



(12) **Wirtschaftspatent**

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **251 550 B1**

4(51) **C 07 C 87/50**
C 07 C 85/11
B 01 J 23/74

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 07 C / 293 006 5	(22)	29.07.86	(45)	09.08.89
				(44)	18.11.87

(71)	VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, Puschkinplatz 1, Wolfen, 4440, DD
(72)	Schleif, Jochen, Dipl.-Chem.; Grimm, Gerd; Hermann, Lothar, Dipl.-Chem.; Bedemann, Karl-Heinz, Dipl.-Chem.; Mittag, Renate, Dipl.-Chem.; Lucke, Siegfried, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur selektiven Reduktion aromatischer Nitroverbindungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu primären Arylaminen, die vorwiegend als fotochemische Zwischenprodukte für die Synthese von Farbkupplern benötigt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen ist die wichtigste Methode zur Herstellung aromatischer Amine. Sie läßt sich nach verschiedenen Verfahren durchführen, besonders sauber durch katalytische Hydrierung.

Bei großtechnischen Prozessen wird der Einsatz von Edelmetallkatalysatoren aus ökonomischen Gründen nach Möglichkeit vermieden. Nitrogruppen werden meist in Gegenwart von Raney-Nickel oder in speziellen Fällen anderen Nickelkatalysatoren hydriert.

SU-PS 588635 beschreibt die Reduktion von 4-N,N-Methyloktadecylamino-3-nitro-benzolsulfonsäure in Gegenwart eines Nickel-Aluminiumkatalysators der bis 10% Chrom, Titan, Eisen oder Zink enthält.

DE-OS 2443342 schlägt zur Reduktion der Nitrogruppe von 1-Amino-2-(4-nitrophenyl)-propan Kobalt- oder Nickelkatalysatoren, insbesondere Raney-Nickel oder -Kobalt, vor.

DE-OS 2425911 verwendet zur Herstellung ungesättigter aromatischer Aminoverbindungen als Katalysator Sulfide von Metallen der 8. Nebengruppe des Periodischen Systems.

DE-OS 2453055 beschreibt die Reduktion von 2,4-Dinitroanilin in Gegenwart von Nickelkatalysatoren unter Zusatz von Mono- und Dicarbonsäuren.

Enthält die zu reduzierende Nitroverbindung noch andere funktionelle Gruppen, besteht das Problem einen für die selektive Hydrierung geeigneten Katalysator zu finden, wobei Lösungsmittel, Druck, Temperatur und Zeit auf den Katalysator abgestimmt sein müssen. Der beste Katalysator ist in diesem Falle derjenige, der die Nitrogruppe vollständig reduziert und die anderen hydrierbaren Gruppen vollständig intakt läßt. Mit Raney-Nickel lassen sich jedoch gleichermaßen Nitroverbindungen, Ethene, Ethine, Oxime, Nitrile und Carbonylverbindungen hydrieren, weiter können damit halogenhaltige Verbindungen in halogenfreie überführt werden.

(Zymalkowski, F., Katalytische Hydrierungen im organisch-chemischen Laboratorium, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart [1965]).

In der Literatur beschriebene Vorschriften sollten nicht unkritisch nachgearbeitet werden.

Mit Unterschieden in der Größe des Gasraumes über der Hydrierlösung, der Rührgeschwindigkeit, der Heizmethode und besonders der Wärmeabführung muß gerechnet werden.

Die Hydrierung der Nitrogruppe verläuft in den meisten Fällen schneller als die Wasserstoffaddition an Carbonylgruppen (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, [1955] B 4/2, S. 232).

Eigene Versuche zeigten, daß die selektive Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit Carboxy-, Carbalkoxy- und besonders mit β -Diketogruppen in Gegenwart von Raney-Nickel auch bei Einhaltung eng begrenzter optimaler Reaktionsbedingungen zur Entstehung von Nebenprodukten führt.

Carboxy- und Carbonylgruppen können zu alkoholischen Gruppen reduziert werden, oder sie können mit den entstehenden Aminogruppen reagieren (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart [1957] B 11/1, S. 349). Wegen der großen Reaktionswärme besteht beim Arbeiten mit Nickelkatalysatoren die Gefahr einer plötzlichen Temperatursteigerung, deshalb ist es üblich, mit einem Lösungsmittel zu verdünnen und für Wärmeabführung zu sorgen. Plötzliche unkontrollierte Temperatursteigerungen können einen explosionsartigen Reaktionsverlauf verursachen, sie begünstigen in jedem Fall die Bildung von Nebenprodukten.

