(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Dezember 2013 (12.12.2013)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/182665 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 31/06 (2006.01) ***B01J 21/16*** (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *B01J 23/75* (2006.01)
C07C 209/36 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/061757

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Juni 2013 (07.06.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 209 634.5 8. Juni 2012 (08.06.2012) DE

(71) Anmelder: **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder: **WESTERHAUS, Felix**; Lagerstraße 14, 18055 Rostock (DE). **JAGADEESH, Rajenahally Venkataswamygowda**; No. 7, Sri Byraweshvara Nilaya, Behind Omshakti Temple, Near Govt. Middle School, Varthur, Bangalore 560 087 (IN). **WIENHÖFER, Gerrit**; Blücherstraße 66, 18055 Rostock (DE). **SURKUS, Annette-Enrica**; Weidengrund 81, 18059 Rostock (DE). **JUNGE, Kathrin**; Katharinenstraße 16, 18147 Rostock (DE). **JUNGE, Henrik**; Katharinenstraße 16, 18147 Rostock (DE). **BELLER, Matthias**; Kliffstraße 11, 18211 Nienhagen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

WO 2013/182665 A2

(54) Title: USE OF THERMALLY-TREATED SUPPORTED COBALT CATALYSTS FOR HYROGENATING AROMATIC NITRO COMPOUNDS

(54) Bezeichnung : VERWENDUNG VON THERMISCH BEHANDELTEN GETRÄGERTEN KOBALTKATALYSATOREN ZUR HYDRIERUNG VON NITROAROMATEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of thermally-treated supported cobalt catalysts for hydrogenating aromatic nitro compounds, the cobalt catalyst being produced by the in situ immobilisation of a cobalt-amine complex on an inorganic porous support and by subsequent pyrolysis. In the cobalt-amine complex that is used, cobalt is present in the form of a bond to an aromatic or heterocyclic nitrogen ligand L, said nitrogen ligand being selected so as to form a polyaromatic structure with the cobalt atom.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von thermisch behandelten geträgerten Kobalt-Katalysatoren zur Hydrierung von nitroaromatischen Verbindungen, wobei der Kobalt-Katalysator durch in situ Immobilisierung eines Kobalt-Amin-Komplexes an einen anorganischen porösen Träger und anschließender Pyrolyse hergestellt wurde, und wobei in dem verwendeten Kobait-Amin-Komplex Kobalt an einen aromatischen oder heterozyklischen Stickstoffliganden L gebunden vorliegt, wobei der Stickstoffligand so ausgewählt ist, dass er mit dem Kobaltatom eine poly-aromatische Struktur bildet.

Verwendung von thermisch behandelten geträgerten Kobaltkatalysatoren zur Hydrierung von Nitroaromaten

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von thermisch behandelten geträgerten Kobaltkatalysatoren zur selektiven Hydrierung von Nitroaromaten zu den entsprechenden aromatischen Aminen. Gegenstand der Erfindung sind auch neue thermisch behandelte geträgerte Kobaltkatalysatoren und deren Herstellung.

Für die Produktion von Polymeren, Feinchemikalien, Agrochemikalien und Pharmaka stellen aromatische Amine, wie Anilin und seine Derivate wertvolle Zwischenprodukte dar. Im Allgemeinen erfolgt ihre Herstellung durch Reduktion entsprechender Nitroaromaten, welche unter Verwendung reduzierender Agenzien wie Fe, Zn, Sn, Al und Schwefelverbindungen, elektrochemischer Methoden oder katalytischer Hydrierung erfolgt. Die Katalyse ist eine Schlüsseltechnologie für günstige Verfahren in der chemischen, pharmazeutischen und Werkstoffindustrie. Aufgrund ihrer Stabilität, leichten Trennung und der Möglichkeit des Recyclings bilden heterogene Katalysatoren eine wichtige Grundlage für die Kontrolle chemischer Reaktivität. Das umweltfreundlichste und kostengünstigste Reduktionsmittel ist Wasserstoff, da lediglich Wasser als Abfallprodukt anfällt. Somit besteht ein großes Interesse an neuen kostengünstigen aktiven und selektiven Katalysatoren für die katalytische Hydrierung.

