



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201217351 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100124601

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 12 日

(51)Int. Cl. : **C07D301/12 (2006.01)**

C07D303/27 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/14 日本

2010-159888

(71)申請人：昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：新井良和 ARAI, YOSHIKAZU (JP) ; 內田博 UCHIDA, HIROSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

環氧化合物之製造方法

(57)摘要

於乙腈之存在下，使用過氧化氫作為氧化劑，在將具有碳-碳雙鍵之化合物進行環氧化之環氧化合物之製造方法中，不需將殘留有過氧化氫之反應液予以濃縮操作，以提供安全並且簡便之方法。一種環氧化合物之製造方法，其係於乙腈之存在下，使用過氧化氫作為氧化劑，將具有碳-碳雙鍵之化合物進行環氧化者；含有以下之步驟：該環氧化反應結束後，於反應液中，添加水與對於水為不相溶性且不會溶解該環氧化反應之副產物之乙醯胺之有機溶媒，使乙醯胺溶解於水中之第一步驟；將有機層與水層分離之第二步驟；及將有機層還原處理後，進行水洗淨、濃縮而得到環氧化合物之第三步驟。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201217351 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100124601

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 12 日

(51)Int. Cl. : **C07D301/12 (2006.01)**

C07D303/27 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/14 日本

2010-159888

(71)申請人：昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：新井良和 ARAI, YOSHIKAZU (JP) ; 內田博 UCHIDA, HIROSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

環氧化合物之製造方法

(57)摘要

於乙腈之存在下，使用過氧化氫作為氧化劑，在將具有碳-碳雙鍵之化合物進行環氧化之環氧化合物之製造方法中，不需將殘留有過氧化氫之反應液予以濃縮操作，以提供安全並且簡便之方法。一種環氧化合物之製造方法，其係於乙腈之存在下，使用過氧化氫作為氧化劑，將具有碳-碳雙鍵之化合物進行環氧化者；含有以下之步驟：該環氧化反應結束後，於反應液中，添加水與對於水為不相溶性且不會溶解該環氧化反應之副產物之乙醯胺之有機溶媒，使乙醯胺溶解於水中之第一步驟；將有機層與水層分離之第二步驟；及將有機層還原處理後，進行水洗淨、濃縮而得到環氧化合物之第三步驟。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明為有關於環氧化合物之製造方法。更詳而言之，本發明有關於一種環氧化合物之製造方法，係於乙腈之存在下，使用過氧化氫作為氧化劑，含有將具有碳-碳雙鍵之化合物進行環氧化之際所副產（生成）的乙醯胺之後處理步驟。

【先前技術】

環氧化合物，為利用1,2-環氧化物之環氧乙烷環之開環而被利用於各種用途。特別是雙酚A型環氧樹脂或酚醛型環氧樹脂，在作為半導體封裝用材料，由於量產性、成本面，進而因為耐熱性、耐水性等優異而多被使用著。

以往已知的環氧化合物，主要為藉由使具有酚性羥基之化合物與環氧鹵丙烷反應所製造，如此般所製造的環氧化合物中為含有有機鹵素。因而，在作為近年高積體半導體用之封裝材料，就信賴性之觀點而言變得難以適用。由於該背景，作為原料，為未使用環氧鹵丙烷之無鹵素(halogen free)之環氧化合物之製造方法之開發正如火如荼地進行，作為其中之一者已知有使用氧化劑將烯烴之碳-碳雙鍵氧化之方法。

將烯烴氧化而得到環氧化合物之方法方面，例如，作為氧化劑除了使用重金屬化合物、或硝酸、m-氯過氧苯甲酸等來予以進行之方法以外，工業上使用過醋酸或過蟻酸

等之氧化劑之方法爲一般的。

然而，使用硝酸或過醋酸等之反應因爲會伴隨著危險，故於進行實際製造之際，特殊的設備爲成爲必要的。又，此等氧化劑除了氧化力強以外，危險性亦高，以往以來已知有爆炸等之事故例。

