genannt:

o-Chlor-nitrobenzol, m-Chlor-nitrobenzol, p-Chlor-nitrobenzol, 2,3-Dichlor-nitrobenzol, 2,4-Dichlor-nitrobenzol, 2,5-Dichlor-nitrobenzol, 3,4-Dichlor-nitrobenzol, 2,3,5-Tri-

chlor-nitrobenzol, 2,4,5-Trichlor-nitrobenzol, 3-Chlor-4-nitrophenol, 2,3-Dichlor-4-nitrophenol, 3-Chlor-5-nitrophenol, 3-Chlor-4-methoxy-nitrobenzol, 4-Chlor-2-methoxy-nitrobenzol, 2-Chlor-6-nitrodihydroxychinondimethyläther, Nitro-4-chlordiphenyl-äther, 2-Nitro-4,6-dichlor-diphenyläther, 4,4'-Dichlor-2-nitro-diphenyläther, 4-Chlor-3-nitrodiphenyl, 3-Chlor-3'-nitro-diphenyl, 4-Chlor-2-methyl-nitrobenzol, 3-Chlor-5-tert.-butylnitrobenzol, 4-Chlor-2-nitro-diphenylsulfon, 2-Chlor-4-nitrobenzoesäure, 4-Chlor-3-nitrobenzoesäure, 2,6-Dichlor-3-nitrobenzoesäure, 4-Chlor-2-nitrophenyllessigsäure und 3,4-Dichlor-6-nitranilin.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Gegenwart eines aus Edelmetallen auf Kohle bestehenden Katalysators durchgeführt werden.

Als Edelmetalle seien die Elemente der achten Gruppe des Periodensystems (Mendelejew), wie Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, bevorzugt Palladium und Platin, besonders bevorzugt Platin, genannt.

Die Herstellung eines aus Edelmetall auf Kohle bestehenden Katalysators, der für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt wird, kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Beispielsweise wird die Kohle in der wässrigen Lösung einer Edelmetallverbindung aufgeschlämmt und dann das Edelmetall durch Zugabe eines Reduktionsmittels, wie Wasserstoff oder Hydrazin, auf die Kohle gefällt.

An die Beschaffenheit der Kohle werden in der Regel keine besonderen Anforderungen gestellt. Bevorzugt werden Kohlen mit einer wirksamen Oberfläche (BET) von mindestens 800 m²/g.

Bevorzugt werden Edelmetall auf Kohle-Katalysatoren verwandt, die 0,5–1 Gew.% Edelmetall enthalten. Die Menge des Katalysators, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt wird, ist im allgemeinen nicht kritisch und kann in weiten Grenzen variiert werden. Im allgemeinen werden 0,02–3 Gew.%, bevorzugt 0,1–1 Gew.%, Edelmetall-Katalysator, bezogen auf die eingesetzte Nitroverbindung, verwandt.

Das Verhältnis der Menge an Schwefelverbindungen zur Menge an Katalysator (Edelmetall und Kohle) beträgt im allgemeinen 0,001–0,125 : 1, bevorzugt 0,0025–0,025 : 1, ganz besonders bevorzugt 0,005–0,0125 : 1.

Die Inhibitoren können sowohl in reiner Form als auch als Mischung verschiedener Inhibitoren eingesetzt werden.

Vorteilhafterweise werden die Inhibitoren in Form von Lösungen in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt. Beispielsweise können sie in etwa 0,1gewichtprozentiger wässriger oder 0,1gewichtprozentiger toluoliger Lösung zum Reaktionsgemisch gegeben werden.

Es ist auch möglich, den Inhibitor vor der Reaktion mit dem Katalysator zu mischen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wird der Inhibitor im allgemeinen nur beim ersten Einsatz des Edelmetallkatalysators eingesetzt. Der Edelmetall-Katalysator behält üblicherweise auch nach vielfach wiederholten Anwendungen oder bei kontinuierlicher Arbeitsweise über lange Zeit seine Aktivität und Selektivität, ohne dass laufend ein neuer Inhibitor zugegeben wird. Wenn sich ein allmähliches Nachlassen der Selektivität zeigt, kann die alte Selektivität durch erneute Zugabe des Inhibitors wieder hergestellt werden. Bei der erneuten Zugabe des Inhibitors kommen in der Regel etwa 1 bis 10 Gew.% der anfangs eingesetzten Menge an Schwefelverbindung zur Anwendung.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird normalerweise in Lösung durchgeführt. Als Lösungsmittel kommen in der Regel alle unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmittel in Betracht. Beispielsweise seien Wasser, Methanol, Isopropanol, Toluol, Benzol, Xylol, vorzugsweise Methanol und Toluol, genannt. Als Lösungsmittel können auch die als Endprodukt

