

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3833293号
(P3833293)

(45) 発行日 平成18年10月11日(2006.10.11)

(24) 登録日 平成18年7月28日(2006.7.28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 49/83 (2006.01)
B O 1 J 27/04 (2006.01)
B O 1 J 27/057 (2006.01)
C O 7 C 45/45 (2006.01)
C O 7 C 49/84 (2006.01)

C O 7 C 49/83 A
 B O 1 J 27/04 Z
 B O 1 J 27/057 Z
 C O 7 C 45/45
 C O 7 C 49/84 E

請求項の数 9 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-4818
 (22) 出願日 平成8年1月16日(1996.1.16)
 (65) 公開番号 特開平8-283190
 (43) 公開日 平成8年10月29日(1996.10.29)
 審査請求日 平成15年1月15日(2003.1.15)
 (31) 優先権主張番号 9500359
 (32) 優先日 平成7年1月13日(1995.1.13)
 (33) 優先権主張国 フランス(FR)

(73) 特許権者 596005942
 グレート、レイクス、ケミカル、フランス
 、ソシエテ、アノニム
 GREAT LAKES CHEMICA
 L FRANCE S. A.
 フランス国セルジ、サン-クリストフ、リ
 ュ、ド、ラ、グラン、ウルス、5
 (74) 代理人 100064285
 弁理士 佐藤 一雄
 (74) 代理人 100067079
 弁理士 小野寺 捷洋
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (72) 発明者 ジャン、ピエール、ポー
 フランス国モンソー、リュ、ファブル、6
 最終頁に続く

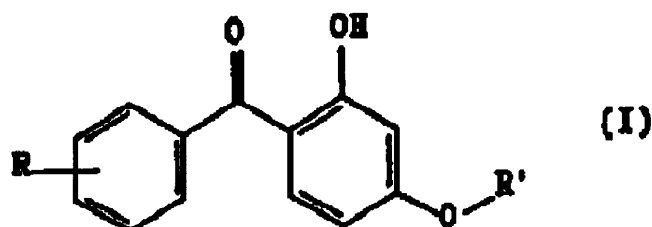
(54) 【発明の名称】 ヒドロキシアルコキシベンゾフェノンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

α , α , α - トリハロトルエンとポリヒドロキシフェノールまたはヒドロキシアルコキシフェノールの反応による、一般式

【化1】



10

(式中、R は水素原子、水酸基、または $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基もしくはアラルキル基であり、R' は水素原子、または $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基またはアラルキル基である) のヒドロキシアルコキシベンゾフェノンの製造方法であって、

メルカプタンまたはセレノメルカプタン型の、短い $C_2 \sim C_{12}$ の炭素鎖を含む化合物からなる、硫黄含有またはセレン含有触媒の存在下で反応を行なうことを特徴とする方法。

【請求項2】

反応を、式

20



(式中、Rは、水素原子、または $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル、シクロアルキルもしくはアラルキル基であり、nは1または2の整数である)

のメルカプタン型の化合物の存在下で行なう、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

反応を、式



(式中、Rは $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル、シクロアルキルまたはアラルキル基であり、R'は、水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、シクロアルキルもしくはアラルキル基、または金属原子であり、mおよびpは、同一であるか、または互いに異なっており、1～5の整数である)

10

の酸 - メルカプタン型の化合物の存在下で行なう、請求項1に記載の方法。

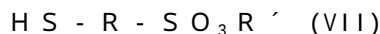
【請求項4】

反応を、ラウリルメルカプタン、n - ヘキシルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、1, 2 - エタンジチオール、1, 6 - ヘキサンジチオール、メルカプト酢酸、3 - メルカプトプロピオン酸、チオ乳酸、メルカプトコハク酸、チオサリチル酸、メルカプトニコチン酸、およびメルカプトピルビン酸、ならびにそれらのエステルおよび塩を含んで成る群から選択された触媒の存在下で行なう、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

20

反応を、式



(式中、RおよびR'は、水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、シクロアルキルもしくはアラルキル基、または金属原子である)

のメルカプトスルホン酸の存在下で行なう、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

反応を、トリハロ誘導体を入れる前に加えた硫黄含有化合物の存在下で行ない、前記硫黄含有化合物が、その前の酸性反応媒体との反応によりメルカプタン型の化合物を与えることができ、該反応が

- 「加水分解」型であり、その場合、硫黄含有化合物を、チオアセタール、ヘミチオアセタール、チオラクトン、式(VI)に対応する酸 - チオール、オルトエステルおよび自己エステル化反応の生成物、トリチオカーボネート、ジチオカルボン酸、ジチオリン酸、ならびにジチオホスフィン酸を含んで成る群から選択するか、または

