



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C
C 07 C

85/04
87/60

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT**SCHRIFT A5

⑪

646 410

⑳① Gesuchsnummer: 5307/81

⑦③ Inhaber:
Sandoz AG, Basel

⑳② Anmeldungsdatum: 17.08.1981

⑳③ Priorität(en): 18.09.1980 DE 3035140

⑳④ Patent erteilt: 30.11.1984

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.11.1984

⑦② Erfinder:
Toth, Istvan, Dr., Bottmingen

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von 2,4-Dinitroanilin.**

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 2,4-Dinitroanilin, durch Umsetzung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit Ammoniak bei einem über 1 bar liegenden Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol vorlegt und in Funktion der Reaktionstemperatur und/oder des Überdruckes Ammoniak dosiert zufügt, sowie die Verwendung des 2,4-Dinitroanilin zur Herstellung von 2,4-Dinitro-6-chlor-oder -bromanilin, durch Umsetzen mit Chlor oder Brom, ohne Zwischenisolierung.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von 2,4-Dinitroanilin, durch Umsetzung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit Ammoniak bei einem über 1 bar liegenden Druck, dadurch gekennzeichnet, dass man 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol vorlegt und bei Temperaturen zwischen 80 und 120° und Drücken zwischen 1,1 und 3 bar Ammoniak dosiert zufügt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit Ammoniak bei Temperaturen zwischen 95 und 120°C, vorzugsweise zwischen 100 und 110°C und bei einem zwischen 1,2 und 2,0 insbesondere zwischen 1,2 und 1,8 bar liegenden Druck durchführt.

3. Das nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2 hergestellte 2,4-Dinitroanilin.

4. Verwendung des nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2 erhaltenen 2,4-Dinitroanilin zur Herstellung von 2,4-Dinitro-6-chlor- oder -bromanilin, dadurch gekennzeichnet, dass man das 2,4-Dinitroanilin ohne Zwischenisolierung mit Chlor oder Brom umsetzt.

Gegenstand der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von 2,4-Dinitroanilin, durch Umsetzung von 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol mit Ammoniak bei einem über 1 bar liegenden Druck, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol vorlegt und in Funktion der Reaktionstemperatur und/oder des Überdrucks Ammoniak dosiert zufügt. Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von 2,4-Dinitroanilin, aus 2,4-Dinitrochlorbenzol (referiert in der DAS 25.36.454) wird entweder ein Gemisch aus 2,4-Dinitrochlorbenzol und Ammoniak erst auf ca. 70°C erwärmt und, nach Einsetzen der exothermen Reaktion, so gekühlt, dass die Temperatur 120° nicht überschreitet, oder es wird ein Gemisch aus 2,4-Dinitrochlorbenzol, Ammoniak und Chlorbenzol auf ca. 150°C erhitzt, oder man legt 300 bis 400% der Theorie, bezogen auf eingesetztes 2,4-Dinitrochlorbenzol an Ammoniak vor, pumpt geschmolzenes 2,4-Dinitrochlorbenzol zu und hält die Reaktionstemperatur zwischen 60 und 90°C. Alle diese Verfahren müssen in einem Autoklaven durchgeführt werden, weil die Drücke im Laufe der Reaktion weit über den Atmosphärendruck ansteigen (bis zu etwa 10 bar).

Versucht wurde auch schon, das 2,4-Dinitrochlorbenzol vorzulegen und, unter Bedingungen wie oben, wässrige Ammoniak-Lösung zuzupumpen. Dabei erhielt man aber erst nach langem Nachrühren bei höherer Temperatur dunkle Reaktionsprodukte, die für die Weiterverarbeitung zu Farbstoffen nicht geeignet waren.

Es ist daher als unerwartet und überraschend anzusehen, dass die erfindungsgemässe Methode der Herstellung von 2,4-Dinitroanilin durch dosiertes Zupumpen von Ammoniak oder Ammoniaklösung zum geschmolzenen 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol in praktisch 100-prozentiger Ausbeute zum reinen, für die Weiterverarbeitung zu Farbstoffen ausgezeichnet geeigneten Produkt führt. Dabei liegen die Reaktionstemperaturen zwischen 80 und 120°C, vorzugsweise zwischen 95 und 120°C, insbesondere zwischen 100 und 110°C, und die Drücke zwischen 1,1 und 3, vorzugsweise zwischen 1,2 und 2, insbesondere zwischen 1,2 und 1,8 bar.

Ein grosser Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ist, dass man auf die Verwendung teurer und umständlicher zu bedienender Autoklaven verzichten kann, weil die üblichen Reaktionskessel bei Drücken bis 1,8 bar durchaus verwendet werden können.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens ist, dass man das Reaktionsprodukt, 2,4-Dinitroanilin, ohne

