



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 292 238 A5

5(51) C 07 C 211/52
C 07 C 209/10

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

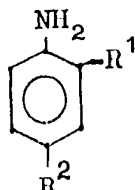
(21)	DD C 07 C / 310 573 3	(22)	17.12.87	(44)	25.07.91
(71)	siehe (73)				
(72)	Reuter, Erhard, Dipl.-Chem.; Krumbholz, Winfried, Dipl.-Ing.; Lucke, Siegfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Springer, Hans; Wolter, Gerhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Zölch, Lothar, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DE				
(73)	Chemie AG Bitterfeld-Wolfen, O - 4400 Bitterfeld, DE				
(74)	siehe (73)				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Nitroanilinen				

(55) Verfahren; Herstellungsverfahren; Aminolyse; Druckaminierung; Nitroaniline; Chlornitrobenzen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nitroanilinen durch Umsetzung von Chlornitrobenzenen mit wäßriger Ammoniaklösung bei erhöhter Temperatur unter Druck, bei dem die Nitroaniline unter Verwendung niedrigkonzentrierter Ammoniaklösungen mit einer Ammoniakkonzentration kleiner/gleich 30 % mit gleichem Umsetzungsgrad und gleicher Produktqualität bei vergleichbar kurzen Reaktionszeiten wie mittels Verfahren nach dem Stand der Technik erhalten werden, indem man bei einem Systemdruck arbeitet, der um 0,2 bis 2,0 MPa höher als der Partialdruck des Ammoniaks bei der gewählten Reaktionstemperatur liegt und der mittels komprimierter Gase, die sich zum Reaktionsgemisch inert verhalten, erzielt wird, wodurch eine umweltfreundliche Verfahrensgestaltung und ein geringer technischer und energiewirtschaftlicher Aufwand für den Umgang mit wäßrigen Ammoniaklösungen geringer Konzentration bei Nutzung der üblichen Vorrichtungen erreicht wird.

Patentanspruch:

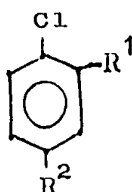
Verfahren zur Herstellung von Nitroanilinen der Formel



(I),

in der

R^1 und R^2 unabhängig voneinander H, NO_2 oder Cl bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R^1 oder R^2 eine Nitrogruppe bedeutet, durch Umsetzen von Chlornitrobenzenen der Formel



(II),

in der

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben, mit wäßriger Ammoniaklösung bei erhöhter Temperatur unter Druck, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Umsetzung mit wäßriger Ammoniaklösung einer Ammoniakkonzentration $\leq 30\%$ und unter einem Druck durchgeführt wird, der um 0,2 bis 2,0 MPa höher als der Partialdruck des Ammoniaks bei der gewählten Reaktionstemperatur liegt und der mittels komprimierter Gase, die sich zum Reaktionsgemisch inert verhalten, erzielt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nitroanilinen durch Umsetzung von Chlornitrobenzenen mit wäßriger Ammoniaklösung bei erhöhter Temperatur unter Druck.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Aminierungsverfahren zur Herstellung von Nitroanilinen aus den entsprechenden Chlornitrobenzenen mittels wäßriger Ammoniaklösung sind bekannt (vergleiche zum Beispiel Methoden der Org. Chem. Houben-Weyl, Band XI/1, Seite 63f). Nachteilig bei den beschriebenen Verfahren ist der für die Erzielung kurzer Reaktionszeiten erforderliche Einsatz konzentrierter Ammoniaklösungen. Üblicherweise werden Ammoniaklösungen der Konzentration von 28 bis 60% verwendet. Deren Aufbereitung, Lagerung und Transport sind, insbesondere in der wärmeren Jahreszeit, auf Grund hoher Partialdrücke des Ammoniaks dieser Lösungen mit zusätzlichen technischen und energiewirtschaftlichen Aufwendungen sowie mit Problemen der Reinhaltung der Luft verbunden.

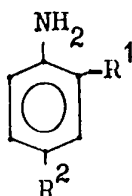
Ziel der Erfindung

Das Ziel dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Nitroanilinen durch Aminierung von Chlornitrobenzenen, das die oben angeführten Nachteile bekannter Verfahren nicht aufweist und in den üblichen technischen Vorrichtungen realisierbar ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

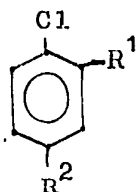
Aufgabe der Erfindung ist ein umweltfreundliches Verfahren zur Aminierung von Chlornitrobenzenen, bei dem die Nitroaniline unter Verwendung niedrigkonzentrierter Ammoniaklösungen mit gleichem Umsetzungsgrad und gleicher Produktqualität bei vergleichbar kurzen Reaktionszeiten wie mittels Verfahren nach dem Stand der Technik erhalten werden.

Erfindungsgemäß stellt man Nitroanilin der Formel



I,

in der R^1 und R^2 unabhängig voneinander H, NO_2 oder Cl bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R^1 oder R^2 eine Nitrogruppe bedeutet, durch Umsetzung von Chlornitrobenzenen der Formel



II,

in der

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben, mit wäßrigen Ammoniaklösungen bei erhöhter Temperatur unter Druck derart her, daß man mit wäßrigen Ammoniaklösungen einer Ammoniakkonzentration $\leq 30\%$ und bei einem Systemdruck arbeitet, der höher liegt als der mit der gewählten Reaktionstemperatur korrespondierende Ammoniakpartialdruck.

