

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3739404号
(P3739404)

(45) 発行日 平成18年1月25日(2006. 1. 25)

(24) 登録日 平成17年11月11日(2005. 11. 11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 255/04 (2006. 01)

C O 7 C 255/04

B O 1 J 27/185 (2006. 01)

B O 1 J 27/185 Z

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

C O 7 B 61/00 3 O O

C O 7 C 253/10 (2006. 01)

C O 7 C 253/10

請求項の数 21 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平9-514018
 (86) (22) 出願日 平成8年9月27日(1996. 9. 27)
 (65) 公表番号 特表平11-501660
 (43) 公表日 平成11年2月9日(1999. 2. 9)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR1996/001509
 (87) 国際公開番号 W01997/012857
 (87) 国際公開日 平成9年4月10日(1997. 4. 10)
 審査請求日 平成10年7月1日(1998. 7. 1)
 審判番号 不服2003-14679(P2003-14679/J1)
 審判請求日 平成15年7月30日(2003. 7. 30)
 (31) 優先権主張番号 95/11689
 (32) 優先日 平成7年9月29日(1995. 9. 29)
 (33) 優先権主張国 フランス(FR)

(73) 特許権者 502032633
 ロディア ファイバー アンド レジン
 インターミディエツ
 フランス国 エフ92408 クールブボ
 ワ セデックス, ケ ポール ドウーメ,
 25
 (74) 代理人 100067817
 弁理士 倉内 基弘
 (74) 代理人 100085774
 弁理士 風間 弘志
 (72) 発明者 ユゼ, マルク
 フランス国 エフ69100 ビルールバ
 ンヌ, リュ アナトール フランス, 65

最終頁に続く

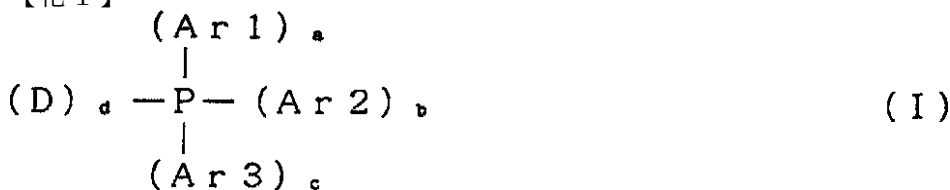
(54) 【発明の名称】 エチレン性不飽和を含有する有機化合物のヒドロシアン化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン性二重結合を少なくとも1個含有する有機化合物を、遷移金属の少なくとも一種の化合物及び少なくとも一種の水溶性ホスフィンを含む触媒の水溶液の存在においてシアン化水素と反応させることによってヒドロシアン化する方法であって、該水溶性ホスフィンが、下記の一般式(I)又は(II)に一致する単座又は二座ホスフィンであることを特徴とする方法:

【化1】



式中:

—Ar1及びAr2は、同一であり又は異なり、アリール基又は下記からなる置換基を1個又は多数含有するアリール基を表わし:

—炭素原子1～4個を有するアルキル又はアルコキシラジカル、

—ハロゲン原子、

—下記からなる親水基:

—COOM、—SO₃M又は—PO₃M、Mは、下記から選ぶ無機又は有機カチオン性残基

を表わす：プロトン、アルカリ金属又はアルカリ土類金属から誘導されるカチオン、アンモニウムカチオン $-N(R)_4$ （式中、R記号は、同一であり又は異なり、水素原子又は炭素原子1～4個を有するアルキルラジカルを表わす）、及び金属（アルカリ金属及びアルカリ土類金属を除く）であって、それらのアリアルカルボン酸、アリアルスルホン酸又はアリアルホスホン酸塩が水に可溶性であるものから誘導されるその他のカチオン、 $-Ar_3$ は、下記からなる置換基を1個又は多数含有するアリアル基を表わし：

－炭素原子1～4個を有するアルキル又はアルコキシラジカル、

－ハロゲン原子、

－下記からなる親水基：

－ $COOM$ 又は $-PO_3M$ 、Mは、下記から選ぶ無機又は有機カチオン性残基を表わす：

プロトン、アルカリ金属又はアルカリ土類金属から誘導されるカチオン、アンモニウムカチオン $-N(R)_4$ （式中、R記号は、同一であり又は異なり、水素原子又は炭素原子1～4個を有するアルキルラジカルを表わす）、及び金属（アルカリ金属及びアルカリ土類金属を除く）であって、それらのアリアルカルボン酸又はアリアルホスホン酸塩が水に可溶性であるものから誘導されるその他のカチオン、

－ $N(R)_3$ （式中、R記号は、同一であり又は異なり、水素原子又は炭素原子1～4個を有するアルキルラジカルを表わす）、

－OH

Ar_3 の該置換基の内の少なくとも1個は、上に規定した通りの親水基であり、

－aは、0又は1を表わし、

－bは、0又は1を表わし、

－cは、0～3の整数を表わし、

－Dは、アルキル基、シクロアルキル基或は下記からなる置換基を1個又は多数含有するアルキル又はシクロアルキル基を表わし：

－炭素原子1～4個を有するアルコキシラジカル、

－ハロゲン原子、

－下記からなる親水基：

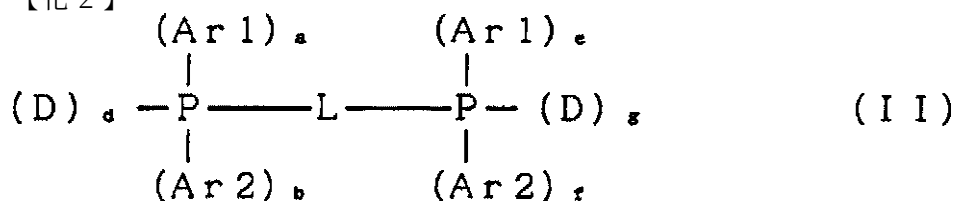
－ $COOM$ 、 $-SO_3M$ 又は $-PO_3M$ 、Mは、下記から選ぶ無機又は有機カチオン性残基を表わす：プロトン、アルカリ金属又はアルカリ土類金属から誘導されるカチオン、アンモニウムカチオン $-N(R)_4$ （式中、R記号は、同一であり又は異なり、水素原子又は炭素原子1～4個を有するアルキルラジカルを表わす）、及び金属（アルカリ金属及びアルカリ土類金属を除く）であって、それらのアリアルカルボン酸、アリアルスルホン酸又はアリアルホスホン酸塩が水に可溶性であるものから誘導されるその他のカチオン、

－ $N(R)_3$ （式中、R記号は、同一であり又は異なり、水素原子又は炭素原子1～4個を有するアルキルラジカルを表わす）、

－dは、0～3の整数を表わし、

－(a+b+c+d)の合計は3に等しい、

【化2】



式中：

－ Ar_1 、 Ar_2 及びDは、一般式（I）について上に示した意味を有しかつ Ar_1 、 Ar_2 又はDの該置換基の少なくとも1つは、式（I）において規定した通りの親水基であり、

－a、b、e及びfは、各々0又は1を表わし、

－d及びgは、各々0～2の整数を表わし、

－(a+b+d)の合計は2に等しく、

— (e + f + g) の合計は 2 に等しく、
 — L は、下記からなる二価炭化水素ラジカルを表わす：アルキレンラジカル、シクロアルキレンラジカル、フェニレンラジカル、ジフェニレンラジカル或は環中に酸素、窒素又は硫黄原子を 1 個又は 2 個含有する複素環から誘導されるラジカル、これらの種々の環状ラジカルは、直接リン原子の内の一つ又は両方のリン原子に結合され或は炭素原子 1 ～ 4 個を有する線状又は枝分れアルキレンラジカルを経てリン原子の内の一つ又は両方のリン原子に結合され、随意に二価ラジカル L の一部になる環が、置換基を 1 個又は多数含有することが可能である。