erwarteten chlorierten aromatischen Amine verwandt werden, soweit sie bei der Reaktionstemperatur flüssig sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Das Ausgangsmaterial, das Lösungsmittel, der Katalysator, die Schwefelverbindung und gegebenenfalls die Base werden in einem Autoklav vorgelegt. Nach Verschliessen des Autoklavs wird die Luft mit Stickstoff und anschliessend der Stickstoff mit Wasserstoff verdrängt.

Der Autoklavinhalt wird bis zur Reaktionstemperatur erhitzt und dann der Wasserstoff eingeleitet.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einer Temperatur von 30–200°C, bevorzugt von 60–120°C, besonders bevorzugt von 80–110°C, durchgeführt.

Der Wasserstoff wird normalerweise gasförmig in das Reaktionsgemisch eingeleitet. Im allgemeinen arbeitet man mit Wasserstoffdrücken von 5–150 atü, bevorzugt von 10–30 atü.

Nach beendeter Reaktion wird üblicherweise der Katalysator durch Absaugen abgetrennt. Aus dem Filtrat können dann die chlorierten aromatischen Aminen, z. B. durch Destillation, erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass durch einfache Zugabe eines Inhibitors zum Reaktionsgemisch aromatische Chlornitro-Verbindungen mit hoher Selektivität zu den entsprechenden aromatischen Chloramino-Verbindungen hydriert werden können. Die verwendeten Inhibitoren sind üblicherweise toxikologisch unbedenklich und werden nur in äusserst kleinen Mengen eingesetzt.

Vorteilhafterweise zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren im allgemeinen durch eine gute Reproduzierbarkeit aus und ermöglicht eine vielfache Wiederverwendung der zum Einsatz kommenden Katalysatoren.

Aromatische Chlornitroverbindungen sind Zwischenprodukte für Farbstoffe (US 2 439 798, US 2 373 700, US 2 470 094, US 3 125 402, DAS 1 069 114, DOS 2 232 524, FR 648 068) und Pflanzenschutzmittel (DAS 1 108 977, DAS 1 188 861, DAS 1 905 598).

Beispiele

Allgemeine Arbeitsweise

In einem Autoklaven wird die aromatische Nitrochlorverbindung, das Lösungsmittel, der Katalysator und die gegebenenfalls in Wasser bzw. in einem organischen Lösungsmittel gelöste Schwefelverbindung vorgelegt.

(Um ein basisches Medium während der gesamten Reaktion zu gewährleisten, kann gegebenenfalls eine Base zugefügt werden).

Der Autoklav wird zuerst mit Stickstoff und dann mit Wasserstoff gespült. Anschliessend wird auf die in den folgenden Beispielen angegebene Temperatur erhitzt und bei dem in den Beispielen aufgeführten Wasserstoff-Druck hydriert, bis keine Wasserstoff-Aufnahme mehr erfolgt.

Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und kann dann direkt für weitere Hydrierung bereitgestellt werden. Aus dem Filtrat wird nach üblichen Methoden (z. B. durch Destillation) die aromatische Aminochlorverbindung isoliert.

Nach der allgemeinen Vorschrift werden folgende Beispiele durchgeführt:

Beispiele Nr. 1 bis 4

Hydrierung von 100 g o-Chlornitrobenzol in 300 ml Toluol an 4 g eines 1%igen Platin auf Kohle-Katalysators (Oberfläche: ~ 800 m²/g) unter Einfluss verschiedener Inhibitoren.

