

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Februar 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/14245 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 17/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08889

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. August 2001 (01.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 39 722.0 14. August 2000 (14.08.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MAIS, Franz-Josef [DE/DE]; Otto-Hahn-Str. 164, 40591 Düsseldorf (DE). KLAUSENER, Alexander [DE/DE]; Schiffgesweg 18, 50259 Pulheim (DE). SCHRAGE, Heinrich [DE/DE]; Haberlandstr. 55, 47829 Krefeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- insgesamt in elektronischer Form (mit Ausnahme des Kopfbogens); auf Antrag vom Internationalen Büro erhältlich

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 02/14245 A1

(54) Title: METHOD FOR NUCLEAR CHLORINATION OF ORTHO-XYLOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KERNCHLORIERUNG VON ORTHO-XYLOL

(57) Abstract: The invention relates to a method for nuclear chlorination of o-Xylol using elemental chlorine in the presence of a Friedel-Craft-catalyst and a co-catalyst, wherein benzo-condensed thiazepines or thiazolines are used as a co-catalyst.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Kernchlorierung von ortho-Xylol u s a m e n f a s s u n g Verfahren zur Kernchlorierung von o-Xylol mit elementarem Chlor in Gegenwart eines Friedel-Craft-Katalysators und eines Co-Katalysators, wobei als Co-Katalysator benzokondensierte Thiazepine oder Thiazocine eingesetzt werden.

Verfahren zur Kernchlorierung von ortho-Xylol

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kernchlorierung von o-Xylol zu
5 einem Gemisch von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol und 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol
mit elementarem Chlor in Gegenwart eines Katalysators und eines Co-Katalysators.

Monokernchlorierte o-Xylole sind wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung von
10 Agro- und Pharmawirkstoffen sowie zur Herstellung von Vorprodukten von Poly-
meren.

Die Kernchlorierung von o-Xylol mit elementarem Chlor ist bekannt. In Gegenwart
üblicher Friedel-Crafts-Katalysatoren wie z.B. Fe, FeCl₃, AlCl₃, SbCl₃ oder SbCl₅
erhält man bei der Mono-kernchlorierung von o-Xylol ein Gemisch aus 4-Chlor-1,2-
15 dimethylbenzol und 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol mit einem Produktverhältnis von 4-
Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol von weniger als 1,5 : 1
(US-A-4,190,609). 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol ist das wertvollere Isomer, so dass
eine Reihe von Verfahren zur Erhöhung des Anteils an 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol
beschrieben wurden.

20 Durch Zusatz einfacher Schwefelverbindungen als Co-Katalysatoren kann der Anteil
an 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol erhöht werden, beispielsweise unter Verwendung von
Fe + S₂Cl₂ auf ein Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dime-
thylbenzol von 1,78 : 1 (Chemical Abstracts CA 1988, Nr. 472737).

25 Aus US-A-4,190,609 ist ein Verfahren zur Kernchlorierung von o-Xylol mit elemen-
tarem Chlor bekannt, wobei in Gegenwart von Lewis-Säuren als Katalysatoren und
bestimmten substituierten Thianthrenen als Co-Katalysatoren gearbeitet wird. Da-
durch kann zwar das Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-
30 dimethylbenzol bis auf 3,81 : 1 gesteigert werden, aber nachteilig an der Verwen-

derung der Thianthrene ist, dass Verbindungen dieser Klasse ähnlich wie die entsprechenden Dioxine wirken, d.h. toxisch sind.

5 In EP 126 669 A1 wird die Kernchlorierung von o-Xylol mit SbCl_3 als Lewisäure und N-Chlorcarbonylphenothiazin als Co-Katalysator beschrieben. Dabei erreicht man ein Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol von 2,3 : 1.

10 In Gegenwart von Lewis-Säure-Katalysatoren, z.B. FeCl_3 , und Nitroverbindungen, z.B. o-Nitrotoluol, erhält man dagegen einen erhöhten Anteil am 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol mit einem Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol von 1 : 1,8 (Chemical Abstracts CA 1999, Nr. 802798).

15 Ein grundsätzlich anderes Verfahren besteht in der Kernchlorierung von o-Xylol mit Chlor in Gegenwart von L-Zeolithen als Katalysatoren. Mit KL-Zeolith in m-Dinitrobenzol als Lösungsmittel erhält man ein Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol von 3,87 : 1 (Chemical Abstracts CA 1991, Nr. 514135). In 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel kann sogar ein Isomerenverhältnis von bis zu 11,73 : 1 erreicht werden, wobei in diesem Fall aber über 60 % des eingesetzten o-Xylols nicht umgesetzt werden (J. Catal. 150, 1994, 430-433). Nachteilig an einer Verfahrensführung in Gegenwart von Zeolithen ist die Verwendung eines Lösungsmittels und des heterogenen Katalysators, wodurch bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zusätzliche Destillations- und Filtrationsschritte notwendig werden.

25

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Kernchlorierung von o-Xylol unter Verwendung eines einfach zu handhabenden Katalysatorsystems zur Verfügung zu stellen, wobei ein möglichst hohes Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol erreicht werden soll.

30

Die gestellte Aufgabe wird auf überraschend einfache Weise dadurch gelöst, dass als Co-Katalysatoren benzokondensierte Thiazepine oder Thiazocine eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zur Kernchlorierung von o-Xylol mit elementarem Chlor in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren, wobei als Co-Katalysatoren benzokondensierte Thiazepine oder Thiazocine eingesetzt werden.

Geeignete Friedel-Crafts-Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sind als solche bekannt. Als Beispiele seien genannt: Antimonchloride, Antimonoxide, Aluminiumchlorid, Eisen(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid, Tellurchloride, Bleichloride, Molybdänchloride, Zinnchloride, Wolframchloride, Titanchloride, Zinkchloride, Bortrichlorid und Bortrifluorid.

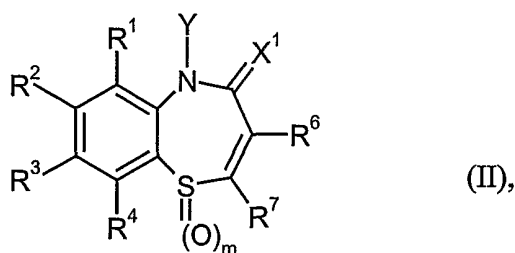
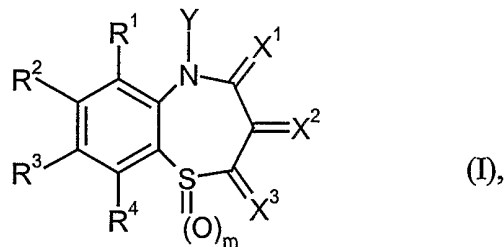
Es können auch Elemente und Elementverbindungen, die während der Chlorierung einen Friedel-Crafts-Katalysator, d.h. eine Lewis-Säure bilden, eingesetzt werden (Vorläufer für Friedel-Crafts-Katalysatoren), beispielsweise die Metalle oder Halbmetalle Antimon, Eisen, Blei, Zinn, Zink, Molybdän, Tellur oder Aluminium oder deren Oxide, Sulfide, Carbonyle oder Salze, z. B. Carbonate. Beispiele für in Frage kommende Elementarverbindungen sind: Antimonoxide, Eisenoxide, Eisensulfide, Bleisulfide, Zinnsulfide, Zinksulfide, Eisencarbonyle, Molybdäncarbonyle und Borphosphat. Anstelle der erwähnten Chloride können auch die entsprechenden Fluoride, Bromide und gegebenenfalls Iodide der genannten Elemente eingesetzt werden.

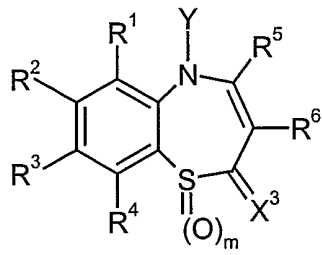
Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Antimonchloride, Eisen, Eisenoxide, Eisensulfide, Eisencarbonyle und Eisen(III)-Chlorid als Friedel-Crafts-Katalysator eingesetzt. Besonders bevorzugt ist Eisen(III)-chlorid.