【請求項 2】

水溶性ホスフィンが、(I) 式又は (I I) 式において、式中、下記のホスフィンである 10
 : A r 1 及び A r 2 はフェニル基又は置換基を 1 個又は 2 個含有するフェニル基であり、
 A r 3 は置換基を 1 個又は 2 個含有するフェニル基であり、D は、炭素原子 1 ～ 6 個を有するアルキル基、炭素原子 5 ～ 8 個を有するシクロアルキル基、置換基を 1 個もしくは多数含有する炭素原子 1 ～ 6 個を有するアルキル基或は置換基を 1 個もしくは多数含有する炭素原子 5 ～ 8 個を有するシクロアルキル基であり、L は炭素原子 1 ～ 6 個を有するアルキレンラジカル、炭素原子 4 ～ 12 個を有する一環式又は二環式シクロアルキレンラジカル、フェニレンラジカル、ジフェニレンラジカル或は環中に酸素、窒素又は硫黄原子を 1 個又は 2 個含有する複素環から誘導されるラジカルであり、これらの種々の環状ラジカルは、直接リン原子の内の一つ又は両方のリン原子に結合され或は炭素原子 1 ～ 4 個を有する線状又は枝分れアルキレンラジカルを経てリン原子の内の一つ又は両方のリン原子に結合され、随意に二価ラジカル L の一部になる環が、置換基を 1 個又は多数含有することが可能である 20

請求項 1 の方法。

【請求項 3】

水溶性ホスフィンが、(I) 式又は (I I) 式において、式中、下記のホスフィンである :

— A r 1 及び A r 2 の置換基は、同一であり又は異なり、下記からなる基を表わし :

— 炭素原子 1 ～ 2 個を有するアルキル又はアルコキシラジカル、

— 塩素原子、

— 下記からなる親水基 :

— C O O M、— S O₃ M 又は — P O₃ M、M は、下記から選ぶ無機又は有機カチオン性残基を表わす：プロトン、ナトリウム、カリウム、カルシウム又はバリウムから誘導されるカチオン、アンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム又はテトラブチルアンモニウムカチオン及び亜鉛、鉛又はスズから誘導されるカチオン、 30

— A r 3 の置換基は、同一であり又は異なり、下記からなる基を表わし :

— 炭素原子 1 ～ 2 個を有するアルキル又はアルコキシラジカル、

— 塩素原子、

— 下記からなる親水基 :

— C O O M 又は — P O₃ M、M は、下記から選ぶ無機又は有機カチオン性残基を表わす： 40
 プロトン、ナトリウム、カリウム、カルシウム又はバリウムから誘導されるカチオン、アンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム又はテトラブチルアンモニウムカチオン及び亜鉛、鉛又はスズから誘導されるカチオン、

全体として、(I) 式のホスフィンについて、A r 1、A r 2、A r 3 及び D の該置換基、並びに (I I) 式のホスフィンについて、A r 1、A r 2 及び D の該置換基の内の少なくとも 2 個は、親水基を含む

請求項 1 の方法。

【請求項 4】

遷移金属化合物を、水に可溶性の又は反応条件下で溶解することができるニッケル、パラ 50

ジウム及び鉄からなる化合物から選ぶ請求項1の方法。

【請求項5】

遷移金属化合物を下記：

ーカリウムテトラシアノニッケレート $K_4 [Ni(CN)_4]$ 、ビス（アクリロニトリル）ニッケル（0）、ビス（1，5－シクロオクタジエン）ニッケル及びVa族からのリガンドを含有する誘導体を含む、ニッケルがゼロ酸化状態である化合物；並びに

ーカルボキシレート、カーボネート、バイカーボネート、ボレート、ブロミド、クロリド、シトレート、チオシアネート、シアニド、ホルメート、ヒドロキシド、ヒドロホスフィット、ホスフィット、ホスフェート及び誘導体、ヨージド、ニトレート、スルフェート、スルフィット、アリアルスルホネート並びにアルキルスルホネートを含むニッケル化合物からなる群より選ぶ請求項1の方法。

10

【請求項6】

エチレン性二重結合を少なくとも1個含有する有機化合物を、ブタジエン、イソプレン、1，5－ヘキサジエン又は1，5－シクロオクタジエンからのジオレフィン、エチレン性不飽和を含有する脂肪族ニトリルからなる群より選ぶ請求項1の方法。

【請求項7】

有機化合物が、モノオレフィンからなる線状ペンテンニトリルである請求項1の方法。

【請求項8】

遷移金属の化合物の使用量を、採用する遷移金属が、反応溶液1リットル当り、 10^{-4} ～1モル存在するように選び、かつ（I）式又は（II）式の水溶性ホスフィンの使用量を、水溶性ホスフィンのモル数が遷移金属1モルに対して0.5～2000になるように選ぶ請求項1の方法。

20

【請求項9】

ヒドロシアン化反応を、温度10～200℃で行う請求項1の方法。

【請求項10】

反応を、更に少なくとも一種のルイス酸を含む助触媒の存在において行う請求項1の方法。

【請求項11】

有機化合物が、エチレン性不飽和を含有する脂肪族ニトリル及びそれらの混合物を含む請求項10の方法。

30

【請求項12】

脂肪族ニトリルが、2－メチル－3－ブテンニトリル、2－メチル－2－ブテンニトリル、2－ペンテンニトリル、バレロニトリル、アジボニトリル、2－メチルグルタロニトリル、2－エチルスクシノニトリル又はブタジエンを含むその他の化合物を少ない量で含有する線状ペンテンニトリルである請求項11の方法。

【請求項13】

助触媒として採用するルイス酸を、元素の周期分類のIb、IIb、IIIIa、IIIIb、IVa、IVb、Va、Vb、Vb、VIb、VIIb及びVIIII族からの元素の化合物であって、水に少なくとも一部可溶性でありかつ水中で安定であるものから選ぶ請求項10の方法。

40

【請求項14】

ルイス酸を、ハロゲン化物、スルフェート、カルボキシレート及びホスフェートからの塩から選ぶ請求項13の方法。

【請求項15】

ルイス酸を、塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛、塩化マンガン、臭化マンガン、塩化カドミウム、臭化カドミウム、塩化第一スズ、臭化第一スズ、硫酸第一スズ、酒石酸第一スズ、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イットルビウム及びルテチウムから選ぶ希土類金属元素の塩化物又は臭化物、塩化コバルト、塩化第一鉄、塩化イットリウム並びにそれらの混合物からなる群より選ぶ請求項13の方法。

50

【請求項 16】

ルイス酸が、遷移金属化合物 1 モル当り 0.01～50 モルに相当する請求項 13 の方法。

【請求項 17】

有機化合物がブタジエンであり、ブタジエンがヒドロシアン化して 2-メチル-3-ブテンニトリルを形成し、これをシアン化水素の不存在において異性化してペンテンニトリルにし、異性化を少なくとも一種の (I) 式又は (II) 式の水溶性ホスフィン及び少なくとも一種の遷移金属化合物を含有する触媒の存在において実施する請求項 6 の方法。

