

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6703593号
(P6703593)

(45) 発行日 令和2年6月3日 (2020. 6. 3)

(24) 登録日 令和2年5月12日 (2020. 5. 12)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 7 C 51/145 (2006. 01)

C O 7 C 51/145

C O 7 C 53/126 (2006. 01)

C O 7 C 53/126

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

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 6 外国語出願 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2018-238250 (P2018-238250)
 (22) 出願日 平成30年12月20日 (2018. 12. 20)
 (65) 公開番号 特開2019-112400 (P2019-112400A)
 (43) 公開日 令和1年7月11日 (2019. 7. 11)
 審査請求日 平成31年3月18日 (2019. 3. 18)
 (31) 優先権主張番号 17209362.7
 (32) 優先日 平成29年12月21日 (2017. 12. 21)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 519414848
 エボニック オペレーションズ ゲーエム
 ベーハー
 ドイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン
 レリングハウザー シュトラーセ 1 -
 1 1
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (74) 代理人 100117189
 弁理士 江口 昭彦
 (74) 代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジイソブテンの P d 触媒ヒドロキシカルボニル化の方法：酢酸／ジイソブテン比

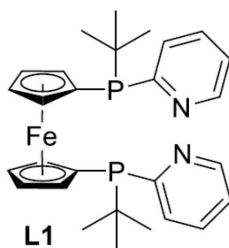
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の方法工程：

- a) ジイソブテンの添加、
 b) P d を含む化合物の添加であって、前記 P d が錯体を形成することができる、前記添加、
 c) リガンド L 1 の添加、

【化 1】



h) 水の添加、

d) 酢酸の添加、

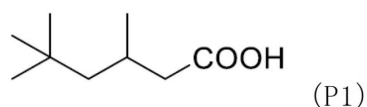
ここで、前記酢酸は、ジイソブテン 1 m o l あたり 5 ~ 8 m o l の酢酸の量で添加さ

れる、

e) COの供給、

f) 前記ジイソブテンが化合物P1に変換するように、前記反応混合物を加熱、

【化2】



10

を含む、方法。

【請求項2】

方法工程b)における化合物が、 PdCl_2 、 PdBr_2 、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (dba = ジベンジリデンアセトン)、 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記酢酸が、ジイソブテン1molあたり6～7molの酢酸の量で添加される、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記反応混合物が、方法工程f)において80～160の範囲の温度に加熱される、請求項1～3のいずれかに記載の方法。 20

【請求項5】

前記反応が10bar～40barの範囲のCO圧力下で進行するように、前記COが方法工程e)において供給される、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

追加の方法工程g)：

g) 硫酸の添加、

を含む、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、ジイソブテンのPd触媒ヒドロキシカルボニル化の方法：酢酸/ジイソブテン比に関する。

【背景技術】

【0002】

プロピオン酸、アジピン酸及び脂肪酸を含むカルボン酸は、ポリマー、医薬品、溶媒及び食品添加物の調製において使用されている。カルボン酸に到るルートは、一般的に、炭化水素、アルコール又はアルデヒドの酸化、オゾン分解によるオレフィンの酸化的開裂、トリグリセリド、ニトリル、エステル又はアミドの加水分解、Grignard試薬又は有機リチウム試薬のカルボキシル化、並びにハロホルム反応におけるメチルケトンのハロ 40

【0003】

オレフィンのヒドロカルボキシル化は、カルボン酸を得るための非常に有望な、かつ環境に優しい方法である。酢酸はメタノールのカルボニル化によって製造され、これはヨウ素を用いて実施される。Koch反応において、水及び一酸化炭素のアルケンへの付加は強塩基によって触媒される。この方法は、第2級及び第3級カルボカチオンを形成するアルケンを用いると効果的である（例えば、イソブチレンからピバル酸）。CO及び H_2O のアルケン/アルキンへの同時付加で起こるヒドロカルボキシル化は、カルボン酸を合成するための直接的で便利な方法を提供する。

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、ジイソブテン（DIBN）のPd触媒ヒドロキシカルボニル化において良好な変換率を与える方法を提供することである。この反応は1ステップで実施されるべきである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

前記目的は、請求項1に記載の方法によって達成される。

【発明を実施するための形態】

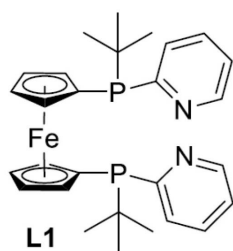
【0006】

10

以下の方法工程：

- a) ジイソブテンの添加、
- b) Pdを含む化合物の添加であって、前記Pdが錯体を形成することができる、前記添加、
- c) リガンドL1の添加、

【化1】



20

- d) 酢酸の添加、

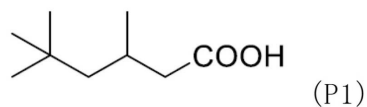
ここで、前記酢酸は、ジイソブテン1molあたり5～8molの酢酸の量で添加される、

