

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 146 287

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 146 287 (44) 04.02.81 Int. Cl.³ 3 (51) C 07 C 85/11
C 07 C 87/00
C 07 C 87/50
C 07 C 87/04

(21) WP C 07 C / 215 912 (22) 01.10.79

(71) siehe (72)

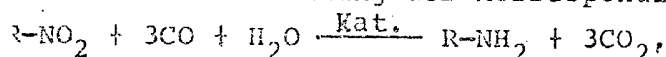
(72) Bremer, Jürgen, Dr.rer.nat., Dipl.-Chem.; Madeja, Kurt, Prof.
Dr.sc. Dipl.-Chem.; Dexheimer, Viktor, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, BfN,
2200 Greifswald, R.-Petershagen-Allee

(54) Verfahren zur homogenkatalysierten Reduktion von Nitro- zu
Aminverbindungen

(57) Das erfindungsgemäße Verfahren zur homogenkatalysierten Reduktion von Nitro- zu Aminverbindungen besteht in der Herstellung von Aminen aus organischen Nitroverbindungen in alkalischer Lösung unter Verwendung von Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel und löslichen Kobaltchelatkomplexen als Katalysatoren, wobei die Wahl des Lösungsmittels unproblematisch ist. Anstelle von Wasser sind auch wasserhaltige Lösungsmittelgemische einsetzbar. Auch werden an das Reduktionsgas keine überhöhten Reinheitsanforderungen gestellt, Sauerstoff ist auszuschließen. Die für das Verfahren empfohlenen Katalysatoren besitzen bereits bei Zimmertemperatur und CO-Normaldruck hohe Aktivität und katalysieren die Reduktion der Nitroverbindungen bei selektiver Bildung der korrespondierenden Amine:



wobei mit zunehmendem pH-Wert der Reaktionslösungen eine beträchtliche Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit erreicht wird. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich einfach nitrierte ein- und auch mehrkernige Aromaten sowie substituierte Nitroaromaten und Nitroheterozyklen quantitativ in die Amine überführen; mehrfachnitrierte Nitroaromaten werden konsekutiv reduziert. Auch über einen Alkylrest an den aromatischen Ring gebundene NO₂-Gruppen sowie nitrierte aliphatische Kohlenwasserstoffe werden selektiv reduziert, auch Gemische aus aromatischen und/oder aliphatischen Nitroverbindungen.

-1- 215912

Verfahren zur homogenkatalysierten Reduktion von Nitro- zu Aminverbindungen

1. Anwendungsgebiet:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen, cycloaliphatischen und/oder aliphatischen Aminoverbindungen durch Reduktion von entsprechenden Nitroverbindungen, auch Nitroheterozyklen unter Verwendung von Kobaltkomplexbkatalysátoren, die eine Hydrierung der Nitroverbindungen in homogener Phase und unter Normalbedingungen mit hoher Ausbeute bewirken. Das Verfahren ist ferner dadurch gekennzeichnet, daß Kohlenmonoxid und Wasser als Hydriermittel eingesetzt werden.

Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf ein Verfahren, durch das ein- und mehrfach nitrierte Ein- bzw. Mehrkernaromaten, unterschiedlich substituierte aromatische Nitroverbindungen, verschieden substituierte aliphatische und cycloaliphatische Nitroverbindungen und dgl., selektiv und ggf. schrittweise unter Erhalt der übrigen Nitrogruppen zu den korrespondierenden Aminoverbindungen hydriert werden.

2. Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur katalytischen Reduktion von Nitro- zu Aminoverbindungen sind technische Verfahren bekannt, die in Gegenwart heterogener Katalysatoren, wie Raney-Nickel oder auf einen inerten mikroporösen Träger, wie Tonerde, Siliziumdioxid, Kohle, Magnesia, Chromoxid und dgl., aufgebrachte feinteilige Metalle oder Metalloide, wie Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Nickel, Ruthenium u. a. durchgeführt werden, wobei in der Regel Temperaturen von 150 - 200 °C und Drücke von 20-200 Atm.

erforderlich sind.

