

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3957780号
(P3957780)

(45) 発行日 平成19年8月15日(2007.8.15)

(24) 登録日 平成19年5月18日(2007.5.18)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 C 233/24 (2006.01) C O 7 C 233/24
C O 7 C 231/02 (2006.01) C O 7 C 231/02

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平7-352943	(73) 特許権者	591063187
(22) 出願日	平成7年12月29日(1995.12.29)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開平8-231484		Bayer Aktiengesellschaft
(43) 公開日	平成8年9月10日(1996.9.10)		ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン(
審査請求日	平成14年9月12日(2002.9.12)		番地なし)
審査番号	不服2006-22075(P2006-22075/J1)		D-51368 Leverkusen,
審査請求日	平成18年10月2日(2006.10.2)		Germany
(31) 優先権主張番号	19500119.2	(74) 代理人	100060782
(32) 優先日	平成7年1月4日(1995.1.4)		弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(72) 発明者	ラインハルト・ランチュ
			ドイツ42115ブツベルタル・アムブ
			ツシユホイスヘン51

最終頁に続く

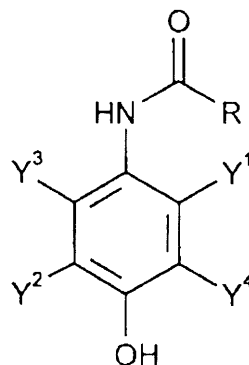
(54) 【発明の名称】 アルキルカルボン酸4-ヒドロキシアニリドの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



式中、

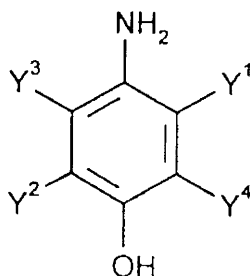
Rは随時ハロゲンによって、同一か異なる方式でモノ-ないしポリ-置換されていて良いアルキルを表すか、随時アルキル、ハロゲノアルキル、またはハロゲンによって同一かまたは異なる方式でモノ-ないしポリ置換されていて良いシクロアルキルを表し、そして

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 は同一か異なり、水素、ハロゲン、シアノ、そしてそれぞれの場合、随時ハロゲン置換されていて良いアルキル、アルコキシ、またはアルキルチオである

の化合物の製造法において、

一般式(II)

【化2】



10

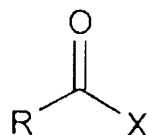
式中、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 は上述した意味を有する、

のアミノフェノールを有機溶媒中に溶解もしくは懸濁させ、得られた混合物を

一般式(III)

【化3】



20

式中、

Rは上述した意味を有し、

Xはハロゲンを表す、

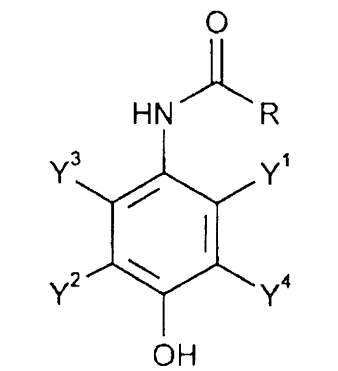
のカルボン酸誘導体と、塩基の不存在下、および水の不存在下、50～180の温度で反応させ、遊離したハロゲン化水素は気体状で反応系から出ていくことを特徴とする製造法。

30

【請求項2】

一般式(I)

【化4】



40

式中、

Rが、随時同一かまたは異なる方式でハロゲンによってモノ-ないしテトラ-置換されていて良い炭素数が1ないし8個の直鎖状または分枝鎖状アルキルを表すか、それぞれの場合、随時同一かまたは異なる方式でハロゲン、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルキルまたはハロゲノアルキルによって置換されていて良

50

いシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはシクロヘブチルを表し、

Y¹が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルキル、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルコキシ、またはアルキルチオを表すか、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有し、そして1ないし5個の同一かまたは異なるハロゲン原子を有する、直鎖状または分枝鎖状ハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、またはハロゲノアルキルチオを表し、

Y²が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルキル、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルコキシ、またはアルキルチオを表すか、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有し、そして1ないし5個の同一かまたは異なるハロゲン原子を有する、直鎖状または分枝鎖状ハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、またはハロゲノアルキルチオを表し、

Y³が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルキル、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルコキシ、またはアルキルチオを表すか、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有し、そして1ないし5個の同一かまたは異なるハロゲン原子を有する、直鎖状または分枝鎖状ハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、またはハロゲノアルキルチオを表し、

