



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 655 093 A5

51 Int. Cl.⁴: C 07 C 87/58
C 07 C 85/11

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

12 **PATENTSCHRIFT** A5

21 Gesuchsnummer: 2553/83

22 Anmeldungsdatum: 10.05.1983

30 Priorität(en): 12.05.1982 HU 1487/82

24 Patent erteilt: 27.03.1986

45 Patentschrift
veröffentlicht: 27.03.1986

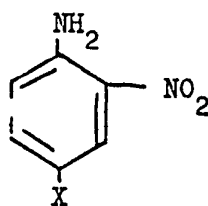
73 Inhaber:
Magyar Asvanyolaj és Földgaz Kiesérleti Intézet,
Veszprém (HU)

72 Erfinder:
Csikos, Rezso, Veszprém (HU)
Trocsanyi, Zéno, Veszprém (HU)
Hammerli, Péter, Budapest (HU)
Varga, Zsolt, Veszprém (HU)
Bathory, Jozsef, Veszprém (HU)
Kisgergely, Lajos, Varpalota (HU)
Kincses, Gyula, Veszprém (HU)
Jelen, Sandor, Budapest (HU)
Hurtak, Elemér, Budapest (HU)

74 Vertreter:
Patentanwälte, Schaad, Balass, Sandmeier, Alder,
Zürich

54 **Verfahren zur Herstellung von ortho-Phenylendiamin.**

57 Das o-Phenylendiamin wird aus Verbindungen der allgemeinen Formel I



(I)

Da die Aminierung in Gegenwart eines Ammoniaküberschusses verläuft, kann das anfallende Reaktionsgemisch - ohne zwischenzeitliche Isolierung der Verbindung der allgemeinen Formel (I) - sofort zur Hydrierung geführt werden.

worin X für Wasserstoff oder Chlor steht, hergestellt. Man hydriert in Gegenwart von 30-70 Gew.-% Ammoniak und 10-50 Gew.-% Wasser und eines Katalysators, wobei die Summe von Ammoniak, Wasser und Verbindung der Formel I 100 Gew.-% beträgt.

Das Verfahren hat den Vorteil, keine organischen Lösungsmittel (die man regenerieren müsste) zu erfordern und als nützliches Nebenprodukt Ammoniumchlorid zu liefern. Besonders vorteilhaft ist die Kopplung des Verfahrens mit der Herstellung der Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel (I). Diese werden durch Aminieren der statt der Aminogruppe ein Chloratom enthaltenden entsprechenden Chlornitrobenzole hergestellt.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von o-Phenylendiamin aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin X für Wasserstoff oder Chlor steht, durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff oder einem wasserstoffhaltigen Gas, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung in Gegenwart von 30–70 Gew.-% Ammoniak und 10–50 Gew.-% Wasser vornimmt, wobei die Summe von Ammoniak, Wasser und der Verbindung der Formel I 100 Gew.-% beträgt, die Lösung vom Ammoniak befreit, den Katalysator abfiltriert und das Produkt durch Extrahieren mit einem Lösungsmittel und/oder durch Kristallisieren abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von 40–50 Gew.-% Ammoniak arbeitet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart von 30–40 Gew.-% Wasser arbeitet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man kontinuierlich arbeitet.

5. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4 auf Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die durch Ammonolyse aus Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



worin die Bedeutung von X die gleiche wie in Anspruch 1 ist, hergestellt und in Form des anfallenden Reaktionsgemisches, ohne zwischenzeitliche Isolierung eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung des in der Herstellung von Arznei- und Pflanzenschutzmittelwirkstoffen als Intermediär verwendbaren o-Phenylendiamins. Erfindungsgemäss wird diese Verbindung aus Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



– worin X für Wasserstoff oder Chlor steht – hergestellt, indem die Verbindung der allgemeinen Formel (I) in wässrigem, ammoniakalischem Medium in Gegenwart eines aktiven Hydrierkatalysators mit Wasserstoff oder einem wasserstoffhaltigen Gas gemäss Anspruch 1 hydriert wird.

