

Ausschliessungspatent

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

210 254

ISSN 0433-6461

(11)

Int.Cl.³ 3(51) C 07 C 87/60
C 07 C 93/14

IT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

AP C 07 C/ 2541 648
82.14682

(22) 23.08.83
(32) 24.08.82

(44) 06.06.84
(33) FR

siehe (73)
CORDIER, GEORGES;FR;
RHONE-POULENC AGROCHIMIE, LYON, FR

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG M-CHLORSUBSTITUIERTER ANILINE

7) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung m-chlorsubstituierter Aniline, bei dem tychlorierte Aniline, die mindestens ein m-ständiges Chloratom aufweisen, mit Jodwasserstoff einem wäßrigen oder organischen Medium bei einer Temperatur zwischen 90 und 250°C eingesetzt werden. Das Verfahren eignet sich im technischen Maßstab zur Herstellung rikulturchemischer Zwischenprodukte.

Verfahren zur Herstellung m-chlorsubstituierter
Aniline

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung m-chlorsubstituierter Aniline durch Dechlorierung stärker chlorierter aromatischer Amine. Diese m-chlorsubstituierten Aniline stellen wichtige Zwischenprodukte insbesondere bei der Herstellung agrikulturchemischer Wirkstoffe dar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind bereits zahlreiche Verfahren zur Herstellung m-chlorsubstituierter Aniline durch Hydrodechlorierung polychlorierter Aniline mit Wasserstoff unter Druck in flüssigem Medium in Gegenwart einer starken Säure und eines Edelmetallkatalysators angegeben worden. Diese Verfahren erfordern allerdings hohe Drücke, die, da auch bei relativ hohen Temperaturen und unter sauren Bedingungen gearbeitet werden muß, die Verwendung von Autoklaven erfordern, was wiederum gravierende Korrosionsprobleme mit sich bringt. Dementsprechend wurde versucht, die Tem-

peratur und den Druck abzusenken, wobei in Gegenwart von Derivaten auf der Basis von Jod gearbeitet wurde, was jedoch nach wie vor die Verwendung heterogener Metallkatalysatoren erforderte.

Ziel der Erfindung

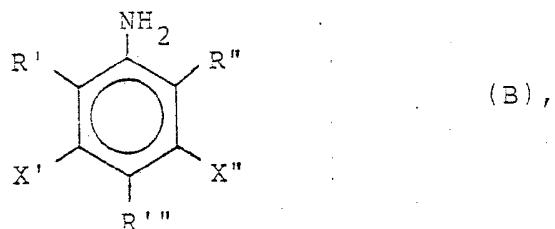
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung m-chlorsubstituierter Aniline durch selektive Eliminierung von Chloratomen in noch einfacherer und entsprechend noch leichter technisch durchführbarer Weise herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe wird anspruchsgemäß gelöst.

Vorteilhafte Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die Erfindung betrifft im einzelnen ein Verfahren zur Herstellung m-chlorsubstituierter Aniline der allgemeinen Formel B



in der bedeuten:

X' und X"

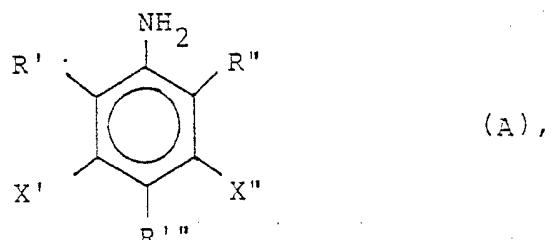
zugleich oder unabhängig jeweils Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl oder C₁- bis C₄-Alkoxy, wobei mindestens einer der Substituenten X' und X" zwingend Chlor ist und ferner einer der Substituenten X' und X" Wasserstoff bedeuten kann, und

R', R" und R'''

zugleich oder unabhängig jeweils Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder Phenyl, Benzyl oder Phenoxy, wobei der Phenylkern dieser Gruppen mit mindestens einem Halogenatom, vorzugsweise Chlor, oder C₁- bis C₄-Alkyl oder C₁- bis C₄-Alkoxy substituiert sein kann, wobei ferner zwei der Substituenten R', R" und R''' Wasserstoff bedeuten können,

