

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3949481号  
(P3949481)

(45) 発行日 平成19年7月25日(2007.7.25)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int. Cl. F I  
C O 7 F 9/50 (2006.01) C O 7 F 9/50

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-87550 (P2002-87550)	(73) 特許権者	000001085 株式会社クラレ
(22) 出願日	平成14年3月27日(2002.3.27)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(65) 公開番号	特開2003-171388 (P2003-171388A)	(72) 発明者	矢田 和之
(43) 公開日	平成15年6月20日(2003.6.20)		茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式
審査請求日	平成15年12月2日(2003.12.2)		会社クラレ内
(31) 優先権主張番号	特願2001-302354 (P2001-302354)	(72) 発明者	鈴木 繁昭
(32) 優先日	平成13年9月28日(2001.9.28)		岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		会社クラレ内
		審査官	関 美祝
		(56) 参考文献	特開平08-245545 (JP, A)
			最終頁に続く

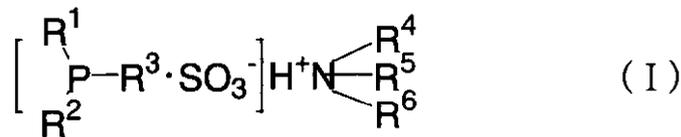
(54) 【発明の名称】 スルホン酸アミン塩の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(Ⅰ)

【化1】



(式中、 $R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ低級アルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表し、 $R^3$  は低級アルキル基で置換されていてもよいフェニレン基を表し、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  はそれぞれ低級アルキル基を表す。)

で示されるスルホン酸アミン塩を製造するに際し、一般式(ⅠⅠ)

【化2】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は上記定義のとおりであり、Mはアルカリ金属原子を表す。)

で示されるスルホン酸アルカリ金属塩と一般式 (I I I)

【化3】



(式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は上記定義のとおりである。)

で示されるアミンとを二酸化炭素と水の存在下に反応させることを特徴とする上記スルホン酸アミン塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スルホン酸アミン塩の製造方法に関する。本発明により提供されるスルホン酸アミン塩は、共役ジエンと活性水素化合物とのテロメリゼーション反応を促進する触媒の構成成分である水溶性ホスホニウム塩の原料として有用である。テロメリゼーション反応により得られる2,7-オクタジエン-1-オール、1,7-オクタジエン-3-オール、1-アセトキシ-2,7-オクタジエンなどのアルカジエニル化合物は、種々の高分子化合物、医薬、農薬などの原料などとして用いられる。

【0002】

【従来の技術】

ケムテック (CHEMTECH) 1987年9月号570頁および同1995年1月号33頁に記載されているように、ホスフィノ基を有するスルホン酸塩は貴金属触媒反応の触媒原料として有用であることが知られている。

【0003】

従来、ホスフィノ基を有するスルホン酸アミン塩を製造する方法として、(1)ホスフィノ基を有するスルホン酸ナトリウム塩の溶液をイオン交換樹脂上に通液させて遊離の酸に転換し、次いで該酸を対応するアミンにより処理する方法 (特開昭63-88150号公報)、(2)ホスフィンを発煙硫酸、ホウ酸、濃硫酸の混合液中でスルホン化し、氷で後処理した後に、水不溶性アミンのトルエン溶液で処理してスルホン化ホスフィンのアミン塩を有機相中に導入する方法 (特開平8-176168号公報) が知られている。このように、ホスフィノ基を有するスルホン酸アミン塩は、アミンを遊離のスルホン酸と反応させることにより製造されている。これまでに、ホスフィノ基を有するスルホン酸のアルカリ金属塩とアミンとを直接反応させてホスフィノ基を有するスルホン酸アミン塩を製造する方法は知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らの一人は、先に、一般式 (I)