30

- 「分解」型であり、その場合、硫黄含有化合物を、チオ酸、チオアミド、チオ尿素、チオアセトアミド、チオアセトアニリド、チオベンズアミド、チオウラシル、チオセミカルバジド、およびチオホスゲンを含んで成る群から選択するか、あるいは

- 還元剤が二次的に関与する「還元」型であり、その場合、硫黄化合物を、有機(シクロ) - ジ - またはポリスルフィド、および金属ジ - またはポリスルフィドを含んで成る群から選択する、請求項1に記載の方法。

【請求項7】

40

反応を、 α , α , α - トリハロトルエンに対して0.1モル%～100モル%の量の触媒の存在下で行なう、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

反応を、濃縮された、塩酸で飽和した酸性水相を含んで成る溶剤中に行なう、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

形成されたヒドロキシアルコキシベンゾフェノンを回収した後、酸性の水性溶剤を循環使用する、請求項8に記載の方法。

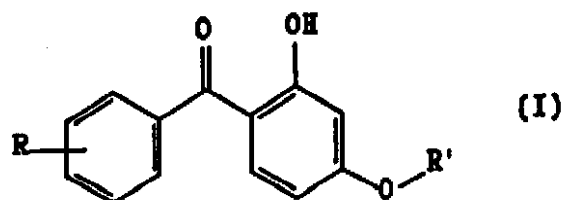
【発明の詳細な説明】

【0001】

50

本発明は、一般式

【化 2】



(式中、Rは水素原子、水酸基または所望により置換された $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基またはアラルキル基であり、R'は水素原子または所望により置換された $C_1 \sim C_{20}$ の、好ましくは C_1 、 C_8 または C_{12} の、アルキル基またはアラルキル基である)のヒドロキシアルコキシベンゾフェノンの製造方法に関する。

【0002】

式(I)のヒドロキシアルコキシベンゾフェノンは、特殊な触媒の存在下で、 α, α, α -トリハロトルエンとポリヒドロキシフェノールまたはヒドロキシアルコキシフェノールの反応により製造されることが知られている。

これに関して、

- US - A - 3,769,349は、この製法を水-酢酸媒体中で行なうことを提案しており、

- US - A - 3,639,483は、この製法を水-アルコール媒体中で、ハロゲン化アルキルの存在下で行なうことを提案しており、

- BE 795,782は、2種類の異なった溶剤中の、すなわち最初に水-アルコール溶剤、続いてケトン系溶剤中の、2つの連続した工程で操作することを提案しており、

- FR - A - 2,473,506では、化学量論的な量の、ある程度高級なアルコールが関与しており、

- US 589,967を優先権主張出願とする特許ZA 7,602,667は、ジメチルスルホキシドの存在下で操作することを提案しており、

- EP - A - 154,092は、触媒としてN-メチルピロリドンの使用を提案しており、

- 1990年8月16日の特許DE 3904371は、アルコール系またはポリヒドロキシル化された乳化剤または界面活性剤の使用を提案しており、

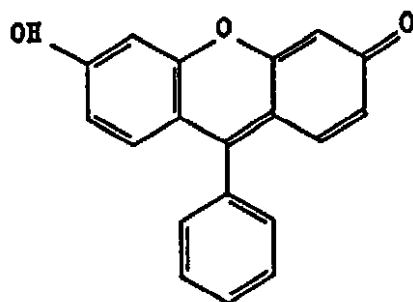
- 特許HU 37,588は、 $ZnCl_2$ 、 $MgCl_2$ および $AlCl_3$ の型のルイス酸を使用することを提案している。

【0003】

上記の、公知の方法には、大量の触媒および/または共溶剤を使用するという欠点があり、その上、これらの方法は複雑であり、著しく大量の循環使用できない流出液を発生するので、これを大きな経費をかけて処理する必要がある。

最後に、これらのすべての方法で、トリクロロトルエンから出発して得られるベンゾフェノン、特に2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、が、着色不純物を構成する大量のキサントン、特に約90重量%までの、式

【化 3】



(II)

の6 - ヒドロキシ - 9 - フェニル - 3 H - キサンテン - 3 - オンとも呼ばれる6 - ヒドロキシ - 9 - フェニルフルオロン、ならびに他の類似のキサンテン環系で汚染される。

この好ましくないキサンテノン、第二のポリヒドロキシフェノール分子の、トリハロゲン化された炭素に対する作用により形成されるのであり、本発明の目的の一つは、それらの形成を防止することにある。