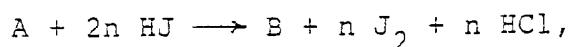
gekennzeichnet durch

Umsetzung eines polychlorierten Anilins der allgemeinen Formel A



in der X' , X'' , R' , R'' und R''' die obige Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Substituenten R' , R'' und R''' Chlor ist,

in flüssiger Phase mit Jodwasserstoff nach der Reaktionsgleichung



worin n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, die der Anzahl der pro Mol polychloriertes Anilin A zu entfernenden Chloratome entspricht.

Die bei der Reaktion einzusetzende Menge Jodwasserstoff ist mindestens die stöchiometrische Menge und vorzugsweise ein Überschuß, wobei das Molverhältnis $\text{HJ} : A$ allgemein zwischen 2 : 1 und 20 : 1 und vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 10 : 1 liegt.

Die Reaktion wird entweder in einem wäßrigen Medium, in dem der Jodwasserstoff in Form einer wäßrigen Jodwasserstoffsäurelösung eingesetzt wird, oder in einem organischen Medium in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt, das unter den Reaktionsbedingungen und insbesondere gegenüber dem eingesetzten Jodwasserstoff und dem erzeugten Jod sowie dem Chlorwasserstoff inert ist, beispielsweise einem aromatischen Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol, einem chlorierten aromatischen Lösungsmittel wie einem Chlorbenzol oder einem aliphatischen chlorierten Lösungsmittel.

Zur Beschleunigung der Reaktion kann dem Reaktionsmedium in vorteilhafter Weise eine starke Säure zugesetzt werden; hierzu eignen sich sowohl Mineralsäuren wie Salz-

säure und Schwefelsäure, wenn in einem wäßrigen Medium gearbeitet wird, als auch organische Säuren wie Essigsäure, Trichloressigsäure, Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure und *p*-Toluolsulfonsäure, wenn in einem organischen Lösungsmittelmedium verfahren wird.

Der Jodwasserstoff kann erfindungsgemäß entweder als solcher eingesetzt oder auch *in situ* unter den Reaktionsbedingungen erzeugt werden, beispielsweise aus einem Gemisch eines Alkalijodids mit Salzsäure.

Da ferner bei der Reaktion Chlorwasserstoff freigesetzt wird, steigt der Druck in einem organischen Medium während der Reaktion an. Es ist dabei nicht nachteilig, unter dem sich jeweils selbst einstellenden Druck zu arbeiten, der jedoch vorteilhaft beim technischen Verfahren auf höchstens 100 bar und vorzugsweise höchstens 50 bar begrenzt wird. Hierzu wird unter einem Strom von HJ unter kontinuierlicher Eliminierung des gebildeten Chlorwasserstoffs oder HCl verfahren.

Die Reaktionstemperatur liegt allgemein zwischen 90 und 250 °C und vorzugsweise 110 bis 220 °C. Bei niedrigeren Temperaturen ist die Reaktion langsam, ferner sind die Amin-hydrojodide nicht vollständig in dem Medium löslich. Ab 100 °C ist das Medium homogen, und die Reaktion erfolgt in praktisch quantitativer Ausbeute, wobei die Temperaturerhöhung die Reaktion beschleunigt. Es ist ferner nicht von technischem Interesse, bei Temperaturen oberhalb von 250 °C zu arbeiten.

Als Verbindungen der Formel A, die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind insbeson-

dere diejenigen Verbindungen zu nennen, in deren Formel R', R" und R''' Wasserstoff oder Chlor bedeuten, dh die 2.3.4.5-, 2.3.4.6- und 2.3.5.6-Aniline sowie Pentachloranilin, wobei 3.4-Dichloranilin und 2.3-Dichloranilin, 3.4.5-Trichloranilin und 2.3.4.5- und 2.3.5.6-Tetrachloraniline bevorzugt sind.