另一方面，過氧化氫爲廉價且無腐蝕性，由於反應後之副產物爲完全沒有或爲水，環境負荷小，對於工業性利用爲優異之氧化劑。在將過氧化氫作爲環氧化劑由烯烴類來製造環氧化合物之方法方面，以往已知有在氯化第四銨、磷酸類、鎢金屬鹽之存在下，使用過氧化氫水溶液進行環氧化之方法（以下，參考專利文獻1、2）；在有機溶媒中，將如第四級銨鹽之相間移動觸媒與鎢酸類、 α -胺基甲基膦酸作爲觸媒，使用過氧化氫水溶液進行環氧化之方法（以下，參考專利文獻3）；在甲苯溶媒中，於藉由鎢化合物與過氧化氫水溶液調製的鎢氧化物、第四級銨硫酸氫鹽及磷酸類之存在下，使烯烴類與過氧化氫反應之方法（以下，參考專利文獻4）；使用含有鎢化合物、第四級銨鹽、磷酸類及／或硼酸類、及硫酸氫鹽所成的多成分系氧化觸媒來進行環氧化之方法（以下，參考專利文獻5）；使用如異聚酸觸媒之十六烷基吡啶鹽之具有相間移動能與環氧化能之雙方的觸媒，在氯仿溶媒中進行環氧化之方法（以下，參考非專利文獻1）。

又，使用過氧化氫之環氧化反應方面，自古以來，已知有使用乙腈之方法（以下，參考非專利文獻2）。藉此

方法之環氧化，相對於以往之方法為穩定之反應，且由於是在鹼性條件化使產生反應之關係，生成的環氧基之分解亦少。然而，作為副產物會生成白色固體之乙醯胺，將此乙醯胺由目的生成物（環氧化合物）予以分離除去為困難的。原因為，例如，由於乙醯胺與目的生成物兩者皆為有機物，故若選定錯誤的溶媒時，則無法以洗淨進行去除，由於在常溫為固體，以蒸餾進行純化為困難的，因為以管柱純化時，按比例增大(scale up)為困難的。又，在非專利文獻2中所揭示的方法，由於為使用醇-水系之反應溶媒，在進行作為用來將目的生成物之環氧化合物由有機溶媒中予以萃取之前處理之溶媒置換之際，必須以殘留有過氧化氫之狀態將反應液濃縮，來自於過氧化氫之有機過氧化物，例如，將甲醇作為溶媒使用時，濃縮甲基過氧化物會有危險性，在按比例增大(scale up)時，會伴隨著非常大的危險。

〔 先前技術文獻 〕

〔 專利文獻 〕

〔 專利文獻 1 〕 特開 2004-115455 號公報

〔 專利文獻 2 〕 特開 2003-192679 號公報

〔 專利文獻 3 〕 特開平 8-27136 號公報

〔 專利文獻 4 〕 特開 2004-59573 號公報

〔 專利文獻 5 〕 特開 2005-169363 號公報

〔 非專利文獻 〕

〔 非專利文獻 1 〕 Chem. Commun., 263-264 (1999)

[非 專 利 文 獻 2] Organic Synthesis, 第 60 卷 63-66(1981)

【 發 明 內 容 】

[發 明 所 欲 解 決 的 課 題]

本發明所欲解決之課題，為於乙腈之存在下，使用過氧化氫作為氧化劑，在將具有碳-碳雙鍵之化合物進行環氧化之環氧化合物之製造方法中，含有將目的生成物之環氧化合物與副產物之乙醯胺分離之後處理步驟，在該後處理步驟中不需將殘留有過氧化氫之反應液予以濃縮操作，以提供安全並且簡便之環氧化合物之製造方法。

[解 決 課 題 之 手 段]

本發明人們為解決上述課題經深入檢討、重覆實驗之結果，發現藉由含有以下的後處理方法，使乙醯胺由目的生成物予以分離，可避免以殘留有過氧化氫之狀態之濃縮操作，遂而完成本發明。

