

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

207 197

Int.Cl.³

3(51) C 07 C 87/52

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 C/ 2477 294
(31) 8202021

(22) 04.02.83
(32) 05.02.82

(44) 22.02.84
(33) FR

(71) siehe (73)
(72) CORDIER, GEORGES;FR;
(73) RHONE-POULENC AGROCHIMIE, LYON, FR
(74) PAB (PATENTANWALTSBUERO BERLIN) 1540258 1130 BERLIN FRANKFURTER ALLEE 286

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG M-HALOGENIERTER ANILINE

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung m-halogenierter Aniline durch katalytische Hydrierung von halogenierten Anilinderivaten der Formel I, in der bedeuten: X' und X'' Halogen, C₁- bis C₄-Alkyl oder C₁- bis C₄-Alkoxy und R', R'' und R''' Halogen, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenoxy, wobei mindestens einer der Substituenten X' und X'' und einer der Substituenten R', R'' und R''' auch Wasserstoff sein können, in flüssiger organischer, wasserfreier Phase in Gegenwart einer halogenhaltigen Wasserstoffsäure und eines Edelmetalls der Gruppe VIII des Periodensystems in einem chlorierten Benzol als Lösungsmittel. Formel I

247729 4

Verfahren zur Herstellung m-halogenierter Aniline

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung m-halogenierter Aniline durch Einwirkung von Wasserstoff auf stärker halogenierte Anilinderivate. Die m-halogenierten Aniline stellen wichtige Zwischenprodukte, insbesondere bei der Herstellung von Wirkstoffen auf dem Gebiet der Pflanzenschutzmittel, dar.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Die Herstellung m-substituierter Chloraniline durch Umsetzung von Polychloranilinen in saurem Medium mit Wasserstoff unter Druck in Gegenwart eines Katalysators auf der Basis eines Edelmetalls ist in der FR-PS 2 298 531 beschrieben. Bei diesem Verfahren ist allerdings die Anwendung hoher Drucke und sehr großer Mengen Chlorwasserstoffsäure erforderlich, was erhebliche Korrosionsprobleme aufwirft.

Ziel der Erfindung:

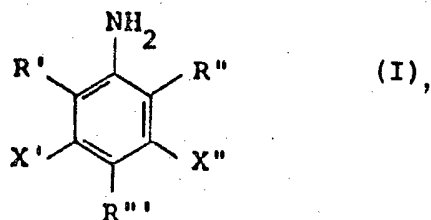
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren

zur Herstellung m-halogenierter Aniline durch selektive Hydrodehalogenierung von Polyhalogenanilinen anzugeben, bei dem keine Korrosionsprobleme auftreten.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Die Aufgabe wird anspruchsgemäß gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung m-halogenierter Aniline beruht auf der katalytischen Hydrierung halogenierter Anilinderivate der Formel I



in der bedeuten:

X' und X'' zugleich oder unabhängig Halogen, vorzugsweise Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl oder C₁- bis C₄-Alkoxy,

wobei mindestens einer der Substituenten X' und X'' zwingend Halogen und vorzugsweise Chlor ist und einer der Substituenten X' und X'' ferner Wasserstoff sein kann,

und

R', R'' und R''' zugleich oder unabhängig Halogen, vorzugsweise Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder Phenyl, Benzyl oder Phenoxy, die gegebenenfalls substituiert sind,

wobei mindestens einer dieser Substituenten Halogen und vorzugsweise Chlor ist und höchstens zwei der Substituenten R', R'' und R''' ferner Wasserstoff bedeuten können,

in flüssiger, organischer wasserfreier Phase in der Wärme und unter Druck in Gegenwart von Edelmetallen der Gruppe VIII des Periodensystems und ist dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart einer insbesondere halogenierten Wasserstoffsäure in einem chlorierten Benzol als Lösungsmittel durchgeführt wird.

Unter halogenierter Wasserstoffsäure wird hierbei eine wasserfreie Wasserstoffsäure verstanden, die ein Halogenatom wie Chlor und vorzugsweise Brom oder Jod enthält.

