

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成18年1月5日(2006.1.5)

【公表番号】特表2005-506984(P2005-506984A)

【公表日】平成17年3月10日(2005.3.10)

【年通号数】公開・登録公報2005-010

【出願番号】特願2003-528795(P2003-528795)

【国際特許分類】

C 0 7 D 307/46 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 D 307/46

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成17年9月15日(2005.9.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 炭水化物源を溶媒と組合せる工程、

b) 工程(a)の反応混合物を、2,5-ヒドロキシメチルフルフラールが生成するのに十分な温度で加熱する工程、

c) 工程(b)の反応混合物に、酸化剤および触媒量のバナジウム化合物を添加する工程、および

d) 工程(c)の反応混合物を、2,5-ジホルミルフランが生成するのに十分な温度で加熱する工程

を含んでなり、

工程(b)、(c)または(d)の後に追加の溶媒を添加しない

2,5-ジホルミルフランの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

実施例25

フルクトース(16.875g、93.6ミリモル)をTMU(75mL)中に溶解させた。この溶液に、3.75gのバイオ・ラッド(Bio-Rad)カチオン交換樹脂AG-50W-X8(100~200メッシュ(H^+ 形)、水およびメタノールで予備洗浄後に乾燥)を添加した。この混合物を窒素下で90℃で25.5時間攪拌したあとでGC分析をすると、HMFの収率が44%であることがわかった。この溶液を冷却し、樹脂を濾過により除去した。この暗色の、固形物を含まない溶液に、 V_2O_5 (粉体、マサチューセッツ州ワード・ヒル(Ward Hill, MA)のアルファ・アエサル(Alfa Aesar)から入手、99.8%、0.375g)を添加し、その混合物を空気バブリングをしながら140℃で攪拌した。その反応はGCでモニターした。16時間後にHM

F が完全に転化したことが観察されたので、その混合物を冷却して室温とし、ジクロロメタン (200 mL) で希釈してから濾過した。この固形物を含まない溶液を水 (4 × 200 mL) で洗浄し、硫酸マグネシウム上で脱水させてから濾過し、蒸発させた。残分をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル) にかけて、3.7 g (32%) の DFF が得られた。¹H NMR (CDCl₃, 20 °C): δ 7.4 (s, 2H, フラン H)、9.8 (s, 2H, CHO)。¹³C NMR (CD₂Cl₂, 20 °C): δ 120.4 (s, CH)、154.8 (s, q C)、179.7 (s, CHO)。質量分析: m/z = 124。

なお、本発明の主たる特徴および態様を示せば以下のとおりである。

1. a) 炭水化物源を溶媒と組合せる工程、
b) 工程 (a) の反応混合物を、2, 5 - ヒドロキシメチルフルフラールが生成するのに十分な温度で加熱する工程、
c) 工程 (b) の反応混合物に、酸化剤および触媒量のバナジウム化合物を添加する工程、および
d) 工程 (c) の反応混合物を、2, 5 - ジホルミルフランが生成するのに十分な温度で加熱する工程
を含んでなり、
工程 (b)、(c) または (d) の後に追加の溶媒を添加しない
- 2, 5 - ジホルミルフランの製造方法。
2. 炭水化物源がフルクトース源である上記 1 に記載の方法。
3. フルクトース源が粗製フルクトース、精製フルクトース、フルクトース含有バイオマス、コーンシロップ、スクロース、およびポリフルクタン類からなる群より選択される上記 2 に記載の方法。
4. 工程 (a) の溶媒がジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、スルホラン、N - メチルピロリジノン、テトラメチルウレア、リン酸トリブチル、ジメチルホルムアミド、およびそれらの組合せからなる群より選択される上記 1 に記載の方法。
5. 工程 (a) の溶媒がジメチルスルホキシド、テトラメチルウレア、またはそれらの組合せである上記 1 に記載の方法。
6. 工程 (b) において、第 1 の反応混合物を加熱して第 2 の反応混合物を生成せしめるより前に、第 1 の反応混合物に触媒または助触媒を添加する上記 1 に記載の方法。
7. 前記触媒または助触媒がカチオン交換樹脂である上記 5 に記載の方法。
8. 工程 (c) より前に、第 2 の反応混合物から前記触媒または助触媒を除去する工程をさらに含んでなる上記 5 に記載の方法。
9. 工程 (c) より前に、第 2 の反応混合物を 15 °C から 100 °C までに冷却することをさらに含んでなる上記 1 に記載の方法。
10. 工程 (b) の温度が 50 °C ~ 150 °C である上記 1 に記載の方法。
11. 工程 (d) の温度が 120 °C ~ 180 °C である上記 1 に記載の方法。
12. 工程 (d) の温度が 140 °C ~ 160 °C である上記 1 に記載の方法。
13. バナジウム化合物が酸化バナジウムまたは酸化リンバナジウムからなる群より選択される上記 1 に記載の方法。
14. バナジウム化合物が VO(PO₃)₂、(VO)₂P₂O₇、VOPO₄、VOHPO₄・0.5 H₂O、[(VO)₄(P₂O₇)₂(OCH₃)₄]⁻⁴[(C₈H₁₂N)₄]⁺⁴、[(VO)₁₂(C₆H₅PO₃)₈(OH)₁₂]⁻⁴[(C₈H₁₂N)₄]⁺⁴、(VO)₄(C₁₂H₁₀PO₂)₂(OCH₃)₆(CH₃OH)₂、および V₂O₅ からなる群より選択される上記 1 に記載の方法。
15. 工程 (d) で生成する 2, 5 - ジホルミルフランを単離する工程をさらに含んでなる上記 1 に記載の方法。
16. 単離された 2, 5 - ジホルミルフランを精製する工程をさらに含んでなる上記 15 に記載の方法。