DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 146 177

Ausschließungspatent
Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl.[3]	
(11)	146 177	(44)	28.01.81	3(51)	C 07 C 87/60 C 07 C 87/62 C 07 C 103/375 C 07 C 119/06 C 07 C 149/42
(21)	AP C 07 C / 214 268	(22)	11.07.79		
(31)	P 28 31 262.1	(32)	15.07.78	(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Buck, Wolfgang, Dr.; Sehring, Richard, Dr.; Linden, Gerbert, Dr. Dipl.-Landw.; Lust, Sigmund, Dr., DE

(73) Celamerck GmbH & Co. KG, Ingelheim, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin, Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-6-nitroanilinen

(57) Die Erfindung betrifft herbizide Mittel für die selektive oder totale Unkrautbekämpfung. Erfindungsgemäß werden als Wirkstoff in diesen Mitteln 2-Chlor-6-nitroaniline der Formel in der A für Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest mit 3 bis 6 C-Atomen, einen chlor- oder hydroxysubstituierten Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, Allyl oder Trifluoracetyl, B für Wasserstoff, Methyl, Äthyl, n-Propyl oder Isopropyl, A und B gemeinsam auch für einen, gegebenenfalls durch Sauerstoff, =NH oder $=NCH_3$ unterbrochenen Alkylenrest mit bis zu 5 Gliedern oder die Gruppe $=CH-N(CH_3)_2$, R für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl oder Methoxy und X für Sauerstoff oder Schwefel steht, beispielsweise 2-Chlor-3-phenoxy-6-nitroanilin, neben Hilfs- oder Trägerstoffen angewandt. - Formel I -

22 Seiten

AP C 07 C /214 268
55 763 18

Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-6-nitroanilinen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-6-nitroanilinen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß einige nitrosubstituierte Diphenyläther herbizide Eigenschaften haben (vgl. K.H. Büchel, Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977, S. 166).

Ziel der Erfindung

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Verbindungen sind herbizid hochwirksame Verbindungen, die ein breites Wirkungsspektrum und gute Pflanzenverträglichkeit besitzen.

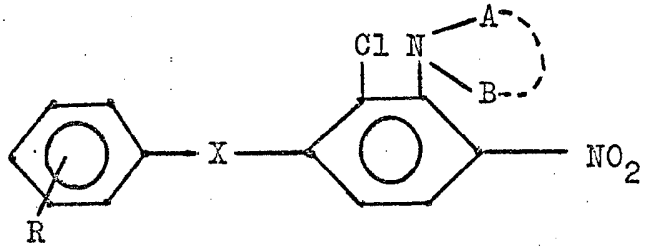
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-6-nitroanilinen zur Verfügung zu stellen, die als Wirkstoffe in herbiziden Mitteln geeignet sind.

10 WM 1000 ...

Berlin, den 2.11.1979
AP C 07 C/214 268
55 763 18

Erfindungsgemäß werden 2-Chlor-6-nitroaniline entsprechend der Formel



(I)

angewandt, in der

A für Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest mit 3 bis 6 C-Atomen, einen chlor- oder hydroxysubstituierten Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, Allyl oder Trifluoracetyl,

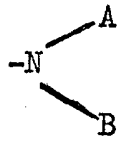
B für Wasserstoff, Methyl, Äthyl, n-Propyl oder Isopropyl,

A und B gemeinsam auch für einen, gegebenenfalls durch Sauerstoff, = NH oder = NCH_3 unterbrochenen Alkylenrest mit bis zu 5 Gliedern oder die Gruppe = $CH\text{-}N(CH_3)_2$,

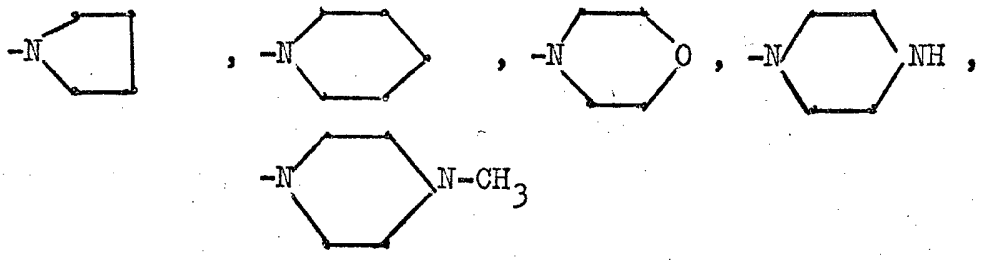
R für Wasserstoff, Fluor, Brom, Trifluormethyl, Methyl oder Methoxy und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht.