Viele der aromatischen Amine, die sowohl für die organische Synthese als auch für die Industrie von Interesse sind, sind mit einer Vielzahl von unterschiedlichen funktionellen Gruppen substituiert. Deshalb wird ein allgemein anwendbares Katalysatorsystem benötigt, das die Reduktion der Nitrogruppe vom entsprechenden Ausgangsaromaten hoch chemoselektiv gestattet. Im Hinblick auf die Selektivität bleibt insbesondere die Reduktion von -NO_2 in Gegenwart von anderen reduzierbaren Gruppen wie Halogene, Ketone, Aldehyde, Alkene oder Alkine schwierig. Die kommerziell verfügbaren Raney-Nickel-, Palladium- oder Platin-Katalysatoren sind problematisch. Unter Verwendung von Platin-Katalysatoren erreichten Siegrist et al. and Blaser et al. zwar die selektive Reduktion von substituierten Nitroaromaten in Gegenwart von speziellen Additiven [a) Siegrist, U., Baumeister, P., Blaser, H.-U. *Catalysis of Organic Reactions*, F. Herkes, Ed., vol. 75 of Chemical Industries Dekker, New York (1998); b) Raja, R., Golovko, V. B., Thomas, J. M., Berenguer-Murcia, A., Zhou, W., Xiee, S., Johnson, B. F. G. *Chem. Commun.* 2026–2028 (2005); Blaser, H.-U., Siegrist, U., Steiner, H. in Aromatic Nitro Compounds: Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis,

Sheldon, R. A., van Bekkum, H. (Eds) Wiley-VCH, Weinheim Germany (2001), Blaser, H.-U., Steiner, H., Studer, M. *ChemCatChem* **1**, 210-221 (2009)] Nachteilig sind jedoch die Akkumulation von Hydroxylaminen und eine abnehmende Katalysatorleistung. Weiterhin ist aus der Gruppe von Corma ein heterogener Gold-basierter Katalysator bekannt, der die Hydrierung von Nitroverbindungen in Gegenwart einer Anzahl von funktionellen Gruppen (Olefinen, Aldehyden, Amiden) selektiv gestattet [Corma, A.; Serna, P. *Science* 313, 332-334 (2006); Corma, A., González-Arellano, C., Iglesias, M., Sánchez, F. *Appl. Catal. A: Gen.* 356, 99-102. (2009) Corma, A.; Serna, P.; Concepción, P.; Calvino, J. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 8748-8753 (2008)].
Nicht-flüchtige organometallische Komplexe des Eisens und Kobalts sind als Precursor für heterogene Katalysatoren in WO 2010/051619 A1 zur Reduktion von Sauerstoff in Brennstoffzellen beschrieben worden.

Bisher ist jedoch kein kostengünstiges Katalysatorsystem zur Hydrierung von Nitroaromaten bekannt, welches ohne Edelmetalle auskommt und allgemein zur Hydrierung von substituierten Nitroaromaten geeignet ist. Alle bekannten Verfahren haben den Nachteil, dass die Hydrierung unzureichend selektiv verläuft, die Katalysatoren niedrige Aktivitäten zeigen und/oder Edelmetalle aufweisen.

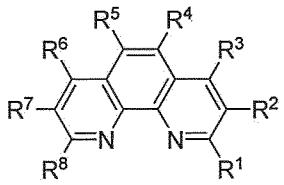
Es wurde gefunden, dass molekular definierte Kobalt-Amin-Komplexe an einem heterogenen Träger und nach einer thermischen Behandlung (Pyrolyse) hoch selektive katalytische Materialien zur Hydrierung von Nitroaromaten zu den entsprechenden aromatischen Aminderivaten darstellen. Überraschend sind die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme tolerant gegenüber sämtlichen funktionalen Gruppen an Nitroaromaten.
Im Sinne der Erfindung werden unter „Nitroaromaten" substituierte und unsubstituierte Nitrobenzole sowie substituierte und unsubstituierte heterozyklische Nitroaromaten verstanden. Die Nitroaromaten enthalten eine oder mehrere funktionelle Gruppen mit ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff- und/oder Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen an Substituenten von aromatischen Kernen sowie Halogene (F, Cl, Br, I) und Halogen-Kohlenstoffverbindungen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme werden aus Kobalt-Precursor-Katalysatoren in situ hergestellt, an einen anorganischen Träger immobilisiert und anschließend einer thermischen Behandlung (Pyrolyse) unterzogen.

