

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—92358

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 143/52
// B 01 J 23/04

識別記号 庁内整理番号
7162—4H
7624—4G

④ 公開 昭和55年(1980)7月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ アルキルスルホニル安息香酸の製造方法

明石市魚住町西岡714—1

⑯ 特 願 昭53—165133

⑰ 発 明 者 畑啓之

⑱ 出 願 昭53(1978)12月29日

加古川市上荘町国包189—1

⑲ 発 明 者 河村昌男

⑲ 発 明 者 金沢正

明石市東朝霧丘18—10

兵庫県印南郡志方町細工所497—2

⑳ 発 明 者 西忠昭

㉑ 出 願 人 製鉄化学工業株式会社

加古川市新神野8丁目11—7

兵庫県加古郡播磨町宮西346番地—1

㉒ 発 明 者 加藤邦興

明 細 書

1. 発明の名称

アルキルスルホニル安息香酸の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{R}$ (式中、Rは炭素数1~20のアルキル基を^{CHO}示す) で表わされるアルキルスルホニルベンズアルデヒドを次亜塩素酸塩と反応させ、一般式 $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{R}$ (式中、Rは炭素数1~20のアルキル基を示す) で表わされるアルキルスルホニル安息香酸を製造する方法。

(2) 次亜塩素酸塩として、次亜塩素酸ナトリウムを用いる特許請求の範囲(1)記載の方法。

(3) 反応溶媒に水を用いる特許請求の範囲(1)記載の方法。

(4) アルカリ共存下に反応させる特許請求の範囲(1)記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルキルスルホニル安息香酸の新規な製造方法に関する。

更に詳しくは、アルキルスルホニルベンズアルデヒドを溶媒に溶解又は懸濁させ、次亜塩素酸塩により酸化せしめてアルキルスルホニル安息香酸を得る方法に関するものである。

アルキルスルホニル安息香酸は染料、農薬、写真薬等の中間原料として有用な化合物で年々その需要はふえつつある。

従来、アルキルスルホニル安息香酸を製造するには、下記の方法が知られている。

(1) アルキルチオ安息香酸の過酸化水素による酸化

[J. Am. chem. Soc. 74, 1943~1946 (1952)]

(2) アルキルスルホニルベンズニトリルの加水分解

[Bull. soc. chim. Fr. 1946 139-147]

(3) アルキルスルホニル^{トル}エニンはアルキルチオトルエンの酸化

[J. Am. chem. Soc. 79 916-918 (1957)]
 [Bull. Nagoya City Univ. Pharm. School
 系 2, 4 5-8 (1954)]

(4) アルキルスルホニルアセトフェノンの酸化
 [Chem. Ber. 99(6) 1834-1836
 (1966)]

これらの方法はいずれも原料の入手が困難であるか又は副生成物が多く生成して分離精製が困難である等種々の不利な点が多い。

本発明者等はこのような状況に鑑み、工程が簡単で副生成物のほとんど生成しない而も工業的に有利な方法について鋭意検討を重ねた結果、アルキルスルホニルベンズアルデヒドを次亜塩素酸塩の如き安価で取り扱いの容易な酸化剤で酸化することにより、高純度のアルキルスルホニル安息香酸を高収率で得ることを見出し本発明に到達した。即ち、本発明の要旨は一般式 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{R})\text{CHO}$ (式中、Rは炭素数1~20のアルキル基を示す。) で表わされるアルキルスルホニルベンズアルデヒドを

- 3 -

例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテルおよびこれらを組み合わせた混合溶媒を使用することも可能である。

本発明の反応は、中性若しくはアルカリ性で行なうのが望ましく、その際使用するアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、水酸化カルシウム等が挙げられるが、中でも水酸化ナトリウムが取扱い易く、経済的に有利である。

使用するアルカリの添加量は、アルキルスルホニルベンズアルデヒドに対し、0.1~5.0モル倍であればよいが良好な結果が得られる範囲は0.8~1.5モル倍である。

アルカリを使用する場合の反応終了後の中和剤としては硫酸、塩酸、硝酸等の鉱酸および酢酸、プロピオン酸等の有機酸のいずれもが使用できるが、経済的には硫酸が望ましい。

- 5 -

次亜塩素酸塩と反応させて、一般式 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{R})\text{COOH}$ (式中、Rは炭素数1~20のアルキル基を示す。)

で表わされるアルキルスルホニル安息香酸を製造する方法であり、本発明の目的とする所は高純度のアルキルスルホニル安息香酸をほとんど副生成物を生成せずに高収率で製造する画期的な方法を提供することにある。

本発明に使用する次亜塩素酸塩は、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸アンモニウム、次亜塩素酸カルシウム等が挙げられるがこのうち、次亜塩素酸ナトリウムが取扱いも簡単で而も安価であり、工業的に有利である。次亜塩素酸塩の添加量はアルキルスルホニルベンズアルデヒドに対し、1.0モル倍以上使用すれば、良好な結果が得られるが望ましくは1.0~1.5モル倍であり、これ以上使用してもさしたる好結果は得られない。