Soweit A und B gemeinsam einen gegebenenfalls durch ein Heteroatom unterbrochenen Alkylrest darstellen, bildet dieser mit dem N-Atom der Gruppe



einen Heterocyclus,
etwa



Berlin, den 2.11.1979
AP C 07 C/214 268
55 763 18

Hervorzuheben sind diejenigen Verbindungen der Formel I, bei denen

A Wasserstoff, einen C_1-C_4-Alkylrest, einen hydroxy-substituierten C_2-C_4-Alkylrest oder $COCF_3$,

B Wasserstoff, $-N\begin{matrix}\diagup A \\ \diagdown B\end{matrix}$ die Gruppen $-N(CH_3)_2$ oder

$-N = CH-N(CH_3)_2$,

R Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methoxy, Trifluormethyl,

X Sauerstoff darstellt.

Bevorzugt sind diejenigen Verbindungen, in denen A Wasserstoff, Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Isobutyl, Trifluoracetyl, B Wasserstoff, R Wasserstoff, Fluor oder Chlor und X Sauerstoff bedeutet.

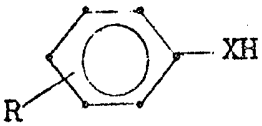
Von den Verbindungen, in denen X Schwefel bedeutet, sind diejenigen hervorzuheben, in denen A Wasserstoff, Methyl, Äthyl oder Allyl, B Wasserstoff und R Wasserstoff oder Fluor bedeutet.

Der Rest R kann sich in 2-, 3- oder 4-Stellung befinden.

Wie nun gefunden wurde, zeichnen sich nun die aminosubstituierten Verbindungen der Formel I durch hervorrragende herbizide Wirkung gegen eine große Zahl von Unkräutern und Ungräsern aus. Zudem können die neuen Verbindungen auch selektiv in zahlreichen Nutzpflanzenkulturen angewendet werden.

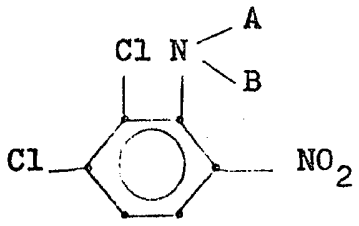
Die neuen Verbindungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt.

1.) Durch Umsetzung von Phenolen oder Thiophenolen der Formel



(II),

worin R und X die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart eines säurebindenden Mittels oder - bevorzugt - in Form eines entsprechenden Phenolats bzw. Thiophenolats, insbesondere des Natrium- oder Kaliumsalzes, mit einem 2,3-Dichlor-6-nitroanilin der Formel



(III),

worin A und B die oben angegebene Bedeutung haben, bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und etwa 120°C, vorzugsweise zwischen 50 und 100°C.

Als Reaktionsmedium dient ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Lösungsmittel, insbesondere Acetonitril oder Dimethylformamid, ferner z.B. Methyläthylketon, Dimethylsulfoxid, N-Methyl-

pyrrolidon.

Die Ausgangsstoffe der Formeln II und III werden nach üblichen Verfahren gewonnen. Für die Herstellung der Aniline III, die zum Teil neu sind, kann man 2,3,4-Trichlornitrobenzol mit 2 Mol des Amins HNAB in einem geeigneten Lösungsmittel umsetzen. Ein Mol des Amins HNAB kann vorteilhaft durch ein tertiäres Amin ersetzt werden. Im allgemeinen kann das Anilin III ohne Reinigung für die weitere Umsetzung verwendet werden. Mitunter ist es jedoch vorteilhaft, III durch Destillation, Umkristallisieren oder Säulenchromatographie zu reinigen. Die Verwendung eines gereinigten Anilins der Formel III führt im allgemeinen auch zu einer besseren Gesamtausbeute und liefert unmittelbar ein hinreichend reines Endprodukt.

2.) Zur Herstellung solcher Verbindungen der Formel I, in denen A einen chlorsubstituierten Alkylrest bedeutet, ersetzt man mit den dazu üblichen Mitteln in den entsprechenden N-Hydroxyalkylverbindungen der Formel I die Hydroxygruppe durch Chlor.
Diese Umsetzung wird nach an sich bekannten Verfahren, gegebenenfalls in einem inerten Lösungsmittel, etwa Toluol, durchgeführt. Bei der Anwendung von Phosphorpentachlorid verläuft die Reaktion unter spontaner Erwärmung, bei der Anwendung von Thionylchlorid ist Erwärmen vorteilhaft.
Die Ausgangsstoffe können nach üblichen Verfahren erhalten werden, z.B. nach dem obigen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I.

