

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4334867号
(P4334867)

(45) 発行日 平成21年9月30日(2009.9.30)

(24) 登録日 平成21年7月3日(2009.7.3)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 45/28 (2006.01)

C O 7 C 45/28

C O 7 C 49/76 (2006.01)

C O 7 C 49/76

A

C O 7 C 49/78 (2006.01)

C O 7 C 49/78

C O 7 C 51/265 (2006.01)

C O 7 C 51/265

C O 7 C 63/04 (2006.01)

C O 7 C 63/04

請求項の数 29 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-534252 (P2002-534252)
 (86) (22) 出願日 平成13年10月5日 (2001.10.5)
 (65) 公表番号 特表2004-523477 (P2004-523477A)
 (43) 公表日 平成16年8月5日 (2004.8.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2001/004426
 (87) 国際公開番号 W02002/030862
 (87) 国際公開日 平成14年4月18日 (2002.4.18)
 審査請求日 平成16年7月23日 (2004.7.23)
 (31) 優先権主張番号 0024745.2
 (32) 優先日 平成12年10月10日 (2000.10.10)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

前置審査

(73) 特許権者 503133922
 ザ、クイーンズ、ユニバーシティー、オブ
 、ベルファースト
 THE QUEEN'S UNIVERS
 ITY OF BELFAST
 イギリス、ビーティー7・1エヌエヌ、ベル
 ファースト、ユニバーシティー・ロード
 University Road, Be
 lfast BT7 1NN GB
 (74) 代理人 100065916
 弁理士 内原 晋
 (74) 代理人 100081282
 弁理士 中尾 俊輔
 (74) 代理人 100085084
 弁理士 伊藤 高英

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルキル化芳香族化合物の酸化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオン性液体および窒素の酸素酸種の存在下でアルキル芳香族化合物を酸化剤と混合する過程を含むアルキル芳香族化合物の酸化方法であって、0℃乃至250℃の温度範囲で進行する前記酸化方法において、前記イオン性液体が、有機性アニオン、または硫黄、窒素、リン、ケイ素、セレン、テルル、ヒ素、アンチモン、ビスマス をベースとするアニオン、または金属のオキソアニオンを含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記酸化剤を、(i) 諸形態の活性酸素、(ii) 窒素の含水および無水酸化物およびオキシハロゲン化物、(iii) 硫黄化合物、および(iv) それらの組合せから成る群から選

10

【請求項 3】

前記活性酸素の形態を、空気、ジオキシゲン、過酸化物、超酸化物、およびそれらの組合せから成る群から選んだ請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記硫黄化合物が硫黄の酸／塩基である請求項 2 記載の方法。

【請求項 5】

前記硫黄の酸／塩基が硫酸、スルホン酸、またはそれらの組合せである請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

20

ブロンステッド酸性条件下で行うことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記窒素の酸素酸種が硝酸塩または硝酸であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記イオン性液体および反応生成物を、蒸留、昇華、重力分離、溶媒抽出、結晶化、超臨界流体抽出、およびクロマトグラフィから成る群から選んだ一つ以上のプロセスによって分離する請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記蒸留が蒸気蒸留または共沸蒸留を含む請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

前記イオン性液体のカチオンが、アンモニウム、ピラゾリウム、1, 3-ジアルキルイミダゾリウム、ピリジニウム、アルキルピリジニウム、ポリアルキルピリジニウム、アルキルホスホニウム、およびポリアルキルホスホニウムから成る群から選んだ一つ以上のカチオンである請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 11】

前記カチオンが 1, 3-ジアルキルイミダゾリウムカチオンである請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記 1, 3-ジアルキルイミダゾリウムカチオンが 1-メチル-3-ブチルイミダゾリウムである請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

前記アニオンが、硝酸塩またはメタンスルホン酸塩である請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

前記硫黄含有アニオンが硫酸塩、硫酸水素塩、またはそれらの組合せである請求項 1 乃至 12 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 15】

前記有機アニオンがトリフルオロ酢酸塩、酢酸塩、またはそれらの組合せである請求項 1 乃至 12 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 16】

前記イオン性液体が二つ以上あることを特徴とする請求項 1 乃至 15 のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