Die bekannten Verfahren zur Herstellung von o-Phenylendiamin beruhen in erster Linie auf der Reduktion des o-Nitroanilins. Bei den bekannten Verfahren der Reduktion werden als Reduktionsmittel Eisen, Zink oder Zinn (Winnaker-Küchler: Kémiai technológia I., S. 742–748, Müszaki Könyvtudó, Budapest 1962) oder Natriumsulfid in wässrigem Medium (FIAT Final Report Nr. 1313) verwendet.

Neuerdings wird die Reduktion des o-Nitroanilins als katalytische Reduktion ausgeführt. Die katalytische Hydrierung kann in der Gasphase mit einem Kupferkatalysator (Brown, Carrick: J. Am. Chem. Soc. 41, 439) oder einem Palladiumkatalysator mit Fullererde als Träger (Monsanto Chemicals, britische Patentschrift Nr. 1 077 920/1967) vorgenommen werden. Bei Hydrieren in der flüssigen Phase werden im allgemeinen in einem Lösungsmittel als Katalysator Raney-Nickel (Chem. Zvesti 2, 114/1948) oder auf Träger aufgebraute Palladium- beziehungsweise Platinkatalysatoren (du Pont de Nemours, DE-AS Nr. 2 461 615/1975); US-PS Nr. 3 230 259) eingesetzt.

Das o-Phenylendiamin kann auch durch die Reduktion von o-Dinitrobenzol hergestellt werden, jedoch ist diese Verbindung in industriellem Massstabe praktisch nicht zugänglich.

Die Herstellung des o-Phenylendiamins durch Ammonolyse von o-Dichlorbenzol ist aus einigen japanischen Patentschriften bekannt (japanische Patentschriften 95 615–95 617, Toyo Soda Mfg. Co. Ltd/1977). Die Ammonolyse wird bei 200 °C in Gegenwart eines Kupferoxyd-Katalysators vorgenommen und dauert 16 Stunden.

Die Aminierung des Anilins zu o-Phenylendiamin kann mit einem Mg-, Sr- und Zn-Oxyd enthaltenden Nickelkatalysator bei 350 °C und einem Druck von 300–400 bar vorgenommen werden und liefert mässige Ausbeuten (du Pont de Nemours, DE-AS Nr. 2 114 170/1970).

Der grösste Nachteil der nicht-katalytischen Reduktionen des o-Nitroanilins besteht darin, dass Nebenprodukte und Abwasser in grosser Menge unschädlich gemacht werden müssen. Die in der Dampfphase verlaufende katalytische Reduktion läuft bei Temperaturen oberhalb 250 °C ab, und durch den zwecks Erhöhung der Hydriergeschwindigkeit angewendeten Druck muss die Temperatur noch mehr erhöht werden, damit die Gasphase erhalten bleibt.

Die in der flüssigen Phase arbeitenden Verfahren mit suspendierten Katalysatoren wurden beinahe ohne Ausnahme als diskontinuierliche Verfahren realisiert. Das o-Nitroanilin wird in geeigneten organischen Lösungsmitteln (aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester oder Alkohole) gelöst, der Katalysator wird in der Lösung suspendiert und unter intensivem Rühren die Hydrierung vorgenommen. Die Anwendung dieser Verfahren in grosstechnischem Massstabe macht die Regenerierung grosser Mengen organischer Lösungsmittel erforderlich.

Das o-Nitroanilin ist selbst ein in mehreren Patentschriften hergestelltes Intermediär, und deshalb sind zur Herstellung von o-Phenylendiamin diejenigen mehrstufigen Verfahren wirklich von Interesse, die vom Benzol oder von Intermediären niedrigeren Aufarbeitungsgrades (Chlorbenzol, Nitrobenzol) ausgehen. Diese über das o-Nitroanilin verlaufenden Synthesen haben im allgemeinen den Nachteil, dass bei der Herstellung der o-bifunktionellen Verbindung (o-Chlornitrobenzol, o-Nitroacetanilid) als Nebenprodukt die doppelte Menge p-Isomer anfallen kann.

