

18



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 000 519
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: **78100394.2**

51

Int. Cl.²: **C 07 C 109/04**

22

Anmeldetag: **14.07.78**

30

Priorität: **27.07.77 DE 2733747**

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.02.79 Bulletin 79/3

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL

71

Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt/Main 80. (DE)

72

Erfinder: **Planker, Siegfried, Dr.**
Kastanienweg 17
D-6240 Königstein/Taunus. (DE)

72

Erfinder: **Baessler, Konrad, Dr.**
Drosselweg 1
D-6000 Frankfurt/Main. (DE)

72

Erfinder: **Fuchs, Otto, Dr.**
Oestricher Weg 11
D-6000 Frankfurt/Main. (DE)

54

Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Dichlorhydrazobenzol.

57

Die Herstellung von 2,2'-Dichlorhydrazobenzol durch katalytische Hydrierung von o-Nitrochlorbenzol in wäßriger Alkalilauge unter Zusatz eines aromatischen nicht-wassermischbaren Lösemittels bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart eines Edelmetall-Katalysators und unter Zusatz eines polycyclischen Chinons als Co-Katalysator führt zu hohen und gut reproduzierbaren Ausbeuten, wenn der Co-Katalysator ein Anthrachinon-Derivat, insbesondere ein Hydroxyanthrachinon ist.

EP 0 000 519 A1

- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 77/F 146

Dr.Kl/wö

Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Dichlorhydrazobenzol

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Dichlorhydrazobenzol durch katalytische Reduktion von o-Nitrochlorbenzol mit Wasserstoff.

- 5 Aus der US-PS 3.156.724 ist bekannt, 2,2'-Dichlorhydrazobenzol durch katalytische Hydrierung von o-Nitrochlorbenzol herzustellen. Der Hydrierkontakt besteht aus Palladium oder Platin. Als Reaktionsmedium dient eine 2 bis 20 %ige wäßrige Lösung von Natrium- oder Kaliumhydroxid, insbesondere 13 bis 14 %ige Natronlauge, gegebenenfalls unter
- 10 Zusatz eines organischen Lösemittels, vorzugsweise eines nicht wassermischbaren aromatischen Kohlenwasserstoffs wie Benzol, Toluol oder Xylol. Die Temperatur liegt zwischen 40 - 100°C, vorzugsweise bei 60 bis 70°C, der Wasserstoff-
- 15 (über)druck bei etwa 0,4 bis 7,8 bar (20 - 125 psi,abs.), vorzugsweise etwa 0,75 bis 1,8 bar (25 - 40 psi,abs.). Für die Bildung von 2,2'-Dichlorhydrazobenzol werden dem Reaktionsgemisch Zusätze von Naphthalinderivaten, wie Naphthochinon-(1,4) oder 2,3-Dichlor-naphthochinon-(1,4) zu-
- 20 gegeben. Die so erhaltenen Ausbeuten an 2,2'-Dichlorhydrazobenzol variieren zwischen 80 und 90 %, die Chlorabspaltung soll gering sein.

Wie eine Nacharbeitung ergab, fallen bei einem erneuten Einsatz der Edelmetallkatalysatoren von Ansatz zu Ansatz nicht nur die Ausbeuten ab, sondern gleichzeitig steigen die Reaktionszeiten bei sinkender Aktivität der Edelmetall-

5 katalysatoren. Beides ist für eine wirtschaftliche Durchführung der Reduktion unerwünscht. Die Chlorabspaltung liegt mit 7 bis 8 % schon beim ersten Einsatz recht hoch.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß die katalytische

10 Reduktion von o-Nitrochlorbenzol zu 2,2'-Dichlorhydrazobenzol mit Wasserstoff in wäßriger Natron- oder Kalilauge, insbesondere einer 10 bis 25 gewichtsprozentigen Natronlauge, und in Gegenwart eines nicht wassermischbaren aromatischen Lösemittels, insbesondere eines Kohlenwasser-

15 stoffs wie Benzol, Toluol oder Xylol, mit Edelmetallkatalysatoren, vorzugsweise Palladium-, Platin- oder modifizierten, beispielsweise sulfidierten (gemäß DE-PS 1.959.578), insbesondere sulfitierten Platin-auf-Kohlenstoff-Katalysatoren (gemäß DE-PS 2.105.780) bei einem Wasserstoff(über)-

20 druck von 1 bis etwa 10, vorzugsweise bis 6 bar und einer Reduktionstemperatur von etwa 50 bis 80, insbesondere 60°C zu hohen und gut reproduzierbaren Ausbeuten führt, wenn als Co-Katalysatoren Derivate des Anthrachinons, vorzugsweise Hydroxyanthrachinone, z.B. β -Hydroxyanthrachinon oder

25 2,6-Dihydroxyanthrachinon, zugesetzt werden.

Von besonderem Vorteil ist, daß die Edelmetallkatalysatoren bei Verwendung der Anthrachinonderivate sehr oft zurückgeführt werden können, ohne daß sie einen Aktivitäts-

30 abfall erleiden. Selbst nach z.B. zehnmaligem Einsatz der Edelmetallkatalysatoren werden konstante Ausbeuten in der gleichen Reduktionszeit wie beim Startansatz erhalten.

Die Anthrachinonderivate beschleunigen die Reduktion der

35 einzelnen Reaktionsstufen, insbesondere der Azoxy- und Azostufe, wesentlich stärker als Naphthochinonverbindungen, so daß eine niedrigere Temperatur während der gesamten

Reaktionszeit ermöglicht wird und dabei noch kürzere Reaktionszeiten als bei Einsatz der bekannten Naphthochinone erzielt werden.