Diese Wasserstoffsäure kann zu Reaktionsbeginn als solche oder in Form einer Verbindung zugesetzt werden, die unter den Reaktionsbedingungen allmählich die Wasserstoffsäure freisetzt. Als derartige Verbindungen, die eine Wasserstoffsäure freisetzen, werden vorzugsweise die der Säure entsprechenden Halogene oder entsprechende Alkalimetall- oder quaternäre Ammoniumhalogenide eingesetzt.

Die Wasserstoffsäure bzw die die Wasserstoffsäure freisetzende Verbindung, die in flüssiger, im wesentlichen wasserfreier Form oder als Gas vorliegt und im Reaktionsmedium löslich ist, wird in einer Menge zugesetzt, die von der Art der Wasserstoffsäure abhängt und so ist, daß das Molverhältnis zum als Ausgangsmaterial eingesetzten halogenierten Anilinderivat allgemein zwischen 1:100 und 10:1 und vorzugsweise zwischen 1:10 5:1 liegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird, wenn vom Katalysator auf der Basis eines Edelmetalls abgesehen wird, in einer flüssigen organischen, wasserfreien und homogenen Phase durchgeführt, die

unter den Reaktionsbedingungen aus einer Lösung des als Ausgangsmaterial eingesetzten polyhalogenierten Anilins in einem inerten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch auf der Basis chlorierter Benzole besteht. Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich sämtliche unter den Reaktionsbedingungen flüssigen Chlorbenzole, dh Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentachlorbenzol; günstigerweise werden jedoch vorzugsweise solche Chlorbenzole verwendet, die bei Raumtemperatur flüssig sind, dh Monochlorbenzol, 1.2-Dichlorbenzol, 1.3-Dichlorbenzol und 1.2.4-Trichlorbenzol.

Der Druck, unter dem die Reaktion durchgeführt wird, liegt allgemein über 5 bar (Relativdruck). Hinsichtlich des Drucks existiert keine entscheidende obere Grenze, jedoch ist es aus wirtschaftlichen Gründen allgemein vorteilhaft, bei Drucken unter 100 bar zu arbeiten, wobei Drucke unter 20 bar bevorzugt sind.

Die Reaktionstemperatur liegt allgemein zwischen 90 und 300 °C und vorzugsweise zwischen 160 und 230 °C. Höhere Temperaturen können, obgleich weniger wirtschaftlich, angewandt werden, da das wasserfreie Reaktionsmedium nur sehr wenig korrosiv ist und die verwendeten Lösungsmittel bei solchen Temperaturen nur zu geringen Drucken führen.

Die Edelmetalle, die das Grundmaterial der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren darstellen, sind Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems wie Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, wobei Palladium bevorzugt ist. Das Metall kann im metallischen Zustand oder in Form chemischer Verbindungen eingesetzt werden; allgemein wird der Einsatz des Katalysatormetalls in metallischer Form bevorzugt.

Der Katalysator kann mit oder ohne Träger eingesetzt werden. Als Trägermaterialien können alle an sich bekannten Träger für Katalysatoren verwendet werden, sofern sie gegenüber dem Reaktionsmedium und gegenüber Säuren beständig sind; insbesondere geeignete Träger sind beispielsweise Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselsäure und Bariumsulfat, wobei Aktivkohle als Träger bevorzugt ist. Der Katalysator sowie der entsprechende Träger liegen vorteilhaft in feinverteilter Form vor, wobei spezifische Oberflächen über $100 \text{ m}^2/\text{g}$ allgemein günstig geeignet sind.

Die Menge des eingesetzten Katalysators wird so gewählt, daß der Gewichtsanteil des Edelmetalls des Katalysators allgemein 0,01 bis 15 und vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% der Menge der zu behandelnden Verbindung der Formel I beträgt.

Das Edelmetall kann ferner mit einem anderen Metall zusammen vorliegen, das mit ihm auf dem Träger aufgebracht ist. Dieses zweite Metall gehört zu den Gruppen Ib bis Va des Periodensystems. Beispiele hierfür sind insbesondere Wismut, Blei, Zinn, Thallium, Quecksilber und Silber. Besonders günstige Ergebnisse werden durch Verwendung von Silber erzielt.