Zur Druckerhöhung werden dabei komprimierte Gase verwendet, die sich zum Reaktionssystem inert verhalten. Bevorzugt wird komprimierter Stickstoff eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird so durchgeführt, daß man das Reaktionssystem nach einer bevorzugten Ausführungsform vor der Umsetzung, sonst aber auch nach Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur mit einem zusätzlichen Gasdruck beaufschlagt, der im Bereich von 0,2 bis 2,0 MPa, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 1,0 MPa, über dem korrespondierenden Partialdruck des Ammoniaks liegt.

Für die erfindungsgemäße Umsetzung sind wäßrige Ammoniaklösungen besonders vorteilhaft, deren Konzentrationen geringer sind als sie in den Verfahren entsprechend dem Stand der Technik verwendet werden. Die Ammoniakkonzentration kann dabei 5 bis 30%, bevorzugt ca. 20%, betragen.

Dabei wird mit einem Molverhältnis von Chlornitrobenzen zu Ammoniak von etwa 1:3 bis 1:15, bevorzugt 1:4 bis 1:8, gearbeitet. Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen von ca. 70 bis 190°C, vorzugsweise bei 120 bis 180°C durchgeführt.

Die Reaktionszeit der erfindungsgemäßen Umsetzung ist unter anderem von der Höhe des erzwungenen Druckes, dem Ammoniaküberschuß und der Temperatur abhängig und beträgt bei Einhaltung der bevorzugten Werte für die Reaktionsparameter bis zu einem praktischen vollständigen Umsatz je nach Reaktivität der eingesetzten Chlornitrobenzene ca. 4 bis 12 Stunden.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und die Isolierung des Reaktionsproduktes kann nach üblichen Verfahren durchgeführt werden. Beim Entspannen des Reaktionsgefäßes wird dabei der im Überschuß eingesetzte Ammoniak zweckmäßig in einer Absorptionsanlage als wäßrige Lösung in der für die Reaktion benötigten Konzentration zurückgewonnen und recycelt. Das zur Druckerhöhung verwendete Gas wird nicht mit adsorbiert und kann so aus dem Gasgemisch der Entspannung abgetrennt werden. Aus der wäßrigen Produktionssuspension kann das Produkt durch Filtration isoliert werden. Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vor allem in der Verwendung von wäßrigen Ammoniaklösungen – im Gegensatz zum Stand der Technik – geringer Konzentration unter Beibehaltung der beschriebenen Reaktionszeiten für einen praktisch vollständigen Umsatz zu sehen. Der technische und energiewirtschaftliche Aufwand für den Umgang mit diesen Ammoniaklösungen ist deutlich geringer. Die Entspannung des Reaktionsdruckes sowie die Abtrennung des Ammoniaks aus dem Gasgemisch bereiten keinerlei technische Schwierigkeiten und können in üblicher Weise erfolgen. Die Verfahrensprodukte sind wichtige Vor- und Zwischenprodukte zur Herstellung von Farbstoffen, Pharmazeutika und Pflanzenschutzmitteln.

Beispiel 1

In einem Edelstahlautoklaven werden bei Raumtemperatur 102 g (0,65 Mol) 2-Nitrochlorbenzen und 600 ml (6,5 Mol) 20%ige, wäßrige Ammoniaklösung vorgelegt. Anschließend wird der Autoklav mittels komprimiertem Stickstoff mit einem Druck von 1,0 MPa/Ü beaufschlagt. Der Ansatz wird unter Rühren auf 180°C geheizt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Der Druck fällt dabei von seinem Höchstwert von 3,7 MPa/Ü im Laufe der Reaktion auf 3,0 MPa/Ü. Nach Abkühlen und Entspannen des Ansatzes wird die wäßrige Produktsuspension bei Raumtemperatur abgesaugt und das orangefarbene kristalline Produkt mit Wasser chloridfrei gewaschen. Das zurückbleibende 2-Nitranilin wird getrocknet. Der Gehalt an 2-Nitranilin beträgt 98,6%, die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Schmelzpunkt 71 bis 72°C.

Vergleichsbeispiel A

Beispiel 1 wird ohne Druckbeaufschlagung mittels komprimiertem Stickstoff wiederholt. Das entstehende Produkt besteht laut gaschromatographischer Analyse noch zu 12% aus unumgesetzten 2-Nitrochlorbenzen und nur 88% aus 2-Nitranilin.

Vergleichsbeispiel B

Vergleichsbeispiel A wird unter Verwendung von 30%iger, an Stelle von 20%iger, wäßriger Ammoniaklösung wiederholt. Man erhält 2-Nitranilin mit einem Gehalt von 98,4% in nahezu quantitativer Ausbeute.

Beispiel 2

178 g (0,9 Mol) 3,4-Dichlor-1-nitrobenzen und 585 ml (6,3 Mol) 20%iger wäßrige Ammoniaklösung werden in einem Edelstahlautoklaven vorgelegt. Nach Aufheizen auf 180°C wird der sich bei dieser Temperatur einstellende Druck von 2,8 MPa/Ü mittels komprimiertem Stickstoff auf 3,4 MPa/Ü erhöht. Der Ansatz wird unter Rühren 6 Stunden bei 180°C gehalten. Der Druck fällt im Laufe der Reaktion auf 2,5 MPa/Ü. Nach Abkühlen, Entspannen und üblicher Aufarbeitung des Ansatzes erhält man 98,7%iges 2-Chlor-4-nitranilin in nahezu quantitativer Ausbeute. Schmelzpunkt 108 bis 109°C.