

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—31035

⑬ Int. Cl.³
C 07 C 47/56
45/64

識別記号 庁内整理番号
7824—4H

⑭ 公開 昭和55年(1980)3月5日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ P-ヒドロキシベンズアルデヒドの製法

姫路市広畑区北野町2-17

⑯ 特 願 昭53-103984

⑰ 発 明 者 畑啓之

加古川市上荘町国包189-1

⑱ 出 願 昭53(1978)8月25日

⑰ 発 明 者 金沢正

兵庫県印南郡志方町細工所497-2

⑲ 発 明 者 河村昌男

明石市東朝霧丘18-10

⑲ 発 明 者 竹森信一

加古川市尾上町口里790-6

⑳ 発 明 者 西忠昭

加古川市新神野8丁目11-7

⑳ 出 願 人 製鉄化学工業株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地-1

㉑ 発 明 者 加藤邦興

明石市魚住町西岡714-1

㉒ 発 明 者 尾上明

明 細 書

1. 発明の名称

P-ヒドロキシベンズアルデヒドの製法

2. 特許請求の範囲

(1) P-アミノベンズアルデヒドまたは／およびその重合体を水に可溶性有機溶媒と水の混合溶液に加え、この系に鉱酸を添加した後低温に保つてジアゾ化加水分解することを特徴とするP-ヒドロキシベンズアルデヒドの製法。

(2) P-アミノベンズアルデヒドが、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得られたものである特許請求の範囲(1)記載の方法。

(3) 有機溶媒をP-アミノベンズアルデヒドまたは／およびその重合体に対し1.5～5重量倍使用する特許請求の範囲(1)記載の方法。

(4) 有機溶媒がアルコールである特許請求の範囲(1)記載の方法。

(5) アルコールがエタノールである特許請求の範囲(4)記載の方法。

(6) アルコールがイソプロパノールである特許請求の範囲(4)記載の方法。

(7) 有機溶媒が環状エーテルである特許請求の範囲(1)記載の方法。

(8) 環状エーテルがテトラヒドロフランである特許請求の範囲(7)記載の方法。

(9) 環状エーテルが1,4-ジオキサンである特許請求の範囲(7)記載の方法。

(10) 有機溶媒が低級脂肪酸である特許請求の範囲(1)記載の方法。

(11) 低級脂肪酸が酢酸である特許請求の範囲(1)記載の方法。

(12) 鉱酸が硫酸である特許請求の範囲(1)記載の方法。

(13) 硫酸をP-アミノベンズアルデヒドに対しモル比1.0～2.0添加する特許請求の範囲(1)記載の方法。

(14) 有機溶媒に対する水の混合割合が0.1～5.0

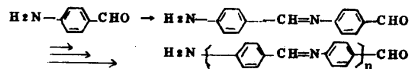
である特許請求の範囲(1)記載の方法。

8. 発明の詳細な説明

本発明は、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒドの新規な製法に関する。更に詳しくは、本発明は、*p*-アミノベンズアルデヒド、その重合体および*p*-アミノベンズアルデヒドとその重合体の混合物を原料として、これを水に可溶な有機溶媒-水混合溶媒の存在下に鉱酸を添加し、*p*-アミノベンズアルデヒドの鉱酸塩とした後冷却し、常法によりジアゾ化および加水分解して、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒドを得る方法に関する。

p-ヒドロキシベンズアルデヒドは、医薬、農薬、香料等の中間原料として有用な物質であり、その需要は年々増加している。

その製造法については古くから数多くの方法が知られており、例えば米国特許第 3865500 号に記載のライマー・ティーマン法 (Reimer-Tiemann)、特公昭 48-8828 号公報に記載の磷酸エステル法などが有名である。前者はフェノールとクロロホルムをアルカリの存在下に反応させてサリチルア



上記のようなポリマー化を防止するのは容易でなく、本発明者らが先に出願した *p*-アミノベンズアルデヒドの安定化法 (特願昭 58-48171) 等を施す必要が生じ、この安定化法を利用して *p*-アミノベンズアルデヒドをハロゲン化ベンゼンを用いて安定^{した状態}して取りだし、ジアゾ化および加水分解すると高収率で *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドが得られるが、設備費が嵩みまた工程が複雑化する欠点がある。

本発明者らは *p*-アミノベンズアルデヒドの重合体を *p*-アミノベンズアルデヒドに分解し、ジアゾ化および加水分解して、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒドとする方法について、鋭意検討を加えた結果本発明に到った。

すなわち、本発明の要旨は *p*-アミノベンズアルデヒド、その重合体および *p*-アミノベンズアルデヒドとその重合体の混合物を水に可溶な有機

ルデヒドおよび *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドを製造する方法であるが主生成物がサリチルアルデヒドであるため *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドの選択率が 20~25% 程度と低くフェノールに対する収率は高々 15~20% である。

