



<p><b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b>   <b>C07C 209/10, 211/52</b></p>	<b>A1</b>	<p><b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b>     <b>WO 91/01292</b></p> <p><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b>     7. Februar 1991 (07.02.91)</p>
<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b>     PCT/EP90/01180</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b>     19. Juli 1990 (19.07.90)</p> <p><b>(30) Prioritätsdaten:</b>              P 39 24 092.4                      20. Juli 1989 (20.07.89)                      DE</p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b>  <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> PAPENFUHS, Theodor [DE/DE]; Heinrich-Bleicher-Straße 40, D-6000 Frankfurt am Main (DE). HESS, Reiner [DE/DE]; Lärchenstraße 4, D-6200 Wiesbaden (DE). DEUBEL, Reinhold [DE/DE]; Geierfeld 64, D-6232 Bad Soden (DE). JUNG, Rüdiger [DE/DE]; Altkönigstraße 1, D-6233 Kelkheim (DE).</p>	<p><b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 80 03 20, D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE).</p> <p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent)*, DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	

**(54) Title:** METHOD FOR THE PREPARATION OF NITROANILINES

**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NITRO-ANILINEN

**(57) Abstract**

Disclosed is a method for the preparation of nitroanilines of the formula (I), in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are a hydrogen or a C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl group and R is a hydrogen atom or a nitro group, by reacting, at temperatures of about 40 °C to about 120 °C and at atmospheric or elevated pressure in the presence of at least one ionic or non-ionic surface-active agent, 1 mole of anitrochlorobenzene of the formula (II), in which R is as defined above, with about 200 to about 4000 molar % of a compound of the formula (III), in which R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are as defined above.

**(57) Zusammenfassung**

Verfahren zur Herstellung von Nitro-anilinen der Formel (I), worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Gruppe und R ein Wasserstoffatom oder eine Nitrogruppe bedeuten, indem man 1 Mol eines Nitro-chlor-benzols der Formel (II), worin R die genannte Bedeutung hat, mit etwa 200 bis etwa 4000 mol-% einer Verbindung der Formel (III), worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> die genannten Bedeutungen haben, bei Temperaturen von etwa 40 °C bis etwa 120 °C bei Normaldruck oder erhöhtem Druck in Gegenwart mindestens einer ionischen oder nicht-ionischen oberflächenaktiven Verbindung umsetzt.

(I)

(II)

(III)

### **BENENNUNGEN VON "DE"**

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IT	Italien	SD	Sudan
CA	Kanada	JP	Japan	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MC	Monaco		

## Beschreibung

1

## Verfahren zur Herstellung von Nitro-anilinen

Gegenstand der Erfindung ist ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Mononitro- oder Dinitro-anilinen in sehr guten Ausbeuten und hoher Reinheit durch Umsetzung von Mononitro- oder Dinitro-chlor-benzolen mit Ammoniak bzw. Aminen in Gegenwart oberflächenaktiver Verbindungen.

Die nachstehend genannten Nitro-aniline sind wichtige Zwischenprodukte bei der Herstellung von Farbstoffen und Pigmenten sowie zur Herstellung von Arzneimitteln und Pflanzenschutzmitteln. Es handelt sich hierbei beispielsweise um die Verbindungen N-Methyl-4-nitro-anilin, N,N-Dimethyl-4-nitro-anilin, N-Methyl-2-nitro-anilin, N,N-Dimethyl-2-nitro-anilin, 2,4-Dinitro-anilin, 2,4-Dinitro-N-methyl-anilin und 2,4-Dinitro-N,N-dimethyl-anilin.

Die Herstellung von 2,4-Dinitro-anilin erfolgt beispielsweise durch Umlagerung von N,4-Dinitro-acetanilid, welches thermisch labil ist, in Essigsäure bei 0 bis 70°C mit nachfolgender Hydrolyse in 200 bis 3800 mol-% Schwefelsäure des entstehenden 2,4-Dinitro-acetanilids zum gewünschten Produkt (PL 131799 vom 30.04.87). Bei dieser Herstellungsweise fällt ein hochgradig säurebelastetes Abwasser mit starker organischer Verunreinigung an, das sehr aufwendig entsorgt werden muß. Die Sicherheitsaspekte der Umlagerung der thermisch labilen Dinitro-ausgangsverbindung sind ein zusätzliches Problem dieser Verfahrensweise.

