

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—69538

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 47/565
45/81

識別記号 庁内整理番号
7824—4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)5月26日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ P-ヒドロキシベンズアルデヒドの精製方法

加古川市上荘町国包189-1

⑮ 特 願 昭53—141979

⑯ 発 明 者 金沢正

⑮ 出 願 昭53(1978)11月16日

兵庫県印南郡志方町細工所497
-2

⑯ 発 明 者 河村昌男

⑯ 発 明 者 竹森新一

明石市東朝霧丘18-10

加古川市尾上町口里790-6

⑯ 発 明 者 西忠昭

⑯ 発 明 者 網谷富治

加古川市新神野8丁目11-7

姫路市飾磨区今在家1044

⑯ 発 明 者 加藤邦興

⑰ 出 願 人 製鉄化学工業株式会社

明石市魚住町西岡714-1

兵庫県加古郡播磨町宮西346番
地-1

⑯ 発 明 者 畑啓之

明 細 書

1. 発明の名称

P-ヒドロキシベンズアルデヒドの精製方法

2. 特許請求の範囲

(1) 粗 P-ヒドロキシベンズアルデヒドを水に不溶若しくは難溶な有機溶剤と処理した P-ヒドロキシベンズアルデヒドを含む溶液に、アルカリ溶液を加えて、PH を 10 以上とした後分液して得られたアルカリ水溶液層に硫酸を添加して、PH を 4~7 に調整して P-ヒドロキシベンズアルデヒドを晶析せしめることを特徴とする P-ヒドロキシベンズアルデヒドの精製方法。

(2) P-ヒドロキシベンズアルデヒドを処理する有機溶剤がメチルイソブチルケトンである特許請求の範囲(1)記載の方法。

(3) アルカリ水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を使用する特許請求の範囲(1)記載の方法。

(4) 硫酸が硫酸である特許請求の範囲(1)記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は P-ヒドロキシベンズアルデヒドの精製方法に関する。更に詳しくは粗 P-ヒドロキシベンズアルデヒドを水に不溶若しくは難溶な有機溶剤、次いでアルカリ水溶液で処理し、得られた P-ヒドロキシベンズアルデヒドのアルカリ水溶液を PH コントロールすることにより P-ヒドロキシベンズアルデヒドを分離精製し、その品質を損うことなく高収率で純粋な P-ヒドロキシベンズアルデヒドを得る方法に関するものである。

P-ヒドロキシベンズアルデヒドは医薬、農業、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。その製造方法とし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 3 8 6 5 5 0 0 号に記載のライマーティーマン法 (Reimer-Tiemann)、特公昭 4 8 - 3 8 2 8 号公報に記載の磷酸エステル法など有名である。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り、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。

また本発明者等はさきに特願昭52-108084および特願昭52-108552においてp-ニトロトルエンより製造した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を製造する方法を發明した。

これらいずれの製造法においてもp-ヒドロキシベンズアルデヒドを精製する必要があるが例えば特公昭47-49046および特公昭48-3828に記載されている如く、水溶液中でpHをコントロールしてp-ヒドロキシベンズアルデヒドを晶析せしめて分離精製する方法は、タール状物質との分離が良くない上、純度が低く着色する欠点があり好ましい方法とは云えない。

本発明者らはp-ヒドロキシベンズアルデヒド

- 3 -

キシベンズアルデヒドの物理的、化学的性質を調査し、更に詳細な検討を加えて本発明に至つた。即ち、本発明は種々の方法で傳られる粗p-ヒドロキシベンズアルデヒドの水溶液（前記種々の製造方法で得られる粗p-ヒドロキシベンズアルデヒドは全て水溶液ないしは水スラリー溶液である。）または固体に、水に不溶若しくは難溶な、しかもp-ヒドロキシベンズアルデヒドを充分に溶解する有機溶剤を加えて、p-ヒドロキシベンズアルデヒドを処理して有機溶液となし、これにアルカリ水溶液を加えてpHを10以上とした後分液操作により得られたアルカリ水溶液に氫酸を加えてpHを4~7に調整して、p-ヒドロキシベンズアルデヒドを晶析せしめ、分離精製する方法である。

本発明に使用する水に不溶若しくは難溶な有機溶剤の例としては、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジイソブチルエーテル等のエーテル類、メチルイソ

- 5 -

特開昭55-69538(2)

の精製法について鋭意検討を重ねた結果、粗p-ヒドロキシベンズアルデヒドに含まれるタール状物質は油溶性の物質と水溶性の物質に大別されることを見出した。更に水溶性のタール状物質はpHを3以上とすれば晶析しない事実を発見した。p-ヒドロキシベンズアルデヒドのアルカリ水溶液の塩酸水溶液による滴定曲線、即ち試料1gをNaOH 0.52gとH₂O 50mlに溶解して、1規定の塩酸水溶液にて滴定した結果を図-1に示す。図に於いてpH10以上ではp-ヒドロキシベンズアルデヒドはアルカリ塩となつて水溶性となることを示し、pHが7以下ではフリーのp-ヒドロキシベンズアルデヒドとなり水に難溶となつて晶析してくることがわかる。次にp-ヒドロキシベンズアルデヒドの水に対する溶解度を図-2に示す。図に於いて温度を常温以下とするとp-ヒドロキシベンズアルデヒドは殆んど水に溶けなくなる事がわかる。