Zu den m-chlorsubstituierten Anilinen der Formel B, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglich sind, gehören insbesondere die Verbindungen, in deren Formel R', R" und R''' Wasserstoff oder Chlor bedeuten, dh 2.3-Dichloranilin, 2.5-Dichloranilin und 3.4-Dichloranilin sowie 2.3.4-Trichloranilin, 2.3.5-Trichloranilin, 2.3.6-Trichloranilin, 2.4.5-Trichloranilin und 3.4.5-Trichloranilin sowie vorzugsweise 3-Chloranilin und 3.5-Dichloranilin. Diese chlorierten Aniline können entweder allein oder je nach der Ausgangszusammensetzung und dem Umwandlungsgrad in Form von Gemischen erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bei Reaktionsende kann das erhaltene m-chlorsubstituierte Anilin in beliebiger an sich bekannter Weise abgetrennt werden, beispielsweise durch Extraktion mit einem Lösungsmittel und/oder Destillation.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die selektive Herstellung m-chlorsubstituierter Aniline unter für die technische Durchführung besonders vorteilhaften Bedingungen, da in einem völlig homogenen Medium ohne Verwendung eines Katalysators sowie bei sehr mäßigen Drucken verfahren wird.

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Der Umwandlungsgrad und die Ausbeuten sind die entsprechenden Molverhältnisse.

Beispiel 1

In einem druckfesten 200-ml-Reaktor mit Tantal-Innenauskleidung wurden 0,1 mol 2.3.4.5-Tetrachloranilin und 50 ml einer wäßrigen Jodwasserstofflösung einer Konzentration von 8 mol/l vorgelegt.

Danach wurde 16 h unter Rühren und unter dem sich von selbst einstellenden Druck auf 135 °C erhitzt.

Nach dieser Reaktionszeit wurde das Reaktionsmedium abgekühlt und mit einer ausreichenden Menge Wasser und Toluol bzw Monochlorbenzol versetzt, um zwei klare flüssige Phasen zu erzielen. Die Phasen wurden dann durch Decantieren getrennt, worauf die wäßrige Phase durch mehrere Extraktionsschritte mit Toluol (oder Monochlorbenzol) von Jod befreit wurde. Die organische Phase wurde unter Atmosphärendruck destilliert, wodurch beinahe die Gesamtmenge des Jods von den Polychloranilinen getrennt werden konnte.

Der organische Rückstand wurde durch Gaschromatographie analysiert.

Unter diesen Bedingungen wurde festgestellt, daß der Umwandlungsgrad des 2.3.4.5-Tetrachloranilins 99,5 % und die effektive Ausbeute an 3.5-Dichloranilin 61,1 % betragen; es verblieben 37,5 % 2.3.5-Trichloranilin, das als Zwischenprodukt gebildet worden war.

Bei Wiederholung dieser Umsetzung unter 32 h Erhitzen war die effektive Ausbeute an 3.5-Dichloranilin quantitativ.

Beispiele 2 bis 7

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei die Konzentration an 2.3.4.5-Tetrachloranilin (2.3.4.5-TTCA), die Konzentration an Jodwasserstoffsäure (HJ), die Temperatur (T) und die Reaktionsdauer variiert wurden, wobei in beiden Fällen Chlorwasserstoffsäure (HCl) als starke Säure zugesetzt wurde.

In Tabelle 1 sind die entsprechenden Werte der variierten Parameter angegeben, ferner der Umwandlungsgrad des 2.3.4.5-Tetrachloranilins und die effektive Ausbeute an 3.5-Dichloranilin (3.5-DCA) sowie an seinem Zwischenprodukt 2.3.5-Trichloranilin (2.3.5-TCA). In diesem Fall hatte entsprechend n den Wert 2.