3.) Solche Verbindungen der Formel I, in denen A Trifluoracetyl bzw. A und B gemeinsam die Gruppe $=CH-N(CH_3)_2$ bedeuten, lassen sich aus entsprechenden Verbindungen, in denen A bzw. A und B für Wasserstoff stehen, durch Umsetzung mit Trifluoracetanhydrid bzw. mit Dimethylformamid/Phosphoroxychlorid oder einem Dimethylformamiddialkylacetal erhalten.

Für die Einführung der Trifluoracetylgruppe bringt man die Ausgangsverbindung zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel, etwa Toluol, bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen mit dem Trifluoracetanhydrid zur Reaktion.
Für die Herstellung des Amidins wird das Reaktionsgemisch stärker erwärmt (auf etwa 80 - 150°C). Als Lösungsmittel kann Dimethylformamid, aber beispielsweise auch Dimethylsulfoxid dienen.
Die Ausgangsstoffe können nach Verfahren 1.) gewonnen werden.

Die neuen Verbindungen der Formel I stellen auch wertvolle Zwischenprodukte für Pflanzenschutzmittel und Arzneistoffe dar, weil sie aufgrund der Amino- und der Nitrogruppen vielfältig abgewandelt werden können.

Für die Anwendung als Herbizide werden die Verbindungen der Formel I in an sich bekannter Weise mit üblichen Hilfs- und/oder Trägerstoffen zu gebräuchlichen Formulierungen verarbeitet, z.B. zu Emulsionskonzentraten oder Suspensionspulvern, bei denen der Wirkstoffgehalt zwischen etwa 10 und 95 Gewichtsprozent liegt und die für die Ausbringung mit Wasser auf die gewünschte Wirkstoffkonzentration eingestellt werden. Jedoch können auch Präparate hergestellt werden, die unverdünnt angewendet werden, beispielsweise Stäube oder Granulate. Hier liegt der Wirkstoffgehalt zwischen 0,2 und 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,5 und 3 Gewichtsprozent.

Formulierungsbeispiele:

1. Suspensionspulver

Zusammensetzung:

25 Gew.-% 2-Chlor-3-phenoxy-6-nitroanilin
55 Gew.-% Kaolin
10 Gew.-% kolloidale Kieselsäure
9 Gew.-% Calciumligninsulfonat
1 Gew.-% Natriumtetrapropylenbenzolsulfonat

2. Emulsionskonzentrat

20 Gew.-% einer Verbindung der Formel I
70 Gew.-% flüssiges Lösungsmittelgemisch aus hochsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen (Shellsol A)
6,5 Gew.-% Tensiofix AS (Emulgator)
3,5 Gew.-% Tensiofix DS (Emulgator)

Aus den Konzentraten nach Beispiel 1 und 2 werden durch Vermischen mit Wasser Spritzbrühen hergestellt, die im allgemeinen etwa 0,05 bis 0,5 Gewichtsprozent Wirkstoff enthalten.

3. Stäubemittel

1 Gew.-% einer Verbindung der Formel I
98 Gew.-% Talkum
1 Gew.-% Methylcellulose

Es ist auch möglich und in einigen Fällen vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zusammen mit anderen Herbiziden einzusetzen, z.B. mit Triazin-Herbiziden wie Simazin oder Atrazin in Mais, mit Harnstoff-Herbiziden wie z.B. Linuron oder Monolinuron in Kartoffeln oder Getreide, mit Dinitroanilin-Herbiziden wie Dinitramin oder Trifluoralin in Getreide, mit Diphenyläthern, z.B. Nitrophen in Reis, mit Carbonsäureamiden wie Alachlor in Zwiebeln.

Berlin, den 2.11.1979
AP C 07 C/214 268
55 763 18

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können im Vorauflaufverfahren und im Nachauflaufverfahren angewendet werden. Beispielsweise können im Freiland mit einer Aufwandmenge von 1 kg/ha 2-Chlor-3-phenoxy-6-nitroanilin bei Vorauflaufanwendung Senf, Amaranth, Gänsefuß, Kamille, Hühnerhirse und auch Ackerfuchsschwanz bekämpft werden. Dabei beträgt die Verträglichkeit in Kartoffeln und Mais über 3 kg/ha, in Weizen und Erbsen über 2,5 kg/ha. Die Anwendung der genannten Verbindungen nach dem Auflaufen ermöglicht es, mit 1 kg/ha z. B. Labkraut, Gänsefuß, Ackerfuchsschwanz, mit geringfügig höherer Dosis auch Senf, Amaranth und Kamille zu bekämpfen. Außer in den genannten Kulturen können die erfindungsgemäßen Verbindungen z. B. in Gerste, Rüben und Reis eingesetzt werden.