Y⁴が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルキル、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルコキシ、またはアルキルチオを表すか、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有し、そして1ないし5個の同一かまたは異なるハロゲン原子を有する、直鎖状または分枝鎖状ハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、またはハロゲノアルキルチオを表す

の化合物を製造することを特徴とする請求項1記載の製造法。

【請求項3】

同方法を60ないし180の反応温度で実施することを特徴とする請求項1記載の製造法。

【請求項4】

一般式(II)のアミノフェノール1モル当たり、式(III)のシクロアルカンカルボン酸誘導体を1ないし1.3モル使用することを特徴とする請求項1記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、公知のアルキルカルボン酸4-ヒドロキシアニリドの新規な製造法に関する。

【0002】

アルキルカルボン酸4-ヒドロキシアニリドを4-ヒドロキシアニリンとアルキルカルボン酸ハライドとの反応によって得ることができることは公知である[ヨーロッパ特許(EP-A)第339418号]。この製造は、数種の副生物が形成されるので、単純ではない。カルボン酸クロリドが最初にアミノフェノールのヒドロキシル基と反応すると、所望のカルボン酸アニリドの代わりに、カルボン酸フェニルエステルが得られる。更にアミノフェノールのアミノ基がカルボン酸クロリドと2回反応する可能性がある。あるいはアミノフェノールのヒドロキシル基とアミノ基とが同じような割合でカルボン酸クロリドと反応してO,N-ビスアシル化合物あるいはO,N,N-トリスアシル化合物を形成する可能性がある。

【0003】

ヨーロッパ特許第339418号の好ましい製造法ではそれ故、補助塩基として第3級アミンを使用し、そして反応を0ないし20で実施している。更に、水混和性溶媒が好ましい。この製造法は下記のような多くの困難を伴う。すなわち - 母液中に塩酸塩として存

10

20

30

40

50

在する第3級アミンは、工業的には数工程段階をかけて回収せねばならず、高価につく。

【0004】

- 反応温度が低いと反応時間が非常に長くなり、カルボン酸塩化物をかなり過剰に使用しなければならず、かなりの量のジ-またはトリアシル化物が生成する。

【0005】

- 溶媒を水性母液から回収するには蒸留費が増加する。

【0006】

- 水性母液は量および負荷の点から見てかなりの排水問題となる。

【0007】

- 生成物の純度を十分に上げるには再結晶以外では困難である。

10

【0008】

ヨーロッパ特許(EP-A)第569792号には改良法が記載されており、同法は水と有機溶剤との2相系で実施され、水性塩基、例えば20%濃度の水酸化ナトリウム水溶液が塩基として好ましく使用される。

【0009】

同法では、出発物質も生成物もそのような2相系に溶解せず、攪拌が難しいという欠点がある。更に塩素化合物を含む大量の排水が生じ、生分解的に問題がある。

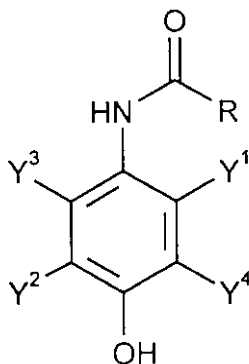
【0010】

今、一般式(1)

【0011】

20

【化4】



30

【0012】

式中、

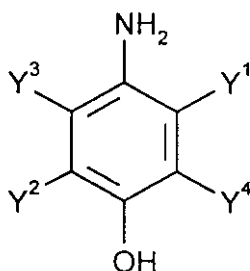
Rは随時ハロゲンによって、同一か異なる方式でモノ-ないしポリ-置換されていて良いアルキルを表すか、随時アルキル、ハロゲノアルキル、またはハロゲンによって同一かまたは異なる方式でモノ-ないしポリ置換されていて良いシクロアルキルを表し、そしてY¹、Y²、Y³、Y⁴は同一か異なり、水素、ハロゲン、シアノ、そしてそれぞれの場合、随時ハロゲン置換されていて良いアルキル、アルコキシ、またはアルキルチオであるの化合物が、

一般式(11)

40

【0013】

【化5】



50

【 0 0 1 4 】

式中、

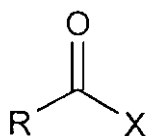
Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 は上述した意味を有する、

のアミノフェノールを、

一般式(III)

