

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3924732号
(P3924732)

(45) 発行日 平成19年6月6日(2007.6.6)

(24) 登録日 平成19年3月9日(2007.3.9)

(51) Int. Cl.		F I	
C07C 46/04	(2006.01)	C07C	46/04
C07C 50/10	(2006.01)	C07C	50/10
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00 300

請求項の数 4 (全 5 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-49164 (22) 出願日 平成9年3月4日(1997.3.4) (65) 公開番号 特開平10-245358 (43) 公開日 平成10年9月14日(1998.9.14) 審査請求日 平成16年2月18日(2004.2.18)</p>	<p>(73) 特許権者 591156168 大和化成株式会社 大阪府大阪市旭区高殿2丁目20番19号 (74) 代理人 100065215 弁理士 三枝 英二 (74) 代理人 100076510 弁理士 掛樋 悠路 (74) 代理人 100086427 弁理士 小原 健志 (74) 代理人 100090066 弁理士 中川 博司 (74) 代理人 100094101 弁理士 館 泰光 (74) 代理人 100099988 弁理士 斎藤 健治</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2-メチル-1, 4-ナフトキノンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

2-メチルナフタレンの水性分散液を70~100 に維持しながら、重クロム酸水溶液を添加して、2-メチルナフタレンを酸化させることを特徴とする2-メチル-1, 4-ナフトキノンの製造方法。

【請求項2】

2-メチルナフタレンの水性分散液を80~95 に維持しながら、重クロム酸水溶液を添加することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

重クロム酸水溶液の濃度が、無水クロム酸換算で30~63重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

水性分散液中の2-メチルナフタレンの含有量が、30~60重量%であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、2-メチル-1, 4-ナフトキノンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

従来、2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノンは、2 - メチルナフタレンを、重クロム酸塩または重クロム酸と硫酸とで酸化することにより製造されている。

【 0 0 0 3 】

しかしながら、この方法では、酸化中に副生物として樹脂化分解物、硫酸化生成物等が生成するため、反応後に複雑な精製工程が必要であるだけでなく、目的物である2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノンの収率にも限界があった。

【 0 0 0 4 】

本発明の課題は、副生物の生成を抑え、高収率で2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノンを製造する方法を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討の結果、硫酸を全く使用せずに重クロム酸だけで酸化することにより、副生物の生成を抑え、高収率で2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノンを生成することを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は、下記に示すとおり2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノンの製造方法を提供するものである。

【 0 0 0 7 】

1 . 2 - メチルナフタレンの水性分散液を70 ~ 100 に維持しながら、重クロム酸水溶液を添加して、2 - メチルナフタレンを酸化させることを特徴とする2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノンの製造方法。

【 0 0 0 8 】

2 . 2 - メチルナフタレンの水性分散液を80 ~ 95 に維持しながら、重クロム酸水溶液を添加することを特徴とする上記項1に記載の方法。

【 0 0 0 9 】

3 . 重クロム酸水溶液の濃度が、無水クロム酸換算で30 ~ 63重量%であることを特徴とする上記項1または2に記載の方法。

【 0 0 1 0 】

4 . 水性分散液中の2 - メチルナフタレンの含有量が、30 ~ 60重量%であることを特徴とする上記項1 ~ 3のいずれか1項に記載の方法。

【 0 0 1 1 】

従来は、重クロム酸のみでは2 - メチルナフタレンが酸化せず、硫酸が必須であると考えられていたが、本発明のように反応温度を70 ~ 100 に維持しながら、2 - メチルナフタレンの水性分散液に重クロム酸水溶液を添加することにより、2 - メチルナフタレンが酸化して2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノンを生成する。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

本発明においては、2 - メチルナフタレンの水性分散液に重クロム酸水溶液を添加することにより、2 - メチルナフタレンを酸化させるのであるが、酸化反応の間は、2 - メチルナフタレンの水性分散液の温度（すなわち反応温度）を70 ~ 100 に維持することが必要である。このように、2 - メチルナフタレンの水性分散液に重クロム酸水溶液を添加することと、反応温度を高温に維持することにより、硫酸を使用しなくとも2 - メチルナフタレンが酸化するのである。好ましい反応温度は80 ~ 95 であり、より好ましくは87 ~ 93 である。

【 0 0 1 3 】

本発明で使用する重クロム酸水溶液は、通常、無水クロム酸 (CrO_3) を水に溶解させて得るが、これ以外にも重クロム酸塩（例えば、重クロム酸ナトリウム、重クロム酸カリウム、重クロム酸アンモニウム等）の水溶液に無機酸を加えて、重クロム酸を遊離させて得た重クロム酸水溶液も使用できる。また、一度酸化反応に使用した後に再生回収した無水クロム酸を用いて、重クロム酸水溶液を作成してもよい。

10

20

30

40

50

【0014】

重クロム酸水溶液の濃度は、反応速度および反応効率の点より、無水クロム酸換算で30～63重量%が好ましく、40～60重量%がより好ましい。

【0015】

使用する重クロム酸の量は、無水クロム酸換算で、2-メチルナフタレンに対して3～10倍重量、好ましくは4～7倍重量が適量である。重クロム酸水溶液の添加は、反応の暴走を防止する点および反応効率の点から、滴下等により徐々に行うのが好ましい。

