

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4237062号
(P4237062)

(45) 発行日 平成21年3月11日 (2009. 3. 11)

(24) 登録日 平成20年12月26日 (2008. 12. 26)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 C 253/10 (2006. 01)	C O 7 C 253/10
C O 7 C 255/04 (2006. 01)	C O 7 C 255/04
C O 7 B 61/00 (2006. 01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 16 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-551105 (P2003-551105)	(73) 特許権者	503220392
(86) (22) 出願日	平成14年12月3日 (2002. 12. 3)		ディーエスエム アイピー アセッツ ビー・ブイ・
(65) 公表番号	特表2005-511738 (P2005-511738A)		オランダ国, 6 4 1 1 ティーイー ヘーレン, ヘット オーバールーン 1
(43) 公表日	平成17年4月28日 (2005. 4. 28)	(74) 代理人	100094318
(86) 国際出願番号	PCT/NL2002/000782		弁理士 山田 行一
(87) 国際公開番号	W02003/050079	(74) 代理人	100123995
(87) 国際公開日	平成15年6月19日 (2003. 6. 19)		弁理士 野田 雅一
審査請求日	平成17年12月5日 (2005. 12. 5)	(74) 代理人	100128381
(31) 優先権主張番号	01204866.6		弁理士 清水 義憲
(32) 優先日	平成13年12月11日 (2001. 12. 11)	(72) 発明者	オエヴェリング, ヘンドリック
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		オランダ国, 6 1 8 1 ビーアール エルスロー, ブルゲミーステル エウセン
			ストラート 4 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スクシノニトリルの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応器中で、第三アミンの存在下で、反応体としてのアクリロニトリル (ACN) とシアン化水素 (HCN) とを接触させることによってスクシノニトリル (SN) を製造する方法において、該方法が、水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物から成る群から選択される化合物の存在下で行われることを特徴とする方法。

【請求項 2】

該化合物が、水、脂肪族アルコールおよびそれらの混合物から成る群から選択される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

該化合物が、反応体に対して計算して、少なくとも 1 重量 % の量で存在することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

該化合物が水を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

該化合物が C 1 ~ C 1 2 アルコールの群から選択される脂肪族アルコールを含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

該化合物がフェノールまたは置換されたフェノールを含むことを特徴とする、請求項 1

または請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

該化合物が、酢酸、プロピオン酸、酪酸およびイソ酪酸の群から選択されるカルボン酸を含むことを特徴とする、請求項 1 または請求項 3 ~ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

第三アミンがトリアルキルアミンであることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

トリアルキルアミンがトリエチルアミンであることを特徴とする、請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

第三アミンが、反応器中に存在する、ACN、HCN および / またはそれらの反応生成物；水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物から成る群から選択される化合物；第三アミン；および任意の非反応性希釈剤の合計に対して計算して、少なくとも 2 重量 % の濃度で存在することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

ACN および HCN を少なくとも 1 . 0 : 1 から高々 1 . 25 : 1 までの ACN : HCN モル比で接触させることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

ACN が、反応器中に存在する、ACN、HCN および / またはそれらの反応生成物；水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物から成る群から選択される化合物；第三アミン；および任意の非反応性希釈剤の合計に対して計算して、高々 35 重量 % の濃度で存在することを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

該方法が非反応性希釈剤の存在下で行われることを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

非反応性希釈剤がスクシノニトリルであることを特徴とする、請求項 13 記載の方法。

【請求項 15】

スクシノニトリルが、反応器中に存在する、ACN、HCN および / またはそれらの反応生成物；水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物から成る群から選択される化合物；第三アミン；およびスクシノニトリルの合計に対して計算して、少なくとも 40 重量 % の濃度で存在することを特徴とする、請求項 14 記載の方法。

