(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年10 月11 日 (11.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/114445 A1

(51) 国際特許分類:
*C07F 9/6574* (2006.01) *B01J 31/28* (2006.01)
*C07C 45/50* (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
*C07C 47/277* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/057492

(22) 国際出願日: 2007 年4 月3 日 (03.04.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-103164 2006 年4 月4 日 (04.04.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (**KURARAY CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

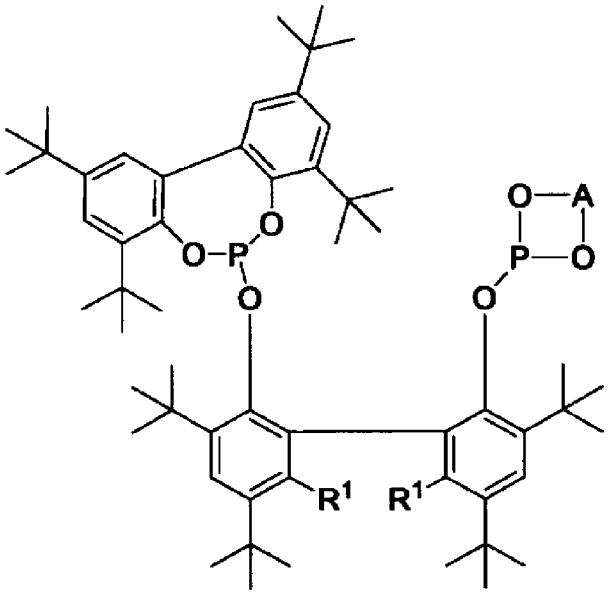
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉岡 尚 (**SUGIOKA, Takashi**) [JP/JP]; 〒7108691 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 徳安 仁 (**TOKUYASU, Jin**) [JP/JP]; 〒7108691 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). つる田 拓大 (**TSURUTA, Takuo**) [JP/JP]; 〒3140197 茨城県神栖市東和田３６番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 岩崎 秀治 (**IWASAKI, Hideharu**) [JP/JP]; 〒7108691 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING ALDEHYDE USING BISPHOSPHITE AND GROUP 8-10 METAL COMPOUND, AND SUCH BISPHOSPHITE

(54) 発明の名称: ビスホスファイトおよび第８～１０族金属化合物を用いたアルデヒドの製造方法、並びに該ビスホスファイト




(I)

(57) **Abstract:** Disclosed is a bisphosphite represented by the following general formula (I). (In the formula, A represents an optionally substituted alkylene group, an optionally substituted cycloalkylene group, an optionally substituted phenylene group or an optionally substituted naphthylene group; and $R^1$ represents a hydrogen atom or an alkyl group.) Also disclosed is a method for producing an aldehyde, which is characterized in that a nonconjugated diene with 6-20 carbon atoms which has a carbon-carbon double bond at an end of the molecule is reacted with carbon monoxide and hydrogen in the presence of the bisphosphite and a group 8-10 metal compound.

[続葉有]

WO 2007/114445 A1

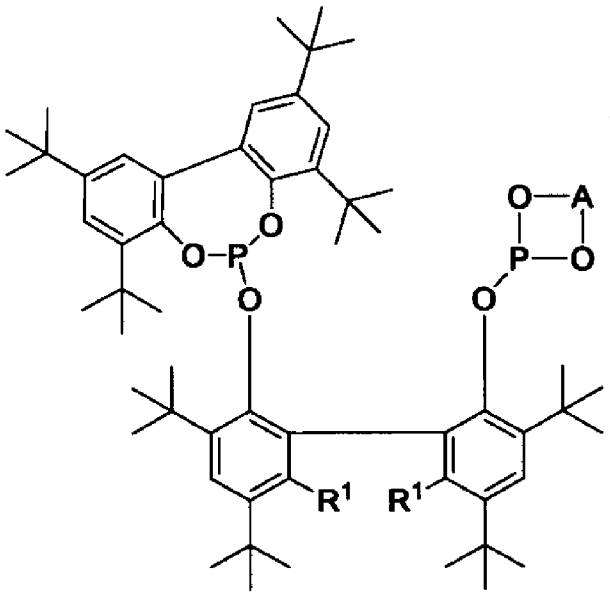
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

一般式(I)



(I)

(式中、Aは置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいナフチレン基を表し、$R^1$は水素原子またはアルキル基を表す。)

で示されるビスホスファイト、並びに該ビスホスファイトおよび第8～10族金属化合物の存在下に、分子末端に炭素－炭素二重結合を有する炭素数6～20の非共役ジエンを一酸化炭素および水素と反応させることを特徴とするアルデヒドの製造方法を提供する。

# 明 細 書

## ビスホスファイトおよび第8～10族金属化合物を用いたアルデヒドの製造方法、並びに該ビスホスファイト

## 技術分野

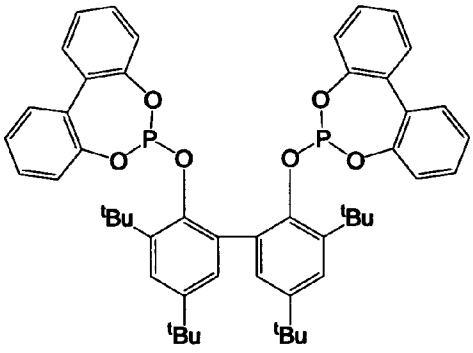
[0001] 本発明は、末端に炭素－炭素二重結合を有する炭素数6～20の非共役ジエンを、特定構造のビスホスファイトおよび第8～10族金属化合物の存在下に一酸化炭素および水素と反応させることを特徴とするアルデヒドの製造方法並びに該ビスホスファイトに関する。本発明により得られるアルデヒドは、医農薬中間体や各種化学品の原料などとして有用である。

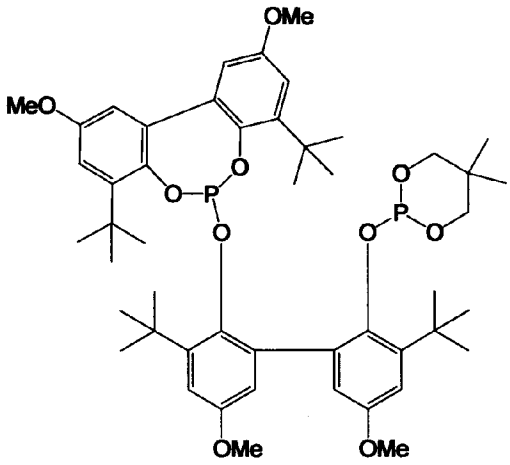
## 背景技術

[0002] 第8～10族金属化合物もしくは第8～10族金属化合物およびリン化合物の存在下、オレフィン性化合物を一酸化炭素および水素と反応させてアルデヒドを製造する方法は「ヒドロホルミル化反応」または「オキソ反応」と称されており、アルデヒドの製造方法として工業的に極めて価値が高いことは周知である。

かかるヒドロホルミル化反応には、一般的に、ロジウム化合物もしくはロジウム化合物およびリン化合物の組合せが触媒として工業的に使用されている。従来、かかるリン化合物としては、例えばトリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ(p－トリル)ホスフィンなどのホスフィン(例えば、特許文献1参照);トリフェニルホスファイト、トリ－n－ブチルホスファイト、トリス(2－t－ブチル－4－メチルフェニル)ホスファイトなどのモノホスファイト(例えば、非特許文献1および2参照);ビス[3, 3', 5, 5'－テトラ－t－ブチル(1, 1'－ビフェニル)－2, 2'－ジイル]－1, 2－エチルジホスファイト、ビス[3, 3', 5, 5'－テトラ－t－ブチル(1, 1'－ビフェニル)－2, 2'－ジイル]－2, 7, 9, 9－テトラメチル－9H－キサンチン－4, 5－ジイルジホスファイト、ビス[3, 3'－ジ－t－ブチル－5, 5'－ジメトキシ(1, 1'－ビフェニル)－2, 2'－ジイル]－2, 7, 9, 9－テトラメチル－9H－キサンチン－4, 5－ジイルジホスファイト、式

[0003] [化1]




[0004] などのビスホスファイト(例えば、非特許文献3、4および特許文献2、3参照)などが知られており、これらを用いたヒドロホルミル化反応が開発されてきた。

[0005] 特許文献1:特開平8－10624号公報

特許文献2:特開平4－290551号公報

特許文献3:特開昭62－116535号公報

非特許文献1:ザ ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー(The Journal of Organic Chemistry)、1969年、第34巻、第2号、p. 327－330

非特許文献2:ジャーナル オブ ザ ケミカル ソサエティー、ケミカル コミュニケーションズ(Journal of the Chemical Society, Chemical Communications)、1991年、p. 1096－1097

非特許文献3:オルガノメタリクス(Organometallics)、1996年、第15巻、p. 835－847

非特許文献4:ヘルベチカ キミカ アクタ(Helvetica Chimica Acta)、2001年、第84巻、p. 3269－3280

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記の文献に記載のリン化合物を用いたヒドロホルミル化反応は、プロピレンや1－オクテンなどの分子末端にのみ炭素－炭素二重結合を有する化合物のヒドロホルミル化反応に対して有効であることは知られているが、分子末端以外にも炭素－炭素二重結合を有する非共役ジエンをヒドロホルミル化反応に付した場合に

関する結果については、何ら記載されていない。ヒドロホルミル化反応において非共役ジエンを使用する場合には、目的としていない炭素－炭素二重結合のヒドロホルミル化が起こる、または炭素－炭素二重結合の異性化などの副反応が起こるなど、選択性低下の問題が生じ得る。そこで本発明者らが、上記した従来のロジウム化合物およびリン化合物を用いたヒドロホルミル化反応を、例えばメタノールの存在下におけるブタジエンのテロメリ化反応により製造される1－メトキシ－2，7－オクタジエンなどの非共役ジエンに適用したところ、目的とする生成物は分子末端の炭素－炭素二重結合のみがヒドロホルミル化されたアルデヒドであるにも関わらず、分子内部の炭素－炭素二重結合へのヒドロホルミル化反応が少なからず進行してしまい、多量の望まない副生成物が生成してしまうという問題や、分子末端および分子内部の炭素－炭素二重結合における異性化反応を抑制できず、目的とするアルデヒドの収率低下が避けられないという問題が生じた。

すなわち、末端に炭素－炭素二重結合を有し、炭素数6以上の非共役ジエンのヒドロホルミル化反応において使用するリン化合物について、目的とする化合物を製造するには、さらなる改良の余地がある。

