

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4243741号  
(P4243741)

(45) 発行日 平成21年3月25日(2009.3.25)

(24) 登録日 平成21年1月16日(2009.1.16)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>C07C</b> 17/16 (2006.01)	C07C	17/16
<b>C07C</b> 19/01 (2006.01)	C07C	19/01
<b>C07C</b> 21/22 (2006.01)	C07C	21/22
<b>B01J</b> 31/02 (2006.01)	B01J	31/02 102Z
<b>C07B</b> 61/00 (2006.01)	C07B	61/00 300

請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-200214  
 (22) 出願日 平成10年7月15日(1998.7.15)  
 (65) 公開番号 特開平11-80046  
 (43) 公開日 平成11年3月23日(1999.3.23)  
 審査請求日 平成17年7月13日(2005.7.13)  
 (31) 優先権主張番号 9709031  
 (32) 優先日 平成9年7月16日(1997.7.16)  
 (33) 優先権主張国 フランス(FR)

(73) 特許権者 599109353  
 イソケム  
 フランス国 75004 パリ ケ アン  
 リ カートル 12  
 (74) 代理人 100092277  
 弁理士 越場 隆  
 (72) 発明者 ロイク ルコント  
 フランス国 31400 トゥールーズ  
 シュマン ドゥ ラ ロジュ レジダンス  
 ドゥ リール 5  
 (72) 発明者 セルジュ メジ  
 フランス国 31300 トゥールーズ  
 リュ ドゥ ラ ディーグ 17

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪族または脂環式炭化水素の塩化物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

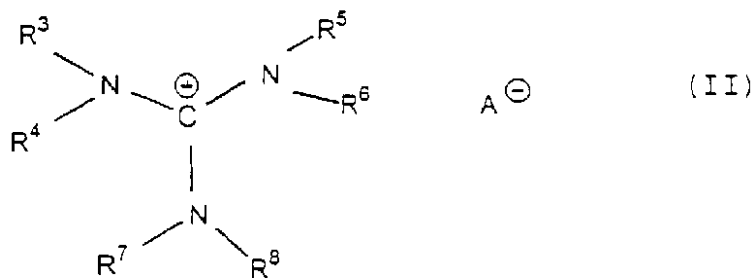
【請求項1】

対応するモノ - またはポリアルコールをホスゲンまたは塩化チオニルと反応させて、飽和または不飽和の脂肪族または脂環式炭化水素の塩化物を製造する方法において、

下記(1)および(2)からなる群の中から選択される少なくとも1種の触媒の存在下で反応を行うことを特徴とする方法:

(1) 化学式(II)で表される六置換グアニジニウムハライドおよびそのハイドロハライド:

【化1】

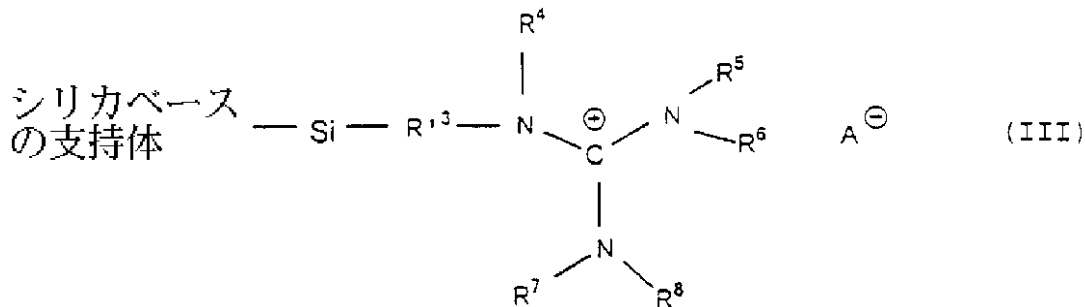


(ここで、R<sup>3</sup> ~ R<sup>8</sup>基は直鎖または分岐鎖を有するC<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub>のアルキル基および/またはC<sub>5</sub> ~ C<sub>6</sub>の脂環基を表し、

