

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5090923号  
(P5090923)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月21日(2012.9.21)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C O 7 C 253/22</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 253/22	
<b>B O 1 J 27/18</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 27/18	Z
<b>B O 1 J 35/10</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 35/10	3 O 1 J
<b>B O 1 J 37/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 35/10	3 O 1 G
<b>C O 7 C 255/53</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 J 37/08	

請求項の数 32 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-543762 (P2007-543762)
(86) (22) 出願日	平成17年11月29日(2005.11.29)
(65) 公表番号	特表2008-521852 (P2008-521852A)
(43) 公表日	平成20年6月26日(2008.6.26)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/012749
(87) 国際公開番号	W02006/058710
(87) 国際公開日	平成18年6月8日(2006.6.8)
審査請求日	平成20年7月16日(2008.7.16)
(31) 優先権主張番号	102004058001.4
(32) 優先日	平成16年12月1日(2004.12.1)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)
(31) 優先権主張番号	102005054362.6
(32) 優先日	平成17年11月15日(2005.11.15)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	506390292
	アルツケム トロストベルク ゲゼルシャ フト ミット ベシュレンクテル ハフツ ング AlzChem Trostberg G mbH ドイツ連邦共和国 トロストベルク ドク トルーアルベルトーフランクーシュトラ ー 32 Dr. - Albert - Frank - St r. 32, D-83308 Trost berg, Germany
(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄

最終頁に続く

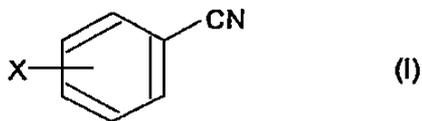
(54) 【発明の名称】 アミノ-またはヒドロキシベンゾニトリルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

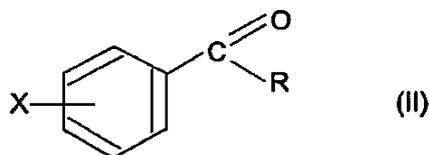
一般式 (I) :

【化 1】



(式中、Xは少なくとも1個のアミノ基またはヒドロキシ基を表す) のアミノ-またはヒドロキシベンゾニトリルを製造する方法であり、一般式 (I I) :

【化 2】

(式中、Rは-OHまたは-NH<sub>2</sub>であり、Xは前記のものを表す) のアミノ-またはヒドロキシ安息香酸化合物を、燐含有担体触媒の存在で250~500の温度で、アンモニアと反応させることによりアミノ-またはヒドロキシベンゾニトリルを製造する方法において、製造工程1)を反応ガス(混合物)中で、有機溶剤を関与せず実施し、引き続

き少なくとも2段階の精製工程2)を実施し、その際2.1)製造工程1)から得られるガス状混合物または固体の反応生成物を水性アンモニウム含有懸濁液に変換し、2.2) a) 固体中にアンモニウム塩として存在する生成物の遊離を、酸を添加する濾過によりまたはアンモニアの追い出しおよび引き続く酸成分の導入により行うか、または b) 固体中にアンモニウム塩として存在する生成物の遊離を、反応蒸留により行うか、または c) 固体中にアンモニウム塩として存在する生成物の遊離を、0~100の温度で、有機溶剤の存在での分離によって行うことを特徴とするアミノ-またはヒドロキシベンゾニトリルを製造する方法。

【請求項2】

前記方法を340~450の温度で実施する請求項1記載の方法。

【請求項3】

前記温度が380~420である請求項2記載の方法。

【請求項4】

触媒が元素周期表の5、6、12および14族の遷移金属化合物またはその組合せ物でドーブされ、比表面積が少なくとも300m<sup>2</sup>/gである請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】

付加的に硼素でドーブされた担体触媒を使用する請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】

燐酸0.01~15質量%、ホウ酸0.01~15質量%および元素周期表の5、6、12または14族の遷移金属の塩または前記塩の組合せ物0.01~5質量%の水溶液を使用する担体材料の処理により製造された燐酸硼素担体触媒を使用する請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】

担体材料が二酸化珪素、シリカゲル、酸化アルミニウム、酸化チタン、または酸化ジルコンもしくはその混合物からなる請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

【請求項8】

触媒を、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、カドミウム、水銀、ゲルマニウム、錫、鉛、または亜鉛の元素の塩もしくはこれらの塩の組合せ物でドーブする請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】