2,4-Dinitro-anilin wird ebenfalls hergestellt durch Reaktion einer Schmelze von 2,4-Dinitro-chlorbenzol mit Ammoniak bei 180°C in 71 %iger Ausbeute (CN 86100379 vom 19.01.86). Diese Reaktionsvariante birgt die sicherlich für die technische Herstellung schwierige Aufgabe der homogenen Durchmischung der beiden Reaktionspartner Ammoniak und 2,4-Dinitro-chlorbenzol. Dazu kommt die Notwendigkeit nach Ablassen des überschüssigen Ammoniaks das bei der Reaktion gebildete Ammoniumchlorid aus dem 2,4-Dinitro-anilin restlos herauszuwaschen. Die Reaktion muß wegen des hohen Schmelzpunktes des Endproduktes bis zu einem bedenklich hohen Temperaturniveau (180°C) geführt werden, bei dem eine explosive Zersetzung bei längerer Reaktionszeit nicht auszuschließen ist.

Als weitere Herstellungsmöglichkeit für 2,4-Dinitro-anilin wird von Gitis et al. (US 3398194) die Darstellung durch Umsetzung von 2,2'-4,4'-Tetranitro-diphenylether in Dimethylformamid mit durchgeleitetem Ammoniak bei Raumtemperatur beschrieben. Das sehr labile und äußerst reaktive Ausgangsprodukt dieser Umsetzung - der 2,2'-4,4'-Tetranitro-diphenylether- wird durch Umsetzung von 2,4-Dinitro-phenol mit 2,4-Dinitro-chlorbenzol durch Basenkatalyse hergestellt, wobei intermediär thermisch äußerst labiles 2,4-Dinitro-phenolat entsteht. Hinzu kommt, daß durch die Herstellung des Diphenylethers eine Verfahrensstufe zur normalen Herstellung des 2,4-Dinitro-anilins aus 2,4-Dinitro-chlorbenzol hinzukommt, welche die Herstellung auf diesem Reaktionsweg aus ökonomischen Gründen verbietet. Auch andere der oben beispielhaft beschriebenen Nitro-aniline werden durch Umsetzung des entsprechenden Alkylamins mit 2,2'-4,4'-Tetranitro-diphenylether hergestellt, wobei diese Verfahrensweise grundsätzlich wegen ihrer Zweistufigkeit die

Kosten für die technische Herstellung in die Höhe treibt und deshalb, aber auch wegen des höheren Chemikalienaufwandes und der auf jeder Stufe notwendigen Reinigungsverfahren, aus ökologischen und ökonomischen Gründen abzulehnen ist.

In der DE-OS 2725957 vom 22.12.77 wird die Herstellung von 2,4-Dinitro-N-methyl-anilin wie folgt beschrieben: 203,5 Teile 2,4-Dinitro-chlorbenzol werden in 390 Gewichtsteilen Wasser durch Rühren bei Raumtemperatur suspendiert. Diese Suspension wird auf 85°C gebracht, wonach mit der Zugabe von 120 Volumenteilen 41,5 %iger Methylaminlösung begonnen wird. Bei dieser exothermen Reaktion steigt die Temperatur auf 88°C an. Im Beschreibungstext steht nun zu lesen: "Die Emulsion verfestigt sich langsam und es bildet sich eine dicke gelbe Kruste an der Kolbenwand." Durch Zugabe von 103 Volumenteilen 30 %iger Natronlauge wird eine Auflösung der Kruste, verbunden mit einem Absinken der Reaktionstemperatur, erreicht. Man erhält mit der beschriebenen Verfahrensweise eine Ausbeute von 97,8 % d. Th. an 2,4-Dinitro-N-methyl-anilin, bezogen auf 2,4-Dinitro-chlorbenzol.

Die Schwierigkeiten der beschriebenen Verfahrensweise sind schon aus dem Beschreibungstext (DE-OS 2 725 957) ersichtlich:

1. Stark exotherme Reaktion, damit starke Wärmetönung und Temperaturanstieg des Reaktionsgemisches, d.h. bei der technischen Herstellung mit wesentlich verschlechterten Oberfläche/Volumen-Verhältnissen kann es durch die Wärmetönung zu unkontrollierbaren Zersetzungen kommen.
2. Krustenbildung an der Kolbenwand, d.h. im technischen Reaktionsapparat Anfallen eventuell nicht mehr zu entfernender Reaktionsrückstände, die unter großem Aufwand mechanisch entfernt werden müssen.

