(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3811507号
(P3811507)
(45)発行日　平成18年8月23日(2006.8.23)　(24)登録日　平成18年6月2日(2006.6.2)

(51)Int.Cl.　F I
C07C 255/40 (2006.01)　C07C 255/40
C07C 253/14 (2006.01)　C07C 253/14

請求項の数 4　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平6-70498
(22)出願日　平成6年4月8日(1994.4.8)
(65)公開番号　特開平6-321886
(43)公開日　平成6年11月22日(1994.11.22)
審査請求日　平成13年2月15日(2001.2.15)
(31)優先権主張番号　P4311722.8
(32)優先日　平成5年4月8日(1993.4.8)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

前置審査

(73)特許権者　595123069
ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト
ＢＡＳＦ　Ａｋｔｉｅｎｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ
ドイツ連邦共和国　デー－６７０５６　ルートビヒシャフェン（番地なし）
Ｄ－６７０５６　Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100100354
弁理士　江藤　聡明
(72)発明者　ハインツ、イザック
ドイツ、６７４５９、ベール－イゲルハイム、コルンブルーメンシュトラーセ、２９

最終頁に続く

(54)【発明の名称】新規のシアン化ハロメチルベンゾイルおよびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

一般式Ｉ

Ｐｈ－ＣＯ－ＣＮ　　　　Ｉ

（式中、Ｐｈは、クロロメチルまたはブロモメチルによって置換され、更に必要に応じて反応に不活性な１乃至４個の置換基を付加的に有することができるフェニル基を意味する。）で表されるシアン化ハロメチルベンゾイルの製造方法であって、

一般式ＩＩ

Ｐｈ－ＣＯ－Ｃｌ　　　　ＩＩ

で表されるハロメチルベンゾイルクロライドと、シアン化アルカリ金属またはシアン化遷移金属と、を反応させることを含むシアン化ハロメチルベンゾイルの製造方法。

【請求項２】

反応を有機希釈剤中で実施することを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項３】

反応を触媒の存在下、有機希釈剤中で実施することを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項４】

化合物ＩＩを相転移触媒の存在下、有機希釈剤中でシアン化ナトリウムまたはシアン化カリウム水溶液と反応させることを特徴とする請求項１に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【技術分野】
本願発明は、一般式Ｉ

Ｐｈ－ＣＯ－ＣＮ　　　　　Ｉ

（式中、Ｐｈは、クロロメチルまたはブロモメチルによって置換され、更に必要に応じて反応に不活性な１乃至４個の置換基を付加的に有することができるフェニル基を意味する。）で表されるシアン化ハロメチルベンゾイルの製造方法に関する。

【０００２】
シアン化ベンゾイルは、就中、ベンゾイルクロライドを
－シアン化水銀（F.Woehler および J.Liebig, Annalen der Chemie 3,(1832)249,267),
－シアン化銀（ Liebigs',Annalen der Chemie 287,(1895)307),
－乾燥シアン化銅（Ｉ）(Org.Synthesis 24,(1944)14) または、
－ピリジンの存在下乾燥シアン化水素(Chem.Ber. 31,(1898)1023) と反応させることにより製造することができることは公知である。

【０００３】
【従来技術】
欧州特許出願公開第３５２５４３号公報で、置換シアン化ベンゾイル（明細書第４頁の式ＩＩおよび請求項５参照）が、就中、除草剤４－フェニルピラゾールの可能な出発材料として言及されている（明細書第１０頁の反応系(4) 参照）。

【０００４】
しかしながら、これらのシアン化ベンゾイルの製造方法は与えられていない。シアン化ベンゾイルの一般式とは別の一つの個々の化合物が開示されているに過ぎない。

【０００５】
ドイツ特許出願公開第４０４２２８２号公報に２－フェノキシメチルベンゾイルクロライドとシアン化アルカリ金属またはシアン化アルカリ土類金属と、必要に応じて青酸の存在下で反応させることによる２－フェノキシメチルベンゾイルシアナイドの製造方法が開示されている。しかしながらこの方法は Houben-Weyl,Methoden der Organischen Chemie(Methods of Organic Chemistry),VIII 巻, 第４版、Georg Thieme出版、シュツッツガルト 1952, 294頁による芳香族化合物のα－ハロアルキル側鎖が非常に容易にシアン化アルカリ金属と反応するので、シアン化ハロメチルベゾイルの製造には適していないように思われる。ベンジルクロライドとシアン化ナトリウムとの反応はこの点に関しての一例として挙げられる。また水を除外して１５０℃において行われるベンジルクロライドと、シアン化銅（Ｉ）との反応（J.Am.Chem.Soc.68,(1946) 2741から公知である）が付加的に引用される。