本発明の反応溶媒としては、水が取扱い易く、又経済的に有利であるが、これに限定されず、例

- 4 -

本発明の反応は、20~200℃の範囲で可能であるが望ましくは、50~100℃で良好な結果が得られる。

本発明の反応では副生成物がほとんど生成しないため特別の精製工程を経由しないで高純度のアルキルスルホニル安息香酸が高収率で得られる。従つて工業的に非常に簡単なプロセスで製造し得ることも本発明の特徴である。

以下実施例により本発明の態様を更に詳しく説明する。

実施例-1

4-メチルスルホニルベンズアルデヒド 3.6g (0.0200モル) をメタノール 50g および水 100g の混合溶媒に溶解し、これに 50% 水酸化ナトリウム水溶液 1.6g (0.0200モル) を加えた後 50℃ に昇温した。この溶液に 1.3% 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 13.1g (0.0200モル) を 2 時間に亘つて滴下した。更に、50℃ で 2 時間攪拌を続けた後、3.0% 硫酸水溶液 4.2g

- 6 -

(0.129モル)を30分間で滴下し、常温に冷却した後、濾過、水洗および乾燥して純度99.4%、融点272-3°Cの4-メチルスルホニル安息香酸37.0g(0.184モル)を得た。生成物の鑑定は、NMR分析により確認した。収率は4-メチルスルホニルベンズアルデヒドに対し92.0%であつた。

実施例-2

4-メチルスルホニルベンズアルデヒドの替りに4-エチルスルホニルベンズアルデヒド39.6g(0.200モル)を使用した以外は実施例-1と同様に反応させ純度99.0%の4-エチルスルホニル安息香酸38.9g(0.180モル)を得た。収率は4-エチルスルホニルベンズアルデヒドに対し90.0%であつた。

実施例-3

4-メチルスルホニルベンズアルデヒド73.6g(0.400モル)を水400gに懸濁させ、80°Cに昇温した後、このスラリー液に97.9%

- 7 -

水400gの替りに、ジオキサン150gと水250gの混合溶媒を使用した以外は実施例-3と同様にして純度99.5%の4-メチルスルホニル安息香酸72.4g(0.360モル)を得た。収率は4-メチルスルホニルベンズアルデヒドに対し、90.0%であつた。

出願人 製鉄化学工業株式会社
代表者 菊島知節

- 9 -

特開昭55-92358(3)

次亜塩素酸ナトリウム水溶液349.6g(0.459モル)および48%水酸化ナトリウム水溶液33.4g(0.400モル)の混合液を1時間に亘つて滴下した後、更に80°Cで2時間攪拌を続けた。得られた反応液に30%硫酸水溶液80.0g

(0.245モル)を30分間で滴下し、40°Cまで冷却した後、濾過、水洗、乾燥して純度99.0%の4-メチルスルホニル安息香酸79.2g

(0.392モル)を得た。収率は4-メチルスルホニルベンズアルデヒドに対し98.0%であつた。

実施例-4

4-メチルスルホニルベンズアルデヒドの替りに4-n-ドデシルスルホニルベンズアルデヒド135.2g(0.400モル)を使用した以外は実施例-3と同様にして純度98.4%の4-n-ドデシルスルホニル安息香酸141.0g(0.392モル)を得た。収率は4-n-ドデシルスルホニルベンズアルデヒドに対し98.0%であつた。

実施例-5

- 8 -

手続補正書(自発)

昭和54年 女 月 日

特許庁長官 能谷 善二 殿

1. 事件の表示 昭和53年特許願第165133号
2. 発明の名称 アルキルスルホニル安息香酸の製造

方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒673-01 カコケリマヨクミヤニシ
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(TEL 0794-37-21(1))

代表者 菊島知節

4. 補正の対象 明細書



5. 補正の内容

(1) 明細書第1頁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) 一般式 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})\text{SO}_2\text{R}$ (式中、Rは炭素数1~20のアルキルスルホニルベンズアルデヒドを次亜塩素酸塩と反応させ、一般式 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{SO}_2\text{R}$ (式中、Rは炭素数1~20のアルキル基を示す。)

で表わされる

アルキルスルホニル安息香酸を製造する方法。

(2) 次亜塩素酸塩として、次亜塩素酸ナトリウムを用いる特許請求の範囲(1)記載の方法。

(3) 反応溶媒に水を用いる特許請求の範囲(1)記載の方法。

(4) アルカリ共存下に反応させる特許請求の範囲(1)記載の方法。」

(2) 明細書第3頁第17行「 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{R})\text{CHO}$ 」を「 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})\text{SO}_2\text{R}$ 」と補正する。

(3) 明細書第3頁第1行「 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{R})\text{COOH}$ 」を「 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{SO}_2\text{R}$ 」と補正する。

「 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{R})\text{COOH}$ 」と補正する。

以 上