Den Nachteil dieser Reaktionsweise versuchen viele Anwender durch den Einsatz von Lösungsmitteln wie Formamid (DD 229017) oder Dimethylformamid zu begegnen. Das Verfahren mit Lösungsmittel muß aber bei Temperaturen um 100°C  
5 geführt werden und weist eine schlechtere Ausbeute (91 %) auf als das oben beschriebene.

Als Alternative zu den weiter oben gezeigten Herstellungsverfahren von beispielsweise 2,4-Dinitro-anilin  
10 wird die Umsetzung von 2,4-Dinitro-phenol-alkylethern (JP 50/126625) oder 2,4-Dinitro-phenol (JP 49/14431) beschrieben. Hierbei wird beispielsweise 2,4-Dinitro-anisol in einem nicht wassermischbaren Lösemittel 6 Stunden lang bei hohem Druck mit Ammoniak behandelt. Über Ausbeute und  
15 Reinheit wurden dort keine Angaben gemacht.

In einem anderen Beispiel werden 100 Teile 2,4-Dinitro-phenol in 420 Teilen Wasser mit 180 Teilen Ammoniumsulfat und 120 Teilen flüssigem Ammoniak im  
20 Autoklav 10 Stunden lang bei 165 bis 170°C umgesetzt. Man erhält hierbei 95 Teile 2,4-Dinitro-anilin, entsprechend einer Ausbeute von 94,5 % d. Th., bezogen auf 2,4-Dinitro-phenol.

25 Nachteilig an der geschilderten Herstellungsvariante aus 2,4-Dinitro-phenol - ebenso aus den 2,4-Dinitro-phenol-alkylethern - ist zum einen der Anfall eines hochgradig salzbelasteten Abwassers - der Mutterlauge der Reaktion - zum anderen aber, viel schwerwiegender, die Tatsache, daß  
30 das 2,4-Dinitro-phenol und die 2,4-Dinitro-phenol-alkylether aus 2,4-Dinitro-chlorbenzol durch nucleophilen Austausch hergestellt werden, also auf dem Weg von 2,4-Dinitro-chlorbenzol zum 2,4-Dinitro-anilin eine weitere Verfahrensstufe mit Chemikalien- und Apparatkosten und  
35 Reinigungsprozeduren hinzukommt.

Es bestand somit ein Bedarf für ein verbessertes und technisches Herstellungsverfahren für Nitro-aniline, von denen einige weiter oben beispielhaft genannt wurden, das in einer Verfahrensstufe, von Nitro-chlor-benzol-derivaten ausgehend, bei möglichst niedriger Temperatur, möglichst ohne Destillation oder andere Trennoperationen erforderliche Lösungsmittel zu verwenden, in guter Ausbeute und hoher Reinheit zu möglichst durch einfache Filtration abtrennbaren Produkten führt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man Nitro-aniline der allgemeinen Formel (I)



in welcher  $R_1$ ,  $R_2$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl( $C_1$ - $C_4$ )-Gruppe und R ein Wasserstoffatom oder eine Nitrogruppe bedeuten, in sehr guten Ausbeuten und hoher Reinheit in einer Verfahrensstufe herstellen kann, indem man 1 Mol eines Nitro-chlor-benzols der allgemeinen Formel (II)



in welcher R die vorstehend genannte Bedeutung hat, mit etwa 200 bis etwa 4000 mol-%, vorzugsweise etwa 200 bis etwa 1200 mol-%, besonders bevorzugt etwa 200 bis etwa 600 mol-% einer Verbindung der allgemeinen Formel (III)



in welcher  $R_1$  und  $R_2$  die vorstehend genannten Bedeutungen haben, bei Temperaturen von etwa 40°C bis etwa 120°C, vorzugsweise etwa 50°C bis etwa 90°C, besonders bevorzugt etwa 55°C bis etwa 80°C in Gegenwart mindestens einer  
5 ionischen oder nichtionischen oberflächenaktiven Verbindung umgesetzt.