キサンテノンにより構成される上記の着色不純物は、その後にそれらを除くのが極めて困難なので、大きな欠点となる。その上、トリクロロメチルベンゼンの反応により放出される主生成物は塩酸であり、これまで使用されている触媒のどれを使用しても、著しく大量のこれらの高度に着色したキサンテノンを放出せずに、濃縮された塩酸媒体中で操作することは不可能である。

したがって、このために生成物を非常に弱い真空下で、非常に高い温度で蒸留するので、工業的に経費がかかる。

【0004】

式(I)のベンゾフェノン、特に2,4 - ジヒドロキシベンゾフェノン、は日光の紫外放射線を吸収する特性を有し、そのためにこれらの物質は重合体用の、または化粧品業界で、耐UV添加剤として使用される。

そのため、これらの工業的用途に関して、ユーザーは最大限の純度を有し、着色をできるだけ少なくしたベンゾフェノンの供給を望んでいる。

そこで、本発明の目的はとりわけ、先行技術の製法の欠点が無いのみならず、その上に、着色不純物を事実上含まないヒドロキシアルコキシベンゾフェノンを製造する製法を提供することである。

広範囲な研究の結果、本発明者は、問題とする種類の製法において、非常に酸性の強い媒体中で求核性物質として作用するメルカプタンまたはセレンメルカプタンからなる硫黄含有またはセレン含有触媒を使用することにより、この目的を達成できることを見出したが、これは、メルカプタン以外の硫黄含有物質は十分な結果をもたらさないもので、非常に驚くべきことである。

そこで本発明は、 α, α, α - トリハロトルエンをポリヒドロキシフェノールまたはヒドロキシアルコキシフェノールと反応させる、式(I)のヒドロキシアルコキシベンゾフェノンの製造方法であって、メルカプタンまたはセレンメルカプタン型の、短い $C_1 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_2 \sim C_{12}$ の、ほとんど立体的に障害されていない炭素鎖を好ましく含む化合物からなる、硫黄含有またはセレン含有触媒の存在下で反応を行なうことを特徴とする方法である。

【0005】

本発明者はこの理論に縛られることは望まないが、本発明により使用する触媒自体が、 α, α, α - トリハロトルエン（好ましくはトリクロロトルエン）とポリヒドロキシフェノール（例えばレゾルシノール）の反応の際に中間体として形成される生成物に一時的に付加することは可能である。

このために、ポリヒドロキシフェノールの第二の分子の作用が遅くなる、または完全に阻止され、それによってキサンテノンの最終的な形成が防止されるのであろう。

この過程を簡単に表す反応式は下記の通りである。

【化4】

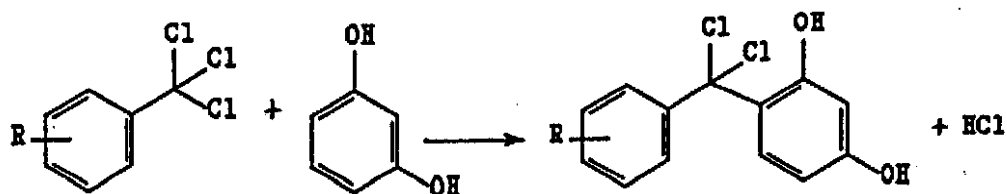
10

20

30

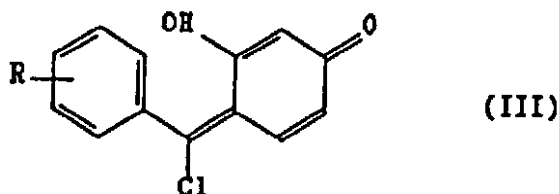
40

50



次いで、上記の分離不可能な中間体は再配置され、再度 HCl を放出し、下記の生成物が形成されるのであろう。

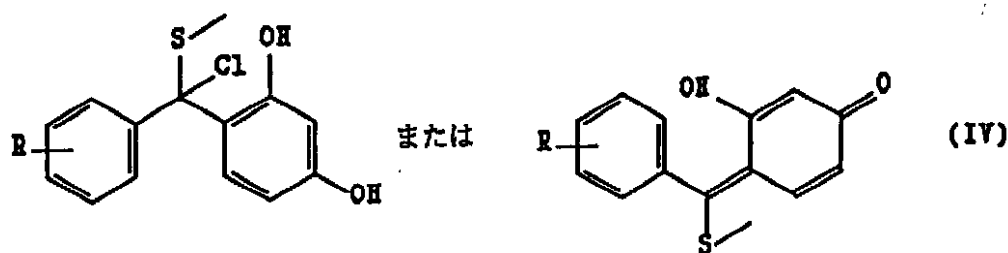
【化 5】



10

次いで中間体 (III) は、本発明により使用する触媒と共に、下記の型の非常に一時的な付加化合物

【化 6】



20

(式中、S は触媒基の求核原子を表す)