DD-WP 152065 beschreibt ein Verfahren zur Hydrierung von Nitroaromaten in der Sumpffphase mit einem Ni-SiO₂-Katalysator. Zur Herstellung des Katalysators wird Nickelhydroxid in Gegenwart von Nickelsalz und Soda auf Kieselgel aufgefällt, thermisch nachbehandelt, getrocknet, gemahlen und im Wasserstoffstrom reduziert. Das Nickel-Siliziumdioxid-Verhältnis von 4 bis 5,5:1 und eine Korngröße von 90 Ma.-% über 32 μ m garantieren einen rührstabilen Katalysator, dem jedoch Selektivität bei der Anwendung fehlt. DD-WP 159875 beschreibt die Hydrierung von carboxyl- und carbonylhaltigen aromatischen Nitroverbindungen mit Raney-Nickel in Gegenwart von basischen Verbindungen. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß Verbindungen die Chlor-, β -Dicarbonyl- und Estergruppen enthalten in Gegenwart von Basen teilweise Halogen austauschen bzw. verseifen. Es entstehen schwer abtrennbare Nebenprodukte, die hohe Ausbeuten vortäuschen. Ein weiterer Nachteil ist die Brandgefahr, die im technischen Maßstab einen erheblichen sicherheitstechnischen Aufwand erfordert.

Im DD-WP 244267 wird die katalytische Hydrierung von speziell nur 3,4-Dimethoxy-6-nitro-benzoesäuremethylester mit einem Nickel-Katalysator durchgeführt, der aus einer Ni-Al-Legierung hergestellt wird und dem Raney-Nickel entspricht. Die Hydrierung wird im Ethanol/Essigsäuremethylester-Gemisch durchgeführt, dessen Aufbereitung aufwendig ist. Bei der Hydrierung wird Essigester zu Essigsäure gespalten. Der Katalysator führt analog Raney-Nickel zu einer Chloreilininierung von Chlornitroaromaten und bewirkt in geringem Maße Ester- und Carbonamidspaltungen, sowie eine Reduktion von β -Dicarbonylgruppen. Außerdem ist der Katalysator pyrophor.

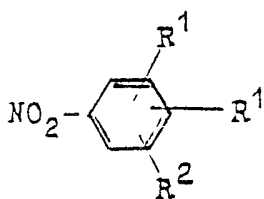
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein technisch sicheres Verfahren zur katalytischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu schaffen, das Produkte in hoher Ausbeute und Reinheit liefert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur katalytischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen vorzugsweise mit Carbonylgruppen enthaltenden Substituenten zu schaffen, bei dem die Entstehung von Nebenprodukten minimal ist und das sich durch eine hohe Sicherheit beim Umgang mit dem Hydrierkatalysator auszeichnet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, durch ein Verfahren zur selektiven Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen der allgemeinen Formel

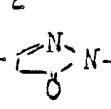
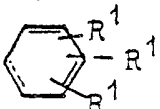


worin bedeuten

$R^1 = H, Cl, OR^3, \text{Alkyl}, COOR^3$

$R^2 = COR^4, CON(R^3)_2, COOR^3, NHCO-CH_2-COR^4$

$CO-CH_2-CONHR^4, NHCO-(CH_2)_n-O-$  ,

$CONH-$  $-$ 

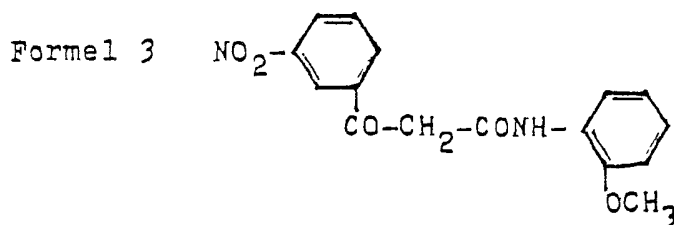
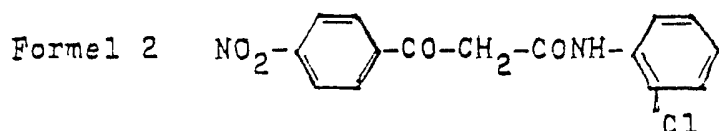
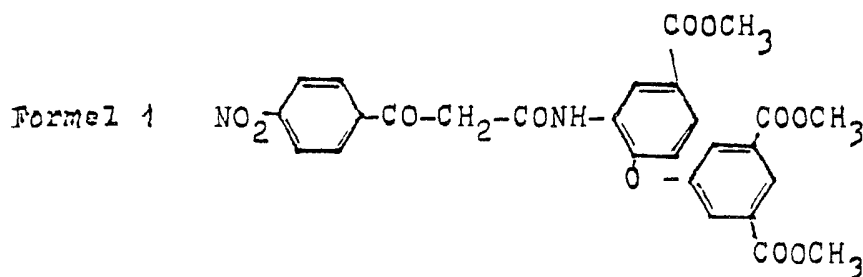
$R^3 = H, \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{substituiertes Aryl}$