Die entstandenen Nitro-aniline werden nach erfolgter Reaktion durch Filtration abgetrennt und gewaschen. Die  
10 Ausbeuten sind sehr gut (> 98 % d. Th.), die Reinheiten der Produkte ebenfalls (Reinheitsgrad (HPLC) > 99 %). Auch finden im Laufe der Reaktion keine Anbackungen und Einschlüsse statt, d.h. mit eventuell im Reaktionsgefäß verbleibenden Produktrückständen ist nach dem  
15 erfindungsgemäßen Verfahren nicht zu rechnen. Hinzu kommt als großer Vorteil, daß es durch die durch den Zusatz oberflächenaktiver Verbindungen erreichte "Homogenisierung" des Reaktionsgemisches gelingt, die Reaktionstemperatur auf einen sehr niedrigen Wert zu senken, der es erlaubt, auf  
20 die üblicherweise in solchen Medien eingesetzten nichtkorrosiven, aber auch teuren Apparatematerialien, wie beispielsweise Hastelloy C, zugunsten von Stahl zu verzichten, was dem erfindungsgemäßen Verfahren einen hohen ökonomischen Vorteil sichert.

25 Zu den oberflächenaktiven Verbindungen gehören sowohl ionische (anionische und kationische) als auch nichtionische oberflächenaktive Verbindungen. Zu den ionischen Hilfsmitteln gehören anionische oberflächenaktive  
30 Verbindungen, wie beispielsweise die Alkalimetallsalze von Alkyl( $C_{14}$ - $C_{18}$ )-sulfonsäuren, Aralkyl( $C_{12}$ - $C_{14}$ )-sulfonsäuren, beispielsweise Natrium-dodecylbenzoylsulfonat, oder von Alkyl( $C_3$ - $C_5$ )-naphthalinsulfonsäuren, beispielsweise  
1-Isopropyl-naphthalin-2-sulfonsaures Natrium, oder die  
35 Alkalimetallsalze von gesättigten oder ungesättigten höheren Fettsäuren ( $C_{11}$ - $C_{18}$ ), beispielsweise Natriumlaurat,



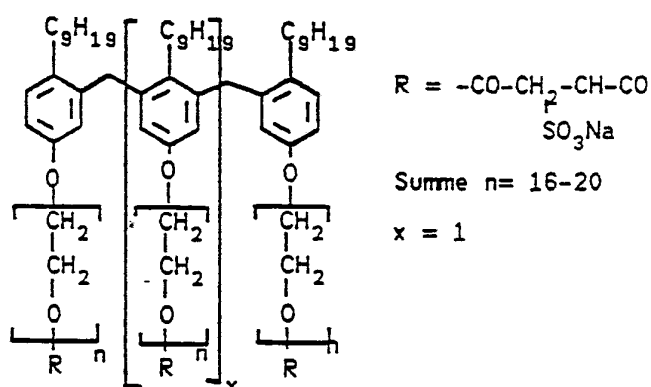
- Natriummyristat, Natriumpalmitat, Natriumstearat oder Natriumoleat, ferner die Alkalimetallsalze von Alkyl( $C_{12}$ - $C_{35}$ )-Sulfaten, d.h. von Schwefelsäureestern höherer Fettalkohole, wie beispielsweise Laurylsulfat, Tridecylsulfat, Myristylsulfat, Pentadecylsulfat, Cetyl-sulfat, Octadecylsulfat, oder Oleylsulfat, oder von Phosphorsäureestern von höheren Fettalkoholen oder von Phenol.
- 10 Zu den ionischen Hilfsmitteln zählen auch kationische oberflächenaktive Verbindungen, wie beispielsweise primäre, sekundäre oder tertiäre Aminsalze, quaternäre Ammoniumsalze oder Pyridiniumsalze, vorzugsweise die Chloride, Sulfate oder Methylsulfate, sowie amphotere oberflächenaktive
- 15 Verbindungen, beispielsweise solche vom Aminosalz-Typ, beispielsweise Aminoethansulfonsaures Natrium oder N-Methylamino-ethylsulfonsaures Natrium, oder vom Betain-Typ.
- Nichtionische oberflächenaktive Verbindungen sind solche vom Polyethylenglykol- oder Polyhydroxyalkohol-Typ. Beispiele hierfür sind die Alkyl-polyglykoläther, Alkyl-phenyl-polyglykoläther, Alkyl-naphthyl-polyglykoläther, Fettsäure-polyglykoläther, Fettsäureamidpolyglykoläther und Fettaminpolyglykoläther.
- 20
- 25 Typische Beispiele für diese oberflächenaktive Verbindungen finden sich beispielsweise in "Surface Active Agents and Detergents", Band I, von A.M. Schwarz und J.W. Perry, oder in "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems" von J.H. Fendler und E.J. Fendler, Academic Press N.Y. 1975.
- 30
- Nachstehend werden einige erfindungsgemäß bevorzugt verwendete oberflächenaktive Verbindungen angegeben.
- 35 Verbindung 1: 30 %ige wässrige Lösung von Alkyl( $C_{12}$ - $C_{14}$ )-dimethyl-betain.

