

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5750748号
(P5750748)

(45) 発行日 平成27年7月22日 (2015. 7. 22)

(24) 登録日 平成27年5月29日 (2015. 5. 29)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 253/30 (2006. 01)

C O 7 C 253/30

C O 7 C 255/07 (2006. 01)

C O 7 C 255/07

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 19 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2014-557002 (P2014-557002)
 (86) (22) 出願日 平成25年2月11日 (2013. 2. 11)
 (65) 公表番号 特表2015-506996 (P2015-506996A)
 (43) 公表日 平成27年3月5日 (2015. 3. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/052685
 (87) 国際公開番号 W02013/120805
 (87) 国際公開日 平成25年8月22日 (2013. 8. 22)
 審査請求日 平成26年9月8日 (2014. 9. 8)
 (31) 優先権主張番号 12155593. 2
 (32) 優先日 平成24年2月15日 (2012. 2. 15)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 503220392
 ディーエスエム アイピー アセツ ビ
 ー、ブイ、
 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
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162352
 弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メチルリモニトリルの新規な製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリルと、3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナジエンニトリルと、7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリルとの混合物を含むメチルリモニトリルの製造方法であって、次の工程：

a) 6 - メチル - 5 - オクテン - 2 - オンをシアノ酢酸と反応させ、二酸化炭素と水を除去する工程であって、前記反応および前記二酸化炭素と水の除去が、塩基および共塩基の存在下、有機溶媒中で行われ、前記塩基がピリジンであり、前記共塩基が1, 4 - ジアミノブタンであり、前記有機溶媒が、水と異相共沸混合物を形成する溶媒である工程；

b) 前記工程 a) または工程 c) を行った後に得られる反応混合物から前記溶媒およびピリジンを留去して、反応混合物を得る工程；

c) 前記工程 a) または工程 b) を行った後に得られる反応混合物を異性化し、異性化された反応混合物を得る工程；

を含み、

工程 c) の前または後に、工程 b) を行うことができる方法。

【請求項 2】

前記有機溶媒が、トルエン、ベンゼン、o - キシレン、m - キシレン、p - キシレン、ヘキサン、ヘプタン、およびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

10

20

前記有機溶媒がトルエンである、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記工程が a)、b) および c) の順番で行われる、即ち、工程 b) が工程 c) の前に
行われる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記除去された溶媒およびピリジンを工程 a) にリサイクルする、請求項 1 ~ 4 のい
ずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記異性化された反応混合物を希釈された酸で抽出し、それにより有機相と水相が形成
され、前記メチルリモニトリルを含有する有機相を前記水相から分離し、前記有機相を脱
イオン水で 1 回以上洗浄する追加の工程 (工程 d)) を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一
項に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記水相を前記溶媒で逆抽出し、前記溶媒を除去する追加の工程を含む、請求項 6 に記
載の方法。

【請求項 8】

前記有機相から有色成分および高沸点不純物を分離する追加の工程 (工程 e)) を含む
、請求項 6 または 7 に記載の方法。

【請求項 9】

低沸点不純物を分離する追加の工程 (工程 f)) を含む、請求項 8 に記載の方法。

20

【請求項 10】

前記低沸点不純物が未変換の 6 - メチル - 5 - オクテン - 2 - オンを含有し、この低沸
点 6 - メチル - 5 - オクテン - 2 - オンを完全にまたは部分的に前記反応 (工程 a)) に
リサイクルする追加の工程を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリルと、3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナ
ジエンニトリルと、7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリルとの混合物を含む嗅
覚品質のメチルリモニトリルの製造方法であって、次の工程：

a) 6 - メチル - 5 - オクテン - 2 - オンをシアノ酢酸と反応させ、二酸化炭素と水を
除去する工程であって、前記反応および前記二酸化炭素と水の除去が塩基としてのピリジ
ンおよび共塩基としての 1, 4 - ジアミノブタンの存在下、有機溶媒としてのトルエン中
で行われる工程；

30

b) トルエンとピリジンを留去して反応混合物を得る工程；

c) 前記工程 b) を行った後に得られる反応混合物を異性化し、異性化された反応混合
物を得る工程；

d) 前記異性化された反応混合物を希釈された酸で抽出し、それにより有機相と水相が
形成され、前記メチルリモニトリルを含有する有機相を前記水相から分離し、前記有機相
を脱イオン水で 1 回以上洗浄する工程；

d - 2) 任意選択により、前記工程 d) で得られた水相をトルエンで逆抽出し、その後
で前記トルエンを除去し、このようにして除去されたトルエンを任意選択により工程 d
- 2) にリサイクルする工程；

40

e) 前記工程 d) で得られた有機相から有色成分と高沸点不純物を分離する工程；

f) 前記工程 e) で得られた留出物から低沸点不純物を分離する工程であって、これら
の低沸点不純物が未反応の 6 - メチル - 5 - オクテン - 2 - オンを含有する工程；

f 2) 任意選択により、前記 6 - メチル - 5 - オクテン - 2 - オンを工程 a) にリサイ
クルする工程；

を含む方法。

【請求項 12】

前記シアノ酢酸対 6 - メチル - 5 - オクテン - 2 - オンのモル比が、(0.5 ~ 1.5
mol) : 1 mol の範囲である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

50

【請求項 13】

前記ピリジンの量が、6 - メチル - 5 - オクテン - 2 - オン 1 mol 当たり 0.5 ~ 1.5 mol の範囲である、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記 1, 4 - ジアミノブタンの量が、6 - メチル - 5 - オクテン - 2 - オン 1 mol 当たり 0.005 ~ 0.15 mol の範囲である、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記溶媒の量が、6 - メチル - 5 - オクテン - 2 - オン 1 kg 当たり 0.5 ~ 2 kg の範囲である、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 16】

前記 3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリル (化合物 A) の割合が 60 ~ 90 norm% の範囲であり、前記 7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリル (化合物 B) の割合が 0 ~ 10 norm% の範囲であり、前記 3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナジエンニトリル (化合物 C) の割合が 10 ~ 30 norm% の範囲であり、これらは全て前記化合物 A、B および C を合せた量に基づいており、前記 norm% で記載されている前記化合物 A、B および C の割合が合計 100 norm% になる、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

前記 3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリル (化合物 A) の割合が 70 ~ 85 norm% の範囲であり、前記 7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリル (化合物 B) の割合が 0 ~ 5 norm% の範囲であり、前記 3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナジエンニトリル (化合物 C) の割合が 15 ~ 25 norm% の範囲であり、これらは全て前記化合物 A、B および C を合せた量に基づいており、前記 norm% で記載されている前記化合物 A、B および C の割合が合計 100 norm% になる、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 18】

前記 3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリル (化合物 A) の割合が 76 ~ 83 norm% の範囲であり、前記 7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリル (化合物 B) の割合が 0 ~ 2 norm% の範囲であり、前記 3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナジエンニトリル (化合物 C) の割合が 17 ~ 22 norm% の範囲であり、これらは全て前記化合物 A、B および C を合せた量に基づいており、前記 norm% で記載されている前記化合物 A、B および C の割合が合計 100 norm% になる、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 19】