Hauptnachteile dieser Verfahren sind:

1. Die Notwendigkeit, die Reaktionen infolge niederer Aktivität der Katalysatoren unter recht drastischen Reaktionsbedingungen durchzuführen.
2. Die Bildung getrennter Phasen im Reaktionsgemisch, was den Kontakt des Katalysators mit den Reaktionsteilnehmern erschwert.
3. Instabilität der bekannten Katalysatoren bei kontinuierlicher Prozeßführung, infolge einer Inaktivierung der Katalysatoroberfläche durch Kontaktgifte, was einen häufigen Ersatz oder Regenerierung der Kontakte notwendig macht.
4. Niedrige Selektivität der Verfahren; die Ausbeute an Aminen beträgt 70 bis 90 %.
5. Die hohen Kosten, die durch den Einsatz der teuren Edelmetalle entstehen.
6. Zusätzliche Kosten für aufwendige Reinigungsverfahren zur Isolierung sauberer Endprodukte, die dadurch notwendig werden, daß ein Gemisch von Reaktionsprodukten (Hydrierprodukte, Kondensations- und Umlagerungsprodukte) erhalten wird bzw. in vielen Fällen dem Reaktionsmedium verschiedene Zusätze zur Steigerung der Selektivität zugegeben werden müssen.

Um die bei Einsatz von heterogenen Katalysatoren auftretenden Schwierigkeiten wie Mehrphasenbildung, mäßige Selektivität und geringe Stabilität gegenüber Kontaktgiften, abzustellen, wurden in den letzten Jahren auch Komplexverbindungen in Lösung zur Hydrierung von Nitroverbindungen eingesetzt [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7].

Literatur:

- [1] B. R. James, Homogeneous Hydrogenation, John Wiley & Sons, N. Y., London, Sydney, Toronto, 1973
- [2] J. Kwiatek, Catal. Rev 1, 37 (1967)
- [3] F. L'Eplattenier, P. Matthys, F. Calderazzo, Inorg.Chem. 9, 342 (1970)

- [4] J. F. Knifton, J. Catal., 33, 289 (1974)
- [5] J. F. Knifton, R. M. Suggitt, U. S. Patent 3 832 401
(1974)
- [6] J. F. Knifton, R. M. Suggitt, French. Patent 2 127 970
(1972)
- [7] K. Cann, T. Cole, W. Slegeir, R. Pettit, J. Amer. chem.
Soc., 100, 3969 (1978)

Soweit aus der Literatur bekannt ist, werden für diese homogenkatalytischen Verfahren Verbindungen des Rutheniums, Rhodiums, Eisens und Kobalts mit unterschiedlichem Erfolg eingesetzt; die besten Ergebnisse wurden dabei mit Rutheniumverbindungen, die wenigstens einen π -Akzeptor-Liganden wie Kohlenmonoxid, Phosphine, Stibine u. a. enthalten, erreicht. In Gegenwart solcher Rutheniumverbindungen gelingt die Reduktion von Nitro- zu Aminoverbindungen mit hoher Selektivität (in günstigen Fällen werden Selektivitäten von 85 bis 100 % erreicht), wobei erstmalig über eine schrittweise Reduktion der Nitrogruppen in mehrfach nitrierten Aromaten berichtet wird. Als Hydriermittel findet reiner Wasserstoff Verwendung, wobei wiederum recht drastische Reaktionsbedingungen (Temperaturen von 120 °C und H_2 -Drücke von etwa 100 Atm. werden als günstig angegeben) zur Erreichung einer zufriedenstellenden Katalysatoraktivität erforderlich sind.

In anderen Fällen werden auch Gemische aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid als Hydriermittel eingesetzt, wobei allerdings die Aminausbeute mit steigendem CO-Partialdruck zu Gunsten anderer Reaktionsprodukte, wie Harnstoffderivate, schnell abnimmt.

Hauptnachteile bisher bekannter homogenkatalytischer Verfahren zur Reduktion von Nitro- zu Aminoverbindungen sind:

1. Die in der Regel recht hohen Temperaturen und Drücke, die für die Wirksamkeit solcher Katalysatoren notwendig sind.
2. Die hohen Kosten, die durch den Einsatz der teuren Edelmetallverbindungen entstehen.