**Verbindung 2:** 30 %ige wäßrige Lösung eines disulfonsauren Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukts.

**Verbindung 3:** Disulfonsaures Kresol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt.

**Verbindung 4:** Sulfiertes Kresol-Phenol-Kondensationsprodukt als 35 %ige wäßrige Lösung.

**Verbindung 5:** Novolak-Derivat der Formel



**Verbindung 5a:** Novolak-Derivat der vorstehenden allgemeinen

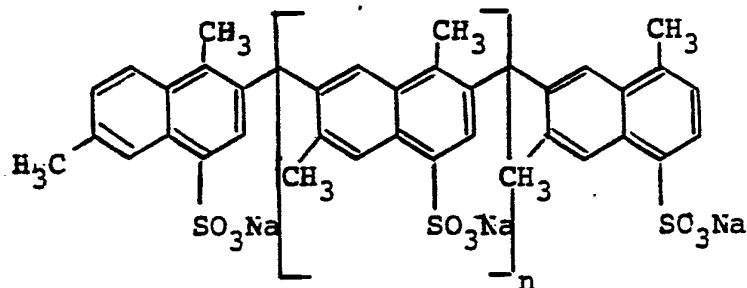
Formel  $R = -\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})-\text{COONa}$

$R = -\text{CO}-\text{Ph}$

Summe  $n = 100-110$

$x = 5$

**Verbindung 6:** Dimethylnaphthalin-sulfonsaures-Formaldehydkondensat der Formel



Verbindung 7: Sulfomethyliertes Kresol-Phenol-  
Formaldehydkondensat

- Man kann auch einen größeren molaren Überschuß als 4000  
5 mol-% einer Verbindung der allgemeinen Formel III anwenden.  
Da hierbei aber kein größerer positiver Effekt erzielt  
wird, bedeutet die Anwendung solcher größeren Mengen  
lediglich eine Verringerung der Wirtschaftlichkeit des  
Verfahrens.
- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl bei Normaldruck  
als auch bei erhöhtem Druck sowie diskontinuierlich oder  
kontinuierlich durchgeführt werden.
- 15 Durch die nachstehenden Beispiele soll das erfindungsgemäße  
Verfahren näher erläutert werden. Es sei jedoch  
herausgestellt, daß sich die Erfindung weder allein auf die  
Verwendung der darin genannten Nitro-aniline noch  
ausschließlich der in diesen Beispielen und weiter oben  
20 aufgeführten oberflächenaktiven Verbindungen beschränkt.

Beispiel 1 (2,4-Dinitro-N-methyl-anilin)

- 25 In einem 1 l-Vierhalskolben mit Rührer, Tropftrichter,  
Kontakt-Innenthermometer und Heizbad werden 340 ml Wasser,  
270 g (1,33 mol) 2,4-Dinitro-chlorbenzol und 10 g (3,7  
Gew.-%) der Verbindung 5a vorgelegt und unter Rühren auf  
50°C aufgeheizt. Zu der entstehenden gutverteilten  
30 Suspension wird ein Gemisch aus 130 ml  
Monomethylamin-Lösung, 40 %ig (1,67 mol), 110 ml NaOH  
35 %ig (0,96 mol) und 160 ml Wasser innerhalb von 2 Stunden  
bei 50°C zugetropft. Man rührt 11 Stunden bei 50 bis 55°C  
nach und saugt die Produktsuspension von der Mutterlauge  
35 nach Kaltrühren auf Raumtemperatur ab. Man erhält nach  
Absaugen und Waschen mit 500 ml Wasser 288 g eines 10 %

wasserfeuchten hellgelben feinkristallinen Produkts mit einem Schmelzpunkt von 179 bis 182°C, entsprechend einer Ausbeute von 98,9 % d. Th. bei einer Reinheit von 98,5 % nach HPLC (HPLC = High Performance Liquid Chromatography).