Diese Kobalt-Precursor-Katalysatoren stellen Kobalt-Amin-Komplexe dar, wobei Kobalt an aromatische bzw. heterozyklische Stickstoffliganden gebunden vorliegt. Sie werden z.B.

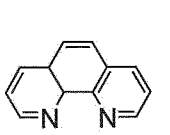
durch Umsetzung von Kobaltsalzen mit aromatischen bzw. heterozyklischen Stickstoffliganden (L) gewonnen und bilden so die nichtflüchtigen Organo-Kobalt-Komplexe (Co-L). Die Stickstoff-Atome, die mit dem Kobalt verbunden sind, bleiben mit diesem assoziiert und bilden so den Precursor-Komplex. Die Wechselwirkungen zwischen Co und Ligand L liefern die Gelegenheit, Form, elektronische und chemische Eigenschaften der Kobalt-Amin-Komplexe zu modifizieren. Aromatische Stickstoffliganden (L) sind dem Fachmann bekannt. Im Sinne der Erfindung sind als Stickstoffliganden alle aromatischen Stickstoffverbindungen geeignet, die mit dem Kobaltatom eine poly-aromatische Struktur eingehen.

Vorzugsweise sind es Liganden aus der Gruppe der Phenanthroline mit der allgemeinen Formel:

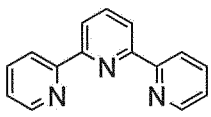


in der R^1 bis R^8 ist gleich oder verschieden Wasserstoff, C1-C6-Alkyl, C1-C6-OAlkyl, Amino, Carboxy, Halogen, substituiertes und unsubstituiertes Aryl, substituiertes und unsubstituiertes Hetereoaryl, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Me, Et, OMe, NH_2, COOH, Phenyl, F, Cl, Br, ... Etc. oder
Pyridine, wie Terpyridin, 2,6-*Bis*-benzimidazol-pyridin, 1,1`-Bipyridin, Pyridin.

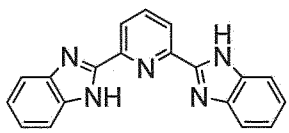
Besonders bevorzugt sind Stickstoffliganden, die ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend: L1: 1,10-Phenanthrolin ($C_{12}H_{10}N_2$) L2: Terpyridin ($C_{15}H_{11}N_3$) L3: 2,6-*Bis*-benzimidazol-pyridin ($C_{19}H_{13}N_5$) L4: 1,1`-Bipyridin ($C_{10}H_8N_2$) L5: Pyridin (C_5H_5N),



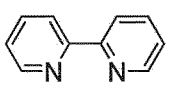
L1 1,10,-Phenanthrolin



L2 Terpyridin



L3 2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridin

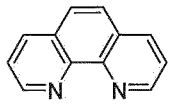


L4 1,1'-Bipyridin

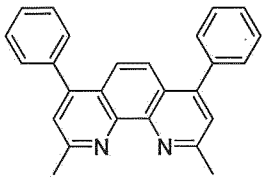


L5 Pyridin

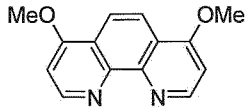
sowie den 1,10-Phenantholin-Derivaten L1b: 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin, L1c: 4,7-Dimethoxy-1,10-phenanthrolin und L1d: 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin.



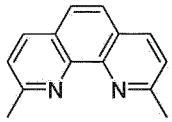
L1a
1,10-Phenanthrolin



L1b
2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin



L1c
4,7-Dimethoxy-1,10-phenanthrolin



L1d
4,7-Dimethyl-1,10-phenanthrolin

Die Herstellung der Kobalt-Precursor-Katalysatoren erfolgt nach an sich bekannten Verfahren z.B. durch Umsetzung eines Kobaltsalzes wie Kobalt(II)-acetat-Tetrahydrat in einem Lösungsmittel mit dem jeweiligen Stickstoffliganden.