3. Die geringe Aktivität und/oder Sektivität, die beim Einsatz von Komplexverbindungen der genannten anderen Übergangsmetalle bisher erreicht werden konnte(n).
4. Die geringe Stabilität der eingesetzten Komplexkatalysatoren unter den genannten Reaktionsbedingungen.

3. Ziel der Erfindung:

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur Reduktion aromatischer, aliphatischer und cycloaliphatischer Nitroverbindungen unterschiedlichster Konstitution zu den korrespondierenden Aminoverbindungen mit quantitativer Ausbeute und in Gegenwart eines hochaktiven, selektiven und stabilen Katalysators in Form preisgünstiger Metallkomplexverbindungen.

Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, solche Komplexkatalysatoren anzugeben, die in wäßriger Lösung und unter milden Bedingungen verwendet werden können.

4. Wesen der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Hydrierung organischer Nitroverbindungen besteht darin, daß man die Hydrierung in Gegenwart einer wenigsten katalytischen Menge löslicher Kobalt(II)- und/oder Kobalt(III)-Chelatkomplexe in wäßriger oder wasserhaltigen alkalischen Lösungen durchführt und Kohlenmonoxid als Hydriermittel eingesetzt wird. Für das Verfahren werden solche Katalysatoren angegeben, die die Hydrierung der Nitro- zu Aminoverbindungen bereits bei Zimmertemperatur und CO-Normaldruck mit hoher Geschwindigkeit und noch bei hohem Substrat-Katalysator-Verhältnis mit quantitativer Ausbeute ermöglichen:



Das Wesen des Verfahrens besteht auch darin, daß bei mehrfach nitrierten Aromaten die NO_2 -Gruppen schrittweise hydriert werden, was z. B. bei entsprechender Prozeßführung die Darstellung sehr reiner Nitraniline aus Dinitrobenzolen erlaubt. Ferner werden die Nitroverbindungen mit oft recht

unterschiedlichen Geschwindigkeiten zu den korrespondierenden Aminoverbindungen hydriert, so daß beim Einsatz von Gemischen aus verschiedenen Nitroverbindungen die Hydrierung nur einer Komponente bevorzugt erfolgen kann, z. B. wird in einem Gemisch aus o-, m- und p-Nitranilin zunächst nur das p-Nitranilin hydriert, dessen Hydriergeschwindigkeit das Dreifache der seiner Homologen beträgt, so daß bei geeigneter Prozeßführung gleichzeitig eine Trennung der Produkte möglich wird.

Zum besseren Verständnis der Erfindung sollen die nachfolgenden Erläuterungen dienen:

a) Das Substrat

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich alle nitrierten Kohlenwasserstoffe sowie Nitro-Heterozyklen in die korrespondierenden Aminoverbindungen überführen. Dazu gehören die einfachnitrierten einkernigen Aromaten, wie Nitrobenzol, Nitrotoluole, Nitroxylrole, Nitrophenole, halogen- und anders substituierte Nitrobenzole und auch zwei-, drei- und mehrkernige Aromaten, wie Nitronaphthaline, 5-Nitroanthracen und dgl. sowie substituierte einfachnitrierte Mehrkernaromaten. Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren ebenso geeignet sind zwei- und dreifach nitrierte Einkernaromaten, wie o-, m-, p-Dinitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol und dgl. sowie zwei- und mehrfachnitrierte mehrkernige Aromaten, wie 1,9-Dinitronaphthalin und dgl.; auch Nitrosteroiden und Nitro-Heterozyklen; wie 4-Nitropyridin und dgl., zählen dazu.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich auch alle nitrierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe in die korrespondierenden Amine überführen. Dazu gehören einfach nitrierte aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie 1-Nitrobutan, 1-Nitrohexan, Nitrocyclohexan, Nitrocyclo-octen und dgl., kettenverzweigte aliphatische Nitroverbindungen, wie 2-Nitro-isobuten und dgl. Hydriert werden auch solche Nitroverbindungen, in denen die NO_2 -Gruppe über einen Alkylrest an den aromatischen Ring gebunden ist, wie im Phenylnitromethan.

