

⑬日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

⑭公開特許公報(A)

昭54—141743

⑮Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 07 C 95/08

識別記号 ⑯日本分類  
16 C 54

庁内整理番号 ⑰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)

⑱P-アミノベンズアルデヒドの安定化法

⑲発明者 畑啓之

⑳特願 昭53—48171

同 加古川市上荘町国包189—1

㉑出願 昭53(1978)4月22日

同 金沢正

㉒発明者 河村昌男

同 兵庫県印南郡志方町細工所497—2

明石市東朝霧丘18—10

同 網谷富治

同 西忠昭

同 姫路市飾磨区今在家1044

加古川市新神野8丁目11—7

㉓出願人 製鉄化学工業株式会社

同 加藤邦興

同 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地—1

明石市魚住町西岡714—1

明 細 書

1. 発明の名称 P-アミノベンズアルデヒドの安定化法

2. 特許請求の範囲

(1) P-アミノベンズアルデヒドにハロゲン化ベンゼンを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安定化法。

(2) ハロゲン化ベンゼンがモノクロルベンゼンである特許請求の範囲(1)記載の方法。

(3) ハロゲン化ベンゼンがジクロルベンゼンである特許請求の範囲(1)記載の方法。

(4) P-ニトロトルエンと多硫化ナトリウムを反応させて得た反応液に抽出剤としてハロゲン化ベンゼンを用いる特許請求の範囲(2)または(3)記載の方法。

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安定化法に関する。さらに詳しくはP-アミノベンズアルデヒドが縮合によりポリマー化するのを防止す

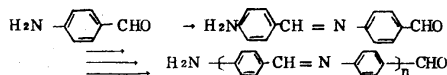
る方法に関するものである。

P-アミノベンズアルデヒドは医薬、農薬等の中間原料として知られる有用な物質である。P-アミノベンズアルデヒドの製造方法としては、従来P-ニトロトルエンをアルコール中で多硫化ナトリウムと反応せしめる方法(オルガニックスンセシス、コレクティブポリウム第4巻第31頁)が知られている。

また本出願人が前記従来法より収率を向上させる方法として、先に出願した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がある。(特願昭52-119355号)

通常、上記反応によつて得られる反応液を水蒸気蒸溜することによりP-アミノベンズアルデヒドが製品として取得される。ところが、P-アミノベンズアルデヒドは熱を加えると不安定で、次の反応式に示すごとく容易に縮合反応を起してポ

リマーとなる。



本発明者らは上記のようなポリマー化を防止してP-アミノベンズアルデヒドの安定化をはかる方法について種々検討を加えた結果、P-アミノベンズアルデヒドと共にハロゲン化ベンゼンを存在させると、P-アミノベンズアルデヒドの縮合が起らず安定であることを見出し本発明に到つた。

この知見に基づき、さらに検討を進めた結果、P-ニトロトルエンと多硫化ナトリウムを反応させてP-アミノベンズアルデヒドを製造する工程において、P-アミノベンズアルデヒドを含む反応液に抽出剤としてハロゲン化ベンゼンを加えて抽出すると、目的物が高収率かつ容易に分離でき製品として得られるP-アミノベンズアルデヒドも安定であり、工業的に有利であることを見出した。

すなわち、本発明の要旨は、P-アミノベンズ

特開昭54-141743(2)

アルデヒドにハロゲン化ベンゼンを添加すること  
を特徴とするP-アミノベンズアルデヒドの安定  
化法である。

本発明でP-アミノベンズアルデヒドに添加するハロゲン化ベンゼンとは、モノクロルベンゼン、O-ジクロルベンゼン、m-ジクロルベンゼンなどのクロル化ベンゼン、モノブromベンゼン、O-ジブromベンゼン、m-ジブromベンゼンなどのブrom化ベンゼンから選ばれた少なくとも1種であり、それらの中ではモノクロルベンゼン、O-ジクロルベンゼン、m-ジクロルベンゼンなどのクロル化ベンゼンを使用するのが好ましい。