【請求項 16】

該方法が 60 ~ 80 の温度で行われることを特徴とする、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反応器中で、第三アミンの存在下で、反応体としてのアクリロニトリル (ACN) とシアン化水素 (HCN) とを接触させることによってスクシノニトリル (SN) を製造する方法に関する。本発明はまた、本発明の方法に従って製造されたスクシノニトリル (SN) をジアミノブタン (DAB) の製造のために使用する方法にも関する。

【背景技術】

【0002】

SN の製造法は、ドイツ国特許出願公開第 2 , 7 1 9 , 8 6 7 号から公知である。それによれば、HCN と ACN との反応が、反応器中で、第三アミンの存在下で行われ、広範囲の第三アミンが使用され得る。上記公知方法の欠点は、副生物としてトリシアノブタン

10

20

30

40

50

(TCB)が形成されることである。SNは、水素化によって1,4-ジアミノブタンを製造するための原料物質として公知である。TCBは、水素化触媒を損なうことによって水素化プロセスを妨害する。したがって、水素化の前に、SNが、例えば蒸留プロセスによって、精製されなければならない。そのような蒸留プロセスでは、TCBの発熱を伴う重合の危険故に、SNは定量的に留去され得ず、TCBに富む残渣を生じる。したがって、そのような精製法は、SNのかかなりの損失をいつも生じる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、SNに対してより少ない量のTCBを生じるところのSNの製造法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

この目的は、上記方法が、水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物から成る群から選択される化合物の存在下で行われることによって達成される。

【発明の効果】

【0005】

水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物から成る群から選択される化合物の存在の効果は、副生物として形成されるTCBのSNに対する量が低減されることである。本発明に従う方法の更なる利点は、精製されたSNにおけるより高い収率である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

米国特許第2,434,606号は、ACNおよびHCNからSNを製造する方法を開示しており、その方法は、アルカリ性触媒の存在下で行われる。アルカリ性触媒は、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属シアニド、アルカリ金属カーボネート、または他の弱酸ならびに有機塩基のアルカリ金属塩であり得る。触媒としてシアン化カリウム、水酸化カルシウムおよびベンジルアンモニウム水酸化物が使用され、かつ上記方法が水の存在下で行われる実施例が示されている。しかし、米国特許第2,434,606号における特許請求の範囲の方法の1つは、塩基性無機シアニドの存在下で、無水条件下および30～55の温度で、ACNをHCNと反応させることを含む。他の実施例では、上記方法が脂肪族アミンの存在下で行われているが、水、脂肪族アルコール、芳香族アルコールまたはカルボン酸のいずれの存在に関しても言及していない。第三アミンの存在下で行われる方法に関するTCBの形成の問題は言及されていないし、また、水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸またはそれらの混合物の存在下での本発明に従う方法を行うことによって、SNに対するTCBの形成が低下され得るという示唆もない。

【0007】

ドイツ国特許出願第1,007,313号によれば、上記で引用した米国特許第2,434,606号において言及された触媒の使用が、多数の欠点、例えば得られる生成物の不十分な純度などを包含する。したがって、ドイツ国特許出願第1,007,313号では、他の触媒、すなわち第三アルカリ金属ホスフェートおよびアルカリ金属ピロホスフェートが、ACNとHCNとの反応からのSNの製造のために提案されている。アルカリホスフェートは、水を含まない形態で、または結晶水を伴って使用され得る。ドイツ国特許出願第1,007,313号によれば、方法が、好ましくは、水を含まないACNおよびHCNを用いて行われるが、少量の水、例えば1～5%の水は、特別の欠点を伴うことなく使用され得る。しかし、より多量の水は避けられるべきである。なぜならば、これは、より低い収率をもたらすからである。ドイツ国特許出願第1,007,313号には、本発明の根底にある問題についても、また本発明に従う解決に関しても示唆がない。