Zu den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu behandelnden Verbindungen der Formel I gehören vorzugsweise

- 2.3-Dichloranilin,
- 2.5-Dichloranilin,
- 3.4-Dichloranilin,
- 2.3.4-Trichloranilin,
- 2.3.5-Trichloranilin,
- 2.3.6-Trichloranilin,
- 2.4.5-Trichloranilin,
- 3.4.5-Trichloranilin,
- 2.3.4.6-Tetrachloranilin,
- 2.3.4.5-Tetrachloranilin,

247729 4 - 10⁶ -

2.3.5.6-Tetrachloranilin und

Pentachloranilin

sowie ferner

4.5.6-Trichlor-2-methylanilin,

2.5-Dichlor-4-methylanilin,

2.3.5.6-Tetrachlor-4-methylanilin,

2.5-Dichlor-4-ethylanilin,

2.5-Dichlor-4-propylanilin,

3.4.6-Trichlor-2-benzylanilin,

2.2'-Diamino-3.5.6.3'.5'.6'-hexachlordiphenylmethan,

2-Amino-3.4.5-trichlordiphenyl,

4.4'-Diamino-octachlordiphenyl,

4.5-Dichlor-2-methoxyanilin,

3.4-Dichlor-2-methoxyanilin,

3.6-Dichlor-2-methoxyanilin,

5.6-Dichlor-2-methoxyanilin,

4.5.6-Trichlor-2-methoxyanilin,

3.4.6-Trichlor-2-methoxyanilin,

3.4.5-Trichlor-2-methoxyanilin,

3.4.5.6-Tetrachlor-2-methoxyanilin,

3.4.5.6-Tetrachlor-2-methoxyanilin,

4.5-Dichlor-3-methoxyanilin,

2.5-Dichlor-3-methoxyanilin,

5.6-Dichlor-3-methoxyanilin,

4.5.6-Trichlor-3-methoxyanilin,

2.4.5.6-Tetrachlor-3-methoxyanilin,

2.3-Dichlor-4-methoxyanilin,

2.5-Dichlor-4-methoxyanilin,

2.3.6-Trichlor-4-methoxyanilin,

2.3.5-Trichlor-4-methoxyanilin,

2.3.5.6-Tetrachlor-4-methoxyanilin,

4.5-Dichlor-2-phenoxyanilin,

3.4.5.6-Tetrachlor-2-phenoxyanilin,

2.5-Dichlor-4-phenoxyanilin

sowie etwa

2.3.5.6-Tetrachlor-4-phenoxyanilin.

Zu den in m-Stellung chloresubstituierten Anilinen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden können, gehören bevorzugt

m-Chloranilin

und

3.5-Dichloranilin,

jedoch ferner auch

5-Chlor-2-methylanilin,

5-Chlor-3-methylanilin,

3-Chlor-4-methylanilin,

3.5-Dichlor-4-methylanilin,

5-Chlor-3.4-dimethylanilin,

3-Chlor-4-ethylanilin,

3-Chlor-2-benzylanilin,

4.4'-Diamino-2.6.2'.6'-tetrachlordiphenyl,

3-Chlor-2-methoxyanilin,

5-Chlor-2-methoxyanilin,

3.5-Dichlor-2-methoxyanilin,

3-Chlor-4-methoxyanilin,

4-Chlor-3-methoxyanilin,

3.5-Dichlor-4-methoxyanilin,

3-Chlor-2-phenoxyanilin,

5-Chlor-2-phenoxyanilin,

3.5-Dichlor-2-phenoxyanilin

sowie etwa

3.5-Dichlor-4-phenoxyanilin.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Am Ende der Reaktion kann der Katalysator erforderlichenfalls durch Filtration oder äquivalente Maßnahmen wie etwa Abnutschen oder Abzentrifugieren

abgetrennt werden; das hergestellte m-halogenierte Anilin kann nach beliebigen an sich bekannten Verfahren, beispielsweise durch Extraktion mit einem Lösungsmittel und/oder durch Destillation, abgetrennt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders vorteilhaft, da es die Herstellung m-halogenierter Aniline mit ausgezeichneter Selektivität bei mäßigen Temperaturen und Drucken und ohne relevante Korrosionsprobleme und vorzeitigen Materialverschleiß erlaubt.

