(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4554130号
(P4554130)
(45)発行日　平成22年9月29日(2010.9.29)　(24)登録日　平成22年7月23日(2010.7.23)

(51)Int.Cl.　F I
C07C 201/12 (2006.01)　C07C 201/12
C07C 205/58 (2006.01)　C07C 205/58

請求項の数 2　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2001-503419(P2001-503419)
(86)(22)出願日　平成12年6月6日(2000.6.6)
(65)公表番号　特表2003-502302(P2003-502302A)
(43)公表日　平成15年1月21日(2003.1.21)
(86)国際出願番号　PCT/EP2000/005168
(87)国際公開番号　WO2000/076951
(87)国際公開日　平成12年12月21日(2000.12.21)
審査請求日　平成19年3月27日(2007.3.27)
(31)優先権主張番号　199 27 408.8
(32)優先日　平成11年6月16日(1999.6.16)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

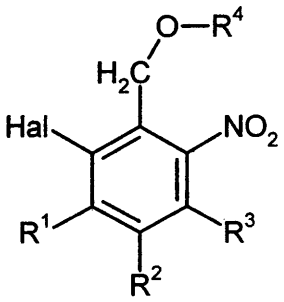
(73)特許権者　505422707
ランクセス・ドイチュランド・ゲーエムベーハー
ドイツ・５１３６９・レーフェルクーゼン（番地なし）
(74)代理人　110000741
特許業務法人小田島特許事務所
(72)発明者　ランガー，ラインハルト
ドイツ・デー－４７９１８テニスフオルスト・ヒユーゼルハイデ４７アー
(72)発明者　クラウゼナー，アレクサンダー
ドイツ・デー－５０２５９ピユルハイム・シフゲスベーク１８

審査官　水島　英一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】２－ハロ－６－ニトロ安息香酸を製造する方法

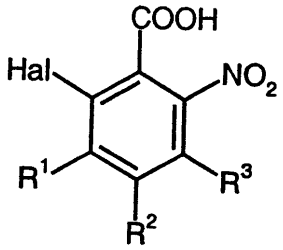
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式（ＩＩ）
【化１】



(II)

式中、$R^1$、$R^2$及び$R^3$は互いに独立に水素、フッ素、塩素、臭素、ニトロ又はカルボキシルであり、Ｈａｌはフッ素、塩素又は臭素であり、そして
$R^4$は水素、$C_1$～$C_{10}$－アルキル、$C_1$～$C_{10}$－アルキルカルボニル又は２－ハロ－６－ニトロベンジルである、
の２－ハロ－６－ニトロベンジルアルコール、エステルもしくはエーテル又はこれらの化合物の混合物から、式（Ｉ）

【化２】



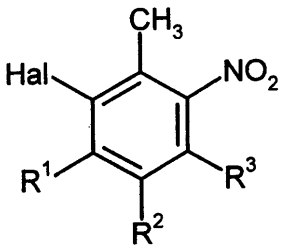
(I)

式中、$R^1$、$R^2$、$R^3$及びＨａｌは上記した意味を有する、
の２－ハロ－６－ニトロ安息香酸を製造する方法であって、式（ＩＩ）の２－ハロ－６－ニトロベンジル化合物を硝酸の存在下に５０～２００℃の温度に加熱することを特徴とする方法。

【請求項２】

式（ＩＩＩ）

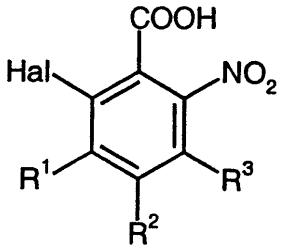
【化３】



(III),

式中、$R^1$、$R^2$及び$R^3$は互いに独立に水素、フッ素、塩素、臭素、ニトロ又はカルボキシルであり、そしてＨａｌはフッ素、塩素又は臭素である、
の２－ハロ－６－ニトロトルエンから出発して式（Ｉ）

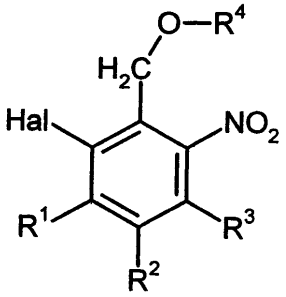
【化４】



(I)