【０００６】
Houben-Weylで公知の方法と同様の方法で、ハロメチルベンゾイルクロライドＩＩとシアン化アルカリ金属またはシアン化遷移金属の反応において、シアノメチルベンゾイルクロライドとハロメチルベンゾイルシアナイドとの混合生成物が期待される。

【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
本願発明の課題は、工業的に有用な化合物Ｉの製造方法を利用できるようにすることである。

【０００８】
【課題を解決するための手段】
本願発明の目的は、式ＩＩに示すハロメチルベンゾイルクロライドと、

Ｐｈ－ＣＯ－Ｃｌ　　　　　ＩＩ

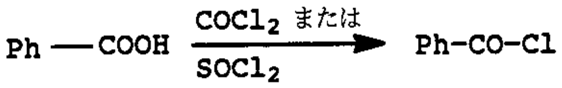
シアン化アルカリ金属またはシアン化遷移金属と反応させることを含むシアン化ハロメチルベンゾイルを製造するための本法によって達成することが見出された。

【０００９】
ハロメチルベンゾイルクロライドＩＩは対応するメチル置換ベンゼン誘導体（例えばドイツ特許出願公開第２８３５４４０号公報参照）または対応する安息香酸（例えばドイツ特

許出願公開第４０４２２８２号公報参照）から公知のハロゲン化法によって製造することができる：

【００１０】

【化２】



本願発明による方法は正規には大気圧またはやや減圧下で行われ、（－２０）から１００℃、望ましくは0から８０℃、特に２０から８０℃の反応温度が推奨される。

【００１１】

シアン化アルカリ金属のうち、シアン化ナトリウムおよびシアン化カリウムが望ましい。シアン化遷移金属では、例えばシアン化水銀（Ｉ）、シアン化銀および望ましくはシアン化銅（Ｉ）が適当である。

【００１２】

一般にハロメチルベンゾイルクロライドＩＩおよびシアン化アルカリ金属またはシアン化遷移金属はほぼ化学量論的量で用いられる。しかしながら、ＩＩの量に対して２倍まで、特に１．０５から１．５倍の過剰のシアン化物が望ましい。

【００１３】

もし用いられるハロメチルベンゾイルクロライドＩＩが液状で存在しないなら、不活性有機溶媒または希釈剤の添加が推奨され、中性の双極性および非極性溶媒が特に適している。

【００１４】

中性の双極性溶媒は溶媒分子が顕著な双極子能率を有する溶媒を意味すると理解されているが、水素結合を形成することができる水素原子を有していない。このような溶媒の誘電率は１５より大きい。 A.J.Parker, Chem.Rev.69(1969),1-32 頁、特に２頁に中性の双極性溶媒の定義に関する文献がある。

【００１５】

適当な中性の双極性溶媒には、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、メチルエチルスルホンおよびテトラメチレンスルホンのようなスルホキシド；アセトニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリルおよびｍ－クロロベンゾニトリルのようなニトリル；Ｎ，Ｎ－ジアルキル－置換カルボキシアミド、例えばジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンツアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルフェニルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルシクロヘキサンカルボキシアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミドおよびカルボン酸ピペリダイド同族体、カルボン酸モルホライドおよびカルボン酸ピロリダイド、上記Ｎ，Ｎ－ジメチル化合物の対応するＮ，Ｎ－ジエチル－、Ｎ，Ｎ－ジプロピル－、Ｎ，Ｎ－ジイソプロピル－、Ｎ，Ｎ－ジイソブチル－、Ｎ，Ｎ－ジベンジル－、Ｎ，Ｎ－ジフェニル－、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニル－、Ｎ－シクロヘキシル－Ｎ－メチルおよびＮ－エチル－Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチル化合物、更に加えてＮ－メチルホルムアニリド、Ｎ－エチルピロリドン、Ｎ－ブチルピロリドン、Ｎ－エチル－４－ピペリドン、Ｎ－メチルピロリドンおよびヘキサメチルホスホルアミドがある。上記溶媒の混合物もまた適当である。