Tabelle 1

Bei- spiel Nr.	Konz. an [2.3.4.5-] TrCA (mol/1)	Konz. an [HJ] (mol/1)	Menge (n)	Konz. an [HJ] (mol/1)	T (°C)	Reaktions- dauer (h)	Umwandlungs- grad des TrCA (%)	Ausbeute an 3.5- DCA (%)	Ausbeute an 2.3.5- ICA (%)
2	2	8	2	—	135	16	99,5	61,1	37,5
3	1	4	2	—	135	5	97,6	19,1	78,5
4	1	8	4	—	135	5	100,0	91,6	7,4
5	1	4	2	6	135	5	99,5	56,5	43,4
6	2	8	2	—	163	1	98,0	57,2	36,5
7	0,5	2,4	2,4	7,6	163	1	100,0	81,8	13,6

Bei Wiederholung dieser Versuche unter zweifach längeren Erhitzen wurde eine quantitative effektive Ausbeute an 3.5-Dichloranilin erzielt.

Beispiel 8

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei anstelle des 2.3.4.5-Tetrachloranilins 0,05 mol 2.3.5.6-Tetrachloranilin eingesetzt wurden und 5 h erhitzt wurde. Dabei wurde unter diesen Bedingungen festgestellt, daß der Umwandlungsgrad des 2.3.5.6-Tetrachloranilins 96 % und die effektive Ausbeute an 3.5-Dichloranilin 81,2 % betrugen, während der Rest von 14,7 % aus nichtumgesetztem 2.3.5-Trichloranilin als Zwischenprodukt bestand.

Mit der obigen Verfahrensweise, jedoch doppelter Erhitzungsdauer, betrug der Umwandlungsgrad an 2.3.5.6-Tetrachloranilin 100 %, wobei die effektive Ausbeute an 3.5-Dichloranilin quantitativ war.

Beispiele 9 bis 15

Es wurde wie in den Beispielen 2 bis 7 verfahren, wobei anstelle des 2.3.4.5-Tetrachloranilins 3.4.5-Trichloranilin eingesetzt wurde, was dem Fall $n = 1$ entsprach.

In Tabelle 2 sind die entsprechenden Werte der varierten Parameter angegeben, ferner die effektiven Ausbeuten an 3.5-Dichloranilin.

Tabelle 2

Bei- spiel Nr.	Konz. an [3.4.5- TCA (mol/1)]	Konz. an [HJ] (mol/1)	Menge (n)	[HJ] Konz. an [HCl] (mol/1)	T (°C)	Reaktions- dauer (h)	Umwand- lungsgrad von B (%)	Ausbeute an 3.4.5- TCA (%)
9	2	4	2	-	135	16	70,5	70,5
10	2	6	3	-	135	5	90,3	90,3
11	2	8	4	-	135	5	98,0	98,0
12	2	8	4	-	135	2	93,5	93,5
13	2	4	2	-	163	1	69,5	69,5
14	2	4	2	4	163	1	78,0	78,0
15	2	8	4	-	105	16	86,0	86,0

Mit der obigen Verfahrensweise, jedoch unter Verdopplung der Erhitzungsdauer, waren die effektiven Ausbeuten an 3.5-Dichloranilin quantitativ.

Beispiele 16 und 17

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei das 2.3.4.5-Tetrachloranilin nacheinander durch 3.4-Dichloranilin und 2.3-Dichloranilin ersetzt wurde, was dem Fall $n = 1$ entsprach, wobei diese Verbindungen in einer Konzentration von 2 mol/l und die Jodwasserstoffsäure in einer Konzentration von 8 mol/l eingesetzt wurden und die Temperatur 135 °C und die Reaktionsdauer 5 h betragen.

Unter diesen Bedingungen wurde festgestellt, daß

- das 3.4-Dichloranilin zu 48,4 % umgewandelt wurde und die Ausbeute an 3-Chloranilin 91,5 %, bezogen auf umgewandeltes 3.4-Dichloranilin, betrug,
und
- das 2.3-Dichloranilin zu 37,5 % umgewandelt wurde und die Ausbeute an 3-Chloranilin 88,2 %, bezogen auf das umgewandelte 2.3-Dichloranilin, betrug.