即，本發明為如同以下者。

[1] 一種環氧化合物之製造方法，其係於乙腈之存在下，使用過氧化氫作為氧化劑，將具有碳-碳雙鍵之化合物進行環氧化者；係含有以下之步驟：

該環氧化反應結束後，於反應液中，添加水與對於水為不相溶性且不會溶解該環氧化反應之副產物之乙醯胺之有機溶媒，使副產物之乙醯胺溶解於水中之第一步驟、

將有機層與水層分離之第二步驟、及

將有機層還原處理後，進行水洗淨、濃縮而得到環氧化合物之第三步驟。

〔2〕如前述〔1〕之環氧化合物之製造方法，其中，在前述第一步驟中，於反應液中添加水與對於水為不相溶性且不會溶解該環氧化反應之副產物之乙醯胺之有機溶媒後，進一步含有將該反應液加溫至30~40℃之步驟。

〔3〕如前述〔1〕或〔2〕之環氧化合物之製造方法，其中，在前述第一步驟中所添加之有機溶媒為甲苯。

〔4〕如前述〔1〕~〔3〕中任一項之環氧化合物之製造方法，其中，前述具有碳-碳雙鍵之化合物為烯丙基醚化合物。

〔5〕如前述〔4〕之環氧化合物之製造方法，其中，前述具有碳-碳雙鍵之化合物為具有二個以上烯丙基醚基之烯丙基醚化合物。

〔6〕如前述〔1〕~〔5〕中任一項之環氧化合物之製造方法，其中，使用由亞硫酸鈉水溶液、硫代硫酸鈉水溶液、及重亞硫酸鈉水溶液所成之群所選出之任意者來進行前述第三步驟之還原處理。

〔發明之效果〕

本發明之環氧化合物之製造方法，為於乙腈之存在下，使用過氧化氫作為氧化劑，將具有碳-碳雙鍵之化合物進行環氧化後，於此反應液中，藉由添加水與對於水為不

相溶性且不會溶解因該環氧化反應之副產物之乙醯胺之有機溶媒，使乙醯胺溶解於水層中，並且，可將該水層與目的生成物之含有環氧化合物之有機層進行分離。因此，將水層分離後，藉由僅將有機層予以還原處理、濃縮，可得到作為目的之環氧化合物。相較於事先將與水之分離性為差的含有醇及過氧化氫之溶媒予以濃縮、去除後再進行還原處理之以往技術之方法，由於可降低過氧化物之濃縮危險性，故本發明相關之方法在按比例增大(scale up)時之製造中為有用的。

〔實施發明的最佳型態〕

以下，對於本發明之環氧化合物之製造方法予以詳細說明。

本發明之環氧化合物之製造方法，為於乙腈之存在下，使用過氧化氫作為氧化劑，在將具有碳-碳雙鍵之化合物進行環氧化之環氧化合物之製造方法中，其特徵為於該環氧化反應結束後，含有於反應液中，添加水與對於水為不相溶性且不會溶解因該環氧化反應之副產物之乙醯胺之有機溶媒，使乙醯胺大約全數溶解於水中之第一步驟、將有機層與水層分離之第二步驟、及將有機層還原處理後，進行水洗淨、濃縮而得到環氧化合物之第三步驟。即，本發明之環氧化合物之製造方法，在環氧化反應後之後處理方法為具有特徵。在此，所謂的「對於水為不相溶性且不會溶解因該環氧化反應之副產物之乙醯胺之有機溶媒」，

副產物之乙醯胺之溶解性相較於水為顯著的低，意指與水進行相分離之所謂的非水溶性有機溶媒。

本發明為使用過氧化氫作為氧化劑，作為過氧化氫源，適合使用過氧化氫水溶液。過氧化氫水溶液之濃度並無特別限制，一般由1~80質量%、較佳為10~60質量%之範圍予以選擇。就工業之生產性觀點，及分離之際之能源成本之點而言，過氧化氫較佳為高濃度者，另一方面，不使用過高之濃度及／或過剩量之過氧化氫者，就經濟性、安全性等之觀點而言為宜。