塩がそれぞれの元素のカチオンおよびホウ酸アニオン、塩化物アニオン、燐酸アニオンまたは硫酸アニオンからなる請求項8記載の方法。

【請求項10】

塩がそれぞれの元素のアニオンおよびカチオンとしてアンモニウムからなる請求項8記載の方法。

【請求項11】

ドーブされた担体触媒の比表面積が400m<sup>2</sup>/gより大きい請求項4から10までのいずれか1項記載の方法。

【請求項12】

前記比表面積が500m<sup>2</sup>/gより大きい請求項11記載の方法。

【請求項13】

前記比表面積が600m<sup>2</sup>/gより大きい請求項12記載の方法。

【請求項14】

前記比表面積が750m<sup>2</sup>/gである請求項13記載の方法。

【請求項15】

ドーブされた燐酸硼素担体触媒が0.4~25nmの細孔直径を有する請求項6から14までのいずれか1項記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 16】

前記細孔直径が0.5～15nmである請求項15記載の方法。

## 【請求項 17】

ドープされた担体触媒を100～500の温度で3時間まで乾燥する請求項4から16までのいずれか1項記載の方法。

## 【請求項 18】

反応ガス(混合物)が酸素不含であり、アンモニアを含有する請求項1から17までのいずれか1項記載の方法。

## 【請求項 19】

アミノ-またはヒドロキシ安息香酸化合物を反応ガス(混合物)および/または触媒床に導入する請求項1から18までのいずれか1項記載の方法。

10

## 【請求項 20】

前記導入をアンモニウム塩の熔融物、固体または水溶液として行う請求項19記載の方法。

## 【請求項 21】

精製工程2)を-20～100の温度で実施する請求項1から20までのいずれか1項記載の方法。

## 【請求項 22】

前記温度が0～60である請求項21記載の方法。

## 【請求項 23】

前記温度が2～7である請求項22記載の方法。

20

## 【請求項 24】

精製工程2)を不活性ガス条件下で実施する請求項1から23までのいずれか1項記載の方法。

## 【請求項 25】

精製工程2)を窒素雰囲気中で実施する請求項24記載の方法。

## 【請求項 26】

精製工程2)において水またはアンモニア水を使用して実施するクエンチにより水性アンモニウム含有懸濁液を取得する請求項1から25までのいずれか1項記載の方法。

## 【請求項 27】

精製工程2)において製造工程1)から得られる生成物の冷却および引き続くアンモニア水の取り入れにより水性アンモニウム含有懸濁液を取得する請求項1から25までのいずれか1項記載の方法。

30

## 【請求項 28】

水性アンモニウム含有懸濁液が高度に濃縮した形で存在し、副生成物を溶解した形で含有する請求項1から27までのいずれか1項記載の方法。

## 【請求項 29】

酸の添加によりまたは酸性ガスの導入により酸性条件を調節する請求項1から28までのいずれか1項記載の方法。

## 【請求項 30】

無機酸の添加によりまたはCO<sub>2</sub>の導入により酸性条件を調節する請求項29記載の方法。

40

## 【請求項 31】

無機酸が塩酸である請求項30記載の方法。

## 【請求項 32】

引き続き少なくとも1つの洗浄工程および少なくとも1つの乾燥工程を行う請求項1から31までのいずれか1項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

50

本発明の対象は、製造工程 1 ) と製造工程 2 ) を組み合わせたアミノ - またはヒドロキシベンゾニトリルの新規製造方法である。

【 0 0 0 2 】

アミノ - およびヒドロキシベンゾニトリルは重要性がますます増加している生成物であり、特にヒドロキシベンゾニトリルは植物活性作用物質を製造する際に中間生成物として使用される。

【 0 0 0 3 】

芳香族ニトリルを製造する際に多くの異なる変法が存在し、その際アミノ - またはヒドロキシニトリルに関してメチルアレーンのアンモ酸化が従来注目された。この場合に例としてドイツ特許 ( D E - A 1 ) 第 2 0 2 0 8 6 6 号およびフランス特許第 2 3 3 2 2 6 1 号が挙げられる。