前記 3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリル (化合物 A) の割合が 80 norm% であり、前記 7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリル (化合物 B) の割合が 0 norm% であり、前記 3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナジエンニトリル (化合物 C) の割合が 20 norm% であり、これらは全て前記化合物 A、B および C を合せた量に基づいており、前記 norm% で記載されている前記化合物 A、B および C の割合が合計 100 norm% になる、請求項 1 ~ 18 のいずれか一項に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、メチルリモニトリルの製造方法に関する。メチルリモニトリルは、3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリル (化合物 A) と、7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリル (化合物 B) と、3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナジエンニトリル (化合物 C) との混合物である。

【0002】

本発明の方法は、6 - メチル - 5 - オクテン - 2 - オン (6 - エチル - 5 - ヘプテン -

50

2 - オン ; E H) をシアノ酢酸と反応させ、水と二酸化炭素を除去する工程を含み、反応および水と二酸化炭素の除去は、塩基および共塩基の存在下、有機溶媒中で、図 1 に示すように行われる。

【 0 0 0 3 】

ゲラニルニトリルの代わりに、ゲラニルニトリルの毒物学的欠点を有していない別の香料を使用する要求が高まっている。

【 0 0 0 4 】

3 , 7 - ジメチル - 2 , 6 - ノナジエンニトリル (化合物 A) と、7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリル (化合物 B) と、3 , 7 - ジメチル - 3 , 6 - ノナジエンニトリル (化合物 C) との混合物であり、混合物中の 7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリルと 3 , 7 - ジメチル - 3 , 6 - ノナジエンニトリルの量が混合物の全重量に基づき 1 0 ~ 3 0 重量 % の範囲であるメチルリモニトリルは、ゲラニルニトリルと類似の嗅覚特性を有することが既知である。

【 0 0 0 5 】

これはとりわけ、
メチルリモニトリル中の化合物 A (3 , 7 - ジメチル - 2 , 6 - ノナジエンニトリル) の割合が、 $60 \sim 90 \text{ norm \%}$ (好ましくは $70 \sim 85 \text{ norm \%}$ 、より好ましくは $76 \sim 83 \text{ norm \%}$ 、最も好ましくは約 80 norm \%) の範囲であり、
化合物 B (7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリル) の割合が、 $0 \sim 10 \text{ norm \%}$ (好ましくは $0 \sim 5 \text{ norm \%}$ 、より好ましくは $0 \sim 2 \text{ norm \%}$ 、最も好ましくは約 0 norm \%) の範囲であり、
メチルリモニトリル中の化合物 C (3 , 7 - ジメチル - 3 , 6 - ノナジエンニトリル) の割合が、 $10 \sim 30 \text{ norm \%}$ (好ましくは $15 \sim 25 \text{ norm \%}$ 、より好ましくは $17 \sim 22 \text{ norm \%}$ 、最も好ましくは約 20 norm \%) の範囲であり、これらは全て化合物 A、B および C を含せた量に基づいており、norm % で記載されている A、B および C の割合は合計 100 norm \% になり、
混合物中のメチルリモニトリルの総量、即ち、純度が、ガスクロマトグラフィー (GC) で測定した場合、 $95 \sim 100 \text{ 面積 \%}$ (好ましくは $97 \sim 100 \text{ 面積 \%}$ 、より好ましくは $98 \sim 100 \text{ 面積 \%}$) であり、測定条件は、10 種類の立体異性体 (図 2 参照) が全てガスクロマトグラム中で異なるピークを示すように選択される、
メチルリモニトリルに当てはまる。

【 0 0 0 6 】

「norm %」の意味をさらに説明するために、一例を記載する：
メチルリモニトリルの純度が 95 面積 \% 、化合物 A の量が 80 norm \% ($A : (A + B + C) = 80 \%$)、化合物 B の量が 0 norm \% 、および化合物 C の量が 20 norm \% のプロセス生成物がある場合、それは、実際、プロセス生成物の全重量に基づき、プロセス生成物中の化合物 A の量が 76 面積 \% ($0.95 \times 80 \%$) であり、プロセス生成物中の化合物 B の量が 0 面積 \% であり、プロセス生成物中の化合物 C の量が 19 面積 \% ($0.95 \times 20 \%$) であることを意味する。

【 0 0 0 7 】

このような生成物は、ジボダン (G i v a u d a n) により「l e m o n i l e」の商標名で既に販売されている。l e m o n i l e は、3 , 7 - ジメチル - 2 , 6 - ノナジエンニトリルと、7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリルと、3 , 7 - ジメチル - 3 , 6 - ノナジエンニトリルとの混合物であり、3 , 7 - ジメチル - 2 , 6 - ノナジエンニトリル : 7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリル : 3 , 7 - ジメチル - 3 , 6 - ノナジエンニトリルの比 = $80 : 0 : 20$ であり、純度 $> 98 \text{ 面積 \%}$ である。

【 0 0 0 8 】

現在、このような生成物を工業的規模で効率的且つ経済的に製造する方法は知られていない。

【 0 0 0 9 】

〔 詳細な説明 〕

従って、この必要は本発明により満たされ、本発明は、3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリルと、3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナジエンニトリルと、7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリルとを含む混合物の製造方法であって、次の工程：

a) 6 - メチル - 5 - オクテン - 2 - オンをシアノ酢酸と反応させ、二酸化炭素と水を除去する工程であって、反応および二酸化炭素と水の除去が、塩基および共塩基の存在下、有機溶媒中で行われ、塩基がピリジンであり、共塩基が1, 4 - ジアミノブタンであり、有機溶媒が、水と異相共沸混合物を形成する溶媒である工程；

b) 工程 a) または工程 c) を行った後に得られる反応混合物から溶媒およびピリジンを留去して、反応混合物を得る工程；

c) 工程 a) または工程 b) を行った後に得られる反応混合物を異性化し、異性化された反応混合物を得る工程；

を含み、

工程 c) の前または後に、工程 b) を行うことができる方法に関する。

【 0 0 1 0 】

〔 出発原料 〕

シアノ酢酸 (CNA) および 6 - メチル - 5 - オクテン - 2 - オン (6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オン；EH) を出発原料として使用する。通常、CNA 対 EH のモル比は、(0.5 ~ 1.5 mol) : 1 mol の範囲、好ましくは (0.7 ~ 1.3 mol) : 1 mol の範囲、より好ましくは (0.75 ~ 1.1 mol) : 1 mol の範囲、最も好ましくは (0.9 ~ 1.1 mol) : 1 mol の範囲である。

【 0 0 1 1 】

〔 塩基 〕

ピリジンを塩基として使用する。

【 0 0 1 2 】

好ましくは、塩基の量は、EH 1 mol 当たり 0.5 ~ 1.5 mol の範囲、より好ましくは、塩基の量は、EH 1 mol 当たり 0.7 ~ 1.3 mol の範囲である。

【 0 0 1 3 】

〔 共塩基 〕

1, 4 - ジアミノブタン (「DAB」) を共塩基として使用する。それは、DSM および他の供給業者により製造されている中間体である。

【 0 0 1 4 】

好ましくは、共塩基の量は、EH 1 mol 当たり 0.005 ~ 0.15 mol の範囲、より好ましくは、共塩基の量は、EH 1 mol 当たり 0.01 ~ 0.1 mol の範囲、最も好ましくは、共塩基の量は、EH 1 mol 当たり 0.01 ~ 0.05 mol の範囲である。