$R^4 = \text{Alkyl}, \text{Aryl}, \text{substituiertes Aryl}$

$n = 1 \text{ bis } 6$

zu den entsprechenden Aminoverbindungen mit einem Nickel-Siliziumdioxid-Katalysator in Gegenwart von Lösungsmittel bei Temperaturen von 50 bis 180°C und einem Wasserstoffdruck von 0,5 bis 10 MPa innerhalb von 10 bis 300 min, in dem man zur Reduktion einen Nickel-Nickeloxid-Siliziumdioxid-Katalysator mit einem Gesamtnickelgehalt von 65 bis 70 Ma.-% und einem Gehalt von 30 bis 45 Ma.-% metallischem Nickel, wobei mindestens 70 Ma.-% der Körner einen maximalen Durchmesser von 63 µm aufweisen, einsetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders für die Reduktion von Nitroarylverbindungen, die in einem Substituenten eine β-Diketogruppierung enthalten, z. B.



Ein optimales Ergebnis wird erzielt, wenn zur katalytischen Hydrierung für 1 Masseteil Nitroverbindung 2,5 bis 8 Masseteile Nickel-Nickeloxid-Siliziumdioxid-Katalysator mit einem Gesamtnickelgehalt von 65 bis 70 Ma.-% und einem Gehalt von 30 bis 45 Ma.-% metallischem Nickel, wobei 70 Ma.-% der Körner einen maximalen Durchmesser von 63 µm aufweisen, verwendet werden und man die Mischung 15 bis 90 min bei 60 bis 130°C und einem Wasserstoffdruck von 1 bis 5 MPa im Autoklaven unter Rühren reagieren läßt.

Unter diesen Bedingungen finden kaum Nebenreaktionen statt. Die β-Diketogruppierung im Substituenten wird dabei nicht zum β-Ketocarbinol reduziert. Nebenprodukte entstehen bei katalytischen Hydrierungen immer dann, wenn die Reaktionsbedingungen und die Aktivität des Katalysators nicht aufeinander abgestimmt sind. Bei Verwendung eines aktiveren Katalysators, z. B. Raney-Nickel, müssen die Reaktionsbedingungen zur Reduktion der Nitrogruppe sehr eng begrenzt werden, wenn die Carbonylgruppen im Substituenten nicht in nennenswerter Menge ebenfalls reduziert werden sollen. Ganz unterdrücken läßt sich diese Nebenreaktion in Anwesenheit von Raney-Nickel nicht. Der erfindungsgemäß verwendete

Katalysator ist durch seinen Gehalt an Nickeloxid inaktiver, damit verringert sich die Gefahr, daß bei der Reduktion eine Überhitzung auftritt. Die Reduktion mit dem erfindungsgemäßen Katalysator ist trotzdem unter den gleichen Bedingungen wie mit Raney-Nickel durchführbar. Die Aktivität des Katalysators ist für die Reduktion der Nitrogruppe ausreichend. Der Katalysator reagiert im vorliegenden Fall selektiver als Raney-Nickel. Temperatur, Katalysatormenge, Lösungsmittelmenge, Zeit, Wasserstoffdruck und Rührgeschwindigkeit sind in einem größeren Bereich als bei Einsatz von Raney-Nickel variabel. Dadurch gestaltet sich die industrielle Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens problemloser. Auch andere Nebenreaktionen werden bei diesem Verfahren weitgehend unterbunden. Die entstehenden Aminogruppen reagieren nicht mit den Carbonyl- und Carboxylgruppen weiter.

Es entstehen auch keine höhermolekularen Nebenprodukte durch lineare Kondensation, eventuell verbunden mit sekundären Hydrierungen. Die Amine fallen nach der Reduktion in reiner Form an. Als Lösungsmittel für die erfindungsgemäße Reduktion ist Methanol am besten geeignet. Andere Alkohole und Aceton lassen sich ebenfalls verwenden.