Als anorganische Träger können neben Kohlenstoff auch Oxide wie TiO_2 oder Al_2O_3 verwendet werden.
Besonders bevorzugt ist jedoch Kohlenstoff in verschiedenen Modifikationen (Graphit, Graphen, Nanotubes) und Herstellungen (Pellets, Pulver, amorpher Ruß ="Carbon Black", fein disperser Kohlenstoff). Ein bevorzugt genutzter Träger (z.B. Vulcan XC72R, kommerziell verfügbar von Cabot Corporation, US) ist ein synthetisch hergestellter Ruß mit großer Oberfläche (20-300m^2/g) und elektrischer Leitfähigkeit.

Vorzugsweise wird eine Lösung des zuvor preformierten und nicht isolierten Kobalt-Ligand-Komplexes an das Trägermaterial absorbiert und das Lösungsmittel entfernt. Daran schließt sich der Pyrolyseschritt an, vorzugsweise unter Inertgasbedingungen. Die thermische Behandlung kann bei 600-1100°C erfolgen, wobei Pyrolysen zwischen 750 und 850°C Katalysatoren mit besonders guter katalytischer Aktivität und Stabilität erzeugen. Höhere Temperaturen führen zu einem Verlust der katalytischen Aktivität, niedrigere Temperaturen bedeuten geringere Stabilitäten. In Abhängigkeit vom gewählten Stickstoffliganden werden kobalthaltige Partikel an der Kohlenstoff-Stickstoff-Oberfläche gebildet.

Die erfindungsgemäße Optimierung der Katalysatorbehandlung durch Pyrolyse hat einen wesentlichen Einfluss auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators, so dass das erfindungsgemäße katalytische Material überraschend zur Hydrierung zahlreicher Nitroaromaten verwendet werden kann. Vorzugsweise erfolgt die Hydrierung von Nitroaromaten bei Temperaturen von 60 bis 200 °C, bevorzugt bei etwa 90 bis 120 °C.

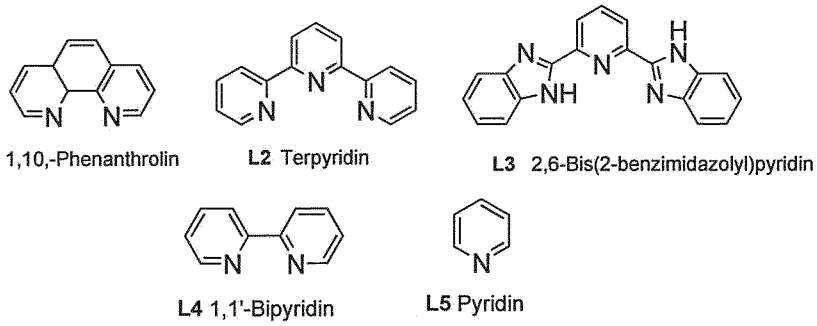
Besonders bevorzugt werden die an Kohlenstoff geträgerten Katalysatoren mit der Formel Co-L/C erfindungsgemäß zur Hydrierung von Nitroaromaten eingesetzt, wobei L die obengenannte Bedeutung für L1 bis L5 besitzt. Der Einsatz von insbesondere 1,10-Phenanthrolin (L1) führte zu einem besonders selektiven und aktiven System (Co-L1/C).

Aber auch 2,2':6',2''-Terpyridin (L2) und 2,6-Bis-benzimidazolpyridin (L3) haben sich als hervorragend geeignete Liganden erwiesen. Während ein ligandfreier geträgerter Co/C Katalysator sowie Materialien, in welchen lediglich die organischen Stickstoffliganden an das Kohlenstoffmaterial immobilisiert wurden, zu keinem gewünschten Produkt führten, zeigen die erfindungsgemäß geträgerten thermisch behandelten Kobalt-Katalysatoren gute bis sehr gute Hydrierungsaktivität.
Der wesentliche Anteil der nach der Hydrierung erhaltenen aromatischen Amine enthält noch alle Mehrfachbindungen an Substituenten von aromatischen Kernen, die bereits vor der Hydrierung vorlagen. Damit sind die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme tolerant gegenüber sämtlichen funktionalen Gruppen. Des Weiteren sind sie kostengünstig und umweltfreundlich. Sie sind damit hervorragend für die Industrie zur selektiven Hydrierung von Nitroaromaten geeignet und führen sowohl zu entsprechenden Anilin-Derivaten als auch unter Verwendung von Heteronitroaromaten zu entsprechenden heteroaromatischen Aminen, welche ebenfalls wertvolle Bausteine für die Herstellung von einer Vielzahl von Agrochemikalien und Pharmaka darstellen.