【 0 0 1 5 】

【化6】



10

【 0 0 1 6 】

式中、

Rは上述した意味を有し、

Xはハロゲン好ましくは塩素を表す、

のカルボン酸誘導体と、塩基を添加せず、有機溶媒中、水の不存在下に50ないし180の温度で反応させて高収率、高純度で得られることが発見された。

【 0 0 1 7 】

定義において、炭化水素鎖は、例えばアルキル、ヘテロ原子が結合した、例えばアルコキシあるいはアルキルチオを含み、それぞれ直鎖状のものおよび分枝鎖状のものがある。

20

【 0 0 1 8 】

ハロゲンは一般に、フッ素、塩素、臭素あるいはヨウ素を表し、好ましくはフッ素、塩素、または臭素、特にフッ素または塩素である。

【 0 0 1 9 】

本発明による製造法は数多くの利点、長所を有する。一般式(1)のアシル化アミノフェノールが高収率で形成され、廃水は形成されず、遊離したハロゲン化水素、好ましくは塩化水素は気体状で反応系から出て行くので容易に再使用できる。製品純度は95%以上である。

【 0 0 2 0 】

本発明の製造法によってこのような高収率が達成されることは、このような反応条件では、アニリンまたはアニリン塩酸塩の双方が酸クロリドと反応する(Houben-Weyl、E 5巻、972頁参照)が、フェノール類が非常に温和な条件の下でも、酸捕捉剤無しで反応し、エステルを与える(Houben-Weyl、E 5巻、543頁参照)ので実に驚くべきことと言わねばならない。

30

【 0 0 2 1 】

それ故、一般式(1)の化合物が本方法によって高収率で、しかも十分な純度で製造できることは、当技術分野の熟達者にはとうてい考えられないことであった。

【 0 0 2 2 】

本発明の方法によって製造される一般式(1)の化合物は好ましくは、

40

式中、

Rが、随時同一かまたは異なる方式でハロゲンによってモノ-ないしテトラ-置換されていて良い炭素数が1ないし8個の直鎖状または分枝鎖状アルキルを表すか、それぞれの場合、随時同一かまたは異なる方式でハロゲン、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルキルまたはハロゲノアルキルによって置換されていて良いシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはシクロヘプチルを表し、

Y^1 が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルキル、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルコキシ、またはアルキルチオを表すか、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有し、そして1ないし5個の同一かまたは異なるハロゲン原子を有する、直鎖状ま

50

たは分枝鎖状ハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、またはハロゲノアルキルチオを表し、

Y^2 が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルキル、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルコキシ、またはアルキルチオを表すか、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有し、そして1ないし5個の同一かまたは異なるハロゲン原子を有する、直鎖状または分枝鎖状ハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、またはハロゲノアルキルチオを表し、

Y^3 が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルキル、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルコキシ、またはアルキルチオを表すか、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有し、そして1ないし5個の同一かまたは異なるハロゲン原子を有する、直鎖状または分枝鎖状ハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、またはハロゲノアルキルチオを表し、

Y^4 が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルキル、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状アルコキシ、またはアルキルチオを表すか、それぞれの場合、1ないし4個の炭素原子を有し、そして1ないし5個の同一かまたは異なるハロゲン原子を有する、直鎖状または分枝鎖状ハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、またはハロゲノアルキルチオを表す、

化合物である。

【0023】

本発明の方法によつて製造される一般式(1)の化合物は特定的には、式中、

Rがそれぞれの場合随時同一かまたは異なる方式でフッ素、塩素または臭素によってモノ-、ジ-またはトリ-置換されていて良いメチル、エチル、n-またはi-プロピル、n-、i-、sec-ブチル、1-、2-、3-、tert-またはneo-ペンチル、2-メチル-1-ブチル、3-メチル-1-ブチルまたは3-メチル-2-ブチルを表すか、それぞれの場合、随時同一かまたは異なる方式でフッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、クロロメチル、クロロエチル、またはトリフルオロメチルによってモノ-またはジ-置換されていて良いシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはシクロヘプチルを表し、

Y^1 が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、メチル、またはトリフルオロメチルを表し、

Y^2 が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、メチル、またはトリフルオロメチルを表し、

Y^3 が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、メチル、またはトリフルオロメチルを表し、

Y^4 が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、メチル、またはトリフルオロメチルを表す、

化合物である。

【0024】

本発明の方法によつて製造される一般式(1)の化合物は特に好ましくは、式中、

Rがそれぞれの場合、随時同一かまたは異なる方式でフッ素、塩素または臭素によってモノ-、ジ-またはトリ-置換されていて良いメチル、エチル、n-またはi-プロピル、n-、i-、sec-ブチル、1-、2-、3-、tert-またはneo-ペンチル、2-メチル-1-ブチル、3-メチル-1-ブチルまたは3-メチル-2-ブチルを表すか、それぞれの場合、随時同一かまたは異なる方式により、1の位置で、メチル、エチル、塩素、臭素またはトリフルオロメチルによって置換されていて良い、それぞれの場合、随時更に1個、2個または3個の炭素原子を有するアルキル基によって置換されていて良いシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはシクロヘプチルを表し、