【００１６】

ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、アセトンおよびアセトニトリルが望ましい。

【００１７】

適当な非極性溶媒はベンセン、トルエンおよびｏ－、ｍ－またはｐ－キシレンのような芳香族炭化水素；ジクロロメタンのような塩素化炭化水素および、メタノールおよびエタノ

ールのようなアルコールが望ましい。トルエンは特に好ましい。

【００１８】

反応過程は触媒の添加が好ましい。通常ＩＩの量に対して０．００５から２倍の量、特に０．０１から０．５倍の量の触媒が適当である。

【００１９】

この目的に適した触媒は一般に第４窒素化合物のハロゲン化物、シアン化物、水酸化物、硫酸、C_1－C_4－アルキルサルフェート、テトラフルオロボレート、およびアリールーおよびアルキルホスホニウムハライド、例えば

－テトラー（C_1－C_4－アルキル）アンモニウムハライド、例えばテトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラプロピルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、テトラオクチルアンモニウムブロマイド、トリブチルメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド溶液、エチルヘキサデシルジメチルアンモニウムブロマイド、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド、

－次のアンモニウム、ピペリジニウムおよびモルホリニウムイオンと反対に帯電したエチルサルフェートまたはブロマイドとの塩：

シクロヘキシルジエチルーｎーブチルアンモニウム、

C_1－C_6－アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、

ベンジルトリブチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、

ベンジルシクロヘキシルジエチルアンモニウム、

ベンジルージーｎープロピルエチルアンモニウム、

ベンジルージーｎーブチルエチルアンモニウム、

ベンジルブチルシクロヘキシルエチルアンモニウム、

ブチルージ（メトキシエチル）エチルアンモニウム、

ベンジルジメトキシエチルエチルアンモニウム、

ジベンジルージーｎープロピルアンモニウム、ジベンジルージーｎーブチルアンモニウム、

ジーｎーブチルージ（メトキシエチル）アンモニウム、

ベンジルーｎーブチルジ（メトキシエチル）アンモニウム、

ジベンジルージ（メトキシエチル）アンモニウム、

Ｎ－（ｎーブチル）－Ｎ－エチルピペリジニウム、Ｎ－ベンジル－Ｎ－エチルピペリジニウム、４－（ｎーブチル）－４－エチルモルホリニウム、４－ベンジル－４－エチルモルホリニウム、Ｎ－ジ（ｎーブチル）ピペリジニウム、

Ｎ－ベンジル－Ｎ－（ｎーブチル）ピペリジニウム、４－ジ（ｎーブチル）－モルホリニウム、４－ベンジル－４－（ｎーブチル）－モルホリニウム、

シクロヘキシルジベンジルエチルアンモニウム、

Ｎ，Ｎ－ジ（ｎーブチル）ヘキサメチレンイミニウム、

Ｎ－ベンジル－Ｎ－（ｎーブチル）ヘキサメチレンイミニウム、

Ｎ，Ｎ－ジベンジルヘキサメチレンイミニウム、Ｎ，Ｎ－ジベンジルピペリジニウム、４，４－ジメチルモルホリニウム、Ｎ，Ｎ－ジ（ｎーブチル）ピロリジニウム、Ｎ－ベンジル－Ｎ－（ｎーブチル）ピロリジニウム、Ｎ，Ｎ－ジベンジルピロリジニウム、