10

【 0 0 0 4 】

ヒドロキシベンゾニトリルの製造は一般にアルキルヒドロキシベンゾエートのアミノ化を介して行われ、前記ベンゾエートを引き続き脱水反応させる。ドイツ特許 ( D E - A 1 ) 第 2 0 2 0 8 6 6 号は 4 - ヒドロキシベンゾニトリルの製造方法を読み取ることができ、その際アンモニアおよび 4 - ヒドロキシ安息香酸メチルエステルの反応を気相中で、担持された燐酸触媒の存在で行い、典型的なアンモノリシスとして行う。

【 0 0 0 5 】

類似の反応がフランス特許第 2 3 3 2 2 6 1 号に記載されるが、前記方法と異なり遷移金属がドーブされた燐酸硼素からなる触媒を使用する。この反応タイプの重要な問題は、これから得られる生成物、すなわちヒドロキシベンゾニトリル化合物が凝縮して固化し、これにより生成物の分離が困難になることである。更にこの反応方法において、例えば得られた生成物から s - トリアジンを生じる三量体化に由来する副生成物が形成され、これを特に高温で行う。引き続く副反応は得られた 2 - ヒドロキシベンゾニトリルから 2 - ヒドロキシベンズアミドを生じる加水分解として進行し、これが特にニトリルの製造の経過中に遊離する水の量により促進される。この加水分解はアンモニアの存在により強化される。

20

【 0 0 0 6 】

使用される多数の固定床法と異なり流動床反応は、焼き付けおよび溝形成の傾向が少ないので、その際使用される触媒が更に安定である利点を有する。触媒に関するこれらの欠点は前記のドイツ特許明細書およびフランス特許明細書から導かれるが、それはまさに前記の不利な特性を有する触媒が必要であるためである。

30

【 0 0 0 7 】

この理由から例えばドイツ特許第 1 9 5 2 0 4 9 1 号において、高い耐摩耗性を有し、特に流動床法に使用できる、アミノ - またはヒドロキシベンゾニトリルの製造方法が提案された。ここに記載される触媒は高い負荷を有し、これが高い空 - 時 - 収率および前記ニトリルの高い経済的製造を可能にする。更にこのドイツ特許明細書に記載される触媒は高い選択性により際立っている。

【 0 0 0 8 】

ドイツ特許第 1 9 5 2 0 4 9 1 号による触媒は元素周期表の 5、6、12 または 14 族の遷移金属化合物またはその組合せ物がドーブされた燐酸硼素担体触媒であり、その比表面積は少なくとも  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  である。

40

【 0 0 0 9 】

この担体触媒を使用して 100% までの収率および選択率を達成できるが、触媒は付加的に触媒 1 k g 当たり出発物質 5 モルまでの負荷に耐える。しかし所望の生成物の分離は依然として問題を生じる。

【 0 0 1 0 】

従って特にヒドロキシベンゾニトリルの分離を簡単にする方法の改良を行うことが強く求められる。

【 0 0 1 1 】

50

ここで特にヒドロキシベンゾニトリルタイプの化合物の分離法を記載する国際特許 W O 0 1 / 9 6 2 8 4 号が挙げられ、その際最終生成物をアミド化/脱水法により取得する。ここに示される考察の中心は特に 2 - ヒドロキシベンゾニトリル ( 2 - シアノフェノール ) である。

【 0 0 1 2 】

この明細書に記載される分離はガス状反応流からアンモニウム塩の形で得られる粗製生成物から出発する。主要精製工程はアンモニウムイオンを排除することであり、これは特にガス状反応流の物理的処理を伴って行う。しかしガス状反応流から予め液化により得られる固体の物理的処理または溶液で運ばれる固体の処理も可能である。同様に液化されたガス状反応流の化学的処理が提案される。

10

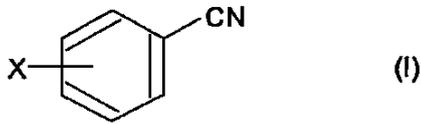
【 0 0 1 3 】

従来一般的に実施されるすべてのアミノ - またはヒドロキシベンゾニトリルを製造する方法において、これらの方法がエステルから出発し、酸の場合においてもこの酸をまず酸アミドに反応させ、ニトリルを生じる反応を行うことが特徴である。出発物質として酸が特に気相中で多くの場合に高い温度で分解する傾向があるので、そのエステルを使用することに移行するが、これは再び形成するアルコールのために生成物の純度に不利に、従って関係する芳香族副生成物に不利に作用する。