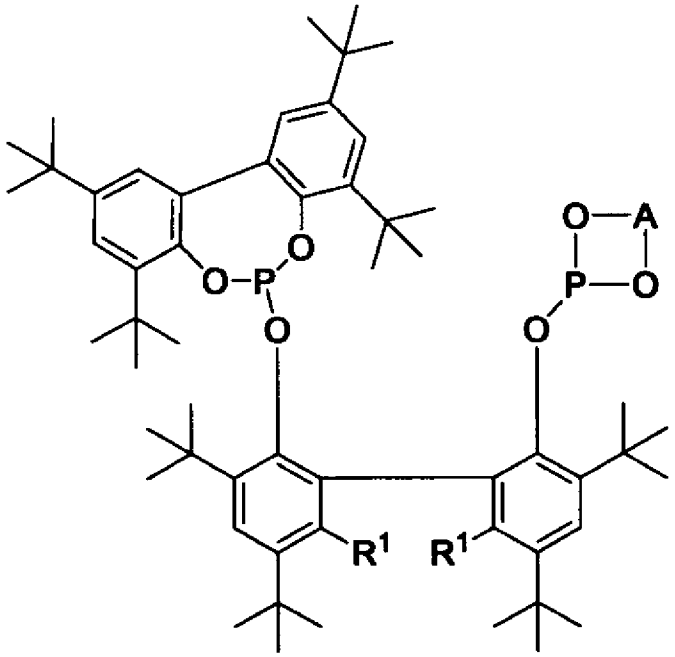
[0007] しかして、本発明の目的は、分子末端に炭素－炭素二重結合を有する、特に炭素数が6～20の非共役ジエンのヒドロホルミル化反応において、分子内部の炭素－炭素二重結合へのヒドロホルミル化反応および各炭素－炭素二重結合における異性化反応を同時に抑制、つまり分子末端の炭素－炭素二重結合のみを選択的にヒドロホルミル化反応させ、且つ、触媒の熱安定性・耐加水分解性および触媒活性を高く維持し得るビスホスファイト、並びに該ビスホスファイトおよび第8～10族金属化合物を用いたアルデヒドの製造方法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0008] 本発明によれば、上記の目的は、

(1)分子末端に炭素－炭素二重結合を有する炭素数6～20の非共役ジエンを、一般式(I)

[0009] [化2]



(I)

[0010] (式中、Aは置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいナフチレン基を表し、$R^1$は水素原子またはアルキル基を表す。)

で示されるビスホスファイト[以下、ビスホスファイト(I)と称する。]および第8～10族金属化合物の存在下に一酸化炭素および水素と反応させることを特徴とするアルデヒドの製造方法、

(2)分子末端に炭素－炭素二重結合を有する炭素数6～20の非共役ジエンが、1,4－ヘキサジエン、1－メトキシ－2,7－オクタジエン、1－エトキシ－2,7－オクタジエン、1－プロポキシ－2,7－オクタジエン、1－イソプロポキシ－2,7－オクタジエン、2,7－オクタジエン－1－オール、1－アセトキシ－2,7－オクタジエンまたは1,6－オクタジエンである前記(1)に記載のアルデヒドの製造方法、および

(3)該ビスホスファイト(I)、

を提供することにより達成される。

## 発明の効果

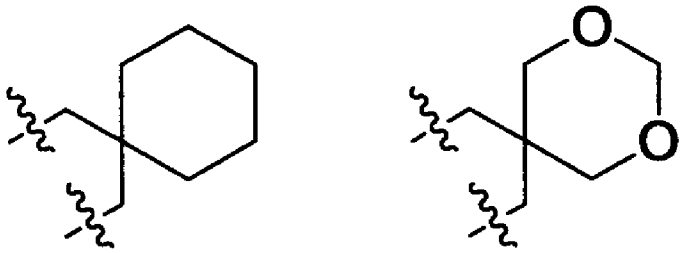
[0011] 本発明によれば、分子末端に炭素－炭素二重結合を有する炭素数が6～20の非共役ジエンのヒドロホルミル化反応において、分子内部の炭素－炭素二重結合へのヒドロホルミル化反応および各炭素－炭素二重結合における異性化反応を同時に抑

制して、目的とするアルデヒドを高選択的に得ることができる。さらに本発明のビスホスファイト(I)は耐加水分解性や熱安定性が極めて高いことから、ヒドロホルミル化反応において触媒活性を長期間保つことができ、工業的に安定した生産性を維持できる。そして、ビスホスファイト(I)は、ヒドロホルミル化反応のみならず、均一系貴金属錯体触媒を用いる各種の反応(水素化反応や炭素－炭素結合形成反応など)における配位子や、ポリマーの抗酸化剤などとしても有用である。

## 発明を実施するための最良の形態

[0012] 上記一般式中、Aが表わすアルキレン基としては、例えばエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、下記式

[0013] [化3]



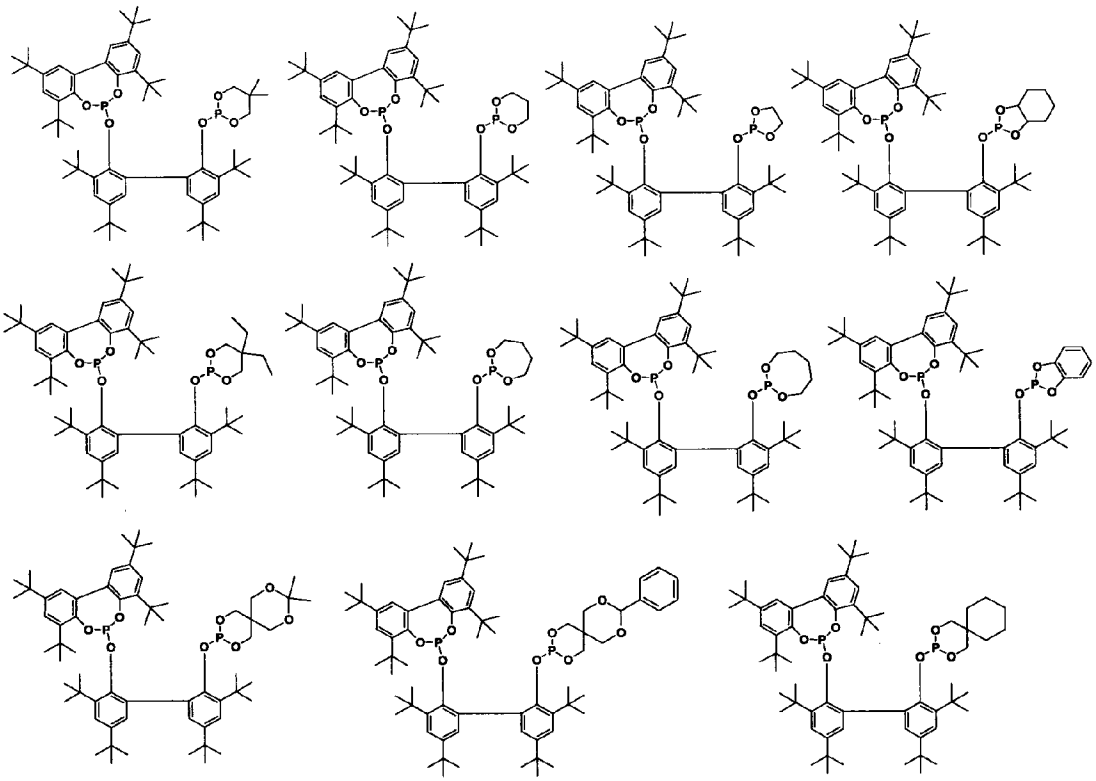
[0014] (式中、波線は連結部位を表す。)で示される基などが挙げられる。Aが表わすシクロアルキレン基としては、例えばシクロプロピレン基、1，2－シクロペンチレン基、1，3－シクロペンチレン基、1，2－シクロヘキシレン基、1，3－シクロヘキシレン基、1，4－シクロヘキシレン基などが挙げられる。Aが表わすフェニレン基としては、例えば1，2－フェニレン基、1，3－フェニレン基、1，4－フェニレン基などが挙げられ、ナフチレン基としては、例えば1，2－ナフチレン基、1，8－ナフチレン基などが挙げられる。これらはいずれも置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、例えばメチル基、エチル基、n－プロピル基、イソプロピル基、n－ブチル基、イソブチル基、s－ブチル基、t－ブチル基、n－ペンチル基などの好ましくは炭素数1～5のアルキル基;メトキシ基、エトキシ基、n－プロポキシ基、イソプロポキシ基、n－ブトキシ基、イソブトキシ基、s－ブトキシ基、t－ブトキシ基などの好ましくは炭素数1～4のアルコキシル基;フェニル基、ナフチル基などのアリール基などが挙げられる。

[0015] $R^1$が表わすアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n－プロピル基、イソ

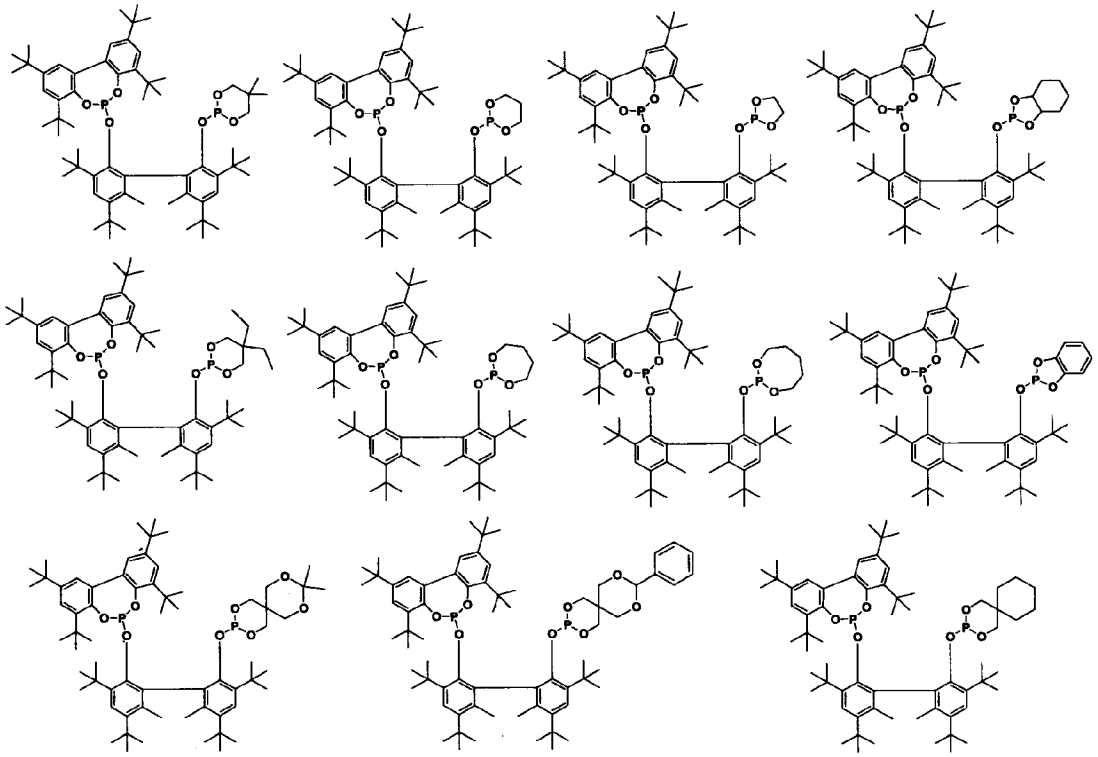
プロピル基などの炭素数1～3のアルキル基が挙げられる。

[0016] ビスホスファイト(I)の具体例としては、例えば下記式

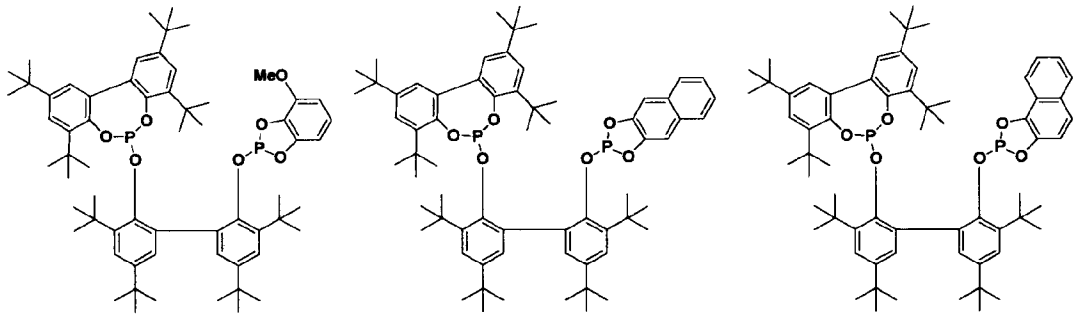
[0017] [化4]