【 0 0 1 5 】

共塩基は、そのようなものとして、即ち、それ自体で、または水溶液としても使用することができる。これは大気圧で 27 ~ 28 の融点を有する、即ち、室温で固体である 1, 4 - ジアミノブタンにとりわけ有利であるが、その理由は、DAB を水溶液にするとその添加が容易になるからである。このような水溶液の濃度は重要ではない。

【 0 0 1 6 】

〔 溶媒 〕

水と異相共沸混合物を形成するとは、溶媒と水が互いに混和しないまたは部分的にしか混和しない共沸混合物を、溶媒と水が形成することを意味する。

【 0 0 1 7 】

このような溶媒の好ましい例としては、トルエン、ベンゼン、o - キシレン、m - キシレン、p - キシレン、ヘキサンおよびヘプタンならびにこれらの混合物がある。より好ましくは、2 種以上の溶媒の混合物ではなく、この群の溶媒を 1 種だけ使用する。最も好ましくは、トルエンを溶媒として使用する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

溶媒の量は、好ましくは E H 1 k g 当たり 0 . 5 ~ 2 k g の範囲、より好ましくは溶媒の量は、E H 1 k g 当たり 0 . 8 ~ 1 . 5 k g の範囲、さらにより好ましくは溶媒の量は、E H 1 k g 当たり 0 . 9 ~ 1 . 2 k g の範囲、最も好ましくは溶媒の量は、E H 1 k g 当たり 0 . 9 5 ~ 1 . 1 5 k g の範囲である。これらの好ましい量はまた、とりわけトルエンが溶媒である場合にも当てはまる。

【 0 0 1 9 】

[反応条件]

メチルリモニトリルの製造は、より詳細に後述する幾つかの工程に分割することができる。

10

【 0 0 2 0 】

これらの工程は：

- a) 塩基および共塩基の存在下で C N A と E H とを反応させる工程；
 - b) 溶媒と塩基を留去する工程；
 - c) 工程 b) で得られた反応混合物（これにはまだ共塩基が存在する）を所望の異性体比に異性化する工程；
 - d) 希釈された酸で抽出する工程；
 - e) 高沸点不純物（「高沸点物質」）除去する工程；
 - f) 低沸点化合物（「低沸点物質」）を除去し、未反応の 6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オン（E H）をリサイクルする工程；
- である。

20

【 0 0 2 1 】

これらの工程のどれを行うかにより、得られる生成物の品質が異なり、それについては「生成物」の章でより詳細に説明する。

【 0 0 2 2 】

本発明の最も好ましい実施形態では、各工程 a) ~ f) に好ましい条件を全て実現する；ピリジンを塩基として前述の好ましい量で使用し、1, 4 - ジアミノブタンを共塩基として前述の好ましい量で使用し、トルエンを溶媒として前述の好ましい量で使用し、C N A および E H も前述の好ましい量で使用する。

【 0 0 2 3 】

全工程 a) ~ f) は、好ましくは不活性条件で行われる。
全工程 a) ~ f) はまた、バッチ式または連続式のいずれかで行うことができる。
本発明の別の利点は、工程 a) ~ c) をワンポット法として行うことができるということである。

30

【 0 0 2 4 】

[工程 a) 反応]

反応は、0 . 3 ~ 1 . 5 バール（絶対圧力）の範囲の圧力で、好ましくは 0 . 5 ~ 1 . 2 バール（絶対圧力）の範囲の圧力で、より好ましくは 0 . 7 ~ 1 . 0 バール（絶対圧力）の範囲の圧力で行われる。E H と C N A との反応および H₂O と C O₂ の除去を行う温度は、反応混合物を還流する温度によって決まる。

40

【 0 0 2 5 】

[工程 b) 溶媒と塩基の留去]

この工程は、100 ~ 180 の範囲の最終温度で、好ましくは 120 ~ 160 の範囲の最終温度で、より好ましくは 130 ~ 150 の範囲の最終温度で行われる。トルエンが溶媒であり、ピリジンが塩基である場合、この工程は、最も好ましくは 140 ~ 146 の範囲の最終温度で行われる。留去された溶媒混合物（溶媒と塩基；とりわけトルエンとピリジン）を、メチルリモニトリル製造の更なる反応バッチに使用することができる、即ち、それを工程 a) にリサイクルすることができる。

【 0 0 2 6 】

この工程を行う圧力は、好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 バール（絶対圧力）の範囲、好ましく

50

は 0.1 ~ 1 パール (絶対圧力) の範囲である。

【0027】

トルエンが溶媒であり、ピリジンが塩基である場合、溶媒混合物の除去中に、温度は 140 ~ 146 に上昇する。この温度に達した後、溶媒混合物のさらなる除去中に、この温度を維持したまま、圧力を低下させる。

【0028】

溶媒と塩基をほぼ完全に除去すると共に、それらを工程 a) にリサイクルすること、任意選択により、溶媒混合物の一部をリサイクルまたはパージする前に低沸点副生成物を分離した後で、リサイクルすることが推奨される。

【0029】

[工程 c) 工程 b) で得られた反応混合物の所望の異性体比への異性化]

この工程は、100 ~ 180 の範囲の温度で、好ましくは 120 ~ 160 の範囲の温度で、より好ましくは 140 ~ 150 の範囲の温度で行われる。異性化を行う圧力は、重要ではなく、実理的な理由で、0.1 ~ 2 パール (絶対圧力) の範囲内で選択される。最も好都合には、この工程は大気圧で行われる。

【0030】

溶媒と塩基は工程 b) で除去されたため、それは、共塩基がまだ存在することを意味する。この共塩基は、図 2 に示すメチルリモニトリルの 10 種類の立体異性体を生成するための触媒である他に、異性化反応用の触媒でもある。

【0031】

原則的に、工程 b) の前に工程 c) を行うこと、即ち、工程 a) で得られた反応混合物をまず (高圧で) 異性化した後、溶媒と塩基を除去することも可能であるが、この様式は推奨されず、その理由は、工程 b) の後に工程 c) を行う場合よりも、異性化の速度が遅くなり、また、工程 c) の後に工程 b) を行うと、工程 b) 中に異性体比がさらに変化し得るからである。さらに、これらの工程を a)、c) および b) の順番に行う場合、好ましい所望の異性体比を得るために、工程 a) 中の共塩基 DAB の量を、好ましくは EH 1 mol 当たり DAB 0.02 ~ 0.15 mol の範囲の量に増加させなければならない。

【0032】

本発明に関して好ましい所望の異性体比は、3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリル (A) 対 7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリル (B) 対 3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナジエンニトリル (C) の比が (76 ~ 83 norm%) 対 (0 ~ 2 norm%) 対 (17 ~ 22 norm%) の範囲、とりわけ 3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリル (A) 対 7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリル (B) 対 3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナジエンニトリル (C) の比が約 80 norm% 対 約 0 norm% 対 約 20 norm% であり、norm% で記載されている A、B および C の割合は合計 100 norm% になる。

【0033】

[工程 d) 希釈された酸での抽出]

工程 b) の後に工程 c) を行う場合 (好ましい)、工程 c) で得られた未処理の生成物から、または、工程 c) の後に工程 b) を行う場合、工程 b) で得られた未処理の生成物からメチルリモニトリルを抽出するために、好ましくは強酸の水溶液を抽出媒体として使用する。