Friedel-Crafts-Katalysatoren und/oder deren Vorläufer können einzeln oder als beliebige Gemische untereinander eingesetzt werden.

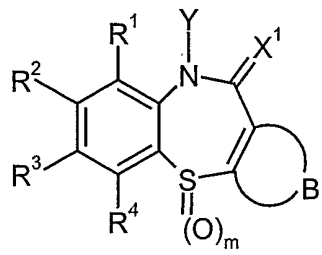
- Die Menge des Friedel-Crafts-Katalysators bzw. seines Vorläufers kann in weiten Grenzen variiert werden. So ist häufig bereits bei einem Zusatz von 0,0005 Gew.% eine Katalysatorwirkung erkennbar. Andererseits können auch 5 Gew.% oder mehr des Friedel-Crafts-Katalysators zugesetzt werden, jedoch bieten solche hohen Mengen im allgemeinen keinen Vorteil, bringen aber gegebenenfalls bei der Aufarbeitung Nachteile mit sich. Üblicherweise wird der Friedel-Crafts-Katalysator in einer Menge von 0,001 bis 1,0 Gew.%, bevorzugt 0,005 bis 0,5 Gew.% eingesetzt. Alle diese Mengenangaben sind auf die Menge des eingesetzten o-Xylols bezogen.
- Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als Co-Katalysatoren Thiazepine oder Thiazocine eingesetzt. Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen sind bekannt und beispielsweise in US-A-4,948,886 beschrieben.

- Beispielsweise können als Co-Katalysatoren Benzothiazepine der Formeln

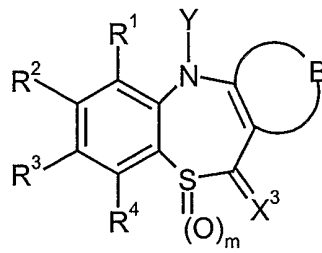




(III),

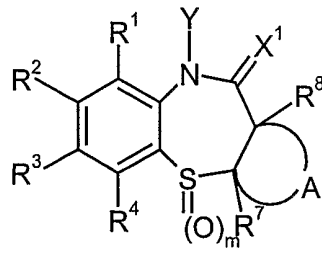


(IV),

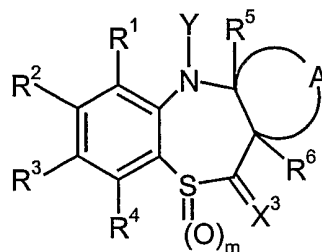


(V),

5



(VI) und



(VII),

worin

5 R^1, R^2, R^3, R^4 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, Halogen, Nitro, Nitroso, Sulfonyl, Sulfoxyl, Tosyl, Mercapto, Carboxyl, Carboxyamid, Carbalkoxy, Dithiocarboxyl, Thiocarboxyamid, Dithiocarbalkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Heteroaryloxy, Acyloxy, Alkylthio, Arylthio, Heteroarylthio, Acylthio, Acyl, Thioacyl oder Acylamino stehen und weiterhin untereinander einen oder mehrere gesättigte oder ungesättigte, gegebenenfalls substituierte isocyclische oder heterocyclische Kohlenstoffringe mit bis zu 8 C-Atomen bilden können,

10

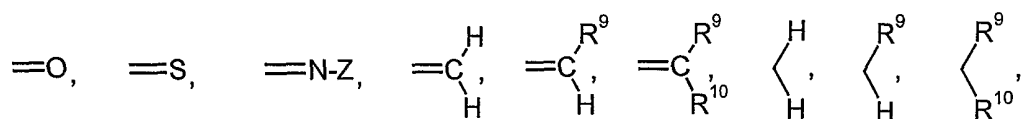
R^5, R^6, R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von R^1 bis R^4 besitzen, mit der Ausnahme, dass sie untereinander keine Ringe bilden können,

15

Y Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Thioacyl, Acyloxy, Arylamino oder Acylamino bedeutet,

X^1, X^2 , oder X^3 unabhängig voneinander jeweils eine der folgende Gruppierungen bedeutet:

20



wobei

R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von R^5 bis R^8 haben,

25

Z die Bedeutung von Y hat mit der Ausnahme, dass Z nicht gleich H sein kann,

A die Anellierung eines gegebenenfalls substituierten gesättigten isocyclischen oder heterocyclischen Rings mit bis zu 8 C-Atomen bedeutet,

30

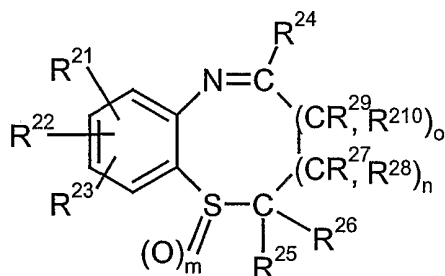
B die Anellierung eines gegebenenfalls substituierten ungesättigten isocyclischen oder heterocyclischen Rings mit bis zu 8 C-Atomen bedeutet und

m 0 oder 1 bedeutet,

5

eingesetzt werden.

Weiterhin können als Co-Katalysatoren beispielsweise Verbindungen der Formel



10

(VIII),

in der

R²¹ und R²² unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, Halogen, Nitro, Carboxyl, Halogencarbonyl, Carboxyamid, Alkoxy, Carbonyl, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylthio, Arylthio, Acylthio, Acyl, Thioacyl oder Acylamino bedeuten,

15

R²³ für Wasserstoff oder Chlor steht und weiterhin mit einem der Reste R²¹ oder R²² bei benachbarter Substitution und gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen anellierten gesättigten, ungesättigten oder aromatischen isocyclischen oder heterocyclischen Ring mit 5 bis 8 Ringatomen bilden kann,

20

R²⁴ Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Halogen, Alkylthio, Arylthio, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Hydrazino, Alkylhydrazino oder Phenylhydrazino bedeutet,

25

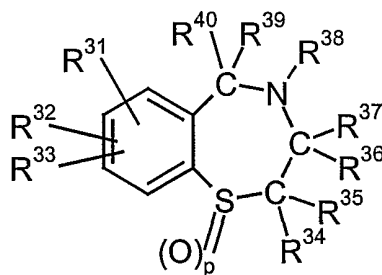
m, n und o unabhängig voneinander den Wert 0 oder 1 annehmen können, wobei jedoch n und o nicht gleichzeitig den Wert 0 annehmen dürfen,

R^{25} , R^{27} und R^{29} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Phenyl, Acyloxy, Cyano, Halogen, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Phenoxy oder Acyl bedeuten, wobei R^{25} und R^{27} oder R^{27} und R^{29} gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen isocyclischen oder heterocyclischen Ring mit 5 bis 8 Ringatomen bilden können,

R^{26} , R^{28} und R^{210} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Halogen bedeuten, wobei R^{26} und R^{28} oder R^{28} und R^{210} gemeinsam eine Doppelbindung bilden können, wobei weiterhin R^{25} und R^{26} gemeinsam doppelt gebundenen Sauerstoff, Schwefel oder R^{211} -substituierten Stickstoff darstellen können, wobei R^{211} Alkyl, Aryl, Acyl, Alkylamino oder Arylamino bedeutet,

eingesetzt werden.