酸が存在することを特徴とする請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

前記酸を、窒素、硫黄、セレン、テルル、リン、ヒ素、およびアンチモンの酸素酸と、有機酸アニオンと、それらの組合せとから成る群から選んだ請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】

前記酸を、メタンスルホン酸、硝酸、亜硝酸、およびそれらの組み合わせから成る群から選んだ請求項 17 または 18 記載の方法。

【請求項 20】

前記イオン性液体／酸の組み合わせが前記酸化の触媒としても作用することを特徴とする請求項 17 乃至 19 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 21】

前記酸を酸化剤によって再酸化することを特徴とする請求項 17 乃至 20 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 22】

前記再酸化剤が空気中のジオキシゲンである請求項 21 記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 2 3】

前記イオン性液体が 1-ブチル 3-メチルイミダゾリウムメタンスルホン酸塩（[bmim][OMs]）であり、前記酸化剤が硝酸であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 2 4】

前記イオン性液体が 1-ブチル 3-メチルイミダゾリウム硝酸塩（[bmim][NO₃]）であり、前記酸化剤がメタンスルホン酸であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 2 5】

トルエン、キシレン、またはアルキルベンゼンを酸化することを特徴とする請求項 1 乃至 2 4 のいずれかに記載の方法。 10

【請求項 2 6】

p-キシレンを酸化することを特徴とする請求項 1 乃至 2 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 7】

前記アルキル芳香族化合物の中の芳香環に隣接する炭素原子上のアルキル基を酸化させることを特徴とする請求項 1 乃至 2 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 8】

アルデヒドまたはアルコールを調製することを特徴とする請求項 1 乃至 2 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 2 9】

請求項 1 乃至 2 8 のいずれかに記載の方法におけるイオン性液体の使用。 20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はトルエン、キシレン等の芳香族化合物を酸化するアルキル芳香族化合物の酸化方法に関する。トルエン、キシレン等の化合物の酸化は重要な反応であり、大規模に実施されている。テレフタル酸等、酸化反応の生成物はポリマー産業で広く利用されている。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

トルエンの酸化には種々の方法が存在する。その例は、ジオキシゲン、コバルト (III) ^[1]、^[2]触媒、過ヨウ素酸塩^[3]、空気、触媒として Cs₅[SiW₁₁O₃₉Ru (III) (H₂O) · 7 H₂O (59% の収率) ^[4]、Ru (VIII) 酸化物の触媒作用を受ける次亜塩素酸塩、[Bu₄N] Br 中の四酸化物^[5]を利用したものがあげられる。（ここで、各 [1] ～ [5] は明細書の最後部の参照例を示す。）上記の方法は、良好な結果を収めているが、化学量論的量の酸化剤または特別な触媒が必要である。 30

【0003】

【課題を解決するための手段】

出願人らは、アルキル基を部分的または完全に酸化して、アルコール、アルデヒド、ケトンまたはカルボン酸を生成する方法を開発した。

【0004】

したがって本発明の一つの観点では、イオン性液体の存在下において芳香族を酸化剤または硫黄化合物と混和する、アルキル芳香族化合物の酸化方法を提供する。 40

【0005】

本発明方法では、酸化剤として、空気、ジオキシゲン、過酸化物、スーパーオキシド、その他活性酸素、亜硝酸塩、硝酸塩、硝酸またはその他の（含水または無水）窒素の酸化物（またはオキシハライド）を用いている。本発明方法は通常はブロンステッド酸性条件下で行われる。

【0006】

本発明方法は、好適には、硝酸塩、硝酸等の窒素の酸素酸種の存在下で、芳香族化合物のアルキル側鎖の酸化を伴う。この窒素 (V) 種はアルキル基を酸化し、つづいて窒素の低 50

原子価形態へと還元される。この低原子価窒素は酸化剤によって窒素(V)へと再び酸化することができる。他の好適な酸化剤としては、ジオキシゲン(空気)、酸素、過酸化物、スーパーオキシド等があげられる。