【0034】

このような抽出媒体の例としては、硫酸、塩酸、および酢酸の水溶液があり、硫酸の水溶液が好ましい。より好ましくは、抽出媒体は、次の濃度:

希硫酸水溶液: 1 ~ 10 重量%、より好ましくは 4 ~ 8 重量% ;

希塩酸水溶液: 1 ~ 10 重量%、より好ましくは 4 ~ 8 重量% ;

希酢酸水溶液: 5 ~ 20 重量%)、より好ましくは 8 ~ 15 重量% ;

を有し、前述の濃度を有する希硫酸水溶液が最も好ましい。

【0035】

工程 c) / b) で得られた未処理の生成物に抽出媒体を添加すると、2 相、即ち、有機相と水相が形成される。

【 0 0 3 6 】

工程 c) / b) で得られた粗生成物の抽出媒体での処理は、好ましくは 20 ~ 90 の範囲の温度で、より好ましくは 40 ~ 70 の範囲の温度で、最も好ましくは 50 ~ 70 の範囲の温度で行われる。

【 0 0 3 7 】

メチルリモニトリルを含有する有機相を水相から分離し、脱イオン水で洗浄する。脱イオン水での洗浄は、数回行うことができる。有機相は少量の水を含有することに留意しなければならない。この水は、次の工程 e) の実施を妨げるものではないが、工程 e) の後、工程 f) を行う前に除去しなければならない。

10

【 0 0 3 8 】

水相、即ち、有機相を分離したときに得られる水相、および合わせた脱イオン洗浄水、溶媒で、とりわけトルエンで逆抽出することもでき、それにより少量の水を含有するさらなる有機相が得られる。逆抽出によりメチルリモニトリルの収率は増加するが、工程 e) の前に再度、溶媒を除去する必要があるという欠点がある。溶媒の除去、とりわけトルエンの除去は、精留または蒸留により達成することができる。溶媒の除去中、とりわけトルエンの除去中、少量の水も除去される。

【 0 0 3 9 】

[工程 e) 高沸点不純物 (「高沸点物質」) の除去]

20

工程 d) で得られた有機相から、有色成分および他の高沸点成分を除去し、無色透明から淡黄色の生成物 (いわゆる「留出物」) を得る。この工程はまた、異性体比の安定性にも有益である。この工程に好適な条件：減圧、好ましくは 0 ~ 100 ミリバール (絶対圧力) の範囲の圧力、より好ましくは 10 ~ 50 ミリバール (絶対圧力) の範囲の圧力、最も好ましくは 15 ~ 30 ミリバール (絶対圧力) の範囲の圧力での蒸留。

【 0 0 4 0 】

この工程は、当業者に既知の任意の好適な装置で、例えば、蒸発装置 (バッチ運転もしくは連続運転) で、とりわけ薄膜式蒸発装置もしくは流下薄膜式蒸発装置で、または容器で行うことができる。

【 0 0 4 1 】

30

[工程 f) 低沸点化合物 (「低沸点物質」) の除去、未反応の 6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オン (E H) のリサイクル]

高沸点物質の除去により製造される留出物 (工程 e) の生成物) が二相性である場合、即ち、工程 d) で逆抽出を行わない場合、さらに処理を行う前に、水相を分離しなければならない。

【 0 0 4 2 】

高沸点物質の除去により製造された留出物 (工程 e) の生成物) または (必要に応じて) 水相を除去した後の有機相を、好ましくはさらに処理して低沸点物質の除去工程に供し：未変換の E H を主に含有する低沸点化合物を、減圧下での蒸留または精留により分離する。

40

【 0 0 4 3 】

これにより製造された留出物は、好ましくは完全に (好ましい) または部分的に、溶媒 (好ましくはトルエン)、塩基 (ピリジン) および共塩基 (D A B) の存在下でのシアノ酢酸との反応 (工程 a)) に戻され、「新しい」 E H を部分的に代替する。新しい E H を全部、低沸点物質除去工程の留出物で代替しても、反応はうまく進行する。従って、回収された未変換の E H の除去およびリサイクルは、全体的な収率を増加するのに有益である。副生成物の蓄積を回避するために、時々このリサイクル流の一部をパージすることが有利な場合がある。

【 0 0 4 4 】

塔底生成物は、メチルリモニトリルの含有量が > 98 面積 % の香りのよい最終生成物で

50

ある。

【 0 0 4 5 】

[生成物]

メチルリモニトリルは、10種類の立体異性体（化合物A、BおよびC）からなり、3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリル（化合物A）は、実際、図2に示す4種類の立体異性体の混合物、即ち、3, 7 - ジメチル - 2 E, 6 E - ノナジエンニトリルと、3, 7 - ジメチル - 2 E, 6 Z - ノナジエンニトリルと、3, 7 - ジメチル - 2 Z, 6 E - ノナジエンニトリルと、3, 7 - ジメチル - 2 Z, 6 Z - ノナジエンニトリルとの混合物である。

【 0 0 4 6 】

「7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリル」（化合物B）という用語は、2種類の立体異性体、即ち、7 - メチル - 3 - メチレン - 6 E - ノネンニトリルと7 - メチル - 3 - メチレン - 6 Z - ノネンニトリル（図2参照）とを包含する。

【 0 0 4 7 】

3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナジエンニトリル（化合物C）はまた、4種類の立体異性体（図2参照）の混合物、即ち、3, 7 - ジメチル - 3 E, 6 E - ノナジエンニトリルと、3, 7 - ジメチル - 3 E, 6 Z - ノナジエンニトリルと、3, 7 - ジメチル - 3 Z, 6 E - ノナジエンニトリルと、3, 7 - ジメチル - 3 Z, 6 Z - ノナジエンニトリルとの混合物である。

【 0 0 4 8 】

本発明の方法で得られる生成物は、

好ましくは、3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリルの割合が60 ~ 90 norm %の範囲であり、7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリルの割合が0 ~ 10 norm %の範囲であり、3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナジエンニトリルの割合が10 ~ 30 norm %の範囲であり、これらは全て、化合物A、BおよびCを合わせた量に基づいており、norm %で記載されているA、BおよびCの割合が合計100 norm %になるメチルリモニトリル；

より好ましくは、3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリルの割合が70 ~ 85 norm %の範囲であり、7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリルの割合が0 ~ 5 norm %の範囲であり、3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナジエンニトリルの割合が15 ~ 25 norm %の範囲であり、これらは全て、化合物A、BおよびCを合わせた量に基づいており、norm %で記載されているA、BおよびCの割合が合計100 norm %になるメチルリモニトリル；

さらにより好ましくは、3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリルの割合が76 ~ 83 norm %の範囲であり、7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリルの割合が0 ~ 2 norm %の範囲であり、3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナジエンニトリルの割合が17 ~ 22 norm %の範囲であり、これらは全て、化合物A、BおよびCを合わせた量に基づいており、norm %で記載されているA、BおよびCの割合が合計100 norm %になるメチルリモニトリル；

最も好ましくは、3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリルの割合が約80 norm %であり、7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリルの割合が約0 norm %であり、3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナジエンニトリルの割合が約20 norm %であり、これらは全て、化合物A、BおよびCを合わせた量に基づいており、norm %で記載されているA、BおよびCの割合が合計100 norm %になるメチルリモニトリル；である。