Ｎ－ベンジル－Ｎ－ヘキシルピペリジニウム、

Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２－メチルペンチル）ピペリジニウム、

Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２－エチルヘキシル）ピペリジニウム、

１，１－ジ（ｎーブチル）－２－エチルピペリジン、

１－ベンジル－１－（ｎーブチル）－２－エチルピペリジン、

４－ベンジル－４－ヘキシルモルホリニウム、

４－（ｎ－ブチル）－４－ヘキシルモルホリニウム、
４－ベンジル－４－（２－エチルヘキシル）モルホリニウム、
Ｎ－（ｎ－ブチル）－Ｎ－イソブチルヘキサメチレンイミン、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－イソブチルヘキサメチレンイミン、
Ｎ－イソアミル－Ｎ－ベンジルヘキサメチレンイミン、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（ｎ－ブチル）－３，３，５－トリメチルヘキサメチレンイミン、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２－メチルブチル）ピペリジニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（３－メチルブチル）ピペリジニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２－メチル－３－メチルブチル）ピペリジニウム、
Ｎ－シクロペンチルピペリジニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２－メチル－３－エトキシプロピル）ピペリジニウム、
シクロヘキシルジエチル－（ｎ－ブチル）アンモニウム、
４－ベンジル－４－（２－メチルアミル）モルホリニル、
１－ベンジル－１－（ｎ－ブチル）－２－（ｎ－ブチル）－２－エチルピペリジニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－エチルヘキサメチレンイミニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２－メチルアミル）ヘキサメチレンイミニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（３，５－ジメチル－５－メチルヘキシル）ヘキサメチレンイミニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２－メチルアミル）－３，３，５－トリメチルヘキサメチレンイミニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２－エチルヘキシル）－３，３，５－トリメチルヘキサメチレンイミニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－シクロヘキシルヘキサメチレンイミニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２－メチル－２－メトキシエチル）ヘキサメチレンイミニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２－メチル－２－ｎ－ブトキシエチル）ヘキサメチレンイミニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－［２－メチル－２－（２－メトキシエトキシ）エチル］ヘキサメチレンイミニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２，５－ジメチル－２－プロポキシエチル）ヘキサメチレンイミニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２－メチル－３－メチルブチル）－３，３，５－トリメチルヘキサメチレンイミニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（テトラヒドロピラニル－２－メチル）ピペリジニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２－メチル－２－メトキシエチル）ピペリジニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２－メチル－２－ｎ－ブトキシエチル）ピペリジニウム
Ｎ－ベンジル－Ｎ－［２－メチル－２－（２－メトキシエトキシ）エチル］ピペリジニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（４，４－ジメチルアミル）ピペリジニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（テトラヒドロピラニル－２－メチル）ヘキサメチレンイミニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２－メチル－３－メチルブチル）ヘキサメチレンイミニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（２－メチル－３－メチルブチル）ピロリジニウム、
４－ベンジル－４－（２－メチル－３－メチルブチル）モルホリニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（ｎ－プロピル）ヘキサメチレンイミニウム、
Ｎ－ベンジル－Ｎ－（ｎ－イソプロピル）ヘキサメチレンイミニウム、
ｎ－ブチル－（２－メチルブチル）－ジ（２－メトキシエチル）アンモニウムベンジル－（２－メチルブチル）－ジ（２－メトキシエチル）アンモニウム、
（ビス－エチルブチルベンジルアンモニウム）ヘキサン、
ｎ－ブチル－（３－メチルブチル）－ジ（２－メトキシエチル）アンモニウムＮ－ベンジル－（３－メチルブチル）－ジ（２－メトキシエチル）アンモニウム、
１，ω－ジ－（Ｎ－エチル－ヘキサメチレンイミニウム）ヘキシル、１，ω－ジ－（Ｎ－

ベンジル－ヘキサメチレンイミニウム）ヘキシル、１，ω－ジ－（Ｎ－ｎ－ブチルヘキサメチレンイミニウム）ヘキシル、１，ω－ジ－（Ｎ－エチルヘキサメチレンイミニウム）オクチル、１，ω－ジ－（Ｎ－ベンジルヘキサメチレンイミニウム）オクチル、１，ω－ジ－（Ｎ－ｎ－ブチルヘキサメチレンイミニウム）オクチル、１，ω－ジ－（Ｎ－エチルピペリジニウム）ヘキシル、１，ω－ジ－（Ｎ－ベンジルピペリジニウム）ヘキシル、１，ω－ジ－（Ｎ－ｎ－ブチルピペリジニウム）ヘキシル、１，ω－ジ－（Ｎ－エチルピペリジニウム）オクチル、１，ω－ジ－（Ｎ－ベンジルピペリジニウム）オクチル、１，ω－ジ－（Ｎ－ｎ－ブチルピペリジニウム）オクチル、１，ω－ジ－（Ｎ－エチルピロリジニウム）ヘキシル、１，ω－ジ－（Ｎ－ベンジルピロリジニウム）ヘキシル、１，ω－ジ－（Ｎ－ｎ－ブチルピペリジニウム）ヘキシル、１，ω－ジ－（Ｎ－エチルピロリジニウム）オクチル、１，ω－ジ－（Ｎ－ベンジルピロリジニウム）オクチル、１，ω－ジ－（Ｎ－ｎ－ブチルピロリジニウム）オクチル、ジブチルエチルフェネチルアンモニウム、ｎ－ブチル－２－メチルブチル－ジ－（２－メトキシエチル）アンモニウム、ジ－（２－メトキシエチル）－ジ－（ｎ－プロピル）アンモニウム、ジ－（２－メトキシエチル）ジアミルアンモニウム、（－）－Ｎ－ベンジルキニニウムクロライドおよび（－）－Ｎ－ドデシル－Ｎ－メチルエフェドリニウムブロマイド、
－テトラエチルアンモニウムシアナイドおよびテトラブチルアンモニウムシアナイド、およびまた水酸化テトラエチルアンモニウム溶液、水酸化テトラブチルアンモニウム溶液、水酸化ベンジルトリエチルアンモニウム溶液、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム溶液、テトラブチルアンモニウムフルオライドトリハイドレート、テトラブチルアンモニウムハイドロジェンサルフェート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムフルオロボレート、
－アルキル－およびアリール－置換ホスホニウムハライド、例えばエチルトリオクチルホスホニウムブロマイド、トリブチルヘキサデシルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムクロライド溶液、ブチルトリフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムブロマイドおよびテトラフェニルホスホニウムクロライドがある。