Weiterhin können als Co-Katalysatoren beispielsweise Verbindungen der Formel



(IX),

in der

20

R^{31} und R^{32} unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, Halogen, Nitro, C_1 - C_8 -Alkyl, nicht substituiertes oder durch R^{31} und R^{32} substituiertes Phenyl (mit Ausnahme der erneuten Substitution durch R^{31} - und R^{32} -substituiertes Phenyl), C_1 - C_8 -Alkoxy, Phenoxy, C_1 - C_8 -Acyloxy, C_1 - C_8 -Acyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy-carbonyl bedeuten,

25

R^{33} für Wasserstoff oder Chlor steht und weiterhin mit einem der Reste R^{31} oder R^{32} und gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen anellierten gesättigten, ungesättigten oder aromatischen isocyclischen oder heterocyclischen Ring mit 5 – 8 Ringatomen bilden kann,

5

R^{34} , R^{36} und R^{40} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, nicht substituiertes oder durch R^{31} und R^{32} substituiertes Phenyl (mit Ausnahme der erneuten Substitution durch R^{31} - und R^{32} -substituiertes Phenyl), C_1 - C_8 -Acyl, C_1 - C_8 -Alkoxy-carbonyl, Cyano, Halogen, Carboxyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_8 -Alkylthio, Phenylthio, Benzylthio, Phenoxy oder C_1 - C_8 -Acyloxy bedeuten,

10

R^{35} , R^{37} und R^{39} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, Halogen, C_1 - C_8 -Alkoxy oder C_1 - C_8 -Alkylthio bedeuten,

15

R^{38} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, nicht substituiertes oder durch R^{31} - und R^{32} -substituiertes Phenyl (mit Ausnahme der erneuten Substitution durch R^{31} - und R^{32} -substituiertes Phenyl), C_1 - C_8 -Acyl, C_1 - C_8 -Thioacyl, Halogencarbonyl oder C_1 - C_8 -Alkoxy-carbonyl bedeuten und

20

p für eine der Zahlen 0 oder 1 steht,

wobei weiterhin

25

die Substituentenpaare R^{34} und R^{35} , R^{36} und R^{37} , sowie R^{39} und R^{40} unabhängig voneinander doppelt gebundenen Sauerstoff, Schwefel oder R^{38} -substituierten Stickstoff bedeuten können und wobei weiterhin

30

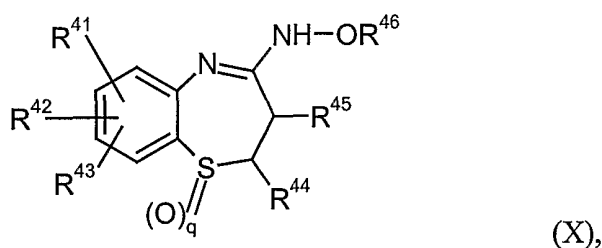
die Substituentenpaare R^{35} und R^{36} sowie R^{38} und R^{39} unabhängig voneinander eine Doppelbindung bilden können und wobei weiterhin

die Substituentenpaare R^{34} und R^{37} sowie R^{38} und R^{39} unabhängig voneinander 3- bis 5-gliedriges Alkylen bilden können, bei dem 1 oder 2 C-Atome durch Sauerstoff, Schwefel oder R^{38} -substituierten Stickstoff ersetzt sein können, und wobei weiterhin

5 R^{40} auch die Bedeutung Hydrazino, C_1 - C_8 -Alkylhydrazino oder Phenylhydrazino annehmen kann,

eingesetzt werden.

10 Weiterhin können als Co-Katalysatoren beispielsweise Verbindungen der Formel



in der

15 R^{41} und R^{42} unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyano, Halogen, Carboxyl, Alkoxycarboxyl, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy oder Acyl, bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl bedeuten,

20 R^{43} für Wasserstoff, Alkyl oder Chlor, bevorzugt für Wasserstoff steht, und weiterhin mit einem der Reste R^{41} und R^{42} bei benachbarter Substitution und gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen anellierten gesättigten, ungesättigten oder aromatischen, isocyclischen oder heterocyclischen Ring mit 5 bis 8 Ringatomen bilden kann,

25 R^{44} und R^{45} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Acyl oder Acyloxy, bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl bedeuten oder gemeinsam mit den substituierten C-Atomen

einen gesättigten oder ungesättigten, isocyclischen oder heterocyclischen Ring mit 5 bis 8 Ringatomen bilden können,

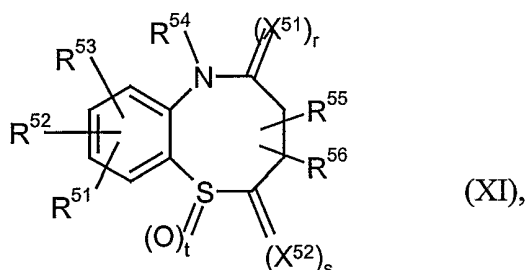
5 R^{46} Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder durch Alkyl oder Aryl substituiertes Silyl, bevorzugt Wasserstoff bedeutet und

q den Wert 0 oder 1 annehmen kann,

eingesetzt werden.

10

Weiterhin können als Co-Katalysatoren beispielsweise Verbindungen der Formel



in der

15

R^{51} und R^{52} unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, Halogen, Nitro, Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Phenylsulfoxyl, Tosyl, Mercapto, Carboxyl, Halogencarbonyl, Carboxyamid, Alkoxy-carbonyl, Thiocarboxyamid, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Hetero-aryloxy, Acyloxy, Alkylthio, Arylthio, Heteroarylthio, Acylthio, Acyl, Thio-acyl oder Acylamino bedeuten,

20

R^{53} für Wasserstoff oder Chlor steht und weiterhin mit einem der Reste R^{51} oder R^{52} und gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen anellierten gesättigten, ungesättigten oder aromatischen isocyclischen oder heterocyclischen Ring mit 5 bis 8 Ringatomen bilden kann,

25

R^{54} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Thioacyl, Halogencarbonyl oder Alkoxy-carbonyl bedeutet,

X^{51} und X^{52} unabhängig voneinander für doppelt gebundenen Sauerstoff, Schwefel oder R^{57} -substituierten Stickstoff stehen wobei R^{57} den Bedeutungsumfang von R^{54} mit Ausnahme von Wasserstoff hat,

r, s und t unabhängig voneinander den Wert 0 oder 1 annehmen können und

R^{55} und R^{56} unabhängig voneinander an einem oder an zwei der zwischen dem S- und dem N-Atom in 8-Ring befindlichen C-Atomen stehen können, sofern diese C-Atome nicht durch X^{51} bzw. X^{52} besetzt sind, und den Bedeutungsumfang von R^{51} bzw. R^{52} haben, wobei bei benachbarter Substitution auch mit den substituierten C-Atomen ein gesättigter, ungesättigter oder aromatischer isocyclischer oder heterocyclischer Ring mit 5 bis 8 Ringatomen gebildet werden kann und wobei weiterhin R^{55} und R^{56} gemeinsam auch doppelt gebundenen Sauerstoff oder Schwefel bedeuten können,

eingesetzt werden.

Bevorzugt werden als Co-Katalysatoren Verbindungen eingesetzt, die einen sieben-gliedrigen N- und S-haltigen Heterocyclus enthalten.

Insbesondere bevorzugt werden als Co-Katalysatoren Verbindungen der Formel (I) eingesetzt, wobei

R^1, R^2, R^3, R^4 und Y für Wasserstoff stehen,

X^1 für =O steht,

X^2 und X^3 unabhängig voneinander jeweils



bedeuten, wobei

5 R^9 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl steht, und

$m = 0$ bedeutet.

10 Ebenfalls bevorzugt werden als Co-Katalysatoren Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt, wobei

R^1, R^2, R^3, R^4 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl stehen,

15 R^7 und R^8 Wasserstoff bedeuten,

Y für Wasserstoff steht,

X^1 für =O steht,

20

m die Zahl 0 bedeutet und

A die Annelierung eines gesättigten isocyclischen Rings mit 6 C-Atomen bedeutet.

25

Weiterhin bevorzugt werden als Co-Katalysatoren Verbindungen der Formel (VIII) eingesetzt, wobei

30 $R^{21}, R^{22}, R^{26}, R^{28}$ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl stehen,

R²³ für Wasserstoff steht,

R²⁴ Methylthio, Ethylthio, Propylthio oder Isopropylthio bedeutet,

5

m und o den Wert 0 annehmen,

n den Wert 1 annimmt und

10 R²⁵ und R²⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten, wobei sie gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen gesättigten isocyclischen Ring mit 6 Ringatomen bilden können.

Es ist weiterhin möglich, die Co-Katalysatoren in Kombination mit anderen, nicht als
15 Co-Katalysatoren beschriebenen Elementen oder Verbindungen im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzen.