過氧化氫水溶液之使用量無特別限制。反應系內之過氧化氫濃度會伴隨反應之進行而減少。對於此減少較佳為藉由追加補充而將反應系內之過氧化氫濃度保持在1~30質量%、更佳為2~10質量%之範圍內。若較1質量%為少時，生產性會變差；另一方面，若較30質量%多時，在醇與水之混合組成中之爆炸性會變高，有變危險之情形。尚，若反應初期於反應系內置入多量的過氧化氫時，反應會急遽地進行，由於會有危險之情形，故較佳如後述般緩慢地將過氧化氫添加於反應系內。

本發明相關之環氧化合物之製造方法中所使用之乙腈之於反應系內之濃度，以成為0.6mol/L以上、2mol/L以下或7mol/L以下之範圍內般地，在反應進行中予以控制。伴隨著反應之進行，反應系內乙腈之濃度會降低。反應系內之濃度若變得未滿0.6mol/L時，收率會降低；另一方面，若超過2mol/L或7mol/L時，因為過氧化氫之環氧

化選擇率有降低之傾向，又會變成高成本，故不宜。因此，較佳為將反應開始之際之初期濃度設定如上述濃度範圍，監視反應進行中之濃度，當濃度要低於上述下限值之前，藉由以未超過上限值之範圍進行追加，來控制濃度。該濃度較佳為 $1\sim 2\text{mol/L}$ 之範圍內。又，前述反應中所使用之乙腈之總使用量，相對於前述過氧化氫之總使用量，較佳設定為 $0.6\sim 2$ 倍（莫耳比）、更佳為 $0.6\sim 1.2$ 倍。

乙腈之反應開始時之置入量，以具有碳-碳雙鍵之化合物之雙鍵數作為基準，較佳為設定為 $1.5\sim 5$ 莫耳當量之範圍、更佳為 $2\sim 4$ 莫耳當量。若較 1.5 莫耳當量少時，收率會降低；另一方面，若較 5 莫耳當量為多時，過氧化氫之環氧化選擇率會有降低之傾向，又會變成高成本，故不宜。尚，乙腈之反應開始時之置入量，使成為滿足上述反應進行中反應系內之濃度範圍之 0.6mol/L 以上、 2mol/L 以下或 7mol/L 以下。尚，在本發明使用之乙腈之來源未特別限制，除了市售品外，亦可使用例如，藉由丙烯腈之蘇黑澳(Sohio)法之於製造時所副產的乙腈等。

在本發明相關之環氧化合物之製造方法中，較佳為使反應液之pH成為 $9\sim 11$ ，pH更佳為 $9.5\sim 11$ 、又更佳為 $10\sim 11$ 之範圍。pH若較 9 為低時，由於反應速度會降低，生產性會變差；另一方面，若高於 11 時，反應會急遽地進行且危險，因為收率亦會降低，故不宜。作為具有碳-碳雙鍵之化合物若使用具有二個碳-碳雙鍵之化合物時，因反應系之pH而影響二環氧化物之收率與選擇性，由於pH為 10

~ 11之範圍內時二環氧化物之收率與選擇性皆會變高，故宜。

作為使用於反應系內之 pH調整之鹼性鹽化合物，舉例如碳酸鉀、碳酸氫鉀、氫氧化鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉍等之無機鹼基鹽或甲氧基鉀、乙氧基鉀、甲氧基鈉、乙氧基鈉、氫氧化四甲基銨等之有機鹼基鹽。氫氧化鉀或氫氧化鈉對於水或醇之溶解性高，且鹼性強，使用此等時由於環氧化反應性亦為良好，故宜。碳酸鉀、碳酸氫鉀、氫氧化鉀、氫氧化鈉、甲氧基鉀、乙氧基鉀、甲氧基鈉、乙氧基鈉，就 pH調整容易此點，故宜。

前述鹼性鹽化合物，能作為水溶液或醇溶液來使用。對於作為醇溶液之溶媒所使用的醇，舉例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等，較佳為使用與後述的反應溶媒為同一者。鹼性鹽化合物之溶液，較佳為使反應液之 pH在隨著過氧化氫水溶液之添加，以不會低於 9 般地進行追加，此時反應液之溫度以保持在 20 ~ 100℃ 之範圍、更佳為 25 ~ 60℃ 之範圍予以追加為宜。