【００２０】
現在までの発見によれば、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイドおよびテトラアルキルアンモニウムシアナイドが特に適している。

【００２１】
もしシアン化アルカリ金属が水溶液で、かつハロメチルベゾイルクロライドＩＩが有機相の状態であるなら、相転移触媒を添加することによって反応を促進することが推奨される。

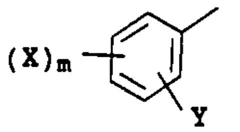
【００２２】
特にこの目的に高度に適した相転移触媒はベンゾー１５－クラウン－５、トリス［２－（２－メトキシエトキシ）エチル］アミン、ジシクロヘキシル－１８－クラウン－６および１８－クラウン－６－テトラカルボン酸のようなクラウンエーテルである。

【００２３】
相転移触媒はＩＩの量に対して、０．００１から１モル％、特に０．００１から０．０８モル％の量用いられるのが都合がよい。

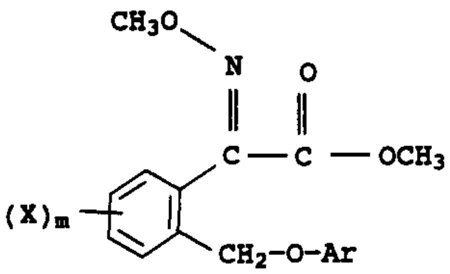
【００２４】
本願発明の方法はバッチ式および連続法の両方で実施される。連続法においては反応成分は、例えば円筒状反応器または撹拌容器カスケードを通過させる。本法の生成物Ｉは通常の方法、例えば蒸留によって精製される。

【００２５】
シアン化ハロメチルベンゾイルＩは本願発明の方法によって、技術的に簡単な方法によって非常に高純度で得られる。２－ハロメチルベンゾイルシアナイドの製造の間に副生成物として得られる２－ハロメチル安息香酸はフタライドに転換でき、ＩＩを製造するために再び使用されることができる。

【００２６】
望ましい本法による生成物Ｉの観点からＰｈは基、
【００２７】
【化３】



が望ましい。
【００２８】
本法による生成物Ｉおよび新規の式Ｉ′のシアン化ハロメチルベンゾイルにおいて、
Ｘはハロゲン原子、特に弗素または塩素、
C_1 −C_4 −アルキル、特にメチルまたはエチル、
C_1 −C_4 −アルコキシ、特にメトキシ、エトキシまたはイソプロポキシ、
C_1 −C_4 −ハロアルキル、特にトリフルオロメチル、
−Ｃ（C_1 −C_5 −アルキル）＝Ｎ−Ｏ−（C_1 −C_5 −アルキル）または
−Ｃ（C_1 −C_5 −アルキル）＝Ｎ−Ｏ−（C_2 −C_5 −アルケニル）、
特にメチルヒドロキシイミノおよび−Ｃ（CH_3 ）＝Ｎ−OCH_3 ；
ｍは０から４、望ましくは０および
Ｙはクロロメチルまたはブロモメチル、望ましくは２位のクロロメチルが特に望ましい。
【００２９】
シアン化ハロメチルベンゾイルＩおよびＩ′は各種の植物保護剤、例えば欧州特許出願公開第３５２５４３号公報に記載されている除草剤４−フェニルピラゾールの製造のための有用な中間生成物である。
【００３０】
本法による生成物ＩおよびＩ′はドイツ特許出願公開第４０４２２７１号公報に記載されているごとく、アリールグリオキシル酸の合成に付加的に使用することができる。フェニルグリオキシル酸エステルとそこに記載されたピンナー反応から得られるそれらのケタールの混合粗生成物はドイツ特許出願公開第４０４２２７２号公報に記載されているごとく、更に精製することなく式、
【００３１】
【化４】