Der Nickel-Nickeloxid-Siliziumdioxid-Katalysator wird für das erfindungsgemäße diskontinuierliche Hydrierverfahren vorwiegend in Pulverform suspendiert eingesetzt. Es ist aber auch möglich, ihn als Festbettkatalysator bei kontinuierlichem Verfahren einzusetzen.

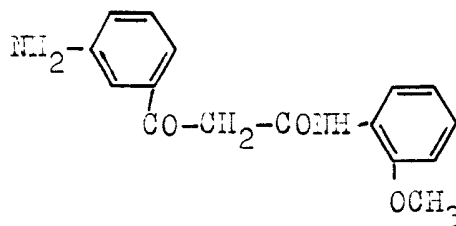
Von besonderer Bedeutung ist die hohe Betriebssicherheit beim Umgang mit dem Katalysator. Der Nickel-Nickeloxid-Siliziumdioxid-Katalysator ist nicht pyrophor und kann an der Luft aufbewahrt werden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich folgende Amine herstellen. Das Verfahren ist jedoch nicht auf die genannten Beispiele beschränkt.

Verbindung	Formel
I	
II	
III	
IV	
V	
VI	
VII	

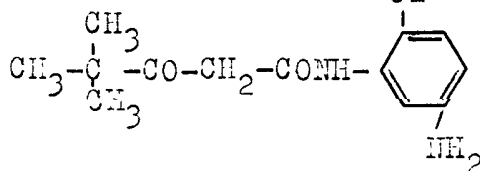
Verbindung

Formel

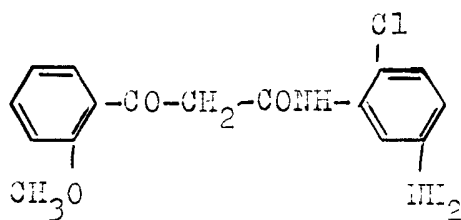
VIII



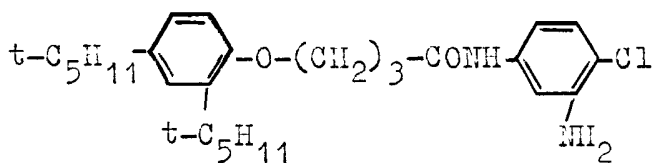
IX



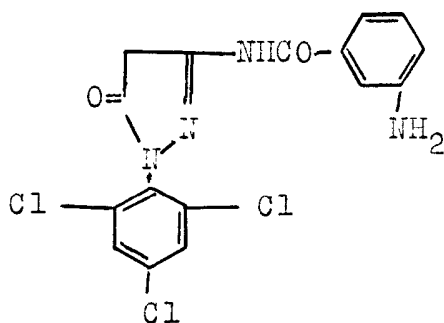
X



XI



XII

**Ausführungsbeispiel****Beispiel 1****Verbindung II**

In einem 350l Rührwerksautoklaven werden 60 kg 2-Nitro-diphenylether-2',4,5'-tricarbonsäuretrimethylester mit 150l Methanol suspendiert. Hierzu setzt man 700g des erfindungsgemäßen Nickel-Nickeloxid-Siliziumdioxid-Katalysators zu.

Der Autoklav wird verschlossen und angeheizt. Bei 100°C gibt man 4,5 MPa Wasserstoff auf. Die Temperatur steigt bis etwa 180°C an. Es wird ständig Wasserstoff nachgegeben, wobei ein Druck von 4 MPa gehalten werden soll.

Die Reduktion ist nach etwa 20min beendet, wenn kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Der Autoklav wird auf 80°C abgekühlt und bis auf 0,5 MPa entspannt. Der Ansatz wird mit dem verbleibenden Druck aus dem Autoklaven herausgedrückt und filtriert. Das Produkt wird getrocknet.

Ausbeute: 50 kg = 90% d. Th.

Schmelzpunkt: 154-156°C

Beispiel 2**Verbindung VI**

In einem 350l Rührwerksautoklaven werden 62,5 kg 2-(4-Nitrobenzoylacetamino)-diphenylether-3',4,5'-tricarbonsäuretrimethylester in 150l Methanol suspendiert.

Hierzu setzt man 700g des erfindungsgemäßen Nickel-Nickeloxid-Siliziumdioxid-Katalysators zu. Der Autoklav wird

verschlossen und aufgeheizt. Bei 50°C beginnt man mit der Wasserstoffzugabe, wobei der Druck zunächst bei 2 MPa gehalten wird. Mit steigender Temperatur im Autoklaven wird der Wasserdruck langsam erhöht, so daß bei 90°C ein Innendruck von 4,5 bis 5 MPa erreicht wird.