Ein eigenes Verfahren (ungarische Patentschrift Nr. 175 397), das über die Nitrierung des p-Dichlorbenzols mit anschliessender Aminierung und katalytischer Hydrierung verläuft, beseitigt diesen Nachteil; bei diesem Verfahren bilden sich keine isomeren Nebenprodukte.

Die nicht über das o-Nitroanilin verlaufenden Synthesen haben keinen Eingang in die Praxis gefunden, da trotz der Unzugänglichkeit der Ausgangsstoffe und der intensiven Reaktionsbedingungen die erreichbaren Ausbeuten zu niedrig sind.

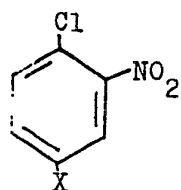
Im grosstechnischen Massstab wird am verbreitetsten mit der Aminierung von o-Chlornitrobenzol und der Reduktion des erhaltenen o-Nitroanilins gearbeitet. Das o-Chlornitrobenzol fällt jedoch immer zusammen mit dem isomeren p-Chlornitrobenzol an, die Verwendung des ersteren muss daher unbedingt auch eine Verwertung des letzteren einschliessen; in diesem Falle ist die Herstellung von o-Phenylendiamin aus o-Chlornitrobenzol vorteilhaft.

Von den bekannten Verfahren sind demnach diejenigen am vorteilhaftesten, bei denen das zweckmässig aus o-Chlornitrobenzol erhaltene o-Nitroanilin und das aus p-Dichlorbenzol hergestellte 2-Nitro-4-chloranilin katalytisch zu o-Phenylendiamin hydriert werden.

Bei der Untersuchung der Herstellungsmöglichkeiten für o-Phenylendiamin wurde nun gefunden, dass die Hydrierung in 30–70 Gew.-%, zweckmässig 40–50 Gew.-% Ammoniak enthaltendem wässrigem Medium vorteilhafter vorgenommen werden kann, als in organischen Lösungsmitteln. Eigene Messungen haben ausgewiesen, dass die mehr als 40% Ammoniak enthaltenden wässrigen Ammoniaklösungen insbesondere bei Temperaturen oberhalb 100 °C mit den verschiedenen organischen Verbindungen ein homogenes Reaktionsgemisch bilden. Dies gilt auch für die Verbindungen der allgemeinen Formel (I). Bei 100 °C bildet das Gemisch aus 30% Ammoniak, 30% Wasser und etwa 20% 2-Nitro-4-chloranilin eine einzige Flüssigkeitsphase. Durch die Gegenwart des Ammoniaks ist in dem Reaktionsmedium ein günstiger und konstanter pH-Wert gegeben, was die Aktivität des auf Aktivkohle aufgetragenen Palladiumkatalysators günstig beeinflusst. Wenn die Hydrierung mit der Hydrogenolyse des Halogens gleichzeitig verläuft, bindet der grosse Überschuss des Ammoniaks die entstehende Salzsäure und hält gleichzeitig das als Nebenprodukt anfallende Ammoniumchlorid in Lösung. Bei Verwendung organischer Lösungsmittel muss mit dem Ausfällen des Salzes gerechnet werden, was insbesondere bei unter Druck stehenden, kontinuierlich arbeitenden Vorrichtungen Schwierigkeiten verursacht. Der Überschuss des Ammoniaks kann aus dem über 100 °C warmen Hydriergemisch einfach abgeblasen werden. Aus der zurückbleibenden wässrigen Lösung scheidet sich beim Abkühlen das o-Phenylendiamin in Kristallform ab, während das Ammoniumchlorid in Lösung bleibt. Die Effizienz der Trennung des Zielproduktes o-Phenylendiamin vom Nebenprodukt Ammoniumchlorid kann durch Extraktion noch erhöht werden.

Die Trennung der beiden Produkte durch Extraktion kann auch ohne vorherige Kristallisation vorgenommen werden; in diesem Falle werden die o-Phenylendiaminlösung und die Ammoniumchloridlösung voneinander getrennt und einzeln aufgearbeitet.