【0005】

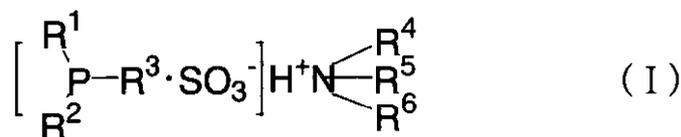
【化4】

10

20

30

40



## 【0006】

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ低級アルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表し、 $R^3$  は低級アルキル基で置換されていてもよいフェニレン基を表し、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  はそれぞれ低級アルキル基を表す。)

で示されるスルホン酸アミン塩〔以下、これをスルホン酸アミン塩(I)と称する〕が、反応系中に沈殿物を析出させないテロメリゼーション触媒原料として有用であることを見出し、特許出願するに到った(特願2001-114942および特願2001-114943)。

## 【0007】

本発明の目的は、テロメリゼーション触媒の原料となるスルホン酸アミン塩(I)を簡便にかつ純度高く得る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】

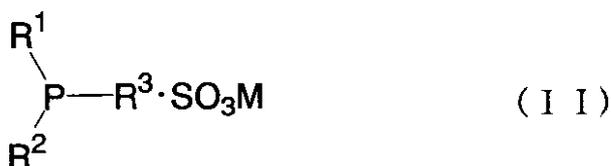
本発明者らは、スルホン酸アミン塩(I)の製造方法について鋭意検討を行った結果、スルホン酸アルカリ金属塩とアミンとを二酸化炭素と水の存在下に反応させることにより、複雑な工程を経ずとも簡便にスルホン酸アミン塩(I)が得られることを見出した。また、かかる方法によれば、不純物の1つであるホスフィンオキシドの生成量を顕著に低減し得ることも見出した。

## 【0009】

本発明は、スルホン酸アミン塩(I)を製造するに際し、一般式(II)

## 【0010】

## 【化5】



## 【0011】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  およびMは前記定義のとおりである。)

で示されるスルホン酸アルカリ金属塩〔以下、これをスルホン酸アルカリ金属塩(II)と称する〕と一般式(III)

## 【0012】

## 【化6】



## 【0013】

(式中、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は前記定義のとおりである。)

で示されるアミン〔以下、これをアミン(III)と称する〕とを二酸化炭素と水の存在下に反応させることを特徴とするスルホン酸アミン塩(I)の製造方法である。

## 【0014】

## 【発明の実施の形態】

スルホン酸アミン塩 (I) は文献未載の新規化合物であり、水溶性であるため、テロメリゼーション触媒の調製系への溶解度が極めて高い。

## 【0015】

上記一般式中、 $R^1$  および  $R^2$  が表すフェニル基が有する低級アルキル基、 $R^3$  が表すフェニレン基が有する低級アルキル基並びに  $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  が表す低級アルキル基としては、それらが形成するスルホン酸アミン塩 (I) が水溶性であればよく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基およびエチル基がより好ましい。

10

## 【0016】

スルホン酸アルカリ金属塩 (II) とアミン (III) との反応は、少なくとも 1 当量の水の存在下に行われる。スルホン酸アルカリ金属塩 (II) は、水和物の形態で使用するのが好ましい。

## 【0017】

反応は溶媒の存在下または不存在下に行われる。スルホン酸アルカリ金属塩 (II) がアミン (III) に可溶である場合には、溶媒の存在は必ずしも必要ではないが、難溶ないしは不溶の場合には、反応速度を高めるために溶媒の存在下に反応を行うのが望ましい。ここで、使用される溶媒としては、スルホン酸アルカリ金属塩 (II) およびアミン (III) の両方を溶解するものが好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノールなどのアルコール類；アセトン、2-ブタノン、3-メチル-2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類；ジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのエーテル類；水などが挙げられる。これらの溶媒は単独で使用してもよく、また 2 種以上の混合物として使用してもよい。これらの中でも、エタノール、2-プロパノールまたはこれらの混合溶媒を使用するのが望ましい。溶媒の使用量は特に制限されないが、多過ぎる場合には経済的に効率が悪いことから、スルホン酸アルカリ金属塩 (II) 1 g に対して 0.5 ~ 100 ml の容量の範囲であるのが好ましく、1 ~ 10 ml の容量の範囲であるのがより好ましい。