【0007】

他に、 H_2SO_4 、 H_2SO_3 等の硫黄の酸/塩基等の所定の硫黄化合物も好適な酸化剤である。

【0008】

また、本発明では、蒸留、蒸気蒸留、共沸蒸留、昇華、重力分離、溶媒抽出、結晶化、超臨界流体抽出法、クロマトグラフィ等の物理的または化学的手段によって、イオン性液体と生成物とを分離することも可能である。

10

【0009】

イオン性液体は正電荷を有するカチオンと負電荷を有するアニオンの2つの化合物から成る。一般に、塩であることの基準(アニオンおよびカチオンから成る)を満たし、反応温度またはその近傍で液体であるか、または反応のいずれの段階でも液体である化合物は、すべてイオン性液体であると定義することができる。

【0010】

本発明方法に用いられるカチオンは、1-メチル-3-ブチルイミダゾリウム等の1,3-ジアルキルイミダゾリウムカチオンであることが好適である。この工程に使われるその他のカチオンは、アンモニウム、ピラゾリウム、およびその他ピリジニウム、アルキルもしくはポリアルキルピリジニウム、アルキルもしくはポリアルキルホスホニウムのカチオンである。

20

【0011】

本発明方法に用いられるアニオンは、硫酸塩、硫化水素等の硫黄含有アニオンが好適である。硫黄を含有していないアニオンには、窒素、リン、ホウ素、珪素、セレン、テルル、ハロゲンをベースとするもの、金属のオキソアニオン、トリフルオロ酢酸、酢酸等の有機アニオン、およびアンチモン、ビスマスベースとするアニオン等がある。好適なアニオンは硝酸塩またはメタンスルホン酸塩である。

【0012】

2つ以上のイオン性液体またはイオン性液体を組み合わせたものを使用してもよい。

【0013】

適切な工程条件

温度：理想的には100~120℃、しかし0~250℃でも可。

圧力：理想的には大気圧、しかし1mbar~100barでも可。

時間：理想的には24~48時間、しかし1分~1ヶ月でも可。

30

【0014】

反応は、好適には酸の存在を必要としている。酸は一般には窒素、硫黄、セレン、テルル、リン、ヒ素、アンチモンの酸素酸、または(酢酸、トリフルオロ酢酸等の)有機酸アニオンである。

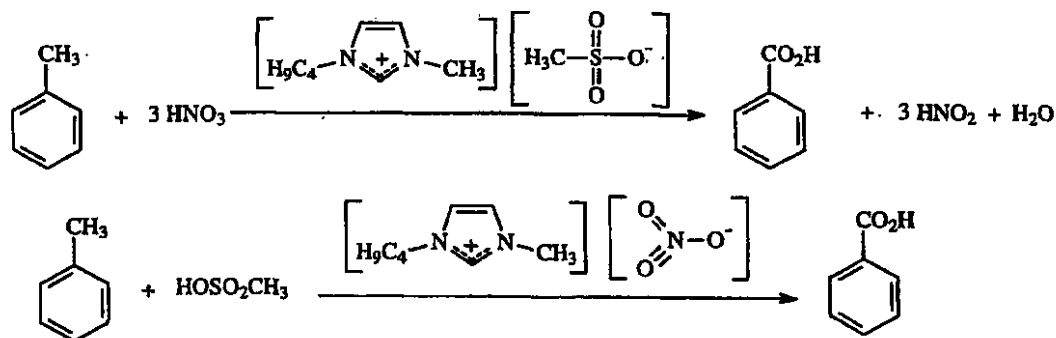
【0015】

トルエンの酸化を下記の化学式(化1：トルエンの安息香酸への酸化)に示す。この化学式(化1)よりわかるように、反応は、[bm in][OMs] (「OMs」=メタンスルホン酸塩)下で硝酸を添加することによって、または、[bm in][NO₃]下でメタンスルホン酸を添加することによって行われる。

40

【0016】

【化1】



10

【0017】

硝酸塩および硝酸（酸化剤）は、反応が進むにつれこの反応で使用した酸性条件下では不安定な亜硝酸に還元されると考えられている。この亜硝酸は次に酸化剤によって、硝酸塩／硝酸へと戻される。空気中のジオキシゲンで十分であるが、過酸化剤等の他の酸化剤も同様に好適である。