互いに同一でも異なってもよく、Aは塩素または臭素原子または $\text{HCl}_2$ または $\text{HBr}_2$ 基を表す)

(2) シリカベースの支持体にラジカルを介してグラフトされた化学式(III)で表される六置換グアニジニウムハライドおよびそのハイドロハライド:

【化2】



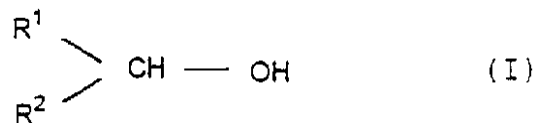
10

(ここで、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ 基およびA基は上記の意味を有し、 $\text{R}^{13}$ は $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$ のアルキレン基を表す)

【請求項2】

アルコールが化学式(I)で表される請求項1に記載の方法:

【化3】



20

(ここで、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は水素原子、直鎖または分岐鎖を有する飽和または不飽和の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ の脂肪族基、飽和または不飽和の $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ の脂環基、飽和または不飽和の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ のアルコキシ基またはアリアルまたはアリアルオキシ基を表し、互いに同一でも異なってもよく、あるいは、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ はそれらが結合している炭素と一緒に飽和または不飽和の $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ の脂環基を構成することもできる)

【請求項3】

上記 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ の脂肪族基、脂環基、アルコキシ基またはアリアルまたはアリアルオキシ基が、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、飽和または不飽和の脂肪族基、ハロゲンを含む脂肪族基、飽和または不飽和の脂環基、アリアル基、飽和または不飽和のアリアル基を含む脂肪族基、アルコキシ基、ポリアルコキシ基、アルコシアリアル基、アリアルオキシ基、ニトロ基およびシアノ基の中から選択される置換基で置換されている請求項2に記載の方法。

30

【請求項4】

Aが塩素または $\text{HCl}_2$ 基を表す請求項1に記載の方法。

【請求項5】

$\text{R}^3 \sim \text{R}^8$ 基が $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基を表し、互いに同一でも異なってもよく、 $\text{R}^{13}$ 基が $-(\text{CH}_2)_3-$ 基を表す請求項1に記載の方法。

40

【請求項6】

触媒の使用量が、変換すべきヒドロキシ基1mol当たり0.001~0.20molのグアニジニウム基となる量である請求項1~5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

ホスゲンの量が変換すべきヒドロキシ基1mol当たり1~10molである請求項1~6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

温度が20~150である請求項1~7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

化合物に対して不活性で、反応温度より高い沸点を有する溶媒中で反応を行う請求項1

50

～ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

連続式に行われる請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

アルコールがプロパルギルアルコールである請求項 2 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】

反応温度が  $90 \sim 130$  である請求項 11 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、触媒としての六置換グアニジニウム塩の存在下で、対応するアルコールをホスゲンまたは塩化チオニルとを反応させて脂肪族または脂環式炭化水素の塩化物を製造する新規な方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

脂肪族または脂環式炭化水素の塩化物は公知の化合物であり、有機合成中間体として広く使用されており、特にポリマー分野または植物保護分野で利用されている。

脂肪族の塩化物は対応するアルコールを塩酸と反応させて製造することができるが、反応は可逆反応であり、変換が不完全である。この反応は長時間を要し、安定せず、大気圧よりかなり高い圧力下での操作が必要であることが多く、異性体化合物と副生成物の他に厄介な水相が生成する。さらに、この方法では塩酸に対して敏感な官能基を有するアルコール、特に不飽和アルコールは変換できない。

【0003】

アルコールを触媒の存在下でホスゲンと反応させる方法は多数開示されている。

欧州特許出願第645,357号では、アルコールとホスゲンとの反応を N, N - 二置換ホルムアミドのホスゲン付加化合物である触媒の存在下で実施しているが、このホルムアミド誘導体は高温で分解し、多くの副生成物を生じる。

欧州特許出願第514,683号の方法では、触媒としての酸化ホスフィンの存在下でアルコールとホスゲンまたは塩化チオニルとを反応させる。しかし、この反応は非常に長く、リン含有不純物が生じる。