Ausführungsbeispiel

Nachstehend wird die Erfindung an einigen Beispielen näher erläutert. In der nachstehenden Tabelle sind Ergebnisse von Gewächshausversuchen für eine repräsentative Auswahl erfindungsgemäßer Verbindungen bei wichtigen Unkräutern und Ungräsern aufgeführt.

Angegeben ist die Aufwandmenge in kg/ha.

A : Sinapis alba (Weißer Senf, white mustard)

B : Galium aparine (Klettenlabkraut, catchweed bedstraw)

C : Alopecurus myosumides (Ackerfuchsschwanz, blackgrass)

D : Echinochloa crus-galli (Hühnerhirse, barnyardgrass)

VA bedeutet Anwendung im Vorauflauf-, NA im Nachauflaufverfahren.

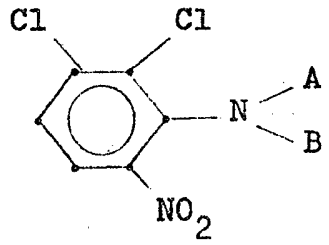
Verbindung	Anwendungszeit	A	B	C	D
Tab. Nr. 10	NA	<1	<1	1	4
Tab. Nr. 12	VA	<1	<1	4	4
Tab. Nr. 13	NA	<1	4	4	4
Beisp. 4	NA	<1	4	4	4
Beisp. 7	NA	<1	<1	4	4
Tab. Nr. 23	VA	1	1	<1	4
Tab. Nr. 15	VA	<1	1,25	<1	1,25
	NA	<1	<1	<1	<1
Tab. Nr. 29	NA	<1	1,25	<1	<1
Tab. Nr. 42	VA	1,25	1,25	1,25	1,25
Tab. Nr. 20	NA	<1	1,25	1,25	1,25
Tab. Nr. 39	NA	1,25	1,25	1,25	1,25
Tab. Nr. 65	VA	1	4	1	4

Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel III

Beispiel:

2,3-Dichlor-6-nitro-N-isobutylanilin

75,5 g 2,3,4-Trichlornitrobenzol und 48 g Isobutylamin werden in 200 ml Toluol gelöst und 3 Tage bei Raumtemperatur gehalten. Dann wird der Ansatz mit weiteren 5 g Isobutylamin versetzt und 4 Stunden auf 60°C erwärmt. Die Toluollösung wird mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und eingeengt. Man erhält 86 g (98 % d.Th.) der Titelverbindung als bräunliches Öl.



(III)

A	B	Fp. oder n_D^{20}	Lösungsmittel	Reaktions-Temperatur	Zeit
H	H	166°C	DMSO	50°	24 Std.
CH_3	H	60°C	DMSO	10°	3 Std.
C_2H_5	H	51°C	DMSO	RT	4 Std.
C_2H_5	C_2H_5	1,564	DMSO	RT	5 Std.
CH_3	CH_3	1,590	DMF	RT	5 Std.
C_3H_7	H	1,627	DMSO	RT	3 Std.
i-C_3H_7	H	1,615	DMSO	RT	26 Std.
n-C_4H_9	H	1,613	DMSO	RT	2 Tage
n-C_3H_7	n-C_3H_7	1,557	ohne	80°	9 Std.
$(CH_3)_2CHCH_2$	H	1,605	Toluol	RT	3 Tage
H_5C_2 CH-CH_3	H	1,603	Toluol	80°	8 Std.
$HOCH_2CH_2$	H	94-5°C	DMSO	RT	16 Std.
$(CH_2)_5$		73-4°C	Dioxan	RT	3 Tage
$(CH_2)_4$		1,600	Toluol	RT	2 Tage
$-(CH_2)_2-N(CH_3)-(CH_2)_2-$		93-4°C	Dioxan	100°	10 Std.
$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$		107-8°C	Dioxan	100°	10 Std.
n-C_6H_{13}	H	1,591	Toluol	RT	2 Tage
n-C_5H_{11}	H	1,593	Toluol	RT	2 Tage
	H	1,615	Toluol	RT	3 Tage
$CH_2=CH-CH_2-$	H	1,636	Toluol	RT	3 Tage

DMSO: Dimethylsulfoxyd
DMF: Dimethylformamid
RT: Raumtemperatur
Std.: Stunden

Beispiel 1

a) 2,3-Dichlor-6-nitroanilin

453 g 2,3,4-Trichlornitrobenzol (2 Mol) werden in 2 Liter Dimethylsulfoxid gelöst und in einen 5 Ltr. fassenden Autoklav gefüllt. 200 ml flüssiges Ammoniak (8 Mol) werden zugegeben. Nach dem Verschließen des Autoklavs wird der Ansatz unter Rühren oder Schütteln auf 50°C geheizt und 24 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