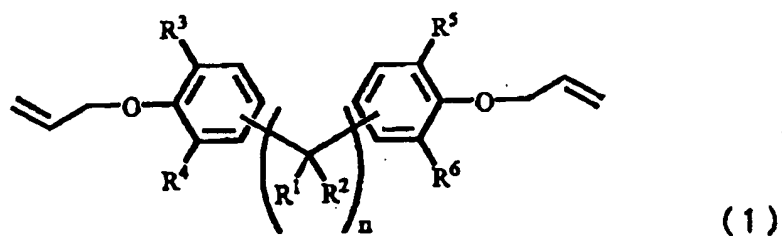
在本發明相關之環氧化合物之製造方法中，反應溫度通常為在 20 ~ 100℃ 之範圍、更佳為在 25 ~ 60℃ 之範圍予以進行。又，反應時間，會因反應溫度而被左右，無法一概定之，通常為在 4 ~ 48 小時之範圍、更佳為在 4.5 小時以上、28 小時以下或 32 小時以下之範圍予以進行。

作為藉由本發明相關之環氧化合物之製造方法而被環氧化之基質，只要是具有碳-碳雙鍵之有機化合物即可，

無特別限制，較佳為烯丙基醚化合物。所謂的烯丙基醚化合物，意味著具有烯丙基醚基（亦稱為烯丙氧基）之化合物。化合物中所含有的碳-碳雙鍵數可為1個，亦可為2個以上。作為碳-碳雙鍵數為1個之化合物，可示例如苯基烯丙基醚、甲酚單烯丙基醚、環己烯、環辛烯等。又，作為碳-碳雙鍵數為2個以上之化合物，可示例如3,4-環己烯基甲基-3',4'-環己烯羧酸酯、酚醛型酚系樹脂之烯丙基醚化合物、p-二烯丙基胺基酚烯丙基醚、三羥甲基丙烷二烯丙基醚、三羥甲基丙烷三烯丙基醚、新戊四醇二烯丙基醚、新戊四醇三烯丙基醚、新戊四醇四烯丙基醚、三環癸烷二甲醇二烯丙基醚等。

如前述般地，藉由將反應液之pH控制於9~11之範圍內，特別是在使用具有複數個碳-碳雙鍵之化合物時，能以高收率與選擇性地得到對應的聚環氧化物。作為具有芳香環，且具有二個以上烯丙基醚基之芳香族聚烯丙基醚，較佳為以下之一般式：

【化1】



{ 式中， R^1 及 R^2 分別獨立為氫原子、碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基、碳數3~10之環烷基、或碳數6~10之芳基，或 R^1 與 R^2 可一起形成碳數2~6之亞烷基或碳數3~12之

亞環烷基。 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 分別獨立為氫原子、碳數1~10之烷基、碳數2~10之烯基、碳數3~10之環烷基或碳數6~10之芳基，其中， n 示為0或1之整數。}所示之化合物。在此， n 若為0時，示為2個苯環直接鍵結（形成聯苯骨架）。

作為如此般之有機化合物，具體舉例如雙酚A型二烯丙基醚，例如雙酚-A二烯丙基醚、2,6,2',6'-四甲基雙酚-A二烯丙基醚、2,2'-二烯丙基雙酚-A二烯丙基醚、2,2'-二-*t*-丁基雙酚-A二烯丙基醚等，如雙酚F型二烯丙基醚，例如雙酚-F二烯丙基醚等、2,6,2',6'-四甲基聯苯酚二烯丙基醚、2,2'-二異丙基聯苯酚二烯丙基醚、4,4'-亞乙基雙酚二烯丙基醚、4,4'-亞環己基雙酚二烯丙基醚、4,4'-(1- α -甲基亞苈基)雙酚二烯丙基醚、4,4'-(3,3,5-三甲基亞環己基)雙酚二烯丙基醚、4,4'-(1-甲基-亞苈基)雙酚二烯丙基醚、2,2'-二甲基聯苯二烯丙基醚、四甲基聯苯二烯丙基醚等。

