

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-133730

(P2014-133730A)

(43) 公開日 平成26年7月24日(2014.7.24)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO7C 213/02 (2006.01)	CO7C 213/02	4H006
CO7C 215/76 (2006.01)	CO7C 215/76	4H039
CO7C 209/36 (2006.01)	CO7C 209/36	
CO7C 211/52 (2006.01)	CO7C 211/52	
CO7B 61/00 (2006.01)	CO7B 61/00 300	

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2013-41026 (P2013-41026)	(71) 出願人	000003001 帝人株式会社
(22) 出願日	平成25年3月1日 (2013.3.1)		大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(31) 優先権主張番号	特願2012-269498 (P2012-269498)	(71) 出願人	504147254 国立大学法人愛媛大学
(32) 優先日	平成24年12月10日 (2012.12.10)		愛媛県松山市道後樋又10番13号
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100080609 弁理士 大島 正孝
		(74) 代理人	100109287 弁理士 白石 泰三
		(72) 発明者	鳥津 誠二 愛媛県松山市西垣生町2345番地 帝人株式会社松山事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3-アミノフェノールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 1, 3-ジニトロベンゼンから3-ニトロアニリンを還元反応における水素消費量を抑制して工業的に有利に高収率で製造し、次いで、3-ニトロアニリンから3-ニトロフェノールを経て、3-アミノフェノールを高収率で得る新規な方法を提供する。

【解決手段】 1, 3-ジニトロベンゼンを、パラジウム触媒とジエチルアミンの存在下、水素還元反応させ3-ニトロアニリンを生成し、ジアゾ化し加水分解してする3-アミノフェノールの製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

1, 3 - ジニトロベンゼンを、パラジウム触媒およびジエチルアミンの存在下、水素により還元して3 - ニトロアニリンを生成し、該3 - ニトロアニリンを亜硝酸ナトリウムにてジアゾ化した後加水分解せしめて3 - ニトロフェノールを生成し、次いで該3 - ニトロフェノールを水素還元せしめることを特徴とする3 - アミノフェノールの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、1, 3 - ジニトロベンゼンから3 - アミノフェノールの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来より、3 - アミノフェノールを製造する方法としては、ニトロベンゼンを出発原料としてスルホン化・還元・アルカリ溶融による方法が古くから知られている。しかしながら、この方法では強酸や強塩基を大量に用いるため、排水や廃棄物による環境汚染や製造装置の腐食、さらには爆発の危険性さえあり、いくつかの環境問題を抱えている。また、スルホン化では微量の硫黄分が残留するため、次いで行う貴金属触媒を使用した水素化還元で硫黄分が触媒毒となることが知られている。3 - ニトロアニリンの工業的製法としては1, 3 - ジニトロベンゼンを亜硫酸水素ナトリウムによる部分還元あるいは亜硝酸によるアニリンのニトロ化が知られているが、3 - アミノフェノールを製造する方法と同様の問題がある。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献1】特開平08 - 092176号公報

【非特許文献】**【0004】**

【非特許文献1】窒素酸化物の事典 鈴木 仁美 著 丸善株式会社

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであり、1, 3 - ジニトロベンゼンから3 - ニトロアニリンを工業的に有意に高収率で製造する方法を提供する。本発明は、さらに、水素による還元反応において水素消費量を抑制するとともに、3 - ニトロアニリンから3 - ニトロフェノールを経て、3 - アミノフェノールを高収率で得る新規な方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明は上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、パラジウム触媒の存在下、ジエチルアミンを添加し、3 - ニトロアニリンが高収率で得て、その後、3 - ニトロアニリンを亜硝酸ナトリウムの存在下ジアゾ化反応を行いその後加水分解反応を行うことにより3 - ニトロフェノールを得て、その後3 - ニトロフェノールを水素還元反応させ3 - アミノフェノールを得ることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を解決するに至った。

【0007】

本発明の3 - アミノフェノールの製造方法により上記課題を解決できる。そして、上記工程における3 - ニトロアニリンの製造工程においてジエチルアミンを添加することにより、水素消費量が抑制できることを見出した。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、還元反応における水素消費量を抑制するとともに、中間副生物の 3 - ヒドロキシアミノベンゼンの副生量も抑えて 1, 3 - ジニトロベンゼンから 3 - ニトロアニリンを生成する還元反応工程を含むことにより、1, 3 - ジニトロベンゼンから 3 - アミノフェノールを高収率で製造する方法が提供される。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 9 】

本発明の製造方法は上記のように、A) 3 - ニトロアニリンを製造する工程、B) 3 - ニトロフェノールを製造する工程、C) 3 - アミノフェノールを製造する工程の 3 つからなる。以下、純に説明する。