Y^1 が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、メチル、またはトリフルオロメチルを表し、

Y^2 が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、メチル、またはトリフルオロメチルを表し、

10

20

30

40

50

Y^3 が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、メチル、またはトリフルオロメチルを表し、 Y^4 が水素、フッ素、塩素、臭素、シアノ、メチル、またはトリフルオロメチルを表す、化合物である。

【0025】

式(II)は、本発明による方法を実施するために出発物質として必要なアミノフェノールの一般定義を与えるものである。この一般式(II)において、基 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 および Y^4 は好ましくは、または特には、一般式(I)の化合物を記載する際に、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 および Y^4 に対して好ましいとして、あるいは特に好ましいとして既に上述した意味を有する。一般式(II)の出発物質は公知であり、そして/またはそれ自体公知の方法で製造することができる [Cesare Ferri 著、"Reaktionen in der organischen Synthese" (有機合成における反応) 1978年、81、89、91、97、118、120、122、124、126、128頁、ヨーロッパ特許 (EP-A) 第 339418 号参照]。

10

【0026】

式(III)は、本発明による方法を実施するために出発物質として更に必要な、アルキルカルボン酸誘導体の一般定義を与えるものである。この式(III)において、基Rは好ましくは、または特には、一般式(I)の化合物を記載する際に、Rに対して好ましいとして、あるいは特に好ましいとして既に与えられた意味を有する。Xはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、好ましくは塩素を表す。一般式(III)の出発物質は公知であり、そして/またはそれ自体公知の方法で製造することができる [Diversi et. al., Synthesis 1971 258; 米国特許(US-A) 第 3674831 号; Cesare Ferri 著、"Reaktionen in der organischen Synthese" (有機合成における反応) 1978年、460-461, Georg Thieme社、Stuttgart参照]。

20

【0027】

本発明の方法を実施するために使用可能な希釈剤は、すべての不活性有機溶媒である。それらの中で好ましいものとして、脂肪族、脂環族および芳香族炭化水素、例えば石油エーテル、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンまたはデカリン、好ましくはトルエンまたはキシレン; ハロゲン化炭化水素、例えばクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタンまたはトリクロロエタン、好ましくはクロロベンゼン、またはジクロロベンゼン; エーテル類、例えばジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル t-ブチルエーテル、メチル t-アミルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、またはアニソール、好ましくは1,2-ジメトキシエタン、メチル t-ブチルエーテル、またはメチル t-アミルエーテル; およびニトリル類、例えばアセトニトリル、プロピオニトリル、n-または iso-ブチロニトリル、またはベンゾニトリル、好ましくはアセトニトリル、並びに n-または iso-ブチロニトリルが挙げられる。

30

【0028】

本発明の方法を実施する際、その反応温度は、かなりの範囲で変えることができる。同反応は一般に60 ないし180 の温度で、好ましくは70 ないし150 の温度で実施される。

40

【0029】

本発明の方法は一般に常圧、または減圧下に実施される。しかし、加圧下に実施することも可能である。しかし生成するハロゲン化水素は時々装置の外に出してやり除去しなければならない。本方法は好ましくは常圧下に実施され、もし適当ならば不活性気体、例えば窒素を反応溶液中を通過させ、生成したハロゲン化水素を完全に除去する。

【0030】

本発明の方法を実施して式(I)の化合物を製造するには、一般に一般式(II)のアミノフェノール1モル当たり、一般式(III)のシクロアルカンカルボン酸誘導体を1ないし1.3モル、好ましくは1ないし1.2モル使用する。

【0031】

50

一つの可能な実施態様において、一般式(III)のシクロアルカンカルボン酸誘導体を最初に有機溶媒中に導入し、得られた混合物を加熱する。それから一般式(II)のアミノフェノールを80ないし120の温度で秤量導入する。もし適当ならば、得られた混合物も反応を完結させるために更に高温に加熱することもできる。

【0032】

好ましい実施態様では、一般式(II)のアミノフェノールを最初に有機溶媒中に導入し、そして得られた混合物を加熱する。次いで一般式(III)のシクロアルカンカルボン酸誘導体を80ないし120の温度範囲で秤量導入する。もし適当ならば、反応を完結させるために、得られた混合物を更に高温に加熱することも可能である。