を形成するのであろう。

【 0 0 0 6 】

30

使用する触媒がセレノメルカプタンである場合、硫黄原子はセレン原子により置き換えられる。

触媒の一時的な付加により、(IV)の型の化合物が形成されるために、レゾルシノールの第二分子の化合物 (III) に対する攻撃が制限される。

(IV)の型の化合物は、酸性加水分解により触媒を解放し、対応するベンゾフェノン (I) になる。

本発明の方法の利点の一つは、合成の際に二次的に形成されるキサンテノンの量を非常に低く抑えることであり、得られるヒドロキシアルコキシベンゾフェノンのキサンテノン含有量は特に 0.5 重量%未満である。

分離される純粋な生成物、この場合は 2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、の収率は優れており、2種類の主成分の 95~99% のオーダーであり、したがって先行技術で記載されている収率よりも著しく優っている。

40

【 0 0 0 7 】

本発明の方法の一つの有利な実施態様では、メルカプタン型の化合物は式



(式中、R は水素原子または所望により置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 、好ましくは C_2 または C_3 、のアルキル、シクロアルキルまたはアラルキル基であり、n は 1 または 2 の整数である)

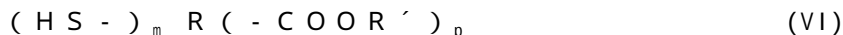
を有する。

本発明の方法の一つの有利な実施態様では、使用する触媒は上記の式 (V) で表され、n が

50

2より大きく、無限大に近づく値をとることができ、その場合、問題の触媒は樹脂または重合体の形態である。

本発明の方法のもう一つの有利な実施態様では、使用する触媒は、メルカプタン型の化合物からなり、式



(式中、Rは所望により置換された $C_1 \sim C_{30}$ 、好ましくは C_2 または C_3 、のアルキル、シクロアルキルまたはアラルキル基であり、 R' は水素原子、所望により置換された $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル、シクロアルキルまたはアラルキル基または金属原子、好ましくはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の原子であり、 m および p は、同一であるか、または互いに異なっており、1～5の整数である)の酸-メルカプタンである。

10

【0008】

本発明の方法のもう一つの実施態様では、式(V)または(VI)の触媒は、ラウリルメルカプタン、 n -ヘキシルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、1,2-エタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、メルカプト酢酸(チオグリコール酸)、3-メルカプトプロピオン酸、チオ乳酸(2-メルカプトプロピオン酸)、メルカプトコハク酸(チオリンゴ酸)、チオサリチル酸(メルカプト安息香酸)、メルカプトニコチン酸およびメルカプトビルビン酸、ならびに対応するエステルおよび塩を含んで成る群から選択する。本発明の方法のもう一つの有利な実施態様では、使用する、メルカプタン型の化合物からなる触媒は、式



20

(式中、 R および R' は式(VI)に関して記載した意味を有する)

のメルカプトスルホン酸である。

式(VII)の化合物の中で、メルカプトエタンスルホン酸および1-メルカプトプロパンスルホン酸、ならびにそれらのアルカリ金属塩、特にナトリウム塩、が好ましい。

【0009】

本発明の方法のもう一つの有利な実施態様では、反応を、トリハロ誘導体を入れる前に加えた硫黄含有化合物の存在下で行なう。その硫黄含有化合物は、その前の酸性反応媒体との反応によりメルカプタン型の化合物を与えることができるが、該反応は所望により

-「加水分解」型であり、その場合、硫黄含有化合物をチオアセタールおよびヘミチオアセタール、 γ -チオブチロラクトンの様なチオラクトン、式(VI)に対応する酸-チオール、特にチオグリコール酸の二量体、オルトエステルおよび自己エステル化反応の生成物、ビニレントリチオカーボネートおよびエチレントリチオカーボネートの様なトリチオカーボネート、ジチオカルボン酸、ジチオリン酸およびジチオホスフィン酸を含んで成る群から選択するか、または

30

-「分解」型であり、その場合、硫黄含有化合物は、チオ酸、チオアミド、例えばチオ尿素、チオアセトアミド、チオアセトアニリド、チオベンズアミド、チオウラシル、チオセミカルバジドおよびチオホスゲンを含んで成る群から選択するか、あるいは

-還元剤が二次的に関与する「還元」型であり、その場合、硫黄化合物は、有機(シクロ)-ジ-またはポリスルフィドおよび金属ジ-またはポリスルフィドを含んで成る群から選択する。

