(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3655540号
(P3655540)
(45)発行日　平成17年6月2日(2005.6.2)　(24)登録日　平成17年3月11日(2005.3.11)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C07C 51/235　C07C 51/235
C07C 63/04　C07C 63/04

請求項の数 1　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願2000-281413(P2000-281413)
(22)出願日　平成12年9月18日(2000.9.18)
(65)公開番号　特開2002-88014(P2002-88014A)
(43)公開日　平成14年3月27日(2002.3.27)
審査請求日　平成14年5月22日(2002.5.22)

(73)特許権者　398037527
エア・ウォーター・ケミカル株式会社
東京都千代田区外神田２丁目１６番２号
(74)代理人　100075535
弁理士　池条　重信
(74)代理人　100046719
弁理士　押田　良輝
(72)発明者　藤林　良一
茨城県鹿嶋市大字光３番地　住金ケミカル株式会社　開発研究所内
(72)発明者　小沼　文夫
茨城県鹿嶋市大字光３番地　住金ケミカル株式会社　開発研究所内

審査官　星野　紹英

最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭素環式芳香族カルボン酸類の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
炭素環式芳香族アルデヒド類を酸化して対応するカルボン酸を製造する方法において、炭素環式芳香族アルデヒド類を非極性有機溶媒中、アルカリ金属水酸化物の存在下加熱することを特徴とする炭素環式芳香族カルボン酸類の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
この発明は、医薬品、農薬、液晶化合物等の合成中間体として有用な炭素環式芳香族カルボン酸類の製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
炭素環式芳香族カルボン酸類は、従来、対応する芳香族アルデヒドの過マンガン酸酸化、クロム酸酸化などによって製造されていたが、それぞれ多量の副生物が生成するばかりでなく、触媒による環境汚染等の問題があり、これらに代わるいくつかの反応が提案されている。
【０００３】
例えば、クミンアルデヒドを水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機アルカリ塩を用いるアルカリ性条件下で過酸化水素によって酸化してクミン酸を得る方法（特開昭６３－２６４５５１号公報）、飽和もしくは不飽和の脂環式または芳香族のアルデヒド類をジ

メチルホルムアミド、γ－ピコリン等の塩基性有機溶媒中で過酢酸、過安息香酸等の有機過酸で酸化処理し、対応するカルボン酸類に誘導するカルボン酸類の合成方法（特開平３－１５７３４５号公報）、水非混和性有機溶媒中で対応する芳香族アルデヒド類を有機過酸で酸化処理するに際して、該酸化を有機酸のアルカリ金属塩類の存在下に行う方法（特開平７－２７２９号公報）が提案されている。

【０００４】

また、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムを１８０℃で混合溶融した中にバニリンを添加し、バニリン酸を合成する方法（ＯＲＧＡＮＩＣ　ＳＹＮＴＨＥＳＥＳ　ＣＯＬＬＥＣＴＩＶＥ　ＶＯＬＵＭＥ　４，Ｐ９７４）も知られている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

上記特開昭６３－２６４５５１号公報に開示の方法は、過酸化水素と無機アルカリ塩を用いる反応の危険性が高く、工業的な製造方法とは言い難い。また、特開平３－１５７３４５号公報、特開平７－２７２９号公報に開示の方法は、酸化反応に使用する過酢酸、過安息香酸等の有機過酸自体が高価であり、また、安全性の面からも必ずしも取扱い易いものではなく、工業的に優れた方法とは言えない。

【０００６】

ＯＲＧＡＮＩＣ　ＳＹＮＴＨＥＳＥＳ　ＣＯＬＬＥＣＴＩＶＥ　ＶＯＬＵＭＥ４，Ｐ９７４に開示のアルカリ金属溶融状態でカルボン酸を合成する方法は、原料、副原料コストの面で有利ではあるが、反応温度が１８０～１９０℃と苛酷で、汎用装置では対応できない。また、反応の制御も難しく、工業的に優位な方法とは言えない。