Neben der Toleranz gegenüber zahlreichen Substituenten können die Katalysatoren ohne Verlust an Aktivität mehrmals wieder verwendet werden. Sie können einfach nach jeder Reaktion gewaschen und über Nacht getrocknet werden. So zeigte z.B. das Katalysatorsystem Co-L1/C bei der Reaktion von Nitrobenzol zu Anilin auch im 11. Zyklus nach 8 Stunden noch eine nahezu vollständige Umsetzung >99% und eine Ausbeute von 98%.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass keine Schutzgastechniken oder Trocknungsmittel notwendig sind und die Reaktionen mit steigendem Wassergehalt durchgeführt werden können. Interessanterweise ist die Reaktionsrate der Hydrierung von der Menge des Wassers abhängig. So ist die katalytische Aktivität wesentlich höher in reinem Wasser verglichen mit THF. Überraschend verlängerte sich die Reaktionszeit zum Erreichen vollständiger Umsetzung bei Anwendung trockener organischer Lösungsmittel wie THF.

Gegenstand der Erfindung sind auch neue geträgerte Kobalt-Stickstoffligand-Komplexe, wobei der Träger ein Kohlenstoffträger (C) ist mit der Formel Co-L/C, welcher thermisch bei 750 – 850 ° C behandelt wurde. Der Ligand L ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend:



sowie den 1,10-Phenantholin-Derivaten L1b: 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin, L1c: 4,7-Dimethoxy-1,10-phenanthrolin und L1d: 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin.

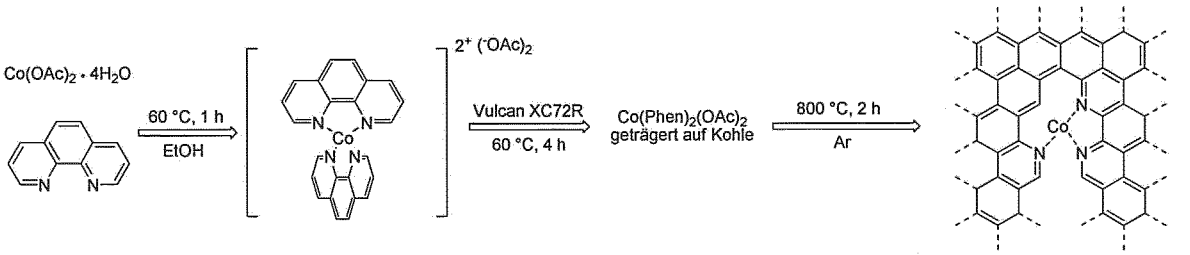
Die Erfindung wird an folgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiele

1. Katalysatorherstellung

Cobalt(II)acetat-Tetrahydrat (125 mg, 0,5 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (180 mg, 1,0 mmol) (Co:Phenanthrolin = 1:2 molares Verhältnis) werden in Ethanol (50 ml) für ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Carbon Black (700 mg) (VULCAN® XC72R, Cabot Corperation Prod. Code XVC72R; CAS No. 1333-86-4) wird das Reaktionsgemisch unter Rückfluss bei 60 °C für 4 h behandelt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt und Ethanol unter Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird bei 60 °C für 12 h getrocknet und anschließend zu einem feinen Pulver zermörsert. Anschließend erfolgt die thermische Behandlung (Pyrolyse) des Pulvers bei 800°C für 2 h unter Argon.

Elementaranalyse von Co-Phenanthrolin/C (wt%): C = 92.28, H = 0.20, N = 2.70, Co = 3.50, O = 1.32



schematische Darstellung des aktiven Co-Phen/C Katalysators

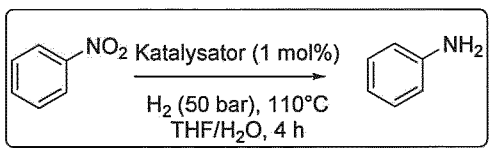
2. Allgemeines Verfahren für die Hydrierung von Nitroaromaten zu den entsprechenden Anilinen

