

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5000031号
(P5000031)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(51) Int. Cl. F 1
C07C 47/544 (2006.01) C O 7 C 47/544
C07C 45/43 (2006.01) C O 7 C 45/43
C07C 47/55 (2006.01) C O 7 C 47/55
C07C 47/565 (2006.01) C O 7 C 47/565
C07C 47/575 (2006.01) C O 7 C 47/575

請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-192038
 (22) 出願日 平成10年7月7日(1998.7.7)
 (65) 公開番号 特開2000-26359(P2000-26359A)
 (43) 公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)
 審査請求日 平成17年6月30日(2005.6.30)
 審判番号 不服2009-16272(P2009-16272/J1)
 審判請求日 平成21年9月2日(2009.9.2)

(73) 特許権者 393021967
 イハラニッケイ化学工業株式会社
 静岡県静岡市清水区蒲原5700番地の1
 (74) 代理人 100076439
 弁理士 飯田 敏三
 (74) 代理人 100131288
 弁理士 宮前 尚祐
 (72) 発明者 古沢 修
 静岡県富士市富士見台2-1-16
 (72) 発明者 尾野 祐紀夫
 静岡県清水市西里1425-2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族-*o*-ジアルデヒド化合物の製造方法

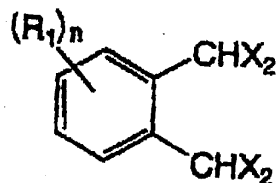
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表わされる、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{R}_1)_n$ -テトラハロゲン-*o*-キシレン化合物を重量比で4倍量~20倍量の水の存在下に、これら以外の反応試剤を用いず加水分解することを特徴とする芳香族-*o*-ジアルデヒド化合物の製造方法。

一般式(1)

【化1】



(式中、 R_1 はアルキル基、水酸基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子またはカルボキシ基を示し、 n は0~4の整数を示し、 n が2以上の場合、 R_1 は互いに同じでも異なっていてもよい。 X はハロゲン原子を示す。)

【請求項2】

水以外の溶媒は10%以下の量である請求項1記載の芳香族-*o*-ジアルデヒド化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は芳香族 - o - ジアルデヒド化合物の製造方法に関する。芳香族 - o - ジアルデヒド化合物は農医薬、化成品の原料および中間体として幅広く利用される化合物であり、中でも工業用殺菌剤として有用である。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

芳香族 - o - ジアルデヒド類の製造方法としては、例えば、対応するカルボン酸誘導体を水素化リチウムアルミニウムで還元して、o - フタルアルデヒドを製造する方法、o - フタルアルコールを酸化してo - フタルアルデヒドを製造する方法が知られているが、いず

10

【 0 0 0 3 】

また、C1=CC=C(C=C1)C(=O)O、C1=CC=C(C=C1)C(=O)O - テトラブプロモ - o - キシレン類を化学量論量の水で加水分解する方法が、例えば、Org. Synth., IV, 807 (1963)に記載されている。この方法は50%エタノールとシュウ酸カリウムを用いて加水分解する方法であるが、安価とはいえないシュウ酸カリウムと大過剰のエタノールを用いなければならず、また反応時間が長いことから経済的に有利な方法とはいえない。

ジハロゲノメチルベンゼン類の加水分解による芳香族アルデヒド類の製造方法は、塩化亜鉛、塩化鉄等のルイス酸存在下、水と反応させる方法や、濃硫酸と加熱する方法等が知ら

20

【 0 0 0 4 】

また、米国特許第5,107,032号では、C1=CC=C(C=C1)C(=O)O、C1=CC=C(C=C1)C(=O)O - テトラクロロ - o - キシレンを酢酸溶媒中、水酸化ナトリウム水溶液を少量ずつ滴下することによりo - フタルアルデヒドを得ている。しかし、この方法では大過剰の酢酸を使用するため反応後の処理が煩雑となり、また、経済的にも好ましい方法ではない。さらに、比較的高い収率でo - フタルアルデヒドを得るためには、オートクレーブによる加圧下での反応を行う必要があり、工業的实施に適する一般的な製法とはいえない。