溶媒を分離したP-アミノベンズアルデヒドにハロゲン化ベンゼンを直接加えるときはP-アミノベンズアルデヒド1重量部に対して0.5~5重量部添加すればよく、反応液に抽出剤として加えるときには通常抽出するに足る量であり、とくに制限はない。<sup>前者の場合</sup>添加量がこれ以下の場合にはP-アミノベンズアルデヒドのポリマー化を防止するこ

とができず、これ以上添加しても効果に変わりがないので適正な添加量としては0.5~5重量部である。

本発明ではハロゲン化ベンゼンを直接製品であるP-アミノベンズアルデヒドに添加しても安定化の効果はあるが、P-アミノベンズアルデヒドの製造工程において、反応生成液に抽出剤としてハロゲン化ベンゼンを添加すればP-アミノベンズアルデヒドが高い収率で抽出でき、しかも得られたP-アミノベンズアルデヒドは熱を加えても安定であるので工業的に有利である。

#### 実施例 1

水酸化ナトリウム40g(1.0モル)、硫化水素4.1g(0.12モル)、硫黄14.5g(0.45モル)および水583gより調製した多硫化ナトリウムのアルカリ水溶液を、P-ニトロトルエン66.7g(0.487モル)をエタノール223gに溶解した溶液に加え、反応させてP-アミノベンズアルデヒド42.3g(0.35モル)を得た。

この反応液にモノクロルベンゼン93gを添加し、常温にて撈拌しながら24時間放置したが、P-アミノベンズアルデヒドの量は全く変化しなかつた。

#### 実施例 2

実施例1と同様にP-ニトロトルエンと多硫化ナトリウムを反応させ得られた反応液にモノクロルベンゼン932gを加えて40℃に保持してP-アミノベンズアルデヒドを抽出したところ、ほぼ定量的にP-アミノベンズアルデヒドが取得された。

#### 実施例 3

実施例2と同様にして、反応液にモノクロルベンゼンの代りにO-ジクロルベンゼンを使用したところ、ほぼ定量的にP-アミノベンズアルデヒドが取得された。

#### 比較例 1

実施例1と同様にして得られた反応液を、常温にて撈拌しながら24時間放置したところP-ア

表 1

ミノベンズアルデヒドが縮合して不溶化し、P-アミノベンズアルデヒドの量は20.5g(0.169モル)とはほぼ半減した。

## 比較例 2

実施例1と同様にして得られた反応液に水蒸気を吹き込み約1時間でエタノールを溜らせた後冷却してP-アミノベンズアルデヒドを取得したところ、P-アミノベンズアルデヒドは32.4g(0.268モル)しか得られなかった。

## 比較例 3～6

実施例2および実施例3と同様にしてモノクロルベンゼンおよびジクロルベンゼンの代りに、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、キシレン、四塩化炭素をそれぞれ抽出剤として反応液よりP-アミノベンズアルデヒドを抽出した結果およびP-アミノベンズアルデヒドの安定性を実施例と併せて表1に示す。

	抽出剤	抽出剤量	P-アミノベンズアルデヒド抽出率	P-アミノベンズアルデヒドの安定性
実施例 2	モノクロルベンゼン	932 g	98%	130°Cで10hr安定
" 3	O-ジクロルベンゼン	932	98	" "
比較例 3	酢酸エチル	932	40	常温で不安定
" 4	メチルイソブチルケトン	932	45	" "
" 5	キシレン	2796	90	常温で安定
" 6	四塩化炭素	4660	70	" "

表1の結果から明らかなように、他の抽出剤と比較して、ハロゲン化ベンゼンがP-アミノベンズアルデヒドのすぐれた抽出剤であり、かつその安定化にもすぐれた効果を発揮することがわかる。

出願人 製鉄化学工業株式会社

代表者 菊 島 知 節