【 0 0 4 9 】

これらの工程のどれを行うかにより、得られる生成物の品質が異なる：

工程a) ~ c)、即ち、工程a)、c)およびb)だけを行う場合、粗製品質のメチルリモニトリルが得られる。本発明に関して「粗製品質」とは、さらなる精製を行う前であるが、norm %で前述した所望の立体異性体A、BおよびCの比を有するメチルリモニ

10

20

30

40

50

トリルを意味する。

【0050】

全工程 a) ~ f) を行う場合 (下記の本発明の最も好ましい実施形態の説明および図 7 を参照)、嗅覚品質のメチルリモニトリルが得られる。本発明に関して「嗅覚品質」とは、香料および香料として使用するのに好適であり、 > 98 面積 % の純度を有する純粋で、無色で、香りのよい生成物を意味する。

【0051】

嗅覚品質のメチルリモニトリルの使用分野は、消費財または日用品の芳香化である。このような消費財および日用品の非限定例としては、清浄化組成物、例えば、精練組成物、クリーナー；表面、例えば、家具、床、キッチン機器、窓ガラスおよび窓、ならびにフロントガラスを処理するためのケア組成物；洗剤、柔軟剤；洗濯用処理組成物；テキスタイル処理組成物、例えば、アイロン掛け助剤；ならびに漂白剤および漂白液、トイレ用ブロック剤、水垢除去剤、芳香剤 (エア・ケア) ；香料組成物、例えば、香水類用の香料組成物；化粧品組成物、ならびに、肥料、建築材料、金型用除去剤、消毒剤、およびカーケア用製品がある。

【0052】

工程 e) (高沸点物質の除去) を行わない場合、メチルリモニトリルは無色ではない。

【0053】

工程 f) (低沸点物質の除去) を行わない場合、メチルリモニトリルは悪臭を放つ。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図 1】メチルリモニトリルの製造 (工程 a) の反応スキームを示す図である。

【図 2】メチルリモニトリルの 10 種類の立体異性体 (化合物 A、B、C) を示す図である。

【図 3】次の反応条件：CNA 0.75 mol、ピリジン 1.2 mol、1,4-ジアミノブタン 0.04 mol、および EH 1 mol、EH 1 kg 当たりトルエン 1.1 kg (反応混合物を 4 時間還流した) ；に関する濃度 - 時間図である。「A」は「化合物 A」を意味し、「B」は、「化合物 B」を意味し、「C」は「化合物 C」を意味する。X 軸は、反応時間を時間 [h] の単位で記載し、Y1 軸 (左側) は化合物 A、B および C の含有量を [面積 %] の単位で記載し、Y2 軸 (右側) は EH の含有量を [面積 %] の単位で記載している。

【図 4】次の反応条件：CNA 0.75 mol、ピリジン 1.2 mol、酢酸アンモニウム 0.04 mol、および EH 1 mol、EH 1 kg 当たりトルエン 1.1 kg (反応混合物を 6 時間還流した) ；に関する濃度 - 時間図である。「A」は「化合物 A」を意味し、「B」は、「化合物 B」を意味し、「C」は「化合物 C」を意味する。X 軸は、反応時間を時間 [h] の単位で記載し、Y1 軸 (左側) は化合物 A、B および C の含有量を [面積 %] の単位で記載し、Y2 軸 (右側) は EH の含有量を [面積 %] の単位で記載している。

【図 5】抽出し、140 の温度で高沸点物質を除去した後のメチルリモニトリル異性体の安定性を示す図であり、X 軸は時間を時間 [h] の単位で記載し、Y1 軸 (左側) は化合物 B および C の割合を [norm %] の単位で記載し、Y2 軸 (右側) は化合物 A の割合を [norm %] の単位で記載している。

【図 6】次の条件：シアノ酢酸 1 mol、ピリジン 1.2 mol、1,4-ジアミノブタン 0.01 mol および EH 1 mol の混合物ならびに EH 1 kg 当たりトルエン 1.1 kg を 2 時間還流、4 時間以内の溶媒 + 塩基の除去 (トルエンおよびピリジンの除去)、141 で 4 時間異性化；での、シーケンス全体、即ち、反応 (工程 a)、蒸留 (工程 b)、異性化 (工程 c)) に関する濃度 - 時間図である。「A」は「化合物 A」を意味し、「B」は、「化合物 B」を意味し、「C」は「化合物 C」を意味し、「蒸留開始」は「蒸留の開始」、即ち、ピリジンおよびトルエンの除去 (工程 b) の開始を意味し、「蒸留

10

20

30

40

50

終了」は「蒸留の終了」、即ち、工程 b) の終了を意味する。X 軸は、(反応) 時間を時間 [h] の単位で記載し、Y 1 軸 (左側) は化合物 A、B および C の含有量を [面積 %] の単位で記載し、Y 2 軸 (右側) は E H の含有量を [面積 %] の単位で記載している。

【図 7】全工程 a) ~ f) を有する本発明の方法を視覚化する図である。

【 0 0 5 5 】

[本発明の最も好ましい実施形態]

本発明の最も好ましい実施形態は、3, 7 - ジメチル - 2, 6 - ノナジエンニトリルと、3, 7 - ジメチル - 3, 6 - ノナジエンニトリルと、7 - メチル - 3 - メチレン - 6 - ノネンニトリルとの混合物を含む嗅覚品質のメチルリモニトリルの製造方法であって、次の工程：

a) 6 - メチル - 5 - オクテン - 2 - オンをシアノ酢酸と反応させ、二酸化炭素と水を除去する工程であって、反応および二酸化炭素と水の除去が塩基としてのピリジンおよび共塩基としての 1, 4 - ジアミノブタンの存在下、有機溶媒としてのトルエン中で行われる工程；

b) トルエンとピリジンを留去して反応混合物を得る工程；

c) 工程 b) を行った後に得られる反応混合物を異性化して、異性化された反応混合物を得る工程；

d) 異性化された反応混合物を希釈された酸で抽出し、それにより有機相と水相が形成され、メチルリモニトリルを含有する有機相を水相から分離し、有機相を脱イオン水で 1 回以上洗浄する工程；

d - 2) 任意選択により、工程 d) で得られた水相をトルエンで逆抽出し、その後でトルエンを除去し、このようにして除去されたトルエンを任意選択により工程 d - 2) にリサイクルする工程；

e) 工程 d) で得られた有機相から有色成分と高沸点不純物を分離する工程；

f) 工程 e) で得られた留出物から低沸点不純物を分離して、嗅覚品質を達成する工程であって、これらの低沸点不純物が主に E H である工程；

f 2) 任意選択により、工程 f) で得られた E H を工程 a) にリサイクルする工程；を含む方法である。

【 0 0 5 6 】

工程 a)、b)、c)、d)、e) および f) は、前述のように、且つ所与の好ましい条件で行われる。

【 0 0 5 7 】

[工程 d 2)]

トルエンでの逆抽出によりメチルリモニトリルの全収率は増加するが、工程 e) の前にトルエンを再度除去しなければならないという欠点がある。トルエンの除去は、精留または蒸留により達成することができ、バッチ式または連続式で行うことができる。

【 0 0 5 8 】

従って、好ましくは、逆抽出を行わない。しかし、それを行う場合、このようにして除去されたトルエンを、有利には工程 d - 2) にリサイクルし、更なる逆抽出を行うために再使用する。