式中、$R^1$、$R^2$、$R^3$及びＨａｌは上記した意味を有する、
の２－ハロ－６－ニトロ安息香酸を製造する方法であって、
式（ＩＩＩ）の２－ハロ－６－ニトロトルエンを対応する２－ハロ－６－ニトロベンジルブロミドに転化し、続いて該臭化物を求核置換して
式（ＩＩ）

【化５】




(II)

式中、$R^1$、$R^2$、$R^3$及びＨａｌは上記した意味を有し、$R^4$は水素、$C_1$～$C_{10}$－アルキル、$C_1$～$C_{10}$－アルキルカルボニル又は２－ハロ－６－ニトロベンジルである、の２－ハロ－６－ニトロベンジルアルコール、エステルもしくはエーテル又はこれらの化合物の混合物を形成し、式（ＩＩ）の２－ハロ－６－ニトロベンジル化合物を硝酸の存在下に５０～２００℃の温度に加熱することを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、２－ハロ－６－ニトロ－ベンジルアルコール及び／又はそのエステル及び／又はエーテルの硝酸による酸化による２－ハロ－６－ニトロ安息香酸の製造方法、並びに２－ハロ－６－ニトロトルエンから出発する２－ハロ－６－ニトロ安息香酸の製造における主要段階（ｋｅｙ　ｓｔｅｐ）としてのこの方法の使用に関する。

【０００２】

２－ハロ－６－ニトロ安息香酸の製造に関する先行技術は、少数の方法についてのみある。

【０００３】

Ｂ．Ｄ．ＡｎｄｒｅｗｓはＡｕｓｔ．Ｊ．Ｃｈｅｍ．２５（１９７２）ｐ．６３９－６４６において２－ハロ－６－ニトロベンゾニトリルの加水分解を記載している。収率は３８％であり、２－ハロ－６－ニトロベンゾニトリルの加水分解は不満足である。

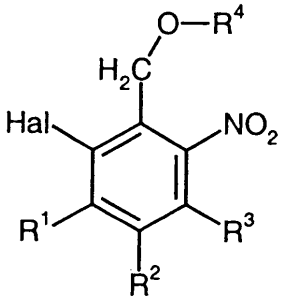
【０００４】

ヨーロッパ特許出願公開第５２９４２６号及びドイツ特許出願公開第３４０９２４４号は、硝酸による２－ハロ－６－ニトロトルエンの酸化を開示している。ドイツ特許出願公開第３４０９２４４号は、２２０℃及び３０バールにおける希硝酸による２－ハロ－６－ニトロトルエンの酸化を記載している。転化は不完全であり、処理は複雑であり、そして反応器は必要とされる耐圧性により高価である。ヨーロッパ特許出願公開第５２９４２６号は硝酸による２－ハロ－６－ニトロトルエンの酸化のための無圧の方法を記載している。反応混合物は僅かに７．８％の出発物質濃度を有し、大部分は非常に腐食性の７０％濃度の硫酸を含んでなり、そして１７５℃の温度で反応させなければならない。ｏ－ジクロロベンゼンによる抽出は約６０％の収率で結晶形態の所望の酸を与える。

【０００５】

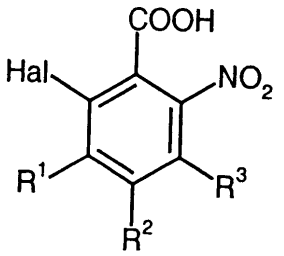
過マンガン酸カリウムによる２－ハロ－６－ニトロベンジルアルコールの酸化はＬｅｈｍｓｔｅｄｔ及びＳｃｈｒａｄｅｒによりＣｈｅｍ．Ｂｅｒ．７０（１９３７）ｐ．１５２６－１５３６に記載されている。この方法は満足な収率を与えるが、しかしながら、二酸化マンガンが不可避的に形成され、これは工業的実現のためには不利である。更に、過マンガン酸カリウムは費用効果のある酸化剤ではない。アルコールの酸化とは別に、Ｌｅｈｍｓｔｅｄｔ及びＳｃｈｒａｄｅｒは、臭素化、アセテートを与える求核置換及び加水分解の反応シーケンスによる２－ハロ－６－ニトロトルエンから出発するその製造も記載している。この方法においては、同様に、約１２％の酸化されるべき化合物の濃度しか達成されず、これは低い空時収率をもたらす。結晶化により生成物が得られる水性混合物は２－クロロ－６－ニトロ安息香酸約７％を含んでなり、これは２－クロロ－６－ニトロトルエンを基準として６０％の収率で得られる。