20

30

## 【0018】

上記の反応において、アミン (III) の使用量は、スルホン酸アルカリ金属塩 (II) に対して 1.0 ~ 10.0 倍モルであるのが好ましく、1.0 ~ 5.0 倍モルであるのがより好ましい。

## 【0019】

反応は二酸化炭素の存在下に行われる。二酸化炭素の代わりに硫酸、塩酸などの鉱酸を存在させる場合には、生成物中に鉱酸のアミン塩が混入し、純度が低下する要因となる。

## 【0020】

二酸化炭素としては、ガス状二酸化炭素、ドライアイスが用いられ、また重炭酸塩、炭酸塩などを使用して反応系内で二酸化炭素を発生させてもよい。反応圧力としては、0 ~ 1.0 MPa (ゲージ圧) の範囲であるのが好ましく、0 ~ 0.5 MPa (ゲージ圧) の範囲であるのがより好ましい。不必要に高圧である場合、経済的に効率が悪くなり好ましくない。反応温度としては、0 ~ 120 の範囲であるのが好ましく、50 ~ 90 の範囲であるのがより好ましい。また、反応時間は特に制限はないが、1 ~ 20 時間の範囲であるのが好ましい。

40

## 【0021】

このようにして得られるスルホン酸アミン塩 (I) の反応混合物からの分離は、例えば、次の方法により行うことができる。反応混合物中には反応副生物のアルカリ金属重炭酸塩または炭酸塩が沈殿しており、まず、沈殿物を濾過、遠心分離などの手段により除去する。次いで、得られた反応液から溶媒を減圧下に留去することにより、スルホン酸アミン塩

50

(I)を得る。必要に応じて、得られたスルホン酸アミン塩(I)を再結晶により精製することができる。

【0022】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例により制限されるものではない。

【0023】

実施例1

トリエチルアンモニウム 3 - (ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナートの合成

【0024】

1. ナトリウム 3 - (ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナートの合成

温度計、攪拌装置、滴下ポートおよび窒素ガスラインを備えた内容量300mlの三口フラスコに、濃硫酸110g(1.12モル)およびトリフェニルホスフィン60g(0.23モル)を仕込み、系内を窒素ガスで置換した。内容物を攪拌しながら、該内容物に滴下ポートから発煙硫酸(三酸化硫黄の含有量:25重量%、三酸化硫黄のモル数:0.69モル)220gを、内温25℃を保ちながら1時間かけて滴下した。滴下終了後、内温25℃で12時間攪拌を継続した。得られた反応混合物を窒素雰囲気中で氷水1.8kgに滴下して反応混合物を加水分解し、希釈した。得られた水溶液に、室温で4-メチル-2-ペンタノン1.5リットルを加えてよく混合し、静置した後、4-メチル-2-ペンタノン層を分液した。得られた4-メチル-2-ペンタノン層に、窒素雰囲気下で5重量%の水酸化ナトリウム水溶液120mlを、内温25℃を保ちながら滴下して中和した。反応混合液から水層を取り出し、この水層を4-メチル-2-ペンタノン100mlで洗浄し、水層を分液により取得して、80℃で80mlまで濃縮した後、放冷し、結晶を析出させた。析出した結晶を濾過により取得し、60℃、0.67kPa(5mmHg)で2時間減圧乾燥することにより、ナトリウム 3 - (ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナート・二水和物35gを白色結晶として得た。