【 0 0 5 9 】

高沸点物質の除去により製造された留出物 (工程 e) の生成物) が二相性である場合、さらに処理を行う前に水相を分離しなければならない。これは、逆抽出を行わない場合である。

【 0 0 6 0 】

[工程 f 2)]

好ましくは、この工程を行う、即ち、このようにして除去された未変換の E H を、完全に (好ましい) または部分的に工程 a) にリサイクルする。

【 0 0 6 1 】

「嗅覚品質のメチルリモニトリル混合物」という用語は、この混合物の純度が > 98 面

10

20

30

40

50

積%であることを意味する。

【0062】

次の非限定例で、本発明をさらに説明する。

【0063】

[実施例]

[実施例1]

[I)メチルリモニトリルの製造]

冷却器、ディーン・スターク装置および攪拌機を備えた0.5リットルの反応器(二重ジャケット)内で、トルエン153g(約180ml)、シアノ酢酸85.5g(1mol)、エチルヘプテノン(EH)140g(1mol)、ピリジン99g、および1,4-ジアミノブタン0.95g(0.01mol)をN₂下で反応器に充填し、加熱する。混合物を2時間還流して水と二酸化炭素を除去する。その後、溶媒(主にトルエンとピリジンとからなる)を4時間以内ゆっくり留去する。それにより、内部温度は141に上昇し、溶媒をほぼ完全に除去するために、141の内部温度を維持することにより真空に引く(絶対圧力200ミリバールに低下させる)。その後、141でさらに4時間以内、反応混合物を異性化し、所望の異性体比を達成する。反応混合物の重量を測定し(148.8g)、GCにより分析した:EH11重量%、メチルリモニトリル78.8重量%(A:B:Cの異性体比=80.2:0.1:19.6-全てnorm%の単位)。

10

【0064】

結果:EH変換率:85.6%;EHに基づくメチルリモニトリルの収率:75.3%;EHに基づくメチルリモニトリルの選択性:87.9%。

20

【0065】

[II)反応混合物の抽出]

Iで得られた反応混合物145.1gを希硫酸(8重量% H₂SO₄水溶液)52.1gで、30分間60で洗浄する。相分離後、有機層をさらに脱イオン水49.3gで、60で洗浄する。合わせた水層をトルエン41.8gで、60で逆洗浄する。このトルエンでの水層の逆抽出は省略することができ、収率の損失は極少量である。トルエンでの逆洗浄を省略すると、その結果、トルエンの留去工程も省略される。

【0066】

結果:メチルリモニトリルの抽出収率:99.7%。

30

【0067】

[III)トルエンと高沸点物質の除去]

合わせた有機層(抽出、逆抽出)49.8gを、浴温100および30ミリバールのロータリーエバポレータで1/2時間蒸留し、トルエン(5.23g)を除去する。その後、浴温を180に上昇させる。次の組成:トルエン4重量%、EH14重量%、メチルリモニトリル79重量%(A:B:C=72.3:0.2:27.5)を有する留出物34.83gを得る。高沸点不純物は残留物として残存する。

【0068】

結果:留出物中のメチルリモニトリルの収率:92%(即ち、蒸留に使用されたメチルリモニトリル92%)。別の実施例では、収率96.5%を達成した。

40

【0069】

[IV)未反応の6-エチル-5-ヘプテン-2-オン(EH)のリサイクル]

高沸点物質の除去により製造された留出物(III参照)をさらに処理して低沸点物質の除去工程に供し:主にEHとトルエンである低沸点化合物を、減圧下での蒸留または精留により分離する。これにより製造された留出物を、トルエン、ピリジンおよび1,4-ジアミノブタン(DAB)の存在下でのシアノ酢酸との反応に戻し、「新しい」EHを部分的に代替する。新しいEHを全部、低沸点物質除去工程の留出物で代替しても、反応はうまく進行する。従って、未変換のEHの除去およびリサイクルは、全収率を増加するのに有益である。

【0070】

50

[実施例 2 ～ 7 : 塩基の変化]

実施例 2 ～ 7 の結果を本明細書に記載の表 1 に要約する。

変換率は、6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オン (E H) の量に基づく。

収率は、6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オンのモル量に基づくメチルリモニトリルのモル量である。

選択性は、変換された 6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オンのモル量に基づくメチルリモニトリルのモル量である。

これらの実施例は、実施例 1 - I) および I I) で記載したように行われる、即ち、工程 I I I) および I V) を行わない。条件が実施例 1 のものと異なる場合、その差異をここにまたは表 1 に記載する。

反応時間 (工程 a)) : 特記しない場合、6 時間 (還流) ; 蒸留 (工程 b)) 0 . 2 5 時間、異性化 (工程 c)) 0 時間。

シアノ酢酸 : 6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オンのモル比 = 0 . 7 5 m o l / m o l 。

【 0 0 7 1 】

化合物 C はそれ以上化合物 A に異性化しないため、共塩基として酢酸アンモニウムを用いてメチルリモニトリルの所望の立体異性体比を得ることは可能ではない、表 1 の実施例 5 および 6 を参照。

【 0 0 7 2 】

[実施例 8 ～ 1 9 : 共塩基の変化]

実施例 8 ～ 1 9 の結果を本明細書に記載の表 2 に要約する。

変換率は、6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オンの量に基づく。

収率は、6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オンのモル量に基づくメチルリモニトリルのモル量である。

選択性は、変換された 6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オンのモル量に基づくメチルリモニトリルのモル量である。

これらの実施例は、実施例 1 - I) および I I) で記載したように行われる、即ち、工程 I I I) および I V) を行わない。条件が実施例 1 のものと異なる場合、その差異をここにまたは表 2 に記載する。

反応時間 (工程 a)) : 特記しない場合、4 時間 (還流) ; 蒸留 (工程 b)) 0 . 2 5 時間、異性化 (工程 c)) 0 時間。

シアノ酢酸 : 6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オン : のモル比 = 0 . 7 5 m o l / m o l 。

【 0 0 7 3 】

[実施例 2 0 ～ 3 9 : ピリジン - 1 , 4 - ジアミノブタン]

[a) 実施例 2 0 ～ 2 2 : 共塩基 1 , 4 - ジアミノブタンの量の変化]

結果を下記の表 3 に要約する。これらの実施例は、実施例 1 - I) および I I) で記載したように行われる、即ち、工程 I I I) および I V) を行わない。条件が実施例 1 のものと異なる場合、その差異をここにまたは表 3 に記載する。

【 0 0 7 4 】

シアノ酢酸の量 = 0 . 7 5 m o l ; 6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オン (E H) の量 = 1 m o l ; ピリジンの量 = 1 . 2 5 m o l 。

【 0 0 7 5 】

反応時間 (工程 a)) : 特記しない場合、4 時間 (還流) ; 蒸留 (工程 b)) 0 . 2 5 時間、異性化 (工程 c)) 0 時間。

【 0 0 7 6 】

10

20

30

40

【表 1】

表3

実施例	1, 4-ジアミノブタン: EHのモル比	A:B:Cの比 [norm%]	変換率 [%]	収率 [%]	選択性 [%]
20	0.012	55 : 3 : 42	64.9	56.3	87
21	0.022	62 : 0 : 38	65	61.5	94.6
16	0.043	70 : 0 : 30	63.8	58.4	91.6
22	0.088	74 : 0 : 26	65.7	51.4	78.2