【０００６】
Ｈｅｌ．Ｃｈｅｍ．Ａｃｔａ １２（１９２９）ｐ．９２１－９３４において、Ｇｉｎｄｒａｕｘはｏ－ジクロロベンゼン中の約５０％濃度の溶液としての２－ハロ－６－ニトロトルエンを臭素化し、臭化ベンジルを炭酸ナトリウム溶液により加水分解し、そしてそれを重クロム酸塩／硫酸で酸化してアルデヒドを得ることを記載している。かくしてクロム含有酸化剤は２－ハロ－６－ニトロ安息香酸をもたらさず、そして形成するクロム含有廃液の廃棄はその毒性によりコストがかかる。
【０００７】
２－ハロ－６－ニトロ安息香酸は例えば６－ハロアントラニル酸の製造のための重要な中間体であり、６－ハロアントラニル酸は製薬、作物保護製品及び染料の製造のために使用される。
【０００８】
本発明の目的は穏やかな反応条件下に高い空時収率で高い純度の２－ハロ－６－ニトロ安息香酸を入手可能とする方法であって、これらの化合物をできるかぎり最も費用効果のある方法で大量に製造することができるような方法を開発することである。
【０００９】
我々は、今回、式（ＩＩ）
【００１０】
【化４】




(II)

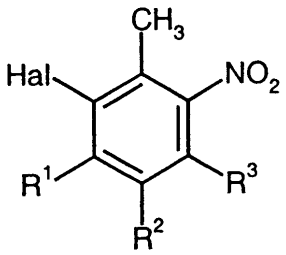
【００１１】
式中、$R^1$、$R^2$及び$R^3$は互いに独立に水素、フッ素、塩素、臭素、ニトロ又はカルボキシルであり、Ｈａｌはフッ素、塩素又は臭素であり、そして$R^4$は水素、$C_1$～$C_{10}$－アルキル、$C_1$～$C_{10}$－カルボニルアルキル又は２－ハロ－６－ニトロベンジルである、
の２－ハロ－６－ニトロベンジルアルコール、エステルもしくはエーテル又はこれらの化合物の混合物から、式（Ｉ）
【００１２】
【化５】




(I)

【００１３】
式中、$R^1$、$R^2$、$R^3$及びＨａｌは上記した意味を有する、
の２－ハロ－６－ニトロ安息香酸を製造する方法であって、式（ＩＩ）の２－ハロ－６－ニトロベンジル化合物を硝酸の存在下に５０～２００℃の温度に加熱することを特徴とする方法を見いだした。

【００１４】
更に、本発明は、式（ＩＩＩ）
【００１５】
【化６】




(III)