Die Co-Katalysatoren können sowohl einzeln als auch im Gemisch mehrerer von ihnen eingesetzt werden.

20

Die Mengen an eingesetztem Co-Katalysator können in weiten Grenzen variieren. Mengen unter 0,0001 Gew.% sind weniger vorteilhaft, da dann die co-katalytische Wirkung nachlässt. Es können sogar Mengen von 5 Gew.% oder mehr an Co-Katalysator eingesetzt werden, jedoch bieten diese hohen Mengen im allgemeinen keinen
25 Vorteil, verursachen aber gegebenenfalls Nachteile bei der Aufarbeitung. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Co-Katalysatoren können daher beispielsweise in einer Menge von 0,0001 - 1,0 Gew.-%, bevorzugt 0,0005 - 0,5 Gew.%, besonders bevorzugt 0,001 - 0,1 Gew.%, jeweils bezogen auf die Menge des eingesetzten o-Xylols eingesetzt werden.

30

Das Molverhältnis von Friedel-Crafts-Katalysator(en) bzw. Vorläufern davon und Co-Katalysator(en) kann im erfindungsgemäßen Verfahren in weiten Grenzen variiert werden. Geeignet ist z. B. ein molares Verhältnis von Friedel-Crafts-Katalysatoren bzw. Vorläufern davon zu Co-Katalysator von 100 : 1 bis 1 : 50 bevorzugt 75 : 1 bis 1 : 10, besonders bevorzugt 50 : 1 bis 1 : 2.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird zweckmäßigerweise in flüssiger Phase durchgeführt. Gegebenenfalls kann in Verdünnung mit einem inerten Lösungsmittel gearbeitet werden.

Geeignete Lösungsmittel sind solche, die durch Chlor unter den Bedingungen einer Kernchlorierung nicht angegriffen werden und dem Fachmann hierfür bekannt sind, wie beispielsweise Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäure. Bevorzugt wird ohne Lösungsmittel gearbeitet.

Die Menge des Chlors wird bevorzugt so gewählt, dass ein Chloriergrad von nicht wesentlich höher als 1 resultiert. Man verwendet beispielsweise eine Menge von 0,7 bis 1,1 mol Chlor, bevorzugt 0,8 bis 1 mol Chlor bezogen auf die Menge an eingesetztem o-Xylol.

Die erfindungsgemäß durchzuführende Kernchlorierung kann grundsätzlich bei einer Temperatur vom Erstarrungspunkt bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemisches durchgeführt werden. Im allgemeinen liegt die Reaktionstemperatur bei - 30 bis 120°C, bevorzugt bei - 10 bis 100 °C, besonders bevorzugt bei 0 bis 70 °C.

Der Reaktionsdruck kann normal, vermindert oder erhöht sein und ist grundsätzlich unkritisch. Wegen der kostengünstigen Durchführung ist Normaldruck bevorzugt. Erhöhter Druck kann beispielsweise dann angezeigt sein, wenn oberhalb des Siedepunktes eines tiefsiedenden Lösungsmittels gearbeitet werden soll. In diesem Fall kann beispielsweise unter dem sich von selbst einstellenden Eigendruck des Reaktionsgemisches gearbeitet werden.

Der Wassergehalt der Reaktionsmischung ist im allgemeinen unkritisch. Es ist bevorzugt, alle Einsatzstoffe nicht speziell zu trocknen, sondern sie mit dem geringen Wassergehalt einzusetzen, mit dem sie üblicherweise in der chemischen Technik vorliegen. Es ist jedoch möglich, einzelne oder alle Stoffe des Reaktionsgemisches
5 speziell zu trocknen. Üblicherweise sollte der Wassergehalt der Einsatzstoffe nicht über den Sättigungsgrenzen der jeweiligen Einsatzstoffe liegen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Wassergehalte im Chloriergemisch bis zu 250 ppm, besonders bevorzugt bis zu 150 ppm, ganz besonders bevorzugt bis zu 100 ppm.

10

Für die praktische Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten zum Reaktionsgemisch beliebig. Hierbei lässt sich das Verfahren sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchführen. Beispielsweise legt man o-Xylol bei der gewünschten Reaktionstemperatur
15 vor, gibt Friedel-Crafts- und Co-Katalysator zu und dosiert das Chlor bis zum gewünschten Chloriergrad ein. Anschließend kann das Chloriergemisch direkt durch Destillation aufgearbeitet werden. Die Katalysatorkomponenten bleiben im Sumpf zurück.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Kernchlorierung von o-Xylol mit erhöhtem Anteil an 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol mit niedrigsten Aufwandmengen an Friedel-Crafts- und Co-Katalysatoren. Da das Verfahren vorzugsweise ohne Lösungsmittel durchgeführt wird ist eine einfache Aufarbeitung durch direkte Destillation des Produktgemisches möglich.

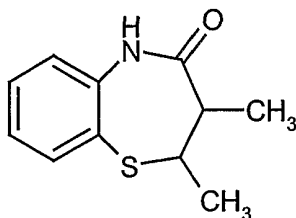
25

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren verdeutlichen, ohne es jedoch einzuschränken.

Beispiel 1

In einem geschwärzten Chlorierbecher wurden 100 Gew.-Teile o-Xylol vorgelegt. Danach wurden 150 ppm FeCl₃ und 39 ppm des Co-Katalysators der Formel

5

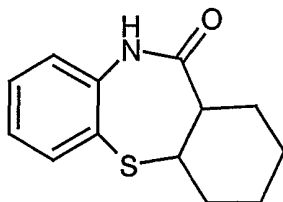


zugegeben. Bei 20°C wurden in 6 h 95 mol% Chlor (bezogen auf o-Xylol) gleichmäßig schnell eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab 6,1 % o-Xylol, 63,3 % 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 25,2 % 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 4,9 % dichlorierte o-Xylole und 0,5 % unbekannte Produkte. Das Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol betrug somit 2,51 : 1.

15

Beispiel 2

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei anstelle des dortigen Co-Katalysators 44 ppm des Co-Katalysators der Formel



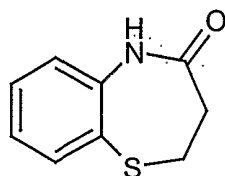
20

zugegeben wurden. Danach wurden bei 30°C in 6 h 95 mol% Chlor (bezogen auf o-Xylol) gleichmäßig schnell eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab 8,4 % o-Xylol, 61,2 % 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol,

25,1 % 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 4,8 % dichlorierte o-Xylole und 0,5 % unbekannte Produkte. Das Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol betrug 2,44.

5 Beispiel 3

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei anstelle des dortigen Co-Katalysators 70 ppm des Co-Katalysators der Formel



10

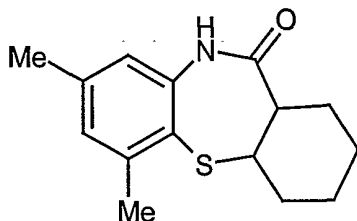
eingesetzt wurden. Bei 20°C wurden in 6 h 95 mol% Chlor (bezogen auf o-Xylol) gleichmäßig schnell eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab 6,1 % o-Xylol, 62,0 % 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 26,0 % 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 5,4 % dichlorierte o-Xylole und 0,4 % unbekannte Produkte, entsprechend einem Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol von 2,38.

15

20 Beispiel 4

20

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei anstelle des dortigen Co-Katalysators 52 ppm des Co-Katalysators der Formel

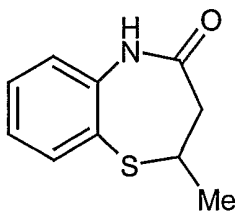


25

eingesetzt wurden. Anschließend wurden bei 20°C 95 mol% Chlor (bezogen auf o-Xylol) eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab 6,1 % o-Xylol, 67,0 % 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 22,0 % 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 4,4 % dichlorierte o-Xylole und 0,5 % unbekannte Produkte. Das
5 Verhältnis 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol betrug somit 3,04.