[0018] [化5]



[0019] [化6]



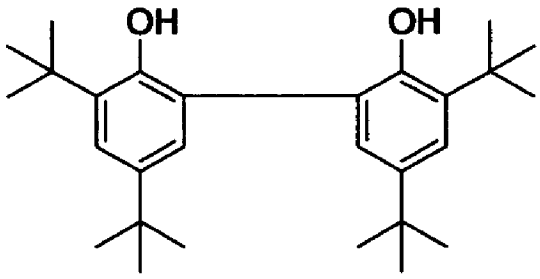

[0020] で示されるビスホスファイトなどが挙げられる。

[0021] 以下、本発明のビスホスファイト(I)の製造方法について説明する。

ビスホスファイト(I)の製造方法に特に制限はないが、例えば下記の方法が挙げられる。

[0022] $R^1$が水素原子を表す場合は、式(ア－1)

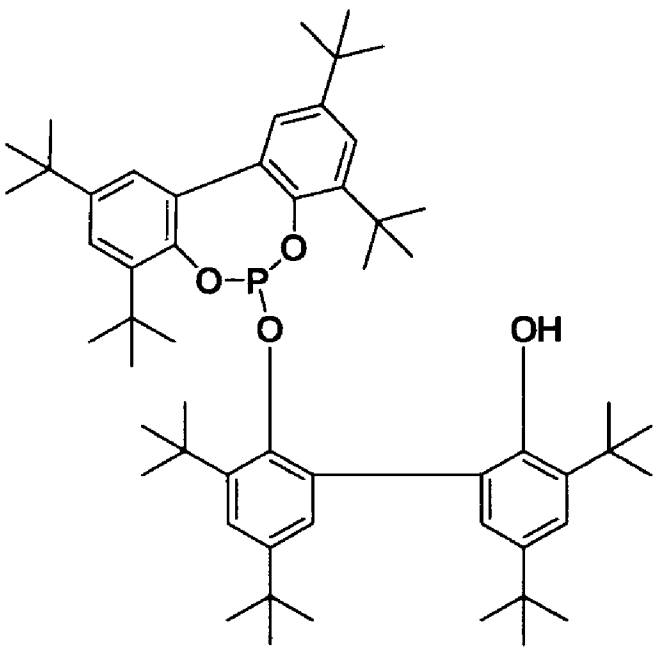
[0023] [化7]



(ア－１)

[0024] で表されるビスフェノール[以下、ビスフェノール(ア－１)と称する。]と一般式$PY^1_3$($Y^1$は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。)で示される三ハロゲン化リン化合物を、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で、溶媒および必要に応じて塩基性物質の存在下に反応させることにより、式(ウ－１)

[0025] [化8]

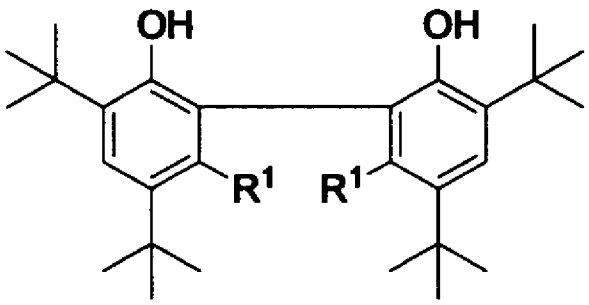


(ウ－１)

[0026] で示されるモノホスファイト[以下、モノホスファイト(ウ－１)と称する。]を製造することができる(以下、この方法を「モノホスファイト製造方法(a)」と称する。)。

一方、$R^1$がアルキル基を表す場合、まず、一般式(ア－２)

[0027] [化9]

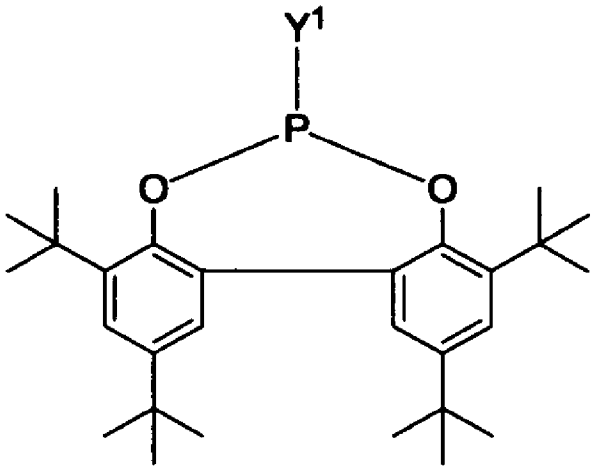



(ア－2)

[0028] (ここでは、$R^1$はアルキル基を表す。)

で示されるビスフェノール化合物[以下、ビスフェノール(ア－2)と称する。]と、一般式(イ)

[0029] [化10]

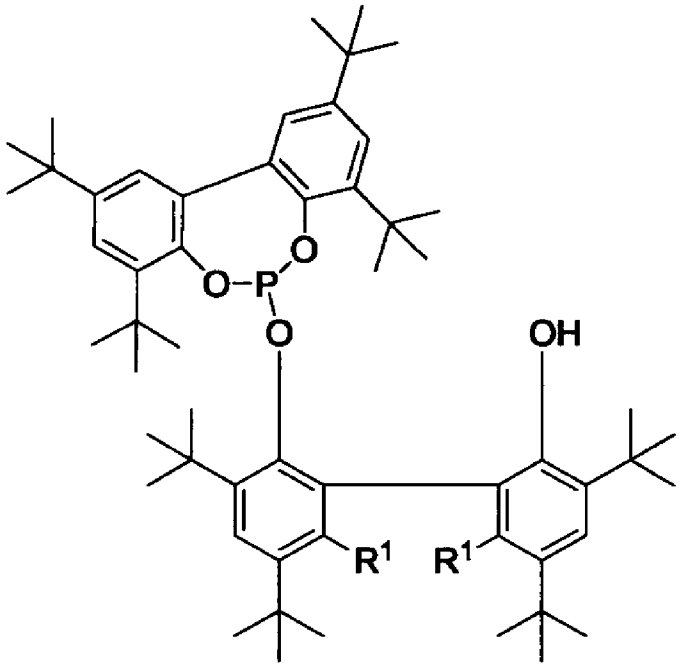



(イ)

[0030] (式中、$Y^1$は前記定義の通りである。)

で示されるハロゲン化ホスファイト[以下、ハロゲン化ホスファイト(イ)と略称する。]を、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で、溶媒および必要に応じて塩基性物質の存在下に反応させることにより、一般式(ウ－2)

[0031] [化11]



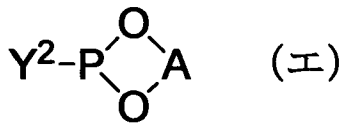
(ウ－2)

[0032] (ここでは、$R^1$はアルキル基を表す。)

で示されるモノホスファイト[以下、モノホスファイト(ウ－2)と略称する。]を製造することができる(以下、この方法を「モノホスファイト製造方法(b)」と称する。)。

[0033] 次いで、[A]モノホスファイト(ウ－1)またはモノホスファイト(ウ－2)[以下、モノホスファイト(ウ)と総称することがある。]と一般式(エ)

[0034] [化12]



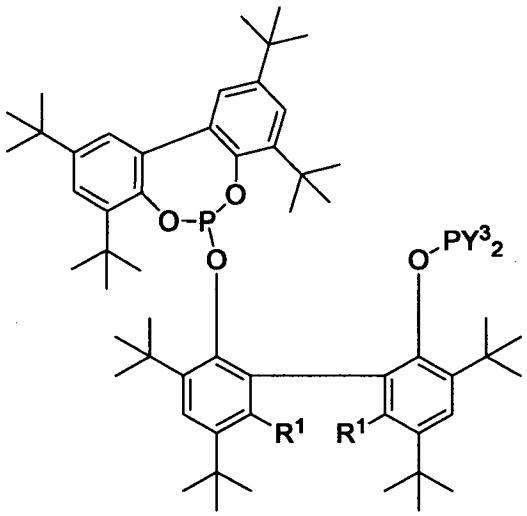
(エ)

[0035] (式中、Aは前記定義の通りであり、$Y^2$は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。)

で示されるハロゲン化ホスファイト[以下、ハロゲン化ホスファイト(エ)と略称する。]を、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で、溶媒および必要に応じて塩基性物質の存在下に反応(以下、この方法を「ビスホスファイト製造方法(A)」と称する。)させるか、または、[B]モノホスファイト(ウ)と一般式$PY^3_3$(式中、$Y^3$は塩素原子、臭素

原子またはヨウ素原子を表す。)で示される三ハロゲン化リン化合物を、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で、溶媒および必要に応じて塩基性物質の存在下に反応させて、一般式(オ)

[0036] [化13]



(オ)

[0037] で示されるハロゲン化ホスファイト(以下、ハロゲン化ホスファイト(オ)と略称する。)を得(以下、「ビスホスファイト製造方法(B－前半)」と称する。)、次いで一般式(カ)

[化14] HO－A－OH (カ)

(式中、Aは前記定義の通りである。)

で示されるジオール[以下、ジオール(カ)と略称する。]を、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で、溶媒および必要に応じて塩基性物質の存在下に反応させる(以下、「ビスホスファイト製造方法(B－後半)」と称する。)ことにより製造することができる。