【 0 0 1 4 】

技術水準およびこれに結びつく欠点から出発して、本発明には、一般式 ( I ) :

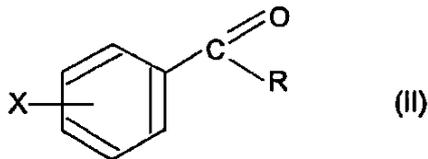
【 化 1 】



20

( 式中、X は少なくとも 1 個のアミノ基またはヒドロキシ基を表す ) のアミノ - またはヒドロキシベンゾニトリルの製造方法であり、一般式 ( I I ) :

【 化 2 】



30

( 式中、R は - O H 、 - N H <sub>2</sub> であり、X は前記のものを表す ) のアミノ - またはヒドロキシ安息香酸化合物を、燐含有担体触媒の存在で 2 5 0 ~ 5 0 0 の温度でアンモニアと反応させる、アミノ - またはヒドロキシベンゾニトリルの製造方法を提供する課題が設定される。適当な処理工程もしくは製造の選択により粗製生成物が得られ、その形が引き続き精製を経済的な形で保証し、単離した最終生成物が高い純度を有するべきである。特にその他の一般的な副生成物は抑制されるかまたは完全に排除され、製造方法および精製方法は環境の観点から付加的に経済的見地から魅力あるものにする要求を満たすべきである。

40

【 0 0 1 5 】

前記課題は、製造工程 1 ) を反応ガス ( 混合物 ) 中で、有機溶剤を関与せず実施し、引き続き少なくとも 2 段階の精製工程 2 ) を実施し、その際 2 . 1 ) 製造工程 1 ) から得られるガス状混合物を水性塩基性懸濁液に変換し、2 . 2 ) 引き続きこの懸濁液から固体に含まれる生成物を遊離する方法により解決される。

【 0 0 1 6 】

課題の設定は、特に本発明の方法を、例えば類似する方法より更に経済的にかつ廉価に実施することにより満たされ、その際まず相当するアミノ酸またはヒドロキシ酸から得られる酸アミドをホスゲンと反応させ、ニトリルを得る。この方法から多くの量で生じる塩濃縮物を完全に回避するかまたは著しく減少し、その際使用される酸および使用されない

50

酸を循環することができる。これにより本発明の方法を使用してきたら純粋な生成物が得られ、この生成物はその他の典型的な副生成物より著しく減少したフェノール含量およびアルコール含量を有する。

【0017】

意想外にも、課題の設定を満たすために、本発明の方法を使用して、技術水準から知られた従来の偏見、すなわち芳香族ニトリルを経済的な方法でその相当する酸エステルからのみ製造できるという偏見をはじめ克服できることが判明した。すなわち記載されるように、その熱安定性および改良された取り扱い性により従来使用されたエステルのみが使用できない。本発明が示すように、芳香族酸はアミノ化されたおよびヒドロキシ化された形で同様にきわめて適した出発化合物として使用できる。明らかに低い価格にあると思われその経済的な利点のほかに、その他の場合にエステルに一般に含まれるアルコールがもはや中間生成物および最終生成物を汚染することがなく、もはや除去する必要がないことがきわめて有利であると示された。特に例えば好ましくない塩素化またはアルキル化により存在する微量のアルコールにより生じる他の副生成物を回避できる。

10

【0018】

新規方法のこの利点、特に、酸をアンモノリシス条件下でアミノ-またはヒドロキシベンゾニトリルの製造に直接的出発化合物として使用できないという偏見の克服は予想できないことであった。

【0019】

製造工程1)の表示に見出されるように、これに関する本発明の方法は典型的なアンモノリシスである。このアンモノリシスは製造工程1)として、精製工程2)として、特定の温度範囲に固定されないが、製造工程1)を340~450、特に380~420の温度で実施することが有利であると示された。

20

【0020】

請求の範囲に記載される方法の組合せを達成する1つの重要な要素は適当な触媒の使用にあると思われる。これに関して特にドイツ特許第19520491号が示され、ここに本発明の方法に有利に使用されるドーピングされた燐酸硼素担体触媒が詳しく記載されている。

【0021】

本発明の方法に一般的に元素周期表の5、6、12または14族の遷移金属化合物またはその組合せ物がドーブされ、少なくとも300m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する燐酸水素含有担体触媒を使用する。有利に付加的に硼素がドーブされた担体触媒を使用することができる。この場合に燐酸硼素の割合は担体材料の質量に対して0.01~15質量%であり、その際0.5~5質量%の割合が特に適当であるとみなされる。