Beispiel 5

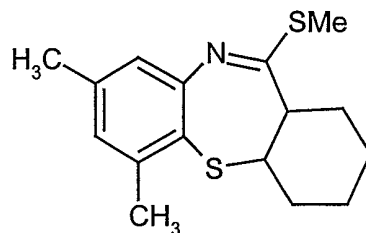
10 Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei anstelle des dortigen Co-Katalysators 37 ppm des Co-Katalysators der Formel



15 eingesetzt wurden. Anschließend wurden 95 mol% Chlor (bezogen auf o-Xylol) bei 20°C gleichmäßig schnell eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab 5,2 % o-Xylol, 63,7 % 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 25,3 % 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 5,2 % dichlorierte o-Xylole und 0,6 % unbekannte Produkte. Das Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol
20 betrug somit 2,52.

Beispiel 6

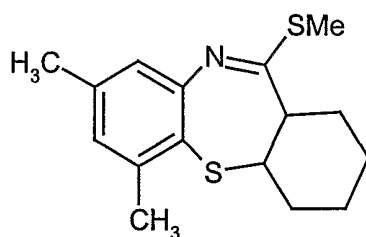
Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei anstelle des dortigen Co-
25 Katalysators 57 ppm des Co-Katalysators der Formel



und anstelle von FeCl_3 nun 280 ppm SbCl_5 eingesetzt wurden. Bei 20 – 25°C wurden
 anschließend 95 mol% Chlor (bezogen auf o-Xylol) in 6 h gleichmäßig schnell ein-
 geleitet. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab 5,6 % o-
 Xylol, 69,9 % 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 19,0 % 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 3,9
 % dichlorierte o-Xylole und 0,6 % unbekannte Produkte. Das Verhältnis von 4-
 Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol betrug demnach 3,68.

10 Beispiel 7

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei anstelle des dortigen Co-
 Katalysators 57 ppm des Co-Katalysators der Formel



15

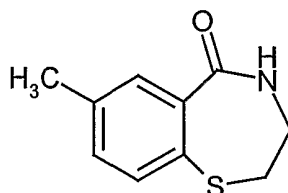
eingesetzt wurden. Anschließend wurden bei 20°C 95 mol% Chlor (bezogen auf o-
 Xylol) in 6 h eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsge-
 misches ergab 7,5 % o-Xylol, 69,5 % 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 19,2 % 3-Chlor-
 1,2-dimethylbenzol, 3,4 % dichlorierte o-Xylole und 0,4 % unbekannte Produkte.
 Das Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol be-
 trug damit 3,62.

20

Beispiel 8

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei anstelle des dortigen Co-Katalysators 40 ppm des Co-Katalysators der Formel

5



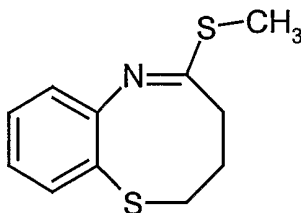
eingesetzt wurden. Anschließend wurden bei 20°C 95 mol% Chlor (bezogen auf o-Xylol) in 6 h eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab 7,2 % o-Xylol, 63,7 % 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 23,3 % 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 5,1 % dichlorierte o-Xylole und 0,7 % unbekannte Produkte. Das Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol betrug damit 2,73.

15

Beispiel 9

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei anstelle des dortigen Co-Katalysators 55 ppm des Co-Katalysators der Formel

20



eingesetzt wurden. Anschließend wurden bei 20°C 95 mol% Chlor (bezogen auf o-Xylol) in 6 h eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab 8,0 % o-Xylol, 58,8 % 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 27,2 % 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 5,4 % dichlorierte o-Xylole und 0,6 % unbekannte Produkte.

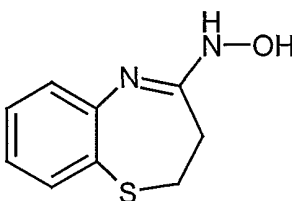
25

Das Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol betrug damit 2,16.

Beispiel 10

5

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei anstelle des dortigen Co-Katalysators 49 ppm des Co-Katalysators der Formel



10

eingesetzt wurden. Anschließend wurden bei 20°C 95 mol% Chlor (bezogen auf o-Xylol) in 6 h eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab 6,8 % o-Xylol, 66,1 % 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 21,5 % 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 5,1 % dichlorierte o-Xylole und 0,5 % unbekannte Produkte.

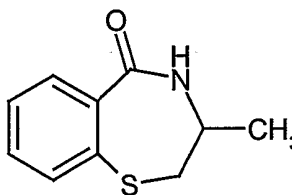
15

Das Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol betrug damit 3,07.

Beispiel 11

20

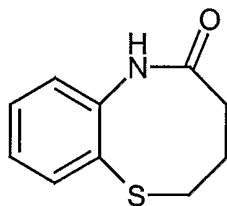
Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei anstelle des dortigen Co-Katalysators 38 ppm des Co-Katalysators der Formel



- eingesetzt wurden. Anschließend wurden bei 20°C 95 mol% Chlor (bezogen auf o-Xylol) in 6 h eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab 7,3 % o-Xylol, 64,1 % 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 23,2 % 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 4,9 % dichlorierte o-Xylole und 0,5 % unbekannte Produkte.
- 5 Das Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol betrug damit 2,76.

Beispiel 12

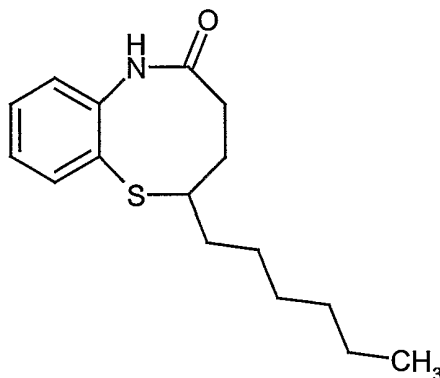
- 10 Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei anstelle des dortigen Co-Katalysators 38 ppm des Co-Katalysators der Formel



- 15 eingesetzt wurden. Anschließend wurden bei 20°C 95 mol% Chlor (bezogen auf o-Xylol) in 6 h eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab 9,1 % o-Xylol, 58,3 % 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 26,8 % 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 5,2 % dichlorierte o-Xylole und 0,6 % unbekannte Produkte.
- 20 Das Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol betrug damit 2,18.

Beispiel 13

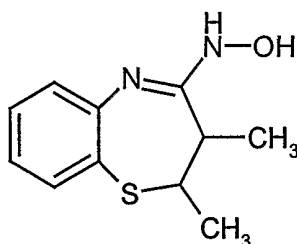
- 25 Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei anstelle des dortigen Co-Katalysators 53 ppm des Co-Katalysators der Formel



eingesetzt wurden. Anschließend wurden bei 20°C 95 mol% Chlor (bezogen auf o-Xylol) in 6 h eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab 8,6 % o-Xylol, 54,9 % 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 28,7 % 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 7,3 % dichlorierte o-Xylole und 0,5 % unbekannte Produkte. Das Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol betrug damit 1,91.

10 Beispiel 14

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei anstelle des dortigen Co-Katalysators 55 ppm des Co-Katalysators der Formel



15

eingesetzt wurden. Anschließend wurden bei 20°C 95 mol% Chlor (bezogen auf o-Xylol) in 6 h eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab 7,1 % o-Xylol, 66,1 % 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 21,3 % 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 4,9 % dichlorierte o-Xylole und 0,6 % unbekannte Produkte.

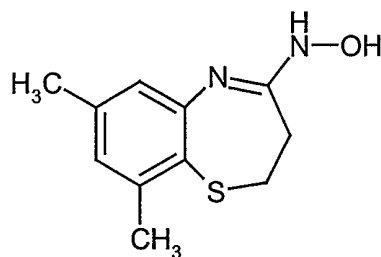
20

Das Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol betrug damit 3,10.