【 0 0 0 8 】

本発明の方法は、反応器中で行われ得、そこに、A C N ; H C N ; 水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物の群から選択される化合物；第三アミン；および所望により他の化合物、例えば非反応性希釈剤、が添加され、それによって反応混合物が形成される。反応混合物は、A C N、H C N および / またはそれらの反応生成物；水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物の群から選択される化合物；第三アミン；および所望により、その混合物中に存在する他の化合物を含む。本発明の方法は、A C N と H C N との反応に適する任意の反応器中で行われ得る。適する反応器の例は、例えば、攪拌バッチ反応器、連続的な攪拌タンク反応器、またはループ反応器である。また、A C N を H C N と接触させることによってスクシノニトリルを製造する方法に適する任意のプロセス機構が、本発明方法を行うために選択され得る。適するプロセス機構は、例えば、バッチプロセス、連続プロセス、カスケードプロセス、またはループプロセスである。

10

【 0 0 0 9 】

本発明の方法を行うために、A C N ; H C N ; 水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物から成る群から選択される化合物；第三アミン；および所望により他の化合物が、種々の順序で添加され得る。例えばバッチプロセスでは、A C N または H C N または両方のいずれかの添加の前に上記化合物が供給され得る。上記化合物はまた、2つの反応体のいずれか一方と並行して、またはいずれか一方と一緒に添加され得る。上記化合物は、別個の源からまたは第三アミン、H C N および A C N の供給のいずれかを介して添加されまたは作られ得る。また、上記化合物は、内部再循環流から供給され得る。上記化合物がカルボン酸の場合、その化合物は、カルボン酸と第三アミンとの塩の形態で供給することもできる。

20

【 0 0 1 0 】

A C N、H C N および第三アミンの添加順序は、本発明方法の所望の結果を得るためには重要でない。例えば、H C N が、水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物の群から選択される化合物、第三アミンおよび所望により他の化合物、例えば非反応性希釈剤、を含む反応器の中身に添加・混合され、その後、A C N が反応器の中身に添加・混合される。あるいは、それに限定されないが、H C N および A C N が添加された後、第三アミンが反応器に添加される。

30

【 0 0 1 1 】

本発明方法では、A C N と H C N との間で反応が生じる。反応の完了後、得られた反応混合物は例えば減圧下での分別蒸留によって分離されて、主成分として、S N ; 水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物の群から選択される化合物；第三アミン；および / またはなおも存在するならば任意の過剰の A C N または H C N を夫々含む種々の画分にされる。こうして分離された上記化合物、第三アミンおよび / またはなおも存在するならば任意の過剰の A C N または H C N は、本発明方法において再使用され得る。

【 0 0 1 2 】

反応器に含まれる反応混合物中の A C N および H C N の濃度は、時間および / または場所によって変わり得る。例えば、本発明に従う方法がバッチプロセスとして行われる場合、濃度は、共に反応体と呼ばれる A C N および H C N の消費故に、時間に亘って変わるであろう。例えば十分バランスのとれた連続プロセスでは、A C N、H C N、第三アミンおよび上記化合物が、好ましくは、定常状態が形成されるように添加される。後者のプロセスでは、濃度は場所によって変わるが、時間に亘っては実質的に不変であろう。

40

【 0 0 1 3 】

反応混合物中に存在する上記反応体、上記化合物、第三アミンまたは非反応性希釈剤の任意の成分の（最大）濃度が本明細書において以下でさらに論じられるとき、この濃度は、バッチプロセスでは、そのプロセス中の任意の特定の時点での反応混合物中の上記成分の平均濃度に関し、連続プロセスでは、反応器中のこの成分の平均濃度に関することを意