【００１６】
式中、$R^1$、$R^2$、$R^3$及びＨａｌは前記した意味を有する、
の２－ハロ－６－ニトロトルエンから出発して式（Ｉ）の２－ハロ－６－ニトロ安息香酸を製造する方法であって、
式（ＩＩＩ）の２－ハロ－６－ニトロトルエンを対応する２－ハロ－６－ニトロベンジルプロミドに転化し、続いて該臭化物を求核置換し、そして本発明に従って硝酸酸化を完了することを特徴とする方法に関する。
【００１７】
本発明に従う方法は、高い純度で簡単な方法で良好な収率で２－ハロ－６－ニトロ安息香酸の製造を可能とする。使用される出発物質が２－ハロ－６－ニトロトルエンであるならば、臭素化の生成物又は求核置換の生成物を純粋な形態で単離することは必要ではなく、これは本方法を非常に簡単に行うことを可能にする。
【００１８】
好ましい式（ＩＩ）の２－ハロ－６－ニトロベンジル化合物は、$R^1$、$R^2$、$R^3$及び$R^4$が水素であり、そしてＨａｌがフッ素又は塩素である式（ＩＩ）の化合物である。特に好ましい出発物質は２－クロロ－６－ニトロベンジルアルコールである。
【００１９】
硝酸は、例えば、水１０～９５重量％、好ましくは３５～９０重量％を含んでなる。出発物質１モル当たり１～１０モルの硝酸が通常使用される。出発物質１モル当たり２～８モル、特に好ましくは３～５モルの硝酸を使用するのが好ましい。
【００２０】
本発明に従う酸化は８０℃～１８０℃、好ましくは１００℃～１６０℃、特に好ましくは１３０～１５０℃の温度で有利に行われる。
【００２１】
反応時間は、例えば、１～３０時間、好ましくは２～１５時間であることができる。
【００２２】
式（ＩＩ）の化合物は、溶媒を伴って又は溶媒なしで本発明に従う酸化に付すことができる。溶液中の式（ＩＩ）の化合物が使用されるならば、有機相が溶媒７５重量％まで、特に好ましくは５０重量％までを含有してなるように溶媒を十分に加えることが好ましい。
【００２３】
適当な溶媒の例は、酸化することが困難でありそして５０℃以下の融点、好ましくは１０℃以下の融点及び１００℃以上の沸点、好ましくは１５０℃以上の沸点を有するすべての化合物である。挙げることができる例はニトロベンゼン、２－クロロ－ニトロベンゼン、１，２－ジクロロベンゼン、１，３－ジクロロベンゼン、１，２，４－トリクロロベンゼン、１，２，３，４－テトラクロロベンゼン、１，１，２，２－テトラクロロエタン、ピリジン、ピリミジン、ベンゾニトリル及び該溶媒の混合物である。１，２－ジクロロベンゼンを使用するのが特に好ましい。
【００２４】

本発明に従う方法は、一般に１～５０バール、好ましくは２～１５バールの圧力で行われる。しかしながら、反応を大気圧で行うことも可能である。

【００２５】

好ましい態様では、式（ＩＩ）の化合物は硝酸の一部又はすべてを最初に導入しそしてそれを所望の反応温度に加熱することにより酸化される。式（ＩＩ）の化合物は、場合により更なる硝酸を計量添加して１～２０時間、好ましくは２～１０時間にわたり計量供給される。この操作の間、反応容器内の圧力は短い初期期間の後一定に保たれる。添加が完了すると、混合物を０．１～１０時間、好ましくは０．５～２時間、後撹拌する。

【００２６】

反応は、非常に特に好ましくは溶媒の不存在下に行われる。これは、２０重量％以下、好ましくは１０重量％以下、特に好ましくは５重量％以下の溶媒の残留物が酸化されるべき式（ＩＩ）の化合物と混合されることを意味するものと理解される。

【００２７】

場合により、酸化触媒、例えばクロム、モリブデン、タングステン又はバナジウム化合物を存在させることができ、そして硝酸の外に少量の硫酸を存在させることができる。専ら硝酸／水混合物により酸化を行うのが好ましい。

【００２８】

酸化は、例えば滞留時間管状反応器（ｒｅｓｉｄｅｎｃｅ　ｔｉｍｅ　ｔｕｂｕｌａｒ　ｒｅａｃｔｏｒ）において、連続的に行うこともできる。

【００２９】

本発明に従えば、式（Ｉ）の２－ハロ－６－ニトロ安息香酸は式（ＩＩＩ）の２－ハロ－６－ニトロトルエンから出発する多段階法においても入手可能である。このために、臭素化を最初にそれ自体既知の方法で行い、次いで得られる臭化物をそれ自体既知の方法で求核置換させ、そして最後に硝酸による酸化を本発明に従って行う。

【００３０】

式（ＩＩＩ）の好ましい化合物は、$R^1$、$R^2$及び$R^3$が水素であり、そしてＨａｌがフッ素又は塩素である式（ＩＩＩ）の化合物である。２－クロロ－６－ニトロトルエンが特に好ましい。

【００３１】

臭素化は、好ましくは元素状臭素又はＮ－ブロモスクシンイミドにより行われる。

【００３２】

臭化物の求核置換は、好ましくはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の炭酸塩及び／又は炭酸水素塩との反応により、有機アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属カルボキシレートとの反応により、又はアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属アルコキシドもしくはヒドロキシドとの反応により行われる。