Beispiel 15

5

Das Verfahren des Beispiels 1 wurde wiederholt, wobei anstelle des dortigen Co-Katalysators 43 ppm des Co-Katalysators der Formel



10

eingesetzt wurden. Anschließend wurden bei 20°C 95 mol% Chlor (bezogen auf o-Xylol) in 6 h eingeleitet. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergab 9,2 % o-Xylol, 66,2 % 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 19,9 % 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol, 4,3 % dichlorierte o-Xylole und 0,4 % unbekannte Produkte.

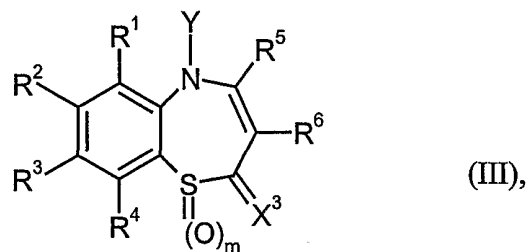
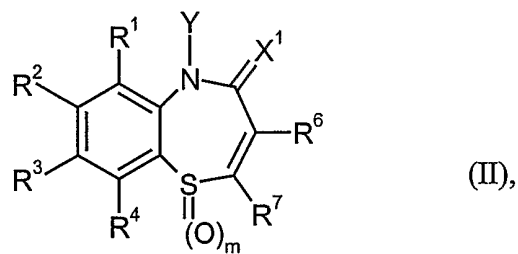
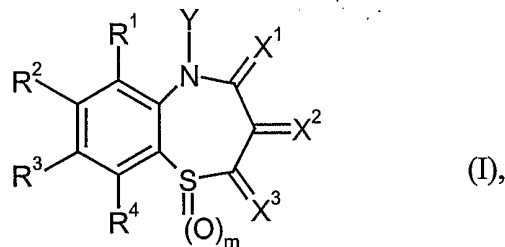
15

Das Verhältnis von 4-Chlor-1,2-dimethylbenzol zu 3-Chlor-1,2-dimethylbenzol betrug damit 3,33.

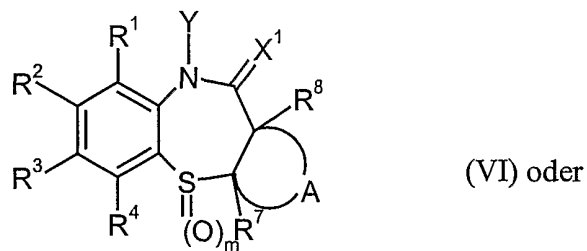
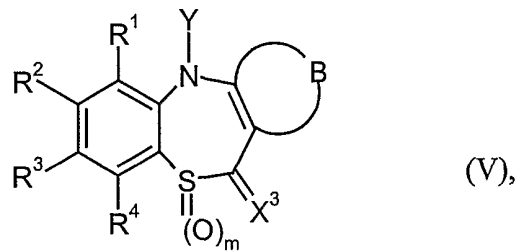
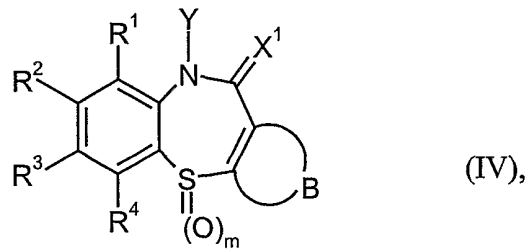
Patentansprüche

1. Verfahren zur Kernchlorierung von o-Xylol mit elementarem Chlor in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren dadurch gekennzeichnet, dass als Co-Katalysatoren benzokondensierte Thiazepine oder Thiazocine eingesetzt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Co-Katalysatoren Benzothiazepine der Formeln

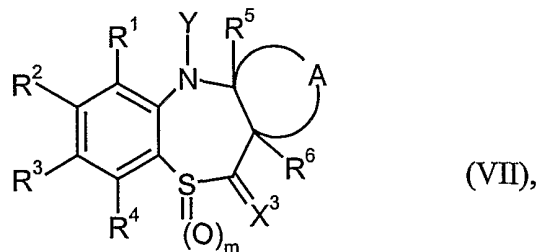
10



15



5



eingesetzt werden,

worin

10

R¹, R², R³, R⁴ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, Halogen, Nitro, Nitroso, Sulfonyl, Sulfoxyl, Tosyl, Mercapto, Carboxyl, Carboxamid, Carbalkoxy, Dithiocarboxyl, Thiocarboxamid, Dithiocarbalkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Heteroaryloxy, Acyloxy,

15

Alkylthio, Arylthio, Heteroarylthio, Acylthio, Acyl, Thioacyl oder Acylamino stehen und weiterhin untereinander einen oder mehrere gesättigte oder ungesättigte, gegebenenfalls substituierte isocyclische oder heterocyclische Kohlenstoffringe mit bis zu 8 C-Atomen bilden können,

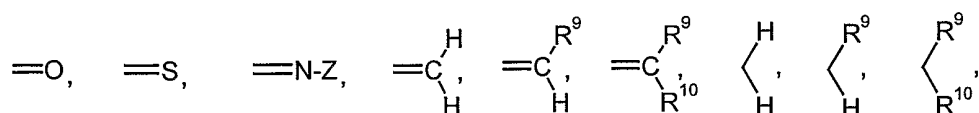
R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von R^1 bis R^4 besitzen, mit der Ausnahme, dass sie untereinander keine Ringe bilden können,

10

Y Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Thioacyl, Acyloxy, Arylamino oder Acylamino bedeutet,

15

X^1 , X^2 , oder X^3 unabhängig voneinander jeweils eine der folgende Gruppierungen bedeutet:



wobei

20

R^9 und R^{10} gleich oder verschieden sind und die Bedeutung von R^5 bis R^8 besitzen,

25

Z die Bedeutung von Y hat mit der Ausnahme, dass Z nicht gleich H sein kann,

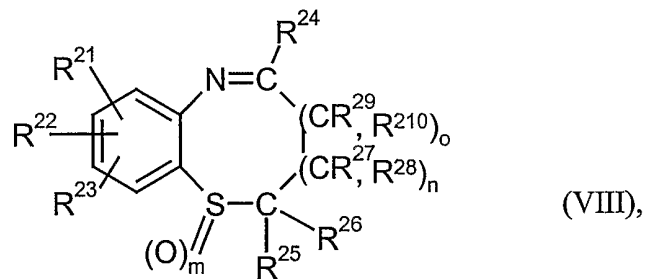
30

A die Anellierung eines gegebenenfalls substituierten gesättigten isocyclischen oder heterocyclischen Rings mit bis zu 8 C-Atomen bedeutet,

B die Anellierung eines gegebenenfalls substituierten ungesättigten isocyclischen oder heterocyclischen Rings mit bis zu 8 C-Atomen bedeutet und

5 m 0 oder 1 bedeutet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Co-Katalysatoren Verbindungen der Formel



10

in der

R^{21} und R^{22} unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, Halogen, Nitro, Carboxyl, Halogencarbonyl, Carboxyamid, Alkoxy-carbonyl, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy, Acyloxy, Alkylthio, Arylthio, Acylthio, Acyl, Thioacyl oder Acylamino bedeuten,

15

R^{23} für Wasserstoff oder Chlor steht und weiterhin mit einem der Reste R^{21} oder R^{22} bei benachbarter Substitution und gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen anellierten gesättigten, ungesättigten oder aromatischen isocyclischen oder heterocyclischen Ring mit 5 bis 8 Ringatomen bilden kann,

20

R^{24} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Halogen, Alkylthio, Arylthio, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Hydrazino, Alkylhydrazino oder Phenylhydrazino bedeutet,

25

m, n und o unabhängig voneinander den Wert 0 oder 1 annehmen können,
wobei jedoch n und o nicht gleichzeitig den Wert 0 annehmen dürfen,

5 R^{25} , R^{27} und R^{29} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Phenyl, Acyloxy, Cyano, Halogen, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl, Phenoxy oder Acyl bedeuten, wobei R^{25} und R^{27} oder R^{27} und R^{29} gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen isocyclischen oder heterocyclischen Ring mit 5 bis 8 Ringatomen bilden können,

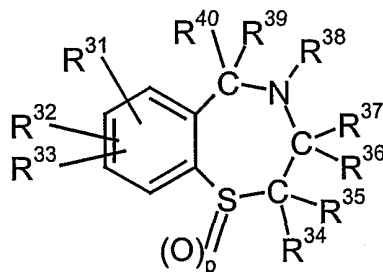
10

R^{26} , R^{28} und R^{210} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Halogen bedeuten, wobei R^{26} und R^{28} oder R^{28} und R^{210} gemeinsam eine Doppelbindung bilden können, wobei weiterhin R^{25} und R^{26} gemeinsam doppelt gebundenen Sauerstoff, Schwefel oder R^{211} -substituierten Stickstoff darstellen können, wobei R^{211} Alkyl, Aryl, Acyl, Alkyl-amino oder Arylamino bedeutet,

15

eingesetzt werden.