5

### Beispiel 2 (2-Nitro-N,N-dimethyl-anilin)

10 In einem 2-l-Vierhalskolben mit Rührer, Innenthermometer, heizbarem Tropftrichter und Heizbad werden 451 g 40 %ige Dimethylamin-Lösung (4,02 mol) und 10 g der Verbindung 6 vorgelegt und unter Rühren auf 55 bis 60°C erhitzt. Über den heizbaren Tropftrichter werden innerhalb von 4 Stunden 288 g (1,83 mol) 2-Nitrochlorbenzol zugetropft. Nach 15 beendeter Zugabe wird nach 8 Stunden bei 60 bis 70°C nachgerührt und dann unter Rühren auf 30°C abgekühlt. Man läßt 150 g 35 %ige Natronlauge (1,3 mol) unter Rühren zulaufen. In einem Scheidetrichter wird dann die Unterphase abgetrennt und die Oberphase zur Rückgewinnung von 20 Dimethylamin aufgearbeitet. Die Unterphase - das Rohprodukt - wird zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, abgetrennt und isoliert. Zur Trocknung wird kurz im Vakuum andestilliert. Man erhält 283 g 2-Nitro-N,N-dimethyl-anilin als ölige gelbbraune Flüssigkeit in einer Reinheit von 98,8 25 % nach HPLC, entsprechend einer Ausbeute von 93,2 % d. Th..

### Beispiel 3 (3,4-Dinitro-anilin)

30 In einem 2-l-Vierhalskolben mit Rührer, Innenthermometer und heizbarem Tropftrichter werden 1000 ml wäßriges Ammoniak, 16 %ig (9,4 mol), und 8 g (2 Gew.-%) der Verbindung 6 vorgelegt und unter Rühren auf 55°C erhitzt. Man beginnt nun mit der Zugabe von 406 g (2 mol) 35 2,4-Dinitro-chlorbenzol als Schmelze (Tropftrichter hat 60°C Manteltemperatur), die innerhalb von vier Stunden

- erfolgt. Nach dieser Zeit wird 20 Stunden bei 55°C nachgerührt und das erhaltene 2,4-Dinitro-anilin über eine G-3-Glasfritte abgesaugt. Man wäscht mit 500 ml Wasser und saugt 30 min trocken. Es werden 412 g 2,4-Dinitro-anilin, welches 16 % wasserfeucht ist, erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 94,5 % d. Th.. Das Produkt hat einen Schmelzpunkt von 179 bis 180°C und eine Reinheit von 97,8 % nach HPLC.
- 10 Analog zu diesem Beispiel wurde in mehreren Versuchen die Verwendbarkeit der weiter oben genannten Verbindungen 1 bis 7 als oberflächenaktive Zusätze zur Herstellung von Nitro-anilinen überprüft. Es wurden in allen Fällen sehr gute Ausbeuten und Reinheiten an sehr fein verteiltem 2,4-Dinitro-anilin erhalten.

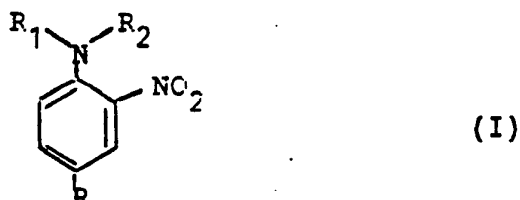
#### Beispiel 4 (2,4-Dinitro-anilin)

- 20 In einem 1 l-Glasautoklav mit Rührer und beheiztem Zupump werden 350 ml Wasser, 240 ml Ammoniak, 25 %ig (3,52 mol) und 1,9 g der Verbindung 6 vorgelegt und nach Spülen mit Stickstoff und Verschließen des Autoklav auf 55°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur werden dann unter Rühren innerhalb von vier Stunden 187 g (0,92 mol) 2,4-Dinitro-chlorbenzol zugepumpt. Nach beendeter Zugabe wird auf 80°C aufgeheizt und nochmals 16 Stunden nachgerührt. Nach Ablauf dieser Zeitspanne wird auf Raumtemperatur kaltgerührt und der Autoklav zunächst entspannt und dann entleert. Man erhält durch Absaugen 182 g 2,4-Dinitro-anilin mit einer Restfeuchte von 9 %, entsprechend einer Ausbeute von 99,1 % d.Th.. Das getrocknete Produkt hat einen Schmelzpunkt von 179,5 bis 181°C und eine Reinheit von 98,7 % nach HPLC.