式中Ａｒは置換または非置換のフェニルを意味するフェニルグリオキシル酸エステルのＥ−オキシムエーテルに転換することができる。式ＩＩＩの化合物は植物保護のための殺菌剤、ダニ殺虫剤または殺虫剤として用いられるのが望ましい（例えば欧州特許出願公開第２５３２１３号公報および欧州特許出願公開第２５４４２６号公報参照）。
【００３２】
【製造実施例】
実施例１：
水／トルエン中で相転移状態下における２−クロロメチルベンゾイルシアナイドの調製
１ｇ（３ミリモル）のテトラブチルアンモニウムブロマイドが４００ｇの水中の１１７．

６ｇ（２．４モル）のシアン化ナトリウム溶液に添加された。得られた混合物は約２００ｇの１重量％濃度の塩酸を用いて、１０．５のｐＨに調整され、その後１０００ｇのトルエンが添加された。１０００ｍｌのトルエン中の３７８ｇ（２．０モル）の２－クロロメチルベンゾイルクロライドが３０分間でこの２相混合物に計量添加された。
【００３３】
２５－３５℃で約２－３時間撹拌後、相が分離された。有機相は２００ｍｌの水と２００ｍｌの１重量％濃度の塩酸でそれぞれ１回洗浄され、マグネシウムサルフェートで乾燥され、濃縮された。粗生成物は分別蒸留（沸点：１００℃、０．３ｍｂａｒ）により精製された。収量：２９２．３４ｇ（８２％）
【００３４】
実施例２：
アセトニトリル／水の中での２－クロロメチルベンゾイルシアナイドの調製
１００ｍｌの湿潤アセトニトリル中の９．４５ｇ（０．０５モル）の２－クロロメチルベンゾイルクロライド溶液が４．９ｇ（０．１モル）のシアン化ナトリウムで処理され、その後反応混合物は約２５－３０℃で２４時間撹拌された。ＨＰＬＣ分析でフタライドと２－クロロメチル安息香酸の混合物１９％、７６％の２－クロロメチルベンゾイルシアナイドおよび５％のベンゾイルシアナイド２量体を示した。混合粗生成物はシリカゲル上のクロマトグラフィーまたは分別蒸留（実施例１参照）によって分離することができた。
収量：６．３ｇ（７０．５％）、沸点 $_{0.3}$＝１００℃
【００３５】
実施例３：
ＣｕＣＮを用いた２－クロロメチルベンゾイルシアナイドの調製
１００ｍｌのアセトニトリル中の９．４５ｇ（０．０５モル）の２－クロロメチルベンゾイルクロライド溶液が８．９ｇ（０．１モル）のシアン化銅（Ｉ）で処理され、その後反応混合物は約０℃で２４時間撹拌された。ＨＰＬＣ分析の結果２４％のフタライド、６２％の２－クロロメチルベンゾイルシアナイドおよび約１０％のベンゾイルシアナイド２量体が示された。
【００３６】
反応混合物はシリカゲル上のクロマトグラフィー（溶離剤：ヘキサン／トルエン＝１：１）または実施例１で述べたごとく分別蒸留によって分離することができた（沸点 $_{0.5}$＝１０６℃）。
収量：５．２７ｇ（５８％）

フロントページの続き

(72)発明者　トーマス、ヴェトリング
ドイツ、６７１１７、リムブルガーホーフ、トリフェルスリング、１１
(72)発明者　ミヒャエル、カイル
ドイツ、６７２５１、フラインスハイム、フォンターネシュトラーセ、４
(72)発明者　ベルント、ヴォルフ
ドイツ、６７１３６、フスゲンハイム、ハルベルクシュトラーセ、４
(72)発明者　ラインハルト、デツァー
ドイツ、６９４６９、ヴァインハイム、ブーヘンヴェーク、３

審査官　前田　憲彦

(56)参考文献　特開昭５７－０３１６７４（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－００５４４９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－１３０６３６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C255/00
C07C253/00
CA(STN)
REGISTRY(STN)