【請求項 18】

異性化する 2-メチル-3-ブテンニトリルを、単独で又は 2-メチル-2-ブテンニトリル、4-ペンテンニトリル、3-ペンテンニトリル、2-ペンテンニトリル、ブタジエン、アジポニトリル、2-メチルグルタロニトリル、2-エチルスクシノニトリル若しくはパレロニトリルとの混合物として用いる請求項 17 の方法。

10

【請求項 19】

異性化を、温度 10～200℃で行う請求項 17 の方法。

【請求項 20】

2-メチル-3-ブテンニトリルを異性化してペンテンニトリルにするのを、更に少なくとも一種のルイス酸を含む助触媒の存在において実施する請求項 17 の方法。

【請求項 21】

前記水溶性ホスフィンが、一般式 (II) において、L が、アルキレンラジカル、シクロアルキレンラジカル、フェニレンラジカル、ジフェニレンラジカル及び環中に酸素、窒素又は硫黄原子を 1 個又は 2 個含有する複素環から誘導されるラジカルからなる群より選ぶ二価炭化水素ラジカルであり、これらの種々の環状ラジカルは、直接リン原子の内の一つ又は両方のリン原子に結合され或は炭素原子 1～4 個を有する線状又は枝分れアルキレンラジカルを経てリン原子の内の一つ又は両方のリン原子に結合され、随意に二価ラジカル L の一部になる環が、置換基を 1 個又は多数含有することが可能であるものに一致する二座ホスフィンである請求項 1 の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、エチレン性不飽和を含有する有機化合物をヒドロシアン化 (hydrocyanation) してニトリルにする、特にアルケンニトリルのようなジオレフィン又は置換されたオレフィンをヒドロシアン化する方法に関する。

30

フランス国特許第 1,599,761 号は、シアン化水素酸をニッケル触媒及びトリアリールホスフィットの存在においてエチレン性二重結合を少なくとも 1 個有する有機化合物に加えることによってニトリルを製造するプロセスについて記載している。この反応は、溶媒の存在において又は不存在において行われることができる。

【0002】

従来技術のこのプロセスにおいて溶媒が使用される場合、溶媒は、ベンゼン又はキシレン、又はアセトニトリルのようなニトリルのような炭化水素が好ましい。

使用される触媒は、ホスフィン、アルシン、スチベン、ホスフィット、アルセニット又はアンチモニットのようなリガンドを含有する有機ニッケル錯体である。

40

【0003】

硼素化合物又は金属塩、通常ルイス酸のような触媒を活性化するためにプロモーターを存在させることもまた該特許において推奨されている。

このプロセスでは、媒体は完全に有機性であり、その主要な不利の内の一つは、反応の終りに、多数の成分 (ニッケル錯体、トリアリールホスフィット、プロモーター) を含有する触媒溶液からヒドロシアン化生成物を、特に該溶液を新規なヒドロシアン化反応において循環させる目的で分離する際に困難であることである。そのような分離は、問題であり、非常に複雑でありかつ不完全であり、相当の触媒の損失並びに該触媒がヒドロシアン化生成物中に存在することが観測される。通常ニッケルをベースにしたこの金属触媒の損失

50

は、経済的な問題を持ち出すが、更に一層差し迫って、そのような金属の将来に係る問題を起こす、というのは流出物の排出或は廃棄物の貯蔵は、環境上ますます容認されなくなっているからである。

【0004】

エチレン性不飽和を少なくとも1個有する化合物のヒドロシアン化を、遷移金属、特にニッケル、パラジウム又は鉄の化合物、及びスルホン化ホスフィンの存在において実施する用意が、FR-A-2,338,253においてなされた。

この特許に記載されているスルホン化ホスフィン、スルホン化トリアリールホスフィン、一層特にはスルホン化トリフェニルホスフィンである。

【0005】

このプロセスは、特にブタジエン及びペンテンニトリルの良好なヒドロシアン化、及び沈降による簡単な分離による触媒溶液の容易な分離を可能にし、その結果、触媒として作用する金属を含有する流出物の放出或は廃棄物の排出をできるだけ回避する。

ヒドロシアン化反応の間に得られる結果は、種々の基剤、特にペンテンニトリルのような官能化されたオレフィンに関し、比較的的良好である。しかし、このタイプのプロセスを工業上作動させるためには、触媒の寿命を向上させたいことが分かる。

【0006】

特許EP-A-0 650 959は、前の特許と同じスルホン化ホスフィン及びルイス酸の存在において不飽和ニトリルをヒドロシアン化してジニトリルにするプロセスについて記載している。

特許EP-A-0 647 619は、FR-A-2 338 253に記載されている触媒系を用いて、2-メチル3-ブテンニトリルを異性化して線状ペンテンニトリルにすることについて記載している。

【0007】

特許EP-A-0 133 127は、新規なスルホン化キラルホスフィンについて記載している。これらのスルホン化キラルホスフィンは、不斉触媒作用用、主に置換されたアクリル酸の不斉水素化用のロジウムの錯体として使用される。不斉触媒作用、一層特には不斉水素化のこれらの可能性は、エチレン性化合物をヒドロシアン化するためには興味のないものである。

特許出願WO-A-95/22 405は、光学的に活性な化合物の不斉合成用に使用されることができる水溶性BINAP触媒（スルホン化2,2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1,1'-ビナフチル化合物）について記載している。

【0008】

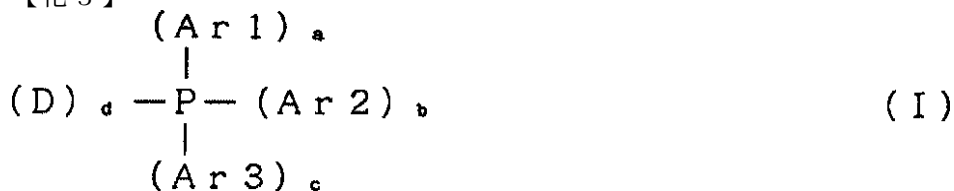
本発明は、優れた産業溶液を、例えばブタジエンに、次いでペンテンニトリルに適用する場合に、ポリアミド-6,6を製造するために必要なベース化合物の内の一種であるアジポニトリルを生じるこの非常に重要なヒドロシアン化反応に供することができる方法に関する。

【0009】

一層詳細には、本発明は、エチレン性二重結合を少なくとも1個含有する有機化合物を、遷移金属の少なくとも一種の化合物及び少なくとも一種の水溶性ホスフィンを含む触媒の水溶液の存在においてシアン化水素と反応させることによってヒドロシアン化する方法において、該水溶性ホスフィンが、下記の一般式に一致する単座又は二座ホスフィンであることを特徴とする方法を含む：

下記の一般式（I）：

【化3】



10

20

30

40

50

式中：

—Ar 1 及び Ar 2 は、同一であり又は異なり、アリール基又は下記のような置換基を 1 個又は多数含有するアリール基を表わし：

—炭素原子 1～4 個を有するアルキル又はアルコキシラジカル、

—ハロゲン原子、

—下記のような親水基：

—COOM、—SO₃M 又は —PO₃M、M は、下記から選ぶ無機又は有機カチオン性残基を表わす：プロトン、アルカリ金属又はアルカリ土類金属から誘導されるカチオン、アンモニウムカチオン—N(R)₄（式中、R 記号は、同一であり又は異なり、水素原子又は炭素原子 1～4 個を有するアルキルラジカルを表わす）、及び金属（アルカリ金属及びアルカリ土類金属を除く）であって、それらのアリールカルボン酸、アリールスルホン酸又はアリールホスホン酸塩は水に可溶性であるものから誘導されるその他のカチオン、