【0016】

本発明で使用する2-メチルナフタレンの水性分散液は、水に2-メチルナフタレンを均一に分散させたものであるが、この水性分散液中の2-メチルナフタレンの含有量は、反

10

【0017】

反応時間は反応温度によって異なるが、通常2～5時間である。

【0018】

生成した2-メチル-1,4-ナフトキノン、濾別、水洗等の常法により精製できる。

【0019】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を一層明らかにする。

【0020】

実施例1

1Lの3口コルベンに攪拌機、温度計および滴下ロートを装備し、外側を浴槽にした装置を用いて、その中に2-メチルナフタレン100gおよび水140mlを入れて、攪拌しながら温度を90に上げた。その中へ、無水クロム酸510gを水417mlに溶解した重クロム酸水溶液を、90の反応温度を保持しながら2時間10分かけて徐々に注加した。注加後、温度を保持しながら30分攪拌を継続した。反応終了後、30まで冷却してクロム液と濾別、水洗した。水洗後、生成した2-メチル-1,4-ナフトキノンをトルエンに溶解してガスクロマトグラフィーにて定量した。

20

【0021】

2-メチル-1,4-ナフトキノンの収量は78.3gであった(2-メチルナフタレンに対する収率は64.7%)。なお、反応終了後の反応液を分析したところ、副生物の生

30

【0022】

実施例2

1Lの3口コルベンに攪拌機、温度計および滴下ロートを装備し、外側を浴槽にした装置を用いて、その中に2-メチルナフタレン100gおよび水140mlを入れて、攪拌しながら温度を90に上げた。その中へ、無水クロム酸510gを水384mlに溶解した重クロム酸水溶液を、90の反応温度を保持しながら2時間10分かけて徐々に注加した。注加後、温度を保持しながら30分攪拌を継続した。反応終了後、30まで冷却してクロム液と濾別、水洗した。水洗後、生成した2-メチル-1,4-ナフトキノンをトルエンに溶解してガスクロマトグラフィーにて定量した。

40

【0023】

2-メチル-1,4-ナフトキノンの収量は77.6gであった(2-メチルナフタレンに対する収率は64.1%)。なお、反応終了後の反応液を分析したところ、副生物の生成量は少なく、硫酸化生成物はなかった。そのため、容易に濾別することができた。

【0024】

実施例3

1Lの3口コルベンに攪拌機、温度計および滴下ロートを装備し、外側を浴槽にした装置を用いて、その中に2-メチルナフタレン100gおよび水140mlを入れて、攪拌しながら温度を90に上げた。その中に、酸化で使用したクロム液より再生回収した無水クロム酸(純度92%)554gを水417mlに溶解した重クロム酸水溶液を、90

50

の反応温度を保持しながら2時間10分かけて徐々に注加した。注加後、温度を保持しながら30分攪拌を継続した。反応終了後、30 まで冷却してクロム液と濾別、水洗した。水洗後、生成した2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノンをトルエンに溶解してガスクロマトグラフィーにて定量した。

【0025】

2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノンの収量は75 . 1 gであった(2 - メチルナフタレンに対する収率は62 . 0%)。なお、反応終了後の反応液を分析したところ、副生物の生成量は少なく、硫酸化生成物はなかった。そのため、容易に濾別することができた。

【0026】

実施例4

1 Lの3口コルベンに攪拌機、温度計および滴下ロートを装備し、外側を浴槽にした装置を用いて、その中に2 - メチルナフタレン100 gおよび水140 mlを入れて、攪拌しながら温度を90 に上げた。その中に、酸化で使用したクロム液より再生回収した無水クロム酸(純度92%)554 gを水400 mlに溶解した重クロム酸水溶液を、90 の反応温度を保持しながら2時間10分かけて徐々に注加した。注加後、温度を保持しながら30分攪拌を継続した。反応終了後、30 まで冷却してクロム液と濾別、水洗した。水洗後、生成した2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノンをトルエンに溶解してガスクロマトグラフィーにて定量した。

【0027】

2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノンの収量は76 . 3 gであった(2 - メチルナフタレン 20 に対する収率は63 . 0%)。なお、反応終了後の反応液を分析したところ、副生物の生成量は少なく、硫酸化生成物はなかった。そのため、容易に濾別することができた。

【0028】

【発明の効果】

本発明によれば、副生物の生成が抑えられるため、反応後に複雑な精製工程が必要でなく、高収率で2 - メチル - 1 , 4 - ナフトキノンを製造することができる。

【0029】

すなわち、従来の方法では2 - メチルナフタレンに対する収率が50 ~ 53%であったのに対し、本発明の方法では62 ~ 65%に向上する。

フロントページの続き

- (74)代理人 100105821
弁理士 藤井 淳
- (74)代理人 100099911
弁理士 関 仁士
- (74)代理人 100108084
弁理士 中野 睦子
- (72)発明者 中大路 宏造
大阪府大阪市都島区高倉町1丁目2番23号
- (72)発明者 中大路 茂
京都府京都市北区上賀茂荒草町52-2

審査官 井上 千弥子

- (56)参考文献 特許第164092(JP,C2)
特許第166598(JP,C2)
米国特許第02402226(US,A)
特開平07-048309(JP,A)
欧州特許出願公開第00031573(EP,A1)
特開昭63-156740(JP,A)
特開昭61-221148(JP,A)
特開昭53-050147(JP,A)
特開平08-092152(JP,A)
特開平08-000997(JP,A)
特開平06-009485(JP,A)
特開昭62-294638(JP,A)
特開平06-172254(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 46/00-46/10
C07C 50/00-50/38
CA(STN)
CASREACT(STN)
REGISTRY(STN)