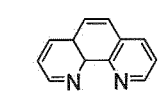
1 mol%, 3 Gew.% Co-Phenanthrolin an Kohlenstoff, 10 mg (Co-L1/C) hergestellt gemäß Beispiel 1 wird in ein Reaktionsgefäß aus Glas gegeben, welches mit einem magnetischen Rührstab und einem Septum ausgerüstet ist, ebenso der jeweilige Nitroaromat (0,5 mmol), der interne Standard (Hexadekan, 100 µl) und das Lösungsmittel (THF, 2 ml) und H_2O (100 µl). Das Reaktionsgefäß wird in einen 300 ml Autoklav gegeben. In den Autoklav wird zweimal Wasserstoff eingeleitet und bei 50 bar hydriert, wobei der Autoklav in einen auf 110°C vorgeheizten Aluminiumblock platziert wird. Während der Reaktion beträgt die gemessene Innentemperatur im Autoklav 104-106 °C. Nachdem die Reaktion abgeschlossen ist, wird der Autoklav in ein Wasserbad gegeben und auf Raumtemperatur gekühlt. Letztendlich wird das verbliebene Wasserstoffgas abgeleitet und die Proben werden aus dem Autoklav entfernt, mit Methylenchlorid gewaschen und mit GC und GC-MS analysiert.

3. Katalysatorrückgewinnung

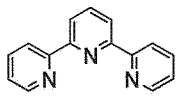
Die Reaktionen werden in größerem Maßstab durchgeführt (5 mmol Nitroaromat). Ein Autoklav (100 ml) wird mit dem Kobalt-Katalysator (100 mg), THF (20 mL), Hexadekan als internem Standard (1 mL) und Nitrobenzol (630 µL) gefüllt. In den Autoklav wird zweimal Wasserstoff eingeleitet und bei 60 bar hydriert. Nach jeder Reaktion wird der Katalysator gründlich mit Ethylacetat gewaschen und unter mildem Vakuum über Nacht getrocknet.

4. Hydrierung von Nitrobenzol unter Verwendung von ausgewählten erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatoren (Co-L1/C, Co-L2/C und Co-L3/C, hergestellt gemäß Bespiel 1) im Vergleich mit Co/C, L1/C, C, Fe-L1/C und homogenem Co-L1 [a]

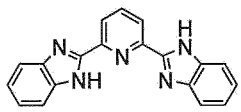




L1 1,10,-Phenanthrolin



L2 Terpyridin



L3 2,6-Bis (2-benzimidazolyl)pyridin

Tabelle 1

[a] Reaktionsbedingungen: 110°C, 4 h, 0,5 mmol Nitrobenzol, 1 mol% Katalysator (3 Gew.% Co-L/C), 50 bar Wasserstoff, 2 ml THF. [b] Bestimmt mittels GC unter Verwendung von *n*-Hexadekan als internem Standard. [c] M/L Verhältnis 1.2, [d] durchgeführt in H_2O (3 ml). [e] Reaktionszeit 16 h. [f] pyrolisierter Kohlenstoff [g] homogener Katalysator.

Nr.	Katalysator	Umsetzung [%][b]	Ausbeute [%][b]
1	Co/C	5	0[e]
2	L1/C	1	0[e]

3	C[f]	6	0[e]
4	Co-L1/C[c]	100	95/99[a,d]
5	Co-L1b/C[c]	100	95[a,d]
6	Co-L1c/C[c]	100	92[a,d]
7	Co-L1d/C[c]	68	56[a,d]
8	Co-L2/C[c]	8	5[a]
9	Co-L3/C[c]	26	19[a]
10	Fe-L1/C	15	1[e]
11	Co-L1 [g]	4	0[e]

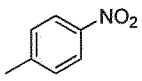
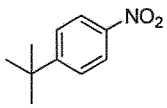
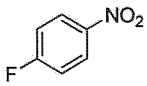
Als besonders reaktiv und selektiv erweist sich das erfindungsgemäße Katalysatorsystem Co-L1/C. Wie aus obiger Tabelle 1 ersichtlich, wird in Gegenwart eines homogenen Katalysatorkomplex bestehend aus Kobalt und Phenanthrolin (Tabelle 1, Nr. 11), auch wenn die 10-fache Menge verwendet wird, kein Anilin gebildet. Ebenso führte ein dem erfindungsgemäßen System analoger Eisenkatalysator zu keiner Anilinbildung (Tabelle 1, Nr. 10).

