СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1103793 A

3(51) C 07 C 87/60

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

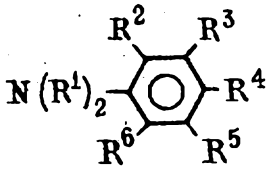
К ПАТЕНТУ

13 ... 33 БИБЛИОТЕКА

(21) 2880051/23-04
(22) 12.02.80
(31) 7904481
(32) 15.02.79
(33) Франция
(46) 15.07.84 Бюл. № 26
(72) Жорж Кордьé (Франция)
(71) Рон-Пуленк Агрошими (Франция)
(53) 547.233.07 (088.8)

(56) 1. Выложенная заявка ФРГ № 2503145, кл. C 07 C 87/60, опублик. 1976, (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 3-ХЛОРАНИЛИНА ИЛИ 3,5-ДИХЛОРАНИЛИНА гидрированием азотсодержащих полихлорпроизводных бензола в присутствии палладиевого катализатора, нанесенного на уголь, и соляной кислоты при нагревании и повышенном давлении, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью упрощения процесса, в качестве азотсодержащих полихлорпроизводных бензола используют соединение общей формулы



где R^1 – водород или кислород и, если R^2 – водород, то R^3 и R^4 – хлор, R^5 – водород или хлор, R^6 – водород и, если R^2 – хлор, то R^3, R^4, R^5 и R^6 – водород или хлор, причем, по крайней мере, R^3 или R^5 – хлор, и процесс проводят в присутствии бромистоводородной или иодистоводородной кислот или бромидов, или иодидов щелочных металлов при концентрации ионов водорода 0,8 – 12 г-ион/л, концентрации бромид-ионов 0,1–6 г-ион/л, концентрации иодид-ионов $0{,}5\text{-}10^{-4}$ – 1 г-ион/л, температуре 130–210°С и давлении 8–36 бар.

(19) SU (11) 1103793 A

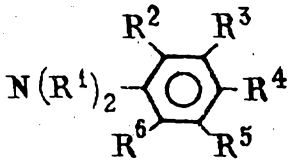
Изобретение относится к усовершенствованному способу получения 3-хлоранилина или 3,5-дихлоранилина использующимся в качестве полупродуктов в органическом синтезе, в производстве медпрепаратов, гербицидов и других областях химической промышленности.

Наиболее близким к предлагаемому является известный способ получения 3-хлоранилина или 3,5-дихлоранилина гидрированием полихлоранилинов, обязательно содержащих атомы хлора в мета-положениях (соответственно), в среде 36%-ной (~9,9 н.) соляной кислоты в присутствии палладиевого катализатора, нанесенного на уголь, и каталитических количеств сульфидов металлов при температуре 220 - 260°С и давлении 200 ати. Выход целевых продуктов близкий к количественному (до 99%) [1].

Недостатком данного способа является сложность проведения процесса, связанная с использованием высокого давления и повышенных температур.

Цель изобретения - упрощение процесса получения 3-хлоранилина или 3,5-дихлоранилина.

Указанная цель достигается тем, что согласно способу получения 3-хлоранилина или 3,5-дихлоранилина гидрированием азотсодержащих полихлорпроизводных бензола в присутствии палладиевого катализатора, нанесенного на уголь, и соляной кислоты при нагревании и повышенном давлении в качестве азотсодержащих полихлорпроизводных бензола, используют соединение общей формулы



где R^1 - водород или кислород и, если R^2 - водород, то R^3 и R^4 - хлор, R^5 - водород или хлор, R^6 - водород, и, если R^2 - хлор, то R^3, R^4, R^5 и R^6 - водород или хлор, причем по крайней мере, R^3 или R^5 - хлор, и процесс проводят в присутствии бромистоводородной или иодистоводородной кислот или бромидов, или иодидов щелочных металлов при концентрации ионов водорода 0,8-12 г-ион/л, концентрации бромид-ионов 0,1 - 6 г-ион/л, концентрация иодид-ионов $0,5\ 10^{-4}$ - 1 г-ион/л, температуре 130-210°С и давлении 8-36 бар.

Выход целевых продуктов 90-100%.

Положительный эффект предлагаемого способа заключается в упрощении процесса получения целевых продуктов, а именно в понижении давления процесса (вместо автоклавов высокого давления можно использовать автоклавы среднего и низкого давления) и его температуры (сокращение энергозатрат).

Пример 1. В автоклав, покрытый изнутри танталом, емкостью 250 $см^3$ вводят 1,67 г 2,3,4,5-тетрахлоранилина, 0,07 г катализатора, состоящего из палладия, нанесенного на активированный уголь (удельная поверхность активированного угля 1100 $м^2/г$, весовое содержание палладия 10%), 106 $см^3$ водного раствора соляной кислоты (концентрация раствора 4 моль кислоты/л), 13,3 $см^3$ водного раствора иодистого водорода (концентрация раствора 7,6 моль кислоты/л).