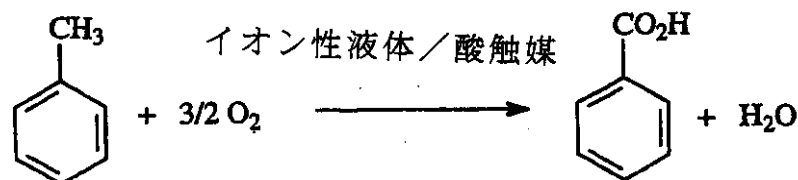
【0018】

反応は化学量論的量の硝酸（または硝酸塩）を用いるか、触媒作用的に行うことができる。後者の場合、反応で生成された亜硝酸を再度酸化するために空気が用いられ、全反応は下記の化学式（化2：空気中におけるトルエンの酸化の全反応）のようになる。

20

【0019】

【化2】



【0020】

本発明によって酸化可能な他の化合物は、o-またはp-キシレンである。最初にo-またはp-トルイル酸（2-または4-メチル安息香酸）になり、引き続きフタル酸またはテレフタル酸にそれぞれ酸化される。エチルベンゼンおよびn-プロピルベンゼンも同様の条件下で主たる生成物として、アセトフェノンおよびプロピオフェノンへと酸化される。この2つの反応より、おそらくはアルキル基の酸化的開裂によって安息香酸も生成される。

30

【0021】

【発明の実施の形態】

以下の実施例を参照に本発明を、さらに詳しく説明する。

【0022】

実施例1： [bmim][OMs] 中でのトルエンの酸化

電磁スターラーフレア (magnetic stirrer flea) および還流冷却器付の丸底フラスコ (25 cm³) 中で、メチルスルホン酸 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム (0.23 g、1 mmol) およびトルエン (0.18 g、2 mmol) を加えた。67%の硝酸水溶液 (0.28 g、3 mmol) を注意深く加え、混和物は環流下で48時間加熱した。フラスコを冷却し、生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。トルエンは全量反応しており、安息香酸 (収率70%) および副生成物 (2-および4-ニトロトルエン) による信号を検出した。生成物は、5 mmHg でクーゲルロー蒸留によって分離した。この結果、淡黄色の油分 (bp = 5 mmHg で 100 °C) であるニトロトルエンおよび無色の固体 (bp = 5 mmHg で 150 °C) である安息香酸が生成された。構造をNMR分析で確認

40

50

したところ、基準材料に準拠していた。

【0023】

実施例2： [bm in] [OMs] 中でのトルエンの酸化

電磁スターラーフレアおよび還流冷却器付の丸底フラスコ (25 cm^3) 中で、メチルスルホン酸1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム (0.23 g , 1 mmol) およびトルエン (0.46 g , 5 mmol) を加えた。67%の硝酸水溶液 (0.18 g , 2 mmol) を注意深く加え、混和物は環流下で48時間加熱した。フラスコを冷却し、生成物をガスクロマトグラフィで分析した。トルエンは全量反応しており、安息香酸 (収率90%) および副生成物 (2-および4-ニトロトルエン) による信号を検出した。生成物は、 5 mmHg でクーゲルロー蒸留によって分離した。この結果、淡黄色の油分 ($b_p = 5\text{ mmHg}$ で 100°C) であるニトロトルエンおよび無色の固体 ($b_p = 5\text{ mmHg}$ で 150°C) である安息香酸が生成された。構造をNMR分析で確認したところ、基準材料に準拠していた。

10

【0024】

実施例3： [bm in] [OMs] 中でのトルエンの酸化

電磁スターラーフレアおよび還流冷却器付の丸底フラスコ (25 cm^3) 中で、硝酸1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム (0.23 g , 2 mmol) およびトルエン (0.46 g , 5 mmol) を加えた。67%の硝酸水溶液 (0.29 g , 3 mmol) を注意深く加え、混和物は環流下で48時間加熱した。フラスコを冷却し、生成物をガスクロマトグラフィで分析した。トルエンは全量反応しており、安息香酸 (収率85%) および副生成物 (2-および4-ニトロトルエン) による信号を検出した。生成物は、 5 mmHg でクーゲルロー蒸留によって分離した。この結果、淡黄色の油分 ($b_p = 5\text{ mmHg}$ で 100°C) であるニトロトルエンおよび無色の固体 ($b_p = 5\text{ mmHg}$ で 150°C) である安息香酸が生成された。構造をNMR分析で確認したところ、基準材料に準拠していた。