A) 3 - ニトロアニリンを製造する工程

本発明の製造方法においては、まず、1, 3 - ジニトロベンゼンに水素添加反応（水素還元反応）を行うことにより 3 - ニトロアニリンを製造する。出発原料に用いられる 1, 3 - ジニトロベンゼンは、ニトロベンゼンのニトロ化反応で、有利な位置選択性で容易に 1, 3 位がニトロ化された化合物を製造することができ、安価に入手することができる。ニトロ化反応は、公知のように、濃硝酸と濃硫酸の混合物とニトロベンゼンを反応させることにより行うことができる。

3 - ニトロアニリンを製造する水素添加反応の工程では、パラジウム触媒が用いられる。

【 0 0 1 0 】

パラジウム触媒は、パラジウム金属の状態でも使用できるが、通常はアルミナ、シリカゲル、カーボン、硫酸バリウム等の担体に担持されたものが用いられる。好ましいパラジウム触媒としては、例えば活性炭などのカーボンにパラジウムを担持させたパラジウム - 炭素 (Pd/C) や、アルミナに担持させたパラジウム - アルミナ (Pd/アルミナ) をあげることができる。パラジウム触媒を用いる量としては、1, 3 - ジニトロベンゼン 1 重量部に対してパラジウム金属自体の重量として $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ 重量部とするのが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$ 重量部とするのが最も好ましい。

【 0 0 1 1 】

この工程で用いられる反応溶媒としては水素添加反応に供される 1, 3 - ジニトロベンゼンの全量あるいは一部を溶解するものを用いることができる。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジクライム、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのアルコール類、グリコール類、エーテル類および N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒類が好ましく用いられるが、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 1, 2 - トリクロロエタン等の脂肪族あるいは芳香族、炭化水素、エステル類、ハロゲン化炭化水素も使用することができる。これらの溶媒は単独で用いても 2 種類以上混合して用いてもよい。これらのうち、更に生産性をよくする観点からは、溶解度の高い溶媒を選ぶのが好ましく、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒類、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン等のエーテル類をさらに好ましいものとして挙げるることができる。この工程における反応温度は、0 ~ 100 とするのが好ましく、20 ~ 85 がさらに好ましい。反応温度が 10 未満では中間体の 3 - ヒドロキシアミノニトロベンゼンで反応が停止することがあり好ましくない。

【 0 0 1 2 】

この工程における反応は、常圧下でも加圧下でも行うことができるが、好ましくは常圧 ~ 50 kg/cm^2 、より好ましくは $2 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ の下で行うのがさらに好ましい。本発明のこの工程においては、水素添加反応の際の添加物としてジエチルアミンを加えることで、1, 3 - ジニトロベンゼンから m - フェニレンジアミンの生成を抑制するこ

10

20

30

40

50

とができる。m フェニレンジアミンの生成が抑制され、3 - ニトロアニリンの生成を増やすことで、水素添加反応における水素消費量を抑制することができる。ジエチルアミンを用いる量としては水素添加反応に供される1, 3 - ジニトロベンゼン1重量部に対して0.1 ~ 4.0重量部が好ましく、0.5 ~ 2.5重量部がさらに好ましい。

【0013】

B) 3 - ニトロフェノールを製造する工程

次に、本発明の製造方法においては3 - ニトロアニリンに対して、亜硝酸ナトリウムによるジアゾ化反応を行い、その後のジアゾ化物を加水分解反応することにより、3 - ニトロフェノールを製造する。ジアゾ化反応は通常行われる方法で実施することができる。より具体的には、塩酸または硫酸存在下、3 - ニトロアニリンを水に溶解させ、0 ~ 5 で亜硝酸ナトリウム水溶液と反応させることによりジアゾニウム塩を得ることができる。得られた3 - ニトロアニリンのジアゾニウム塩の水溶液を、生成物に対して硫酸存在下、常圧では60 以上、加圧下では120 ~ 180 の温度で水により加水分解を行うことにより、3 - ニトロフェノールを得ることができる。

10

【0014】

C) 3 - アミノフェノールを製造する工程

最後に本発明の製造方法においては、3 - ニトロフェノールを再び水素還元反応を行うことで、ニトロ基を還元し、3 - アミノフェノールを得ることができる。本発明のこの工程における水素還元反応は、ジエチルアミンを用いないこと以外は、上述したA) 3 - ニトロアニリンを製造する工程と同様の種手法にて水素還元反応を行い、3 - アミノフェノールを製造することができる。

20

【実施例】

【0015】

以下、実施例により本発明の内容を更に具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定を受けるものではない。