10

—N(R)₃（式中、R 記号は、同一であり又は異なり、水素原子又は炭素原子 1～4 個を有するアルキルラジカルを表わす）、

—OH

—Ar 3 は、下記のような置換基を 1 個又は多数含有するアリール基を表わし：

—炭素原子 1～4 個を有するアルキル又はアルコキシラジカル、

—ハロゲン原子、

—下記のような親水基：

—COOM 又は —PO₃M、M は、下記から選ぶ無機又は有機カチオン性残基を表わす：プロトン、アルカリ金属又はアルカリ土類金属から誘導されるカチオン、アンモニウムカチオン—N(R)₄（式中、R 記号は、同一であり又は異なり、水素原子又は炭素原子 1～4 個を有するアルキルラジカルを表わす）、及び金属（アルカリ金属及びアルカリ土類金属を除く）であって、それらのアリールカルボン酸又はアリールホスホン酸塩は水に可溶性であるものから誘導されるその他のカチオン、

20

—N(R)₃（式中、R 記号は、同一であり又は異なり、水素原子又は炭素原子 1～4 個を有するアルキルラジカルを表わす）、

—OH、

Ar 3 の該置換基の内の少なくとも 1 個は、上に規定した通りの親水基であり、

—a は、0 又は 1 を表わし、

30

—b は、0 又は 1 を表わし、

—c は、0～3 の整数を表わし、

—D は、アルキル基、シクロアルキル基もしくは下記のような置換基を 1 個又は多数含有するアルキル又はシクロアルキル基を表わし：

—炭素原子 1～4 個を有するアルコキシラジカル、

—ハロゲン原子、

—下記のような親水基：

—COOM、—SO₃M 又は —PO₃M、M は、下記から選ぶ無機又は有機カチオン性残基を表わす：プロトン、アルカリ金属又はアルカリ土類金属から誘導されるカチオン、アンモニウムカチオン—N(R)₄（式中、R 記号は、同一であり又は異なり、水素原子又は炭素原子 1～4 個を有するアルキルラジカルを表わす）、及び金属（アルカリ金属及びアルカリ土類金属を除く）であって、それらのアリールカルボン酸、アリールスルホン酸又はアリールホスホン酸塩は水に可溶性であるものから誘導されるその他のカチオン、

40

—N(R)₃（式中、R 記号は、同一であり又は異なり、水素原子又は炭素原子 1～4 個を有するアルキルラジカルを表わす）、

—OH

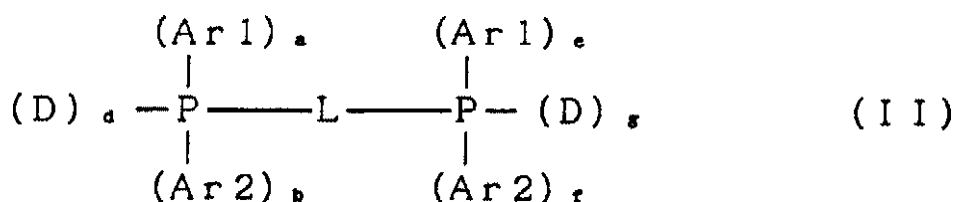
—d は、0～3 の整数を表わし、

—(a + b + c + d) の合計は 3 に等しい

又は下記の一般式 (I I)：

【化 4】

50



式中：

- Ar 1、Ar 2 及び D は、一般式 (I) について上に示した意味を有し、
- a、b、e 及び f は、各々 0 又は 1 を表わし、
- d 及び g は、各々 0～2 の整数を表わし、
- (a + b + d) の合計は 2 に等しく、
- (e + f + g) の合計は 2 に等しく、
- L は、一価結合もしくはアルキレンラジカル、シクロアルキレンラジカル、アリーレンラジカル或は環中に酸素、窒素又は硫黄原子を 1 個又は 2 個含有する複素環から誘導されるラジカルのような二価炭化水素ラジカルを表わし、これらの種々の環状ラジカルは、直接リン原子の内の一つ又は両方のリン原子に結合されもしくは炭素原子 1～4 個を有する線状又は枝分れアルキレンラジカルを経てリン原子の内の一つ又は両方のリン原子に結合され、随意に二価ラジカル L の一部になる環が、炭素原子 1～4 個を有するアルキル基のような置換基を 1 個又は多数含有することが可能である。

【0010】

金属の例として、アリールカルボン酸、アリールスルホン酸又はアリールホスホン酸の塩が水に可溶性である、鉛、亜鉛及びスズを挙げることができる。

水に可溶性なる表現は、本明細書中、少なくとも 0.01 g / 水 1 リットルに可溶性の化合物を意味するものと理解される。

【0011】

好適な水溶性ホスフィン、(I) 式又は (II) 式において、式中、下記のホスフィンである：Ar 1 及び Ar 2 はフェニル基又は上に規定した通りの置換基を 1 個又は 2 個含有するフェニル基であり、Ar 3 は上に規定した通りの置換基を 1 個又は 2 個含有するフェニル基であり、D は、炭素原子 1～6 個を有するアルキル基、炭素原子 5～8 個を有するシクロアルキル基、上に規定した通りの置換基を 1 個又は多数含有する炭素原子 1～6 個を有するアルキル基もしくは上に規定した通りの置換基を 1 個又は多数含有する炭素原子 5～8 個を有するシクロアルキル基であり、L は一価結合、炭素原子 1～6 個を有するアルキレンラジカル、炭素原子 4～12 個を有する一環式又は二環式シクロアルキレンラジカル、フェニレンラジカル、ジフェニレンラジカル、ナフチレンラジカル、ジナフチレンラジカルもしくは環中に酸素、窒素又は硫黄原子を 1 個又は 2 個含有する複素環から誘導されるラジカルであり、これらの種々の環状ラジカルは、直接リン原子の内の一つ又は両方のリン原子に結合されもしくは炭素原子 1～4 個を有する線状又は枝分れアルキレンラジカルを経てリン原子の内の一つ又は両方のリン原子に結合され、随意に二価ラジカル L の一部になる環が、炭素原子 1～4 個を有するアルキル基のような置換基を 1 個又は多数含有することが可能である。

【0012】

好適な水溶性ホスフィン、(I) 式又は (II) 式において、式中、下記のホスフィンである：

- Ar 1 及び Ar 2 の置換基は、同一であり又は異なり、下記のような基を表わし：
- 炭素原子 1～2 個を有するアルキル又はアルコキシラジカル、
- 塩素原子、
- 下記のような親水基：
- COOM、— SO₃M 又は — PO₃M、M は、下記から選ぶ無機又は有機カチオン性残基を表わす：プロトン、ナトリウム、カリウム、カルシウム又はバリウムから誘導されるカチオン、アンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム又はテトラブチルアンモニウムカチオン及び亜鉛、鉛又はスズから

10

20

30

40

50

誘導されるカチオン、

—N(R)₃ (式中、R記号は、同一であり又は異なり、水素原子又は炭素原子1～4個を有するアルキルラジカルを表わす)、

—OH

—Ar 3の置換基は、同一であり又は異なり、下記のような基を表わし：

—炭素原子1～2個を有するアルキル又はアルコキシラジカル、

—塩素原子、

—下記のような親水基：

—COOM又は—PO₃M、Mは、下記から選ぶ無機又は有機カチオン性残基を表わす：

プロトン、ナトリウム、カリウム、カルシウム又はバリウムから誘導されるカチオン、アンモニウム、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム又はテトラブチルアンモニウムカチオン及び亜鉛、鉛又はスズから誘導されるカチオンを表わし、