[0038] まず、モノホスファイト製造方法(a)について詳細に説明する。

一般式$PY^1_3$(式中、$Y^1$は前記定義の通りである。)で示される三ハロゲン化リン化合物の使用量は、ビスフェノール(ア－1)1モルに対して、通常、0．1～1モルの範囲であり、0．2～0．8モルの範囲であるのが好ましい。

[0039] モノホスファイト製造方法(a)で使用し得る塩基性物質としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ－n－ブチルアミン、トリ－n－オクチルアミン、ジエチルイソプロピルアミン、N，N－ジメチルアニリンなどのアミン;ピリジン、ピコリン、コリジン、ル

チジン、キノリンなどの含窒素複素環式化合物などが挙げられる。これらの中でも、トリエチルアミン、ピリジンを使用するのが好ましい。塩基性物質は、1つを単独で使用してもよいし、2つ以上を併用してもよい。

塩基性物質を使用する場合、かかる塩基性物質の使用量は、ビスフェノール(ア－1)1モルに対して、0．3～3モルの範囲であるのが好ましい。

[0040] モノホスファイト製造方法(a)で使用する溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素;ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、o－キシレン、m－キシレン、p－キシレン、o－エチルトルエン、m－エチルトルエン、p－エチルトルエンなどの芳香族炭化水素;ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、t－ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1，4－ジオキサンなどのエーテルなどが挙げられる。これらの中でも、トルエン、テトラヒドロフランを使用するのが好ましい。溶媒は、1つを単独で使用してもよいし、2つ以上を併用してもよい。

かかる溶媒の使用量は、ビスフェノール(ア－1)1質量部に対して、1～20質量部の範囲であるのが好ましい。

[0041] モノホスファイト製造方法(a)における反応温度、反応圧力、反応時間などの条件に特に制限はない。しかしながら、反応温度は、通常、－20～100℃の範囲であり、0～50℃の範囲であるのが好ましい。また、反応圧力は、通常、0．05～3MPa(ゲージ圧)の範囲である。反応時間は、通常、1～30時間の範囲であるのが好ましい。

[0042] モノホスファイト製造方法(a)の実施方法に特に制限はなく、例えば窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で、溶媒および必要に応じて塩基性物質の存在下、大気圧下にて一般式$PY^1_3$(式中、$Y^1$は前記定義の通りである。)で示される三ハロゲン化リン化合物を、所定温度でビスフェノール(ア－1)へ1分～10時間かけて滴下した後、所定温度で所定時間反応させることにより実施できる。

[0043] 上記方法により得られた反応終了後の反応混合物から、例えば、ろ過などの手段により副生した塩(例えばトリエチルアミン塩酸塩、ピリジン塩酸塩など)を除去して粗モノホスファイト(ウ－1)を含有する混合液を得、かかる粗モノホスファイト(ウ－1)を

そのまま後述するビスホスファイト製造方法(A)または(B)に供してもよい。あるいは、該混合液から溶媒を留去し、得られた残留物を再結晶やカラムクロマトグラフィーに付すことにより純度の高いモノホスファイト(ウ－1)を得ることができ、かかるモノホスファイト(ウ－1)を後述するビスホスファイト製造方法(A)または(B)に供してもよい。

[0044] 次に、モノホスファイト製造方法(b)について詳細に説明する。

ハロゲン化ホスファイト(イ)の使用量は、ビスフェノール(ア－2)1モルに対して、通常、0．8～4モルの範囲であり、1～2モルの範囲であるのが好ましい。

[0045] モノホスファイト製造方法(b)で使用し得る塩基性物質としては、モノホスファイト製造方法(a)において例示した塩基性物質と同様のものが挙げられる。それらの中でも、トリエチルアミン、ピリジンを使用するのが好ましい。塩基性物質は、1つを単独で使用してもよいし、2つ以上を併用してもよい。

塩基性物質を使用する場合、かかる塩基性物質の使用量は、ビスフェノール(ア－2)1モルに対して、0．5～5モルの範囲であるのが好ましい。

[0046] モノホスファイト製造方法(b)で使用する溶媒としては、モノホスファイト製造方法(a)において例示した溶媒と同様のものが挙げられる。それらの中でも、トルエン、テトラヒドロフランを使用するのが好ましい。溶媒は、1つを単独で使用してもよいし、2つ以上を併用してもよい。

かかる溶媒の使用量は、ビスフェノール(ア－2)1質量部に対して、1～20質量部の範囲であるのが好ましい。

[0047] モノホスファイト製造方法(b)における反応温度、反応圧力、反応時間などの条件に特に制限はない。しかしながら、反応温度は、通常、－20～100℃の範囲であり、0～80℃の範囲であるのが好ましい。反応圧力は、通常、0．05～3MPa(ゲージ圧)の範囲である。反応時間は、通常、0．5～20時間の範囲であるのが好ましい。

[0048] モノホスファイト製造方法(b)の実施方法に特に制限はなく、例えば窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で、溶媒および必要に応じて塩基性物質の存在下、大気圧下にてハロゲン化ホスファイト(イ)1モルをビスフェノール(ア－2)1モルに所定温度で1分～10時間かけて滴下した後、所定温度で所定時間反応させることにより実施できる。

[0049] 上記方法により得られた反応終了後の反応混合物から、例えば、ろ過などの手段により副生した塩(例えばトリエチルアミン塩酸塩、ピリジン塩酸塩など)を除去して粗モノホスファイト(ウ－2)を含有する混合液を得、かかる粗モノホスファイト(ウ－2)をそのまま後述するビスホスファイト製造方法(A)または(B)に供してもよい。あるいは、該混合液から溶媒を留去し、得られた残留物を再結晶やカラムクロマトグラフィーに付すことにより、純度の高いモノホスファイト(ウ－2)を得ることができ、かかるモノホスファイト(ウ－2)を後述するビスホスファイト製造方法(A)または(B)に供してもよい。

[0050] なお、モノホスファイト製造方法(b)において使用するハロゲン化ホスファイト(イ)は、例えば、三塩化リンなどの三ハロゲン化リン化合物1モルとビスフェノール(ア－1)1モルを、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下、必要に応じてトリエチルアミンなどの塩基性物質およびトルエンなどの溶媒の存在下、約－10℃および大気圧下で反応させることにより製造でき[例えば、ジャーナル オブ ケミカル ソサエティー(Journal of Chemical Society)、1953年、p. 1920－1926参照]、さらに、適宜、蒸留や再結晶により純度を高めることができる。

[0051] 次に、ビスホスファイト製造方法(A)について詳細に説明する。

ビスホスファイト製造方法(A)においてハロゲン化ホスファイト(エ)の使用量は、モノホスファイト(ウ)1モルに対して、0．8～3モルの範囲であるのが好ましく、1～2モルの範囲であるのがより好ましい。

[0052] ビスホスファイト製造方法(A)において使用し得る塩基性物質としては、モノホスファイト製造方法(a)において例示した塩基性物質のほか、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどの金属水素化物、メチルリチウム、n－ブチルリチウムなどのアルキルリチウムなどが挙げられる。これらの中でもトリエチルアミン、ピリジン、n－ブチルリチウムまたは水素化ナトリウムを使用するのが好ましい。塩基性物質は、1つを単独で使用してもよいし、2つ以上を併用してもよい。塩基性物質を使用する場合、かかる塩基性物質の使用量は、モノホスファイト(ウ)1モルに対して、0．8～2モルの範囲であるのが好ましい。

[0053] 溶媒としては、モノホスファイト製造方法(a)において例示した溶媒と同様のものが挙げられる。それらの中でも、トルエン、テトラヒドロフランを使用するのが好ましい。溶

媒は、1つを単独で使用してもよいし、2つ以上を併用してもよい。

かかる溶媒の使用量は、モノホスファイト(ウ)1質量部に対して、1～100質量部の範囲であるのが好ましい。

[0054] ビスホスファイト製造方法(A)における反応温度、反応圧力、反応時間などの条件に特に制限はない。しかしながら、反応温度は、通常、－100～100℃の範囲であり、－80～80℃の範囲であるのが好ましい。反応圧力は、通常、0．05～3MPa(ゲージ圧)の範囲である。反応時間は、通常、0．5～30時間の範囲であるのが好ましい。

[0055] ビスホスファイト製造方法(A)の実施方法に特に制限はなく、例えば窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で、溶媒および必要に応じて塩基性物質の存在下、大気圧下にてハロゲン化ホスファイト(エ)をモノホスファイト(ウ)に所定温度で1分～10時間かけて滴下し、所定温度で所定時間反応させることにより実施できる。特に、塩基性物質として前記した金属水素化物またはアルキルリチウムを使用する場合、通常、予めモノホスファイト(ウ)を金属水素化物またはアルキルリチウムと反応させてフェノキシドに変換しておき、そこへハロゲン化ホスファイト(エ)を所定温度で1分～10時間かけて滴下し、所定温度で所定時間反応させることにより実施できる。

[0056] 上記方法により得られた反応混合物から、例えば、反応終了後、反応混合液から、ろ過などの手段により副生した塩(例えばトリエチルアミン塩酸塩、ピリジン塩酸塩)を除去した後、反応混合液から溶媒を留去し、得られた残留物を再結晶に付すことにより、純度の高いビスホスファイト(I)を得ることができる。

[0057] なお、ビスホスファイト製造方法(A)において使用するハロゲン化ホスファイト(エ)は、例えば、三塩化リンなどの三ハロゲン化リン化合物と後述するビスホスファイト製造方法(B)で使用するジオール(カ)を、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で、必要に応じてトリエチルアミンなどの塩基性物質およびテトラヒドロフランやトルエンなどの溶媒の存在下、約－10℃および大気圧下で反応させることにより製造でき[例えば、ジャーナル オブ ケミカル ソサエティー(Journal of Chemical Society)、1953年、p. 1920－1926参照]、さらに、適宜、蒸留や再結晶などの、通常の有機化合物の分離・精製方法を利用して純度を高めることができる。

[0058] 以下、ビスホスファイト製造方法(B－前半)について詳細に説明する。

一般式$PY^3_3$（式中、$Y^3$は前記定義の通りである。）で示される三ハロゲン化リン化合物の使用量は、モノホスファイト（ウ）1モルに対して、通常、1～100モルの範囲であり、1～10モルの範囲であるのが好ましい。

[0059] ビスホスファイト製造方法（B－前半）において使用し得る塩基性物質としては、モノホスファイト製造方法（a）において使用する塩基性物質と同様のものが挙げられる。それらの中でも、トリエチルアミン、ピリジンを使用するのが好ましい。塩基性物質は、1つを単独で使用してもよいし、2つ以上を併用してもよい。

塩基性化合物を使用する場合、その使用量は、モノホスファイト（ウ）1モルに対して、1～10モルの範囲であるのが好ましい。

[0060] ビスホスファイト製造方法（B－前半）において使用する溶媒としては、モノホスファイト製造方法（a）において使用する溶媒と同様のものが挙げられる。それらの中でも、トルエン、テトラヒドロフランを使用するのが好ましい。溶媒は、1つを単独で使用してもよいし、2つ以上を併用してもよい。