【００３３】

好ましくは、最初の２つの反応段階（臭素化、臭化物の置換）は溶媒の存在下に行われる。既に上記した溶媒を使用することが可能である。１，２－ジクロロベンゼンが特に好ましい。

【００３４】

これらのプロセス段階は、臭化物の中間単離なしで及びアルコール、エーテル又はエステルの単離なしで及び溶媒の変更なしで行われ、そして本発明に従う酸化が直接その後に行われる。反応シーケンスの終わりに、式（Ｉ）の製造された酸を結晶化により高い収率で得ることができる。

【００３５】

臭化物置換段階の後、溶媒の一部又はすべてを蒸発により式（ＩＩ）の化合物から分離するのは特に好ましい。

【００３６】

プロセス段階、臭素化、臭化物置換及び硝酸による酸化の組み合わせにより、式（ＩＩＩ）の２－ハロ－６－ニトロトルエンから出発して、工業的に実現するのが非常に容易な反

応シーケンスによって、式（Ｉ）の２－ハロ－６－ニトロ安息香酸を製造することが可能となる。

【００３７】

本発明に従う方法は、例えば、下記の如く行うことができる。撹拌器、入り口管及びコンデンサを備えた反応器に溶媒を入れそして式（ＩＩＩ）の２－ハロ－６－ニトロトルエンを溶解させる。１２０～２００℃、好ましくは１４０～１８０℃の温度で、入り口管を介して元素状臭素を導入する。臭素化が完了すると、系を２０～５０℃に冷却しそして窒素を使用して溶解したＨＢｒ及び臭素残留物を排出する。次いで水性炭酸ナトリウム溶液をポンプで送り込み、そして反応混合物を自然発生圧力下に８０～１６０℃、好ましくは９０～１３０℃に加熱される。臭素置換が完了すると、系を２０～８０℃に冷却しそして水性相を有機相から分離する。８０～１６０℃、好ましくは９０～１４０℃で、６５重量％濃度の水性硝酸を有機相にポンプで送り、そして混合物を酸化が完了するまで撹拌する。この操作期間中、生成される水を留去することができ、これは酸濃度が一定であることを意味する。酸化が完了すると、硝酸を留去し、それにより有機相のみが反応器に残り、そして溶液を約２５℃に冷却することにより式（Ｉ）の２－ハロ－６－ニトロ安息香酸が結晶化される。

【００３８】

約０℃に更に冷却することにより結晶化を完了させ、そして結晶をろ過により分離する。少量の純粋な冷溶媒で後洗浄すると、使用された式（ＩＩＩ）の２－ハロ－６－ニトロトルエンを基準として一般に５０％～８０％の収率で式（Ｉ）の純粋な２－ハロ－６－ニトロ安息香酸が得られる。

【００３９】

アルコールの酸化を逆に行うこと、即ち、硝酸を最初に導入しそしてアルコールをポンプで送り込むことは好ましい。アルコールは添加の前に溶媒を含まないのが有利である。

【００４０】

反応を逆に行うことによって、本発明に従う酸化について理論の９５％までの収率を得ることが可能である。更に、反応を逆に行うことは工業的規模で非常に安全である。

【００４１】

２－クロロ－６－ニトロ安息香酸の製造のための本発明に従う方法は特に成功したことが証明された。

【００４２】

２－ハロ－６－ニトロ安息香酸の製造のための本発明に従う方法を、下記の実施例を参照して更に詳細に説明するが、いずれにせよ本発明をこれらの実施例に限定はしない。

【００４３】

【実施例】

特記しない限り、百分率はモル％で与えられる。収率のデータは使用される２－クロロ－６－ニトロトルエンを基準とする。

【００４４】

実施例１

２－クロロ－６－ニトロトルエンの臭素化

２－クロロ－６－ニトロトルエン４００ｇを１，２－ジクロロベンゼン３６９ｇに溶解しそして窒素下に１６５℃に加熱した。反応温度に到達した後、臭素４４７ｇを６時間かけて計量供給しそして混合物を半時間後撹拌した。得られるＨＢｒの流れをコンデンサに通して、同伴された臭素を沈殿させそしてそれを反応に戻した。