Analog zur Reaktionsweise und Ansatzgröße in diesem Beispiel wurden wiederum alle weiter oben aufgeführten oberflächenaktiven Verbindungen eingesetzt, wobei sowohl von der Ausbeute als auch von der Reinheit des erhaltenen 2,4-Dinitro-anilins her sehr gute Ergebnisse erhalten wurden.

# **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Nitro-anilinen der allgemeinen Formel (I)



in welcher  $R_1$ ,  $R_2$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl( $C_1$ - $C_4$ )-Gruppe und R ein Wasserstoffatom oder eine Nitrogruppe bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol eines Nitro-chlor-benzols der allgemeinen Formel (II)



in welcher R die vorstehend genannte Bedeutung hat, mit etwa 200 bis etwa 4000 mol-% einer Verbindung der allgemeinen Formel (III)



in welcher  $R_1$  und  $R_2$  die vorstehend genannten Bedeutungen haben, bei Temperaturen von etwa 40°C bis etwa 120°C in Gegenwart mindestens einer ionischen oder nicht-ionischen oberflächenaktiven Verbindung umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen von etwa 50°C bis etwa 90°C umsetzt.
3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen von etwa 55°C bis etwa 80°C umsetzt.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Alkalimetallsalzen von Alkylsulfonsäuren, Aralkylsulfonsäuren, gesättigten oder ungesättigten höheren Fettsäuren, Alkylsulfaten oder Phosphorsäureestern von höheren Fettalkoholen oder Phenol als anionischen oberflächenaktiven Verbindungen umsetzt.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von amphoteren oberflächenaktiven Verbindungen vom Aminosalz-Typ oder Betain-Typ als ionischen oberflächenaktiven Verbindungen umsetzt.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Verbindungen vom Polyäthylenglykol- oder Polyhydroxyalkohol-Typ als nichtionischen oberflächenaktiven Verbindungen umsetzt.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Alkyl(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>)-dimethyl-betain in Form einer 30 %igen wäßrigen Lösung, eines sulfonsauren Formaldehyd-Kondensationsprodukts in Form einer 30 %igen wäßrigen Lösung, eines sulfonsauren Kresol-Formaldehyd-Kondensationsprodukts, eines sulfierten Kresol-Phenol-Kondensationsprodukts in Form einer 35 %igen wäßrigen Lösung, eines sulfomethylierten Kresol-Phenol-Formaldehydkondensats, eines dimethylnaphthalin-sulfonsauren Formaldehydkondensats oder eines Novolak-Derivats als oberflächenaktiven Verbindung umsetzt.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Salzen



primärer, sekundärer oder tertiärer Amine, quaternären Ammoniumsalzen oder Pyridiniumsalzen als kationischen oberflächenaktiven Verbindungen umgesetzt.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man mit etwa 200 bis etwa 1200 mol-% der Verbindung der allgemeinen Formel III umgesetzt.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man mit etwa 200 bis etwa 600 mol-% der Verbindung der allgemeinen Formel III umgesetzt.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% oberflächenaktiver Verbindung, bezogen auf die Ausgangsverbindung der allgemeinen Formel II, umgesetzt.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von etwa 0,2 bis etwa 5 Gew.-% oberflächenaktiver Verbindung, bezogen auf die Ausgangsverbindung der allgemeinen Formel II, umgesetzt.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von etwa 0,5 bis etwa 3 Gew.-% oberflächenaktiver Verbindung, bezogen auf die Ausgangsverbindung der allgemeinen Formel II, umgesetzt.

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Normaldruck oder erhöhtem Druck umgesetzt.