Автоклав продувают аргоном, закрывают, а затем продувают водородом. Поднимают температуру до 190°С, давая возможность возрастать автогенному давлению, после чего, когда температура достигнет указанной величины, вводят водород до создания давления (избыточного) 20 бар, из которых 6 бар составляет парциальное давление водорода, и оставляют на 1 ч.

Затем реакционную массу охлаждают, жидкую ее часть подщелачивают с помощью водного раствора едкого натра, путем фильтрации отделяют катализатор, с помощью метиленхлорида экстрагируют из водной фазы 3,5-дихлоранилин, полученный раствор в метиленхлориде высушивают над сульфатом натрия, выпаривают растворитель под вакуумом. Конверсия тетрахлоранилина составляет 100%. Выход 3,5-дихлоранилина 98,2%.

Пример 2. Процесс осуществляют в условиях, аналогичных примеру 1, но используют 98 $см^3$ водного раствора соляной кислоты (0,8 моль/л) вместо 106 $см^3$ раствора, содержащего 4 моль/л, и 63 г сухого NaJ (вместо 13,3 $см^3$ раствора HJ).

Выход 3,5-дихлоранилина 92,2%. Конверсия тетрахлоранилина 100%.

Пример 3. Процесс проводят в условиях аналогичных примеру 1, но используют 115 см^3 водного раствора соляной кислоты (0,8 моль/л) вместо 106 см^3 раствора, содержащего 4 моль/л, и 14,8 г NaJ сухого (вместо 13,3 см^3 раствора HJ).

Получают 3,5-дихлоранилин, содержащий 5,8% трихлоранилина и 0,3% метахлоранилина. Выход дихлоранилина 93,6%. Конверсия тетрахлоранилина 100%.

Пример 4. Процесс осуществляют в условиях, аналогичных примеру 1, но используют 120 см^3 водного раствора соляной кислоты (вместо 106 см^3) и 0,4 см^3 водного раствора иодистого водорода (концентрация раствора 0,01 моль/л) вместо 13,3 см^3 раствора концентрацией 7,6 моль/л. Продолжительность процесса 5 мин (вместо 1 ч). Получают 3,5-дихлоранилин, содержащий 3,5% метахлоранилина. Выход 3,5-дихлоранилина 96%. Конверсия тетрахлоранилина 100%.

Пример 5. Процесс проводят в условиях, аналогичных примеру 1, но загружают 0,42 г тетрахлоранилина (вместо 1,67 г), 120 см^3 водного раствора соляной кислоты (концентрация 2,5 моль/л) вместо 106 см^3 раствора концентрацией 4 моль/л и 0,11 г KJ сухого (вместо 13,3 см^3 раствора HJ). Продолжительность реакции 2 ч 40 мин (вместо 1 ч), температура 150°С (вместо 190°С), давление 10 бар, из которых 5 бар составляет парциональное давление водорода.

Получают 3,5-дихлоранилин, содержащий 2,5% анилина и 2,5% метахлоранилина. Выход 3,5-дихлоранилина 86%. Конверсия тетрахлоранилина 100%.

Пример 6. Процесс проводят в условиях, аналогичных примеру 1, но используют 1,17 г 2,3-дихлоранилина (вместо тетрахлоранилина), 0,56 г катализатора на основе палладия (вместо 0,07 г), 120 см^3 водного раствора HCl, концентрация которого составляет 2,5 моль/л (вместо 106 см^3 HCl концентрацией 4 моль/л). Вводят 0,2 KJ (вместо иодистого водорода).

Нагрев ведут до температуры 160°С, общее давление 13 бар, из которых 6 бар составляет парциальное давление водорода, продолжительность процесса 3 ч.

Конверсия 2,3-дихлоранилина 98,2%. Выход метахлоранилина 95,6% по отношению к превращенному дихлоранилину.

Пример 7. Процесс проводят в условиях, аналогичных примеру 1, но используют 3,4-дихлоранилин (вместо 2,3-дихлоранилина), соляную кислоту концентрацией 1 моль/л (вместо 2,5 моль/л), 0,04 г KJ (вместо 0,2 г). Продолжительность процесса только 45 мин.

3,4-Дихлоранилин полностью превратился в метахлоранилин, выход которого 97,1%.

Пример 8. В автоклав емкостью 225 см^3 загружают 139 г 3,4-дихлорнитробензола, 0,56 г катализатора (палладий на активированном угле, содержание палладия составляет 10%), 120 см^3 водного раствора соляной кислоты при концентрации 1 моль/л), 0,04 г KJ.