Ausführungsbeispiele:

Die folgenden Beispiele erläutern die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens und die erhaltenen Ergebnisse; die Angaben sind lediglich beispielhaft.

Beispiel 1

In einen 125-ml-Autoklaven aus rostfreiem Stahl werden eingebracht:

$4 \cdot 10^{-3}$ mol 3.4.5-Trichloranilin,

20 ml 1.2.4-Trichlorbenzol

und

0,2 g Katalysator (bestehend aus auf Aktivkohle (spezifische Oberfläche $1300 \text{ m}^2/\text{g}$) niedergeschlagenem Palladium; Palladiumgehalt 5 Gew.-%).

Der Sauerstoff wird durch Spülen des Autoklaven mit Stickstoff und anschließend mit Wasserstoff entfernt. Danach werden aus einem Vorratsbehälter, der wasserfreien Chlorwasserstoff unter Druck enthält, $4 \cdot 10^{-3}$ mol HCl eingeführt, worauf der Druck im Autoklaven bei Raumtemperatur mit Wasserstoff auf 9 bar erhöht wird. Anschließend wird auf 210°C erwärmt und 6 h bei dieser Temperatur umgesetzt. Dabei steigt der Druck

247729 4 - ⁹/₁₃ -

auf etwa 15 bar an.

Der Autoklav wird anschließend abgekühlt und abgeblasen, worauf das Reaktionsgemisch abgelassen wird. Das Reaktionsgemisch wird dann mit Wasser behandelt, das mit einer solchen Menge Natriumhydroxid versetzt ist, daß die gesamte vorliegende Menge Chlorwasserstoffsäure (gelöst oder an die Polychloraniline gebunden) neutralisiert wird.

Nach Abfiltrieren des Katalysators wird mit Wasser und mit Trichlorbenzol gewaschen.

Die organische Phase wird gaschromatographisch analysiert.

Unter diesen Bedingungen wird festgestellt, daß der Umsatz an 3.4.5-Trichloranilin 100 % und die Ausbeute an 3.5-Dichloranilin 96,5 % betragen. Ferner wurden 3,5 % 3-Chloranilin gebildet. Der Hydrodechlorierungsgrad des Lösungsmittels beträgt 0,16 mol-% HCl, bezogen auf das Lösungsmittel.

Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, wobei ein Wasserstoffdruck von 20 bar bei Raumtemperatur bzw von 35 bar bei 210 °C angewandt wird.

Bei einem Umsatz von 100 % an 3.4.5-Trichloranilin beträgt die Ausbeute an 3.5-Dichloranilin 97,9 % und die Ausbeute an 3-Chloranilin 2,1 %. Der Hydrodechlorierungsgrad des Lösungsmittels beträgt 0,16 %.

Beispiel 3

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied,

daß $4 \cdot 10^{-2}$ mol wasserfreies HCl eingebracht und ein Wasserstoffdruck von 23 bar (gemessen bei Raumtemperatur), dh von etwa 40 bar bei 210 °C, angewandt wird. Der Umsatz an 3.4.5-Trichloranilin beträgt 100 %, die Ausbeute an 3.5-Dichloranilin 99 % und die Ausbeute an m-Chloranilin 1 %.

Der Hydrodechlorierungsgrad des Lösungsmittels beträgt 0,06 %.

Beispiel 4

Es wird wie in Beispiel 2 verfahren, wobei anstelle von 3.4.5-Trichloranilin 2.3.4.5-Tetrachloranilin eingesetzt werden und 0,4 g des gleichen Palladiumkatalysators mit 5 % Pd anstelle von 0,2 g verwendet werden.

Nach 10 h Umsetzung unter den Bedingungen von Beispiel 2 beträgt der Umsatz an 2.3.4.5-Tetrachloranilin 100 %. Die Ausbeute an 3.5-Dichloranilin ist 98,5 %, die Ausbeute an 3-Chloranilin 1,5 %.