Die Verwendung von wässrigem Ammoniak als Reaktionsmedium ist noch mit einem weiteren wichtigen Vorteil verbunden. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden industriell beinahe ausschliesslich durch Ammonolyse von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



(II)

– worin die Bedeutung von X die gleiche wie oben ist – hergestellt. Diese Ammonolyse muss auf jeden Fall mit einem Überschuss an Ammoniak vorgenommen werden. Die Isolierung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) geschieht auf die übliche Weise, durch Auskochen des Ammoniaks und die Entfernung des Ammoniumchlorids. Wird nun die Herstellung des o-Phenylendiamins durch Hydrierung mit der Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) durch Ammonolyse verbunden, so ist es nicht erforderlich, die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zu isolieren. Das aus dem Aminierreaktor austretende Gemisch, welches Ammoniak, Wasser, die Verbindung der allgemeinen Formel (I) und Ammoniumchlorid enthält, kann unmittelbar in den Hydrierreaktor geleitet werden. Dort wird langsam die wässrige Suspension des Hydrierkatalysators zugegeben und Wasserstoff eingeleitet und in dem auch weiterhin homogen bleibenden Reaktionsgemisch die Verbindung der allgemeinen Formel (I) zu o-Phenylendiamin hydriert. Da das o-Phenylendiamin über diese Schritte der Aminierung und Hydrierung am vorteilhaftesten herstellbar ist, gewährleistet die unmittelbare Kopplung der beiden Reaktionsschritte bedeutende technische Vorteile.

Erfindungsgemäss wird das o-Phenylendiamin hergestellt, indem man die Verbindung der allgemeinen Formel (I) in einem unter Druck stehenden Rührbehälter bei 100 °C mit vorzugsweise 50–60% Ammoniak enthaltendem Wasser zu einem homogenen Gemisch verrührt, 5–10%igen Palladiumaktivkohlekatalysator in einer Menge von 0,05–2% in Form einer 1–10%igen wässrigen Suspension zugibt und bei 100–160 °C und 60–200 bar Druck unter Durchleiten von Wasserstoff oder wasserstoffhaltigem Gas hydriert. Unter diesen Bedingungen ist die Umsetzung innerhalb von 20–60 Minuten mehr als 98%ig. Aus dem hydrierten Reaktionsgemisch wird der Überschuss des Ammoniaks warm abgeblasen, der Katalysator wird abfiltriert. Aus der wässrigen Lösung können wenigstens 80% des o-Phenylendiamins durch Kühlen, Kristallisieren und Filtrieren isoliert werden. Aus der verbleibenden Mutterlauge wird das o-Phenylendiamin durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel entfernt. Das Ammoniumchlorid verbleibt in der wässrigen Lösung und kann aus dieser durch Eindampfen gewonnen werden. Das Ammoniumchlorid ist ein industriell verwertbares Produkt, seine Abtrennung hat demnach einmal einen wirtschaftlichen Vorteil, zum anderen ist es unter dem Aspekt des Umweltschutzes vorteilhaft, dass das Salz nicht mit dem Abwasser zusammen in die Gewässer gelangt.

Zur Extraktion verwendet man als Extraktionsmittel zum Beispiel chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform, 1,2-Dichloräthan, Trichloräthylen, Perchloräthylen, 1,1,2-Trichloräthan, oder Benzol, Toluol, Äther oder Ester. Wenn die Extraktion nach dem Abblasen des Ammoniaks ohne vorherige Kristallisation des o-Phenylendiamins vorgenommen wird, so fällt die gesamte Menge des o-Phenylendiamins in der organischen Phase an und wird aus dieser durch Kristallisieren oder Eindampfen isoliert.

Zum Hydrieren kann ein diskontinuierlich arbeitender Rührreaktor oder ein durch In-Reihe-Schalten derartiger Reaktoren aufgebauter Kaskadenreaktor oder aber ein kontinuierlich arbeitender Säulen- oder Rohrreaktor verwendet werden. Der Katalysator wird im Reaktor durch mechanisches Rühren oder durch Einleiten des Gases in Suspension gehalten. Aus dem aus dem Reaktor austretenden Gas wird der Ammoniak durch Waschen mit Wasser unter Druck zurückgewonnen. Das Wasserstoffgas wird entweder abgeblasen oder in Zirkulation gehalten. Statt Wasserstoff kann auch wasserstoffhaltiges Gas aus der Ammoniaksynthese verwendet werden.