Nach Abkühlen und Belüften des Autoklavs wird die erhaltene Lösung mit ausgefallenem NH_4Cl auf 8 Ltr. Wasser gegossen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und bei 50°C über Nacht getrocknet. Man erhält 400 g (96,5 % d.Th.) eines gelben, kristallinen Produkts, das bei 161 - 164°C schmilzt. Das Produkt ist für die weiteren Umsetzungen genügend rein. Es kann jedoch auch durch Umkristallisieren, z.B. aus Methylisobutylketon, gereinigt werden; Ausbeute dann 77 % d.Th., Fp. 166 - 167°C.

b) 2-Chlor-3-phenoxy-6-nitroanilin

b 1) Aus rohem 2,3-Dichlor-6-nitroanilin

Eine Lösung von 103,5 g 2,3-Dichlor-6-nitroanilin (0,5 Mol) und 63,8 g Natriumphenolat (0,55 Mol) in 1000 ml Acetonitril wird 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend eingeengt. Der Rückstand wird in 750 ml Chloroform gelöst und die Lösung zweimal mit je 200 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung wird diese eingeengt. Der Rückstand, 130 g eines braunen Öls, wird in ca. 700 ml Isopropanol heiß gelöst und die Lösung unter Rühren abgekühlt. Die Titelverbindung fällt aus und wird abgesaugt. Man erhält 98 g

gelbe Kristalle (74 % d.Th.) mit dem Schmelzpunkt 83°C.
Das NMR-Spektrum bestätigt die Struktur.

b 2) Aus gereinigtem 2,3-Dichlor-6-nitroanilin

15,5 g gereinigtes 2,3-Dichlor-6-nitroanilin werden in 75 ml Dimethylsulfoxyd gelöst, mit 7,8 g Phenol und 11,5 g gemahlenem Kaliumcarbonat versetzt und 8 Stunden bei 50°C gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit Eisessig angesäuert, das Produkt mit Eiswasser ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Man erhält 19,5 g Endprodukt (98 % Ausbeute bezogen auf eingesetztes 2,3-Dichlor-6-nitroanilin). Gelbe Kristalle, Fp. 80 - 82°C.

Beispiel 2

2-Chlor-3-phenoxy-6-nitroanilin

Eine Lösung von 911 g (4 Mol) 2,3,4-Trichlornitrobenzol werden in 4 l Dimethylsulfoxyd gelöst und in einem 10-l-Autoklav mit 400 ml flüssigem Ammoniak versetzt. Der Autoklav wird verschlossen und 24 Stunden auf 50°C gehalten, wobei sich ein Druck von 5,3 bar einstellt. Nach Abkühlen des Ansatzes und Belüften des Druckgefäßes wird der Ansatz entnommen und in einem 15-l-Gefäß mit 400 g 40 %iger (Gewichtsprozent) Natronlauge verrührt. Hierbei entweicht Ammoniak, der abgezogen wird. Dann gibt man 416 g Phenol (4,4 Mol) zu der Lösung, erwärmt auf 50°C und tropft 440 g 40 %ige (Gewichtsprozent) Natronlauge zu und rührt den Ansatz 7 Stunden bei 50 - 60°C. Zur Vervollständigung der Reaktion werden nochmal 41 g Phenol und 44 g 40 %ige (Gewichtsprozent) Natronlauge zugesetzt und weitere 3 Stunden bei 60°C gehalten. Man läßt den Ansatz abkühlen, säuert ihn mit 100 ml Eisessig an, und fällt das Produkt mit Eiswasser unter Anreiben aus. Das gelbbraune,

feste Rohprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt (980 g, Fp. 70 - 78°C) wird aus 2,5 l Isopropanol umkristallisiert.
Ausbeute: 800 g (75,5 % d.Th.), gelbbrauner Feststoff. Fp. 81,5 - 83,5°C.

Beispiel 3:
2-Chlor-3-phenylthio-6-nitro-N-methylanilin

Zu einer Lösung von 4,4 g (0,02 Mol) 2,3-Dichlor-6-nitro-N-methylanilin, gelöst in 50 ml Acetonitril, gibt man 2,9 g Natriumthiophenolat. Der Ansatz wird 1/2 Stunde unter Rückfluß erhitzt, anschließend eingeengt und der Rückstand mit Chloroform und Wasser aufgenommen. Die Chloroformschicht wird abgetrennt, getrocknet und eingeengt. Man erhält 6 g braunes Öl, welches mit Isopropanol kristallisiert.
4 g gelbe Kristalle, Fp. 79°C (67,5 % d.Th.)

