(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4240560号
(P4240560)

(45)発行日　平成21年3月18日(2009.3.18)　(24)登録日　平成21年1月9日(2009.1.9)

(51)Int.Cl.　F I
C07D 307/89　(2006.01)　C07D 307/89　D

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平9-365174
(22)出願日　平成9年12月19日(1997.12.19)
(65)公開番号　特開平11-180969
(43)公開日　平成11年7月6日(1999.7.6)
審査請求日　平成16年9月29日(2004.9.29)

(73)特許権者　000191250
新日本理化株式会社
京都府京都市伏見区葭島矢倉町１３番地
(72)発明者　荒木　陞
京都府京都市伏見区葭島矢倉町１３番地
新日本理化株式会社内
(72)発明者　藤谷　貫剛
京都府京都市伏見区葭島矢倉町１３番地
新日本理化株式会社内

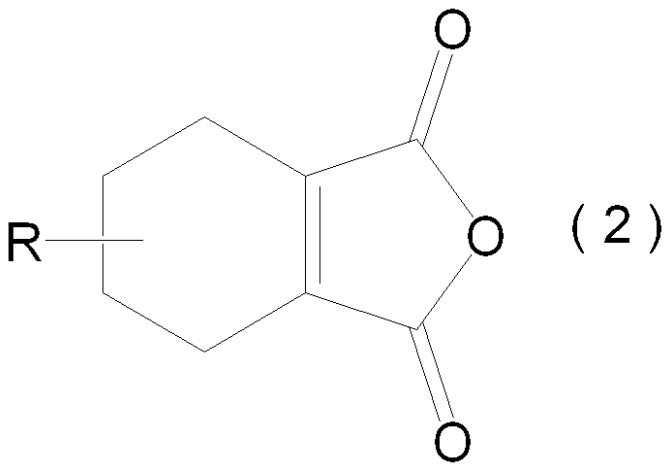
審査官　當麻　博文

(56)参考文献　特開平０３－１８８０７３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１６３８７５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０６３０５３（ＪＰ，Ａ）
最終頁に続く

(54)【発明の名称】Δ１－脂環式酸無水物の精製方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
Δ４－テトラヒドロ無水フタル酸、Δ３－テトラヒドロ無水フタル酸、３－メチル－Δ４－テトラヒドロ無水フタル酸、４－メチル－Δ４－テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、３－メチル－ヘキサヒドロ無水フタル酸、４－メチル－ヘキサヒドロ無水フタル酸及び無水フタル酸よりなる群から選ばれる少なくとも１種の混在酸無水物類を含む一般式（２）

【化２】



(2)

[式中、Ｒは水素原子又はメチル基を表す。]
で表されるΔ１－脂環式酸無水物の粗物に対し、少なくとも１種のトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール及びそれらのエチレンオキシド付加物を作用させて混在酸無水物類をモノエステル化し、次いで得られたモノエステルを除去する方法において、当該モノエステルを蒸留ピッチとして除去することを特徴とするΔ１－脂環式酸無水物の精製方法。

【請求項２】

Δ１－脂環式酸無水物が、Δ１－テトラヒドロ無水フタル酸である請求項１に記載のΔ１－脂環式酸無水物の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、Δ１－脂環式酸無水物の精製方法に関する。Δ１－脂環式酸無水物の一種である３，４，５，６－テトラヒドロ無水フタル酸（以下「Δ１－ＴＨＰＡ」という。）は、殺虫剤、除草剤などの中間体として有用な工業材料である。

【０００２】

【従来の技術】

Δ１－ＴＨＰＡの製造方法としては、１，２，３，６－テトラヒドロ無水フタル酸（以下「Δ４－ＴＨＰＡ」という。）を異性化する方法が知られている（特公昭５８－５４１４４号、特公昭５８－５４１４８号）。これらの方法は、Δ１－ＴＨＰＡを工業的に得るための優れた方法であるが、当該反応物中には、通常、目的物であるΔ１－ＴＨＰＡの他に、Δ４－ＴＨＰＡなどのΔ１－ＴＨＰＡの構造異性体、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸などの酸無水物及びそれらの有水酸などの不純物が、総量で高々１０数％程度混在する。これらの不純物を目的物であるΔ１－ＴＨＰＡから分離することは、両者の沸点や溶媒への物理的性状が近似していることから、通常の蒸留や再結晶化などの精製工程では、高純度のΔ１－ＴＨＰＡを工業的に効率よく生産することはできなかった。

【０００３】

かかる問題点を解消するΔ１－ＴＨＰＡの精製方法として、アルコール系溶媒を作用させて上記不純物を加水分解又はモノエステル化し、次いで当該加水分解物及び／又はモノエステル化物を除去する方法がある（日本特許第２５３３３９１号公報）。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高純度のΔ１－ＴＨＰＡをより生産性よく製造し得る新規有用な方法を提案することを目的とする。