Zwischenisolierung, nach bekannten Methoden chlorieren, bzw. bromieren kann und das für die Farbstoffherstellung ebenfalls sehr begehrte 2,4-Dinitro-6-chlor- oder -bromanilin in sehr guter Ausbeute und Reinheit herstellen kann. Das vereinfachte Verfahren zur Herstellung von 2,4-Dinitro-6-chlor- oder -brom-anilin ist darum ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Bei der Umsetzung des 1-Chlor-2,4-di-nitrobenzol mit Ammoniak werden im allgemeinen mindestens zwei Mol Ammoniak pro Mol 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol eingesetzt, vorzugsweise 2½ Mol. Vor der Ammoniakzugabe wird das 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol im allgemeinen durch Erhitzen geschmolzen, vorzugsweise bei 70–80°C, und dann, unter gutem Rühren und ständiger (vorzugsweise automatischer) Kontrolle der Reaktionstemperatur und des Druckes, mit Ammoniak, vorzugsweise wässriger, 10- bis 25-prozentiger Ammoniaklösung, versetzt. Es wird immer gerade soviel Ammoniak zudosiert, dass Druck und Temperatur die vorgegebenen Werte nicht überschreiten. Vorzugsweise lässt man die Temperatur im Reaktionsgefäss adiabatisch von 70°C auf die Reaktionstemperatur (100 bis 120°C) ansteigen und hält sie dann durch Kühlung unter 120°C.

Zur Halogenierung wird das nach der Reaktion mit Ammoniak anfallende, 2,4-Dinitroanilin enthaltende Gemisch mit Mineralsäure (z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure) neutral gestellt und auf allgemein bekannte Weise, bei erhöhter Temperatur, z.B. bei 60–90°C, mit Chlor und/oder Brom versetzt, bis das Dünnschichtchromatogramm das Ende der Halogenierung anzeigt. Dabei kann es von Vorteil sein, die Suspension vor der Halogenierung kurz einer (nass-) Mahlbehandlung zu unterwerfen.

Das so erhaltene 2,4-Dinitro-6-chlor- oder -6-bromanilin kann, nach Abfiltration und Auswaschen mit Wasser, meist ohne weitere Reinigung auf bekannte Weise für die Herstellung von Farbstoffen verwendet werden.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente; die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

(1-Amino-6-brom-2,4-dinitrobenzol)

202,5 Teile 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol werden in einer gut verschlossenen Apparatur vorgelegt. Nach Aufheizen auf 70°, wobei das 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol schmilzt, werden unter sehr intensivem Rühren ca. 200 Teile Ammoniaklösung (ca. 25%-ig) so zugepumpt, dass die Temperatur durch die Reaktionswärme bis auf 100° steigt. Bei dieser Temperatur wird die Umsetzung bei einem Druck von 1,2 bis 2 bar zu Ende geführt. Die Ammoniaklösung-Zugabe erfolgt durch Temperatur-Druck-Regelung. Der Reaktionsverlauf kann somit durch den Verbrauch der Ammoniaklösung überwacht und zu Ende geführt werden.

Zusätzlich wird der Endpunkt durch dünnschichtchromatographische Analyse überprüft. Die Reaktion ist beendet, wenn das 1-Amino-2,4-dinitrobenzol weniger als 0,15% Ausgangsprodukt (1-Chlor-2,4-dinitrobenzol) enthält. Die Reaktionszeit ist ca. 16 Stunden. Die Suspension wird durch Zugabe von Mineralsäure auf pH 7 gestellt und nach Zugabe von 300 Teilen Wasser während 2-3 Minuten nass gemahlen, anschliessend bei 60–90° mit 165 Teilen Brom versetzt. Die Reaktionszeit beträgt 1–1,5 Stunden. Das Ende der Bromierung wird durch dünnschichtchromatographische Analyse bestimmt.

Das überschüssige Brom wird mit einem schwachen Luftstrom ausgeblasen. Die gelbe Suspension wird warm (ca. 80°) filtriert und mit 4000 Teilen kaltem Wasser neutral gewaschen. Das Produkt wird bei 120° getrocknet.

Ausbeute: 93% d.Th. 1-Amino-6-brom-2,4-dinitrobenzol;
Reinheit: 98,5%.

Beispiel 2

(1-Amino-6-brom-2,4-dinitrobenzol)

202,5 Teile 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und 100 Teilen Wasser werden vorgelegt und wie in Beispiel 1 mit Ammoniaklösung umgesetzt und anschliessend bromiert.

Ausbeute: 93,3% d.Th. 1-Amino-6-brom-2,4-dinitrobenzol;
Reinheit: 98,6%.

Beispiel 3

(1-Amino-6-brom-2,4-dinitrobenzol)

202,5 Teile 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol und 100 Teilen Wasser sowie 1 Teil Emulgator (TWEEN 80) werden vorgelegt und wie in Beispiel 1 mit Ammoniaklösung umgesetzt und anschliessend bromiert. Die Reaktionszeit bei der Ammoniak-Umsetzung beträgt 10 Stunden.

Ausbeute: 94% d.Th. 1-Amino-6-brom-2,4-dinitrobenzol;
Reinheit: 99%.

Beispiel 4

5 (1-Amino-6-chlor-2,4-dinitrobenzol)

Ansatz wie Beispiel 3. Nach der Umsetzung mit Ammoniak und Nassmahlung wird mit 75 Teilen Chlor chloriert. Arbeitsweise wie Beispiel 1.

10 Ausbeute: 95% d.Th. 1-Amino-6-chlor-2,4-dinitrobenzol;
Reinheit: 99%.

Beispiel 5

(1-Amino-6-brom-2,4-dinitrobenzol)

15 Ansatz und Arbeitsgang wie Beispiel 1. Die Umsetzung erfolgt mit 10%-iger Ammoniaklösung.

Ausbeute: 94% d.Th. 1-Amino-6-brom-2,4-dinitrobenzol;
Reinheit: 98,8.