Analyse:	C	H	N	Cl	S
ber.:	52,7 %	3,72 %	9,47 %	12,05 %	10,9 %
gef.:	52,73 %	3,75 %	9,55 %	12,00 %	10,82 %

Beispiel 4
2-Chlor-3-(3-chlorphenoxy)-6-nitro-trifluoracetanilid

90 g 2-Chlor-3-(3-chlorphenoxy)-6-nitroanilin werden in 500 ml Toluol teilweise gelöst. Unter Rühren werden 70 g Trifluoracetanhydrid während 15 Min. zugetropft. Der Ansatz wird über Nacht nachgerührt. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand wird in 300 ml Äther gelöst und das Produkt durch Zusatz von Benzin unter Reiben ausgefällt, abgesaugt und getrocknet. Man erhält 101 g hellbeige gefärbten, kristallinen Feststoff, Fp. 99-101°C (85 % d.Th.).

Beispiel 5:
1,1-Dimethyl-3-(2-chlor-3-phenoxy-6-nitrophenyl)-formamidin

7,9 g 2-Chlor-3-phenoxy-6-nitroanilin werden mit 10 ml Dimethylformamid und 10 ml Dimethylformamiddimethylacetal 8 Stunden auf 100 bis 110°C erhitzt. Anschließend wird der Ansatz im Vakuum bei 90°C eingeengt. Man erhält eine rotbraune, zähe Masse, die bei ca. 0°C erstarrt.

Die Analyse bestätigt die angegebene Formel.

Analyse:	C	H	N	Cl
ber.:	56,34 %	4,41 %	13,14 %	11,09
gef.:	56,34 %	4,39 %	13,17 %	11,09

Beispiel 6:
2-Chlor-3-(4-chlorphenoxy)-6-nitro-N-2-chloräthylanilin

4,5 g 2-Chlor-3-(4-chlorphenoxy)-6-nitro-N- 2-hydroxyäthylanilin werden in 40 ml Toluol gelöst und mit 2,9 g PCl_5 versetzt, wobei Selbsterwärmung und eine Gasentwicklung eintreten. Nach 30 Minuten wird der Ansatz mit Wasser und Na-Bicarbonatlösung ausgeschüttelt und eingeengt. Man erhält 3,6 g gelbbraunes Öl (76 % d.Th.).

Beispiel 7:
2-Chlor-3-phenylthio-6-nitroanilin

103,5 g 2,3-Dichlor-6-nitroanilin (0,5 Mol) und 72,5 g Natriumthiophenolat (0,55 Mol) werden in 800 ml Acetonitril gelöst und 5 Stunden unter Rückfluß gehalten. Der Ansatz wird entsprechend dem Beispiel 1 b1) aufgearbeitet. Man erhält 108 g ockerfarbenes kristallines Produkt (77 % d.Th.), Fp. 144-146°C.

Beispiel 8:
2-Chlor-3-(3-chlorphenoxy)-6-nitroanilin

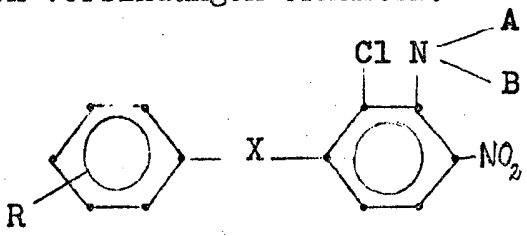
103,5 g 2,3-Dichlor-6-nitroanilin (0,5 Mol) und 82,8 g Natrium-3-chlorphenolat werden in 500 ml Dimethylformamid eine Stunde auf 100°C erhitzt. Nach Einengen der Lösung wird der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die getrocknete Chloroformlösung eingeengt.
Der ölige Rückstand wird in ca. 700 ml Isopropanol warm gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert die Titelverbindung. Man erhält 90 g eines ockerfarbenen kristallinen Stoffes mit dem Schmelzpunkt 101 - 102°C.