50

味する。

【0014】

本発明に従う方法では、水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物から成る群から選択される化合物が、広く変わり得る量で存在し得る。好ましくは、上記化合物が、反応体に対して計算して少なくとも1重量%の量で存在する。反応体の重量は、バッチプロセスに関しては、反応器に供給されるACNおよびHCNの量に等しく、あるいは、連続プロセスに関しては、反応器中に存在する平均量に等しい。減少されたTCB形成に関する改善された結果は、上記化合物が、反応体に対して計算して少なくとも3重量%の量で存在するときに得られる。さらにより好ましくは、上記化合物が、反応体の重量に対して計算して少なくとも10重量%の量で存在する。本発明のこの実施態様は、形成されたTCBのSNに対する量がさらに低下されるという利点を有する。さらにより好ましくは、上記化合物が、反応体に対して計算して少なくとも25重量%の量で存在する。そのような高い量の上記化合物を用いると、TCBの形成が、全く存在しないのでなくとも、極めて低い。上記化合物の量は、さらに一層高くてもよく、例えば反応体に対して計算して50重量%より上であり得る。好ましくは、その量が50%より下である。これは、反応器容量のより良好な利用を可能にする。

10

【0015】

反応器における反応混合物中の上記化合物の最大量は、原則として、実際的な理由、例えば反応器容積の利用の最適化、のためにのみ制限される。その理由のために、上記化合物の量は、好ましくは、反応器中に存在するACN、HCNおよび/またはそれらの反応生成物；水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物の群から選択される化合物；第三アミン；および任意の非反応性希釈剤の合計に対して計算して高々25重量%である。より好ましくは、上記化合物の量が、上記合計に対して計算して高々15重量%である。本発明のこの実施態様は、上記プロセスが行われた後に反応混合物から分離されなければならない上記化合物の相対量が制限されるという利点を有する。

20

【0016】

本発明に従う方法では、水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物から成る群から選択される化合物として、好ましくは、水、脂肪族アルコールおよびそれらの混合物から成る群から選択される。より好ましくは、少なくとも水が存在する。水は、形成されるTCBのSNに対する相対量に関して、大きい減少効果を有する。その効果は、水が非常に少量で存在するときにすでに観察され得る。より好ましくは、上記化合物が水から成る。なぜならば、水は最良の結果を示し、このことはSNの精製をより容易にするからである。

30

【0017】

上記化合物は、少なくとも1の脂肪族アルコールをも含み得る。好ましくは、脂肪族アルコールが、C1~C12アルコールの群から選択される。脂肪族アルコールは、直鎖状または分岐状であり得、また第一級、第二級および第三級アルコールであり得る。適する脂肪族アルコールは、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、および2-エチルヘキシルアルコールである。沸点のより低い短鎖脂肪族アルコールがより好ましい。なぜならば、これらは、単位重量当たりの有効性がより大きく、そして蒸留によってSNからより容易に分離され得るという利点を有するからである。

40

【0018】

上記化合物は、少なくとも1の芳香族アルコールをも含み得る。好ましくは、芳香族アルコールがフェノールまたは置換されたフェノールであり、最も好ましくはフェノールである。上記化合物としてフェノールを使用することは、形成されるTCBのSNに対する量をより低くし、かつACNおよびHCNのSNへの転化速度を高める。

【0019】

上記化合物は、少なくとも1のカルボン酸をも含み得る。その利点は、SNに対してよ

50

り少ない量のＴＣＢが形成され、かつＡＣＮおよびＨＣＮのＳＮへの転化速度が高められるということである。より好ましくは、カルボン酸が、短いアルキル鎖を有するカルボン酸であり、特に、酢酸、プロピオン酸、酪酸、およびイソ酪酸の群から選択される。最も好ましくは、カルボン酸が酢酸である。その利点は、そのカルボン酸化合物の単位重量当たりの有効性がより高いことである。

【００２０】

本発明方法は、第三アミンの存在下で行われる。第三アミンとして、種々の化合物、例えばヘテロ環式第三アミン、二環式第三アミンおよび特に化学式（Ⅰ）のアミンが使用され得る。