Durch die Exothermie der Reaktion steigt die Temperatur auf 115°C an. Die Reaktion ist nach etwa 20 min beendet, wenn kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird. Der Autoklav wird auf 80°C abgekühlt und auf einen Innendruck von 0,5 MPa entspannt. Der Ansatz wird mit dem verbleibenden Druck auf dem Autoklaven herausgedrückt und filtriert. Das Produkt wird getrocknet.

Ausbeute: 50,5 = 85,5% d. Th.

Schmelzpunkt: 190–192°C

Beispiel 3

Verbindung VII

In einem 250 l Rührwerksautoklaven werden 20 kg p-Nitrobenzoylaceto-o-chloranilid in 150 l Methanol suspendiert. Man setzt 700 g des erfindungsgemäßen Nickel-Nickeloxid-Siliziumdioxid-Katalysators zu. Der Autoklav wird verschlossen und angeheizt. Bei 30°C drückt man 3 MPa Wasserstoff und steigert auf 4,5–5 MPa. Die Reaktion wird mit der Kühlung so gesteuert, daß bei einer Temperatur von 65–75°C und bei 4–4,5 MPa gearbeitet wird.

Nach 60–90 min ist die Reaktion beendet, es erfolgt keine Wasserstoffaufnahme mehr. Der Autoklav wird abgekühlt und entspannt. Der Ansatz wird aus dem Autoklaven herausgedrückt und abfiltriert. Das Produkt wird anschließend mit Wasser und Salzsäure zur Entfernung des Katalysators verrührt und wiederum abfiltriert.

Es wird mit Wasser und Methanol nachgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 11 kg = 61% d. Theorie

Gehalt an Wirksubstanz: 95,8%

Vergleich des erfindungsgem. Katalysators mit Raney-Nickel bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen

Ausbeute [% d. Th.]

	erfindungsgem.	Raney-Nickel erfindungsgem. Parameter	nach DD-WP 159875
Verb. II	90	86	78
Verb. VI	85,5	83	74
Verb. VII	61	58	54

Dünnschichtchromatografische Reinheitsprüfung der Reaktionsprodukte

Bedingungen:	Sorptionsmittel	Silofal UV ₂₄₅
	Trennstrecke	15 cm
	Laufmittel	Toluen/Aceton (100:20)
	Auftragmenge	5 µl

	Konz. der Probe	Nachweis
Verb. II	0,1 g/10 ml Aceton	UV, NaNO ₂ -Lsg. (1%ig) HCL anschließend β-Naphthollsg. (3%ig)
Verb. VI	0,1 g/10 ml Aceton/DMF (6:4)	UV, NaNO ₂ -Lsg. (1%ig) HCL anschließend β-Naphthollsg. (3%ig)
Verb. VII	0,3 g/10 ml Aceton	UV, Dimethylaminobenz- aldehydlsg.

Reinheit

	erf. Kat. Haupt-Nebenflecke		Raney-Nickel Haupt-Nebenflecke		nach DD-WP 159875 Haupt-Nebenflecke	
Verb. II	1	—	1	2	1	2
Verb. VI	1	—	1	4	1	6
Verb. VII	1	—	1	3	1	4

Ein Nebenleck enthält jeweils die Nitroverbindung, die anderen Spaltprodukte.

Vergleich unterschiedlich hergestellter Katalysatoren gleicher Zusammensetzung und Korngröße

Die Verbindungen II, VI und VII werden mit 3 verschiedenen Katalysatoren, die die erfindungsgemäßen Parameter aufweisen, hergestellt:

Kat. 1: erfindungsgemäß hergestellt durch Fällung unter Gelfildung gemäß DD-WP 206160

Kat. 2: der Träger wurde mit Nickelsalzlösung gemäß DD-WP 82906 getränkt

Kat. 3: Nickelhydroxid wurde auf dem Träger gemäß DD-WP 152065 gefällt.

Die Nachbehandlung von Kat. 1, 2 und 3 wurde analog DD-WP 206160 so durchgeführt, daß die genannte Zusammensetzung und Korngröße eingestellt wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle dargelegt:

Ausbeute [% d. Th)				Fp [°C]	DC
	Kat. 1	Kat. 2	Kat. 3	Kat. 1, 2, 3	Kat. 1, 2, 3
Verb. II	90	88	90	154–156	keine Nebenflecke
Verb. VI	85,5	85	84	190–192	keine Nebenflecke
Verb. VII	61	59	60	150–152	keine Nebenflecke

Alle 3 Katalysatoren entzünden sich beim trocknen Lagern an der Luft nicht.