Автоклав продувают сначала аргоном, а затем водородом, после чего вводят в автоклав водород до достижения давления 4 бар. Доводят температуру в автоклаве до 160°С. Теперь давление равно 13 бар, из которых 6 бар приходится на парциальное давление водорода.

Реакционную смесь выдерживают при указанных условиях в течение 1 ч 40 мин, а затем охлаждают. Конверсия дихлорнитробензола 100%. Выход полученного метахлоранилина 92,9%.

Пример 9. В автоклав емкостью 250 см^3, изнутри покрытый танталом, вводят 120 см^3 водного 4н. раствора соляной кислоты, 0,354 г 3,4,5-трихлоранилина, 0,14 г катализатора на основе палладия, аналогичного указанному в примере 1, 0,011 г KJ.

Автоклав продувают аргоном, затем водородом, после чего закрывают. Осуществляют нагрев в течение 2 ч 30 мин при 130°С и общем давлении 8 бар и парциальном давлении водорода 5 бар. В течение процесса происходит полное превращение трихлоранилина, при этом получают 3,5-дихлоранилин с выходом 99%.

Пример 10. В автоклав емкостью 250 см^3, изнутри покрытый танталом, вводят 120 см^3 водного 4 н. раствора HCl, 3,54 г 2,4,5-

-трихлоранилина, 1,4 г катализатора на основе палладия, аналогичного указанному в предыдущих примерах (палладий нанесен на активированный уголь, при этом содержание палладия составляет 10%), 0,011 г иодида калия.

Автоклав продувают аргоном, затем водородом, после чего автоклав закрывают. Осуществляют нагрев в течение 240 мин, при температуре 160°С при общем давлении 18 бар и парциальном давлении водорода 13 бар.

Наблюдают полную конверсию исходного соединения, получают 3-хлоранилин с выходом 98,2%.

Пример 11. Процесс проводят в условиях, аналогичных предыдущему примеру, но загружают 120 $см^3$ водного 4 н. раствора HCl, 0,354 г 2,3,4,-трихлоранилина, 0,140 г катализатора на основе палладия (палладий в количестве 10% нанесен на активированный уголь), 0,011 г иодида калия.

Осуществляют нагрев в течение 160 мин при температуре 160°С и общем давлении 18 бар, из которых 13 бар составляет парциональное давление водорода.

При полной конверсии исходного соединения получают 3,5-дихлоранилин с выходом 96,8%.

Пример 12. Процесс в условиях, аналогичных примеру 1, но загружают 120 $см^3$ водного раствора соляной кислоты при концентрации 4 моль/л, 1,67 г 2,3,4,5-тетрахлоранилина, 0,07 г катализатора, использованного в примере 1; 7,14 г бромида калия.

Осуществляют нагрев в течение 170 мин при температуре 190°С и общем давлении 20 бар, из которых 6 бар составляет парциальное давление водорода.

Наблюдают полную конверсию исходного соединения. Получают 3,5-дихлоранилин с выходом 90%.

Пример 13. Процесс проводят в условиях, аналогичных примеру 1, однако загружают 120 мл водного 4 н. раствора соляной кислоты, 420 мг 2,3,4,5-тетрахлоранилина, 140 мг катализатора, аналогичного используемому в примере 1; 1,1 мг иодида калия (либо концентрация этого соединения в реакционной среде составляет $5,5 \cdot 10^{-5}$).

Осуществляют нагрев реакционной среды в течение 220 мин при температуре 160°С и общем давлении 9 бар, из которых 4,5 бар приходится на парциальное давление водорода.

Наблюдают полную конверсию тетрахлоранилина. Получают 3,5-дихлоранилин с выходом 92,5%.

Пример 14. Процесс проводят в условиях, аналогичных примеру 1, однако загружают 120 мл водного 4 н. раствора соляной кислоты, 420 мг 2,3,4,5-тетрахлоранилина, 140 мг катализатора, содержащего 1,1% палладия, нанесенного на активированный уголь, 11 г иодида калия.

Осуществляют нагрев в течение 180 мин при температуре 160°С и общем давлении 18 бар, из которых 13 бар приходится на парциальное давление водорода. Получают 3,5-дихлоранилин с выходом 98,1%. Наблюдают полную конверсию тетрахлоранилина.

Пример 15. Результаты, аналогичные полученным в примере 14, достигают при использовании аналогичных исходных соединений и в условиях, аналогичных указанным, при замене 140 мг катализатора, содержащего 1,1% палладия, на 140 мг катализатора, содержащего 2,8% палладия, нанесенного на подложку, аналогичную указанной, с использованием тех же методов.