【化１】



ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は互いに独立して、アルキル、シクロアルキル、アラルキルまたはアリール基である。適する第三アミンは従来公知であり、例えば、ドイツ国特許出願公開第２，７１９，８６７号において言及されているものが挙げられる。好ましくは、第三アミンがトリアルキルアミンである。特に適するトリアルキルアミンは、低沸点のトリアルキルアミン、例えば式（Ⅰ）において R^1 、 R^2 および R^3 がＣ１～Ｃ４アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチルおよび*t*-ブチル基であるトリアルキルアミン、および低沸点の二環式第三アミン、例えばトリエチレンジアミンである。より好ましくは、低沸点のトリアルキルアミンが、トリメチルアミン、エチルジメチルアミン、プロピルジメチルアミン、ブチルジメチルアミン、ペンチルジメチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルプロピルアミン、ジエチルブチルアミン、ジエチルペンチルアミン、およびトリプロピルアミンである。

【００２１】

好ましくは、第三アミンが、反応器中に存在する、ＡＣＮ、ＨＣＮおよび／またはそれらの反応生成物；水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物から成る群から選択される化合物；第三アミン；および任意の非反応性希釈剤の合計に対して計算して、少なくとも２重量％の濃度で使用される。これは、ＡＣＮとＨＣＮとの転化のための速度が高められるという利点を有する。２重量％という示された量を超える第三アミン濃度は、一定範囲内で変わり得る。例えば、所望ならば、上記合計の２０重量％までの、または２０重量％を超えた濃度が使用され得る。実際の目的のためには、上記合計に対して３～１５重量％の濃度が非常に適する。これは、反応速度が、限られたコストでさらに高められるという利点を有する。

【００２２】

最も好ましくは、第三アミンがトリエチルアミンである。トリエチルアミンの利点は、それがＳＮより低い沸点を有し、それにより、分別蒸留によってＳＮからより容易に分離され得るということである。

【００２３】

ＡＣＮのＨＣＮに対する量は変わり得る。好ましくは、ＡＣＮは、全てのＨＣＮが転化されるのを確実にするために、ＨＣＮより過剰に使用される。ＨＣＮよりも過剰のＡＣＮに制限しておくことは有利であることが分かった。上記方法がバッチプロセスとして行われるならば、好ましくは、ＡＣＮおよびＨＣＮを少なくとも１．００：１から高々１．２５：１までのＡＣＮ：ＨＣＮモル比で接触させる。これは、より大過剰量と比較して、形成されるＳＮの量に対する形成されるＴＣＢの量が減少するからである。より好ましくは、ＡＣＮおよびＨＣＮを少なくとも１．００：１から高々１．１０：１までのＡＣＮ：ＨＣＮモル比で接触させる。これは、ＴＣＢ形成が、あるならば、さらに一層低下されると

10

20

30

40

50

いう利点を有する。連続プロセスでは、A C Nが好ましくはH C Nより過剰の濃度で存在する。実際的な理由、例えば反応器容積の利用、のために、H C Nに対して過剰のA C N濃度が少なくとも1 %である。より好ましくは、H C Nに対して過剰の、反応混合物中のA C N濃度が少なくとも3 %である。

【0024】

反応器における反応混合物中のA C Nの最大濃度を低く保つことが有利であることが分かった。低い濃度の結果、より高いA C N濃度を伴って行われるプロセスと比較して、形成されるS Nの量に対して、より少ない量のT C Bが形成される。好ましくは、反応器中に存在する、A C N、H C Nおよび/またはそれらの反応生成物；水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物から成る群から選択される化合物；第三アミン；および任意の非反応性希釈剤の合計に対して計算して、高々35重量%の濃度でA C Nが存在する。より好ましくは、A C Nの最大濃度が、上記合計に対して計算して20重量%より下である。なぜならば、この結果、さらに少ない量のT C Bが生じるからである。