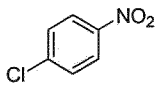
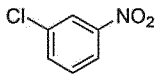
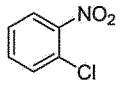
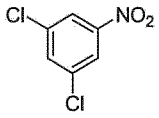
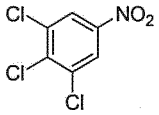
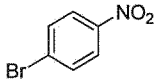
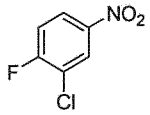
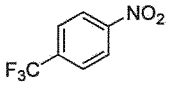
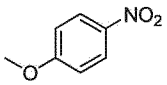
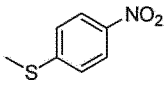
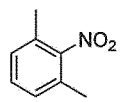
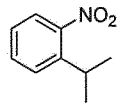
5. Hydrierung von verschiedenen Nitroaromaten unter Verwendung des Katalysators Co-L1/C (hergestellt gemäß Bespiel 1).

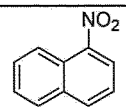
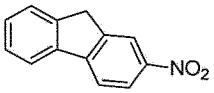
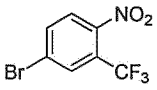
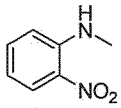
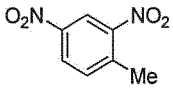
Tabelle 2 zeigt die Hydrierung von substituierten Nitroaromaten zu industriell relevanten Anilinen.

[a] Reaktionsbedingungen: 110°C, 0,5 mmol Nitroaromat, 1 mol% Katalysator (3 Gew. % Co-Phenanthrolin an Kohlenstoff), 50 bar Wasserstoff, 2 ml THF, 100 µl H_2O. [b] bestimmt mittels GC unter Verwendung von *n*-Hexadekan als internem Standard. [c] durchgeführt in H_2O (3 ml). [d] Reduktion selektiv Ausbeuten des Diamins.

Tabelle 2. Hydrierung von substituierten Nitroaromaten[a]

Nr.	Nitroaromat	Zeit [h]	Umsetzung [%][a,b]	Ausbeute [%][a,b]
1		4	>99	91/93[c]
2		4	>99	99/99[c]
3		6	>99	92

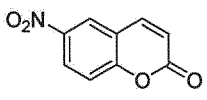
4		6	>99	95
5		6	>99	95/93[c]
6		4	>99	99
7		6	>99	97
8		6	>99	93/96[c]
9		6	>99	94
10		6	>99	83
11		6	>99	93
12		6	>99	78
13		6	>99	85/83[c]
14		12	>99	96
15		12	>99	97/99[c]

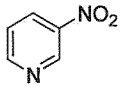
16		4	>99	99
17		12	>99	91
18		4/12	>99	78/88[c]
19		4	>99	78
20		12	>99	83[c,d]

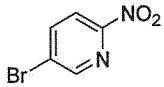
Wie aus obiger Tabelle 2 ersichtlich, konnten Chlor- und Fluoroaniline in guten bis herausragenden Ausbeuten gewonnen werden (83-99%; Tabelle 2, Nr. 3-10). Auch Nitroaromaten mit sterisch anspruchsvollen Substituenten (Tabelle 2, Nr. 13-14), sowie Substrate, welche labile Bromid-Substituenten oder Schwefel tragen, werden problemlos hydriert (Tabelle 2, Nr. 9 + 13). Darüber hinaus werden sowohl elektronenarme Substituenten wie Trifluormethyl, als auch elektronenreiche Gruppen, z.B. Methoxy und Amino, gut toleriert.

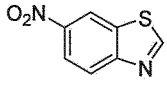
6. Hydrierung von fünf Nitroheteroaromaten unter Verwendung des Katalysators Co-L1/C:
Reaktionsbedingungen: 110°C, 0,5 mmol heterozyklischer Nitroaromat, 1 mol% Katalysator (3 Gew. % Co-L1/C), 50 bar Wasserstoff, 3 ml H_2O. Die Umsetzung und Ausbeute wurden mittels GC unter Verwendung von *n*-Hexadekan als internem Standard ermittelt. [c] Durchgeführt in THF (2 ml) mit 100 µl H_2O.