Soll die Hydrierung unmittelbar mit der Aminierungsreaktion gekoppelt werden, so verfährt man folgendermassen.

Die Verbindung der allgemeinen Formel (II) wird mit 70–90% Ammoniak enthaltender wässriger Ammoniaklösung zu einem homogenen Gemisch verrührt und bei 180–220 °C aminiert.

Die Aminierung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich vorgenommen werden. Nach 20–40 Minuten Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch auf 100–160 °C gekühlt und in den Hydrierreaktor geleitet, wo nach Zugabe der Katalysatorsuspension die Hydrierung auf die beschriebene Weise stattfindet.

Für die kontinuierliche, gekoppelte Durchführung der Schritte Aminierung und Hydrierung wurde eine Pilotanlage gebaut, deren Funktion an Hand der beiliegenden Abbildung erläutert wird.

Das o-Chlornitrobenzol bzw. 2,5-Dichlornitrobenzol wird aus dem Dosierbehälter 2 mittels der Dosierpumpe 6, die konzentrierte wässrige Ammoniaklösung aus dem Dosierbehälter 3 mittels der Dosierpumpe 7 dosiert. Nach dem Vermischen gelangt das eine homogene Flüssigkeitsphase bildende Reaktionsgemisch in den Rohrreaktor 9, wo bei 200–220 °C die Aminierung abläuft. Das Reaktionsgemisch, das Ammoniak, Wasser, Ammoniumchlorid und o-Nitroanilin bzw. 2-Nitro-4-chloranilin enthält, wird in einem Wärmeaustauscher 10 auf 100–160 °C gekühlt und dann am Boden des Hydrierreaktors 11 eingeleitet. Dort wird auch aus dem Dosierbehälter 4 mittels der Dosierpumpe 8 die wässrige Suspension des Palladiumaktivkohlekatalysators zugeführt. Das unter 60–200 bar Druck stehende Hydriergas wird ebenfalls am Boden in den Reaktor eingeführt. Das Reaktionsgemisch durchläuft den Hydrierreaktor 11 und gelangt von dort in den Separator 12, wo das mit Ammoniak gesättigte Gas von der flüssigen Phase getrennt wird. Das Gas wird in den unter Druck stehenden Absorber 13 geleitet, wo der Ammoniak mit Wasser ausgewaschen wird. Die dabei anfallende Lösung des zurückgewonnenen Ammoniaks kann nach Zusatz von etwas frischem Ammoniak erneut verwendet werden. Aus dem Separator 12 wird die flüssige Phase kontinuierlich in den Erhitzer 14 geleitet. Das in dem Erhitzer 14 durch Kochen freigesetzte Ammoniak wird in den Absorber 13 geleitet und dort absorbiert. Die aus dem Erhitzer austretende flüssige Phase gelangt zu dem Filter 17, auf dem der Katalysator abfiltriert wird. Die o-Phenylendiamin und Ammoniumchlorid enthaltende, warm gesättigte Lösung wird in den Gegenstromextraktor 15 geführt, in dem durch das aus dem Behälter 1 mittels der Dosierpumpe 5 dosierte Lösungsmittel das o-Phenylendiamin aus der Flüssigkeit extrahiert wird. Die wässrige Lösung, die nun nur noch das Ammoniumchlorid enthält, wird in den Speicherbehälter 19 geleitet. Aus dem Extraktor 15 tritt die mit o-Phenylendiamin warm gesättigte Lösung des Lösungsmittels aus und gelangt in den Kristallisierbehälter 16, wird dort gekühlt und schliesslich dem Filter 18 zugeführt, auf dem das o-Phenylendiamin abgetrennt wird. Das Endprodukt sammelt sich in dem Behälter 21. Die aus dem Filter 18 austretende Mutterlauge, die noch 2–5% o-Phenylendiamin enthält, wird in dem Speicherbehälter 20 gesammelt und kann der Extraktion erneut zugeführt werden.