Пример 16. В автоклав емкостью 3,6 л, изнутри покрытый танталом, загружают 2 кг водного 13,6%-ного раствора соляной кислоты; 150 г катализатора, содержащего палладий, нанесенный на газовую сажу (удельная поверхность активированного угля 1100 $м^2/г$, весовое содержание палладия 10%); 11,7 г сухого твердого иодида калия (или 0,5 ион/г ионов иодида на грамм-атом палладия).

Автоклав продувают сначала азотом, затем водородом, а потом автоклав закрывают . Вводят водород до достижения давления до 3 бар. Нагревают реакционную смесь до температуры 160°С, оставляя расти автогенное давление. Вновь вводят водород до установления давления на уровне 15,5 бар, из которых 10 бар составляет парциальное давление водорода. Затем вводят 1 моль 2,3,4,5-тетрахлорнитробензола в течение 2 ч 30 мин.

Смесь оставляют при названных условиях при постоянном перемешивании в течение 2 ч. Затем реакционную смесь охлаждают до 100°С, после чего выводят ее из реактора, жидкую реакционную смесь нейтрализуют водным раствором едкого натрия, путем фильтрования отделяют катализатор, а хлорсодержащие анилины, в основном, 3,5-дихлоранилин) экстрагируют толуолом. Растворитель выпаривают под вакуумом.

В указанных условиях конверсия 2,3,4,5-тетрахлорбензола 100%. Выход 3,5-дихлоранилина 94%.

Примеры 17-19. В автоклав емкостью 250 см^3 с внутренним покрытием из тантала загружают 120 мл водного раствора хлористоводородной кислоты с изменяемой концентрацией HCl, 3,5 г 2,3,5-трихлоранилина, 10,8 мг сухого йодистого калия, 0,14 г катализатора в виде палладия, нанесенного на активированный уголь (удельная поверхность активированного угля 1100 м^2/г, весовое содержание палладия 10%).

Осуществляют нагрев в течение определенного времени при температуре 160°С и общем давлении 20 бар. Получают 3,5-дихлоранилин.

В табл. 1 показаны концентрация ионов водорода в ион-г/л, продолжительность нагревания и выход по отношению к прореагировавшему 2,3,5-трихлоранилину.

Таблица 1

Примеры	Концентрация, ион-г/л H^+	Продолжительность, мин	Выход, %
17	5,2	90	99
18	10,0	60	99,5
19	12,0	60	100

Примеры 20-23. В автоклав емкостью 250 см^3 с внутренним покрытием из тантала загружают 120 мл раствора хлористоводородной кислоты при концентрации 4 моль/л, 1,67 г 2,3,4,5-тетрахлоранилина, 0,07 г катализатора в виде палладия, нанесенного на активированный уголь (удельная поверхность активированного угля 1100 м^2/г, весовое содержание палладия 10%), изменяемое количество ионов брома в виде соли (бромида) или бромистоводородной кислоты (120 мл). В последнем случае не добавляют хлористоводородной кислоты.

Осуществляют нагрев в течение определенного времени при 190°С при общем давлении 26 бар. Конверсия 100%. Получают 3,5-дихлоранилин.

В табл. 2 показан вид катиона, соединенного с ионом брома, концентрацию ионов брома, продолжительность нагрева и выход анилина, хлорированного в положении 3,5 т.е. выход в молях этого соединения по отношению к 2,3,4,5-тетрахлоранилину.

Таблица 2

Примеры	Катион	HCl	Br, ион-г/л	Продолжительность нагревания, мин	Выход 3,5-дихлоранилина, %
20	Li	4	0,5	60	94
21	H	4	0,3	100	91
22	Li	4	0,1	120	90
23	H	0	4	180	98

Пример 24. Процесс проводят в условиях примера 1. В автоклав вводят 0,84 г 2,3,5,6-тетрахлоранилина; 0,07 г катализатора Pd/C с 10% палладия; 106 мл водного раствора 4 н. соляной кислоты; 13,3 мл водного раствора 7,6 н. раствора иодистоводородной кислоты.

Время процесса 2 ч.

При конверсии исходного тетрахлоранилина 100% получают 3,5-дихлоранилин с выходом 96%.

Пример 25. Процесс проводят в условиях примера 1, исходя из того что вводят 0,84 г 2,3,5,6-тетрахлоранилина, 120 мл водного раствора 6 н. бромистоводородной кислоты, 0,07 г катализатора Pd/C с 10% Pd. Температура процесса 210°С, общее давление 36 бар, из которого 18 бар давление водорода. Время процесса

При конверсии исходного тетрахлоранилина 100% получают 3,5-дихлоранилин с выходом 97,3%.

Технико-экономическая эффективность предлагаемого способа заключается в упрощении процесса, а именно снижении давления и температуры процесса.

Составитель Ю.Хропов
Редактор М.Петрова Техред М.Надь Корректор А.Ильин

Заказ 5044/45 Тираж 410 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4