Beispiele 18 und 19

In einem druckfesten 200-ml-Reaktor mit Tantal-Innenauskleidung wurden $4 \cdot 10^{-3}$ mol 2.3.5.6-Tetrachloranilin, $16 \cdot 10^{-3}$ mol flüssige Jodwasserstoffsäure und 20 ml 1.2.4-Trichlorbenzol vorgelegt.

Danach wurde 2 h unter dem sich von selbst einstellen-

den Druck auf 170 bzw 210 °C erhitzt.

Nach der Reaktionszeit wurde festgestellt, daß

- bei 170 °C der Umwandlungsgrad des 2.3.5.6-Tetrachloranilins 63,4 % und die effektive Ausbeute an 3.5-Dichloranilin 57,2 % betrugen, wobei 6,2 % nichtumgesetztes Zwischenprodukt 2.3.5-Trichloranilin verblieben,
- und
- bei 210 °C der Umwandlungsgrad des 2.3.5.6-Tetrachloranilins 84,1 % und die effektive Ausbeute an 3.5-Dichloranilin 80,6 % betrugen und 3,5 % nichtumgewandeltes Zwischenprodukt 2.3.5-Trichloranilin verblieben.

Bei der Wiederholung der beiden Versuche unter zweifach längerem Erhitzen wurde eine effektive Ausbeute an 3.5-Dichloranilin erzielt, die quantitativ war.

Beispiel 20

In einem 250-ml-Glaskolben wurden 0,06 mol 2.3.4.5-Tetrachloranilin und 0,06 mol 2.3.5.6-Tetrachloranilin mit 100 ml 1.2.4-Trichlorbenzol vorgelegt, worauf unter Röhren auf 160 °C erwärmt wurde. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde mit einem Durchsatz von 18 bis 20 g/h ein Strom von gasförmigem, trockenem Jodwasserstoff eingeleitet, wobei die Temperatur auf 160 °C gehalten und gerührt wurde.

Das austretende Gas wurde in einer Waschflasche mit Wasser gesammelt.

Die Reaktion wurde nach 4 h 20 min durch Absperren des Jodwasserstoff-Gasstroms gestoppt. Es wurden insgesamt 80,5 g Jodwasserstoff eingesetzt.

Das Reaktionsgemisch wurde anschließend unter Atmosphärendruck destilliert, wobei allmählich 150 ml 1.2.4-Trichlorbenzol zugesetzt wurden. Auf diese Weise konnte beinahe die Gesamtmenge des von den Polychloranilinen in der Reaktion freigesetzten Jods abgetrennt werden.

Der Reaktorinhalt wurde anschließend abgekühlt und mit einer verdünnten wässrigen Natriumhydroxidlösung neutralisiert; die organische Phase wurde gaschromatographisch analysiert. Dabei wurde festgestellt, daß der Umwandlungsgrad der Tetrachloraniline 99,5 % und die Ausbeute an 3.5-Dichloranilin 98,1 % betrugen. Es verblieben 0,9 % Trichloraniline als Zwischenprodukte der Umwandlung.

Beispiel 21

In einem 250-ml-Dreihalskolben wurden 100 ml 1.2-Dichlorbenzol, 0,168 mol 2.3-Dichloranilin und 0,072 mol 3.4-Dichloranilin vorgelegt. Danach wurde auf 160 °C erwärmt, worauf innerhalb 4 h 0,66 mol gasförmiger Jodwasserstoff, dh 2,75 mol HJ pro mol DCA, unter Rühren in das Reaktionsgemisch eingeführt wurden.

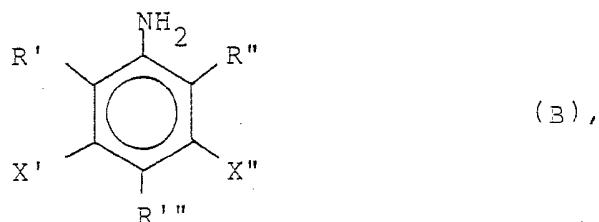
Am Ende der Reaktionszeit ergab nach Abkühlen und Aufarbeitung wie in den vorhergehenden Beispielen die gaschromatographische Analyse, daß der Umwandlungsgrad der Dichloraniline 96,5 % betrug, während die Ausbeute

an 3-Chloranilin, bezogen auf die umgewandelten Dichloraniline, 100 % betrug.