作為具有二個烯丙基醚基之脂肪族聚烯丙基醚，具體舉例如1,5-戊二醇二烯丙基醚、1,6-己二醇二烯丙基醚、1,9-壬二醇二烯丙基醚、1,10-癸二醇二烯丙基醚、新戊二醇二烯丙基醚等。

作為具有二個烯丙基醚基之脂環式聚烯丙基醚，具體舉例如1,4-環己烷二甲醇二烯丙基醚、三環[5.2.1.0^{2,6}]癸烷二甲醇二烯丙基醚等。

作為藉由本發明相關之環氧化合物之製造方法而被環

氧化之基質，特佳為脂肪族二烯丙基醚、脂環式二烯丙基醚。此等二烯丙基醚，相較於藉由其他的過氧化氫之環氧化（例如，使用鎢等過渡金屬觸媒之方法等），由於藉由使用本發明之方法所生成的環氧基之分解極少，故能以高的收率得到作為目的之環氧丙基醚。相較於此，使用芳香族二烯丙基醚作為基質時，不論是本發明之方法及使用過渡金屬觸媒之方法，所生成的環氧基之分解均為少。

此等反應基質，亦可在未使用有機溶媒下添加於反應系中，但若作為反應基質之具有芳香環之烯丙基醚之黏度太高時，過氧化氫之移動至基質之速度變慢，由於對於反應速度亦會造成影響，故較佳為藉由溶解於溶媒中來降低黏度。作為如此般之溶媒，較佳舉例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等之醇。

在本發明相關之環氧化合物之製造方法中，若將前述示例之具有碳-碳雙鍵之化合物作為基質使用時，通常以具有碳-碳雙鍵之化合物之濃度為成為 0.2mol/L 以上、 1.0mol/L 以下或 2mol/L 以下之範圍、較佳為 $0.3\sim 0.7\text{mol/L}$ 之範圍般來進行調整。反應系內之基質濃度若未滿 0.2mol/L 時，生產性會降低；另一方面，若超過 1.0mol/L 或 2mol/L 時，因為收率會降低，故不宜。尚，若作為基質為使用例如具有3個以上的烯丙基醚基之化合物時，因為化合物之分子量會變大，該情形時，亦可使基質濃度成為上述下限值以下。

又，作為進行環氧化之方法，若考量以工業性安定地

進行生產時，首先將乙腈與基質置入於反應器中，一邊極力地將反應溫度保持一定，一邊對於過氧化氫水溶液確認於反應中被消耗之情形，較佳為徐徐地加入。只要是採用如此般之方法，即使在反應器內過氧化氫異常分解而產生氧氣，因過氧化氫之積蓄量少，可使壓力上昇停留在最小之限度。由於過氧化氫在高鹼氣氛下會活潑地產生分解，在反應初期階段使 pH 成為 9~10 左右，隨著過氧化氫之添加，視所需以將反應液之 pH 徐徐地控制於 10~11 左右為宜。

上述環氧化反應結束後，實施本發明之特徵之後處理步驟。後處理步驟為含有以下之步驟：在本反應為已結束後之反應液中，添加水與對於水為不相溶性且不會溶解藉由該環氧化反應之副產物之乙醯胺之有機溶媒，使副產物之乙醯胺大約全數溶解於水中之第一步驟、將有機層與水層分離之第二步驟、及將有機層還原處理後，進行水洗淨、濃縮而得到環氧化合物之第三步驟。

於第一步驟所添加之水，係為了溶解因環氧化反應所生成之副產物之乙醯胺而添加的。又，對於水為不相溶性且不會溶解乙醯胺之有機溶媒，係為了使目的生成物之環氧化合物溶解而添加的。作為有機溶媒，較佳為使用甲苯、苯、二甲苯等之芳香族系有機溶媒，特別是甲苯，由於不會溶解乙醯胺，並且萃取出目的之環氧化合物之能力高，故更宜。但，有機溶媒並不限定於上述芳香族系有機溶媒。