40

【0010】

本発明の方法の別の実施態様では、反応を、 α, α, α -トリハロトルエンに対して0.1モル%～100モル%、好ましくは5～10モル%の量の触媒の存在下で行なうが、より多量に使用しても収量は僅かに増加するだけである。

本発明の方法の別の実施態様では、反応を、濃縮された、好ましくは塩酸で飽和した酸性水相を含んで成る溶剤中に行なうが、これで著しく簡単になる。

本発明の方法を使用して製造されるヒドロキシアルコキシベンゾフェノンの純度のために、先行技術の方法で得られる生成物の場合に必要な蒸留処理は行なわない。

つまり、本発明により得られるヒドロキシアルコキシベンゾフェノンは、重合体や化粧品工業でUV安定剤として使用されるアルキル化誘導体の合成にそのまま使用するのに十分

50

な純度を有する。

【0011】

メルカプタン型触媒が存在するために、濃縮された、または飽和（反応が行なわれる温度に対応する飽和）した塩酸相中で、問題のキサンテノンを生じることなく、本製法を実行することができる。

そのため、水性の塩酸媒体は循環使用することができ、廃棄する必要がある流出液の量が低下する、またはまったく無くなるので、本発明の方法は特に経済的になる。

さらに、塩酸水相を循環使用し、触媒の量を調整することにより、ヒドロキシアルコキシベンゾフェノンの純度が増加する、すなわち光学濃度が低下する。

最後に、触媒が存在するために、本発明の方法を実行する際に使用する水相の量を、大量の水を必要とする先行技術の方法で必要な量と比較して大幅に低減することができ、したがって本発明の方法の製造効率は公知の方法の効率よりもはるかに高くなる。 10

【0012】

経済的な理由から、化学量論的な条件にできるだけ近づけて操作するのが好ましいが、三八口ゲン化物を僅かに過剰にするのが望ましく、これによって、その差が大きい場合には循環使用の際に蓄積する危険性がある二次生成物の存在が防止される。

本方法を実行する温度を0～100、好ましくは20～40に調整することにより、トリハロ誘導体の早過ぎる加水分解を制限し、収率の低下を防止することができる。

続いて温度を徐々に95～100に増加することにより、ベンゾフェノンが急激に沈殿せずに、反応を完了させることができる。 20

次いで、反応混合物を単に排出し、洗浄するだけで製造されるよりも純度の高い生成物が望ましい場合、再結晶工程を行なうことができる。これを行なうには、結晶化した物質をベンゾフェノン用の公知の溶剤中に高温条件下で入れ、熱い内に水洗し、続いて結晶化させる。

【0013】

メルカプタン類の主な欠点は、それらの非常に強い、不快な臭気であるので、これらの臭気の問題を避けるためにはそれらの分子量を増加させるのが望ましい。これに関して、本発明の意味で好ましい触媒を構成するメルカプタンは、ヒドロキシル化またはカルボキシル化された極性基を含むメルカプタンであるが、これらの基は物質の蒸気圧を下げ、カルボキシルおよびスルホン酸基の場合は臭気を抑制する。 30

この極性基の存在により、さらにメルカプタンの水相に対する溶解性が良くなり、非常に有利である。

逆に、 NH_3 、 Cl や NR_2 、 HCl 基の様な親水性の高過ぎる基が存在すると、それを含むメルカプタンが、その触媒力の観点から効力がまったく失われてしまう。

本発明の製法の一つの有利な実施態様では、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンを第一工程で製造し、分離せずに、第二工程で、硫酸メチルを使用してメチル化することにより、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンが形成される。

本発明の製法の他の一つ of 有利な実施態様では、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンを第一工程で製造し、分離せずに、第二工程で、塩化オクチルを使用してオクチル化することにより、2-ヒドロキシ-4-オクチルベンゾフェノンが形成される。 40

【0014】

特定のメルカプタンの触媒としての効率を評価するために、得られたベンゾフェノンの溶液の光学濃度を測定することができる。

事実、光学濃度は、ベンゾフェノンの、キサンテノンによる汚染の度合いに密接に関連している。

光学濃度の測定は、Beer-Lambertの法則を応用し、当業者が通常使用する希釈および方法で、ベンゾフェノンの最大吸収で行なう。2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンの場合、測定は、乾燥ベンゾフェノンをアセトン中10%濃度に溶解し、厚さ4cmのセルを使用し、450nmで行なう。

下記の非限定的な実施例により本発明をさらに説明するが、これらの実施例は - 本発明の 50

方法の有利な実施態様に、

- 先行技術の触媒と本発明で使用する触媒の比較に、
- 本発明により使用する触媒の優位性を示す、各種の硫黄含有化合物間の比較に、
- 使用する触媒の量の影響を確認するために、および
- 塩酸水相の循環使用から得られるベンゾフェノンの光学濃度に対する影響に関する。