Beispiel 9:
2-Chlor-3-(4-fluorphenoxy)-6-nitro-N-äthylanilin

23,5 g (0,1 Mol) N-Äthyl-2,3-dichlor-6-nitroanilin werden in 150 ml Dimethylsulfoxid in einem 250 ml Dreihalskolben gelöst. Nach Zugabe von 12,3 g (0,11 Mol) 4-Fluorphenol und 15,2 g (0,11 Mol) Kaliumcarbonat wird der Ansatz 5 Stunden bei 80°C gerührt. Das Produkt wird durch langsames Zugeben von Eiswasser aus der abgekühlten Lösung ausgefällt und nach dem Absaugen aus Isopropanol umkristallisiert.
Man erhält 17 g ockerfarbenes, kristallines Produkt, Fp. 69-70°C (54,7 % d.Th.).

Analyse:	C	H	N	Cl	F
ber.:	50,99 %	2,85 %	9,92 %	12,55 %	6,72 %
gef.:	51,17 %	3,01 %	9,92 %	12,35 %	6,54 %

Entsprechend den vorstehenden Beispielen werden auch die folgenden Verbindungen erhalten:

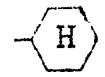


(I)

Nr.	R	X	A	B	Fp [°C]	RF-Werte (a)	(b)
10	4-Cl	O	H	H	108		
11	4-CH_3	O	H	H	97-98		
12	4-OCH_3	O	H	H	113-115		
13	3-CH_3	O	H	H	112-114		
14	4-Cl	S	H	H	136-138		
15	4-F	O	H	H	111-113		
16	2-Cl	O	H	H	85-86		
17	4-Br	O	H	H	118		
18	3-CF_3	O	H	H	92-93		
19	3-F	O	H	H	58-60		
20	2-F	O	H	H	104-105		
21	4-Cl	O	$COCF_3$	H	135-137		
22	4-CH_3	O	$COCF_3$	H	155		
23	H	O	CH_3	H	76		
24	4-Cl	O	CH_3	H	75-77		
25	3-Cl	O	CH_3	H	Öl		
26	4-CH_3O	O	CH_3	H	100-101		
27	4-F	O	CH_3	H	103		
28	H	O	C_2H_5	H	Öl		

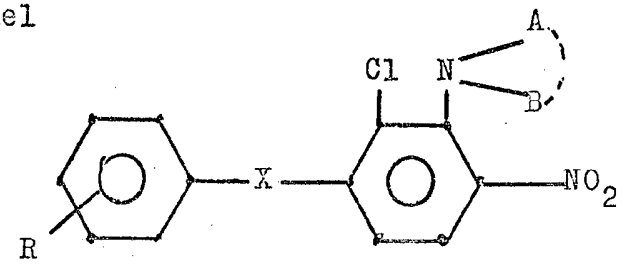
Nr.	R	X	A	B	Fp [°C]	RF-Werte (a)	(b)
29	4-F	O	C_2H_5	H	71-72		
30	4-Cl	O	C_2H_5	H	72-74		
31	4-CH_3	O	C_2H_5	H	51-52		
32	H	S	C_2H_5	H	Öl	0,6	0 45
33	3-CH_3	O	C_2H_5	H	Öl	0,61	0,445
34	3-Cl	O	C_2H_5	H	Öl	0,60	0,48
35	4-CH_3O	O	C_2H_5	H	47-48		
36	4-Br	O	C_2H_5	H	57-59		
37	2-Cl	O	C_2H_5	H	Öl	0,58	0,045
38	3-CF_3	O	C_2H_5	H	Öl	0,60	0,49
39	H	O	n-C_3H_7	H	Öl	0,615	0,47
40	H	O	-$CH(CH_3)_2$	H	Öl	0,61	0,45
41	H	O	CH_3	CH_3	69-72		
42	4-F	O	CH_3	CH_3	43-44		
43	H	O	C_2H_5	C_2H_5	Öl		
44	4-Cl	O	n-C_3H_7	H	Öl	0,63	0,525
45	4-Cl	O	-$CH(CH_3)_2$	H	Öl	0,63	0,50
46	H	O	n-C_4H_9	H	Öl	0,625	0,50
47	4-F	O	n-C_3H_7	H	Öl	0,61	0,48
48	4-F	O	$CH(CH_3)_2$	H	Öl	0,62	0,46
49	4-CH_3	O	n-C_3H_7	H	Öl	0,64	0,47
50	H	O	n-C_3H_7	nC_3H_7	Öl		
51	4-F	O	n-C_4H_9	H	Öl	0,63	0,505
52	4-Cl	O	n-C_4H_9	H	Öl	0,64	0,55
53	4-CH_3	O	n-C_4H_9	H	Öl	0,64	0,495