將上述水與對於水爲不相溶性且不會溶解乙醯胺之有機溶媒加入於本反應結束後之反應液之際，水與有機溶媒之比率雖未特別限定，但較佳爲水／有機溶媒（質量比） $=0.5\sim 2$ ，更佳爲 $0.8\sim 1.3$ 、又更佳爲 $0.9\sim 1.1$ 、最佳爲1。水：有機溶媒之比率若未滿0.5時，有無法完全地分離成爲2層，或花費時間之可能性。又，若超過2時，由於會變得超出所需地使用甲苯，非爲經濟性的。

又，水與有機溶媒之加入量，若爲上述比率時，作爲一例之1L規模（全部原料之總量約爲600g時）之際，較佳爲加入水＋有機溶媒 $=100\sim 600\text{g}$ 、更佳爲水＋有機溶媒 $=200\sim 400\text{g}$ 。若爲100g以下時，無法使乙醯胺充分地溶解等，認爲會有變得難以分離之可能性；另一方面，若爲600g以上時，經濟上爲不利的。

在第一步驟中，爲了使乙醯胺在短時間內溶解於水層中，又爲了減少水與有機溶媒之量，可進行加溫。溫度方面，較佳爲 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、更佳爲 $30^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 。若未滿 30°C 時，會有無法充分溶解乙醯胺之可能性；另一方面，若超過 50°C 時，目的物之環氧化合物之分解等，會有引起無法預期之副反應等之可能性。

接著，在第二步驟中，將水層與有機（溶媒）層予以分離。分離可經由在一般分液漏斗之處理來進行。存在於反應液中的乙醯胺與未反應之乙腈、過氧化氫之大部分會往水層移動，目的物之環氧化合物會往有機（溶媒）層移動。然後，被分離的有機層，在進行作爲第三步驟之用來

將有機層中少量含有的過氧化氫予以除去之還原處理後，進行水洗淨，可藉由濃縮而得到目的物之環氧化合物。還原處理，可在亞硫酸鈉水溶液、硫代硫酸鈉水溶液或重亞硫酸鈉水溶液之任一種下進行。

【實施方式】

〔實施例〕

以下，藉由實施例具體地說明本發明，惟，本發明並不限定於此等者。

〔實施例1〕

在裝備有溫度計及冷卻管之1L四頸燒瓶中加入1，4-環己烷二甲醇二烯丙基醚150.0g（0.67mol）、乙腈109.8g（2.67mol）、碳酸鉀27.7g（0.2mol）及乙醇200g，於室溫下攪拌。之後，使用滴下漏斗將45%過氧化氫水溶液101.1g（1.34mol）以花費約3小時進行滴下，利用反應熱，以保持在35～25℃地利用水浴來調節溫度。滴下後約2小時，一邊保持35～25℃一邊持續地攪拌，再次將45%過氧化氫水溶液75.8g（1.00mol）使用滴下漏斗花費約2小時進行滴下，一邊保持在35～25℃一邊使其反應。之後，使反應約24小時，結束攪拌。此時，反應液之過氧化氫濃度為0.5%。之後，於反應液中加入水200g及甲苯200g，以40℃加熱，予以攪拌。在確認已析出的乙醯胺全數溶解後，由容器移動至分液漏斗中，將水層去除。此時水層之過氧

化氫濃度為1.5%，幾乎所有的過氧化氫為溶解於水層之中。之後，將有機層以5%亞硫酸鈉水溶液100g進行3次洗淨，接著以水100g進行2次洗淨，洗淨後廢水之過氧化氫濃度，係藉由碘滴定法確認為檢出界限以下之狀況，確認無過氧化氫由有機層溶出之情形。之後，藉由蒸發器、真空泵進行餾去，得到作為目的之環氧化合物。