—N(R)₃ (式中、R記号は、同一であり又は異なり、水素原子又は炭素原子1～4個を有するアルキルラジカルを表わす)、

—OH

全体として、(I)式のスホフィンについて、Ar 1、Ar 2、Ar 3及びDの該置換基、及び(II)式のスホフィンについて、Ar 1、Ar 2及びDの該置換基の内の少なくとも2個は、上に規定した通りの親水基である。

【0013】

一般式(I)のスホフィンの例として、特に下記を挙げることができ、下記の例は制限するものではない：トリス(ヒドロキシメチル)スホフィン、トリス(2-ヒドロキシエチル)スホフィン、トリス(3-ヒドロキシプロピル)スホフィン、トリス(2-カルボキシメチル)スホフィン、トリス(3-カルボキシフェニル)スホフィンのナトリウム塩、トリス(3-カルボキシエチル)スホフィン、トリス(4-トリメチルアンモニオフェニル)スホフィンのヨージド、トリス(2-スホホナトエチル)スホフィンのナトリウム塩、ビス(2-カルボキシエチル)フェニルスホフィン、トリス(パラ-スホホフェニル)スホフィンのナトリウム塩、ビス(メタ-スホホフェニル)(パラ-カルボキシフェニル)スホフィンのナトリウム塩又はビス(メタ-スホホフェニル)(2-スホホエチル)スホフィンのナトリウム塩。

【0014】

一般式(II)のスホフィンの例として、特に下記を挙げることができ、下記の例は制限するものではない：2, 2'-ビス[ジ(スホホナトフェニル)スホフィノ]—1, 1'-ビナフチルのナトリウム塩、1, 2-ビス[ジ(スホホナトフェニル)スホフィノメチル]シクロブタン(CBDTS)のナトリウム塩、1, 2-ビス(ジヒドロキシメチルスホフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジヒドロキシメチルスホフィノ)プロパン又は2, 2'-ビス[ジ(スホホナトフェニル)スホフィノメチル]—1, 1'-ビナフチルのナトリウム塩。

【0015】

(I)式又は(II)式の水溶性スホフィンの内のいくつかは、市販されている。

その他の製法については、Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], organische Phosphor Verbindungen [Organic Phosphorus Compounds], Part 1 (1963)のような一般文献に記載されているスホフィンの一般的な又は特定の合成プロセスを参照するのがよい。

【0016】

最後に、記していない水溶性誘導体の製法については、上に規定した水溶性置換基を含有しないスホフィンで出発して、これらの親水性置換基の内の1個又は多数を導入することが可能である。これより、例えばスホネート基は、硫酸中でSO₃を反応させることに

10

20

30

40

50

より導入することができる。カルボキシレート、ホスホネート及び第四級アンモニウム基も、同様にこのタイプの合成について知られている化学的方法を応用することにより導入することができる。

【0017】

ニッケル、パラジウム及び鉄の化合物を遷移金属化合物として用いるのが好ましい。水に可溶性の又は反応条件下で溶解することができる化合物を用いる。金属に結合される残基は、これらの条件を満足する限り、臨界的なものではない。

上述した化合物の中で、最も好適な化合物は、ニッケルの化合物であり、例として、下記を挙げることができ、下記の例は制限するものではない：

【0018】

ーニッケルがゼロ酸化状態の化合物、例えばカリウムテトラシアノニッケレート $K_4 [Ni(CN)_4]$ 、ビス(アクリロニトリル)ニッケル(0)、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル及びV a族からのリガンドを含有する誘導体、例えばテトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0) (後者の場合、化合物は、トルエンのような水不混和性溶媒に溶解させることができ、次いでスルホン化ホスフィンの水溶液は、ニッケルの一部を抽出し、沈降によって分離する水溶液において赤色が発現する)；

ーカルボキシレート(特にアセテート)、カーボネート、バイカーボネート、ボレート、ブロミド、クロリド、シトレート、チオシアネート、シアニド、ホルメート、ヒドロキシド、ヒドロホスフィット、ホスフィット、ホスフェート及び誘導体、ヨージド、ニトレート、スルフェート、スルフィット、アリールスルホネート並びにアルキルスルホネートの

【0019】

ニッケル化合物それ自体が水に可溶性であることは必要でない。例えば、水への溶解性に乏しいシアン化ニッケルは、ホスフィンの水溶液に極めて可溶性である。

使用するニッケル化合物が、ゼロよりも大きなニッケル酸化状態に一致する場合、反応条件下でニッケルと優先的に反応するニッケル還元剤を反応混合物に加える。この還元剤は、有機又は無機にすることができる。例として、下記を挙げることができ、下記の例は制限するものではない： $NaBH_4$ 、亜鉛粉末、マグネシウム、 KBH_4 及び好ましくは水に可溶性の硼水素化物。

【0020】

この還元剤は、レドックス当量数が1～10になるような量で加える。しかし、1よりも小さい及び10よりも大きい値を排除しない。

使用するニッケル化合物が、0ニッケル酸化状態に一致する場合、また、上述したもののタイプの還元剤を加えることも可能であるが、この添加は必須ではない。

鉄化合物を使用する場合、同じ還元剤が適している。

パラジウムの場合、還元剤は、更に、反応混合物の成分(ホスフィン、溶媒、オレフィン)にすることができる。

【0021】

一層特に本プロセスにおいて用いるエチレン性二重結合を少なくとも1個含有する有機化合物は、下記である：ジオレフィン、例えばブタジエン、イソプレン、1, 5-ヘキサジエン又は1, 5-シクロオクタジエン、エチレン性不飽和を含有する脂肪族ニトリル、特に線状ペンテンニトリル、例えば3-ペンテンニトリル又は4-ペンテンニトリル、モノオレフィン、例えばスチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、シクロヘキセン又はメチルシクロヘキセン、及び多数のこれらの化合物の混合物。

ペンテンニトリルは、特に、例えば前のブタジエンのヒドロシアン化反応から生じる2-メチル-3-ブテンニトリル、2-メチル-2-ブテンニトリル、2-ペンテンニトリル、バレロニトリル、アジポニトリル、2-メチルグルタロニトリル、2-エチルスクシノニトリル又はブタジエンのようなその他の化合物を、通常少ない量で含有することができる。

【0022】

10

20

30

40

50

ブタジエンをヒドロシアン化する間に、2-メチル-3-ブテンニトリル及び2-メチル-2-ブテンニトリルが微々たる量と言えない量で、線状ペンテンニトリルと共に形成される。

発明のプロセスに従ってヒドロシアン化するために用いる触媒溶液を調製した後に、それを反応領域に、例えば適した量の選定した遷移金属化合物及び随意に還元剤を(I)式又は(II)式の水溶性ホスフィンの水溶液に加えることによって、導入することができる。触媒溶液を「現場で」、これらの種々の構成成分を単に混合することによって調製することも可能である。

【0023】

ニッケル化合物又は別の遷移金属の化合物の使用量は、採用するニッケル又は他の遷移金属が、反応溶液1リットル当たり、 10^{-4} ~1モル、好ましくは0.005~0.5モル存在するように選ぶ。

10

反応溶液を調製するのに使用する(I)式又は(II)式の水溶性ホスフィンの量は、この化合物のモル数が遷移金属1モルに対して0.5~2000、好ましくは2~300になるように選ぶ。