Das Substrat für das erfindungsgemäße Hydrierverfahren braucht nicht unbedingt rein zu sein; es kann auch mit nicht-nitrierten

Aromaten oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie es bei verschiedenen Nitrierverfahren erhalten wird oder einem anderen inerten Lösungsmittel wie Äther, Alkohole und dgl. vermischt sein, auch wasserhaltige Gemische gehören dazu.

b) Der Katalysator

Als Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind Kobaltkomplexe von N-Donorchelatliganden des allgemeinen Typs $[\text{CoN}_4]^n$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ geeignet, in denen das Kobaltatom die Oxydationsstufen 2 und 3 besitzen kann und die sich wenigstens in katalytischen Mengen, wenigstens 10^{-4} Mol, vorzugsweise wenigstens 10^{-3} Mol Kobaltkomplex pro Mol Nitroverbindung im verwendeten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch lösen. Hierzu gehören die Kobaltkomplexe des Dimethylglyoxims (dmg) und anderer Dioxime, des 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazaundeca-1,3,8,10-tetraen-1,11-diols (tn), des 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraens (teten) und anderer N_4 -Chelatliganden.

Der Katalysatorkomplex wird entweder als solcher oder in Form einer leicht zugänglichen Vorstufe eingesetzt, wie das Bisdimethylglyoximato-kobalt(II), $[\text{Co}(\text{dmg})_2] \cdot n\text{L}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, Methanol u. a.; $n = 0$ bis 2), die Halogeno-aquo-bisdimethylglyoximato-kobalt(III)-Komplexe, $[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{X}(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br, NO_2 , OH u. a.) oder das Dichloro-bisdimethylglyoximato-kobalt(III), $[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{Cl}_2]\text{H}$; die Kobalt(II)- oder -(III)-Komplexe des 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazaundeca-1,3,8,10-tetraen-1,11-diols, wie $[\text{Co}(\text{tn})]\text{ClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0$ bis 2), $[\text{Co}(\text{tn})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$; die Kobalt(II)- oder -(III)-Komplexe des (teten)-Chelatliganden, wie $[\text{Co}(\text{teten})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{teten})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und dgl. Es ist aber auch möglich, durch Zusammengeben stöchiometrischer Mengen eines einfachen Kobalt(II)-Salzes, wie Kobalt(II)-acetat und des komplexbildenden Chelatliganden, wie Dimethylglyoxim, den katalytisch aktiven Kobaltchelatkomplex vor Beginn des Hydrierprozesses (vor Zugabe der organischen Nitroverbindung) im Reaktionsgefäß zu erzeugen. Die Präparation der Kobaltchelatkomplexe erfolgt nach den in der Literatur beschriebenen Vorschriften.

c) Das Hydriermittel

Für das Verfahren der Erfindung wird Kohlenmonoxid in Kombination mit Wasser und/oder anderen H-aciden Lösungsmitteln als Reduktionsmittel für die Hydrierung der Nitro- zu Aminoverbindungen eingesetzt. Anstelle von reinem Kohlenmonoxid können auch Gemische aus Kohlenmonoxid und molekularem Wasserstoff unterschiedlichster Zusammensetzung für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden, auch andere Verunreinigungen, wie Kohlendioxid, Stickstoff, Methan und dgl. stören nicht, soweit sie sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen gegenüber den als Katalysatoren eingesetzten Kobaltkomplexen inert verhalten; andererseits bieten sie jedoch keine Vorteile und sollten daher ausgeschlossen sein.

Soweit festgestellt werden konnte, werden die als Katalysatoren eingesetzten Kobaltkomplexe durch das Kohlenmonoxid zunächst in die Kobalt(I)-Verbindungen überführt. Letztere fungieren dann als Elektronendonatoren gegenüber der Nitroverbindung oder aber durch Anlagerung eines Protons an die Kobalt(I)-Verbindung wird zunächst das entsprechende Hydrid gebildet, welches dann seinen Wasserstoff auf die Nitroverbindung überträgt, wobei die gegenüber Kohlenmonoxid aktive Form des Katalysatorkomplexes zurückgebildet wird.