【０００７】

本発明の目的は、上記従来技術の課題を解消し、工業的に有利な温和な反応条件で安全に反応を行うことができ、かつ、高純度、高収率で炭素環式芳香族カルボン酸が得られる炭素環式芳香族カルボン酸の製造方法を提供することにある。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明の炭素環式芳香族カルボン酸の製造方法は、炭素環式芳香族アルデヒド類を酸化して対応するカルボン酸を製造する方法において、炭素環式芳香族アルデヒド類を非極性有機溶媒中、アルカリ金属水酸化物の存在下加熱することを特徴とする。このように、炭素環式芳香族アルデヒド類を非極性有機溶媒中、アルカリ金属水酸化物の存在下加熱することによって、温和な反応条件で、安全に反応を行うことができると共に、高純度、高収率で炭素環式芳香族カルボン酸を得ることができる。

【０００９】

【発明の実施の形態】

本発明において原料として使用する炭素環式芳香族アルデヒド類は、市場で容易に入手することができるもの、または、例えば塩化ベンジルのソムレー（Ｓｏｍｍｅｌｅｔ）反応等、常法により容易に合成できるもので、分子内に少なくとも１つ以上のアルデヒド基を有するものである。

【００１０】

本発明において用いる原料の炭素環式芳香族アルデヒド類には、置換基が導入されていてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン等が挙げられる。アルキル基としては、炭素数が１～５の低級アルキル基で、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が好ましい。アルコキシ基としては、炭素数が１～５の低級アルコキシ基で、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が好ましい。水酸基は、アセチル基等でエステル化されていてもよい。本発明において用いる原料の炭素環式芳香族アルデヒド類には、上記置換基が２つ以上導入されていてもかまわない。

【００１１】

本発明において原料の炭素環式芳香族アルデヒド類としては、クミンアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、ヒドロキシ

ベンズアルデヒド、サルチルアルデヒド、アントラセンアルデヒド等が挙げられる。

【００１２】

本発明において使用する非極性有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン、メチルビフェニル等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素、ペンタン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、クロルベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジイソプロピルエーテル、メチルフェニルエーテル等のエーテル類等を挙げることができる。

【００１３】

非極性有機溶媒の使用量は、任意に選択でき特に制限されないが、通常、芳香族アルデヒド類１重量部に対して約２～２０重量部の範囲が好ましい。

【００１４】

本発明で使用するアルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム、水酸化ルビジウム等を単独あるいは混合して使用できるが、安価で工業的に入手が容易な水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。より好ましくは、反応温度を低くできる水酸化カリウムである。

【００１５】

アルカリ金属水酸化物の使用量は、原料である炭素環式芳香族アルデヒドに対して２～１０倍モル、好ましくは３～７倍モルである。アルカリ金属水酸化物の使用量は、炭素環式芳香族アルデヒドに対して２倍モル未満では反応が完結せず、１０倍モルを超えると操作面で不具合となり、且つ、経済的でない。

【００１６】

使用するアルカリ金属水酸化物の形状は、特に制限されないが、分散状態を良好に保つため、予め粉砕するか、溶媒中ディスパーサ等で粉砕して使用することもできる。

【００１７】

反応温度は、特に指定されないが、アルカリ金属水酸化物が溶融する温度は必要でなく、４０～１８０℃で反応可能で、好ましくは６０～１２０℃である。

【００１８】

原料である炭素環式芳香族アルデヒド類の仕込み方法は、最初に一括して仕込んでも反応には全く支障はないが、反応が速やかに起こるために時間当たりの発熱量が大きくなり、反応液の温度が急激に上昇する恐れがある。したがって、反応温度を制御するためには、非極性有機溶媒とアルカリ金属水酸化物を反応容器に仕込み、所定温度に加熱したのち、原料の炭素環式芳香族アルデヒド類を逐次装入することが望ましい。この際、非極性有機溶媒に炭素環式芳香族アルデヒド類が溶ける場合は、非極性有機溶媒に炭素環式芳香族アルデヒド類を溶解した溶液を連続的に滴下するのが、操作性の面から好ましい。