Reaktionstemperatur: 100°C

H₂-Druck: 10 at

Beispiel Nr.	Inhibitor	Reaktionszeit	Anilingehalt	o-Chloranilingehalt
1	Bis(2-hydroxyäthyl-)sulfid 0,02 g	63 Min.	0,026%	99,974%
2	Thioxan 0,15 g	59 Min.	0,016%	99,982%
3	Thiophen 0,05 g	42 Min.	0,066%	99,932%
4	Dithian 0,01 g	140 Min.	0,044%	99,720%

Beispiele 5 bis 7

Hydrierung von o-Nitrochlorbenzol in etwa der dreifachen Menge Toluol in Abhängigkeit von der Katalysatormenge:
Katalysator: 1%iger Platin auf Kohle-Kontakt (Oberfläche etwa 800 m²/g)

Inhibitor: Bis (2-hydroxyäthyl-)sulfid
Reaktionstemperatur: 100° C
H₂-Druck: 10 at

Beispiel Nr.	Katalysatormenge	Menge an: o-Nitrochlorbenzol und Inhibitor	Reaktionszeit	Anilingehalt	o-Chloranilingehalt
5	10 kg	4000 kg; 50 g	17 Std.	0,043%	99,957%
6	0,4 g	0,1 kg; 0,0005 g	120 Min.	0,076%	99,415%
7	2 g	0,1 kg; 0,01 g	53 Min.	0,051%	99,949%
1	4 g	0,1 kg; 0,02 g	63 Min.	0,026%	99,974%

Beispiel 8

Hydrierung von 100 g o-Nitrochlorbenzol in 300 ml Toluol an 4 g eines 1%igen Platin auf Kohle-Kontaktes.
A: Kohle mit einer Oberfläche von ~ 800 m²/g
B: Kohle mit einer Oberfläche von ~ 2000 m²/g
Inhibitor: 0,02 g Bis (2-hydroxyäthyl-)sulfid
Reaktionstemperatur: 100° C
H₂-Druck: 10 at

	Reaktionszeit	Anilingehalt	o-Chloranilingehalt
45 A	78 Min.	0%	100%
B	49 Min.	0%	100%

Beispiele 9 bis 13

Hydrierung von 100 g o-Nitrochlorbenzol in 300 ml Toluol an 4 g eines 1%igen Platin auf Kohle-Katalysators (Oberfläche ~ 800 m²/g) in Abhängigkeit von Inhibitormenge und H₂-Druck.

Inhibitor: Bis (2-hydroxyäthyl-)sulfid
Reaktionstemperatur: 100° C

Beispiel Nr.	Inhibitormenge	H ₂ -Druck	Reaktionszeit	Anilingehalt	o-Chloranilingehalt
9	0,005 g	10 at	56 Min.	0,052%	99,727%
10	0,04 g	10 at	163 Min.	0,020%	99,731%
11	0,05 g	10 at	>180 Min.	nicht fertig hydriert	
12	0,05 g	100 at	25 Min.	–	99,85%
13	0,10 g	100 at	36 Min.	–	99,876%

Beispiel 14

Hydrierung von 100 g o-Chlornitrobenzol in 300 ml Toluol an 4 g Platin auf Kohle-Katalysator (Oberfläche ~ 800 m²/g) unter Zusatz von 0,01 g Bis (2-hydroxyäthyl-)sulfid als Inhibitor.

A: ohne Basenzusatz
 B: unter Zusatz von 0,25 g NaHCO₃
 Reaktionstemperatur: 100° C
 H₂-Druck: 10 at

	Anilingehalt	o-Chloranilingehalt	pH-Wert des Reaktionswassers	Reaktionszeit	vom V4A-Autoklav abgelöstes Eisen
A	0%	100%	5	88 Min.	0,002 g
B	0,025%	99,975%	9,2	85 Min.	0,0006 g

Wie der Vergleich von Versuch A mit Versuch B zeigt, lässt sich der korrodierende Angriff auf eisenhaltige Apparatu-

ren auch bei unterbliebener Chlorabspaltung noch weiter herabsetzen, wenn ein basisches Milieu eingehalten wird.

Beispiele 15 bis 23

Mehrmals wiederholte Hydrierung von p-Nitrochlorbenzol in 300 ml Toluol an einem 1%igen Platin auf Kohle-Katalysator (Oberfl. ~ 800 m²/g).