30

また、特開平9-124538号には、C1=CC=C(C=C1)C(=O)O、C1=CC=C(C=C1)C(=O)O - テトラブプロモ - o - キシレンを、中和剤としてアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を用い、相間移動触媒及び水溶性アルコールまたはエーテル系溶媒の存在下、加水分解する方法が記載されている。しかし、この方法も水より沸点が高く水溶性の溶媒を使用しているため、溶媒回収等煩雑な処理が必要であり、工業的には好ましい方法ではない。このような原料以外に低級脂肪酸やアルコールまたはエーテル系の溶媒を使用する方法では、目的物の芳香族 - o - ジアル

40

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的はこれらの事実に鑑み、C1=CC=C(C=C1)C(=O)O、C1=CC=C(C=C1)C(=O)O - テトラハロゲノ - o - キシレン化合物を加水分解することにより、対応する芳香族 - o - ジアルデヒド化合物を高収率かつ安価に製造しうる方法を提供することにある。

また本発明の目的は、副反応を抑制し、特別な精製工程を行わなくても、目的の芳香族 - o - ジアルデヒド化合物を高純度で製造しうる方法を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者は上記の従来法の欠点を克服するため、芳香族 - o - ジアルデヒド化合物の製

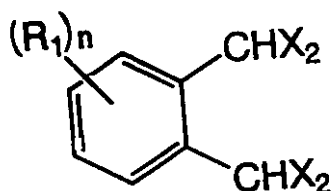
50

造方法について鋭意検討を重ねた結果、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{R}_1)_n$ -テトラハロゲン-*o*-キシレン化合物をルイス酸や相間移動触媒などを用いず、大過剰の水の存在下、加水分解させることにより芳香族-*o*-ジアルデヒド化合物が、高収率、高純度で、かつ、安価に製造できることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。すなわち本発明は、
 (1)一般式(1)で表わされる $\text{C}_6\text{H}_4(\text{R}_1)_n$ -テトラハロゲン-*o*-キシレン化合物を重量比で4倍量~20倍量の水の存在下に、これら以外の反応試剤を用いず加水分解することを特徴とする芳香族-*o*-ジアルデヒド化合物の製造方法、
 一般式(1)

【0007】

【化2】

10



【0008】

(式中、 R_1 はアルキル基、水酸基、アルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子またはカルボキシル基を示し、 n は0~4の整数を示し、 n が2以上の場合、 R_1 は互いに同じでも異なってもよい。 X はハロゲン原子を示す。)

20

及び

(2)水以外の溶媒は実質的に含有しない(1)項記載の芳香族-*o*-ジアルデヒド化合物の製造方法を提供するものである。

本発明において過剰量の水が存在するとき、反応に必要な化学量論量より多い水は、その余剰分が溶媒として作用する。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

30

上記一般式(1)において、 R_1 について説明すると、アルキル基は好ましくは炭素数1~5のもの(例えば、メチル、エチル、プロピル、アミル)、アルコキシ基は好ましくは炭素数1~5のもの(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ)、ハロゲン原子は塩素、臭素、ヨウ素またはフッ素原子を表わす。ここで、上記のアルキル基及びアルコキシ基はハロゲン原子(塩素、臭素、フッ素原子など)、水酸基などでさらに置換されているものも包含する。 n は好ましくは0又は1~2である。 X のハロゲン原子としては、塩素、臭素またはヨウ素原子などがあげられ、好ましくは塩素または臭素原子である。特に好ましくは n は0又は1であり、 R_1 は低級アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基である。

【0010】

本発明に用いられる $\text{C}_6\text{H}_4(\text{R}_1)_n$ -テトラハロゲン-*o*-キシレン化合物は、それ自体公知であり、通常の技術によって製造することができる。例えば、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{R}_1)_n$ -テトラクロロ-*o*-キシレンは、*o*-キシレンを紫外線照射下で塩素化することにより製造される。得られた $\text{C}_6\text{H}_4(\text{R}_1)_n$ -テトラクロロ-*o*-キシレンは、そのまま使用してもよいが、通常はトルエンまたはキシレン等の溶媒により再結晶して使用される。

