



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

2007 966

Int.Cl.³

3(51) C 07 C 79/32

AT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

)	WP C 07 C/ 2332 945	(22)	15.09.81	(44)	15.06.83
---	---------------------	------	----------	------	----------

) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD;DD;
) JAUER, ERNST-ADOLF,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;FISCHER, HORST,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
) FOERSTER, ECKHART,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;DD;
) siehe (72)
) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD PATENTABTEILUNG 4400 BITTERFELD

) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 6-BROM-2,4-DINITROPHENOL

7) Die Erfindung betrifft ein in den technischen Maßstab übertragbares Verfahren zur Herstellung von 6-Brom-2,4-dinitrophenol aus 2,4-Dinitrophenol, das die Nachteile der bisher bekannten Möglichkeiten zur Darstellung dadurch beseitigt, daß 2,4-Dinitrophenol mittels anorganischer bromgener Bromverbindungen und eines Oxydationsmittels in wäßriger Suspension bromiert wird.

233294 5

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFEID

Bitterfeld, 14. 9. 1981

2149

Verfahren zur Herstellung von 6-Brom-2,4-dinitrophenol

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur technischen Herstellung des aus der wissenschaftlichen Literatur bekannten 6-Brom-2,4-dinitrophenols, das in jüngster Zeit als Vorprodukt für die Herstellung wertvoller Farbstoffe interessant geworden ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Technische Verfahren zur Herstellung von 6-Brom-2,4-dinitrophenol sind bisher nicht bekannt geworden. In der wissenschaftlichen Literatur werden folgende Möglichkeiten zur Darstellung genannt:

1. Die Nitrierung von 2-Bromphenol mit rauchender Salpetersäure in Abwesenheit (J. chem. Soc. 29, 477) oder in Anwesenheit von Eisessig als Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel (Gazz. chim. ital. 4,389). Von Nachteil ist dabei das

schlecht zugängliche 2-Bromphenol, das bei der Bromierung von Phenol nur in untergeordneter Menge entsteht.

2. Die Umsetzung von 2,4-Dinitrophenol mit elementarem Brom in Eisessig bei Siedetemperatur (J. prakt. Chem. 129, 243 (1931) und Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 684, Anm. 4 (1926)). Bei diesem Verfahren zeigen sich mehrere Nachteile wie schlechte Gesamtausbeute, schlechte Ausnutzung des Broms durch Bromwasserstoffentwicklung und kaum lösbare Probleme bei der Rückgewinnung von Eisessig und Bromwasserstoff, deren Dämpfe bei der angewendeten Temperatur von ca. 120 °C äußerst korrosive Eigenschaften haben. Von Vorteil ist jedoch dabei der Einsatz des großtechnisch leicht zugänglichen 2,4-Dinitrophenols.
3. Die Umsetzung von 2,4-Dinitrophenol mit elementarem Brom in einer wäßrigen Suspension (Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Bd. 6, S. 261). Von Nachteil sind hierbei die schlechte Ausnutzung des Broms durch Bromwasserstoffentwicklung und die beim Umgang mit elementarem Brom erforderlichen Sicherheitsvorkehrungen.

Allgemein hat die direkte Bromierung immer den Nachteil, daß pro eingeführtes Bromatom ein Mol Bromwasserstoff als unerwünschtes Nebenprodukt anfällt. Es werden deshalb in der Literatur verschiedene Methoden angegeben, nach denen der entstandene Bromwasserstoff zu Brom oxidiert und dem Verfahren wieder zugeführt werden kann.

Im allgemeinen werden Bromierungen von Phenolen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase, d. h. in Schmelze (DE-OS 2 828 220) oder in Lösung (DE-OS 2 049 055) ausgeführt.

Um bei der Bromierung Verluste von Brom in Form von Bromwasserstoff zu vermeiden, werden oft äquimolare Mengen Chlor eingeleitet (DE-PS 1 151 811, DE-PS 1 129 957), oder man oxidiert mit Wasserstoffperoxid (DE-OS 2 828 220) oder mit

überschüssiger Salpetersäure (DE-PS 1 418 063). In einer anderen Patentschrift wird der entstehende Bromwasserstoff mit einem Teil des Lösemittels abdestilliert, außerhalb des Reaktionsgefäßes oxidiert und anschließend der Reaktion wieder zugeführt (DE-AS 1 266 309, DE-OS 1 277 831).

Weiterhin kann der bei der Bromierung von Aromaten entstandene Bromwasserstoff durch Oxidation mit Sauerstoff unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren der Reaktion wieder zugeführt werden (DE-PS 1 668 163).