【0024】

反応は、第三溶媒なしで行うので普通であるが、次の抽出の溶媒になることができる不活性な水不混和性有機溶媒を加えることが有利になり得る。

そのような溶媒の例として、反応混合物を2相状態に保つ芳香族、脂肪族又は脂環式炭化水素を挙げることができる。

20

これより、一旦反応が終了したら、一方で(I)式又は(II)式の水溶性ホスフィン及び遷移金属化合物を含有する水性相並びに他方で反応に関与する反応体、反応生成物及び適するならば水不混和性有機溶媒で構成される有機相を分離するのが極めて容易である。

【0025】

ヒドロシアン化反応は、温度10~200℃で行うのが普通であり、温度30~120℃で行うのが好ましい。

発明のプロセスは、連続に又はバッチ様式で行うことができる。

用いるシアン化水素は、シアン化金属、特にシアン化ナトリウム又はシアノヒドリンから調製することができる。

【0026】

30

シアン化水素は、ガス状形態で又は液状形態で反応装置に導入する。シアン化水素は、また、あらかじめ有機溶媒に溶解させることもできる。

バッチ様式の実施の関係では、実施において、水溶性ホスフィン、遷移金属化合物、可能な還元剤及び可能な溶媒のような種々の構成成分のすべて若しくは一部を含有する水溶液、又は別々の該構成成分を、あらかじめ不活性ガス(窒素又はアルゴンのような)を使用してパージしておいた反応装置に装入することが可能である。通常、次いで反応装置を選定した温度にもたらし、次いでペンテンニトリルを導入する。次いで、シアン化水素をそのものを、好ましくは連続にかつ均一に導入する。

【0027】

反応(その進行は、抜き出したサンプルを定量することによってモニターすることができる)が終了した時に、反応混合物を、冷却した後に抜き出し、反応生成物を、沈降によって分離した後に、随意に、例えば上述した水不混和性溶媒のような適した溶媒を使用して水性層を抽出することによって分離する。

40

触媒水溶液を、次いでエチレン性二重結合を少なくとも1個含有する有機化合物をヒドロシアン化するためのフレッシュ反応において循環させることができる。

プロセスの連続実施の関係では、有機相だけを抜き出すことができるのに対し、水性触媒相は、反応装置に残留する。

【0028】

2相媒体におけるこの反応は、工業プロセスの実施を極めて簡単にさせる。一方で、すべての触媒を、かつ他方で反応生成物を迅速に分離することは、反応体や反応生成物の蒸留

50

又は適した溶媒を使用した液／液抽出のような多数の作業を不必要にさせる。

本発明に従うエチレン性不飽和を含有する化合物をヒドロシアン化するプロセスの改良は、該エチレン性不飽和を含有する化合物をシアン化水素と反応させることによってヒドロシアン化するに際し、反応を、少なくとも一種の遷移金属化合物を含む触媒、少なくとも一種の（I）式又は（II）式の水溶性ホスフィン及び少なくとも一種のルイス酸を含む助触媒の水溶液の存在において行うことを特徴とすることに関する。

【0029】

この改良において採用することができるエチレン性不飽和を含有する化合物は、大概ベースプロセスに関連して述べたものである。しかし、それを、エチレン性不飽和を含有する脂肪族ニトリル、特に線状ペンテンニトリル、例えば3-ペンテンニトリル、4-ペンテンニトリル及びそれらの混合物に応用することが一層特に有利である。

10

これらのペンテンニトリルは、前のブタジエンのヒドロシアン化反応から及び／又は2-メチル-3-ブテンニトリルを異性化してペンテンニトリルにすることから生じる2-メチル-3-ブテンニトリル、2-メチル-2-ブテンニトリル、2-ペンテンニトリル、バレロニトリル、アジポニトリル、2-メチルグルタロニトリル、2-エチルスクシノニトリル又はブタジエンのようなその他の化合物を、通常少ない量で含有することができる。

【0030】

水溶性ホスフィン、遷移金属化合物、作業条件及び反応混合物の組成は、上記した発明に従う全般的なヒドロシアン化プロセスの場合と同じであるが、反応は、更にルイス酸の存在において行う。

20

助触媒として用いるルイス酸は、特に、エチレン性不飽和を含有する脂肪族ニトリルをヒドロシアン化する場合に、得られるジニトリルの直線性、すなわち形成されるすべてのジニトリルに対する線状ジニトリルのパーセンテージを向上させ、及び／又は触媒の寿命をのばすのを可能にする。

ルイス酸は、本明細書中通常の定義に従い、電子対受容体である化合物を意味すると理解される。

【0031】

G. A. Olah編の「Friedel-Crafts and Related Reactions」、I巻、191～197頁（1963）なる研究において引用されるルイス酸を特に採用することができる。

30

本プロセスにおいて助触媒として採用することができるルイス酸は、元素の周期分類のIb、IIb、IIIIa、IIIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIb、VIIb及びVIIII族からの元素の化合物から、該化合物が水に少なくとも一部可溶性でありかつ安定である限り、選ぶ。これらの化合物は、塩、特にハロゲン化物、好ましくは塩化物及び臭化物、スルフェート、カルボキシレート及びホスフェートであるのが最もしばしばである。

【0032】

そのようなルイス酸の例として、下記を挙げることができ、下記の例は制限するものではない：塩化亜鉛、臭化亜鉛、沃化亜鉛、塩化マンガン、臭化マンガン、塩化カドミウム、臭化カドミウム、塩化第一スズ、臭化第一スズ、硫酸第一スズ、酒石酸第一スズ、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムのような希土類金属元素の塩化物又は臭化物、塩化コバルト、塩化第一鉄もしくは塩化イットリウム。

40

多数のルイス酸の混合物を用いることが可能であるのはもちろんである。

【0033】

また、適するならば、特に塩化リチウム又は塩化ナトリウムのようなアルカリ金属塩化物を加えることによってルイス酸を水溶液中に安定化させることも有利である。塩化リチウム又は塩化ナトリウム／ルイス酸のモル比は、極めて広い、例えば0～100の範囲であ

50

り、特定の比は、水中のルイス酸の安定性に応じて調節することが可能である。

ルイス酸の中で、塩化亜鉛、臭化亜鉛、臭化第一スズ、塩化リチウムで安定化させた塩化第一スズ、塩化ナトリウムで安定化させた塩化第一スズ及び塩化亜鉛／塩化第一スズ混合物が極めて特に好適である。

【0034】

使用するルイス酸助触媒は、遷移金属化合物、好ましくはニッケル化合物 1 モル当り 0.01～50 モルに相当するのが普通であり、1 モル当り 1～10 モルに相当するのが好ましい。

発明のベースプロセスの実施について、ルイス酸の存在においてヒドロシアン化するために用いる触媒溶液を調製した後に、それを反応領域に、例えば適した量の選定した遷移金属化合物、ルイス酸及び随意に還元剤を（I）式又は（II）式の水溶性ホスフィンの水溶液に加えることによって、導入することができる。触媒溶液を「現場で」、これらの種々の構成成分を単に混合することによって調製することも可能である。

10

【0035】

水性相中の触媒の分離は、ベースプロセスについて上に示した通りに、沈降により簡単に分離することにより容易である。この触媒の水溶液を、こうしてフレッシュヒドロシアン化反応において循環させることができる。経済的に極めて重要なペンテンニトリルをヒドロシアン化する場合では、この触媒溶液をペンテンニトリルのフレッシュヒドロシアン化においてか又は一層普通にはブタジエンのヒドロシアン化においてのいずれかで循環させて、ペンテンニトリルを生じ、次いでこれらを同じ触媒でヒドロシアン化することが可能である。