40

【0011】

本発明で実施される加水分解反応に使用される水は、通常の水であれば特に制限はないが、鉄錆等の濁りや汚れがある場合は濾過して使用することが好ましい。

本発明において加水分解反応に使用する水は、重量比で、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{R}_1)_n$ -テトラ

50

ハロゲン - o - キシレン化合物に対して4倍量 ~ 20倍量である。この水の量が上記のように過剰でないと、触媒なしでは反応速度が遅く、また、反応で発生する塩化水素により反応液中の塩酸濃度が高くなり不純物のフタリド類の副生が多くなる。その生成機構は明らかでないが、芳香族 - o - ジアルデヒド化合物は濃塩酸の存在下、加熱によりフタリド類に変化し、特に塩酸濃度が15%を越えるとその反応が著しく促進される。

【0012】

加水分解に使用する水の添加法については特に制限はない。反応開始時に全量加えてもよいし、反応途中に一部を分けて添加してもよい。反応方法についても特に制限はなく、回分式もしくは連続式のいずれも採用することができる。また、反応は常圧又は加圧のいずれでも実施できる。

10

本発明においては、反応成分及び反応溶媒として水を用いるが、それ以外の反応試剤、例えば濃硫酸又は塩化亜鉛のようなルイス酸を用いない。

また、本発明においては水以外の溶媒を実質的に含まず、10%以下の量であることが好ましく、全く含まないのが特に好ましい。水以外の含んでいてもよい溶媒としては、反応に悪影響を及ぼさないものであればどのような溶媒でもよいが、例としてトルエン、キシレン、クロロベンゼン等を挙げることができる。

【0013】

本発明における反応温度は加水分解反応が進行する温度であれば特に制限はないが、通常は80以上、好ましくは水の還流温度で行われ、この還流温度は反応が常圧で実施される場合は99~101の範囲であり、加圧の場合は圧力に応じて反応温度が高くなる。反応時間は反応温度、水の量などにより変わるが、通常は24時間で十分であり、好ましくは8~24時間である。

20

【0014】

前述したように、この加水分解により生成するハロゲン化水素はフタリド類のような好ましくない不純物の副生を促進させる。そのため、副生した酸を中和しながら反応させることも可能である。

この場合に用いる中和剤としては、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩が好ましく、具体的には炭酸水素ナトリウムや炭酸カルシウム等を例として挙げることができる。また、反応で使用した水は、目的物である芳香族 - o - ジアルデヒド化合物を有機溶媒で抽出した後、例えば水酸化ナトリウムのようなアルカリで中和して、再度次の加水分解反応に使用することもできる。

30

【0015】

加水分解反応により生成した芳香族 - o - ジアルデヒド化合物の分離は、水と混和しない有機溶媒、例えばトルエン、キシレン、クロロベンゼン等で抽出し、溶媒を回収することにより行うことができる。通常はそのままで十分な純度を有していて、製品となりうるが、さらに高純度品を要求される場合は再結晶又は蒸留により精製してもよい。

本発明において反応は開放系でも実施可能であるが、芳香族 - o - ジアルデヒド化合物の酸化反応を抑制するため、例えば窒素、アルゴン等の不活性ガスの雰囲気下で実施することが望ましい。

このような方法で得られた芳香族 - o - ジアルデヒド化合物は、低級脂肪酸等の有機物を全く使用しておらず、水だけを反応試剤及び反応溶媒として使用しているため、特別な精製工程を経由しなくても十分に高純度であり、安定性にも優れている。

40

【0016】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

実施例1

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた500ml容の4径フラスコに、
- テトラクロロ - o - キシレン12.2gと水244gとを仕込み、窒素流通下、オイルバスにより還流温度(99~101)まで加熱した。この状態で8時間攪拌し、冷却後