30

【0022】

これらの燐酸硼素担体触媒の製造に関して本発明はいかなる限定も受けない。しかし燐酸0.01~15質量%、ホウ酸0.01~15質量%および元素周期表の5、6、12または14族の遷移金属の塩またはこの塩の組合せ物0.01~5質量%の水溶液を使用して担体材料を処理することにより製造された担体触媒が特に適当であることが示された。この遷移金属の塩を予め入れた溶液に溶解し、引き続き室温で約1時間攪拌する。このために有利にそれぞれの元素のカチオンおよびアニオン、ホウ酸塩、塩化物、燐酸塩または硫酸塩からなる塩を使用する。しかしそれぞれの元素のアニオンおよびカチオンとしてアンモニウムから塩を形成することも可能である。

40

【0023】

担体材料のための有利なカチオンとしてバナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、カドミウム、水銀、ゲルマニウム、錫、鉛、または亜鉛のカチオンが挙げられ、その際相当する塩の組合せももちろん使用できる。

【0024】

相当するカチオンおよびアニオンを有する予め入れた溶液に、一般に二酸化珪素、シリカゲル、酸化アルミニウム、酸化チタンまたは酸化ジルコンもしくはその混合物の群から

50

選択される担体材料 20 ~ 80 質量% を添加する。この担体材料は少なくとも  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有するべきである。引き続き水を蒸発させ、これを真空下で行うこともでき、得られた粗製触媒を 100 ~ 500 の温度で最高 3 時間乾燥し、その際弱い空気流の通過が有利であると示された。140 ~ 160 の範囲が特に適当な乾燥温度として示される。こうして製造される担体触媒は本発明により  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きい比表面積を有する。  $500 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きく、  $600 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きく、特に  $750 \text{ m}^2 / \text{g}$  である比表面積が特に有利とみなされる。担体触媒の細孔直径は有利に  $0.4 \text{ nm} \sim 2.5 \text{ nm}$ 、特に  $0.5 \text{ nm} \sim 1.5 \text{ nm}$  であるべきである。

**【0025】**

アミノ - またはヒドロキシベンゾニトリルの本来の製造工程 1 ) に関して本発明の範囲で酸素を含まずおよび / または主にアンモニアを含む反応ガス ( 混合物 ) を使用するべきである。この反応ガス ( 混合物 ) は本発明の方法に特に重要であり、それは反応ガス ( 混合物 ) を不活性ガスとして使用するおよび / または担体ガスとして機能できるからである。

10

**【0026】**

専ら気相中で実施される製造工程 1 ) に関して、アミノ - またはヒドロキシ安息香酸化合物を反応ガス ( 混合物 ) および / または触媒床に導入する場合は更に有利であり、これを触媒上の注入または噴射により行うことができ、これを本発明は同様に考慮する。それぞれの出発化合物は有利に酸または酸アミド ( アンモニウム塩の水溶液 ) として、溶融物として、または固体の形で触媒上に設けることができる。

20

**【0027】**

すでに記載したように、気相中で使用される酸化合物を分解せずに本発明の方法の組合せの製造工程 1 ) を達成し、これは場合により使用されるアンモニアガスの安定化作用に起因し、これにより酸を使用する場合にその他の場合に認められる脱カルボキシル化傾向が排除されもしくは完全に回避される。本発明の方法において生成物が反応器を離れる際にのみ気相中に存在し、従って例えば三量体化反応のような持続する作用が回避されることが保持される。製造工程 1 ) から得られる生成物が一般に白から淡い褐色までの、薄片状の、うるこ状の生成物の形で生じ、この生成物が容易に得られ、引き続き二段階の精製工程 2 ) に供給されることが確認される。

**【0028】**

本発明の方法の精製工程 2 ) の適当な温度として、  $-20 \sim 100$  の範囲が有利であると示され、その際  $0 \sim 60$  の範囲、特に  $2 \sim 7$  の範囲が特定の変法に特に好ましいことが示された。

30

**【0029】**

すでに記載したように、製造工程 1 ) で使用される反応ガス ( 混合物 ) は実質的に酸素を含まないべきであるが、場合による妨害を避けるために、精製工程 2 ) を付加的に不活性ガス条件下で、この場合に有利に窒素雰囲気を実施することが必要である。