【００１９】

反応時間は、０．５～５時間程度であり、適正な温度であれば０．５～２時間で反応は完了する。反応終了時生成した炭素環式芳香族カルボン酸類は、アルカリ金属塩となり、溶媒中にスラリーとなって分散している。したがって、生成した炭素環式芳香族カルボン酸類は、任意の方法、例えば、反応完了後水を加え、炭素環式芳香族カルボン酸アルカリ金属塩を溶解して分液後、水層を酸析して回収するか、あるいは、水を添加して炭素環式芳香族カルボン酸アルカリ金属塩を溶解し、分液前に酸析して溶媒層に炭素環式芳香族カルボン酸を抽出分離し、溶媒を濃縮して回収することもできる。回収した炭素環式芳香族カルボン酸は、必要に応じて公知の方法によって精製する。

【００２０】

【実施例】

実施例１

容量５００ｍｌの撹拌機付きフラスコにキシレン１５０ｇ、純度９５％の水酸化カリウム３０ｇ（０．５０９モル）、ｐ－トルアルデヒド１２．２ｇ（０．１０２モル）を仕込み、撹拌下、１００℃まで昇温し、２時間撹拌を継続して反応させた。その後、反応液に水２００ｇを加え、生成したｐ－トルイル酸カリウム塩を溶解したのち、３０分間静置後分

液し、下層の水層に塩酸を加えてｐＨ２．０とし、析出した結晶を濾過、水洗し、乾燥してｐ－トルイル酸１３．７ｇを得た。このｐ－トルイル酸を液体クロマトグラフを用いて分析し、面積百分率による純度を求めた。その結果、ｐ－トルイル酸の純度は９９．６％、収率は９９モル％であった。

【００２１】

実施例２～６

実施例１の反応溶媒のキシレンを表１に示す他の反応溶媒に代えた以外は、実施例１と同一条件で同様の操作を行い、実施例１と同様にｐ－トルイル酸の純度と収率を求めた。その結果を表１に示す。

【００２２】

【表１】

	溶　媒　種	収率 (モル%)	純度 (%)
実施例2	トルエン	97	99
実施例3	メチルナフタレン	99	99
実施例4	ジクロロベンゼン	98	99
実施例5	ヘプタン	90	98
実施例6	メチルフェニルエーテル	97	99

【００２３】

実施例７～１３

実施例１の原料であるｐ－トルアルデヒドに代えて等モルの表２に示す原料を用い、実施例１と同一条件で同様の操作を行い、実施例１と同様に得られた炭素環式芳香族カルボン酸の純度と収率を求めた。その結果を表２に示す。

【００２４】

【表２】

	原料	生成物	収率 (モル%)	純度 (%)
実施例7	ベンズアルデヒド	安息香酸	86	94
実施例8	O-トルアルデヒド	O-トルイル酸	97	99
実施例9	p-クロロベンズアルデヒド	p-クロロ安息香酸	84	95
実施例10	2-ナフトアルデヒド	2-ナフトエ酸	95	97
実施例11	1-ナフトアルデヒド	1-ナフトエ酸	49	98
実施例12	p-ヒドロキシベンズアルデヒド	p-ヒドロキシ安息香酸	98	99
実施例13	サリチルアルデヒド	サリチル酸	28	98

【００２５】

比較例

実施例１の反応溶媒をキシレンからＤＭＦ、トリエチレングリコールまたはスルホランに代えた以外は、実施例１と同一条件で同様の操作を行なったが、いずれの場合もｐ－トル

イル酸はほとんど生成しなかった。

【００２６】

【発明の効果】

本発明の炭素環式芳香族カルボン酸類の製造方法は、高価な酸化剤が不要で、温和な反応条件で安全に反応を行うことができるから、特殊な反応装置も必要なく、高純度、高収率で炭素環式芳香族カルボン酸を得ることができ、工業的に極めて有効な方法である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０７－００２７３０（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１８６０６０（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０４７２４１（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５２４５４８（ＪＰ，Ａ）
特表平０８－５０６８０９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１２２６４９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０７２９４８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１８９２４７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－０４４５３８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－０９６５１６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１５７２１５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０６１１１５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C07C 51/00
C07C 63/00