Bei den vorstehend genannten Verfahren handelt es sich durchweg um die Bromierung reaktionsfähiger, leicht substituierbarer aromatischer Kohlenwasserstoffe oder Phenole. In allen Fällen wird ausdrücklich entweder in homogener Phase, d. h. in einem inerten organischen Lösemittel, oder oberhalb der Schmelztemperatur von Ausgangs- und Endprodukten gearbeitet.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 6-Brom-2,4-dinitrophenol im technischen Maßstab aus dem ebenfalls technisch erzeugten 2,4-Dinitrophenol, das frei ist von den Nachteilen der aus der wissenschaftlichen Literatur bekannten Darstellungsmethoden und das bei vollständiger Vermeidung einer Bromwasserstoffentwicklung auch alle anderen Nachteile, insbesondere den hohen apparativen und sicherheitstechnischen Aufwand beim Umgang mit dem toxischen und korrosiven elementaren Brom, vermeidet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

In Verfolgung der Zielstellung wurde gefunden, daß das sonst relativ reaktionsträge 2,4-Dinitrophenol, das selbst von ele-

mentarem Chlor nur unbefriedigend zu 6-Chlor-2,4-dinitrophenol chloriert wird, in überraschend einfacher Weise in 6-Brom-2,4-dinitrophenol überführt werden kann, wenn man es in wäßriger Suspension mit einer anorganischen, ionogenen, nicht oxidierenden Bromverbindung in neutralem Medium in Gegenwart eines säurebildenden Oxydationsmittels bzw. in saurem Medium in Gegenwart eines beliebigen Oxydationsmittels umsetzt. Dabei muß die Zugabe des Oxydationsmittels so erfolgen, daß das entstehende Brom sofort für die Bromierung verbraucht wird und nicht aus dem Reaktionsgemisch entweichen kann.

Als säurebildendes Oxydationsmittel ist besonders elementares Chlor zu nennen, dessen technische Beherrschung in apparativer und sicherheitstechnischer Hinsicht von vielen Chlorierungsprozessen her bekannt ist. Andere, nicht säurebildende Oxydationsmittel erfordern ein Arbeiten in Gegenwart starker Säuren wie Schwefelsäure oder Salzsäure. Besondere Vorzüge ergeben sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren dann, wenn die starke Säure und die ionogene Bromverbindung identisch sind, d. h. wenn mit Bromwasserstoff gearbeitet wird. Verwendet man in diesem Fall Wasserstoffperoxid als Oxydationsmittel, so entstehen außer Wasser keine weiteren umweltbelastenden Nebenprodukte. Im Falle von Alkalichlorat als Oxydationsmittel entsteht auf drei Mol 6-Brom-2,4-dinitrophenol nur ein Mol Alkalichlorid neben drei Mol Wasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht neben der völligen Vermeidung der Schwierigkeiten beim Umgang mit dem äußerst toxischen und aggressiven elementaren Brom bei der Herstellung von 6-Brom-2,4-dinitrophenol auch eine optimale Berücksichtigung der Belange des Umweltschutzes. Es erfüllt ebenso die Forderungen nach hoher Ausbeute und Reinheit bei einem Minimum an technischer Ausrüstung, nach hoher Produktionssicherheit und nach hoher Produktivität bei gleichzeitig minimaler Belastung der Umwelt.

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Beispiel 1

184 Teile 2,4-Dinitrophenol werden in 700 Teilen Wasser angeschlämmt und mit 110 Teilen Natriumbromid versetzt. Unter Rühren wird bei 50 bis 60 °C gasförmiges Chlor so eingeleitet, daß kein freies Brom entsteht. Man läßt noch eine Stunde bei dieser Temperatur nachrühren und saugt ab.

Ausbeute: 98 % der Theorie; F. 113 bis 115 °C.

Beispiel 2

Zu einer Anschlammung von 36,8 Teilen 2,4-Dinitrophenol in 100 Teilen Wasser und 24 Volumenteilen 48 %iger Bromwasserstoffsäure gibt man unter Rühren im Verlauf von 25 Minuten 24 Volumenteile 30 %iges Wasserstoffperoxid bei einer Temperatur zwischen 60 und 70 °C. Man rührt danach noch eine Stunde bei 70 °C, saugt ab und wäscht mit Wasser.

Ausbeute: 95 % der Theorie; F. 113 bis 115 °C.

Beispiel 3

184 Teile 2,4-Dinitrophenol suspendiert man in 500 Teilen Wasser, gibt 110 Teile 48 %ige Bromwasserstoffsäure zu und tropft bei 70 °C unter Rühren die wäßrige Lösung von 40 Teilen Natriumchlorat zu. Bei dieser Temperatur läßt man 1 Stunde nachrühren.

Ausbeute: 92 % der Theorie; F. 117 °C.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von 6-Brom-2,4-dinitrophenol durch Umsetzung von 2,4-Dinitrophenol in wäßriger Suspension mit einer ionogenen nicht oxidierenden anorganischen Bromverbindung und einem säurebildenden Oxydationsmittel in neutralem Medium oder einem beliebigen Oxydationsmittel in saurem Medium, gekennzeichnet dadurch, daß die Zugabe des Oxydationsmittels so erfolgt, daß das entstehende Brom vollständig für die Bromierung verbraucht wird und kein freies Brom aus der Reaktionslösung entweicht.