10

【0025】

A C N濃度を制御する方法は、非反応性希釈剤中で上記方法を行うことである。非反応性希釈剤は、A C N、H C N、第三アミン、および水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物から成る群から選択される化合物に関して不活性である液体を意味する。反応混合物が非反応性希釈剤を含むように上記方法を行うことの利点は、A C Nの濃度が低く保持され得ること、およびT C Bが、形成されるS Nの量に対してより少ない量で形成されることである。適する非反応性希釈剤は、例えば、ヘキサン、トルエンおよびS Nである。好ましくは、非反応性希釈剤がS Nである。より好ましくは、S Nが、反応器中に存在する、A C N、H C Nおよび/またはそれらの反応生成物；水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物から成る群から選択される化合物；第三アミン；およびスクシノニトリルの合計に対して計算して、少なくとも40重量%の量で存在する。S Nは、非常に高い量ですら存在し得る。その量は、プロセス効率の理由故に、例えば、上記合計に対して計算して95重量%以下である。

20

【0026】

上記方法は、約50 ~ 約110、好ましくは60 ~ 80の範囲の温度で、および通常は大気圧下で有利に行われるが、他の圧力も同様に使用され得る。温度は、必要ならば、外部からの加熱および冷却によって制御され得る。

30

【0027】

スクシノニトリル(S N)は、例えば1,4-ジアミノブタン(これは、例えばポリアミド-4,6の製造のために使用される)を製造するための原料物質として公知の有用な生成物である。

【0028】

S Nからジアミノブタンを製造するプロセスでは、S Nが、水素化触媒の存在下で水素化される。そのようなプロセスの問題点は、T C Bが水素化触媒を損なうことによって水素化を妨害することである。この問題は、本発明方法に従って製造されたS Nを使用することによって少なくとも減少され、または完全に解決される。したがって、本発明は、本発明方法に従って製造されたS Nを使用するジアミノブタンの製造法にも関する。

40

【0029】

本発明は、特に、1,4-ジアミノブタン(D A B)の製造法に関し、該方法は、a)第三アミンの存在下でアクリロニトリル(A C N)をシアン化水素(H C N)と接触させる工程、b)工程a)の反応混合物からスクシノニトリル(S N)を単離する工程、c)工程b)のS Nを適する水素化触媒を用いて水素化する工程、d)工程c)の反応混合物からD A Bを単離する工程を含む。この方法は、工程a)において、S Nに対して、より少ないT C Bが形成されること、工程b)においてS Nの損失が減少され得ること、および工程c)において、水素化触媒がT C Bによって損なわれる危険がより良好に制御され

50

得ることという利点を有する。そのような方法は、上記化合物として水が使用されるとき、特に有利に行われ得る。第三アミンとして、好ましくはトリエチルアミンが使用される。

【0030】

本発明を以下の非制限的实施例によってさらに説明する。

【0031】

方法

ガスクロマトグラフィー

反応混合物中のTCB含量の決定のために、カラムHP-5（長さ25m、内径0.32mm、溶融シリカ物質、固定相HP-5、膜厚1.05μm）を備えたヒューレットパッカード（Hewlett Packard）ガスクロマトグラフ（タイプHP5890、シリーズII）を使用した。温度プログラムは、初期温度80、傾斜10/分、最終温度250として設定された。キャリアーガスはヘリウムであり、ガスの平均線速度は25cm/秒であった。水/ピリジン混合物（体積比1:1）中に約0.1~4%のサンプルが調製された。10μlのサンプルを自動サンプラーに入れ、1.0μlを、250の注入温度でスリット1:100を用いてスリット型注入によって注入した。分析のために、フレームイオン化検出器が300の温度およびレンジ3で使用された。得られたクロマトグラムのピークがパッカード（Packard）LDSデータシステムによって積分されて、ピーク表面積が決定された。内部標準の助けにより、ピーク表面積に基づいて成分の濃度が決定された。