20

【0025】

実施例4： エチルベンゼンの酸化

電磁スターラーフレアおよび還流冷却器付の 50 cm^3 の丸底フラスコ中で、エチルベンゼン (1.06 g , 10 mmol) および [bm im] [OMs] (1.0 g) を加えた。67%硝酸 (0.45 g , 5 mmol) を注意深く加え、混和物は環流下で加熱した。48時間後、生成物をガスクロマトグラフィで分析したところ、19%の未反応のエチルベンゼン、23%の安息香酸および57%のアセトフェノンがみとめられた。混和物を冷却し、水 (50 cm^3) を加えた。生成物はジエチルエーテル ($4 \times 20\text{ cm}^3$) によって抽出し、ロータリー・エバポレータ上で濃縮し、クーゲルロー蒸留により分離した。この結果、アセトフェノン (0.62 g , 51%) および安息香酸 (0.22 g , 18%) が生成された。

30

【0026】

実施例5： p-キシレンの酸化

電磁スターラーフレアおよび還流冷却器付の 50 cm^3 の丸底フラスコ中で、p-キシレン (1.07 g , 10 mmol) および [bm im] [OMs] (2.0 g) を加えた。67%硝酸 (0.90 g , 10 mmol) を注意深く加え、混和物は環流下で加熱した。24時間後、混和物をガスクロマトグラフィで分析し (約50%の転換率)、冷却後、水 (50 cm^3) を加えた。結果として生じた沈殿物を濾過によって収集し、クーゲルロー装置上で真空昇華によって精製した。その結果、2つの結晶性固体がみとめられ、4-メチル安息香酸 (0.50 g , 37%) およびベンゼン-1, 4-二酸 (テレフタル酸) (0.08 g , 5%) であることが確認された。残留物は未反応のp-キシレンであった。

40

【0027】

イオン性液体を含有する濾過水をロータリー・エバポレータ上で濃縮し (50 mmHg で 80°C)、電磁スターラーフレアおよび還流冷却器付の 50 cm^3 の丸底フラスコへと移した。p-キシレン (5.35 g , 50 mmol) および67%硝酸 (0.90 g , 10 mmol) を加えた。混和物は環流下で5日間加熱し、常温まで冷却した。この期間、p

50

ーキシレンの一部が蒸発により失われた。水希釈、濾過および昇華（上述のとおり）によって、4-メチル安息香酸（1.63 g、24%）およびベンゼン-1,4-二酸（テレフタル酸）（0.24 g、3%）がみとめられた。残留物は未反応のp-キシレンであった。

【0028】

実施例6： o-キシレンの酸化

電磁スターラーフレアおよび還流冷却器付の50 cm³の丸底フラスコ中で、o-キシレン（1.07 g、10 mmol）および[bmim][OMs]（1.0 g）を加えた。67%の硝酸（0.45 g、5 mmol）を注意深く加え、混和物は環流下で加熱した。40時間後、混和物をガスクロマトグラフィで分析し、42%の転換率で、2-メチル安息香酸および微量のフタル酸を得た。残留物は未反応のo-キシレンであった。

10

【0029】

実施例7： プロピルベンゼンの酸化

電磁スターラーフレアおよび還流冷却器付の50 cm³の丸底フラスコ中で、プロピルベンゼン（1.21 g、10 mmol）および[bmim][OMs]（1.0 g）を加えた。67%硝酸（0.45 g、5 mmol）を注意深く加え、混和物は環流下で加熱した。54および80時間後、混和物をガスクロマトグラフィで分析し15%の転換率を得た。プロピオフェノン、安息香酸、3-フェニルペンタンの3つの生成物（GCMS）が所定比率（2：1：微量）で確認された。