【 0 0 1 5 】

実施例 1

2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノンの製造

レゾルシノール 1 1 0 g、水 7 5 0 g、3 2 % H C 1 7 . 5 g およびラウリルメルカプタン 2 . 5 g を混合する。

10

α , α , α - トリクロロトルエン 2 0 0 g (1 . 0 2 モル) をこの混合物中に温度 3 5 ~ 4 0 で 5 時間かけて加える。

次いで温度を 6 0 に 2 時間維持する。

得られたオレンジ - 黄色の結晶性生成物を 5 0 で焼結漏斗中にあける。

この生成物を水 1 0 0 ml で 3 回洗浄する。

換気オープン中、8 0 で乾燥させ、収率 9 5 . 8 % に相当する 2 0 5 g の粗製 2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノンが、融点 1 3 9 ~ 1 4 3 、総キサンテノン含有量 0 . 5 % に相当する光学濃度 4 9 0 (1 0 % アセトン溶液、4 5 0 nm) を有する生成物として得られる。

【 0 0 1 6 】

20

実施例 2

2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノンの製造

レゾルシノール 1 1 0 g、3 2 % H C 1 6 0 0 ml およびメルカプトエタノール 1 0 g を混合する。

α , α , α - トリクロロトルエン 2 0 0 g (1 . 0 2 モル) を温度 3 5 ~ 4 0 で 3 時間かけて加える。

次いで温度を 7 0 ~ 8 0 に 1 時間維持する。

得られたオレンジ - 黄色の結晶性生成物を焼結漏斗中にあけ、水 1 0 0 ml で 3 回洗浄する。

換気オープン中、8 0 で乾燥させ、収率 9 8 % に相当する 2 1 0 g の粗製 2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノンが、融点 1 3 9 ~ 1 4 3 、総キサンテノン含有量 0 . 3 5 % に相当する光学濃度 2 2 0 (1 0 % アセトン溶液、4 5 0 nm) を有する生成物として得られる。

30

【 0 0 1 7 】

実施例 3

2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノンの製造

レゾルシノール 1 1 0 g、3 7 % H C 1 7 0 0 ml およびチオグリコール酸 (2 - メルカプト酢酸) 1 5 g を混合する。

α , α , α - トリクロロトルエン 2 0 0 g (1 . 0 2 モル) を温度 5 0 で 3 時間かけて加える。

40

次いで温度を徐々に 9 5 に増加させる。

次いで、結晶性生成物を水と良く混和し得る溶剤中に入れ、次いで有機相を当業者には一般的な方法で洗浄する。

再結晶化後、生成物を集め、換気オープン中で乾燥させることにより、収率 9 6 . 5 % に相当する 2 0 7 g の 2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノンが、融点 1 3 9 ~ 1 4 3 、総キサンテノン含有量約 0 . 5 % に相当する光学濃度 5 0 0 (1 0 % アセトン溶液、4 5 0 nm、4 cm セル) を有する生成物として得られる。

【 0 0 1 8 】

実施例 4

実施例 3 と同じ手順で操作するが、触媒はメチルチオグリコール酸エステル (式 VI) 1 0

50

g から製造する。処理後、収率 79 % に相当する 169 g の 2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノンが、光学濃度 420 で得られる。

【0019】

実施例 5

実施例 3 と同じ手順で操作するが、触媒はブチルメルカプトプロピオン酸エステル (式 VI) 15 g から製造する。処理後、収率 90.7 % に相当する 194 g の 2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノンが、光学濃度 120 で得られる。

【0020】

実施例 6

この例は、低着色ベンゾフェノンを得るには、本発明の触媒を使用すれば、合成を高温で行なうことが絶対に不可欠という訳ではないことを示す。

レゾルシノール 110 g、32 % HCl 1600 g および 3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム塩 (式 VII) 12 g を混合する。この混合物に、 α , α , α - トリクロロトルエン 200 g (1.02 モル) を温度 30 で 3 時間かけて加える。この同じ温度を攪拌しながらさらに 3 時間維持する。次いで、生成物を濾別し、水洗し、換気オープン中で乾燥させる。収率 96 % に相当する 205 g の 2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノンが、融点 139 ~ 143、総キサンテノン含有量約 0.4 ~ 0.6 % に相当する光学濃度 100 ~ 140 を有する生成物として得られる。

【0021】

実施例 7

2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノンおよび 2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノンの製造