【００４５】

臭素化の後、混合物を１００℃に冷却し、そしてＨＢｒ及び臭素残留物を窒素を使用して排出した。

【００４６】

混合物の分析は未反応２－クロロ－６－ニトロトルエン０．４７モル％及び２－クロロ－６－ニトロベンジルブロミド９９．４モル％を示した。

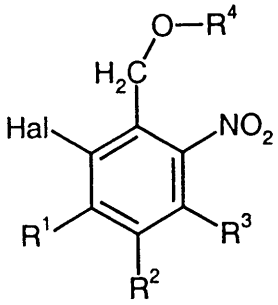
【００４７】
実施例２
２－クロロ－６－ニトロベンジルアルコールの製造
実施例１からの反応混合物を４０℃に冷却しそして２０重量％濃度の水性炭酸ナトリウム溶液１２０モル％（使用した２－クロロ－６－ニトロトルエンを基準として）を加えた。十分に撹拌された混合物を１２０℃に加熱しそしてこの温度で６時間撹拌し、その期間５～６バールの圧力が生じた。
【００４８】
反応混合物を４０℃に冷却しそして水性相を有機相から分離した。
【００４９】
有機相の分析は未反応の２－クロロ－６－ニトロトルエン０．６モル％、未反応の２－クロロ－６－ニトロベンジルブロミド０．１モル％及び２－クロロ－６－ニトロベンジルアルコール９８モル％を示した。
【００５０】
実施例３
２－クロロ－６－ニトロベンジルアルコールの酸化
実施例２からの有機相を１４０℃に加熱し、そして４時間にわたり６５重量％濃度の硝酸２２０モル％（使用した２－クロロ－６－ニトロトルエンを基準として）を加え、そして混合物を２時間後撹拌した。この操作の間約９重量％濃度の水性硝酸が留去されそして含窒素ガス（ｎｉｔｒｏｕｓ　ｇａｓｅｓ）が逃げた。同時に溜出した１，２－ジクロロベンゼンを浴に戻した。
【００５１】
残留硝酸／水混合物を留去しそして反応混合物を４時間にわたり０℃に冷却した。沈殿した２－クロロ－６－ニトロ安息香酸をろ過しそして少量の冷１，２－ジクロロベンゼンで洗浄した。
【００５２】
乾燥すると、純粋な２－クロロ－６－ニトロ安息香酸が６０％の収率（２－クロロ－６－ニトロトルエンを基準として）で得られた。
【００５３】
実施例４
２－クロロ－６－ニトロベンジルアルコールの逆酸化
実施例２からの有機相を１００℃に加熱しそして１，２－ジクロロベンゼンを４重量％の残留物含有率となるように１５ミーリバールで２時間にわたり留去した。
【００５４】
６５重量％濃度の硝酸４００モル％（使用した２－クロロ－６－ニトロトルエンを基準として）を最初にオートクレーブに導入しそして１４０℃に加熱した。溶媒を大部分除去されたベンジルアルコールを８．５時間にわたり均一に計量供給した。この操作の間、オートクレーブ中の圧力を１０バールで一定に保った。逃げる硝酸及び１，２－ジクロロベンゼンを補充しなかった。ベンジルアルコールの全量をポンプで送った後、混合物を１０分間、後撹拌し、１００℃に冷却しそして圧力を下げた（ｄｅｃｏｍｐｒｅｓｓｅｄ）。
【００５５】
水性硝酸を適度の真空で留去し、そして残った残留物を１，２－ジクロロベンゼン４００ｇで溶解した。
【００５６】
混合物の分析は未反応２－クロロ－６－ニトロベンジルアルコール１．４４モル％、２－クロロ－６－ニトロベンズアルデヒド０．２６モル％及び２－クロロ－６－ニトロ安息香酸９０モル％を示した。
【００５７】
混合物を４時間かけて２５℃に冷却した。沈殿した２－クロロ－６－ニトロ安息香酸をろ別しそして少量の冷１，２－ジクロロベンゼンで洗浄した。乾燥すると純粋な２－クロ