- 5 Zusätzlich erfolgt eine wesentlich geringere Chlorabspaltung: sie beträgt bei Verwendung von Palladium 4 %, bei unmodifiziertem Platin weniger als 2 % und bei sulfitiertem Platin (hergestellt nach DE-PS 2.105.780) unter 1 %. Überraschend war, daß der sulfitierte Platinkatalysator, 10 der bisher nur zur katalytischen Reduktion von halogenhaltigen Nitroaromaten zu den entsprechenden Aminen in neutralem oder schwach saurem Medium geeignet erschien, auch zur Reduktion von o-Nitrochlorbenzol zu 2,2'-Dichlorhydrazobenzol in stark alkalischer Lösung eingesetzt werden kann.

15

- Ein weiterer Vorteil ist, daß z.B. das β -Hydroxyanthrachinon nach der Reduktion aus der wäßrigen Mutterlauge durch Einstellen eines pH von 3 bis 4 praktisch quantitativ fällbar und ohne Reinigung mehrmals wieder einsatzfähig ist, 20 während das 2-Hydroxy-3-chlornaphthochinon-(1,4) (entstanden während der Reduktion aus 2,3-Dichlornaphthochinon-(1,4)) durch eine aufwendige Abwasserreinigung beseitigt werden muß.

25

- Die Einsatzmenge an Anthrachinonen ist gering, sie liegt unter denen der Naphthochinonderivate. So ist z.B. ein Gewichtsverhältnis β -Hydroxyanthrachinon zu o-Chlornitrobenzol von 0,003 bis 0,008, insbesondere 0,004 : 1 ausreichend, um auch das als Zwischenstufe auftretende Dichlorazoxybenzol über das Dichlorazobenzol gleichmäßig bis zur 30 Hydrazoverbindung durchzureduzieren, während vom 2,3-Dichlornaphthochinon-(1,4) die doppelte Menge notwendig ist, um wenigstens beim ersten Einsatz der Edelmetallkatalysatoren vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.

35

Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist von Bedeutung, daß der Edelmetallkatalysator - bei zuverlässiger

Reproduzierbarkeit der Ausbeuten und Produkteigenschaften auch nach vielmaligem Einsatz - nur in einem Gewichtsverhältnis von Nitroverbindung zu Platin oder Palladium zwischen etwa 4000 : 1 und 1500 : 1, vorzugsweise 2500 : 1, eingesetzt zu werden braucht.

Als Reaktionsmedium verwendet man eine 16 bis 25 %ige Natronlauge in der Menge, daß nach Reaktionsende durch das entstandene Reaktionswasser eine 10 bis 15 %ige Natronlaugekonzentration entsteht.

Auch hier zeigen die Anthrachinone gegenüber den Naphthochinonen Vorteile. Während mit Naphthochinon die besten Ergebnisse mit einer 16 %igen Natronlauge in einem Gewichtsverhältnis o-Nitrochlorbenzol zu NaOH (100 %) wie 1 : 0,095 erzielt werden, erlauben die Anthrachinone eine Erhöhung der NaOH-Konzentration bis auf 25 % und einen geringeren Einsatz von Natronlauge in einem Gewichtsverhältnis von o-Nitrochlorbenzol zu NaOH (100 %) wie 1 : 0,071, ohne daß dabei die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt wird. Der Einsatz einer ca. 25 %igen NaOH bedeutet gegenüber einer 16 %igen NaOH nach obigen Gewichtsverhältnissen eine Verbesserung der Raumausbeute von ca. 20 %.

Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt zwischen 55 bis 60°C, der Wasserstoffdruck bevorzugt zwischen 1 bis 6 bar, wobei es vorteilhaft ist, den Druck während der Reduktion innerhalb der angegebenen Grenzwerte langsam steigen zu lassen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Reduktion von o-Nitrochlorbenzol zu 2,2'-Dichlorhydrazobenzol unter Verwendung eines mit Wasser nicht mischbaren Lösemittels, wie z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Äthylbenzol oder deren technische Gemische, beispielsweise das unter dem Namen "Solventnaphtha" handelsübliche Gemisch aus m-Xylol und Äthylbenzol, durchgeführt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 2,2'-Dichlorhydrazoberzol durch katalytische Reduktion von o-Nitrochlorbenzol mit Wasserstoff in wäßriger Alkalilauge und unter Zusatz eines aromatischen, nicht wassermischbaren Lösemittels bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart eines Edelmetall-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß als Co-Katalysator ein Anthrachinonderivat eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Edelmetall-Katalysator ein Platin-auf-Kohle-, Palladium-auf-Kohle- oder ein sulfitierter Platin-auf-Kohlenstoff-Katalysator ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Anthrachinonderivat ein Hydroxyanthrachinon ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Anthrachinonderivat β -Hydroxyanthrachinon oder 2,6-Dihydroxyanthrachinon ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von o-Nitrochlorbenzol zum Edelmetall etwa 4000 bis 1500 : 1 beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von o-Nitrochlorbenzol zum Anthrachinon-Derivat etwa 1 : 0,003 bis 1 : 0,008 beträgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000519

Nummer der Anmeldung
EP 78 10 0394

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (CPC)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	US - 3 156 724 (WERNER et al.) (In der Anmeldung angeführt) * Seite 1 *	1-6	C 07 C 109/04

	US - 2 794 046 (SOGN) * Seiten 1,2 *	1-6	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 07 C 109/04
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung
			A: technologischer Hintergrund
			O: nichtschriftliche Offenbarung
			P: Zwischenliteratur
			T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
			E: kollidierende Anmeldung
			D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
			L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
			&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
Den Haag	08-11-1978		MARANDON