レゾルシノール 110 g、32 % HCl 1560 ml および 3 - メルカプトプロピオン酸 10 g を混合する。

α , α , α - トリクロロトルエン 200 g (1.02 モル) を温度 35 ~ 40 で 3 時間かけて加える。

次いで温度を 70 ~ 80 に 1 時間維持する。

溶剤 600 g を加えて結晶性生成物を溶解させ、生成物中の温度を 95 に上げる。

相に分れた後、下側の酸性水相を分離し、この酸性の相を循環使用することができる。

有機相を、炭酸水素ナトリウム 30 g を含む水 150 ml で、次いで水 100 ml で洗浄する。

ジヒドロキシベンゾフェノンを含むこの有機相を共沸乾燥させる。

2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノンを得たい場合、中間ベンゾフェノンを分離せずに、 K_2CO_3 および硫酸メチルを使用して塩化することにより、メチル化を直接行なうことができる。

融点 62.5 ~ 63.8、光学濃度 0.8 (ベンゾフェノンの 20 % 溶液、1 cm セル中、450 nm で測定) を有する 2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン 190 g が得られる。

より高い純度を求める場合、ジヒドロキシベンゾフェノンを予め冷却により再結晶化させることができる。

次いで、暗黄色の結晶性生成物を 20 で焼結漏斗上に集め、同じ溶剤 100 g で洗浄する。

生成物を換気オープン中、80 で乾燥させ、収率 95.8 % に相当する 205 g の精製 2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノンが、融点 139 ~ 144、光学濃度 80 ~ 120 (10 % アセトン溶液、450 nm)、したがって総キサンテノン含有量 0.20 ~ 0.25 % を有する生成物として得られる。

【0022】

実施例 8

この実施例は、本発明の触媒を使用すれば、薬品を反応させる方法はあまり重要ではないことを示す。実施例 7 と同じ材料および同じ一般的な方法を使用するが、薬品の投入は逆

10

20

30

40

50

である、すなわちレゾルシノール 110 g および 32% HCl 560 g の混合物を、 α , α , α -トリクロロトルエン 200 g およびメルカプトプロピオン酸 10 g の混合物に温度 50 で 2 時間かけて加える。以下の手順は実施例 7 とまったく同じである。実施例 7 ですでに説明した様に、この方法を 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンの合成と組み合わせる、または、中間ベンゾフェノンを分離せずに、 K_2CO_3 で同様に塩化を行なった後、塩化オクチルでアルキル化することもできる。そうでない場合、処理後、総キサンテノン含有量 0.2% 未満に相当する光学濃度 50 を有する 2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン 192 g が得られる。

【0023】

実施例 9

10

2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンおよび 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンの製造

実施例 7 で分離した下側水相（または酸性の母液）を取り、レゾルシノール 110 g を 3-メルカプトプロピオン酸 5 g と共に加え、次いで α , α , α -トリクロロトルエンを加え、実施例 7 とまったく同じ手順を行なう。

収率 97% に相当する 208 g の 2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンが、光学濃度 50 ~ 60 (10% アセトン溶液、450 nm)、したがって総キサンテノン含有量 0.15 ~ 0.20% を有する生成物として得られる。

実施例 7 と同様に、結晶性生成物を予め溶剤中に入れ、続いて洗浄、塩化を行ない、硫酸メチルでメチル化することにより、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンの合成と組み合わせることもできる。融点 62.5 ~ 63.8、光学濃度 0.5 ~ 1 を有する 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン 188 g が得られる。

20

【0024】

実施例 10

2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンの製造

メトキシフェノール 124 g、32% HCl 600 ml および 3-メルカプトプロピオン酸 10 g を混合する。

α , α , α -トリクロロトルエン 200 g (1.02 モル) を温度 35 ~ 40 で 3 時間かけて加える。

次いで温度を 70 ~ 80 に 1 時間維持する。

30

相に分れた後、下側の酸性水相を分離する。

有機相を、炭酸水素ナトリウム 30 g を含む水 150 ml で、次いで水 100 ml で洗浄する。

低分子量アルコール 200 ml を加え、混合物を冷却して 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンを結晶化する。

生成物を濾別し、最少量の同じアルコールで洗浄する。

生成物を換気オープン中、50 で乾燥させ、収率 50% に相当する 114 g の精製 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンが、融点 62.5 ~ 63.8、光学濃度 2 (20% アセトン溶液、450 nm で測定) を有する生成物として得られる。