かかる溶媒の使用量は、モノホスファイト（ウ）1質量部に対して、1～100質量部の範囲であるのが好ましい。

[0061] ビスホスファイト製造方法（B－前半）における反応温度、反応圧力、反応時間などの反応条件に特に制限はない。しかしながら、反応温度としては、通常、0～150℃の範囲であり、20～120℃の範囲であるのが好ましい。また、反応圧力は、通常、0.05～3MPa（ゲージ圧）の範囲であるのが好ましい。反応時間は、通常、0．5～30時間の範囲であるのが好ましい。

[0062] ビスホスファイト製造方法（B－前半）の実施方法に特に制限はなく、例えば窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で、溶媒および必要に応じて塩基性物質の存在下、大気圧下にて一般式$PY^3_3$（式中、$Y^3$は前記定義の通りである。）で示される三ハロゲン化リン化合物をモノホスファイト（ウ）に所定温度で1分～10時間かけて滴下した後、所定温度で所定時間反応させることにより実施できる。

[0063] 上記方法により得られたハロゲノホスファイト（オ）を含有する反応混合物をろ過し、ろ液から前記三ハロゲン化リン化合物、溶媒、塩基性物質などを減圧下に留去（50℃／0．01MPa）して得られるハロゲノホスファイト（オ）を含有する残留物は、そのま

ま後述するビスホスファイト製造方法(B－後半)に使用してもよいし、トルエン、テトラヒドロフランなどの溶媒を用いて再結晶することにより、ハロゲノホスファイト(オ)を単離してからビスホスファイト製造方法(B－後半)に使用してもよい。

[0064] 次に、ビスホスファイト製造方法(B－後半)について詳細に説明する。

ビスホスファイト製造方法(B－後半)において使用するジオール(カ)の使用量は、ハロゲノホスファイト(オ)1モルに対して、通常、1～10モルの範囲であり、1～3モルの範囲であるのが好ましい。

[0065] ビスホスファイト製造方法(B－後半)において使用し得る塩基性物質としては、モノホスファイト製造方法(a)において例示した塩基性物質と同様のものが挙げられる。それらの中でもトリエチルアミン、ピリジンを使用するのが好ましい。塩基性物質は1つを単独で使用してもよいし、2つ以上を併用してもよい。

塩基性物質を使用する場合、その使用量は、ハロゲノホスファイト(オ)1モルに対して、2～10モルの範囲であるのが好ましい。

[0066] ビスホスファイト製造方法(B－後半)において使用する溶媒としては、モノホスファイト製造方法(a)において例示した溶媒と同様のものが挙げられる。それらの中でも、トルエン、テトラヒドロフランを使用するのが好ましい。溶媒は1つを単独で使用してもよいし、2つ以上を併用してもよい。

かかる溶媒の使用量は、ハロゲノホスファイト(オ)1質量部に対して、1～100質量部の範囲であるのが好ましい。

[0067] ビスホスファイト製造方法(B－後半)における反応温度、反応圧力、反応時間などの反応条件に特に制限はない。しかしながら、反応温度は、通常、－20～100℃の範囲であり、0～50℃の範囲であるのが好ましい。また、反応圧力は、通常、0．05～3MPa(ゲージ圧)の範囲である。反応時間は、通常、0．5～30時間の範囲であるのが好ましい。

[0068] ビスホスファイト製造方法(B－後半)の実施方法に特に制限はなく、例えば窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で、溶媒および必要に応じて塩基性物質の存在下、大気圧下にてジオール(カ)および必要に応じて溶媒を、ビスホスファイト製造方法(B－前半)で得られたハロゲノホスファイト(オ)に所定温度で1分～10時間かけ

て滴下し、所定温度で所定時間反応させることにより実施できる。

[0069] 上記方法により得られた反応混合液からのビスホスファイト(I)の分離・精製は、例えば、ろ過などの手段により副生した塩(例えばトリエチルアミン塩酸塩、ピリジン塩酸塩など)を除去した後、反応混合液から溶媒を留去し、得られる粗生成物を再結晶に付すことにより、純度の高いビスホスファイト(I)を得ることができる。なお、再結晶は、例えば該粗生成物をヘキサン、トルエン、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、アセトン、アセトニトリルなどの溶媒に40℃から溶媒の沸点までの範囲で加熱して溶解し、－20～20℃に冷却して放置することにより実施できる。

[0070] 上記方法により得られるビスホスファイト(I)は新規化合物である。かかるビスホスファイト(I)は、分子末端に炭素－炭素二重結合を有する、特に炭素数が6～20の非共役ジエンのヒドロホルミル化反応において、分子内部の炭素－炭素二重結合へのヒドロホルミル化反応および各炭素－炭素二重結合における異性化反応を同時に抑制し、また、触媒の熱安定性および触媒活性を高く維持することができるという、従来公知のビスホスファイトには無い特長を有しており、非常に有用である。

以下、分子末端に炭素－炭素二重結合を有する炭素数6～20の非共役ジエンを、該ビスホスファイト(I)および第8～10族金属化合物の存在下に一酸化炭素および水素と反応(ヒドロホルミル化反応)させることによるアルデヒドの製造方法(以下、反応1と称する。)について詳細に説明する。

[0071] 分子末端に炭素－炭素二重結合を有する炭素数が6～20の非共役ジエンの具体例としては、例えば1，4－ヘキサジエン、1－メトキシ－2，7－オクタジエン、1－エトキシ－2，7－オクタジエン、1－プロポキシ－2，7－オクタジエン、1－イソプロポキシ－2，7－オクタジエン、2，7－オクタジエン－1－オール、1－アセトキシ－2，7－オクタジエン、1，6－オクタジエンなどが挙げられる。

[0072] 第8～10族金属化合物としては、例えばロジウム化合物、コバルト化合物、ルテニウム化合物、鉄化合物などが挙げられる。ロジウム化合物としては、例えば$Rh(acac)(CO)_2$、$Rh(acac)_3$、$RhCl(CO)(PPh_3)_2$、$RhCl(PPh_3)_3$、$RhBr(CO)(PPh_3)_2$、$Rh_4(CO)_{12}$、$Rh_6(CO)_{16}$などが挙げられる。コバルト化合物としては、例えば$HCo(CO)_3$、$HCo(CO)_4$、$Co_2(CO)_8$、$HCo_3(CO)_9$などが挙げられる。ルテニウム化合

物としては、例えば$Ru(CO)_3(PPh_3)_2$、$RuCl_2(PPh_3)_3$、$RuCl_3(PPh_3)_3$、$Ru_3(CO)_{12}$などが挙げられる。また、鉄化合物としては、例えば$Fe(CO)_5$、$Fe(CO)_4PPh_3$、$Fe(CO)_4(PPh_3)_2$などが挙げられる。これらの中でも、比較的温和な反応条件を選択し易いロジウム化合物を使用するのが好ましく、入手容易性の観点から$Rh(acac)(CO)_2$、$Rh(acac)_3$を使用するのが特に好ましい。

第8～10族金属化合物の使用量は、反応混合液1リットルあたり、金属原子換算で0．0001～1000モルの範囲であるのが好ましく、0．005～10モルの範囲であるのがより好ましい。第8～10族金属化合物の使用量が反応混合液1リットルあたり0．0001モル未満であると、反応速度が極めて遅くなる傾向にあり、また1000モルを超えてもそれに見合う効果が得られず、触媒コストが増大するのみである。

[0073] 反応1において、ビスホスファイト(I)は1つを単独で使用してもよいし、2つ以上を併用してもよい。かかるビスホスファイト(I)の使用量は、第8～10族金属化合物中の金属1モルに対して、リン原子換算で2～1000モルの範囲であるのが好ましく、5～500モルの範囲であるのがより好ましく、触媒活性および反応速度の観点からは、10～200モルの範囲であるのがさらに好ましい。ビスホスファイト(I)の使用量が第8～10族金属化合物中の金属1モルに対して2モル未満の場合、触媒の熱安定性が損なわれ、また、1000モルを超える場合、反応速度が極めて小さくなる傾向にある。

[0074] 反応1は、溶媒の存在下または不存在下に行なう。かかる溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、o－キシレン、m－キシレン、p－キシレン、o－エチルトルエン、m－エチルトルエン、p－エチルトルエンなどの芳香族炭化水素；イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、ネオペンチルアルコールなどのアルコール；ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、t－ブチルメチルエーテル、ジブチルエーテル、エチルフェニルエーテル、ジフェニルエーテル、テトラヒドロフラン、1，4－ジオキサンなどのエーテル；アセトン、エチルメチルケトン、メチルプロピルケトン、ジエチルケトン、エチルプロピルケトン、ジプロピルケトンなどのケトンなどが挙げられる。これらの溶媒は1つを単独で使

用してもよいし、2つ以上を併用してもよい。溶媒を使用する場合、溶媒の使用量に特に制限はないが、反応混合液全体に対して、通常、1～90質量%の範囲であるのが好ましい。

[0075] 反応1における反応温度は、40～150℃の範囲であるのが好ましく、触媒失活を抑制する観点からは、50～130℃の範囲であるのがより好ましい。また、反応圧力は、0．01～10MPa(ゲージ圧)の範囲であるのが好ましく、0．5～5MPa(ゲージ圧)の範囲であるのがより好ましい。

反応時間は、通常、0．5～20時間の範囲であり、生産性の観点からは、0．5～5時間の範囲であるのが好ましい。

[0076] 反応1に使用する一酸化炭素および水素の混合ガスの使用割合は、一酸化炭素:水素＝10:1～1:10(モル比)の範囲であるのが好ましく、2:1～1:2(モル比)の範囲であるのがより好ましい。

[0077] 反応1は、生成するアルデヒドが副反応によって高沸化するのを抑制するために、必要に応じて、さらにトリエチルアミン、トリブチルアミン、トリ－n－オクチルアミン、N,N,N',N'－テトラメチル－1,2－ジアミノエタン、N,N,N',N'－テトラメチル－1,3－ジアミノプロパン、N,N,N',N'－テトラメチル－1,4－ジアミノブタン、N,N－ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、N－メチルピペリジン、N－メチルピロリジン、N－メチルモルホリン、ピリジン、ピコリン、ルチジン、コリジン、キノリンなどの添加剤の存在下に実施してもよい。該添加剤を使用する場合、その使用量は、第8～10族金属化合物中の金属1モルに対して、通常、200～3000モルの範囲であるのが好ましく、800～2000モルの範囲であるのがより好ましい。