Der Hydrodechlorierungsgrad des Lösungsmittels beträgt 0,06 %.

Beispiel 5

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, wobei folgende Substanzen eingebracht werden:

$4,0 \cdot 10^{-3}$ mol 3.4.5-Trichloranilin,
20 ml 1.2.4-Trichlorbenzol,
0,2 g Katalysator (5 % Pd auf Aktivkohle) und
 $5,0 \cdot 10^{-5}$ g-Atom wasserfreies Jod.

Ohne zusätzliches Einbringen von Chlorwasserstoffsäure wird der Autoklav mit Wasserstoff auf einen Druck von 5 bar (gemessen unter Umgebungsbedingungen), dh unter einem Druck von 9 bar bei 210 °C gesetzt.

Nach 8 h Umsetzung bei 210 °C beträgt der Umsatz an Ausgangsmaterial 94,6 % und die Ausbeute an 3.5-Dichloranilin 96,8 %, bezogen auf das umgesetzte 3.4.5-Trichloranilin.

Der Hydrodechlorierungsgrad des Lösungsmittels beträgt 0,02 %.

Beispiel 6

Es wird wie in Beispiel 5 verfahren, wobei jedoch $5 \cdot 10^{-3}$ g-Atom Jod eingesetzt werden.

Nach 7 h Umsetzung bei 210 °C wird bei vollständigem Umsatz des 3.4.5-Trichloranilins eine Ausbeute an 3.5-Dichloranilin von 98,8 % erzielt, wobei keine Hydrodechlorierung des Lösungsmittels auftritt.

Beispiel 7

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, wobei anstelle von 3.4.5-Trichloranilin 2.3.5.6-Tetrachloranilin eingesetzt wird.

In den Autoklaven werden eingebracht:

$4,0 \cdot 10^{-3}$ mol 2.3.5.6-Tetrachloranilin,
0,25 g Katalysator (5 % Pd auf Aktivkohle),
20 ml 1.2.4-Trichlorbenzol und
 $6,2 \cdot 10^{-3}$ mol wasserfreie Jodwasserstoffsäure.

Der Autoklav wird dann mit Wasserstoff unter einen Druck von 6 bar, gemessen unter Umgebungsbedingungen, gesetzt, worauf 10 h bei 210 °C umgesetzt wird und der Druck bei 210 °C auf 11 bar ansteigt.

Die Behandlung des Reaktionsgemischs sowie die Analyse des Ansatzes werden wie in Beispiel 1 durchgeführt.

Bei vollständigem Umsatz an 2.3.5.6-Tetrachloranilin wird eine Ausbeute an 3.5-Dichloranilin von 99,9 % erzielt.

Der Hydrodechlorierungsgrad des Lösungsmittels beträgt 0,05 %.

Beispiel 8

Es wird wie in Beispiel 7 verfahren, wobei anstelle von $6,2 \cdot 10^{-3}$ mol HJ nunmehr $16,0 \cdot 10^{-3}$ mol HJ eingesetzt werden.

Nach 2 h Umsetzung unter gleichen Reaktionsbedingungen beträgt der Umsatz an 2.3.5.6-Tetrachloranilin 98,5 %. 3.5-Dichloranilin wird in einer Ausbeute von 98,7 % erhalten, bezogen auf das umgesetzte 2.3.5.6-Tetrachloranilin.

Der Hydrodechlorierungsgrad des Lösungsmittels beträgt 0,1 %.

Beispiel 9

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, wobei ein 250-ml-Autoklav aus rostfreiem Stahl verwendet ^{wird} und folgende Substanz eingebracht werden:

247729 4 - ¹³/₁₇ -

0,0125 mol 3.4.5-Trichloranilin,
20 ml 1.2.4-Trichlorbenzol,
0,1 g Katalysator (5 % Pd auf Aktivkohle) und
 $8 \cdot 10^{-3}$ mol wasserfreie Bromwasserstoffsäure.

Der Wasserstoffdruck beträgt 5 bar, gemessen bei Umgebungsbedingungen, entsprechend 9 bar bei 210 °C.