他の方法では、先ず最初にクロロホルメートを作り、次いで、触媒、例えば米国特許第4,734,535号に開示の第4級ホスホニウムまたはアンモニウム塩の存在下で分解する。しかし、幾つかのクロロホルメート、例えば、プロパルギルクロロホルメートの製造は極めて難しい。さらに、これらのクロロホルメートは使用するアルコールに対して強く反応する。また、多量の副生成物、例えば炭酸塩が生じ、この副生成物を分離する必要がある。炭酸塩の中には反応温度で危険なものもある。触媒として用いる第4級アンモニウムは反応中にその活性を失い、再使用できない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は上記欠点のない脂肪族または脂環式炭化水素の塩化物を対応するアルコールから製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の対象は、下記(1)および(2)からなる群の中から選択される少なくとも1種の触媒の存在下で、対応するモノ-またはポリアルコールをホスゲンまたは塩化チオニルと反応させて、置換されていてもよい飽和または不飽和の脂肪族または脂環式炭化水素の塩化物を製造する方法にある：

(1) 化学式(II)で表される六置換グアニジニウムハライドおよびそのハイドロハライド：

【0006】

10

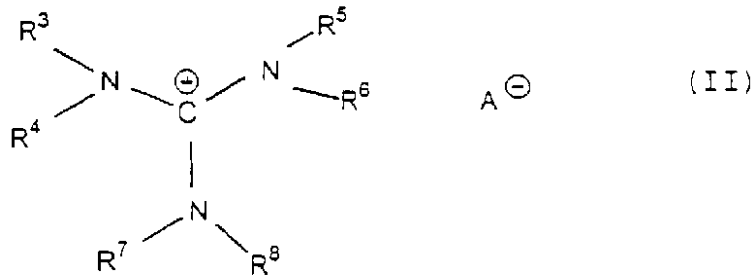
20

30

40

50

## 【化4】



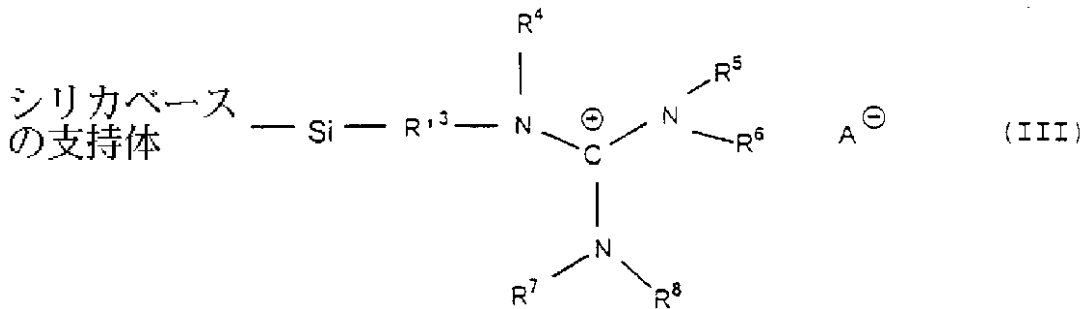
10

## 【0007】

(ここで、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^8$  基は直鎖または分岐鎖を有する置換されてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  のアルキル基および/または置換されてもよい  $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$  の脂環基を表し、互いに同一でも異なってもよく、 $\text{A}$  は塩素または臭素原子または  $\text{HCl}_2$  または  $\text{HBr}_2$  基を表す)  
 (2) シリカベースの支持体にラジカルを介してグラフトされた化学式 (III) で表される六置換グアニジニウムハライドおよびそのハイドロハライド:

## 【0008】

## 【化5】



20

## 【0009】

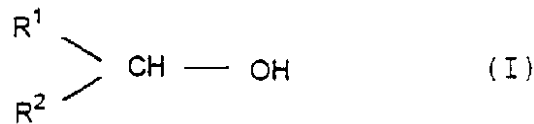
(ここで、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$  基およびアニオン  $\text{A}$  は上記の意味を有し、 $\text{R}^3$  基は  $\text{C}_2 \sim \text{C}_{10}$  のアルキレン基を表す)