[0078] 反応1は、攪拌型反応槽、循環型反応槽、気泡塔型反応槽などを用いて、連続方式またはバッチ方式で行なうことができる。

[0079] 反応1の実施方法に特に制限はなく、例えば、一酸化炭素:水素＝1:1(モル比)の混合ガスの存在下、分子末端に炭素－炭素二重結合を有する炭素数6～20の非共役ジエンを仕込み、攪拌しながらビスホスファイト(I)、第8～10族金属化合物および溶媒の混合溶液並びに必要に応じて上記した添加剤を供給し、所定温度、所定圧力で所定時間反応させることにより実施できる。

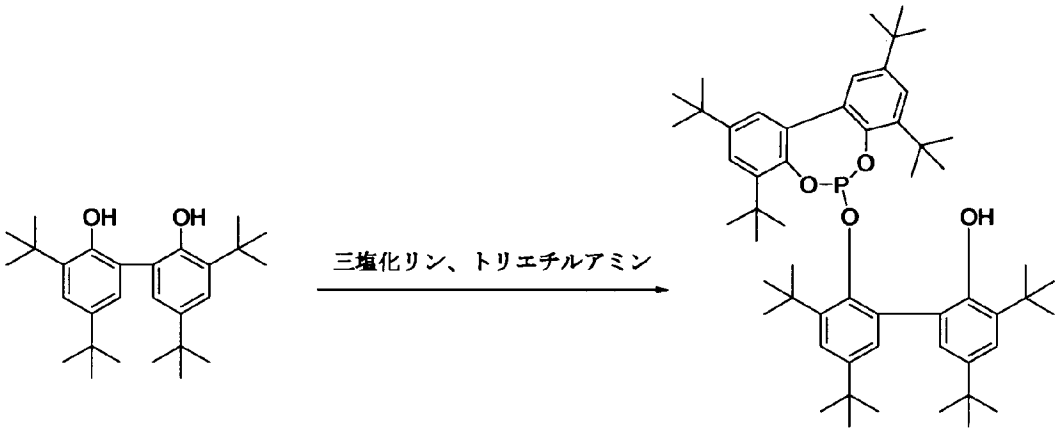
[0080] 上記方法により得られた反応混合液からのアルデヒドの分離・精製方法に特に制限はなく、通常の有機化合物の分離・精製に用いられる方法で実施できる。例えば、反応混合液から溶媒や塩基性物質などを減圧下で留去(50℃／0．01MPa)した後、残留物を減圧下に蒸留することにより、高純度のアルデヒドを取得することができる。また、かかる蒸留に先立ち、残留物を蒸発、抽出、吸着などの方法に付すことによってビスホスファイト(I)および第8～10族金属化合物を分離してもよい。分離したビスホスファイト(I)および第8～10族金属化合物は、再度ヒドロホルミル化反応(反応1)に使用することができる。

## 実施例

[0081] 以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はかかる実施例により何ら制限されるものではない。

[0082] ＜実施例1＞

[0083] [化15]



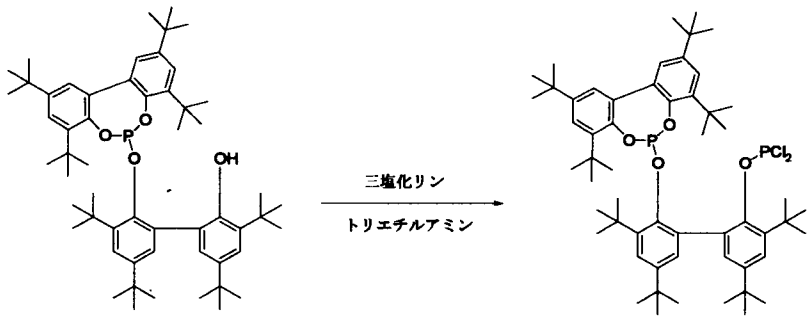

(ウ－1)

[0084] 温度計および滴下漏斗を備えた内容積1000mlの三口フラスコに、4，4'，6，6'－テトラ－tert－ブチル－2，2'－ビフェノール82．12g(200mmol)およびトルエン500mlを加えてから、トリエチルアミン59．2g(390mmol)を加え、系内を窒素置換した。次いで、三塩化リン11．4ml(130mmol)を、内温が20～30℃に保たれるように30分かけて滴下し、滴下終了後、室温でさらに12時間攪拌した。反応終了後、副生したトリエチルアミン塩酸塩をろ過により除去し、得られたろ液からトルエンおよびトリエチルアミンを減圧下に留去(50℃／0．01MPa)することにより、粗モノホスファイ

ト(ウ－1)95．0gを得た。これをアセトニトリル300mlとテトラヒドロフラン150mlの混合溶媒から再結晶により精製し、モノホスファイト(ウ－1)82．80g(三塩化リン基準の収率75%、純度99%)を得た。

[0085] ＜実施例2＞

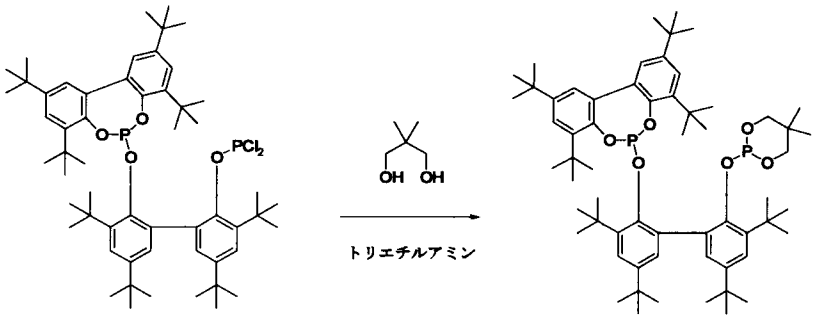
[0086] [化16]




(ウ－1) (オ－1)

[0087] 温度計および滴下漏斗を備えた内容積100mlの三口フラスコに、モノホスファイト(ウ－1)8．49g(10mmol)およびトルエン50mlを加えてから、トリエチルアミン1．52g(15mmol)を加え、系内を窒素置換した。次いで、三塩化リン2．6ml(30mmol)を、内温が20～30℃に保たれるように30分かけて滴下し、滴下終了後、70℃に昇温してさらに12時間攪拌した。室温に戻した後、副生したトリエチルアミン塩酸塩をろ過により除去し、得られたろ液から三塩化リン、トルエンおよびトリエチルアミンを減圧下に留去(50℃／0．01MPa)することにより、粗ハロゲン化ホスファイト(オ－1)10．5gを得た。

[0088] [化17]




(オ－1) (Ｉ－1)

[0089] 次いで、温度計および滴下漏斗を備えた内容積300mlの三口フラスコに、上記で

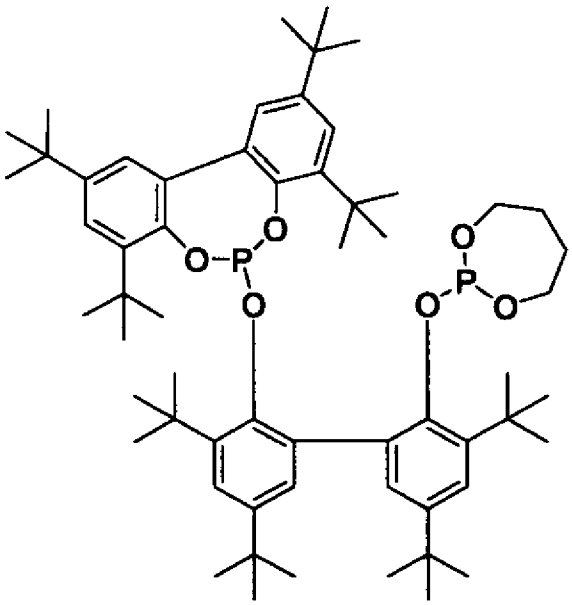
得られた粗ハロゲン化ホスファイト(オ－1)10．5g、トルエン100mlおよびトリエチルアミン3．03g(30mmol)を加え、系内を窒素置換した。次いで、ネオペンチルグリコール1．56g(15mmol)をテトラヒドロフラン10mlに溶解させた溶液を、内温が20～30℃に保たれるように30分かけて滴下した。滴下終了後、室温でさらに3時間攪拌した後、副生したトリエチルアミン塩酸塩をろ過により除去し、得られたろ液からトルエン、テトラヒドロフランおよびトリエチルアミンを減圧下に留去(50℃／0．01MPa)することにより、粗ビスホスファイト(I－1)10．9gを得た。これにアセトニトリル50mlを加えてから室温下に30分攪拌した後、ろ過することにより得られた固体に、ジイソプロピルエーテル80mlを添加して70℃に加熱した。固体が全て溶解したことを確認後、この溶液を1時間かけて5℃まで冷却し、析出した結晶をろ取した。これを減圧下、室温で乾燥させることにより、ビスホスファイト(I－1)6．73g(モノホスファイト(ウ－1)基準の収率68%、純度98%)を得た。以下に、得られたビスホスファイト(I－1)の$^{1}$H－NMRデータを示す。

[0090] $^{1}$H－NMR(270MHz、$CDCl_3$、TMS) δ：7．40－7．06(m, 8H)、4．14(dd, 1H, J＝3．0, 10．8Hz)、3．88(dd, 1H, J＝3．0, 10．8Hz)、3．29(dt, 1H, J＝3．0, 10．8Hz)、2．90(dt, 1H, J＝3．0, 10．8Hz)、1．48(s, 9H)、1．45(s, 9H)、1．33(s, 9H)、1．31(s, 9H)、1．29(s, 9H)、1．27(s, 9H)、1．22(s, 9H)、1．01(s, 6H)

[0091] ＜実施例3＞

実施例2において、ネオペンチルグリコール1．56g(15mmol)の代わりに1，4－ブタンジオール1．35g(15mmol)を用いた以外は実施例2と同様にして反応および分離・精製操作を実施し、式(I－2)

[0092] [化18]



(I－2)

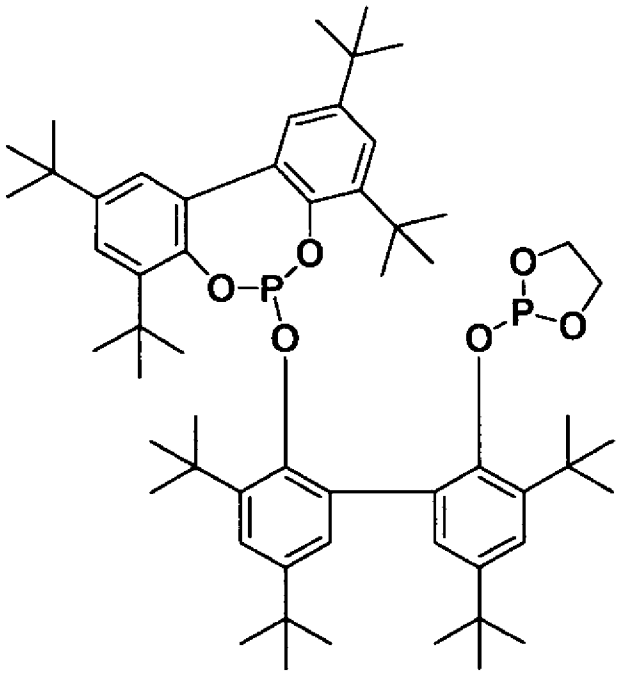
[0093] で示されるビスホスファイト(I－2)6．96g(モノホスファイト(ウ－1)基準の収率:72%、純度98%)を得た。以下に、得られたビスホスファイト(I－2)の$^{1}$H－NMRデータを示す。