【0025】

40

実施例 11

2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノンの製造

3-オクトキシフェノール 222 g、32% HCl 600 ml および 3-メルカプトプロピオン酸 10 g を混合する。

α , α , α -トリクロロトルエン 200 g (1.02 モル) を温度 35 ~ 40 で 3 時間かけて加える。

次いで温度を 70 ~ 80 に 1 時間維持する。

相に分れた後、下側の酸性水相を分離する。

有機相を、炭酸水素ナトリウム 30 g を含む水 150 ml で、次いで水 100 ml で洗浄する。

50

低分子量アルコール 200 ml を加え、混合物を冷却して 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシベンゾフェノン を結晶化する。

生成物を濾別し、最少量の同じ低級アルコールで洗浄する。

生成物を換気オープン中、40 で乾燥させ、収率 45 % に相当する 146 g の 2 - ヒドロキシ - 4 - オクチルオキシベンゾフェノン が、融点 47 ~ 59 、光学濃度 0.25 を有する生成物として得られる。

【0026】

実施例 12

この実施例は、本発明で使用する触媒の、理論的には触媒として作用し得る求核化合物に対する、および先行技術で使用されている触媒に対する優位性を示す。

10

このために、2 ~ 10 モル % の下記の触媒を使用して 20 種類の 2, 4 - ジヒドロキシベンゾフェノンの試料を製造した。

表 I

試料番号	使用した触媒の性質	光学濃度
1	メタンスルホン酸	~ 10800
2	1, 4 - チオキサン	~ 10000
3	なし	~ 7000
4	二硫化炭素	~ 7200
5	フェノール	~ 6500
6	ジメチルアミノピリジン塩酸塩	~ 6500
7	トリフリック酸	~ 6000
8	2 - メルカプトエチルアミン塩酸塩	~ 5600
9	メチルジアルキル (C ₁₈) アミン	~ 5000
10	ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム	~ 4800
11	ジメチルスルホキシド	~ 4000
12	ポリビニルアルコール	~ 4000
13	γ - メルカプトトリメトキシシラン	~ 3000
14	n - ヘキサノール	1700
15	ラウリルメルカプタン	1500
16	チオグリコール酸	500
17	2 - メルカプトエタノール	220
18	3 - メルカプトプロピオン酸	150
19	3 - メルカプト - 1 - プロパンスルホン酸、 ナトリウム塩	100 ~ 140
20	ブチル - 3 - メルカプトプロピオネート	100 ~ 120

20

30

40

表 I に示す結果は、本発明により製造した試料が、光学濃度を、したがって生成物の品質を著しく改良することを示している。

【0027】

50

実施例 1 3

この実施例では、使用する触媒の量的な影響を研究する。

下記の量の 3 - メルカプトプロピオン酸からなる触媒を使用して 2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノンの 6 種類の試料を製造した。

<u>試料番号</u>	<u>トリクロロトルエン 1 モルあたりの 3 - メルカプトプロピオン酸の量</u>
1	2. 5 g
2	5 g
3	10 g
4	20 g
5	30 g
6	200 g

10

6 種類の試料に対して、上記の条件下で測定した光学濃度の結果を以下に示す。

<u>試料番号</u>	<u>光学濃度</u>
1	2500
2	300
3	100
4	80
5	80
6	55

20

したがって、経済的な観点から、 α , α , α - トリハロトルエン 1 モルあたりの触媒が 10 g を超えると不利であることが分かる。

30

【 0 0 2 8 】

実施例 1 4

塩酸水相を循環使用する影響を調べた。

このために、2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノンの 5 種類の試料を、第一の試料に関しては実施例 4 に記載する様に操作して、試料 2 ~ 5 のそれぞれは塩酸水相を循環使用し、同時に触媒の量を再調整して製造した。

5 種類の試料のそれぞれについて測定した光学濃度の結果を以下に示す。

<u>試料番号</u>	<u>光学濃度</u>
1	120
2	70
3	60
4	55
5	40

40

塩酸水相を循環使用して得られる利点は明らかである。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

審査官 柿澤 恵子

(56) 参考文献 特開平 0 2 - 2 3 5 8 3 9 (J P , A)
特公昭 4 8 - 0 2 8 4 3 1 (J P , B 1)
特公昭 4 8 - 0 2 9 2 1 8 (J P , B 1)
米国特許第 0 3 6 3 9 4 8 3 (U S , A)
米国特許第 0 3 7 6 9 3 4 9 (U S , A)
特開昭 4 8 - 1 0 3 5 5 5 (J P , A)
特開昭 6 0 - 2 0 2 8 3 9 (J P , A)
特公昭 4 2 - 0 0 0 1 0 4 (J P , B 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 45/00- 45/67
C07C 49/82- 49/84
B01J 27/04- 27/057