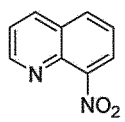
Ohne weitere Optimierung werden alle Substrate in guten Ausbeuten umgesetzt (53-85%).


85%


53%


58%

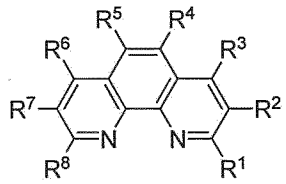

75%


73%[c]

Patentansprüche

1. Verwendung von thermisch behandelten geträgerten Kobalt-Katalysatoren zur Hydrierung von nitroaromatischen Verbindungen, wobei der Kobalt-Katalysator durch in situ Immobilisierung eines Kobalt-Amin-Komplexes an einen anorganischen porösen Träger und anschließender Pyrolyse hergestellt wurde, und wobei in dem verwendeten Kobalt-Amin-Komplex Kobalt an einen aromatischen oder heterozyklischen Stickstoffliganden L gebunden vorliegt, wobei der Stickstoffligand so ausgewählt ist, dass er mit dem Kobaltatom eine poly-aromatische Struktur bildet.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stickstoffliganden des Kobalt-Amin-Komplexes ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Phenanthroline und deren Derivate und Pyridine, wobei die Phenanthroline die folgende allgemeine Formel aufweisen



in der R^1 bis R^8 ist gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasserstoff, C1-C6-Alkyl, C1-C6-OAlkyl, Amino, Carboxy, Halogen, substituiertes und unsubstituiertes Aryl, substituiertes und unsubstituiertes Hetereoaryl, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend H, Me, Et, OMe, NH_2, COOH, Phenyl, F, Cl und Br.

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Stickstoffligand L ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend die Phenanthroline L1: 1,10-Phenanthrolin und dessen Derivate L1b: 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin, L1c: 4,7-Dimethoxy-1,10-phenanthrolin, L1d: 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin, L2: Terpyridin, L3: 2,6-*Bis*-benzimidazol-pyridin, L4: 1,1`-Bipyridin und L5: Pyridin, besonders bevorzugt L1: 1,10-Phenanthrolin.

4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der anorganische Träger aus Kohlenstoff (C), Al_2O_3 oder TiO_2 besteht, vorzugsweise aus Kohlenstoff.

5. Verwendung nach einem der Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein an Kohlenstoff geträgerter Kobalt-Amin-Komplex mit der Formel Co-L/C ist, wobei L ausgewählt ist aus L1 bis L5 gemäß Anspruch 3, vorzugsweise ist der Stickstoffligand 1,10- Phenanthrolin (L1) und dessen Derivate 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (L1b), 4,7-Dimethoxy-1,10-phenanthrolin, 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin (L1c).

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der verwendete Katalysator bei Temperaturen von 600 bis 1100 °C thermisch behandelt wurde, vorzugsweise bei Temperaturen von 750 bis 850 °C.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das nach der Hydrierung erhaltene aromatische Amin noch alle Mehrfachbindungen an Substituenten von aromatischen Kernen enthält, die bereits vor der Hydrierung vorlagen.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung von Nitroaromaten bei Temperaturen von 60 bis 200 °C, bevorzugt bei 90 bis 120 °C erfolgt.

9. Geträgerter Kobalt-Stickstoffligand-Komplex an einem Kohlenstoffträger (C) mit der Formel Co-L/C, der thermisch bei 750 bis 850 °C behandelt wurde, wobei der Ligand L ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend L1: 1,10-Phenanthrolin und dessen Derivate L1b: 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin, L1c: 4,7-Dimethoxy-1,10-phenanthrolin, L1d: 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin, L2: Terpyridin, L3: 2,6-*Bis*-benzimidazol-pyridin, L4: 1,1`-Bipyridin und L5: Pyridin, vorzugsweise Kobalt-1,10-Phenanthroline/C.

10. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Kobalt-Stickstoffligand-Komplexes an einem Kohlenstoffträger mit der Formel Co-L/C gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung eines Kobaltsalzes mit dem Stickstoffliganden L gemischt, anschließend der Kohlenstoffträger zugegeben wird und dass nach ggf. Abzug des Lösungsmittels und Trocknung die Pyrolyse erfolgt.