Nach 5 h Umsetzung bei 210 °C wird bei vollständigem Umsatz an 3.4.5-Trichloranilin eine Ausbeute an 3.5-Dichloranilin von 99 % erzielt, wobei keine Hydrodechlorierung des Lösungsmittels auftritt.

Beispiel 10

Es wird wie in Beispiel 9 verfahren, wobei anstelle von 3.4.5-Trichloranilin 3.4-Dichloranilin eingesetzt wird.

Nach 7 h Umsetzung unter gleichen Reaktionsbedingungen wird bei einem Umsatz an 3.4-Dichloranilin von 100 % eine Ausbeute an 3-Chloranilin von 100 % erzielt.

Der Hydrodechlorierungsgrad des Lösungsmittels beträgt 0,09 %.

Beispiel 11

Es wird wie in Beispiel 9 verfahren, wobei anstelle von 3.4.5-Trichloranilin 2.3-Dichloranilin eingesetzt wird.

Nach 28 h Umsetzung unter gleichen Reaktionsbedingungen wird bei einem Umsatz an 2.3-Dichloranilin von 100 % eine Ausbeute an 3-Chloranilin von 100 % erzielt.

Der Hydrodechlorierungsgrad des Lösungsmittels beträgt 0,09 %.

Beispiel 12

Es wird wie in Beispiel 9 verfahren, wobei anstelle von 3.4.5-Trichloranilin 2.4.5-Trichloranilin eingesetzt wird und anstelle von 0,1 g 0,5 g des gleichen Katalysators verwendet werden.

Nach 10 h Umsetzung unter gleichen Bedingungen wird bei vollständigem Umsatz des 2.4.5-Trichloranilins und der Zwischenprodukte (2.5-Dichlor-, 2.3-Dichlor- und 3.4-Dichloranilin) eine Ausbeute an 3-Chloranilin von 100 % erzielt.

Beispiel 13

In einen 225-ml-Autoklaven aus rostfreiem Stahl werden eingebracht:

$1 \cdot 10^{-3}$ mol 3.4.5-Trichloranilin,
40 ml 1.2.4-Trichlorbenzol und
0,8 g Katalysator (Palladium auf Aktivkohle, spezifische
Oberfläche $1300 \text{ m}^2/\text{g}$, 5 Gew.-% Palladium).

Anschließend wird wie in Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch $2 \cdot 10^{-3}$ mol HCl eingebracht werden und unter Rühren während 10 h auf 160°C erwärmt wird.

Unter diesen Bedingungen wird festgestellt, daß der Umsatz an 3.4.5-Trichloranilin 100 % und die Ausbeute an 3.5-Dichloranilin 96,5 % betragen. Ferner werden 2 % 3-Chloranilin gebildet.

Beispiel 14

In einen 225-ml-Autoklaven aus rostfreiem Stahl werden

einggebracht:

0,028 mol 2.3-Dichloranilin,
0,012 mol 1.2-Dichloranilin,
40 ml 1.2-Dichlorbenzol,
0,45 ml einer Lösung von 0,77 mol Jodwasserstoffsäure in
dem oben angegebenen 1.2-Dichlorbenzol (entsprechend
 $0,35 \cdot 10^{-3}$ mol HJ)
und
0,32 g Katalysator wie in Beispiel 13.

Anschließend wird bei Raumtemperatur Wasserstoff bis zu
einem Druck von 5 bar eingeführt und danach auf 206 °C erhitzt.
Im Gleichgewicht beträgt der Gesamtdruck 12 bar. Anschließend
wird 15,5 h umgesetzt.

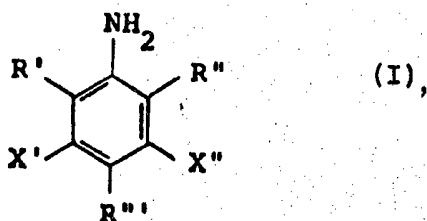
Danach wird der Autoklav abgekühlt und abgeblasen. Das
abgelassene Reaktionsgemisch wird mit einer wäßrigen, 10 M
NaOH-Lösung hydrolysiert bzw neutralisiert, worauf die orga-
nische Phase gaschromatographisch analysiert wird.