- e) COの供給、

- f) 前記ジイソブテンが化合物P1に変換するように、前記反応混合物を加熱、

30

【化2】



を含む、方法。

【0007】

前記方法の一変形において、方法工程b)における化合物は、PdCl₂、PdBr₂、Pd(acac)₂、Pd(dba)₂（dba = ジベンジリデンアセトン）、PdCl₂(CH₃CN)₂から選択される。

40

【0008】

前記方法の一変形において、方法工程b)における化合物は、Pd(acac)₂である。

【0009】

前記方法の一変形において、前記酢酸は、ジイソブテン1molあたり6～7molの酢酸の量で添加される。

【0010】

前記方法の一変形において、前記反応混合物は、方法工程f)において80～160

50

の範囲の温度に、好ましくは 100 ~ 140 の範囲の温度に加熱される。

【0011】

前記方法の一変形において、前記反応が 10 bar ~ 40 bar の範囲の、好ましくは 10 bar ~ 30 bar の範囲の CO 圧力下で進行するように、前記 CO が方法工程 e) において供給される。

【0012】

前記方法の一変形において、前記方法は、追加の方法工程 g) :

g) 硫酸の添加、
を含む。

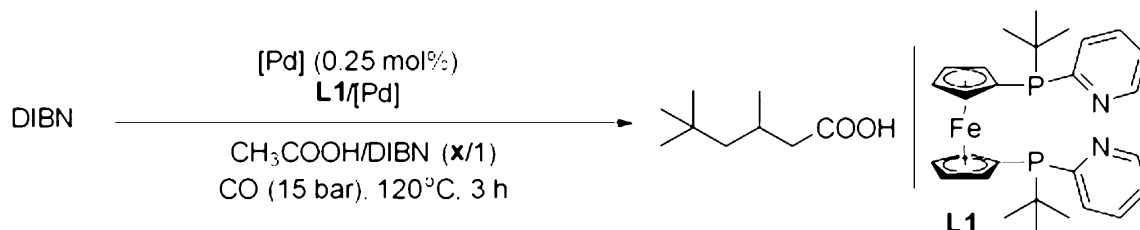
【実施例】

10

【0013】

本発明を、以下の実施例を用いてより詳細に説明する。

【化3】



20

【0014】

4 mL のバイアルに、[Pd(acac)₂] (1.94 mg、0.25 mol%)、L1 (4.92 mg、0.375 mol%)、H₂SO₄ (1.3 mg、0.52 mol%)、及びオープン乾燥したスターラーバーを充填した。前記バイアルをセプタ (PTFE コートしたスチレン-ブタジエンゴム) 及びフェノール樹脂キャップで密封した。前記バイアルに、真空化及びアルゴン充填を 3 回行った。H₂O (0.23 mL)、酢酸 (0.87 mL)、及びジイソブテン (DIBN) (2.5 mmol) をシリンジで前記バイアルに添加した。前記バイアルを合金プレートに置き、これをアルゴン雰囲気下で Parr Instruments 製 4560 シリーズのオートクレーブ (300 mL) に移した。オートクレーブを CO で 3 回フラッシュした後、CO の圧力を室温で 15 bar に上

30

げ、N₂ で 25 bar の圧力まで徐々に増加させた。反応を 120 で 3 時間行った。反応が終了したら、オートクレーブを室温まで冷却し、注意深く減圧した。イソオクタン (100 µL) を内部標準として加えた。変換率を GC 分析で測定した。

【0015】

上記実験を、CH₃COOH/DIBN 比を変更して、繰り返した。全ての他のパラメーターは維持した。

【0016】

結果を以下の表にまとめる。

【表 1】

エントリー	CH ₃ COOH/DIBN (mmol/mmol)	変換率(%)
1	4/1	75
2*	5/1	80
3*	6/1	83
4*	7/1	83
5*	8/1	81
6	9/1	78

* 本発明の方法

【 0 0 1 7 】

実験結果が示すように、前記目的は本発明の方法によって達成された。

フロントページの続き

- (72)発明者 サン, ルイ
中華人民共和国, シャントン プロビンス, リャオチェン シティ 252000, シン カイ
ジ ツアン ジャ シュ ユアン リウ ユアン ナン ル ナンバー115
- (72)発明者 ククミエルクジク, ペーター
ドイツ国, ヘルネ 44652, デューラーシュトラッセ 16
- (72)発明者 ドン, カイウ
中華人民共和国, ボ チョウ 236800, ヘ フアン ユアン シャオ ク, 11 ドン 1
ダン ユアン 1002 シ
- (72)発明者 ジャックステル, ラルフ
ドイツ国, ロストック 10106, ドストエフスキーシュトラッセ 6
- (72)発明者 ベラー, マティアス
ドイツ国, オストゼーバート ニーンハーゲン 18211, クリフシュトラッセ 11
- (72)発明者 フランケ, ロベルト
ドイツ国, マール 45772, ウアーディングエル シュトラッセ 3

審査官 桜田 政美

- (56)参考文献 米国特許第03641074 (US, A)
特開昭53-111008 (JP, A)
特開2017-061443 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 51/145
C07C 53/126
C07B 61/00
CAplus/REGISTRY (STN)