また後者はトリ-*p*-クレジルホスフェートをアゾビス系触媒の存在下に塩素化し、これを加水分解して *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドを製造する方法であるが、原料のトリ-*p*-クレジルホスフェートが常温で固体であるため工業的な取扱が厄介であり、さらに前記塩素化物は加水分解しにくく反応に長時間を要する等の欠点を有している。又、本発明者らが先に出願した *p*-アミノベンズアルデヒドをジアゾ化および加水分解して、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒドにする方法 (特願昭 52-108084 および特願昭 52-108552) は、原料とする *p*-アミノベンズアルデヒドが不安定な物質で、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。

溶媒-水混合溶媒中で鉱酸を添加して、ある条件で反応させその後冷却して低温に保ちながらジアゾ化し、更に加水分解することを特徴とする *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドの製法である。

本発明の特徴を更に詳しく説明すると、特願昭 52-108084 および特願昭 52-108552 の方法では、*p*-アミノベンズアルデヒドが縮合反応して生じた *p*-アミノベンズアルデヒドの重合体は、ジアゾ化および加水分解しても *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドを殆んど生成しなかったのに対し、本発明の方法では *p*-アミノベンズアルデヒドの重合体の大部分が *p*-アミノベンズアルデヒドに分解され、これをジアゾ化および加水分解することによって *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドを得ることが可能となる。

本発明で使用する有機溶媒にはアルコール、環状エーテル、低級脂肪酸等がある。アルコールとしては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、

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、エチレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられ、これらの1種又は、混合物である。これらの中でメタノール、エタノール、イソプロパノールが望ましい。

添加する有機溶媒の量としては、P-アミノベンズアルデヒドに対し1.0~1.5重量比、好ましくは1.5~5.0重量比である。

又、環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,8-ジオキサン、ジオキソラン、メチルジオキソラン等が挙げられる。

低級脂肪酸としては、酢酸、無水酢酸、酪酸、蟻酸等が挙げられる。

添加する鉱酸の量はP-アミノベンズアルデヒドに対し、モル比1.0以上であれば良いが、望ましくはモル比1.0~2.0である。

P-アミノベンズアルデヒドと鉱酸の反応温度は40℃以上であれば良いが、望ましくは60~80℃である。

本発明は上述したごとく、例えば特願昭53-

48171に示したハロゲン化ベンゼンを使用してP-アミノベンズアルデヒドを安定に取出す必要もなく、設備的にも操作的にも非常に簡単で、P-アミノベンズアルデヒドおよび/またはその重合体をジアゾ化および加水分解してP-ヒドロキシベンズアルデヒドを得る簡便な方法であり、工業的に非常に有利である。

以下実施例により詳しく説明する。

尚、P-アミノベンズアルデヒドの製法としてはオルガニックシンセシスコレクティブボリューム第4巻第31頁、特願昭52-119855および特願昭52-108085等がある。

実施例-1

500mlのフラスコにP-アミノベンズアルデヒドの重合体(重合度20以上、ユニット分子量108)25g(0.24モル)と水200gおよびエタノール70gを加え攪拌しながら70℃に昇温し、次に95%硫酸28.8g(0.27モル)を20分間で滴下し、更に1時間攪拌を続ける。その後、反応液を2℃まで冷却して同温に保ちな

ら85%亜硝酸ナトリウム水溶液57g(0.29モル)を80分間で滴下し、尿素1.5g(0.025モル)を加えて過剰の亜硝酸ナトリウムを分解した後、水100gを入れた1ℓのフラスコを90℃に加熱し、これに上記により得られたP-アミノベンズアルデヒドのジアニウム塩の水溶液を80分間で滴下し、更に90℃で20分間攪拌を続けて反応を終了させ、P-ヒドロキシベンズアルデヒド28.4g(0.19モル)を得た。P-ヒドロキシベンズアルデヒドの収率は79.8%であった。

実施例-2

実施例-1と同様にしてエタノールの代りにイソプロパノールを使用して操作し、P-ヒドロキシベンズアルデヒド28.0g(0.19モル)を得た。

収率は、78.6%であった。

比較例-1

実施例-1の水200gおよびエタノール70gを水270gにかえて実施例-1と同様に操作し

たところ、P-アミノベンズアルデヒドの重合体はほとんど溶けず不溶物として残り、P-ヒドロキシベンズアルデヒドは2.9g(0.024モル)しか得られず、収率は10.0%と低かった。

実施例-8

P-ニトロトルエン280g(2.04モル)、エタノール982gおよびN,N-ジメチルホルムアミド6gを8ℓのフラスコに入れ、80℃に昇温し、これに酸化水素、水酸化ナトリウムおよび硫黄から調製した多硫化ナトリウムのアルカリ水溶液2868gを2時間で滴下し、更に2時間熟成した後、水蒸気を吹き込んでエタノールを留去し、5℃以下に冷却してP-アミノベンズアルデヒドおよびその重合体(重合体60%)を晶析せしめる。この晶析物をろ過し、湿ケーキ822gを得、これをエタノール466gと水1440gとともに混合し、60℃に昇温した後80%硫酸800g(2.45モル)を80分間で滴下し、更に80分間熟成した後、5℃以下に冷却する。次いで85%亜硝酸ナトリウム水溶液848g