d) Das Medium

Für das Verfahren der Erfindung wird bevorzugt ein Gemisch aus Wasser und n-Propanol zu etwa gleichen Volumenanteilen eingesetzt. Anstelle des n-Propanols können auch andere Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Butanol und längerkettige Alkohole sowie Cyclohexanol und andere mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie Aceton, Tetrahydrofuran und dgl. Verwendung finden auch Gemische aus Wasser, Alkohole und inerte Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol, Xylol, Äther Kohlenwasserstoffe und dgl. gehören dazu, wobei eine teilweise Entmischung nicht von Nachteil zu sein braucht. Um angemessene Reaktionszeiten zu erhalten, sollte der pH-Wert der Reaktionslösungen nicht unterhalb 10 liegen; bevor-

zugt sind pH-Werte von etwa 11 und darüber, was durch den Zusatz von alkalischen Mitteln, wie Natronlauge, Kalilauge, Natriumkarbonat, Kalziumhydroxid, Ammoniak, ggf. auch organische Aminoverbindungen und dgl. erreicht wird (bevorzugt erfolgt jedoch die Einstellung des pH-Wertes mit Alkalien).

e) Reaktionstemperatur und Druck

Die für das erfindungsgemäße Verfahren entwickelten Katalysatoren besitzen bereits unter Normalbedingungen, d. h. bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck eine beachtliche Aktivität, so daß die Temperatur des Reaktionsgemisches sowie der Kohlenmonoxid- und Druck nicht kritisch sind. Unter diesen Bedingungen läßt sich ein etwa 100facher Überschuß an Nitroverbindung bezüglich der eingesetzten Mengen an Kobaltkomplex u. U. schon in wenigen Minuten vollständig in das korrespondierende Amin überführen.

f) Durchführung des Verfahrens

Das Verfahren der Erfindung wird vorzugsweise so durchgeführt, daß während der Beschickung des Reaktors, ausgestattet mit Gaseinlaß, Rührer, Temperiertorrichtung (im Bedarfsfall) und Stutzen zum Einfüllen des Katalysators, der alkalischen Zuschläge, des Lösungsmittels bzw. der zuvor hergestellten Lösungen des Katalysatorkomplexes sowie der organischen Nitroverbindungen bzw. Lösungen dieser, ein Sauerstoffzutritt ausgeschlossen wird. Dies kann durch einen Inertgasspülstrom erfolgen. Nach Austausch der Inertgasatmosphäre gegen Kohlenmonoxid erfolgt unter Rühren des Reaktionsgemisches die Reduktion der Nitro- zu Aminoverbindung.

Das als Oxydationsprodukt entstehende Kohlendioxid wird unter den gewählten Reaktionsbedingungen in Form von Karbonaten oder Hydrogenkarbonaten in der Reaktionslösung gebunden, was mit einer gleichzeitigen Abnahme des pH-Wertes der Reaktionslösung verbunden ist. Zur Aufrechterhaltung eines genügend alkalischen Milieus und damit einer vertretbaren Reaktionsgeschwindigkeit macht sich somit mit fortschreitender Reaktion ein Zusatz von alkalischen Mitteln erforderlich.

Das Ende der Reaktion wird durch eine drastische Abnahme des Gasverbrauchs angezeigt. Auch kann durch Verfolgung des CO-Verbrauches, es werden drei Mol Kohlenmonoxid zur Reduktion einer Nitro- zur Aminogruppe benötigt oder aber durch kontinuierliche Probenentnahme kann der Verlauf der Hydrierreaktion verfolgt und falls notwendig an dem gewünschten Punkt durch Austreiben des überschüssigen Kohlenmonoxids angehalten werden.

Aus dem Reaktionsgemisch kann das erhaltene Amin in bekannter Weise isoliert, z. B. durch Wasserdampf abdestilliert oder aber mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Mineralsäure extrahiert werden. Im letzteren Fall läßt sich aus dem Aminsatz das freie Amin durch Neutralisation mit einer Base gewinnen.

Nach der vorstehenden allgemeinen Beschreibung soll das Verfahren der Erfindung in den folgenden Beispielen weiter erläutert werden.

5. Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 bis 13

Hydrierung von Nitrobenzol unter Verwendung unterschiedlicher Kobaltkomplexe als Katalysatoren

In einem 200 ml fassenden Reaktor, bestehend aus einem Glasgefäß mit Temperiermantel, Rührer und Stutzen zum Einfüllen der Reaktionskomponenten werden $5 \cdot 10^{-4}$ Mol Kobaltkomplex, das alkalische Mittel und nach dem Spülen mit einem kräftigen Argonstrom 100 ml eines sauerstofffreien Gemisches aus Wasser und n-Propanol (1:1) eingefüllt. Durch kurzzeitiges Rühren werden die Feststoffe gelöst und die Lösung auf die vorgesehene Reaktionstemperatur temperiert. Zu der so hergestellten Katalysatorlösung werden $5 \cdot 10^{-3}$ Mol sauerstofffreies Nitrobenzol dosiert und die Schutzgasatmosphäre durch Kohlenmonoxid von einer Atmosphäre Druck ersetzt. Der Reaktor ist außerdem noch über eine Leitung mit einem mit Kohlenmonoxid gefüllten Vorratsgefäß so verbunden, daß - falls es zur besseren Kontrolle des Reaktionsgeschehens erforderlich sein sollte -

der Kohlenmonoxidverbrauch kontinuierlich verfolgt werden kann. Der Kohlenmonoxidruck wird dabei ständig auf seinen Anfangswert gehalten. Damit während der Reduktion der Nitroverbindung der pH-Wert der Reaktionslösungen durch das entstehende Kohlendioxid nicht auf einen für die Reaktionsgeschwindigkeit ungünstigen Wert absinkt, wird eine dem Kohlenmonoxidverbrauch angemessene Menge Natronlauge der Reaktionslösung zugesetzt.

Nach Ablauf der in Tabelle 1 angegebenen Zeiten werden die Reaktionslösungen dem Reaktor entnommen, unter vermindertem Druck bis zum Verbleib eines trockenen Rückstandes eingeeengt und das gebildete Amin im Destillat gaschromatographisch nachgewiesen.

Wie die in Tabelle 1 angegebenen Werte zeigen, werden mit dem Kobaltchelatkomplex $[\text{Co}(\text{teten})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die besten Ergebnisse erhalten: Das eingesetzte Nitrobenzol wird selektiv zum Anilin hydriert, wobei sich besonders günstig auf die Reaktionszeiten eine Steigerung des pH-Wertes der Reaktionslösungen auswirkt.

Tabelle 1:

Kobaltkomplex	Reakt. temp. °C	pH-Wert	Reakt. zeit min	Umwandlungsgrad %	Selektivität %Anilin
$[\text{Co}(\text{dmg})_2] \cdot 1,5\text{CH}_3\text{OH}$	35	10,2	480	30	+))
$[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$	35	10,2	480	30	+))
$[\text{Co}(\text{tn})]\text{ClO}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	35	10,2	480	25	+))
$[\text{Co}(\text{teten})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35	10,2	480	100	98
	35	10,0	480	40	95
	45	10,0	200	100	100
	25	10,0	480	20	+))
	25	10,5	440	100	100
	25	10,7	130	100	100
	25	10,85	45	100	100
	35	10,5	110	100	100
	35	10,65	33	100	100
	35	10,8	15	100	100

+) nicht quantitativ bestimmt

Beispiel 14 bis 20

Hydrierung von Nitrobenzol unter Verwendung von $[\text{Co}(\text{teten})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Katalysator und bei unterschiedlichen Substrat-Katalysator-Verhältnissen

Wie in den Beispielen 1 bis 13 wurde der Reaktor mit den Reaktionskomponenten gefüllt; die Konzentration an Katalysatorkomplex wurde zwischen $7,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l und $2,5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l gewählt, das Nitrobenzol wurde in einem 7- bis 400fachen Überschuß eingesetzt, das Lösungsvolumen betrug 100 ml. Die Reaktionstemperatur wurde auf 35°C , der Kohlenmonoxiddruck auf eine Atmosphäre eingestellt.

Wie die in Tabelle 2 angegebenen Werte zeigen, ändert sich die Aktivität des Katalysators (als ein Maß hierfür werden die Umsatzzahlen UZ = Mol hydriertes Nitrobenzol pro Mol Katalysatorkomplex pro Stunde angegeben) mit zunehmendem Substratüberschuß nur unwesentlich. Das eingesetzte Nitrobenzol wird selektiv zum Anilin hydriert, eine schon geringfügige Steigerung des pH-Wertes der Reaktionslösungen führt zu einer beachtlichen Aktivitätszunahme des Katalysators.