10

【0077】

〔b〕実施例23～26：塩基ピリジンの量の変化〕

結果を下記の表4に要約する。これらの実施例は、実施例1-I)およびII)で記載したように行われる、即ち、工程III)およびIV)を行わない。条件が実施例1のもの

20

【0078】

シアノ酢酸の量 = 0.75 mol ; 6-エチル-5-ヘプテン-2-オン(EH)の量 = 1 mol ; 1, 4-ジアミノブタンの量 = 0.04 mol。

【0079】

反応時間(工程a) : 特記しない場合、4時間(還流) ; 蒸留(工程b)) 0.25時間、異性化(工程c)) 0時間。

【0080】

【表 2】

30

表4

実施例	ピリジン: EHのモル比	A:B:Cの比 [norm%]	変換率 [%]	収率 [%]	選択性 [%]
23	1.264	66 : 0 : 34	68.9	52.6	76.3
24	1.065	68 : 0 : 32	70.5	55.0	78.0
25	0.798	70 : 0 : 30	68.9	63.1	91.6
26	0.541	69 : 0 : 31	74.4	55.9	75.1

40

【0081】

〔c〕実施例27～29：シアノ酢酸の量の変化〕

結果を下記の表5に要約する。これらの実施例は、実施例1-I)およびII)で記載したように行われる、即ち、工程III)およびIV)を行わない。条件が実施例1のもの

【0082】

シアノ酢酸の量 : x mol、ピリジンの量 = 1.65 · x mol ; 6-エチル-5-ヘ

50

プテン - 2 - オン (E H) の量 = 1 m o l ; 1 , 4 - ジアミノブタンの量 = 0 . 0 4 m o l 。

【 0 0 8 3 】

反応時間 (工程 a)) : 特記しない場合、4 時間 (還流) ; 蒸留 (工程 b)) 0 . 2 5 時間、異性化 (工程 c)) 0 時間。

【 0 0 8 4 】

【 表 3 】

表5

実施例	シアノ酢酸: EHのモル比	A:B:Cの比 [norm%]	変換率 [%]	収率 [%]	選択性 [%]
16	0.795	70 : 0 : 30	63.8	58.4	91.6
27	0.902	65 : 0 : 35	69.6	65	93.3
28	0.998	60 : 0 : 40	75.9	68.4	90
29	1.066 (ピリジン1.25・x mol)	41 : 0 : 39	81.5	67.4	82.7

【 0 0 8 5 】

[d) 実施例 3 0 ~ 3 2 : 6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オン (E H) の添加時間の变化]

結果を下記の表 6 に要約する。これらの実施例は、実施例 1 - I) および I I) で記載したように行われる、即ち、工程 I I I) および I V) を行わない。条件が実施例 1 のものと異なる場合、その差異をここにまたは表 6 に記載する。

【 0 0 8 6 】

シアノ酢酸の量 = 0 . 7 5 m o l ; 6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オン (E H) の量 = 1 m o l ; ピリジンの量 = 1 . 3 m o l ; 1 , 4 - ジアミノブタン (D A B) の量 = 0 . 0 4 m o l 。

【 0 0 8 7 】

反応時間 (工程 a)) : 特記しない場合、4 時間 (還流) ; 蒸留 (工程 b)) 0 . 2 5 時間、異性化 (工程 c)) 0 時間。

【 0 0 8 8 】

10

20

30

【表 4】

表6

実施例	添加時間、 単位:時間	A:B:Cの比 [norm%]	変換率 [%]	収率 [%]	選択性 [%]
30	0	63:0:37	62.6	51.4	82.2
31	2	61:0:39	62.7	48.0	76.6
32	3	62:0:38	59.8	45.8	76.5

10

【0089】

[e) 実施例 33 ~ 39 : 異性化に対する温度、共塩基の量および濃度の影響]

結果を本明細書に記載の表 7 に要約する。これらの実施例は、実施例 1 - I で記載したように行われる。条件が実施例 1 のものと異なる場合、その差異をここにまたは表 7 に記載する。

【0090】

シアノ酢酸の量 = 1 mol ; 6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オン (E H) の量 = 1 mol ; ピリジンの量 = 1 . 2 mol ;
還流 2 時間、(部分的) 溶媒除去に 2 時間、異性化に 4 時間。

20

【0091】

[f) 実施例 40 ~ 42 : 未変換の E H のリサイクル]

結果を下記の表 8 に要約する。これらの実施例は、実施例 1 - I で記載したように行われる。条件が実施例 1 のものと異なる場合、その差異をここにまたは表 8 に記載する。

【0092】

シアノ酢酸の量 = 1 mol ; 6 - エチル - 5 - ヘプテン - 2 - オンの量 = 1 mol ; ピリジンの量 = 1 . 3 mol 、 1 , 4 - ジアミノブタンの量 = 0 . 01 mol 。
還流 (700 ミリバール) 2 時間、溶媒除去に 4 時間、141 での異性化に 2 時間。

30

【0093】

【表 5】

表8

実施例	6-エチル-5- ヘプテン-2- オンの純度 [重量%]	A:B:Cの比 [norm%]	変換率 [%]	収率 [%]	選択性 [%]
40	96.78(新しいもの)	78:0:22	90.4	78.7	87.0
41	90.1(留出物)	80:0:20	88.6	76.6	86.4
42	77.2(留出物)	83:0:17	90.4	79.4	87.9

40

【0094】

表 8 から分かるように、未変換の E H をさらなる反応バッチに成功裏に使用することができる。

50

【 0 0 9 5 】

【 表 6 】

表1ー塩基の変化

実施例	塩基	塩基の量 [mol/mol EH]	共塩基	共塩基の量 [mol/mol EH]	A:B:Cの比 [norm%]	変換率 [%]	収率 [%]	選択性 [%]
2	ピリジン	1.14	なし	0	7 : 34 : 59	33.6	19	56.5
3	ピリジン	1.14	酢酸アンモニウム (NH ₄ OAc)	0.04	12 : 34 : 54	66.8	63	94.4
4	ピリジン	1.23	NH ₄ OAc	0.04	12 : 36 : 52	67.3	61.4	91.2
5	ピリジン (24時間)	1.23	NH ₄ OAc	0.04	22 : 24 : 54	68.2	63.4	93.0
6	ピリジン (48時間)	1.24	NH ₄ OAc	0.04	39 : 9 : 52	66.4	63.1	94.9
7	ピペリジン	1.22	NH ₄ OAc	0.04	99 : 0 : 1	39	34.6	88.7