【0032】

反応混合物中のHCN含量の決定のために、反応混合物の1gサンプルが約10mlの1NNaOH中に溶解され、そして室温で1時間撹拌された。約75mlの水を添加した後、溶液を、0.01モル/リットルの硝酸銀（AgNO₃）を用いて滴定した。平衡点が、二重連結参照電極に対してイオン特異的Ag/Ag₂S電極を用いて決定された。

【実施例1】

【0033】

タービン撹拌機およびバッフルを備え、かつ還流冷却器を備えた150ml容の二重ガラス反応器に、50gのスクシノニトリル、0.5gの水および10gのトリエチルアミンを充填した。反応器の中身を70に加熱しながら、還流冷却器の温度を-9に保った。次いで、20.0gのACNおよび9.3gのHCNを同時に30秒で投入した。反応の後、HCNが完全に転化されるまで、HCN含量を滴定によって測定した。次いで、反応混合物中のTCB含量を、ガスクロマトグラフィーを用いて、反応混合物全体の割合（%）として決定した。得られたTCB含量を、表Iに報告する。

【実施例2】

【0034】

実施例2を実施例1と同様に行った。ただし、0.5gの水の代わりに1.0gの水が反応器に充填された。得られたTCB含量を表Iに報告する。

【実施例3】

【0035】

実施例3を実施例1と同様に行った。ただし、0.5gの水の代わりに10gの水が反応器に充填された。得られたTCB含量を表Iに報告する。

【0036】

比較実験A

比較実験Aを実施例1と同様に行った。ただし、反応器に水を充填しなかった。得られたTCB含量を表Iに報告する。

【0037】

【表 1】

表 I. 実験および得られたTCBの含量および選択率

実施例／ 比較実験	ACN の量 (g)	HCN の量 (g)	水の量 (g)	反応器の 中身の 質量	TCB 分析 (重量%)	TCB 含量 (ミリモル)	TCB 選択率 (%)
比較実験 A	20	9.3	0	89.3	0.22	1.48	0.43
実施例 1	20	9.3	0.5	89.8	0.175	1.18	0.34
実施例 2	20	9.3	1.0	90.3	0.095	0.65	0.19
実施例 3	20	9.3	10.0	99.3	0	0	0.0

10

【0038】

TCB 含量は以下のように計算される。

TCB 含量 (ミリモル) =

反応器の中身の合計質量 × TCB の重量 % × 10 / TCB のモル重量

TCB 選択率は、以下のように計算される。

TCB 選択率 (%) =

TCB 含量 (ミリモル) × 100 / 添加された HCN (ミリモル) × HCN 転化

20

ここで、TCB のモル重量は 133 であり、添加された HCN_{in} は 344 ミリモルであり、HCN 転化は 1 である。

【0039】

表 I から、第三アミンの存在下で ACN および HCN からスクシノニトリルを製造する方法において形成される TCB の量は、水が反応混合物中に存在すると減少することがわかる。上記結果はさらに、より多くの量の水が存在すると、TCB がより少ない量で形成されることを示す。

【0040】

比較実験 B

タービン攪拌機およびバッフルを備え、かつ還流冷却器を備えた 150 ml 容の二重ガラス反応器に、80 g のスクシノニトリルおよび 11 ml (8.0 g) のトリエチルアミンを充填した。反応器の中身を 70 °C に加熱しながら、還流冷却器の温度を -9 °C に保った。次いで、20.0 ml (16.1 g、300 ミリモル) の ACN および 10.6 ml (7.3 g、270 ミリモル) の HCN を同時に 30 秒で投入した。30 分後、反応混合物からサンプルを採取した。次いで、反応混合物中の TCB 含量および HCN 含量を、ガスクロマトグラフィーを用いて、反応混合物全体の割合 (%) として決定した。得られた TCB 含量、HCN 転化および TCB 選択率を、表 II に報告する。