〔比較例1〕

使用與實施例1同樣之反應條件使反應後（過氧化氫濃度0.5%），移至1L一頸茄型燒瓶中，使用蒸發器以60mmHg、35～40℃進行濃縮，將與水為具有相溶性之乙醇及未反應之乙腈予以餾去。之後，雖加入甲苯150g進行萃取操作，但水層中溶解殘留有乙醯胺，分離為非常困難。之後，僅將有機層使用5%亞硫酸鈉水溶液100g進行3次洗淨，接著以水100g進行2次洗淨，洗淨後廢水之過氧化氫濃度藉由碘滴定法確認為檢出界限以下之狀況，確認無過氧化氫由有機層溶出之情形。之後，藉由蒸發器、真空泵進行餾去，得到作為目的之環氧化合物。相較於實施例1，由於以殘留有過氧化氫之狀態來進行濃縮操作，將有機過氧化物進行濃縮具有危險，非常地危險。又，實施例1之分離性及操作性均較為優異。

〔比較例2〕

使用與實施例1同樣之反應條件使反應後（過氧化氫

濃度 0.5%)，一邊使用水浴進行冷卻，一邊加入 5%亞硫酸鈉水溶液 200g 與甲苯 200g，予以攪拌。此時，白色固體大量地析出，無法將有機層與水層完全地予以分離。相較於實施例 1，雖然於濃縮前為可進行還原處理，但副產物之乙醯胺之分離為困難的，若考量按比例增大(scale up)等時為非現實的。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100124601

※申請日：100 年 07 月 12 日

※IPC 分類：

C07D 301/12 (2006.01)
303/17 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

環氧化合物之製造方法

二、中文發明摘要：

於乙腈之存在下，使用過氧化氫作為氧化劑，在將具有碳-碳雙鍵之化合物進行環氧化之環氧化合物之製造方法中，不需將殘留有過氧化氫之反應液予以濃縮操作，以提供安全並且簡便之方法。

一種環氧化合物之製造方法，其係於乙腈之存在下，使用過氧化氫作為氧化劑，將具有碳-碳雙鍵之化合物進行環氧化者；含有以下之步驟：該環氧化反應結束後，於反應液中，添加水與對於水為不相溶性且不會溶解該環氧化反應之副產物之乙醯胺之有機溶媒，使乙醯胺溶解於水中之第一步驟；將有機層與水層分離之第二步驟；及將有機層還原處理後，進行水洗淨、濃縮而得到環氧化合物之第三步驟。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種環氧化化合物之製造方法，其係於乙腈之存在下，使用過氧化氫作為氧化劑，將具有碳-碳雙鍵之化合物進行環氧化者；係含有以下之步驟：

該環氧化反應結束後，於反應液中，添加水與對於水為不相溶性且不會溶解該環氧化反應之副產物之乙醯胺之有機溶媒，使副產物之乙醯胺溶解於水中之第一步驟、

將有機層與水層分離之第二步驟、及

將有機層還原處理後，進行水洗淨、濃縮而得到環氧化化合物之第三步驟。

2. 如申請專利範圍第1項之環氧化化合物之製造方法，其中，在前述第一步驟中，於反應液中添加水與對於水為不相溶性且不會溶解該環氧化反應之副產物之乙醯胺之有機溶媒後，進一步含有將該反應液加溫至30~40℃之步驟。

3. 如申請專利範圍第1或2項之環氧化化合物之製造方法，其中，在前述第一步驟中所添加之有機溶媒為甲苯。

4. 如申請專利範圍第1~3項中任一項之環氧化化合物之製造方法，其中，前述具有碳-碳雙鍵之化合物為烯丙基醚化合物。

5. 如申請專利範圍第4項之環氧化化合物之製造方法，其中，前述具有碳-碳雙鍵之化合物為具有二個以上烯丙基醚基之烯丙基醚化合物。

6. 如申請專利範圍第1~5項中任一項之環氧化化合物之

製造方法，其中，使用由亞硫酸鈉水溶液、硫代硫酸鈉水溶液、及重亞硫酸鈉水溶液所成之群所選出之任意者來進行前述第三步驟之還原處理。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無