Tabelle 2:

Katalysator- konzentration mmol/l	Nitrobenzol- Co-Verhältnis	pH-Wert	UZ	Selektivität % Anilin
7,5	7	10,5	11,7	100
2,5	20	10,5	12,2	
2,5	20	10,65	42,5	100
1,0	50	10,5	12,1	
1,0	50	10,8	62,5	100
0,25	200	10,5	11,5	
0,25	400	10,5	11,8	96

Beispiel 21 bis 34

Hydrierung substituierter Nitrobenzole und einfach nitrierter Mehrkernaromaten unter Verwendung von $[\text{Co}(\text{teten})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Katalysator

Wie in den Beispielen 1 - 13 wurde der Reaktor mit den

Reaktionskomponenten gefüllt; allerdings mit dem Unterschied, daß die Nitroverbindungen als Feststoffe vor dem Einfüllen des Lösungsmittelgemisches in den Reaktor gebracht wurden. Der Katalysatorkomplex wurde in allen Versuchen in einer Menge von $5 \cdot 10^{-4}$ Mol eingesetzt. Das Lösungsvolumen betrug 100 ml, die Reaktionstemperatur 35°C und der CO-Druck eine Atmosphäre.

Nach Ablauf der in der Tabelle 3 angegebenen Reaktionszeiten wurden die Reaktionslösungen dem Reaktor entnommen, der Katalysator über eine Aluminiumoxidsäule abgetrennt und die Reaktionsprodukte mit Äther oder Benzol eluiert und spektralphotometrisch nachgewiesen.

Wie die in Tabelle 3 angegebenen Werte zeigen, werden die eingesetzten Nitroverbindungen mit hoher Selektivität zum korrespondierenden Amin hydriert, wobei sich die Reaktionszeiten mit steigendem pH-Wert der Reaktionslösungen erheblich verkürzen.

Tabelle 3:

Substrat	S:K	pH-Wert	Reakt. zeit (min)	Umwandlungsgrad %	Selektivität % Amin
o-Nitranilin	5	10,2	250	95	97
	5	10,65	110	100	98
	25	10,85	50	100	100
m-Nitranilin	5	10,2	85	95	100
p-Nitranilin	5	10,2	80	95	90
	5	10,8	25	100	95
p-Chlornitrobenzol	5	10,8	25	100	100
p-Nitrophenol	5	10,8	25	100	90
	15	10,65	135	90	100
2-Piperidino-5-cyano-nitrobenzol	5	9,8	120	100	95
2-Morpholino-5-cyano-nitrobenzol	5	9,8	105	100	92
α -Nitronaphthalin	5	10,0	230	90	96
	5	10,25	70	100	100
	5	10,5	25	100	98

Beispiel 35 bis 40:

Hydrierung von o-Dinitrobenzol zu o-Nitranilin bzw. o-Phenylendiamin in Gegenwart von $[\text{Co}(\text{teten})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Katalysator

Wie in den Beispielen 21 - 34 wurde der Reaktor mit den Reaktionskomponenten gefüllt, der Katalysator wurde wiederum in einer Menge von $5 \cdot 10^{-4}$ Mol eingesetzt, die Konzentration an o-Dinitrobenzol betrug $2,5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l, das Lösungsvolumen 100 ml, die Reaktionstemperatur 35°C und der Kohlenmonoxiddruck eine Atmosphäre. Der pH-Wert der Reaktionslösung wurde auf etwa 10,5 durch kontinuierliche Zugabe von Natronlauge gehalten.

Nach Absorption der in Tabelle 4 angegebenen Mengen an Kohlenmonoxid durch die Reaktionslösungen wurden Proben der Lösung entnommen und entsprechend der in den Beispielen 21 - 34 genannten Verfahrensweise aufgearbeitet und analysiert. Wie die in Tabelle 4 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, wird das o-Dinitrobenzol zunächst selektiv bis zum o-Nitranilin hydriert. Erst wenn über 93 % umgesetzt sind, erfolgt die Bildung des o-Phenylendiamins.