ロ－６－ニトロ安息香酸が７８％の収率（使用した２－クロロ－６－ニトロトルエンを基準として）で得られた。

本発明の好適な実施態様は次のとおりである。

１．　式（ＩＩ）

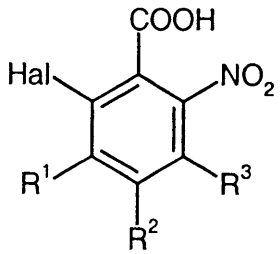
【化１】



(II)

式中、$R^1$、$R^2$及び$R^3$は互いに独立に水素、フッ素、塩素、臭素、ニトロ又はカルボキシルであり、Ｈａｌはフッ素、塩素又は臭素であり、そして
$R^4$は水素、$C_1$～$C_{10}$－アルキル、$C_1$～$C_{10}$－カルボニルアルキル又は２－ハロ－６－ニトロベンジルである、
の２－ハロ－６－ニトロベンジルアルコール、エステルもしくはエーテル又はこれらの化合物の混合物から、式（Ｉ）

【化２】



(I)

式中、$R^1$、$R^2$、$R^3$及びＨａｌは上記した意味を有する、
の２－ハロ－６－ニトロ安息香酸を製造する方法であって、式（ＩＩ）の２－ハロ－６－ニトロベンジル化合物を硝酸の存在下に５０～２００℃の温度に加熱することを特徴とする方法。

２．　$R^1$、$R^2$、$R^3$及び$R^4$が水素であり、そしてＨａｌがフッ素又は塩素であることを特徴とする上記１に記載の方法。

３．　２－クロロ－６－ニトロベンジルアルコールを使用することを特徴とする上記１～２の少なくとも１つに記載の方法。

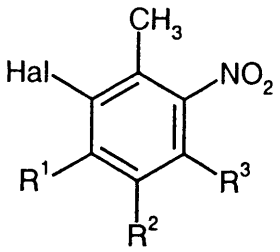
４．　出発物質１モル当たり硝酸２～８モルを使用することを特徴とする上記１～３の少なくとも１つに記載の方法。

５．　硝酸の一部又はすべてを最初に導入しそして酸化されるべき式（ＩＩ）の２－ハロ－６－ニトロベンジル化合物を計量供給することを特徴とする上記１～４の少なくとも１つに記載の方法。

６．　酸化されるべき化合物を基準として２０重量％以下の溶媒を酸化されるべき化合物と混合することを特徴とする上記５に記載の方法。

７．　式（ＩＩＩ）

【化３】




(III)

式中、$R^1$、$R^2$及び$R^3$は互いに独立に水素、フッ素、塩素、臭素、ニトロ又はカルボキシルであり、そしてＨａｌはフッ素、塩素又は臭素である、
の２－ハロ－６－ニトロトルエンから出発して式（Ｉ）の２－ハロ－６－ニトロ安息香酸を製造する方法であって、

式（ＩＩＩ）の２－ハロ－６－ニトロトルエンを対応する２－ハロ－６－ニトロベンジルブロミドに転化し、続いて該臭化物を求核置換し、そして上記１～６の少なくとも１つに記載の硝酸酸化を完了することを特徴とする方法。

８．　$R^1$、$R^2$及び$R^3$が水素であり、そしてＨａｌがフッ素又は塩素である式（ＩＩＩ）の２－ハロ－６－ニトロトルエンを使用することを特徴とする上記７に記載の方法。

９．　プロセス段階臭素化及び該臭化物の求核置換を得られる生成物の単離をしないで行うことを特徴とする上記７～８の少なくとも１つに記載の方法。

１０．　プロセス段階臭素化及び該臭化物の求核置換を溶媒の存在下に又は溶媒を変えないで行い、次いで酸化されるべき化合物を基準として２０重量％以下の溶媒が存在するように溶媒を除去し、そして最後に酸化を行うことを特徴とする上記７～９の少なくとも１つに記載の方法。

フロントページの続き

(56)参考文献 西独国特許出願公開第０３４０９２４４（ＤＥ，Ａ）
欧州特許出願公開第００５２９４２６（ＥＰ，Ａ１）
Chemische Berichte, １９３７年, Vol. 7, 1526-1538
新実験化学講座１５ 酸化と還元Ｉ－２，日本，丸善株式会社，１９７６年 9月２０日，７６２－７６６頁

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C 201/12
C07C 205/58
C07C 51/27
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)