[0094] $^{1}$H－NMR(270MHz、$CDCl_3$、TMS) δ:7．39－7．04(m, 8H)、4．27－4．15(m, 1H)、3．77－3．65(m, 1H)、3．62－3．48(m, 1H)、3．30－3．18(m, 1H)、1．48(s, 9H)、1．45(s, 9H)、1．33－1．28(m, 58H)

[0095] ＜実施例4＞

実施例2において、ネオペンチルグリコール1．56g(15mmol)の代わりにエチレングリコール0．93g(15mmol)を用いた以外は実施例2と同様にして反応および分離・精製操作を実施し、式(I－3)

[0096] [化19]



(I－3)

[0097] で示されるビスホスファイト(I－3)6．57g(モノホスファイト(ウ－1)基準の収率:70%、純度96%)を得た。以下に、得られたビスホスファイト(I－3)の$^{1}$H－NMRデータを示す。

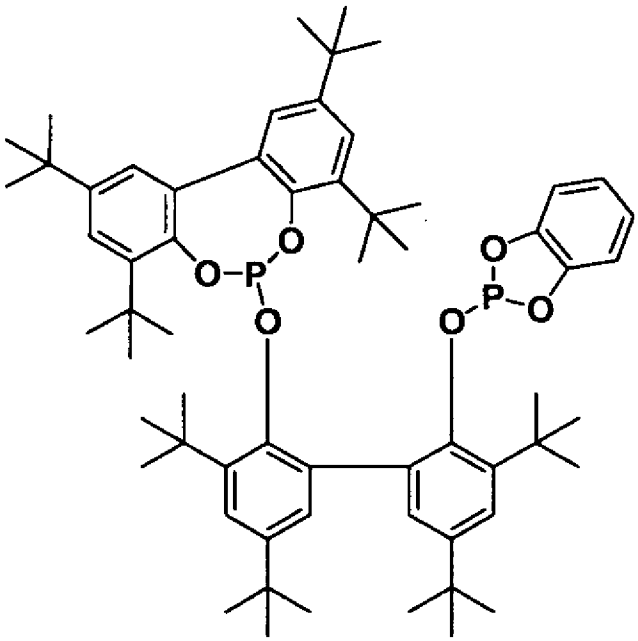
[0098] $^{1}$H－NMR(270MHz、$CDCl_3$、TMS) δ:7．41－7．05(m, 8H)、4．18－4．14(m, 1H)、4．11－4．02(m, 1H)、3．91－3．85(m, 1H)、3．77－3．69(m, 1H)、1．44(s, 9H)、1．40(s, 9H)、1．33(s, 9H)、1．31(s, 9H)、1．29(s, 9H)、1．27(s, 9H)、1．20(s, 9H)、1．05(s, 9H)

[0099] ＜実施例5＞

温度計および滴下漏斗を備えた100mlの三口フラスコに実施例1で得られたモノホスファイト(ウ－1)8．49g(10mmol)およびテトラヒドロフラン50mlを添加し、系内を窒素置換した。系内を－70℃に冷却した後、1．6mol／Lのn－ブチルリチウムのヘキサン溶液6．3ml(n－ブチルリチウム10mmol相当)を内温が－60℃以下に保たれるように1時間かけて滴下し、滴下終了後、さらに－70℃で30分攪拌した。得られた反応混合液に、1，2－フェニレンホスホロクロリダイト2．09g(12mmol)を内温が－60℃以下に保たれるように30分かけて滴下した。滴下終了後、同温度でさらに2時間攪拌した後、0℃まで徐々に昇温した。反応混合液から、副生した塩化リチウム

をろ過により除去し、ろ液を減圧下に濃縮(50℃／0．01MPa)して残留物24．01g を得た。この残留物をジイソプロピルエーテル100mlを用いて再結晶し、式(I－4)

[0100] [化20]



(I－4)

[0101] で示されるビスホスファイト(I－4)8．10g(モノホスファイト(ウ－1)基準の収率:82%、純度98%)を得た。以下に、得られたビスホスファイト(I－4)の$^{1}$H－NMRデータを示す。

[0102] $^{1}$H－NMR(270MHz、$CDCl_3$、TMS) δ:7．47－6．93(m, 12H)、1．34(s, 18H)、1．33(s, 18H)、1．29(s, 9H)、1．25(s, 9H)、1．16(s, 9H)、1．12(s, 9H)

[0103] ＜実施例6＞ビスホスファイト(I－1)を用いたヒドロホルミル化反応

一酸化炭素:水素＝1:1(モル比)の混合ガス雰囲気下、実施例2で得られたビスホスファイト(I－1)50mg(0．051mmol)および$Rh(acac)(CO)_2$20．6mg(0．08mmol)をトルエン20mlに溶解させた溶液を調製し、かかる溶液の1mlを、ビスホスファイト(I－1)76mg(0．077mmol)のトルエン(4ml)溶液に25℃で添加し、ロジウム原子:リン原子＝1:20(モル比)の混合溶液(以下、触媒液Aと称する。)を得た。

ガス導入口およびサンプリング口を備えた内容積100mlの電磁攪拌式オートクレ

ーブに、窒素雰囲気下、触媒液A2．5ml(Rh(acac)$(CO)_2$0．002mmol相当、ビスホスファイト0．04mmol相当、反応系内のロジウム化合物濃度;0．04mmol／L)および1－メトキシ－2，7－オクタジエン47．5ml(282mmol)を加え、オートクレーブ内を一酸化炭素:水素＝1:1(モル比)の混合ガスで3MPa(ゲージ圧)とした後、攪拌しながらオートクレーブ内の温度を120℃に昇温し、2時間反応させた。なお、反応中は、一酸化炭素:水素＝1:1(モル比)の混合ガスを常時供給し、反応系内の圧力を一定に保った。得られた反応混合液をガスクロマトグラフィー(分析機器:株式会社島津製作所製GC－17A、使用カラム:J&W Scientific社製DB－23(60m)、分析条件:injection temp.250℃、detection temp.250℃、昇温条件:100℃(3分保持)→(5℃／分で昇温)→250℃(5分保持))で分析したところ、1－メトキシ－2，7－オクタジエンの転化率は93%、分子末端の炭素－炭素二重結合がヒドロホルミル化されたアルデヒドの選択率は94%、分子内部の炭素－炭素二重結合もヒドロホルミル化されたジアルデヒドの選択率は3%、1－メトキシ－2，7－オクタジエンの異性化率(炭素－炭素二重結合に異性化反応が起こる割合)は3%であった。

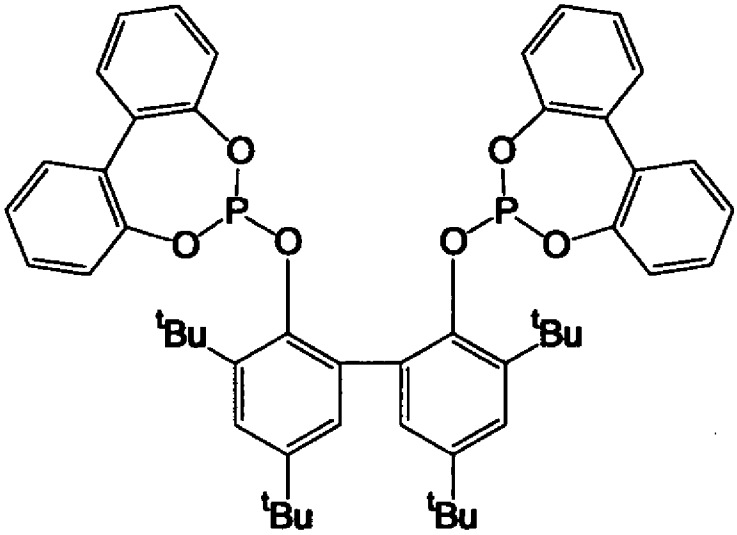
[0104] ＜実施例7＞ビスホスファイト(I－2)を用いたヒドロホルミル化反応

実施例6において、ビスホスファイト(I－1)を実施例3で得られたビスホスファイト(I－2)に代えた以外は実施例6と同様にして反応および分析を実施したところ、1－メトキシ－2，7－オクタジエンの転化率は94%、分子末端の炭素－炭素二重結合がヒドロホルミル化されたアルデヒドの選択率は95%、分子内部の炭素－炭素二重結合もヒドロホルミル化されたジアルデヒドの選択率は3%、1－メトキシ－2，7－オクタジエンの異性化率は2%であった。

[0105] ＜比較例1＞

実施例6において、ビスホスファイト(I－1)を下記式

[0106] [化21]

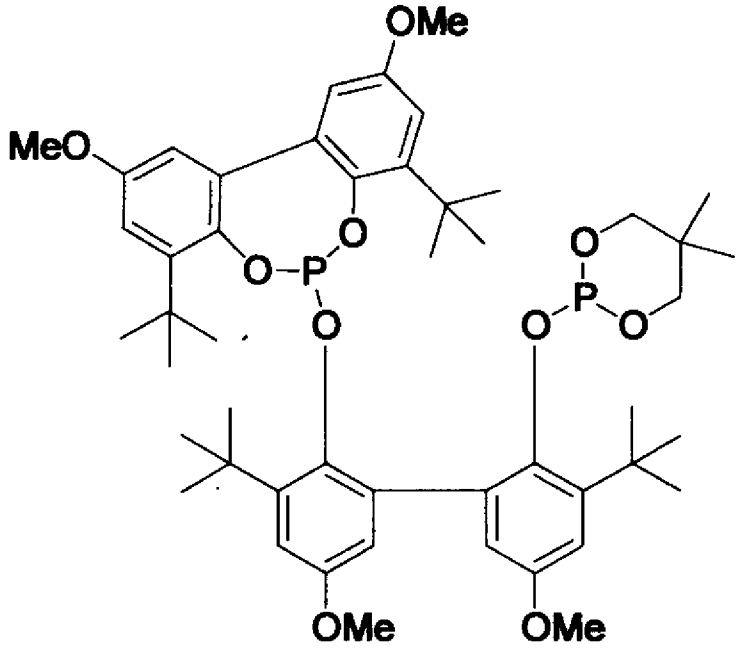


[0107] で示されるビスホスファイトに代えた以外は実施例6と同様にして反応および分析を実施したところ、1－メトキシ－2，7－オクタジエンの転化率は91％、分子末端の炭素－炭素二重結合がヒドロホルミル化されたアルデヒドの選択率は82％、分子内部の炭素－炭素二重結合もヒドロホルミル化されたジアルデヒドの選択率は1％、1－メトキシ－2，7－オクタジエンの異性化率は17％であった。