【0033】

本発明の方法によって製造される物質は、植物有害生物、特に植物病原菌の防除に使用することができる。

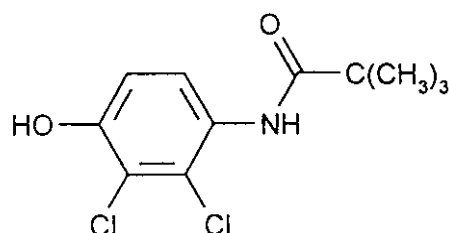
【0034】

製造実施例

実施例1

【0035】

【化7】



【0036】

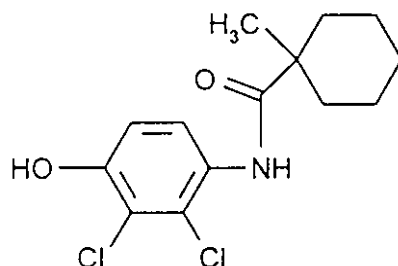
9.3 g (0.05 mol) の4-アミノ-2,3-ジクロロフェノール(純度: 96%)を175 ml のトルエンに懸濁し、得られた懸濁物を攪拌しながら100に加熱した。6.3 g (0.0525 mol) のピバール酸クロリドを100ないし105で滴下して添加し、添加が終わった時点で、得られた混合物は還流下に更に4時間攪拌した。反応混合物を冷却してから、生成した沈殿を0ないし10で濾別し、少量のトルエンで洗浄した。12.5 g (理論収量の95.4%)のピバール酸(2,3-ジクロロ-4-ヒドロキシ)-アニリド(融点: 62)が得られた。

【0037】

実施例2

【0038】

【化8】



【0039】

9.3 g (0.05 mol) の4-アミノ-2,3-ジクロロフェノール(純度: 96%)を175 ml のトルエンに懸濁し、得られた懸濁物を攪拌しながら100に加熱した。8.8 g (0.0525 mol) の1-メチルシクロヘキサン-1-カルボン酸クロリド(純度: 96%)を100ないし105で滴下して添加し、添加が終わった時点で、得られた混合物は還流下に更に4時間攪拌した。反応混合物を冷却してから、生成した沈殿を0ないし1

10

20

30

40

50

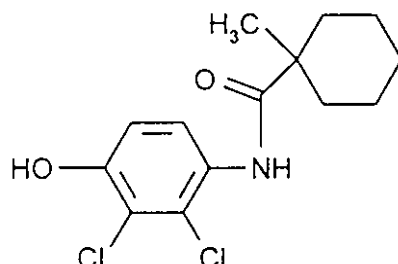
0 で濾別し、少量のトルエンで洗浄した。13.95 g (理論収量の92.3%)の1-メチルシクロヘキサン-1-カルボン酸(2,3-ジクロロ-4-ヒドロキシ)-アニリド(融点:154)が得られた。

【0040】

実施例3

【0041】

【化9】



10

【0042】

9.3 g (0.05 mol)の4-アミノ-2,3-ジクロロフェノール(含量:96%)を50 mlの1,2-ジメトキシエタンに溶解し、得られた溶液を攪拌しながら88 に加熱した。8.8 g (0.0525 mol)の1-メチルシクロヘキサン-1-カルボン酸クロリド(純度:96%)を100ないし105 で20分に亘って滴下して添加し、添加が終わった時点で、得られた混合物は還流下に更に6時間攪拌した。反応混合物を冷却してから、1.5 gの4-アミノ-2,3-ジクロロフェノール塩酸塩を濾別した。濾液を濃縮し、残渣を少量のトルエンと攪拌して抽出し、そして濾別した。13.95 gの1-メチルシクロヘキサン-1-カルボン酸(2,3-ジクロロ-4-ヒドロキシ)-アニリド(融点:154)が得られた。これは反応した4-アミノ-2,3-ジクロロフェノールを基準にして、理論量の90.8%に相当する。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 エリック・リフアデナイラ
ドイツ51381レーフェルクーゼン・ブランケンブルク28
- (72)発明者 ベルナー・リンドナー
ドイツ51067ケルン・メルヘンシュトラッセ39

合議体

審判長 原 健司
審判官 鈴木 紀子
審判官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特開平2-11551(JP,A)
特開平7-316117(JP,A)
特開平6-65172(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C233/24-233/25, C07C233/60, 231/02