20 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Co-Katalysatoren Verbindungen der Formel



(IX),

in der

25

R^{31} und R^{32} unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, Halogen, Nitro, C_1 - C_8 -Alkyl, nicht substituiertes oder durch R^{31} und

- R^{32} substituiertes Phenyl (mit Ausnahme der erneuten Substitution durch R^{31} - und R^{32} -substituiertes Phenyl), C_1 - C_8 -Alkoxy, Phenoxy, C_1 - C_8 -Acyloxy, C_1 - C_8 -Acyl oder C_1 - C_8 -Alkoxycarbonyl bedeuten,
- 5 R^{33} für Wasserstoff oder Chlor steht und weiterhin mit einem der Reste R^{31} oder R^{32} und gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen anellierten gesättigten, ungesättigten oder aromatischen isocyclischen oder heterocyclischen Ring mit 5 – 8 Ringatomen bilden kann,
- 10 R^{34} , R^{36} und R^{40} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, nicht substituiertes oder durch R^{31} und R^{32} substituiertes Phenyl (mit Ausnahme der erneuten Substitution durch R^{31} - und R^{32} -substituiertes Phenyl), C_1 - C_8 -Acyl, C_1 - C_8 -Alkoxycarbonyl, Cyano, Halogen, Carboxyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_8 -Alkylthio, Phenylthio, Benzylthio, 15 Phenoxy oder C_1 - C_8 -Acyloxy bedeuten,
- R^{35} , R^{37} und R^{39} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, Halogen, C_1 - C_8 -Alkoxy oder C_1 - C_8 -Alkylthio bedeuten,
- 20 R^{38} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, nicht substituiertes oder durch R^{31} - und R^{32} -substituiertes Phenyl (mit Ausnahme der erneuten Substitution durch R^{31} - und R^{32} -substituiertes Phenyl), C_1 - C_8 -Acyl, C_1 - C_8 -Thioacyl, Halogencarbonyl oder C_1 - C_8 -Alkoxycarbonyl bedeuten und
- 25 p für eine der Zahlen 0 oder 1 steht,

wobei weiterhin

- 30 die Substituentenpaare R^{34} und R^{35} , R^{36} und R^{37} , sowie R^{39} und R^{40} unabhängig voneinander doppelt gebundenen Sauerstoff, Schwefel oder R^{38} -substituierten Stickstoff bedeuten können und wobei weiterhin

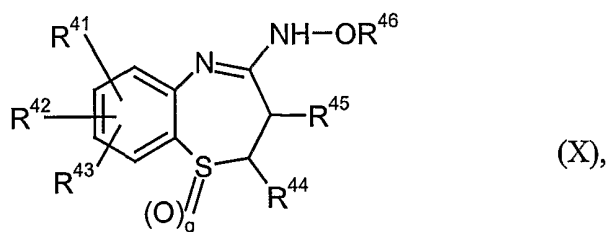
die Substituentenpaare R^{35} und R^{36} sowie R^{38} und R^{39} unabhängig voneinander eine Doppelbindung bilden können und wobei weiterhin

5 die Substituentenpaare R^{34} und R^{37} sowie R^{38} und R^{39} unabhängig voneinander 3- bis 5-gliedriges Alkylen bilden können, bei dem 1 oder 2 C-Atome durch Sauerstoff, Schwefel oder R^{38} -substituierten Stickstoff ersetzt sein können, und wobei weiterhin

10 R^{40} auch die Bedeutung Hydrazino, C_1 - C_8 -Alkylhydrazino oder Phenylhydrazino annehmen kann,

eingesetzt werden.

15 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Co-Katalysatoren Verbindungen der Formel



20 in der

R^{41} und R^{42} unabhängig voneinander Wasserstoff, Cyano, Halogen, Carboxyl, Alkoxycarboxyl, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Aryloxy oder Acyl bedeuten,

25 R^{43} für Wasserstoff, Alkyl oder Chlor steht und weiterhin mit einem der Reste R^{41} und R^{42} bei benachbarter Substitution und gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen anellierten gesättigten, ungesättig-

ten oder aromatischen, isocyclischen oder heterocyclischen Ring mit 5 bis 8 Ringatomen bilden kann,

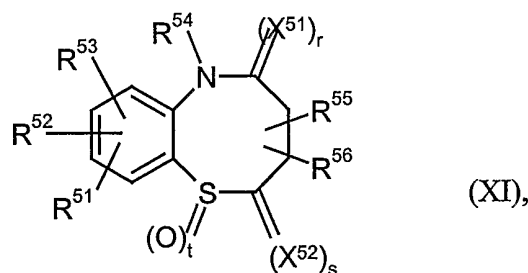
R^{44} und R^{45} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Acyl oder Acyloxy bedeuten oder gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen gesättigten oder ungesättigten, isocyclischen oder heterocyclischen Ring mit 5 bis 8 Ringatomen bilden können,

R^{46} Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder durch Alkyl oder Aryl substituiertes Silyl bedeutet und

q den Wert 0 oder 1 annehmen kann,

eingesetzt werden.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Co-Katalysatoren Verbindungen der Formel



20

in der

R^{51} und R^{52} unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Amino, Cyano, Halogen, Nitro, Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Alkylsulfoxyl, Phenylsulfoxyl, Tosyl, Mercapto, Carboxyl, Halogencarbonyl, Carboxyamid, Alkoxy-

25

Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkoxy,

Aryloxy, Heteroaryloxy, Acyloxy, Alkylthio, Arylthio, Heteroarylthio, Acylthio, Acyl, Thioacyl oder Acylamino bedeuten,

5 R^{53} für Wasserstoff oder Chlor steht und weiterhin mit einem der Reste R^{51} oder R^{52} und gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen anellierten gesättigten, ungesättigten oder aromatischen isocyclischen oder heterocyclischen Ring mit 5 bis 8 Ringatomen bilden kann,

10 R^{54} Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Acyl, Thioacyl, Halogencarbonyl oder Alkoxycarbonyl bedeutet,

15 X^{51} und X^{52} unabhängig voneinander für doppelt gebundenen Sauerstoff, Schwefel oder R^{57} -substituierten Stickstoff stehen wobei R^{57} den Bedeutungsumfang von R^{54} mit Ausnahme von Wasserstoff hat,

r, s und t unabhängig voneinander den Wert 0 oder 1 annehmen können und

20 R^{55} und R^{56} unabhängig voneinander an einem oder an zwei der zwischen dem S- und dem N-Atom in 8-Ring befindlichen C-Atomen stehen können, sofern diese C-Atome nicht durch X^{51} bzw. X^{52} besetzt sind, und den Bedeutungsumfang von R^{51} bzw. R^{52} haben, wobei bei benachbarter Substitution auch mit den substituierten C-Atomen ein gesättigter, ungesättigter oder aromatischer isocyclischer oder heterocyclischer Ring mit 5 bis 8 Ringatomen gebildet werden kann und
25 wobei weiterhin R^{55} und R^{56} gemeinsam auch doppelt gebundenen Sauerstoff oder Schwefel bedeuten können,

eingesetzt werden.