20

【0030】

本発明は、特に、アルキル置換基を有する芳香族化合物を芳香環に隣接する炭素原子上のアルカリ鎖上で酸化し、イオン性液体中で行われる酸化に関連している。

【0031】

酸化反応による生成物は、カルボン酸、ケトン、またはアルデヒド、アルコール等の酸化の中間化合物であるのが好適である。

【0032】

酸化は、メタンスルホン酸等の酸性プロモータを含有するイオン性液体中で行うのが好適である。

【0033】

酸化は、硝酸、亜硝酸、硝酸塩、亜硝酸塩等の窒素の酸または塩を含有するイオン性液体中で行うのが好適である。

30

【0034】

イオン性液体／酸性プロモータは、（空気中のジオキシゲン等の）酸化剤によって再度酸化することができ、イオン性液体／酸性プロモータはその後の反応においてリサイクル、再利用も可能である。

【0035】

イオン性液体／酸性プロモータは、蒸留、蒸気蒸留、共沸蒸留、昇華、重力分離、溶媒抽出、結晶化、超臨界流体抽出法、クロマトグラフィ等の物理的または化学的手段によって、生成物から分離することが可能である。

【0036】

本発明は、アルキル芳香族化合物の酸化においてイオン性液体を使用することにも拡大することができる。また、本発明の工程によって調製される限り、酸化されたアルキル芳香族化合物にも拡大することができる。

40

【0037】

参照例：

[1] ヘイ・エー・エス、ブランチャード・エイチ・エス 『Can.J.Chem.』 1965, 43, 1306（原文：Hay, A. S.; Blanchard, H. S. Can. J. Chem., 1965, 43, 1306）

[2] イチカワ・ワイ、ヤマシタ・ジー、トカシキ・エム、ヤマジ・ティー 『Ind. Eng. Chem.』 1070, 62, 38（原文：Ichikawa, Y.; Yamashita, G.; Tokashiki, M.; Yamaji, T. Ind. Eng. Chem., 1070, 62, 38）

50

[3] ヤマザキ・エス 『Org.lett.』 1999, 1, 2129 (原文:Yamazaki, S. 『Org. lett.』 1999, 1, 2129)

[4] ヒガシジマ・エム 『Chem. lett.』 1999, 1093 (原文:Higashijima, M. 『Chem. lett.』 1999, 1093)

[5] サッソン・ワイ、ザッピ・ジー・ディー、ノイマン・アール・ジェイ 『Org. Chem.』 1986, 51, 2880 (原文:Sasson, Y.; Zappi, G. D.; Neumann, R. J. 『Org. Chem.』 1986, 51, 2880)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 7 C 63/06 (2006.01)	C 0 7 C 63/06	
C 0 7 C 63/26 (2006.01)	C 0 7 C 63/26	B
B 0 1 J 31/02 (2006.01)	B 0 1 J 31/02	1 0 2 X
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(74)代理人 100095326

弁理士 畑中 芳実

(74)代理人 100115314

弁理士 大倉 奈緒子

(74)代理人 100117190

弁理士 玉利 房枝

(74)代理人 100120385

弁理士 鈴木 健之

(74)代理人 100123858

弁理士 磯田 志郎

(74)代理人 100148068

弁理士 高橋 洋平

(72)発明者 ジョン、マーチン、アール

イギリス、ビーティー１０・０イーユー、ベルファースト、フィナジー、イニショーウェン・ドラ
イブ・４０エー

(72)発明者 プラバックカー、スーハス、カットデアー

イギリス、ビーティー７・１エフワイ、ベルファースト、ユニバーシティー・ストリート・２７シ
ー

審査官 中西 聡

(56)参考文献 HOWARTH J., Oxidation of aromatic aldehydes in the ionic liquid [bmin]PF₆, Tetrahedron Letters, 2000年 8月19日, Vol.41, No.34, p.6627-6629

WELTON T., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis., Chemical Reviews, 1999年, Vol.99, No.8, p.2071-2083

Electrochemical oxidation of ethylbenzene ionic liquid, Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya A i Seriya B, 1993年, Vol.35, No.12, p.2060-2063

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 1/00-409/44

B01J 21/00-38/74

C07B 33/00, 61/00

REGISTRY (STN)

CAplus (STN)

CASREACT (STN)

JSTPlus (JDream2)

JST7580 (JDream2)