20

【0036】

また、2-メチル-3-ブテンニトリルをシアン化水素の不存在において異性化してペンテンニトリルにすることが、本発明のヒドロシアン化プロセスの条件下でかつ特に反応を、少なくとも一種の（I）式又は（II）式の水溶性ホスフィン及び少なくとも一種の遷移金属化合物を含有する上記の触媒の存在において実施することも可能である。

発明に従って異性化を施す2-メチル-3-ブテンニトリルは、単独で又はその他の化合物との混合物として用いることができる。

これより、2-メチル-3-ブテンニトリルを、2-メチル-2-ブテンニトリル、4-ペンテンニトリル、3-ペンテンニトリル、2-ペンテンニトリル、ブタジエン、アジポニトリル、2-メチルグルタロニトリル、2-エチルスクシノニトリル又はバレロニトリルとの混合物として用いることが可能である。

30

【0037】

これより、ブタジエンのヒドロシアン化反応から生じる反応混合物を、HCNで少なくとも一種の（I）式又は（II）式の水溶性ホスフィン及び少なくとも一種の遷移金属化合物、一層優先的には上に規定した通りの0酸化状態のニッケル化合物の水溶液の存在において処理するのが特に有利である。

この好適な別の態様の関係では、触媒系がすでにブタジエンのヒドロシアン化反応のために存在するので、異性化反応を起こすためには、シアン化水素を導入するのを停止することで十分である。

40

適するならば、この別の態様において、依然存在し得るシアン化水素酸を駆逐するために、例えば窒素又はアルゴンのような不活性ガスを用いて反応装置を穏やかにスweepすることが可能である。

【0038】

異性化反応は、温度 10～200 °Cで行うのが普通であり、温度 60～120 °Cで行うのが好ましい。

ブタジエンのヒドロシアン化反応の直ぐ後に異性化する好適な場合では、異性化を、ヒドロシアン化を実施した温度で実施するのが有利になる。

エチレン性不飽和を含有する化合物をヒドロシアン化するプロセスについて、異性化するために用いる触媒溶液を調製した後に、それを反応領域に、例えば適した量の選定した遷

50

移金属化合物及び随意に還元剤を（I）式又は（I I）式の水溶性ホスフィンの水溶液に加えることによって、導入することができる。触媒溶液を「現場で」、これらの種々の構成成分を単に混合することによって調製することも可能である。遷移金属化合物、一層特にはニッケルの使用量及び（I）式又は（I I）式の水溶性ホスフィンの量は、ヒドロシアン化反応の場合と同じである。

【0039】

異性化反応は、第三溶媒なしで行うのが普通であるが、次の抽出の溶媒になることができる不活性な水不混和性有機溶媒を加えることが有利になり得る。これは、特に、そのような溶媒を、異性化反応を施す混合物を調製するのに用いたブタジエンのヒドロシアン化反応において用いた場合である。そのような溶媒は、ヒドロシアン化について上述したものから選ぶ。

反応の終りに、ヒドロシアン化について示した通りに異性化反応生成物から触媒を分離し、かつそれを、適するならば、上記したヒドロシアン化反応の内の一つにおいて又はフレッシュ異性化反応において循環させるのが極めて容易である。

【0040】

下記の例は、本発明を例示する。

例 1

1) Ni / C B D T S N a₄ 触媒溶液の調製

1, 2-ビス [ジ (スルホナトフェニル) ホスフィノメチル] シクロブタンのナトリウム塩 (C B D T S N a₄) 11. 3 mモルを水に溶解した溶液 50 m l を、磁気バー及び上昇還流コンデンサーを装着した 100 m l 丸底ガラスフラスコに装入し、この溶液を脱気する。次いで、Ni (シクロオクタジエン)₂ を 2 g (7. 3 mモル)、次いで前に脱気したオルト-キシレン 35 m l を、攪拌しながらかつアルゴンを流しながら導入する。混合物を 45 °C で 15 時間加熱する。冷却した後に、沈降により 2 相系が分離され、ひどく赤色に着色された水性相を抜き出す。

水性相の元素分析は、Ni 濃度 8 mモル / 100 g 及び P 濃度 35. 5 mモル / 100 g を示す。

【0041】

2) 3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化

1) で調製した水溶液 37. 4 g を、プロペラを使用して攪拌する 150 m l ガラス反応装置に装入する。混合物を攪拌しながら加熱して 60 °C にし、次いで下記を、この温度を保ちながら、逐次に注入する：

— 塩化 Zn 20 mモルを含有する水溶液 3. 2 m l

— 3-ペンテンニトリル (3 P N) 16. 5 g (204 mモル)。

次いで、シアン化水素を速度 1. 2 g / 時 (44 mモル / 時) で 0. 5 時間注入する。

テストの終りに、得られた反応混合物を冷却し、注入した可能な過剰のシアン化水素を、濃水酸化ナトリウム溶液を用いて中和し、種々の構成成分をガスクロマトグラフィー (G C) によって定量する。

【0042】

下記の結果が得られる：

— 3 P N の転化度 (D C) 7 %

— 転化された 3 P N に対する アジポニトリル (A D N) の収率 (Y d) 81 %

— 転化された 3 P N に対する 2-メチルグルタロニトリル (M G N) の Y d 10 %

— 転化された 3 P N に対する 2-エチルスクシノニトリル (E S N) の Y d 1 %

— 転化された 3 P N に対する バレロニトリル (V N) の Y d 8 %

— 直線性 (*) 89 %

— 触媒の活性 (**) 4

— A D N についての生産効率 (水性相の容積に対し) 65 g / h. l

(*) 形成される A D N / 形成される A D N + M G N + E S N

(**) 用いる Ni 1 モル当りの転化された 3 P N のモル数

10

20

30

40

50

【0043】

例2

1) Ni/TPPPNa₆触媒溶液の調製

トリス（パラホスホフェニル）ホスフィンのナトリウム塩（TPPPNa₆）32.8 mモルを水に溶解した溶液50 mlを、磁気バー及び上昇還流コンデンサーを装着した100 ml丸底ガラスフラスコに装入し、この溶液を脱気する。次いで、Ni（シクロオクタジエン）₂を2 g（7.3 mモル）、次いで前に脱気したオルトキシレン35 mlを、攪拌しながらかつアルゴンを流しながら導入する。

混合物を45℃で15時間加熱する。冷却した後に、沈降により2相系が分離され、ひどく赤色に着色された水性相を抜き出す。

水性相の元素分析は、Ni濃度11.9 mモル/100 g及びP濃度216.2 mモル/100 gを示す。

【0044】

2) 3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化

1)で調製した水溶液42.0 gを、プロペラを使用して攪拌する150 mlガラス反応装置に装入する。混合物を攪拌しながら加熱して60℃にし、次いで下記を、この温度を保ちながら、逐次に注入する：

－塩化Zn20 mモルを含有する水溶液3.2 ml

－3-ペンテンニトリル（3PN）23.5 g（290 mモル）。

次いで、シアン化水素を速度1.8 g/時（67 mモル/時）で0.6時間注入する。

テストの終わりに、得られた反応混合物を冷却し、注入した可能な過剰のシアン化水素を、濃水酸化ナトリウム溶液を用いて中和し、種々の構成成分をガスクロマトグラフィー（GC）によって定量する。

