

### 2.2.7.3. Herstellung der Mono- und Dinitroderivate des Chlorbenzols

#### 2.2.7.3.1. Nitrierung von Chlorbenzol zu o- und p-Chlornitrobenzol

Nachfolgend wird die Methode der Nitrierung von Chlorbenzol zu o- und p-Dinitrochlorbenzol beschrieben, die man in Griesheim anwendet. Im gußeisernen Nitrator legt man 6530 kg Mischsäure folgender Zusammensetzung vor:

HNO <sub>3</sub> .....	30%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	56%
H <sub>2</sub> O .....	14%

Unter ständigem Rühren setzt man langsam 3500 kg Chlorbenzol (es muß sehr rein sein, mit einem Siedepunkt von 132°C und einer Siedegrenze von 0,5°C) aus der Extraktion zu. Anfangs hält man eine Temperatur von 40°C, gegen Ende steigt diese auf 55°C. Den Inhalt des Nitrators erwärmt man dann im Verlaufe von weiteren zwei Stunden auf 70 bis 80°C, worauf man ihn in einen mit säurebeständigen keramischen Platten ausgelegten Separator ablaufen läßt. Nach der Scheidung des Produkts läßt man die untere Säureschicht in ein mit Rührwerk versehenes Gefäß ablaufen, in dem man es mit Chlorbenzol ausrührt, das zur Nitrierung der nachfolgenden Charge bestimmt ist (das Chlorbenzol nimmt einen Teil des in der Säure gelösten Nitrochlorbenzols und Reste der Salpetersäure sowie Oxyde des Stickstoffs auf).

Die ölige Schicht des Nitrochlorbenzols wäscht man zuerst mit Wasser, dann mit einer Lösung Natriumcarbonat und nochmals mit Wasser. Man trocknet durch Erwärmung im Vakuum. Die Trocknung des Produkts muß vollkommen sein, um eine Korrosion der Kristallisatoren zu verhindern. Mit dieser Methode stellt man 4850 kg rohes Nitrochlorbenzol mit einem Schmelzpunkt von 52°C her, was 98% der theoretischen Ausbeute beträgt.

#### 2.2.7.3.2. Isolierung der Isomeren

In Leverkusen trennt man o-Nitrochlorbenzol vom p-Nitrochlorbenzol durch Kristallisation. Größere Chargen (14000 bis 15000 l) rohen Nitrochlorbenzols verarbeitet man in einem mit zwei Rohren ausgestatteten Kristallisor (Inhalt des Apparates 15 m<sup>3</sup>, Kühlfläche der Rohre 600 m<sup>2</sup>). Die Rohre sind gegenseitig durch einen mit Löchern versehenen Mantel getrennt. Der Kristallisor wird mit 80 bis 100°C heißem, rohem Nitrochlorbenzol gefüllt. Das Produkt kühlt man 25 Stunden auf eine Temperatur von 20°C und läßt dann das flüssige eutektische Gemisch (6000 bis 7000 l) durch den Hahn am Boden des Kristallisators ablaufen. Dieser Vorgang dauert etwa 8 Stunden. Der kristalline Rückstand wird im Kristallisor dreimal mit Methylalkohol gewaschen (je 2000 bis 4000 l). Zur ersten Wäsche nimmt man Methylalkohol, der schon zweimal verwendet wurde. Die zweite Wäsche wird mit einmal verwendetem Alkohol durchgeführt und die dritte mit frischem (destilliertem) Alkohol. Der dreimal verwendete Methylalkohol wird destilliert und wieder zur Wäsche verwendet. Den Destillationsrückstand gibt man zum flüssigen eutektischen Gemisch.

Der Rest im Kristallisor ist reines technisches p-Nitrochlorbenzol mit einem Erstarrungspunkt von 82 bis 82,5°C (entspricht es nicht dieser Bedingung, muß man in der Wäsche fortfahren).

Das flüssige eutektische Gemisch destilliert man im Vakuum (10 Torr in der Destillationsvorlage) bei einer Temperatur von 180°C im unteren Teil der Kolonne und 100 bis 120°C im Dephlegmator. Zuerst destilliert die I. Fraktion, die Chlorbenzol und Isomere des Nitrochlorbenzols (hauptsächlich m-Nitrochlorbenzol) enthält. Die weitere Fraktion (II) ist reich an p-Nitrochlorbenzol. Die Hauptfraktion (III) hat am Anfang einen Schmelzpunkt von 35°C und gegen Ende von 28°C. Sie enthält 90%iges o-Nitrochlorbenzol.

Aus der I. Fraktion destilliert ein Gemisch, das 72% m-Nitrochlorbenzol und 28% p-Nitrochlorbenzol enthält. Durch Hydrolyse mit Natriumhydroxyd geht das para-Isomere in p-Nitrophenol über, das meta-Isomere bleibt unverändert.

Die II. Fraktion wird wiederum durch Kristallisation weiterverarbeitet.

Aus der III. Fraktion trennt man o-Nitrochlorbenzol durch langsame 80stündige Abkühlung auf 15 bis 18°C ab.

Die Kristallmasse wird nicht mit Methylalkohol gewaschen. Das Produkt hat einen Schmelzpunkt von etwa 32°C. Die Mutterlauge der III. Fraktion gibt man den Laugen aus der ersten Kristallisation zu.

In Griesheim verwendet man eine ähnliche Methode zur Trennung der Isomeren, jedoch wäscht man nicht mit Methylalkohol, sondern mit Chlorbenzol.

### 2.2.7.3.3. Nitrierung des p-Nitrochlorbenzols zu 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol

Bei der Nitrierung des p-Nitrochlorbenzols zu 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol nach der in Griesheim angewandten Methode verfährt man so: den gußeisernen Nitrator von 8 m<sup>3</sup> mit Doppelmantel und Bleirohr füllt man mit 4500 kg geschmolzenen p-Nitrochlorbenzol (Erstarrungspunkt 82,4°C) und gibt unter gleichzeitigem Kühlen und Rühren 5700 kg Mischsäure dieser Zusammensetzung zu:

HNO <sub>3</sub> .....	35%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	65%

Man beginnt bei 95°C zu nitrieren, nach Beginn der Reaktion wird die Temperatur jedoch auf 45 bis 55°C herabgesetzt. Nach Zugabe der gesamten Menge Salpetersäure rührt man den Inhalt des Nitrators zwei Stunden bei einer Temperatur von 65°C. Die Nitrierung ist beendet, wenn der Erstarrungspunkt der Probe des getrockneten Produkts 49,6°C erreicht.

Der Inhalt des Apparates wird dann auf 55 bis 60°C abgekühlt, mit 1000 kg Wasser verdünnt, durchgerührt und absitzen gelassen. Dann wird die untere Schicht – die Abfallsäure – abgelassen und mit Chlorbenzol ausgerührt, wodurch die Nitrose und die Nitroverbindungen aus der Säure extrahiert werden. Das Chlorbenzol verwendet man wieder zur Nitrierung zu Nitrochlorbenzol, wie bereits beschrieben, während die Abfallsäure zur Schwefelsäurekonzentration geht.

Das Nitroprodukt wäscht man zuerst mit heißem Wasser aus, dann mit einer warmen verdünnten Lösung von Natriumcarbonat und wiederum mit heißem Wasser. Die ausgewaschene Nitroverbindung trocknet man durch Erwärmung im Vakuum. Aus 100 kg p-Nitrochlorbenzol erhält man 128,5 kg 2,4-Dinitro-1-chlorbenzol, das einer theoretischen Ausbeute von 98,5% entspricht.