**【0030】**

精製工程 2 ) に関してまず製造工程 1 ) から得られるガス状混合物を水性塩基性懸濁液に移行することが本発明に重要であるとして保持される。このために本発明は、有利に水またはアンモニア水を使用して行うクエンチの使用を勧める。固体の形で存在する生成物をクエンチする場合は、特に当然塩基性を有するアンモニア水を使用すべきである。

40

**【0031】**

精製工程 2.2 ) に関して実際に懸濁液を得るために、製造工程 1 ) から得られる生成物をまず冷却し、得られた固体を引き続きアンモニア水と一緒に取り入れることが勧められる。

**【0032】**

水性塩基性懸濁液をクエンチを使用してまたは冷却および引き続き取り入れにより得るかどうかに関係なく、本発明の方法の範囲で、生成物の品質にとって水性塩基性懸濁液が濃縮された形で存在し、懸濁液に副生成物が溶解した形で存在することが必要である。

50

## 【0033】

これらの懸濁液からすなわち最終生成物および副生成物を特に有効に、少ない費用で分離することができるが、それはそれぞれの生成物群がすでに異なる凝集状態で存在するからである。

## 【0034】

精製工程2)の最後の部分工程は処理工程2.1)から得られる水性塩基性懸濁液から固体中に存在する生成物を遊離することにある。この遊離に関して本発明の方法は酸性条件を考慮し、これにより有利に固体中にアンモニウム塩として存在する生成物を純粋な形で取得する。

## 【0035】

この遊離に関して、本発明により3つの変法が可能であり、これらを必要な場合に互いに組み合わせることができる。

## 【0036】

変法1は濾過を使用し、酸を添加して遊離を行うかまたは選択的にアンモニアの追い出しおよび引き続き酸成分の導入により遊離を行うことにある。酸性条件を保証するために、酸の添加が勧められ、このために無機酸、特に塩酸が特に適していると示された。しかし酸性ガス、例えばCO<sub>2</sub>の導入も可能である。引き続き求める生成物もしくはその純度に依存してなお少なくとも1回の洗浄工程および少なくとも1回の乾燥工程を行う。

## 【0037】

酸性条件下で生成物を遊離する第2変法は反応蒸留を行うことである。その際一般にまず結合したアンモニウムをアンモニアとして遊離し、分離し、これにより生成物を最終的に純粋な形で取得する。

## 【0038】

有利に固体中にアンモニウム塩として存在する生成物を遊離する第3の選択案として、0 ~ 100 の比較的広い温度範囲での分離が提案される。生成物含有懸濁液のこの処理形式において特に20 ~ 80 の温度範囲が勧められ、その際真空条件が適している。0.1ミリバール~1バール、特に500ミリバール~800ミリバールの圧力範囲が特に有利であるとみなされる。この実質的に熱による分離は有機溶剤、例えばDMFの存在で行うことができる。この最後に記載した選択案は本発明の方法で有機溶剤を使用する唯一の例外である。

## 【0039】

この分離の推進力として、一般に熱処理の際に有機溶液を生じるような溶媒和圧力を考慮することができる。この場合に20 ~ 80 の温度範囲および1ミリバール~1バールの圧力が勧められる。

## 【0040】

この条件下で分離される軽いフラクションとして透明な溶液および所望のニトリルを溶剤に溶解して含有する第2フラクションが得られる。

## 【0041】

製造工程1)および精製工程2)からなる本発明の方法を使用して、特に、例えばヒドロキシ基である脱プロトン化可能な置換基を有するベンゾニトリルを取得することができ、その際特に2-ヒドロキシベンゾニトリル、および4-ヒドロキシベンゾニトリル、2,4-ジヒドロキシベンゾニトリルが注目される。これらの生成物は比類のない生成物特性により際立っており、それは有機溶剤およびアルキル化副生成物によるいかなる不純物もほとんど有せず、これが特に酸から直接的アンモノリシスにより得られることを理由付ける。従って生成物は典型的に溶剤不含アミノ-およびヒドロキシベンゾニトリルである。本発明の方法の他の利点はそれぞれ経済的な原料を使用し、すでに記載された高い純度を一般にきわめて少ない脱カルボキシル化損失によってのみ達成することに認められる。その際少ないCO<sub>2</sub>形成と結びついたかなり少ない排出率によりアンモニアが有効に利用される。特定の方法の実施により酸の塩分解が回避されるので、提案された方法を大規模に使用する場合に特定の材料が必要でなく、一般に都合のよい材料を使用できる。これに