【0045】

下記の結果が得られる：

－3PNの転化度（DC） 13%

－転化された3PNに対するアジポニトリル（ADN）の収率（Yd） 70%

－転化された3PNに対する2-メチルグルタロニトリル（MGN）のYd 23%

－転化された3PNに対する2-エチルスクシノニトリル（ESN）のYd 2%

－転化された3PNに対するバレロニトリル（VN）のYd 4%

－直線性（*） 73%

－触媒の活性（**） 7

－ADNについての生産効率（水性相の容積に対し） 125 g/h. l

【0046】

例3

1) Ni/DSPCPPNa₃触媒溶液の調製

ビス（メタースルホフェニル）（パラカルボキシフェニル）ホスフィンのナトリウム塩（DSPCPPNa₃）32.8 mモルを水に溶解した溶液50 mlを、磁気バー及び上昇還流コンデンサーを装着した100 ml丸底ガラスフラスコに装入し、この溶液を脱気する。次いで、Ni（シクロオクタジエン）₂を2 g（7.3 mモル）、次いで前に脱気したオルトキシレン35 mlを、攪拌しながらかつアルゴンを流しながら導入する。混合物を45℃で15時間加熱する。冷却した後に、沈降により2相系が分離され、ひどく赤色に着色された水性相を抜き出す。

水性相の元素分析は、Ni濃度12 mモル/100 g及びP濃度53.9 mモル/100 gを示す。

【0047】

2) 3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化

1)で調製した水溶液41.7 gを、プロペラを使用して攪拌する150 mlガラス反応装置に装入する。混合物を攪拌しながら加熱して60℃にし、次いで下記を、この温度を保ちながら、逐次に注入する：

—塩化Zn 20 mモルを含有する水溶液 3. 2 ml

—3-ペンテンニトリル (3PN) 23. 5 g (290 mモル)。

次いで、シアン化水素を速度 1. 8 g/時 (67 mモル/時) で 0. 75 時間注入する。テストの終りに、得られた反応混合物を冷却し、注入した可能な過剰のシアン化水素を、濃水酸化ナトリウム溶液を用いて中和し、種々の構成成分をガスクロマトグラフィー (GC) によって定量する。

【0048】

下記の結果が得られる：

—3PNの転化度 (DC) 19 %

—転化された3PNに対するアジポニトリル (ADN) の収率 (Yd) 71 % 10

—転化された3PNに対する2-メチルグルタロニトリル (MGN) のYd 20 %

—転化された3PNに対する2-エチルスクシノニトリル (ESN) のYd 3 %

—転化された3PNに対するバレロニトリル (VN) のYd 6 %

—直線性 (*) 76 %

—触媒の活性 (**) 10

—ADNについての生産効率 (水性相の容積に対し) 150 g/h. l

【0049】

例 4

1) Ni/DSPSEPN_{a3}触媒溶液の調製

ビス (メタースルホフェニル) (2-スルホエチル) ホスフィンのナトリウム塩 (DSPSEPN_{a3}) 32. 8 mモルを水に溶解した溶液 50 ml を、磁気バー及び上昇還流コンデンサーを装着した 100 ml 丸底ガラスフラスコに装入し、この溶液を脱気する。次いで、Ni (シクロオクタジエン)₂ を 2 g (7. 3 mモル)、次いで前に脱気したオルト-キシレン 35 ml を、攪拌しながらかつアルゴンを流しながら導入する。

混合物を 45 °C で 15 時間加熱する。冷却した後に、沈降により 2 相系が分離され、ひどく赤色に着色された水性相を抜き出す。

水性相の元素分析は、Ni 濃度 11. 8 mモル/100 g 及び P 濃度 54. 5 mモル/100 g を示す。

【0050】

2) 3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化

1) で調製した水溶液 42. 4 g を、プロペラを使用して攪拌する 150 ml ガラス反応装置に装入する。混合物を攪拌しながら加熱して 60 °C にし、次いで下記を、この温度を保ちながら、逐次に注入する：

—塩化Zn 20 mモルを含有する水溶液 3. 2 ml

—3-ペンテンニトリル (3PN) 23. 5 g (290 mモル)。

次いで、シアン化水素を速度 1. 8 g/時 (67 mモル/時) で 0. 5 時間注入する。

テストの終りに、得られた反応混合物を冷却し、注入した可能な過剰のシアン化水素を、濃水酸化ナトリウム溶液を用いて中和し、種々の構成成分をガスクロマトグラフィー (GC) によって定量する。

【0051】

下記の結果が得られる：

—3PNの転化度 (DC) 8 %

—転化された3PNに対するアジポニトリル (ADN) の収率 (Yd) 69 %

—転化された3PNに対する2-メチルグルタロニトリル (MGN) のYd 24 %

—転化された3PNに対する2-エチルスクシノニトリル (ESN) のYd 3 %

—転化された3PNに対するバレロニトリル (VN) のYd 4 %

—直線性 (*) 72 %

—触媒の活性 (**) 4

—ADNについての生産効率 (水性相の容積に対し) 90 g/h. l

【0052】

10

20

30

40

50

比較テスト1) Ni / TPPTSNa₃触媒溶液の調製

トリス（メタースルホフェニル）ホスフィンのナトリウム塩（TPPTSNa₃）300 mモルを水に溶解した溶液500 mlを、磁気バー及び上昇還流コンデンサーを装着した1000 ml丸底ガラスフラスコに装入し、この溶液を脱気する。次いで、Ni（シクロオクタジエン）₂を20 g（73 mモル）、次いで前に脱気したオルトキシレン350 mlを、攪拌しながらかつアルゴンを流しながら導入する。

混合物を45℃で15時間加熱する。冷却した後に、沈降により2相系が分離され、ひどく赤色に着色された水性相を抜き出す。

水性相の元素分析は、Ni濃度12.0 mモル／100 g及びP濃度49.7 mモル／100 gを示す。

【0053】

2) 3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化

1) で調製した水溶液41.7 gを、プロペラを使用して攪拌する150 mlガラス反応装置に装入する。混合物を攪拌しながら加熱して60℃にし、次いで下記を、この温度を保ちながら、逐次に注入する：

－塩化Zn 20 mモルを含有する水溶液3.2 ml

－3-ペンテンニトリル（3PN）8 g（105 mモル）。

次いで、シアン化水素を速度1.8 g／時（67 mモル／時）で2時間注入する。

テストの終りに、得られた反応混合物を冷却し、注入した可能な過剰のシアン化水素を、濃水酸化ナトリウム溶液を用いて中和し、種々の構成成分をガスクロマトグラフィー（GC）によって定量する。

【0054】

下記の結果が得られる：

－3PNの転化度（DC） 89%

－転化された3PNに対するアジポニトリル（ADN）の収率（Yd） 66%

－転化された3PNに対する2-メチルグルタロニトリル（MGN）のYd 26%

－転化された3PNに対する2-エチルスクシノニトリル（ESN）のYd 5%

－転化された3PNに対するバレロニトリル（VN）のYd 3%

－直線性（*） 68%

－触媒の活性（**） 20

－ADNについての生産効率（水性相の容積に対し） 90 g／h. l

フロントページの続き

(72)発明者 ペロン, ロベール
フランス国 エフ69390 シャルリ, ラ プコリエール

合議体

審判長 原 健司

審判官 鈴木 紀子

審判官 原田 隆興

(56)参考文献 特開昭52-116418 (JP, A)
特開昭60-56992 (JP, A)
特開平7-188143 (JP, A)
特開平7-188144 (JP, A)
国際公開第95/22405 (WO, A1)
仏国特許出願公開第2069411 (FR, A1)
米国特許第3686264 (US, A)
特表平9-512817 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G07C253/10