30 7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Co-Katalysatoren Verbindungen der Formel (I) eingesetzt werden, wobei

R^1, R^2, R^3, R^4 und Y für Wasserstoff stehen,

X^1 für =O steht,

5

X^2 und X^3 unabhängig voneinander jeweils



bedeuten, wobei

10

R^9 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl steht, und

m die Zahl 0 bedeutet.

15

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Co-Katalysatoren Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt werden, wobei

R^1, R^2, R^3, R^4 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl stehen,

20

R^7 und R^8 Wasserstoff bedeuten,

Y für Wasserstoff steht,

25

X^1 für =O steht,

m die Zahl 0 bedeutet und

A die Annelierung eines gesättigten isocyclischen Rings mit 6 C-Atomen bedeutet.

30

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Co-Katalysatoren Verbindungen der Formel (VIII) eingesetzt werden, wobei
- 5 R^{21} , R^{22} , R^{26} , R^{27} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl stehen,
- R^{23} für Wasserstoff steht,
- 10 R^{24} Methylthio, Ethylthio, Propylthio oder Isopropylthio bedeutet,
- m und o den Wert 0 annehmen,
- n den Wert 1 annimmt und
- 15 R^{25} und R^{27} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C1-C4-Alkyl bedeuten, wobei sie gemeinsam mit den substituierten C-Atomen einen gesättigten isocyclischen Ring mit 6 Ringatomen bilden können.
- 20 10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Co-Katalysator in einer Menge von 0,0001 Gew.% bis 1,0 Gew.-% bezogen auf die Menge des eingesetzten o-Xylols eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/08889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C17/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 126 669 A (ATOCHEM) 28 November 1984 (1984-11-28) cited in the application the whole document ---	1-10
Y	EP 0 292 824 A (BAYER AG) 30 November 1988 (1988-11-30) the whole document ---	1-10
Y	EP 0 324 181 A (BAYER AG) 19 July 1989 (1989-07-19) examples 8,9 ---	1-10
Y	& US 4 948 886 A (...) 14 August 1990 (1990-08-14) cited in the application ---	1-10
	-/--	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *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)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *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
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *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.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 2002

Date of mailing of the international search report

18/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Janus, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I Application No

PCT/EP 01/08889

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 340 581 A (BAYER AG) 8 November 1989 (1989-11-08) the whole document -----	1-10
Y	EP 0 368 063 A (BAYER AG) 16 May 1990 (1990-05-16) the whole document -----	1-10
Y	EP 0 442 115 A (BAYER AG) 21 August 1991 (1991-08-21) the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/EP 01/08889

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0126669	A	28-11-1984	FR 2545004 A1	02-11-1984
			AU 560949 B2	30-04-1987
			AU 2746584 A	01-11-1984
			BR 8401964 A	04-12-1984
			CA 1231332 A1	12-01-1988
			DE 3460547 D1	02-10-1986
			EP 0126669 A1	28-11-1984
			ES 531973 D0	16-04-1985
			ES 8504483 A1	16-07-1985
			JP 1736666 C	26-02-1993
			JP 4025065 B	28-04-1992
JP 59206051 A	21-11-1984			
EP 0292824	A	30-11-1988	DE 3718060 A1	08-12-1988
			DE 3860379 D1	06-09-1990
			EP 0292824 A1	30-11-1988
			JP 1927509 C	25-04-1995
			JP 6053690 B	20-07-1994
			JP 63307831 A	15-12-1988
			US 4851596 A	25-07-1989
EP 0324181	A	19-07-1989	DE 3800386 A1	20-07-1989
			DE 3866530 D1	09-01-1992
			EP 0324181 A1	19-07-1989
			JP 1203374 A	16-08-1989
			JP 1878418 C	07-10-1994
			JP 6002754 B	12-01-1994
			US 4948886 A	14-08-1990
EP 0340581	A	08-11-1989	DE 3815537 A1	16-11-1989
			DE 3824068 A1	18-01-1990
			DE 58900973 D1	23-04-1992
			EP 0340581 A2	08-11-1989
			JP 1313443 A	18-12-1989
			US 4925994 A	15-05-1990
EP 0368063	A	16-05-1990	DE 3837574 A1	10-05-1990
			DE 3837575 A1	10-05-1990
			DE 58901634 D1	16-07-1992
			EP 0368063 A1	16-05-1990
			JP 2178241 A	11-07-1990
			JP 2604864 B2	30-04-1997
			US 4990707 A	05-02-1991
EP 0442115	A	21-08-1991	DE 4004821 A1	22-08-1991
			DD 297953 A5	30-01-1992
			DE 59003625 D1	05-01-1994
			EP 0442115 A1	21-08-1991
			JP 2853352 B2	03-02-1999
			JP 4211029 A	03-08-1992
			US 5105036 A	14-04-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/08889

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07C17/12		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 126 669 A (ATOCHEM) 28. November 1984 (1984-11-28) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-10
Y	EP 0 292 824 A (BAYER AG) 30. November 1988 (1988-11-30) das ganze Dokument ---	1-10
Y	EP 0 324 181 A (BAYER AG) 19. Juli 1989 (1989-07-19) Beispiele 8,9 ---	1-10
Y	& US 4 948 886 A (..) 14. August 1990 (1990-08-14) in der Anmeldung erwähnt ---	1-10
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *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) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *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 *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *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 *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <h2 style="text-align: center;">14. Januar 2002</h2>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <h2 style="text-align: center;">18/01/2002</h2>
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <h2 style="text-align: center;">Janus, S</h2>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/08889

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 340 581 A (BAYER AG) 8. November 1989 (1989-11-08) das ganze Dokument ----	1-10
Y	EP 0 368 063 A (BAYER AG) 16. Mai 1990 (1990-05-16) das ganze Dokument ----	1-10
Y	EP 0 442 115 A (BAYER AG) 21. August 1991 (1991-08-21) das ganze Dokument -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

in
des Aktenzeichen
PCT/EP 01/08889

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0126669	A	28-11-1984	FR	2545004 A1	02-11-1984
			AU	560949 B2	30-04-1987
			AU	2746584 A	01-11-1984
			BR	8401964 A	04-12-1984
			CA	1231332 A1	12-01-1988
			DE	3460547 D1	02-10-1986
			EP	0126669 A1	28-11-1984
			ES	531973 D0	16-04-1985
			ES	8504483 A1	16-07-1985
			JP	1736666 C	26-02-1993
			JP	4025065 B	28-04-1992
			JP	59206051 A	21-11-1984
EP 0292824	A	30-11-1988	DE	3718060 A1	08-12-1988
			DE	3860379 D1	06-09-1990
			EP	0292824 A1	30-11-1988
			JP	1927509 C	25-04-1995
			JP	6053690 B	20-07-1994
			JP	63307831 A	15-12-1988
			US	4851596 A	25-07-1989
EP 0324181	A	19-07-1989	DE	3800386 A1	20-07-1989
			DE	3866530 D1	09-01-1992
			EP	0324181 A1	19-07-1989
			JP	1203374 A	16-08-1989
			JP	1878418 C	07-10-1994
			JP	6002754 B	12-01-1994
			US	4948886 A	14-08-1990
EP 0340581	A	08-11-1989	DE	3815537 A1	16-11-1989
			DE	3824068 A1	18-01-1990
			DE	58900973 D1	23-04-1992
			EP	0340581 A2	08-11-1989
			JP	1313443 A	18-12-1989
			US	4925994 A	15-05-1990
EP 0368063	A	16-05-1990	DE	3837574 A1	10-05-1990
			DE	3837575 A1	10-05-1990
			DE	58901634 D1	16-07-1992
			EP	0368063 A1	16-05-1990
			JP	2178241 A	11-07-1990
			JP	2604864 B2	30-04-1997
			US	4990707 A	05-02-1991
EP 0442115	A	21-08-1991	DE	4004821 A1	22-08-1991
			DD	297953 A5	30-01-1992
			DE	59003625 D1	05-01-1994
			EP	0442115 A1	21-08-1991
			JP	2853352 B2	03-02-1999
			JP	4211029 A	03-08-1992
			US	5105036 A	14-04-1992