¹H - NMRは日本電子製AL400で測定した。各化合物の¹H - NMRシフトは次に示す。1, 3 - ジニトロベンゼン ¹H NMR (CDCl₃, in ppm); 9.08 (t, J = 2.2 Hz 1H), 8.59 (dd, J = 2.2 and 7.9 Hz 2H), 7.83 (t, J = 8.3 Hz 1H)。3 - ニトロアニリン ¹H NMR (CDCl₃, in ppm); 7.56 (m, 1H) 7.48 (m, 1H) 7.26 (m, 1H) 6.94 (m, 1H)。3 - ヒドロキシアミノニトロベンゼン ¹H NMR (CDCl₃, in ppm); 7.87 (m, 1H), 7.80 (m, 1H) 7.41 (m, 1H), 6.95 (m, 1H)。1, 3 - ジアミノベンゼン ¹H NMR (CDCl₃, in ppm) 6.89 (t, J = 7.9 Hz 1H), 6.06 (dd J = 2.2 and 7.8 Hz 2H) 5.89 (t, J = 2.2 Hz 1H)。3 - ニトロフェノール ¹H NMR (CDCl₃, in ppm); 7.79 (m, 1H), 7.69 (m 1H) 7.40 (m, 1H), 7.17 (m, 1H)。3 - アミノフェノール ¹H NMR (CDCl₃, in ppm); 7.00 (m, 1H), 6.26 (m 1H) 6.22 (m, 1H), 6.18 (m, 1H)。

30

【0016】

実施例1

10% Pd/C 5mgを反応容器に加えアルゴン置換した後、脱水したTHF 10mlを加え、常圧下水素ガスを導入し1時間攪拌した。その後、ジエチルアミン1mlを加え、次いで脱水したTHF 10mlに溶解させた1, 3 - ジニトロベンゼン0.42g (2.5mmol)を加え、常圧下水素を導入しながら還元を行った。水素ガスは目盛付のガラス容器に水封し、消費量を計測した。反応は¹H - NMRでモニターした。反応液に1M塩酸を加え、¹H - NMRスペクトル解析を行った。反応時間100分で水素消費量65.5ml (2.65mmol)であり、目的とする3 - ニトロアニリンの転化率は69%であった。

40

3 - ニトロアニリン0.350g (2.53mmol)と濃硫酸13mlを反応容器に

50

加え、氷浴で冷やしながらか硝酸ナトリウム 0.304 g (4.41 mmol) を加え、室温 (24) で 3.5 時間攪拌した。その後、反応液を氷水に注入し、室温に戻した後に溶液を 30 分還流した。反応後、固形物を濾別し、水で洗浄することで 3 - ニトロフェノール 276 mg を 3 - ニトロアニリンに対し収率 79 % で得られた。これらの合成の操作においては、日本化学会編「第 4 版実験化学講座 20 巻、112 頁」を参考にした。

10% Pd/C 100 mg を反応容器に入れ、窒素置換した後、脱水した THF 50 ml を加え、常圧下で水素ガスを導入し 1 時間攪拌した。脱水した THF 10 ml に溶解させた 3 - ニトロフェノール 0.276 g (1.99 mmol) を加え、室温 (24) で 17 時間攪拌した。Pd/C を濾別して濃縮し、ヘキサンで洗浄することで 3 - アミノフェノール 217 mg を 3 - ニトロフェノールに対し収率 81 % で得られた。

10

【0017】

比較例 1

ジエチルアミンの代わりにトリエチルアミン 1.5 ml を加える以外は実施例 1 と同様に操作を行った。反応時間 50 分で水素消費量 128.8 ml (5.22 mmol) で、目的とする 3 - ニトロアニリンの転化率は 40.8 % であった。

【0018】

比較例 2

ジエチルアミンを添加しない以外は実施例 1 と同様にした。反応時間 130 分で水素消費量は 127.2 ml (5.15 mmol) で、目的とする 3 - ニトロアニリンの転化率は 19.7 % であった。

20

上記の実施例 1、比較例 1 ~ 2 における 1, 3 - ジニトロベンゼンから 3 - ニトロアニリンを製造する工程における、3 - ニトロアニリンと副生成物の組成の結果 (生成率、重量%) を表 1 に示した。

【0019】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
添加物	ジエチルアミン	トリエチルアミン	なし
1, 3 - ジニトロベンゼン	5.5	3.3	ND
3 - ニトロアニリン	69.0	40.8	19.7
3 - ヒドロキシアミノニトロベンゼン	25.5	44.1	58.7
1, 3 - フェニレンジアミン	ND	11.8	21.7

フロントページの続き

(72)発明者 樋田 幸三

愛媛県松山市西垣生町2 3 4 5 番地 帝人株式会社松山事業所内

(72)発明者 宇野 英満

愛媛県松山市文京町2 番5 号 国立大学法人愛媛大学大学院理工学研究科内

(72)発明者 田原 寛之

愛媛県松山市文京町2 番5 号 国立大学法人愛媛大学大学院理工学研究科内

(72)発明者 中村 光則

愛媛県松山市文京町2 番5 号 国立大学法人愛媛大学大学院理工学研究科内

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC52 BA25 BA55 BE20 BJ50 BN30 BU46

4H039 CA71 CB40