[0108] ＜比較例2＞

実施例6において、ビスホスファイト(I－1)を下記式

[0109] [化22]




[0110] で示されるビスホスファイトに代えた以外は実施例6と同様にして反応および分析を実施したところ、1－メトキシ－2，7－オクタジエンの転化率は93%、分子末端の炭素－炭素二重結合がヒドロホルミル化されたアルデヒドの選択率は85%、分子内部の炭素－炭素二重結合もヒドロホルミル化されたジアルデヒドの選択率は8%、1－メトキシ－2，7－オクタジエンの異性化率は7%であった。

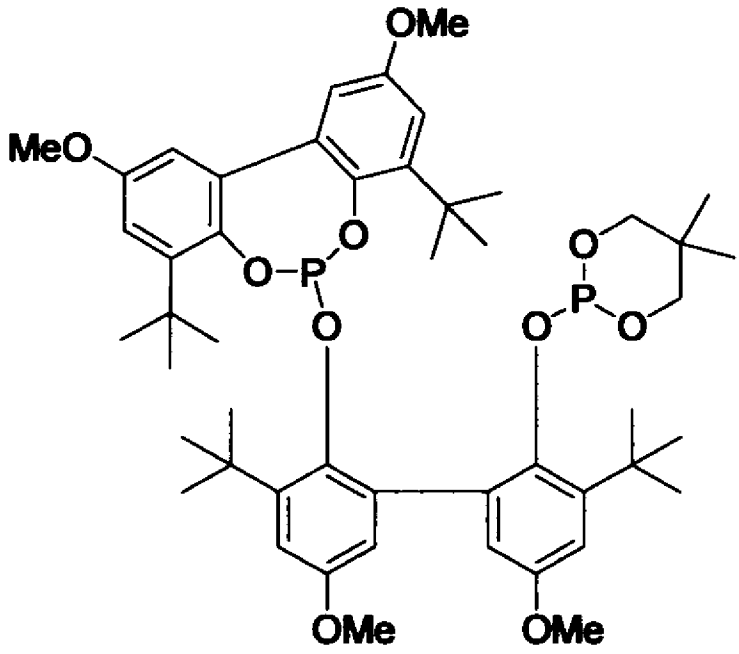
[0111] 実施例6、7および比較例1、2の結果より、分子末端に炭素－炭素二重結合を有する炭素数が6～20の非共役ジエンを本発明のビスホスファイト(I)を用いてヒドロホルミル化反応させると(実施例6、7)、公知のビスホスファイトを使用した場合(比較例1、2)と比較して、分子内部の炭素－炭素二重結合へのヒドロホルミル化反応と炭素－炭素二重結合の異性化率が、どちらも極めて低く抑制されていることがわかる。一方、比較例1では、分子内部の炭素－炭素二重結合へのヒドロホルミル化反応は大きく抑制されているものの、炭素－炭素二重結合の異性化率が17%と高くなっている。また、比較例2では、分子内部の炭素－炭素二重結合におけるヒドロホルミル化反応と炭素－炭素二重結合の異性化率が両方ともやや高くなっている。

[0112] ＜試験例＞

200mlの三口フラスコに含水率70ppmのトルエン100mlを入れ、次いでビスホスファイト(I－1)100mgを加え、室温下、系内を窒素置換した。得られた混合液を、窒

素気流下、内径8mmのガラス管に2ml封入したものを3本調製し、125℃に加熱したオイルバス中に浸した後、1時間経過ごとに高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による絶対検量線法により残存率を求めた。また、同様の試験を、ビスホスファイト(I－1)の替わりにビスホスファイト(I－2)、ビスホスファイト(I－3)または式(II)

[0113] [化23]




(II)

[0114] で示されるビスホスファイト(以下、ビスホスファイト(II)と称する。)を用いて行なった。結果を併せて表1に示す。

[0115] [表1]

| 経過時間(時間) | 残存率(%) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | ﾋﾞｽﾎｽﾌｧｲﾄ (I-1) | ﾋﾞｽﾎｽﾌｧｲﾄ (I-2) | ﾋﾞｽﾎｽﾌｧｲﾄ (I-3) | ﾋﾞｽﾎｽﾌｧｲﾄ (II) |
| 0 | １００ | １００ | １００ | １００ |
| 1 | ８６ | ８５ | ８２ | ７０ |
| 2 | ７８ | ７８ | ７４ | ５２ |
| 3 | ７０ | ７１ | ６７ | ３３ |

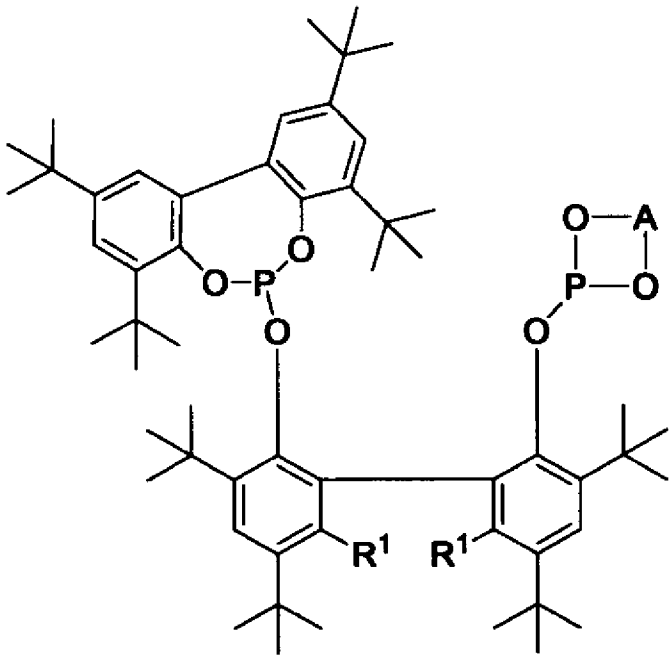
[0116] 表1より、公知のビスホスファイトであり、特に本発明のビスホスファイトと構造が似ているビスホスファイト(II)と比較して、本発明のビスホスファイト(I)は熱安定性・耐加水

分解性に非常に優れていることがわかる。

# 請求の範囲

[1] 分子末端に炭素－炭素二重結合を有する炭素数6～20の非共役ジエンを、一般式(I)

[化1]



(I)

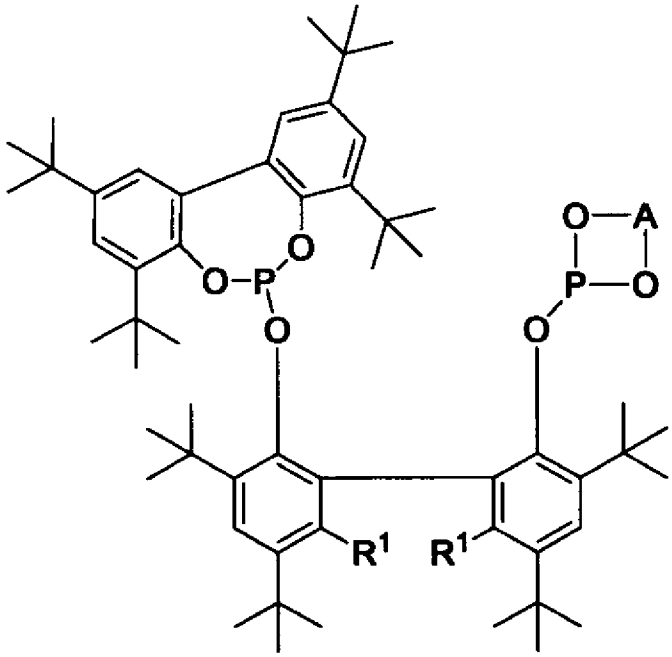
(式中、Aは置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいナフチレン基を表し、$R^1$は水素原子またはアルキル基を表す。)

で示されるビスホスファイトおよび第8～10族金属化合物の存在下に一酸化炭素および水素と反応させることを特徴とするアルデヒドの製造方法。

[2] 分子末端に炭素－炭素二重結合を有する炭素数6～20の非共役ジエンが、1，4－ヘキサジエン、1－メトキシ－2，7－オクタジエン、1－エトキシ－2，7－オクタジエン、1－プロポキシ－2，7－オクタジエン、1－イソプロポキシ－2，7－オクタジエン、2，7－オクタジエン－1－オール、1－アセトキシ－2，7－オクタジエンまたは1，6－オクタジエンである請求項1に記載のアルデヒドの製造方法。

[3] 一般式(I)

[化2]



(I)

(式中、Aは置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいナフチレン基を表し、$R^1$は水素原子またはアルキル基を表す。)

で示されるビスホスファイト。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/057492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C07F9/6574*(2006.01)i, *C07C45/50*(2006.01)i, *C07C47/277*(2006.01)i, *B01J31/28*(2006.01)n, *C07B61/00*(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07F9/6574, C07C45/50, C07C47/277, B01J31/28, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 2006-503086 A (Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corp.), 26 January, 2006 (26.01.06), Claims 23, 30 to 37; Par. Nos. [0014], [0067] & US 2006/0058557 A1 & WO 2004/035595 A1 | 1-3 |
| A | JP 2002-193987 A (Oxeno Olefinchemie GmbH), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims; Par. Nos. [0032] to [0034]; exemplified compounds 2-b, 6-b & US 2002/0111487 A1 & EP 1201675 A1 & DE 10053272 A1 | 1-3 |
| A | JP 11-292887 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; exemplified compounds (8), (9), (10) (Family: none) | 1-3 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 05 June, 2007 (05.06.07) | 19 June, 2007 (19.06.07) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office<br>Facsimile No. | Authorized officer<br>Telephone No. |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５７４９２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F9/6574(2006.01)i, C07C45/50(2006.01)i, C07C47/277(2006.01)i, B01J31/28(2006.01)n, C07B61/00(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07F9/6574, C07C45/50, C07C47/277, B01J31/28, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２００７年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２００７年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２００７年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN)
REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 2006-503086 A (ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスティックス・テクノロジー・コーポレイション) 2006.01.26, 請求項23, 30-37, 段落【0014】, 【0067】 & US 2006/0058557 A1 & WO 2004/035595 A1 | 1-3 |
| A | JP 2002-193987 A (オクセノ オレフィンヒェミー ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2002.07.10, 特許請求の範囲, 段落【0032】～【0034】, 例示化合物 2-b, 6-b & US 2002/0111487 A1 & EP 1201675 A1 & DE 10053272 A1 | 1-3 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日<br>０５．０６．２００７ | 国際調査報告の発送日<br>１９．０６．２００７ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　９０４５<br>関　美祝<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３ |

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 11-292887 A（三菱化学株式会社）1999.10.26,<br>特許請求の範囲，例示化合物(8)，(9)，(10)等<br>（ファミリーなし） | 1-3 |