50

、反応液をエーテルで抽出し、ガスクロマトグラフィーで分析した。その結果、原料の、 、 、 - テトラクロロ - o - キシレンは完全に消失し、o - フタルアルデヒドの純度は99.3%であった。

【0017】

実施例2

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた500ml容の4径フラスコに、 、 、 、 - テトラクロロ - o - キシレン24.4gと水244gとを仕込み、窒素流通下、オイルバスにより還流温度(99~101)まで加熱した。この状態で16時間攪拌し、冷却後、反応液をエーテルで抽出し、ガスクロマトグラフィーで分析した。その結果、原料の、 、 、 - テトラクロロ - o - キシレンは完全に消失し、o - フタルアルデヒドの純度は98.4%であった。

10

【0018】

実施例3

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた200ml容の4径フラスコに、 、 、 、 - テトラプロモ - o - キシレン16.9gと水169gとを仕込み、窒素流通下、オイルバスにより還流温度(99~101)まで加熱した。この状態で12時間攪拌し、冷却後、反応液をエーテルで抽出し、ガスクロマトグラフィーで分析した。その結果、原料の、 、 、 - テトラプロモ - o - キシレンは完全に消失し、o - フタルアルデヒドの純度は99.6%であった。

20

【0019】

実施例4

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた1リットル容の4径フラスコに、 、 、 、 - テトラクロロ - o - キシレン39.0gと水780gとを仕込み、窒素流通下、オイルバスにより還流温度(99~101)まで加熱した。この状態で8時間攪拌し、反応終了後、室温まで冷却した。その後、反応液を2リットル容の分液ロートに移し、200mlのトルエンで2回、100mlのトルエンで1回、抽出した。

トルエン層は水洗後、エバポレーター及び真空ポンプで濃縮してo - フタルアルデヒド20.3gを得た。これは、仕込み原料に対して94.7%の収率であった。このようにして得たo - フタルアルデヒドをガスクロマトグラフィーで分析した結果、純度は99.5%であった。

30

【0020】

実施例5

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた1リットル容の4径フラスコに、 、 、 、 - テトラクロロ - o - キシレン39.0gと水780gとを仕込み、窒素流通下、オイルバスにより還流温度(99~101)まで加熱した。この状態で8時間攪拌し、反応終了後、室温まで冷却した。その後、反応液を2リットル容の分液ロートに移し、200mlのクロロベンゼンで2回、100mlのクロロベンゼンで1回、抽出した。

水層は水酸化ナトリウムで中和した後、再度1リットル容の4径フラスコに移し、 、 、 、 - テトラクロロ - o - キシレン39.0gを加えて窒素流通下、再びオイルバスにより還流温度(100~101)まで加熱した(繰返し1回目)。この状態で10時間攪拌し、反応終了後、室温まで冷却した。その後、反応液を2リットル容の分液ロートに移し、前記と同様クロロベンゼンで3回抽出した。

40

水層は水酸化ナトリウムで中和した後、再度1リットル容の4径フラスコに移し、 、 、 、 - テトラクロロ - o - キシレン39.0gを加えて窒素流通下、再びオイルバスにより還流温度(100~101)まで加熱した(繰返し2回目)。前記と同様、14時間攪拌し、反応終了後、室温まで冷却した。クロロベンゼンで3回抽出し、3回分のクロロベンゼンを合わせて水洗した。

クロロベンゼン層をエバポレーター及び真空ポンプで濃縮してo - フタルアルデヒド61.3gを得た。これは、仕込み原料に対して95.3%の収率であった。このようにして得たo - フタルアルデヒドをガスクロマトグラフィーで分析した結果、純度は99.1%

50

であった。

【0021】

実施例6

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた3リットル容の4径フラスコに、*p*-テトラクロロ-*o*-キシレン244gと水2440gとを仕込み、窒素流通下、オイルバスにより還流温度(99~101℃)まで加熱した。この状態で16時間攪拌し、反応終了後、室温まで冷却した。その後、反応液を5リットル容の分液ロートに移し、400mlのクロロベンゼンで2回、200mlのクロロベンゼンで1回、抽出した。

