

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—141742

⑬Int. Cl.²
C 07 C 95/08

識別記号 ⑭日本分類
16 C 54

庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)11月5日
7248—4H

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑯P-アミノベンズアルデヒドの製法

⑰発明者 畑啓之

加古川市上荘町国包189—1

⑱特願 昭53—48170

同 金沢正

⑲出願 昭53(1978)4月22日

兵庫県印南郡志方町細工所497

⑳発明者 河村昌男

—2

明石市東朝霧丘18—10

同 網谷富治

同 西忠昭

姫路市飾磨区今在家1044

加古川市新神野8丁目11—7

⑲出願人 製鉄化学工業株式会社

同 加藤邦興

兵庫県加古郡播磨町宮西346番

明石市魚住町西岡714—1

地—1

明 細 書

1. 発明の名称 P-アミノベンズアルデヒドの製法

2. 特許請求の範囲

(1) P-ニトロトルエンをアルコール-アルカリ水溶液混合溶媒中で多硫化ナトリウムと反応させてP-アミノベンズアルデヒドを製造するに際し、アミド基を有する非プロトン系極性化合物を連続若しくは分割して逐次添加することを特徴とするP-アミノベンズアルデヒドの製法。

(2) アミド基を有する非プロトン系極性化合物をP-ニトロトルエンに対し、0.1～20重量%添加する特許請求の範囲(1)記載の製法。

(3) アミド基を有する非プロトン系極性化合物がN,N-ジメチルホルムアミドである特許請求の範囲(1)記載の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はP-アミノベンズアルデヒドの製法に関する。さらに詳しくは、P-ニトロトルエンを

アルコール-アルカリ水溶液混合溶媒中で多硫化ナトリウムと反応させてP-アミノベンズアルデヒドを製造する方法の改良に関するものである。

P-アミノベンズアルデヒドは医薬、農薬の間原料として有用な化合物である。

P-アミノベンズアルデヒドの製造法として従来公知の技術としては、例えばオルガニツクシンセシス・コレクティブポリウム第4巻第31頁に記載の硫化ナトリウムに硫黄を加え、さらに水酸化ナトリウムを加えて調製した多硫化ナトリウムをP-ニトロトルエンと反応させてP-アミノベンズアルデヒドを製造する方法が知られている。しかしながら、この方法を採用しても得られる製品の収率はせいぜい40～50%に過ぎない。

前記従来法の収率を向上させたP-アミノベンズアルデヒドの製造法として、本願と同一出願人が先に出願した特願昭52-108085号があり、この方法はP-ニトロトルエンをアルコール-アルカリ水溶液混合溶媒中で多硫化ナトリウムと反応さ

せてP-アミノベンズアルデヒドを製造するに際し、水酸化ナトリウムの水溶液に硫化水素を反応させて水酸化ナトリウムとなし、これに水酸化ナトリウムを加えて硫化ナトリウムを生成せしめ、さらに硫黄を加えて生じた多硫化ナトリウムを前記反応に使用することを特徴とするもので、これにより収率が55～60%まで上昇した。

また、従来法の収率を向上させる方法として、本出願人はP-ニトロトルエンを原料としてP-アミノベンズアルデヒドを製造するにあたり、P-ニトロトルエンをアルコール-アルカリ水溶液混合溶媒中で、非プロトン系極性化合物の存在下に多硫化ナトリウムと反応させる方法の特許出願した。(特願昭52-119355号)この方法により収率は70%程度まで上昇した。

さらに本発明者らはP-ニトロトルエンおよび多硫化ナトリウムを原料に使用してP-アミノベンズアルデヒドを製造するにあたり、より高い収率が得られる方法について鋭意検討を重ねた結果、

-フェニル-2-ピロリドン⁷⁷⁷⁷を解離しない極性化合物のうちアミド基を有するものであり、これらの中ではN,N-ジメチルホルムアミドが安価で入手できるので経済的に有利である。

これらの非プロトン系極性化合物をP-ニトロトルエンに対し、0.1～20重量%添加すると著しく収率が向上する。これ以下の添加量では収率向上の効果はみられず、これ以上添加しても効果は変わらないばかりか多過ぎると却つて副反応物が生成して収率が低下する場合がある。

添加に際してとくに重要なことは、非プロトン系極性化合物を多硫化ナトリウムのアルカリ水溶液と一緒あるいは単独でアルコール類に溶解したP-ニトロトルエン中に少量ずつ連続して添加するか、何回かに分割して添加することである。その作用機構は充分審らかではないが、同じ非プロトン系極性化合物を一括して反応系に添加する場合に比べて少なくとも10%程度収率が向上する。