Nr.	R	X	A	B	Fp [°C]	RF-Werte (a)	(b)
54	4-CH_3O	O	n-C_3H_7	H	Öl	0,59	0,29
55	4-CH_3O	O	-$CH(CH_3)_2$	H	Öl	0,57	0,28
56	4-CH_3O	O	n-C_4H_9	H	Öl	0,555	0,32
57	4-Br	O	n-C_3H_7	H	Öl	0,59	0,52
58	4-Br	O	n-C_4H_9	H	Öl	0,61	0,555
59	3-CF_3	O	n-C_3H_7	H	Öl	0,59	0,53
60	H	O	$CH_2CH(CH_3)_2$	H	Öl	0,60	0,51
61	H	O	-CHC_2H_5 CH_3	H	Öl	0,61	0,50
62	4-F	O	$CH_2CH(CH_3)_2$	H	Öl	0,60	0,525
63	4-F	O	CHC_2H_5 CH_3	H	Öl	0,62	0,515
64	4-Cl	O	$CH_2CH(CH_3)_2$	H	Öl	0,63	0,56
65	H	O	C_2H_4OH	H	Öl	0,445	0,01
66	H	S	n-C_3H_7	H	Öl	0,62	0,49
67	H	S	-$CH(CH_3)_2$	H	56-57		
68	H	S	n-C_4H_9	H	Öl	0,63	0,52
69	H	S	$CH_2CH(CH_3)_2$	H	Öl	0,78	0,52
70	H	O	-C_2H_4OH	H	Öl	0,44	0,01
71	4-CH_3O	O	$CH_2CH(CH_3)_2$	H	Öl	0,58	0,35
72	H	O	-$(CH_2)_4$-		106-107		
73	H	O	-$(CH_2)_5$-		98-99		
74	H	O	-$(CH_2)_2$-N(CH_3)-$(CH_2)_2$-		99-101		
75	H	O	-$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$-		109-110		
76	H	S	CH_3	H	128-130		
77	4-F	O	nC_6H_{13}	H	Öl	0,63	0,57

Nr.	R	X	A	B	Fp [°C]	RF-Werte (a)	(b)
78	H	O	nC_5H_{11}	H	Öl	0,62	0,54
79	4-Cl	O	$-(CH_2)_5-$		105		
80	4-F	O	nC_5H_{11}	H	Öl	0,62	0,56
81	H	O		H	Öl	0,61	0,52
82	H	S	$-CH_2-CH=CH_2$	H	Öl	0,72	0,48

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-6-nitroanilinen der Formel



(I)

in der

A für Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest mit 3 bis 6 C-Atomen, einen chlor- oder hydroxysubstituierten Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen, Allyl oder Trifluoracetyl,

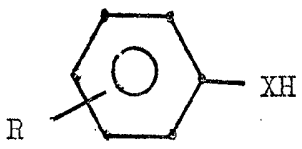
B für Wasserstoff, Methyl, Äthyl, n-Propyl oder Isopropyl. A und B gemeinsam auch für einen, gegebenenfalls durch Sauerstoff, =NH oder $=NCH_3$ unterbrochenen Alkylenrest mit bis zu 5 Gliedern oder die Gruppe $=CH-N(CH_3)_2$,

R für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl oder Methoxy und

X für Sauerstoff oder Schwefel steht, beispielsweise 2-Chlor-3-phenoxy-6-nitroanilin

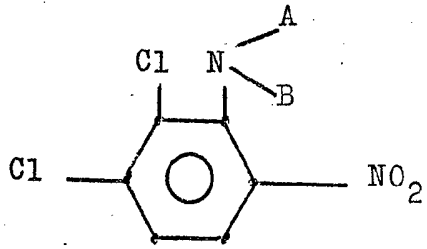
gekennzeichnet dadurch, daß man

a) in an sich bekannter Weise ein Phenol oder Thiophenol der Formel



(II)

gegebenenfalls in Form eines Salzes, insbesondere eines Alkalisalzes, oder in Gegenwart eines säurebindenden Mittels mit einem Dichlornitroanilin der Formel



(III)

in einem inerten Lösungsmittel umsetzt, oder daß man

b) zur Herstellung solcher Verbindungen, in denen A einen chlorsubstituierten Alkylrest bedeutet, in einer entsprechenden Hydroxyalkylverbindung die Hydroxygruppe nach üblichen Methoden durch Chlor ersetzt, oder daß man

c) zur Herstellung solcher Verbindungen, in denen A die Trifluoracetylgruppe bzw. A und B gemeinsam die Gruppe $=C-N(CH_3)_2$ bedeuten, die entsprechende substituierbare Verbindung der Formel I mit Trifluoracetanhydrid bzw. einem Dimethylformamiddialkylacetat oder Dimethylformamid/Phosphoroxychlorid umsetzt.