【０００５】

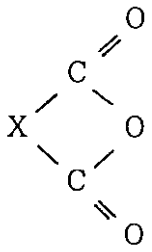
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる現状に鑑み、上記問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、当該不純物のモノエステルは蒸留操作により留出し難いため、日本特許第２５３３３９１号に記載された方法におけるモノエステルの具体的な分離方法として蒸留操作を適用することにより、蒸留ピッチとして該モノエステルを除去することができ、その結果、多量の溶媒を必要とする再結晶法と比較して、より経済的、且つ効果的にΔ１－脂環式酸無水物を精製することができることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【０００６】

即ち、本発明に係るΔ１－脂環式酸無水物の精製方法は、一般式（１）

【化３】

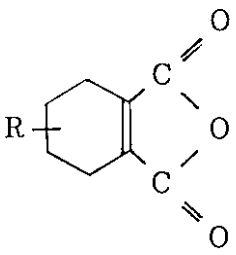


（１）

［式中、Ｘはフェニル基、シクロヘキセン基、シクロヘキサン基又は夫々の基のメチル核置換体を表す。］

で表される１，２－ジカルボン酸無水物及びそれらの有水酸よりなる群から選ばれる少なくとも１種の混在酸無水物類を含む一般式（２）

【化４】



（２）

［式中、Ｒは水素原子又はメチル基を表す。］

で表されるΔ１－脂環式酸無水物の粗物に対し、少なくとも１種のポリオールを作用させて混在酸無水物類をモノエステル化し、次いで得られたモノエステルを除去する方法において、当該モノエステルを蒸留ピッチとして除去することを特徴とする。

【０００７】

【発明の実施の形態】

本発明に係るΔ１－脂環式酸無水物としては、Δ１－ＴＨＰＡ、３－メチル－Δ１－ＴＨＰＡ、４－メチル－Δ１－ＴＨＰＡなどが例示され、特にΔ１－ＴＨＰＡは最も工業的に有効な化合物である。

【０００８】

一般式（１）で表される１，２－ジカルボン酸無水物としては、Δ４－ＴＨＰＡ、３－メチル－Δ４－ＴＨＰＡ、４－メチル－Δ４－ＴＨＰＡ、ヘキサヒドロ無水フタル酸、３－メチル－ヘキサヒドロ無水フタル酸、４－メチル－ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸などが例示される。

【０００９】

又、本発明に係るΔ１－脂環式酸無水物の粗物とは、ブタジエン、ピペリレン、イソプレン又はそれらの混合共役ジエンと無水マレイン酸とを常法に従ってディールス・アルダー反応して得られるΔ４－脂環式酸無水物を異性化したときの反応粗物でもある。

【００１０】

本発明におけるポリオールとしては、少なくとも２個以上のアルコール性水酸基を有するポリオールであって、従来公知のものを広く使用できる。特に４個以上のアルコール性水酸基を有するポリオールが好ましい。反応性の高い一級水酸基が多く且つ低分子量の化合物は、単位重量当たりの混在酸無水物類の捕捉能力が高く、蒸留ピッチ量が少ないためである。

【００１１】

推奨されるポリオールとして、具体的には、炭素数５～１２のアルカンジオール及びそれらの分岐アルコール、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシドの重合物、ポリ（１，４－ブチレングリコール）などのポリエーテルアルコール類；グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの２個以上の水酸基を有するアルコール類及びそれらのエチレンオキシド付加物が例示される。当該ポリオールのエチレンオキシド付加物において、エチレンオキシドの付加モル数は、当該ポリオールが液状であれば限定されるものではないが、一般的に水酸基１当量に対して、１～４モル付加物が推奨される。これらのポリオールは夫々単独で又は２種以上を適宜混合して使用される。

【００１２】

推奨されるポリオールの中でも、特にペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール及びそれらのエチレンオキシド付加物が推奨される。

【００１３】

混在酸無水物類とポリオールのモノエステル化は、混在酸無水物類とΔ１－ＴＨＰＡとの混合物又は前記Δ４－脂環式酸無水物の異性化反応粗物にポリオールを溶解混合することにより行われる。

【００１４】

ポリオールの添加量としては、混在酸無水物類１モルに対して、アルコール性水酸基で０．１～１０当量が推奨され、より好ましくは０．５～３当量である。０．１当量未満では蒸留物中の混在酸無水物類を充分に除去することが困難であり、一方、多すぎる場合は経済的に不利である。

【００１５】

溶解混合するに際して用いる温度としては、２０～２５０℃、好ましくは６０～２００℃であり、溶解混合は、適用した温度にもよるが、通常、１０～１２０分間行われる。

【００１６】

溶解混合操作は公知の方法で行うことができる。例えば、好ましい方法として、機械的な攪拌、常圧下或いは減圧下で窒素ガスなどの不活性ガスを供給してバブリングする方法などがある。