Tabelle 4:

Umsatz Mol CO/Mol S	% o-Nitranilin	% o-Phenylendiamin
2,4	86	-
2,9	93	5
3,1	84	10
3,5	77	23
5,4	22	78
5,8	3	97

Beispiel 41

Hydrierung von Nitroparaffinen in Gegenwart des $[\text{Co}(\text{teten})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Katalysator

Wie in Beispiel 1 bis 13 wurde der Reaktor mit den Reaktionskomponenten gefüllt; die Konzentration an Katalysatorkomplex betrug $5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, das Nitroparaffin - in

vorliegenden Fall n-Nitrobutan - wurde in einem 5- bis 50-fachen Überschuß eingesetzt, das Lösungsvolumen betrug 100 ml. Die Reaktionstemperatur wurde auf 35 °C, der Kohlenmonoxiddruck auf eine Atmosphäre eingestellt.

Wie die in Tabelle 5 angegebenen Werte der gaschromatographischen Analyse der Reaktionslösungen zeigen, wird das eingesetzte n-Nitrobutan selektiv zum n-Butylamin hydriert. Eine Steigerung des pH-Wertes der Reaktionslösungen führt wiederum zu einer beachtlichen Aktivitätszunahme des Katalysators.

Tabelle 5:

n-Nitrobutan-Co Verhältnis	pH-Wert	UZ	Selektivität % Butylamin
5	11,55	6,5	100
5	11,8	12	
50	11,8	13	100

6. Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur homogenkatalysierten Reduktion von Nitro- zu Aminoverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung der genannten Nitroverbindung in Gegenwart von Kobaltkomplexverbindungen in einem von Oxydationsmitteln im wesentlichen befreiten wäßrigen oder anderen H-aciden Lösungsmittel mit Kohlenmonoxid von einer Atmosphäre Druck oder höher und bei Temperaturen von wenigstens 20 °C durchführt.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als homogenen Katalysator Kobaltkomplexverbindungen verwendet, die durch Chelatliganden stabilisiert sind, deren Donoratome Stickstoff sind und die Reduktion in alkalischem Milieu durchführt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Kobaltkomplexverbindungen mehrzähliger Oxime, Amine oder ähnlicher Chelatliganden mit N-Donoratomen verwendet, wie Diacetyldioxim, 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazaundeca-1,3,8,10-tetraen-1,11-diol, 2,3,9,10-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraen.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydriermittel auch Gemische aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff einsetzt und die Reduktion in wasserhaltiger alkalischer oder neutraler Lösung durchführt.
5. Verfahren nach Punkt 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion bei Drücken von wenigstens einer Atmosphäre und Temperaturen von wenigstens 20 °C durchführt.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Nitroverbindungen von ein- oder mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen oder auch Lösungen dieser in inerten Verdünnungsmitteln, die auch wasserhaltig sein können, einsetzt.

7. Verfahren nach Punkt 6, dadurch gekennzeichnet, daß man mehrere Nitrogruppen enthaltende ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe einsetzt und diese zu nitroaromatischen Aminen hydriert, wie o-Dinitrobenzol zu o-Nitranilin.
8. Verfahren nach Punkt 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von Nitroaromaten und Polynitroaromaten eingesetzt wird und davon im wesentlichen nur die Polynitroaromaten zu nitroaromatischen Aminen hydriert werden.
9. Verfahren nach Punkt 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von Nitrobenzol und o-Dinitrobenzol eingesetzt wird und davon im wesentlichen nur das o-Dinitrobenzol zu o-Nitranilin hydriert wird.
10. Verfahren nach Punkt 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von o-Nitranilin und o-Dinitrobenzol eingesetzt wird und davon im wesentlichen nur das o-Dinitrobenzol zu o-Nitranilin hydriert wird.
11. Verfahren nach Punkt 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von o-, m- und p-Nitranilin eingesetzt wird und davon im wesentlichen nur das p-Nitranilin zum Diamin hydriert wird.
12. Verfahren nach Punkt 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch von o- und p-Nitranilin oder m- und p-Nitranilin zum Diamin hydriert wird.
13. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß nitrierte lineare oder cyclische Paraffine mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen oder mehr eingesetzt werden.
14. Verfahren nach Punkt 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus Nitroparaffinen eingesetzt wird.
15. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch an Nitroparaffinen und Nitroaromaten eingesetzt wird.