(1.77モル)を80分間で滴下し、更に80分間熟成した後、尿素4.8g(0.08モル)を添加して過剰の亜硝酸ナトリウムを分解した。

5gのフラスコに水1000gを入れ90℃に昇温し、これに上記により得られたP-アミノベンズアルデヒドのジアソニウム塩水溶液を80分間で滴下し、更に90℃で15分間熟成して反応を終了させ、P-ヒドロキシベンズアルデヒド180.7g(1.48モル)を得た。

P-ヒドロキシベンズアルデヒドのP-ニトロトルエンに対する収率は72.6%であった。

実施例-4

エタノール466gのかわりにイソプロパノール466gを使用する以外は全て実施例-8と同様に操作して、P-ヒドロキシベンズアルデヒド176.7g(1.45モル)を得た。

収率は、P-ニトロトルエンに対し71.0%であった。

実施例-5

エタノール466gのかわりにメタノール466

ン500gを使用する以外は全て実施例-8と同様に操作して、P-ヒドロキシベンズアルデヒド164.8g(1.35モル)を得た。

収率はP-ニトロトルエンに対し、66.0%であった。

実施例-8

エタノール466gのかわりに酢酸400gを使用する以外は、実施例-8と同様に操作して、P-ヒドロキシベンズアルデヒド169.2g(1.39モル)を得た。

収率はP-ニトロトルエンに対し、68.0%であった。

実施例-9

80%硫酸800g(2.45モル)の代わりに、15%塩酸596g(2.45モル)を使用する以外は、実施例-8と同様に操作して、P-ヒドロキシベンズアルデヒド174.5g(1.43モル)を得た。

収率はP-ニトロトルエンに対し、70.0%であった。

特開昭55-31035(4)

gを使用する以外は全て、実施例-8と同様に操作してP-ヒドロキシベンズアルデヒド169.2g(1.39モル)を得た。

収率はP-ニトロトルエンに対し68.0%であった。

比較例-2

エタノール466gと水1440gの代わりに水1906gを使用する以外は全て実施例-8と同様に操作して、P-ヒドロキシベンズアルデヒド186.9g(1.12モル)を得た。

収率はP-ニトロトルエンに対し55.0%と低かった。

実施例-6

エタノール466gの代わりにテトラヒドロフラン500gを使用する以外は全て実施例-8と同様に操作して、P-ヒドロキシベンズアルデヒド174.2g(1.43モル)を得た。収率はP-ニトロトルエンに対し70.0%であった。

実施例-7

エタノール466gのかわりに1,4-ジオキサ



手続補正書(自発)

昭和58年10月3日

特許庁長官 熊谷善二殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第108984号

2. 発明の名称

P-ヒドロキシベンズアルデヒドの製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒678-01

住所 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1

名称 製鉄化学工業株式会社(国0794-87-2101)

代表者 菊島知節

4. 補正の対象

明細書





5. 補正の内容

明細書第1頁第4行～第8頁第1行の「特許請求の範囲」を以下のとおり補正する。

〔2. 特許請求の範囲〕

- (1) P-アミノベンズアルデヒドまたは／およびその重合体を水に可溶性有機溶媒と水の混合溶液に加え、この系に鉍酸を添加した後低温に保ってジアソ化し、しかる後加水分解することを特徴とするP-ヒドロキシベンズアルデヒドの製法。
- (2) P-アミノベンズアルデヒドが、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得られたものである特許請求の範囲(1)記載の方法。
- (3) 有機溶媒をP-アミノベンズアルデヒドまたは／およびその重合体に対し1.5～5重量倍使用する特許請求の範囲(1)記載の方法。
- (4) 有機溶媒がアルコールである特許請求の範囲(1)記載の方法。

特開昭55-31035(5)

- (5) アルコールがエタノールである特許請求の範囲(4)記載の方法。
- (6) アルコールがイソプロパノールである特許請求の範囲(4)記載の方法。
- (7) 有機溶媒が環状エーテルである特許請求の範囲(1)記載の方法。
- (8) 環状エーテルがテトラヒドロフランである特許請求の範囲(7)記載の方法。
- (9) 環状エーテルが1-4ジオキサンである特許請求の範囲(7)記載の方法。
- 00 有機溶媒が低級脂肪酸である特許請求の範囲(1)記載の方法。
- 01 低級脂肪酸が酢酸である特許請求の範囲00記載の方法。
- 02 鉍酸が硫酸である特許請求の範囲(1)記載の方法。
- 03 鉍酸をP-アミノベンズアルデヒドに対しモル比1.0～2.0添加する特許請求の範囲(1)記載の方法。
- 04 有機溶媒に対する水の混合割合が0.1～5.0

である特許請求の範囲(1)記載の方法。』



以上