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

出発材料として使用するアルコールは化学式 (I) で表されるモノ-またはポリアルコールであるのが好ましい:

## 【化6】



30

## 【0011】

(ここで、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は水素原子、直鎖または分岐鎖を有する飽和または不飽和の置換されてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ 、好ましくは  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$  の脂肪族基、飽和または不飽和の置換されてもよい  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ 、好ましくは  $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$  の脂環基、飽和または不飽和の置換されてもよい  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$  のアルコキシ基、または置換されてもよいアリールまたはアリールオキシ基を表し、互いに同一でも異なってもよく、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  はそれらが結合している炭素と一緒に飽和または不飽和の置換されてもよい  $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$  の脂環基を形成することもできる)

40

## 【0012】

$\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  の置換基はハロゲン原子、特にフッ素、塩素および臭素原子、ヒドロキシ基、飽和または不飽和の置換されてもよい脂肪族基、ハロゲンを含む脂肪族基、特にトリ

50

フルオロメチル基、飽和または不飽和の置換されてもよい脂環基、置換されてもよいアリール基、飽和または不飽和の置換されていてもよいアリール脂肪族基、アルコキシ基、ポリアルコキシ基、アルコシアリール基、アリールオキシ基、ニトロ基およびシアノ基の中から選択することができる。これら置換基が炭化水素基である場合には、置換基自身をこれらの各置換基で置換することができる。

$R^1$ および $R^2$ に含まれる脂肪鎖の不飽和結合は二重および/または三重結合にすることができる。

#### 【0013】

好ましいアルコールは、 $R^1$ および $R^2$ が水素原子であるか、置換されてもよい下記の基であるアルコールで、互いに同一でも異なってもよい：

$C_1 \sim C_{22}$ 、特に $C_1 \sim C_8$ のアルキル、

$C_2 \sim C_{22}$ 、特に $C_2 \sim C_8$ のアルケニル、例えばビニルまたはアリル、

$C_2 \sim C_{22}$ 、特に $C_2 \sim C_8$ のアルキニル、特にエチニル、

$C_1 \sim C_{22}$ 、特に $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ、例えばエチルオキシまたはプロポキシ、

アリール、例えばフェニルおよびナフチル、

アリールオキシ、特にフェノキシ、

$C_1 \sim C_{22}$ のヒドロキシアルキルまたはポリヒドロキシアルキル、

$C_2 \sim C_{22}$ のヒドロキシアルケニルまたはヒドロキシルアルキニル、

$C_2 \sim C_{22}$ のポリヒドロキシアルケニルまたはポリヒドロキシアルキニル、

$C_3 \sim C_{12}$ 、特に $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル、

$R^1$ と $R^2$ はそれらが結合している炭素と一緒に $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキルまたはシクロアルケニル基を構成するアルコールであってもよい。

#### 【0014】

これらの基の置換基はハロゲン原子、特にフッ素、塩素および臭素原子、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のハロアルキル基、特に $CF_3$ 、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、 $C_7 \sim C_{12}$ のアラルキル基、アリール基、特にフェニル基、 $C_1 \sim C_{22}$ のアルコキシフェニル基、特に4-メトキシフェニル基、またはアリールオキシ基、特にフェニルオキシ基の中から選択するのが好ましい。

#### 【0015】

アルコールの例としては、1-ブタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1-ドデカノール、1-ヘキサデカノール、ドコサノール、1,4-ブタンジオール、2-ブチン-1,4-ジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、8-クロロ-1-オクタノール、シクロヘキシルメタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、but-3-en-1-ol、プロパルギルアルコール、2-(4-メトキシフェニル)-1-エタノールまたはシクロヘキサノールを挙げることができる。