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1

13,8 g o-Nitroanilin werden in einem mit Rührwerk versehenen, heizbaren Druckbehälter vorgelegt. Nach Zusatz von 18 g Wasser wird der Behälter verschlossen. Aus einem unter Druck stehenden Dosierbehälter werden 28 g flüssiger Ammoniak in den Reaktor gegeben und dann dessen Inhalt unter Rühren auf 100° erwärmt. 40 mg 10%iger Palladiumaktiv-

kohlekatalysator werden in 10 g Wasser suspendiert. Die Suspension wird in einen Hydrierreaktor von 0,2 dm³ Volumen gegeben, der mit einem Heizmittel und einer der Gasverteilung dienenden perforierten Platte versehen ist. Der Katalysator wird durch Einleiten von Gas in Suspension gehalten. Die Temperatur des Reaktors wird auf 130 °C, sein Druck auf 100 bar geregelt. Nun wird das o-Nitroanilin, Ammoniak und Wasser enthaltende Gemisch mittels Stickstoff in den Hydrierreaktor gedrückt. Nach 40 Minuten Reaktionszeit wird die Zuführung von Wasserstoff abgestellt und durch Öffnen des Abblasventils der Ammoniak abgelassen. Dann wird der Inhalt des Reaktors abgelassen, der Katalysator wird durch Filtrieren entfernt. Durch Kühlen der warm gesättigten Lösung werden 8 g o-Phenylendiamin abgetrennt, das nach dem Trocknen bei 101 °C schmilzt. Durch Eindampfen der Mutterlauge werden weitere 2,6 g Produkt mit einem Schmelzpunkt von 98 °C erhalten.

Beispiel 2

Zu 17,2 g 2-Nitro-4-chloranilin werden auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise 18 g Wasser und 28 g flüssiger Ammoniak gegeben. In den Hydrierreaktor gemäss Beispiel 1 wird die Suspension von 100 mg 10%iger Palladiumaktivkohle in 10 g Wasser gegeben. Hydriert wird auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise 60 Minuten lang. Nach Ablassen des Druckes, Auskochen des Ammoniaks und Filtrieren des Katalysators wird durch Kristallisieren aus der Lösung o-Phenylendiamin in einer Menge von 8,5 g erhalten. Die Mutterlauge wird mit je 20 ml Chloroform dreimal extrahiert. Durch Eindampfen der organischen Phase werden weitere 2 g o-Phenylendiamin erhalten. Aus der wässrigen Phase werden durch Eindampfen 5 g kristallines Ammoniumchlorid abgetrennt.

Beispiel 3

15,8 g o-Chlornitrobenzol werden in einem aus säurebeständigem Stahl gefertigten Autoklav mit 30 g flüssigem Ammoniak und 8 g Wasser versetzt. Der Autoklav wird unter Schütteln auf 220 °C erhitzt. In den Hydrierreaktor gemäss Beispiel 1 wird die Suspension von 80 mg 5%igem Palladiumaktivkohle-Katalysator in 20 g Wasser eingefüllt. Das Wasserstoffgas wird angestellt, die Temperatur auf 140 °C und der Druck auf 100 bar eingestellt und das Reaktionsgemisch der Aminierung in den Hydrierreaktor gedrückt. Nach 40 Minuten Reaktionszeit wird die Wasserstoffzufuhr abgestellt, der Ammoniak ausgekocht, der Katalysator warm aus dem Reaktionsgemisch abfiltriert und das Filtrat 5 mal mit je 20 ml Benzol extrahiert. Durch Eindampfen der organischen Phase werden 10,2 g o-Phenylendiamin erhalten, das bei 99 °C schmilzt.