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung diskontinuierlich oder kontinuierlich vornimmt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/01180

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. <sup>5</sup> C 07 C 209/10, C 07 C 211/52		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System <sup>1</sup>	Classification Symbols	
Int.Cl. <sup>5</sup> C 07 C 209/00, C 07 C 211/00		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>*</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	EP, A, 0004623 (BAYER) 17 October 1979 see the whole document ---	1,8-15
Y	US, A, 4481371 (BENZIGER) 6 November 1984 see examples; claims ---	1,2,4,6,9-15
Y	US, A, 4155936 (STURM) 22 May 1979 see column 5, line 25 - column 6, line 56; examples; claims ---	1,2,4,6,9-15
A	DE, C, 375793 (O. MATTER) 17 May 1923 see the whole document ---	1,6,9-15
A	FR, A, 2332973 (HOECHST) 24 June 1977 see the whole document ---	1,8-15
A	FR, A, 2354322 (CIBA-GEIGY) 6 January 1978 see example 11a ./.	1,9-15
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p><sup>*</sup> Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search 30 October 1990 (30.10.90)		Date of Mailing of this International Search Report 23 November 1990 (23.11.90)
International Searching Authority  European Patent Office		Signature of Authorized Officer

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
	cited in the application	

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9001180

SA 39032

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 17/11/90. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0004623	17-10-79	DE-A- 2814860 JP-A, B, C 54132530	11-10-79 15-10-79
US-A- 4481371	06-11-84	None	
US-A- 4155936	22-05-79	CA-A- 1119198 DE-A, C 2908804 FR-A, B 2419277 GB-A, B 2015992 JP-A, B 54125622	02-03-82 13-09-79 05-10-79 19-09-79 29-09-79
DE-C- 375793		None	
FR-A- 2332973	24-06-77	DE-A- 2553566 DE-A, B, C 2648944 AT-B- 345782 BE-A- 848873 CH-A- 599109 GB-A- 1554578 JP-A- 52087125 LU-A- 76271 NL-A- 7613043	02-06-77 03-05-78 10-10-78 31-05-77 12-05-78 24-10-79 20-07-77 07-06-77 01-06-77
FR-A- 2354322	06-01-78	CH-A- 622009 DE-A- 2725957 GB-A- 1519437 JP-A- 52153964 US-A- 4138568	13-03-81 22-12-77 26-07-78 21-12-77 06-02-79

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 90/01180

<b>I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGS-GE-GENSTANDS</b> (bei mehreren Klassefizierungssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. <sup>5</sup> C 07 C 209/10, C 07 C 211/52		
<b>II. RECHERCHIERTE SACH-GE-BIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. <sup>5</sup>	C 07 C 209/00, C 07 C 211/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	EP, A, 0004623 (BAYER) 17. Oktober 1979 siehe das ganze Dokument ---	1, 8-15
Y	US, A, 4481371 (BENZIGER) 6. November 1984 siehe Beispiele; Ansprüche ---	1, 2, 4, 6, 9-15
Y	US, A, 4155936 (STURM) 22. Mai 1979 siehe Spalte 5, Zeile 25 - Spalte 6, Zeile 56; Beispiele; Ansprüche ---	1, 2, 4, 6, 9-15
A	DE, C, 375793 (O. MATTER) 17. Mai 1923 siehe das ganze Dokument ---	1, 6, 9-15
./.		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
30. Oktober 1990	23. 11. 90	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	H. Ballessteros	

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR, A, 2332973 (HOECHST) 24. Juni 1977 siehe das ganze Dokument ---	1,8-15
A	FR, A, 2354322 (CIBA-GEIGY) 6. Januar 1978 siehe Beispiel 11a in der Anmeldung erwähnt -----	1,9-15

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9001180  
SA 39032

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 17/11/90  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0004623	17-10-79	DE-A- 2814860 JP-A,B,C54132530	11-10-79 15-10-79
US-A- 4481371	06-11-84	Keine	
US-A- 4155936	22-05-79	CA-A- 1119198 DE-A,C 2908804 FR-A,B 2419277 GB-A,B 2015992 JP-A,B 54125622	02-03-82 13-09-79 05-10-79 19-09-79 29-09-79
DE-C- 375793		Keine	
FR-A- 2332973	24-06-77	DE-A- 2553566 DE-A,B,C 2648944 AT-B- 345782 BE-A- 848873 CH-A- 599109 GB-A- 1554578 JP-A- 52087125 LU-A- 76271 NL-A- 7613043	02-06-77 03-05-78 10-10-78 31-05-77 12-05-78 24-10-79 20-07-77 07-06-77 01-06-77
FR-A- 2354322	06-01-78	CH-A- 622009 DE-A- 2725957 GB-A- 1519437 JP-A- 52153964 US-A- 4138568	13-03-81 22-12-77 26-07-78 21-12-77 06-02-79

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82