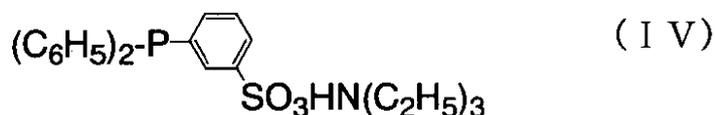
【0025】

2. トリエチルアンモニウム 3 - (ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナートの合成

内容量60mlの耐圧ガラス容器に、ナトリウム 3 - (ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナート・二水和物4g(10ミリモル)、トリエチルアミン4g(40ミリモル)およびエタノールと2-プロパノールの混合液(容積比1対1)20mlを仕込み、系内を炭酸ガスで置換した。炭酸ガスで内圧を0.29MPaとし、内温80℃で10時間攪拌を継続した。反応終了後、沈殿物を濾過により除去し、濾液を減圧留去して白色の固体を析出させた。この固体を減圧乾燥することにより、白色粉末を4.36g(収率98%)得た。この白色粉末を高速液体クロマトグラフィー[溶離液:0.01モル/リットルのリン酸水溶液/メタノール=35/65(容量)、カラム:L-column ODS(4.6×150mm、財団法人化学物質評価研究機構)]で分析したところ、ホスフィンオキシド含量は0.2モル%であった。また<sup>1</sup>H-NMRスペクトル分析および<sup>31</sup>P-NMRスペクトル分析の結果は以下のとおりであり、得られた白色粉末は構造式(IV)で示されるトリエチルアンモニウム 3 - (ジフェニルホスフィノ)ベンゼンスルホナートであると決定した。

【0026】

【化7】



【0027】

10

20

30

40

50

$^1\text{H}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , TMS基準, ppm) : 1.27 (t,  $J = 7\text{ Hz}$ , 9H), 3.16 (q, 6H), 7.25 - 7.84 (m, 14H)

$^3\text{P}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$ , 85%リン酸基準, ppm) : -5.2

【0028】

#### 比較例 1

トリエチルアンモニウム 3 - (ジフェニルホスフィノ) ベンゼンスルホナートの合成  
温度計、攪拌装置、滴下ロートおよび窒素ガスラインを備えた内容量 100 ml の三口  
フラスコに、ナトリウム 3 - (ジフェニルホスフィノ) ベンゼンスルホナート・二水和  
物 10 g (25 ミリモル) およびメタノール 20 ml を仕込み、系内を窒素ガスで置換後  
、氷冷した。内容物を攪拌しながら、該内容物に滴下ロートから濃硫酸 2.84 g (29  
10 ミリモル) を、内温 8 以下を保ちながら滴下した。滴下終了後、トリエチルアミン 7.  
26 g (72 ミリモル) を内温 16 以下を保ちながら滴下した。得られた反応混合物を  
窒素雰囲気中、室温で 1 時間攪拌した後、析出した無機塩を吸引濾過にて濾別した。濾液  
を減圧濃縮し、酢酸エチル 40 ml を添加し、白色の固体を析出させた。吸引濾過により  
固体を取得し、減圧乾燥することにより、白色結晶 10.96 g を得た。この白色粉末を  
高速液体クロマトグラフィーで分析したところ、ホスフィンオキシド含量は 1.2 モル%  
であった。また  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル分析から、この白色粉末は構造式 (IV) で示  
されるトリエチルアンモニウム 3 - (ジフェニルホスフィノ) ベンゼンスルホナートお  
よび硫酸とトリエチルアミンからなる塩の混合物であり、トリエチルアンモニウム 3 -  
20 (ジフェニルホスフィノ) ベンゼンスルホナートの含量は約 90% であった。これは反応  
に用いた硫酸の 10% 以上がトリエチルアミンとの塩として目的生成物中に残存している  
ことを意味する。得られた白色粉末をさらに酢酸エチルと 2 - プロパノールの混合液で再  
結晶精製したが、目的生成物の純度は 94% までしか上がらなかった。

【0029】

#### 【発明の効果】

本発明により、テロメリゼーション触媒の原料となるスルホン酸アミン塩 (I) を簡便に  
かつ純度高く製造することができる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C07F 9/50

C07C303/32