エバポレーターでクロロベンゼンを回収した後、内径15mmのガラス管に5mmのガラスヘリッパクを15cm充填した精留塔で減圧蒸留し、112.2gの精製*o*-フタルアルデヒドを得た。これは、仕込み原料に対して83.7%の収率であり、ガスクロマトグラフィーで分析した結果、*o*-フタルアルデヒドの純度は99.9%であった。

10

【0022】

実施例7

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた200ml容の4径フラスコに、*p*-テトラクロロ-*o*-キシレン14.6g及び炭酸カルシウム6.0gと水146gとを仕込み、窒素流通下、オイルバスにより還流温度(99~101℃)まで加熱した。この状態で24時間攪拌し、冷却後、反応液をエーテルで抽出し、ガスクロマトグラフィーで分析した。その結果、原料の*p*-テトラクロロ-*o*-キシレンは完全に消失し、*o*-フタルアルデヒドの純度は99.2%であった。

20

【0023】

比較例1

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた500ml容の4径フラスコに、*p*-テトラクロロ-*o*-キシレン24.4gと90%硫酸244gを仕込み、窒素流通下、オイルバスにより80℃まで加熱した。

この状態で2時間攪拌したところ、反応液が黒色となり、エーテル不溶物が多量に副生し、*o*-フタルアルデヒドはほとんど生成していなかった。

【0024】

比較例2

温度計、還流冷却器、攪拌機、水滴下装置を備えた100ml容の4径フラスコに、*p*-テトラクロロ-*o*-キシレン14.4gと塩化亜鉛0.7gを仕込み、窒素流通下、オイルバスにより120℃まで加熱した。昇温中に塩化水素の発生を伴いながら、*p*-テトラクロロ-*o*-キシレンの重合が起こったため、水を滴下する前に中断した。

30

【0025】

比較例3

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた200ml容の4径フラスコに、*p*-テトラクロロ-*o*-キシレン36.6gと水109.8gとを仕込み、窒素流通下、オイルバスにより還流温度(99~101℃)まで加熱した。還流状態で40時間攪拌し、冷却後、反応液をエーテルで抽出し、ガスクロマトグラフィーで分析した。その結果、原料の*p*-テトラクロロ-*o*-キシレンが3.4%残存し、*o*-フタルアルデヒドが63.3%、フタリドが29.8%生成していた。反応終了時点の塩酸濃度は、計算上16.2%であった。

40

【0026】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、*p*-テトラハロゲノ-*o*-キシレン化合物を出発原料とし、過剰な水を反応試剤及び反応溶媒として使用するため、副反応が抑制され、高収率かつ高純度で芳香族-*o*-ジアルデヒド化合物を製造することができる。

さらに、原料以外の有機溶媒および有機酸類をまったく必要としないため、それらの回収作業が不必要であり、本発明方法は、経済性においても、また作業性においても優れ、工

50

業的に実施する方法として好適である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
C 0 7 C 51/373	(2006.01)	C 0 7 C 51/373
C 0 7 C 65/30	(2006.01)	C 0 7 C 65/30
C 0 7 C 201/12	(2006.01)	C 0 7 C 201/12
C 0 7 C 205/44	(2006.01)	C 0 7 C 205/44
C 0 7 C 253/30	(2006.01)	C 0 7 C 253/30
C 0 7 C 255/56	(2006.01)	C 0 7 C 255/56

合議体

審判長 井上 雅博

審判官 齋藤 恵

審判官 東 裕子

(56)参考文献 特開平09-124538(JP,A)
特開平08-245478(JP,A)
特開昭56-010129(JP,A)
特開昭56-012332(JP,A)
COLSON, A. et al., Ann. Chim., 1887, Vol. 6, No. 11, p. 19-32

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 45/43
C07C 47/544
C07C 47/565
C07C201/12
C07C205/44
C07C253/30
C07C255/56
C07C 51/373
C07C 65/30