#### 【0016】

本発明方法はアセチレンアルコールの塩化物、特にプロパルギルクロリドの製造に特に有利である。

塩化チオニルまたは、好ましくはホスゲンを、変換すべきヒドロキシ基1mol当たり約1~約10mol、好ましくは約1~約2molの比率でアルコールと反応させる。

反応は一般に約20~約150、好ましくは約50から約130の温度、大気圧下で行う。必要な場合には、反応は大気圧より高いまたは低い圧力下、特に約0.1~約20barで行うこともできる。

#### 【0017】

触媒を良く溶解、懸濁させて、各成分と良く接触させるために、化合物に対して不活性で、反応温度より高い沸点を有する溶媒を用いることができる。溶媒の例としては、塩素化されていてもよい芳香族炭化水素、例えばトルエン、モノクロロベンゼン、キシレンまたはジクロロベンゼンおよび脂肪族炭化水素を挙げることができる。

本発明方法を行うのに必要な触媒は化学式(II)または(III)で表される六置換ゲンジニウム塩である。これら化学式中のAは塩素または $HCl_2$ 基を表すのが好ましい

10

20

30

40

50

## 【0018】

$R^3 \sim R^8$ の置換基は反応条件下で不活性な基、例えばハロゲン原子またはアルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基およびニトロ基の中から選択される。

$R^3 \sim R^8$ 基は好ましくは $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を表し、互いに同一でも異なってもよい。 $R'^3$ 基は $-(CH_2)_3$ -基であるのが好ましい。

## 【0019】

一般に、シリカ支持体は表面にシラノール官能基を有するシリカビーズである。

グラフトされ、またはグラフトされないグアニジニウム塩は市販されており、公知の方法、特に欧州特許第545,774号に記載の方法で製造することもできる。

化学式(II)で表される触媒の例としては、ヘキサメチルグアニジニウムクロリドまたはブロミド、ヘキサエチルグアニジニウムクロリドまたはブロミド、ヘキサブチルグアニジニウムクロリドまたはブロミドおよびそのハイドロクロリドまたはハイドロブロミドを挙げることができる。ヘキサブチルグアニジニウムクロリドまたはそのハイドロクロリドが好ましい触媒である。

## 【0020】

シリカベースの支持体にグラフトされた化学式(III)で表される触媒の中では、 $R^4 \sim R^8$ 基がブチル基で、 $R'^3$ が $-(CH_2)_3$ -基である触媒が好ましい。

触媒の使用量は一般に、変換すべきヒドロキシ基1mol当たりグアニジニウム基が約0.001~約0.20mol、好ましくは約0.005~約0.05molである。

触媒は反応条件下で極めて安定である。触媒はその活性を失わず、他の操作で容易に再使用できる。

## 【0021】

本発明方法は連続式または回分式で行うことができる。

本発明方法を回分式で行う場合は、アルコールと、触媒と、必要に応じてさらに溶媒とを含む反応混合物にホスゲンを徐々に添加するのが好ましい。

ある種の塩化物の製造、特にアセチレンクロリドの製造では反応を連続式で行うのが好ましい。

反応をプロパルギルアルコールから行う場合は、プロパルギルアルコール(液体)およびホスゲン(好ましくは気体)を、触媒、必要に応じてさらに溶媒を含む反応混合物中に導入し、混合物を選択温度、好ましくは約90~約130に加熱する。プロパルギルクロリドは急速に生成する。プロパルギルクロリドおよび発生した他のガスは生成とともに、例えば蒸留カラムに通して反応混合物から順次分離する。プロパルギルクロリドを回収する。留出物の分析をガスクロマトグラフィーで行った結果、留出物にはプロパルギル炭酸塩またはクロロホルメートが含まれていないことがわかった。

## 【0022】

本発明方法は副生成物をほとんど含まない、特にクロロホルメートおよび炭酸塩を全くあるいはほとんど含まない脂肪族または脂環式の塩化物を優れた収率で迅速に得ることができる。プロパルギルクロリドの製造はジプロパルギル炭酸塩の非存在下で行うのが特に有利である。これは不安定性および毒性を有する全く望ましくない副生成物である。