本発明者らはこれらの結果ならびにp-ヒドロ

- 4 -

ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、n-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、シクロヘキシルアルコール等のアルコール類が挙げられるが、中でも取扱い易く又安価であるという点でメチルイソブチルケトンが最も望ましい。

本発明に使用するアルカリは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、アンモニア等が挙げられるが、安価で取扱い易いのは水酸化ナトリウムである。

本発明においてアルカリ水溶液でp-ヒドロキシベンズアルデヒドを抽出する際のpHは10以上であればよいが、望ましくは、pHは10.5~11.5の範囲が経済的である。

本発明に使用する氫酸は、硫酸、塩酸、硝酸等が挙げられるが経済的には硫酸が有利である。氫酸を添加する際の氫酸水溶液の濃度は特に限定されるものではないが好ましくは、硫酸の場合30~40%、硝酸あるいは塩酸の場合は20~30%である。氫酸を添加してp-ヒドロキシベ

- 6 -

ンスアルデヒドを晶析せしめるときのPHは4~7であればよいが、好ましくは5.5~6.5である。PHが4未満ではタール状物質の分離が悪く、PHが7を超えるとP-ヒドロキシベンズアルデヒドの収率が低下するので好ましくない。

このようにP-ヒドロキシベンズアルデヒドを精製する際の温度は常温付近が望ましいがこれに限定されるものではない。又、P-ヒドロキシベンズアルデヒドを晶析せしめるときの温度は、低温であることが望ましいが、10℃以下であれば充分目的を達成することができる。

以下実施例により詳細に説明する。

実施例-1

純度90.0%の粗P-ヒドロキシベンズアルデヒド46.7g(0.344モル)をメチルイソブチルケトン480gに溶解し、この溶液に10%水酸化ナトリウム水溶液165gを水118gを加え、PHを11とした後、分液し、水層32.3gを得た。この水層をメチルイソブチルケトン60

-7-

g(0.604モル)を得た。収率は92%であった。

実施例-3

純度90.0%の粗P-ヒドロキシベンズアルデヒド46.7g(0.344モル)をジエチルエーテル480gに溶解し、この溶液に10%水酸化カリウム水溶液231gと水118gを加え、PHを11.2とした後、分液し水層38.9gを得た。この水層をジエチルエーテル60gで2回洗浄した後、20%塩酸50.7gを加え、PHを5.8とした後10℃まで冷却して、P-ヒドロキシベンズアルデヒドを晶析させ、ろ過、水洗、乾燥して純度98.2%のP-ヒドロキシベンズアルデヒド38.5g(0.310モル)を得た。収率は90%であった。

比較例-1

純度90.0%の粗P-ヒドロキシベンズアルデヒド46.7g(0.344モル)をメチルイソブチルケトン480gに溶解し、この溶液に水300

-9-

gで2回洗浄した後、40%硫酸水溶液34gを加え、PHを6とした。これを10℃まで冷却して、P-ヒドロキシベンズアルデヒドを晶析させ、ろ過、水洗、乾燥して純度98.0%のP-ヒドロキシベンズアルデヒド40.7g(0.327モル)を得た。収率は95.0%であった。

実施例-2

純度80%の粗P-ヒドロキシベンズアルデヒド100g(0.656モル)を水1500gに加え90℃に昇温して、未溶解のタール状物質を除去した後、この水溶液を常温に冷却し、メチルイソブチルケトン900gを加えてP-ヒドロキシベンズアルデヒドを抽出する。得られた油層に10%水酸化ナトリウム水溶液315gと水225gを加え、PHを10.5とした後、分液しこの水層に40%硫酸65gを加え、PHを5.8とした後10℃まで冷却してP-ヒドロキシベンズアルデヒドを晶析させ、ろ過、水洗、乾燥して純度97.2%のP-ヒドロキシベンズアルデヒド75.8

-8-

gを加え加熱してメチルイソブチルケトンを留出せしめ、残った水溶液を10℃まで冷却してP-ヒドロキシベンズアルデヒドを晶析せしめ、ろ過、水洗、乾燥してP-ヒドロキシベンズアルデヒドを得たが、純度は90.8%と低かった。

比較例-2

純度90.0%の粗P-ヒドロキシベンズアルデヒド46.7g(0.344モル)を水400gに加え、加熱して溶解せしめた後10%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、PHを6とした後10℃まで冷却して、P-ヒドロキシベンズアルデヒドを晶析させ、ろ過、水洗、乾燥してP-ヒドロキシベンズアルデヒドを得たが、純度は92.2%と低かった。

4. 図面の簡単な説明

図-1はP-ヒドロキシベンズアルデヒドの滴定曲線を示すグラフ、図-2はP-ヒドロキシベンズアルデヒドの水に対する溶解度を示すグラフである。

-10-