Das gebildete Jod wurde quantitativ wiedergewonnen. Der überschüssige Jodwasserstoff wurde ebenfalls, nach Oxidation mit Wasserstoffperoxid in saurem Medium, in Form von Jod zurückgewonnen.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h :

1. Verfahren zur Herstellung m-chlorsubstituierter Aniline der allgemeinen Formel B



in der bedeuten:

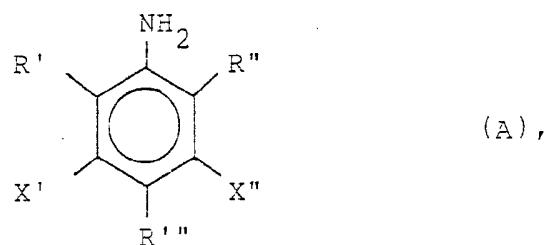
X' und X" zugleich oder unabhängig jeweils Chlor, C_1 - bis C_4 -Alkyl oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy, wobei mindestens einer der Substituenten X' und X" zwingend Chlor ist und ferner einer der Substituenten X' und X" Wasserstoff bedeuten kann,
und

R', R" und R''' zugleich oder unabhängig jeweils Chlor, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy oder Phenyl, Benzyl oder Phenoxy, wobei der Phenylkern dieser Gruppen mit mindestens einem Halogenatom, vorzugsweise

Chlor, oder C_1 - bis C_4 -Alkyl oder C_1 - bis C_4 -Alkoxy substituiert sein kann, wobei ferner zwei der Substituenten R' , R'' und R''' Wasserstoff bedeuten können,

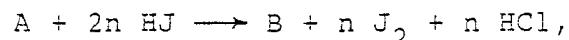
gekennzeichnet durch

Umsetzung eines polychlorierten Anilins der allgemeinen Formel A



in der X' , X'' , R' , R'' und R''' die obige Bedeutung besitzen, mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Substituenten R' , R'' und R''' Chlor ist,

in flüssiger Phase mit Jodwasserstoff nach der Reaktionsgleichung



worin n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, die der Anzahl der pro Mol polychloriertes Anilin A zu entfernenden Chloratome entspricht.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Jodwasserstoff, bezogen auf die Anzahl der pro Mol des als Ausgangsmaterial eingesetzten

polychlorierten Anilins A zu entfernenden Chloratome, zwischen 2 : 1 und 20 : 1 liegt.

3. Verfahren nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Jodwasserstoff, bezogen auf die Anzahl der pro Mol als Ausgangsmaterial eingesetztem polychlorierten Anilin A zu entfernenden Chloratome, zwischen 2 : 1 und 10 : 1 liegt.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in wäßrigem Medium durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Punkt 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem Chlorbenzol als Lösungsmittel durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart einer starken Säure durchgeführt wird.
8. Verfahren nach Punkt 7, dadurch gekennzeichnet, daß als starke Säure Salzsäure verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei einer Temperatur von 90 bis 250 °C durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Punkt 9, dadurch gekennzeichnet, daß die

Reaktion bei 110 bis 220 °C durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der autogen entstehende Druck höchstens gleich 100 bar ist.
12. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der autogen entstehende Druck höchstens gleich 50 bar ist.
13. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß solche Verbindungen der Formel A eingesetzt bzw der Formel B hergestellt werden, worin bedeuten:

X' und X" zugleich oder unabhängig Chlor, wobei einer dieser Substituenten ferner auch Wasserstoff bedeuten kann,

und

R', R" und R'" zugleich oder unabhängig Chlor, wobei ferner zwei der Substituenten R', R" und R''' auch Wasserstoff bedeuten können.

14. Verfahren nach Punkt 13, dadurch gekennzeichnet, daß 3,5-Dichloranilin hergestellt wird.

15. Verfahren nach Punkt 13, dadurch gekennzeichnet, daß 3-Chloranilin hergestellt wird.