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

## 【0023】

## 【実施例】

## 実施例1

0の冷却システムを上部に有するヴィグロウカラムを備えた1リットル容の丸底フラスコに、300gのキシレン(異性体の混合物)と、25g(約0.058mol)のヘキサブチルグアニジニウムクロリドと、17g(約0.17mol)のホスゲンとを導入する。

混合物を100に加熱する。次いで、プロパルギルアルコール(蠕動ポンプを用いて液で導入)と、ホスゲン(浸漬管を用いて気体で導入)とを同時に流し込む。

2時間かけて導入した量はそれぞれホスゲン398g(約4.02mol)に対してアルコールは163g(約2.9mol)である。反応混合物は100に維持する。

アルコールとホスゲンとを同時に流し込む操作を開始した直後、蒸留カラム頭部の温度の上昇が観察された。これは約60~65で安定した。

回収された留出物の量は237.5gである。ガスクロマトグラフィー(GC)で求めた組成は下記の通り：

プロパルギルクロリド : 57.6%

キシレン : 36.6%

プロパルギルアルコール : 2.6%

ジプロパルギル炭酸塩の存在もプロパルギルクロロホルメートの存在も検出されなかった

10

。プロパルギルクロリドを大気圧下、60で蒸留して単離した。収率は60%。

【0024】

#### 比較例1

実施例1と同様な操作を行ったが、ヘキサブチルグアニジニウムクロリドの代わりに、0.058molのジメチルホルムアミドを導入した。

アルコールとホスゲンとを同時に流し込む操作を2時間続ける。操作中に400gのホスゲンと、194gのプロパルギルアルコールとを導入する。

250gの留出物が回収された。ガスクロマトグラフィー(GC)で求めた組成は下記の通り：

20

プロパルギルクロリド : 32%

プロパルギルアルコール : 2.5%

キシレン : 54%

プロパルギルクロロホルメート : 11%

この実施例から、本発明の触媒と異なる触媒を用いると、プロパルギルクロリドの量が著しく低下し、かなりの量のプロパルギルクロロホルメートが副生成物として得られることがわかる。

【0025】

#### 実施例2

冷却システムを上部に有する蒸留カラムを備えた100リットル容の反応器に、30kgのキシレンと、2.5kgのヘキサブチルグアニジニウムクロリドとを導入し、次いで100gのホスゲンを加える。

30

混合物を100に加熱する。次いで、プロパルギルアルコールとホスゲンとを同時に流し込む。アルコールは1.5~3kg/時の範囲の流量で計量ポンプを用いて導入し、ホスゲンは3~7kg/時の範囲の流量で浸漬管を用いて気体で導入する。従ってホスゲンは反応混合物中で常に過剰である。反応混合物の温度は98~108に維持される。

このようにして74.4kgのホスゲンと、29.2kgのプロパルギルアルコールとを15時間かけて導入する。

31.9kgの留出物を回収した。この留出物は基本的に4%の残留ホスゲンと、3%の他の不純物とを含むプロパルギルクロリドからなる(GC分析で測定)。粗収率は80%

40

【0026】

#### 実施例3

冷却システムを上部に有する蒸留カラムを備えた250ml容の三口丸底フラスコに60gのキシレンと、5gのヘキサブチルグアニジニウムクロリドハイドロクロリド(ブタノールに対して1mol%)とを導入する。

混合物を120~130に加熱する。次いで、約5gのホスゲンを導入する。次いで、n-ブタノールとホスゲンとを同時に流し込む。従って、ホスゲンは混合物中で常に過剰である。このようにして約80gのn-ブタノールと、155gのホスゲン(40%過剰)とを8時間かけて導入し、この間、反応混合物の温度は120~130で維持される

50

。 2つの反応物を同時に流し込みながら回収した留出物の量は4.6 gであった。これは9.8%のn-ブチルクロリドからなる(GC分析で測定)。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ドゥニ スイリ

フランス国 3 1 4 0 0 トゥールーズ リュ ジョルジュ サンド 1 5

審査官 藤森 知郎

(56)参考文献 特開昭62-022730(JP,A)

特開平06-183719(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)