Inhibitor: Bis (2-hydroxyäthyl-)sulfid, gelöst in 10 ml Wasser

Basenzusatz: 0,25 g NaHCO₃ je Charge

Reaktionstemperatur: 100° C
 H₂-Druck: 10 at

Der pH-Wert des Reaktionswassers beträgt jeweils etwa 9. Der neunmal benutzte Kontakt ist unverändert aktiv und kann für weitere Hydrierungen benutzt werden.

Beispiel Nr.	Katalysator-menge	Einsatz an p-Nitrochlorbenzol	Inhibitor-menge	Reaktionszeit	Anilingehalt	p-Chloranilingehalt
15	4 g	100 g	0,02 g	66 Min.	—	100%
16	Kontakt aus: Beispiel 15	100 g	—	51 Min.	—	100%
17	Beispiel 16	100 g	—	73 Min.	—	100%
18	Beispiel 17	100 g	—	54 Min.	—	100%
19	Beispiel 18	100 g	—	38 Min.	0,021%	99,822%
20	Beispiel 19	—	—	38 Min.	0,044%	99,953%
21	Beispiel 20	100 g	—	30 Min.	0,045%	99,955%
22	Beispiel 21	100 g	—	34 Min.	0,047%	99,850%
23	Beispiel 22	100 g	—	49 Min.	0,035%	99,807%

Beispiel 24

Entsprechend Beispiel Nr. 15 bis 23 wird bei der Hydrierung von m-Nitrochlorbenzol derselbe Kontakt 35mal hintereinander eingesetzt, ohne an Aktivität oder Selektivität zu verlieren. In der Regel wird hier nach jeder zweiten Charge noch einmal 10% der ursprünglich zugefügten Menge an Bis (2-hydroxyäthyl-)sulfid zugegeben. Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen der Hydrierung von o-Nitrochlor- bzw. p-Nitrochlorbenzol.

Beispiel 25

Hydrierung von 2,5-Dichlornitrobenzol
 100 g 2,5-Dichlor-nitrobenzol werden in 300 ml Toluol gelöst und an 4 g eines 1%igen Platin auf Kohle-Kontaktes (Oberfläche etwa 2000 m²/g) bei 100° C und einem Wasserstoffdruck von 10 at hydriert. Als Inhibitor werden 0,005 g Bis (2-hydroxyäthyl-)sulfid eingesetzt.

Nach 34 Minuten ist die Reaktion beendet; nach Abdestillieren des Toluols erhält man nach fraktionierter Destillation in 98%iger Ausbeute 2,5-Dichloranilin (Reinheit 100%ig).

Beispiel 26

Herstellung von 4-Chlor-3-aminobenzoessäure
 55,1 g 4-Chlor-3-nitrobenzoessäure werden nach der allgemeinen Vorschrift in 350 ml Methanol nach A: an 4 g eines 1%igen Platin auf Kohle-Kontaktes (Oberfläche ~ 800 m²/g) unter Zusatz von 0,18 g Bis (2-hy-

Chargen-Nr.	Anilingehalt	m-Chloranilingehalt
1 bis 35	0,029%	99,970%
	0,128%	99,800%

droxyäthyl-)sulfid, gelöst in 10 ml Wasser, etwa 20 Minuten lang

nach B: an 4 g eines 1%igen Palladium auf Kohle-Kontaktes (Oberfläche ~ 2000 m²/g) unter Zusatz von 1,18 g Bis(2-hydroxyäthyl-)sulfid, gelöst in 10 ml Wasser, etwa 40 Minuten lang

bei 100° C und einem H₂-Druck von 10 at hydriert.

Nach beendeter Reaktion wird der Kontakt bei etwa 60° C abgesaugt und das Filtrat durch Abdestillieren von etwa 220 ml Methanol eingengt. Der anfallende, gut rührbare Kri-

stallbrei wird mit etwa 320 ml Wasser versetzt, auf etwa 15–20° C abgekühlt und dann abgesaugt.

Man erhält die 4-Chlor-3-aminobenzoessäure nach A: mit einer Ausbeute von 92% d. Th.

Schmelzpunkt 215° C

Gehalt an 3-Aminobenzoessäure: 0,05%

nach B: mit einer Ausbeute von 88,2% d. Th.

Schmelzpunkt: 215/216° C

Gehalt an 3-Aminobenzoessäure: etwa 0,1%.