P-ニトロトルエンを多硫化ナトリウムと反応させるに際し、アミド基を有する非プロトン系極性化合物を連続若しくは分割して逐次添加することにより、P-アミノベンズアルデヒドを80%以上の高収率で製造できることを知り、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は、P-ニトロトルエンをアルコール-アルカリ水溶液混合溶媒中で多硫化ナトリウムと反応させてP-アミノベンズアルデヒドを製造する際にP-ニトロトルエンに対し、0.1～20重量%のアミド基を有する非プロトン系極性化合物を、連続若しくは分割して逐次添加することを特徴とするP-アミノベンズアルデヒドの製法である。

本発明で使用するアミド基を有する非プロトン系極性化合物とはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジフェニルホルムアミド、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N

本発明で使用するアルコール類はメタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルおよびこれらの混合物であるが、これら溶媒の中でもエタノールを少なくとも80%含有するアルコールを使用した場合に好収率が得られる。

多硫化ナトリウムを調製する方法としては①硫化ナトリウム水溶液に硫黄を加える方法、②水酸化ナトリウム水溶液に硫黄を加える方法、③水酸化ナトリウム水溶液に10～60℃の温度で硫化水素を吹込んで水酸化ナトリウムとし、これに1～3モル倍の水酸化ナトリウムを加えて硫化ナトリウムを生成させ、さらに多硫化ナトリウムを式 Na_2S_x で表わして $x=2\sim5$ となる量の硫黄を添加する方法がある。中でも③の方法によつて調製した多硫化ナトリウムを使用すると最も好ましい結果が得られる。

次に本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例 1

421 g の水に水酸化ナトリウム 5 g (0.125 モル) 溶解した水溶液に硫化水素 4.1 g (0.121 モル) を吹込んだ後、水酸化ナトリウム 9.1 g (0.228 モル) および硫黄 14.5 g (0.453 グラム原子) を加え、さらに 5% 水酸化ナトリウム 52 g を添加して多硫化ナトリウムのアルカリ水溶液を調製した。

一方 P-ニトロトルエン 70 g (0.511 モル) をエタノール 233 g と N,N-ジメチルホルムアミド 1.5 g (対 P-ニトロトルエン 2.1 重量%) の混合物に溶解し、80~82℃ に昇温した後、この溶液に上記多硫化ナトリウムのアルカリ水溶液と N,N-ジメチルホルムアミド 3.0 g (対 P-ニトロトルエン 4.3 重量%) を 2 時間かけて連続して滴下した。滴下終了後さらに 2 時間還流して反応を完結させた。得られた P-アミノベンズアルデヒドは 54.4 g (0.450 モル) であり、収率は P-

のアルカリ水溶液を 2 時間にわたって滴下した。また N,N-ジメチルホルムアミド 3.0 g (4.3 重量%)、対 P-ニトロトルエンを多硫化ナトリウムのアルカリ水溶液滴下開始後 20 分毎に 0.5 g ずつ分割して添加した。

滴下終了後、さらに 2 時間還流して反応を完結させた。得られた P-アミノベンズアルデヒドは 53.0 g (0.438 モル) であり、収率は P-ニトロトルエンに対し 85.7% であつた。

比較例 1

N,N-ジメチルホルムアミドを使用しないこと以外は実施例 1 と同様にして反応を実施したところ P-アミノベンズアルデヒドは 37.1 g (0.307 モル) しか得られず、収率は P-ニトロトルエンに対し、60% と低かつた。

比較例 2

N,N-ジメチルホルムアミド 3.0 g (対 P-ニトロトルエン 4.3 重量%) を滴下せずに、一括して反応系に添加したこと以外は実施例 1 と同様に

-ニトロトルエンに対し 88.1% であつた。

実施例 2

N,N-ジメチルホルムアミドの代りに N-メチル-2-ピロリドンを使用した以外は実施例 1 と同様にして P-アミノベンズアルデヒド 50.7 g (0.419 モル) を得た。収率は P-ニトロトルエンに対し 82.0% であつた。

実施例 3

エタノールの代りにエチレングリコールモノメチルエーテルを使用した以外は実施例 1 と同様にして P-アミノベンズアルデヒド 54.0 g (0.446 モル) を得た。収率は P-ニトロトルエンに対し 87.3% であつた。

実施例 4

P-ニトロトルエン 70 g (0.511 モル) をエタノール 233 g と N,N-ジメチルホルムアミド 1.5 g (2.1 重量%)、対 P-ニトロトルエン) の混合液に溶解し、80~82℃ に昇温した後、実施例 1 と同じようにして調製した多硫化ナトリウム

反応させて P-アミノベンズアルデヒド 44.5 g (0.368 モル) を得た。収率は P-ニトロトルエンに対して 72% であつた。

出願人 製鉄化学工業株式会社

代表者 菊島知郎