10

20

30

40

50

より塩化物含有排水を回避し、特定の方法の実施により全排水量を明らかに減少できる。

【0042】

以下の実施例により本発明を詳細に説明する。

【0043】

実施例

2 - ヒドロキシベンゾニトリルの製造および精製

1) 製造工程

以下に記載される製造に関して以下の方法で得られる磷酸硼素担体触媒を使用した。

85% オルト磷酸 5.88 g および 99.8% ホウ酸 3.33 g を蒸留水 500 g に溶解した。硫酸亜鉛 3.6 g を更に溶解後、この溶液を室温で1時間攪拌し、引き続き比表面積が  $400 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きいシリカゲル 500 g を添加した。シリカゲルの細孔直径は  $0.4 \sim 2.5 \text{ nm}$  であった。引き続き減圧下、 $60^\circ\text{C}$  で乾燥するまで蒸発させ、弱い空気流を通過させながら3時間かけて  $150^\circ\text{C}$  に加熱した。冷却後、こうして得られた担体触媒を以下に記載するように使用できた。

10

【0044】

反応器に亜鉛ドーブ磷酸硼素担体触媒 50 ml を導入した。引き続き  $340^\circ\text{C}$  の温度でアンモニアガス 2.1 mol/h および 2 - ヒドロキシ安息香酸 350 mmol を 70 mmol/h の速度で酸素不含ガス空間に注入した。分離機中で排出したガス流を冷却し、この上に反応生成物が白い薄片状固体として堆積した。

【0045】

2) 精製工程

製造工程 1) により得られた粗製生成物 500 g を予め入れ、水性アンモニア 1500 ml (32% 溶液として) と混合し、引き続き室温で 60 分攪拌した。

20

【0046】

このクエンチ工程から得られた塩基性懸濁液を濾過し、フィルターケーキをそれぞれ 32% アンモニア水 187.5 ml で 2 回洗浄した。引き続きフィルターケーキを 20 分間乾式吸引し、15% HCl 1250 ml と混合した。この酸性条件下で懸濁液を室温で 45 分攪拌し、固体を濾過し、それぞれ 15% HCl 187.5 ml で 2 回洗浄した。引き続き固体を乾燥し、脱イオン水 360 ml と混合し、15 分間攪拌し、吸引濾過した。こうして得られた固体を真空中、 $50^\circ\text{C}$  で夜通し乾燥した。

30

【0047】

製造方法および引き続き精製工程により 2 - ヒドロキシベンゾニトリルが理論値の 75% の収率で、98.9% の純度で得られた。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 7 C 255/58	(2006.01)	C 0 7 C 255/53
C 0 7 C 253/34	(2006.01)	C 0 7 C 255/58
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 C 253/34
		C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ローラント メラー

ドイツ連邦共和国 ハンマースバッハ ハウプトシュトラッセ 6 5

(72)発明者 マリオ ゴメス

ドイツ連邦共和国 ヴァッサーブルク ヘアマン - シュリットゲン - シュトラッセ 4 0

(72)発明者 クラウス アインマイアー

ドイツ連邦共和国 タッハーティング アム タウシュベルク 6

(72)発明者 イェンス ヒルデブランド

ドイツ連邦共和国 ヒルデスハイム ブラウンスベルガー シュトラッセ 5

(72)発明者 ハンス - ゲオルク エアベン

ドイツ連邦共和国 シュテファンスキルヒェン ザリンヴェーク 1 6

(72)発明者 ハンス - ペーター クリンマー

ドイツ連邦共和国 キルヒヴァイダッハ ヴィーゼンシュトラッセ 3

審査官 品川 陽子

(56)参考文献 特開平08 - 333321 (JP, A)  
 特表2004 - 503524 (JP, A)  
 特開平09 - 003030 (JP, A)  
 特開昭53 - 040737 (JP, A)  
 特公昭43 - 027217 (JP, B1)  
 特表平04 - 500818 (JP, A)  
 特開昭63 - 243064 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 253/22

C07C 253/20

C07C 255/53

C07C 255/58

C07C 253/34