【００１７】

生産工程上、有利であれば、混在酸無水物類が混在するΔ１－ＴＨＰＡ粗物又は異性化反応粗物を仕込んだ蒸留缶に所定のポリオールを投入し、モノエステル化操作を行った後、蒸留することもできる。

【００１８】

蒸留操作は、公知の蒸留方法によってなされる。蒸留条件としては、所定の効果が得られる限り特に制限はなく、例えば、常圧下又は減圧下における単蒸留、精留、フラッシュ蒸留などの操作が可能である。

【００１９】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。

【００２０】

実施例１

内容量１リットルの枝付きクライゼンフラスコに下記の組成、即ち、

ヘキサヒドロ無水フタル酸　　１．６重量％

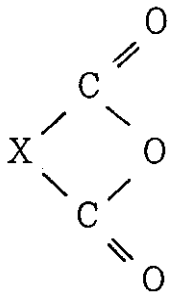
無水フタル酸　１．５重量％
Δ４－ＴＨＰＡ　０．８重量％
Δ３－ＴＨＰＡ　０．８重量％
の混在酸無水物類を有するΔ１－ＴＡＰＡ５００ｇ及びペンタエリスリトール８ｇ（混在酸無水物類１モルに対するアルコール性水酸基は１．５当量である。）を入れ、１００㎜Ｈｇの減圧下、１４０℃で、１時間窒素ガスを吹き込みながら加熱溶解した。更に、１０㎜Ｈｇまで減圧して、Δ１－ＴＨＰＡを留出させる回分単蒸留操作を行ってΔ１－ＴＨＡＰの精製物４６０ｇを得た。当該精製物に含まれる混在酸無水物類の含有量をＧＬＣにより分析したところ、下記のとおりであった。
ヘキサヒドロ無水フタル酸　０．５重量％
無水フタル酸　０．９重量％
Δ４－テトラヒドロ無水フタル酸　０．２重量％
Δ３－テトラヒドロ無水フタル酸　０．２重量％

【００２１】
実施例２
ポリオールとしてジペンタエリスリトール２０ｇ（混在酸無水物類１モルに対するアルコール性水酸基は３．０当量である。）を使用した以外は実施例１と同様に操作して、Δ１－ＴＨＰＡの精製物４２３ｇを得た。当該精製物に含まれる混在酸無水物類の含有量をＧＬＣにより分析したところ、下記のとおりであった。
ヘキサヒドロ無水フタル酸　０．２重量％
無水フタル酸　０．７重量％
Δ４－ＴＨＰＡ　０．１重量％
Δ３－ＴＨＰＡ　０．１重量％

【００２２】
実施例３
ポリオールとしてペンタエリスリトールのエチレンオキシド４モル付加物１０ｇ（混在酸無水物類１モルに対するアルコール性水酸基は０．９当量である。）を使用した以外は実施例１と同様に操作して、Δ１－ＴＨＰＡの精製物４６５ｇを得た。当該精製物に含まれる混在酸無水物類の含有量をＧＬＣにより分析したところ、下記のとおりであった。
ヘキサヒドロ無水フタル酸　０．７重量％
無水フタル酸　１．０重量％
Δ４－ＴＨＰＡ　０．５重量％
Δ３－ＴＨＰＡ　０．４重量％

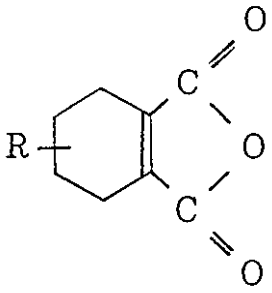
【００２３】
比較例１
ポリオールを入れなかった以外は実施例１と同様に操作して、Δ１－ＴＨＰＡ４９３ｇを得た。このものに含まれる混在酸無水物類の含有量をＧＬＣにより分析したところ、下記のとおりであって、蒸留前の組成と全く変化がなかった。
ヘキサヒドロ無水フタル酸　１．６重量％
無水フタル酸　１．５重量％
Δ４－ＴＨＰＡ　０．８重量％
Δ３－ＴＨＰＡ　０．８重量％

【００２４】
【発明の効果】
本発明に係る精製方法を適用することにより、高純度のΔ１－ＴＨＰＡを生産性良く製造することができる。
【化１】



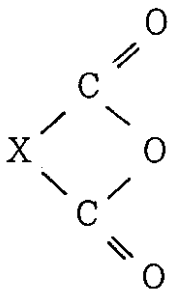
(1)

【化１】



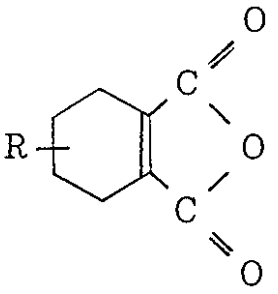
(2)

【化３】



(1)

【化３】



(2)

10

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)

C07D 307/89

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)