Beispiel 4

Ausgehend von 19,3 g 2,5-Dichlornitrobenzol wird auf die im Beispiel 3 beschriebene Weise aminiert und hydriert. Zum Aminieren werden 30 g flüssiger Ammoniak und 8 g Wasser verwendet. Die Aminierung wird bei 200 °C vorgenommen und dauert 20 Minuten. Zum Hydrieren wird die Suspension von 200 mg 10%igem Palladiumaktivkohle-Katalysator in 20 g Wasser verwendet. Die Hydrierung wird bei 120 °C und 80 bar Druck vorgenommen und dauert 60 Minuten. Nach dem Entfernen des Ammoniaks und dem Abfiltrieren des Katalysators wird das Reaktionsgemisch mit 1,2-Dichloräthan extrahiert (3 × 20 ml). Durch Eindampfen des Lösungsmittels werden 10,3 g o-Phenylendiamin gewonnen, das bei 100 °C schmilzt. Aus der wässrigen Phase werden durch Eindampfen 10,1 g Ammoniumchlorid gewonnen.

Beispiel 5

In einer dem beiliegenden Fließschema entsprechenden Vorrichtung wird o-Phenylendiamin kontinuierlich hergestellt. Mittels der Dosierpumpe 6 werden pro Stunde 1000 g geschmolzenes 2,5-Dichlornitrobenzol, mittels der Dosierpumpe 7 pro Stunde 2300 g 80%ige wässrige Ammoniumlösung in den in einem Ölbad auf 200 °C aufgeheizten Rohrreaktor des Volumens 2 dm³ dosiert. Das aus dem Reaktor austretende Gemisch wird auf 130 °C abgekühlt und in den Hydrierreaktor 11 gedrückt, dessen Temperatur durch Druckwasser im Heizmantel bei 130 °C gehalten wird. Mittels der Dosierpumpe 8 wird stündlich die Suspension von 8 g 10%igem Palladiumaktivkohle-Katalysator in 1100 ml Wasser in den Reaktor gedrückt. Der Druck im Reaktor beträgt 150 bar. Die aus dem Separator 12 austretende flüssige Phase wird in dem Erhitzer 14 vom Ammoniak befreit. Der Katalysator wird auf dem Filter 17 abgetrennt und erneut verwendet. Das o-Phenylendiamin wird aus der warm gesättigten wässrigen Lösung in dem kontinuierlichen Gegenstromextraktor mit stündlich 100 ml rezirkuliertem 1,2-Trichloräthan extrahiert. Das Produkt kristallisiert, wird auf dem Filter 18 abgetrennt und an der Luft getrocknet. Die Vorrichtung produziert stündlich 530 g o-Phenylendiamin, das bei 100 °C schmilzt. Die wässrige Lösung des Ammoniumchlorids wird in dem Behälter 19 gesammelt. Aus 1 Liter Lösung werden durch Eindampfen 280 g kristallines Ammoniumchlorid gewonnen.

Beispiel 6

In die Vorrichtung gemäß Beispiel 5 werden pro Stunde 820 g o-Chlornitrobenzol, 2300 g 80%ige Ammoniaklösung, die mit 1100 ml Wasser bereitete Suspension von 6 g 5%iger Palladiumaktivkohle und 1500 ml des im Kreislauf gehaltenen Extraktionsmittels 1,2-Dichloräthan eingespeist. Die Temperatur im Aminierungsreaktor beträgt 220 °C, im Hydrierreaktor 150 °C bei einem Druck von 150 bar. Auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise werden pro Stunde 543 g o-Phenylendiamin hergestellt, das bei 101 °C schmilzt.

Das Verfahren hat folgende Vorteile:

- statt feuergefährlicher Lösungsmittel wird als Reaktionsmedium wässriger Ammoniak verwendet.
- Der zur Hydrogenolyse des Chlors ohnehin notwendige Ammoniak gewährleistet einen geeigneten pH-Wert und darüber hinaus die Homogenität des Reaktionsgemisches.
- In Gegenwart von Ammoniak ergibt die Hydrogenolyse des Chlors Ammoniumchlorid, d.h. ein verwertbares Nebenprodukt, das hinsichtlich des Umweltschutzes keine Probleme aufwirft.
- Beim Arbeiten nach dem gekoppelten Verfahren ist es überflüssig, die Ausgangsverbindung der allgemeinen Formel (I) aus dem Reaktionsgemisch ihrer Herstellung zu isolieren und später erneut aufzulösen.
- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der früher diskontinuierlich vorgenommene Schritt der Hydrierung vorteilhaft kontinuierlich gestaltet werden.