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

【表 7】

表2—共塩基の変化

実施例	塩基	塩基の量 [mol]	共塩基	共塩基の量 [mol]	A:B:Cの比 [norm%]	変換率[%]	収率[%]	選択性[%]
8	ピリジン	1.31	アンモニア水溶液 (25重量%)	0.05	8 : 38 : 54	63.7	65.8	103
9	ピリジン	1.32	アンモニア水溶液 (25重量%)および2時間後 に1,4-ジアミノノブタン	0.15 0.01	49 : 7 : 44	72.0	57.1	79.33
10	ピリジン (6時間)	1.14	ピペリジン	0.04	58 : 0 : 42	38.1	31.6	83.1
11	ピリジン	1.14	モルホリン	0.04	11 : 39 : 50	46.7	43.7	93.8
12	ピリジン	1.32	エチレンジアミン	0.05	59 : 1 : 40	72.2	61.7	85.6
13	ピリジン	1.24	ジエチレントリアミン	0.04	67 : 0 : 33	67.5	57.0	84.4
14	ピリジン	1.27	1,4-ジアミノノブタン	0.01	55 : 3 : 42	64.7	56.3	87.0
15	ピリジン	1.27	1,4-ジアミノノブタン	0.04	68 : 0 : 32	70.6	51.8	73.3
16	ピリジン	1.31	1,4-ジアミノノブタン	0.04	70 : 0 : 30	63.8	58.4	91.6
17	ピリジン (6時間)	1.31	1,4-ジアミノノブタン	0.04	70 : 0 : 30	68.7	52.8	76.9
18	ピリジン	1.32	1,4-ジアミノノブタン	0.04	68 : 0 : 32	68.5	54.3	79.3
19	ピリジン	1.32	NH ₄ OAcおよび2時間後に 1,4-ジアミノノブタン	0.04 0.01	37 : 16 : 47	69.7	58.1	83.4

【表 8】

表7

実施例	共塩基DABの量 [mol/mol EH]	残留溶媒 (トルエン/ピリジン) [重量%]	異性化温度 [°C]	A:B:Cの比 [norm%]	変換率 [%]	収率 [%]	選択性 [%]
33	0.01	<5	143	75 : 0 : 25	86.7	77.2	89.0
34	0.01	<5	168	91 : 0 : 9	87.1	70.6	81.1
35	0.02	<5	143	91 : 0 : 9	91.2	71.8	78.7
36	0.01	40	132	61 : 0 : 39	84.3	75.3	89.3
37	0.01	29	143	60 : 0 : 40	82.8	75.1	90.7
38	0.01	20	153	76 : 0 : 24	85.8	73.5	85.7
39	0.01	<5	168	91 : 0 : 9	87.1	70.6	81.1

10

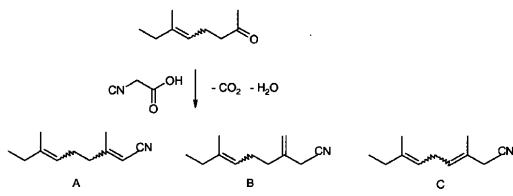
20

30

40

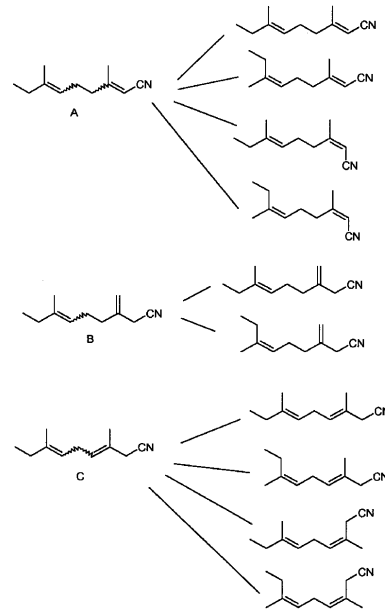
【図 1】

Fig. 1



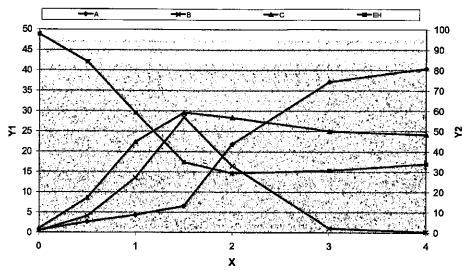
【図 2】

Fig. 2



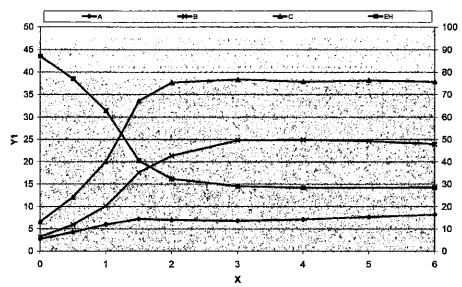
【図 3】

Fig. 3



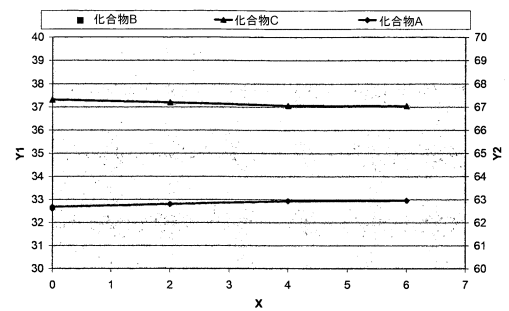
【図 4】

Fig. 4



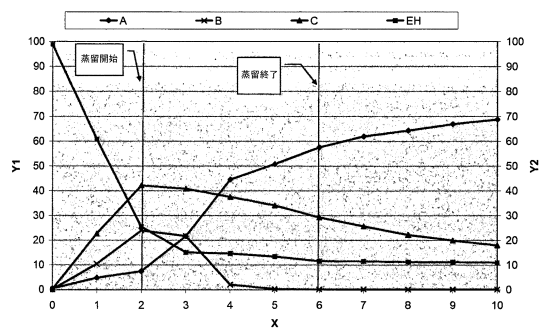
【図 5】

図5



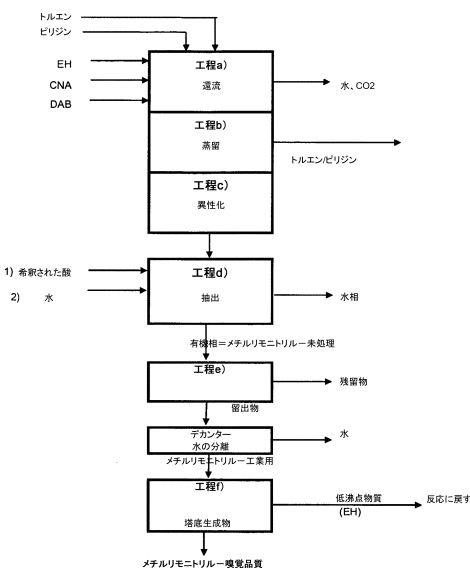
【 図 6 】

図6



【 図 7 】

図7



フロントページの続き

- (72)発明者 ビューマー, ラファエル
スイス, シーエイチ-4002 パーゼル, ピー.オー. ボックス 2676, / パ
テント デパートメント, ディーエスエム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド
- (72)発明者 ボンラス, ワーナー
スイス, シーエイチ-4002 パーゼル, ピー.オー. ボックス 2676, / パ
テント デパートメント, ディーエスエム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド
- (72)発明者 ドーン, シルケ
スイス, シーエイチ-4002 パーゼル, ピー.オー. ボックス 2676, / パ
テント デパートメント, ディーエスエム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド
- (72)発明者 ワイルダーマン, アンジェラ
スイス, シーエイチ-4002 パーゼル, ピー.オー. ボックス 2676, / パ
テント デパートメント, ディーエスエム ニュートリショナル プロダクツ リミテッド

審査官 斉藤 貴子

- (56)参考文献 特表2010-534630(JP,A)
特表2011-506270(JP,A)
国際公開第2013/120808(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 253/30
C07C 255/07
CAplus/REGISTRY(STN)