30

【実施例 4】

【0041】

実施例 4 を比較実験 B と同様に行った。ただし、スクシノニトリルおよびトリエチルアミンに加えて、5 ml (4.0 g) のメタノールを反応器に充填した。得られた TCB 含量、HCN 転化および TCB 選択率を表 II に報告する。

40

【実施例 5】

【0042】

実施例 5 を比較実験 B と同様に行った。ただし、スクシノニトリルおよびトリエチルアミンに加えて、5 ml (3.9 g) のエタノールを反応器に充填した。得られた TCB 含量、HCN 転化および TCB 選択率を表 II に報告する。

【実施例 6】

【0043】

実施例 6 を比較実験 B と同様に行った。ただし、スクシノニトリルおよびトリエチルア

50

ミンに加えて、5 ml (4.0 g) の t - ブタノールを反応器に充填した。得られた T C B 含量、H C N 転化および T C B 選択率を表IIに報告する。

【実施例 7】

【0044】

実施例 7 を比較実験 B と同様に行った。ただし、スクシノニトリルおよびトリエチルアミンに加えて、3.7 ml (3.9 g) のフェノールを反応器に充填した。得られた T C B 含量、H C N 転化および T C B 選択率を表IIに報告する。

【実施例 8】

【0045】

実施例 8 を比較実験 B と同様に行った。ただし、スクシノニトリルおよびトリエチルアミンに加えて、4 ml (4.2 g) の酢酸を反応器に充填した。得られた T C B 含量、H C N 転化および T C B 選択率を表IIに報告する。

【0046】

【表 2】

表 II. 実験および得られた TCB の含量および選択率

実験	化合物	量 (g)	TCB 分析 (重量%)	TCB 含量 (ミリモル)	HCN 転化	TCB 選択率 (%)
比較実験 B	-	-	0.11	0.92	0.80	0.43
実施例 4	メタノール	4.0	0.05	0.43	1.0	0.16
実施例 5	エタノール	3.9	0.07	0.61	0.97	0.23
実施例 6	t-ブタノール	4.0	0.10	0.86	0.99	0.32
実施例 7	フェノール	3.9	0.04	0.35	1.0	0.13
実施例 8	酢酸	4.2	0.11	0.92	1.0	0.34

【0047】

T C B 含量は以下のように計算される。

T C B 含量 (ミリモル) =

反応器の中身の合計質量 × T C B の重量% × 10 / T C B のモル重量

T C B 選択率は、以下のように計算される。

T C B 選択率 (%) =

T C B 含量 (ミリモル) × 100 / 添加された H C N (ミリモル) × H C N 転化

ここで、T C B のモル重量は 133 であり、添加された H C N_{in} は 270 ミリモルであり、反応器の中身の合計質量は、添加物なしで 111 g であり、添加物を伴って約 115 g である。

【0048】

表IIから、第三アミンの存在下で A C N および H C N からスクシノニトリルを製造する方法において形成される T C B の量は、アルコールまたはカルボン酸が反応混合物中に存在すると減少することがわかる。上記結果はさらに、アルコールまたはカルボン酸が存在すると、水、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、カルボン酸およびそれらの混合物から成る群から選択される追加の化合物が存在しないところの比較実験 B と比較して、30 分の反応時間後の H C N 転化がより高いことを示す。

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴァンデンボーレン, フランシスカス, ヘンリカス, アントニウス, マリア
オランダ国, 6 2 1 3 ジェーアール マーストリヒト, ヴェウレネルバンク 3 1
- (72)発明者 プールテル, オラフ
オランダ国, 6 2 2 2 ブイビー マーストリヒト, カステール, カエステルストラート
2 2

審査官 福島 芳隆

- (56)参考文献 特公昭50-10848(JP, B1)
特開昭55-118448(JP, A)
特開昭62-138461(JP, A)
米国特許第2434606(US, A)
西独国特許出願公開第2719867(DE, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 253/10
C07C 255/04
CAplus(STN)
CASREACT(STN)
REGISTRY(STN)