Unter diesen Bedingungen wird festgestellt, daß bei einem
Umsatz an 3.4-Dichloranilin von 100 % die Ausbeute an 2.3-Di-
chloranilin 62 % beträgt. Die Ausbeute an 3-Chloranilin in
Bezug auf die umgesetzten Dichloraniline beträgt 99,9 %.

247729 4

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung m-halogenierter Aniline durch katalytische Hydrierung halogenierter Anilinderivate der Formel I



in der bedeuten:

X' und X'' zugleich oder unabhängig Halogen, vorzugsweise Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl oder C₁- bis C₄-Alkoxy,

wobei mindestens einer der Substituenten X' und X'' zwingend Halogen und vorzugsweise Chlor ist und einer der Substituenten X' und X'' ferner Wasserstoff sein kann,

und

R', R'' und R''' zugleich oder unabhängig Halogen, vorzugsweise Chlor, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy oder Phenyl, Benzyl oder Phenoxy, die gegebenenfalls substituiert sind,

570-(PH 482 DDR)-SF-Bk

wobei mindestens einer dieser Substituenten Halogen und vorzugsweise Chlor ist und höchstens zwei der Substituenten R', R'' und R''' ferner Wasserstoff bedeuten können,

in flüssiger, organischer wasserfreier Phase in der Wärme und unter Druck in Gegenwart von Edelmetallen der Gruppe VIII des Periodensystems,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Reaktion in Gegenwart einer Wasserstoffsäure oder einer eine Wasserstoffsäure freisetzenden Verbindung in einem chlorierten Benzol als Lösungsmittel durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart einer halogenhaltigen Wasserstoffsäure oder einer entsprechenden, eine halogenhaltige Wasserstoffsäure freisetzenden Verbindung durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure als halogenhaltiger Wasserstoffsäure durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure als halogenhaltiger Wasserstoffsäure durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Punkt 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure als halogenhaltiger Wasserstoffsäure durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die halogenhaltige Wasserstoffsäure in einem Molverhältnis zum Anilinderivat der Formel (I) von 1:100 bis 10:1 eingesetzt wird.

247729 4 ¹⁸/₃

7. Verfahren nach Punkt 6, dadurch gekennzeichnet, daß die halogenhaltige Wasserstoffsäure in einem Molverhältnis zum Anilinderivat der Formel I von 1:10 bis 5:1 eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als eine Wasserstoffsäure freisetzende Verbindung Jod verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Chlorbenzol verwendet wird.
10. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel 1.2-Dichlorbenzol oder 1.3-Dichlorbenzol verwendet werden.
11. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel 1.2.4-Trichlorbenzol verwendet wird.
12. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein halogeniertes Anilinderivat der Formel I verwendet wird, in der R', R'', R''', X' und X'' zugleich oder unabhängig Wasserstoff oder Chlor bedeuten.
13. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 12 zur Herstellung von gegebenenfalls substituierten Di-m-chloranilinen, dadurch gekennzeichnet, daß Anilinderivate der Formel I verwendet werden, in der X' und X'' Chlor bedeuten.
14. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 12 zur Herstellung von gegebenenfalls substituierten Mono-m-chloranilinen, dadurch gekennzeichnet, daß halogenierte Anilinderivate der Formel I verwendet werden, in der nur einer der Substituenten X' und X'' Chlor bedeutet.

15. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein halogeniertes Anilinderivat der Formel I verwendet wird, in der X' und X" Chlor und R', R" und R''' Wasserstoff oder Chlor bedeuten.
16. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei einem Gesamtdruck von 5 bis 100 bar durchgeführt wird.
17. Verfahren nach Punkt 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei einem Gesamtdruck von 5 bis 20 bar durchgeführt wird.
18. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei einer Temperatur von 90 bis 300 °C durchgeführt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion bei einer Temperatur von 150 bis 230 °C durchgeführt wird.
20. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Palladium verwendet wird.
21. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Edelmetall in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das halogenierte Anilinderivat der Formel I, eingesetzt wird.
22. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Edelmetall in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das halogenierte Anilinderivat der Formel I, eingesetzt wird.