

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77129

(P2010-77129A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 7 D 265/08	(2006.01)	C 0 7 D 265/08	4 C 0 5 6
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0	4 H 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-218908 (P2009-218908)	(71) 出願人	501073862 エボニック デグサ ゲーエムベーハー Evonik Degussa GmbH ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラーセ 1-11 Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(22) 出願日	平成21年9月24日 (2009.9.24)	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	08164919.6	(74) 代理人	100094798 弁理士 山崎 利臣
(32) 優先日	平成20年9月23日 (2008.9.23)	(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	09164707.3		
(32) 優先日	平成21年7月7日 (2009.7.7)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複素環式化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】工業的規模で実施できる方法であって、改善された空時収量を特徴とし、更に反応混合物からの目的生成物の分離をアミノアルコールの高級同族体の使用によって可能にする方法を提供する。

【解決手段】式 (I) の複素環式化合物を、式 (I I) の芳香族ジニトリルと、式 (I I I) のアミノアルコールとの触媒的反応によって製造するための方法 [式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、明細書中に記載の意味を有する] において、式 (I I I) のアミノアルコール及び触媒を装入し、式 (I I) の芳香族ジニトリルを反応温度で計量供給し、その際、反応の間に付加的な溶剤が省かれ、引き続き、反応完了後に過剰のアミノアルコールを、完全にもしくはほぼ完全に、非極性溶剤と置き換え、式 (I) の複素環式化合物の量に対して最大 2 0 質量 % のアミノアルコールの含有率を有する粗生成物を得る方法によって解決される。

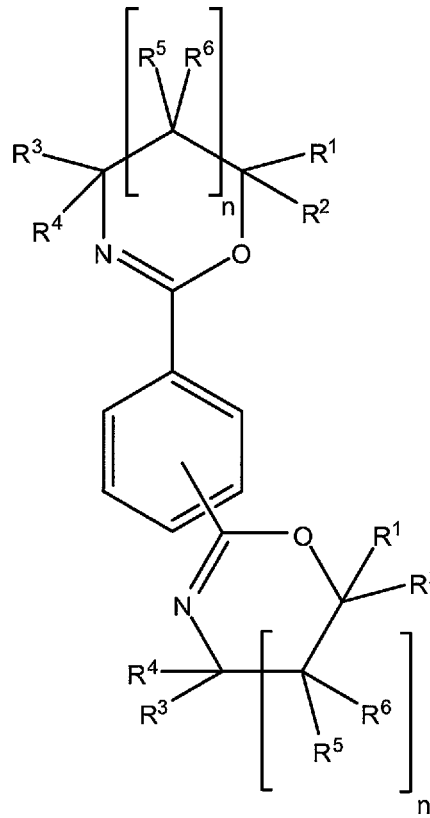
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)

【化 1】



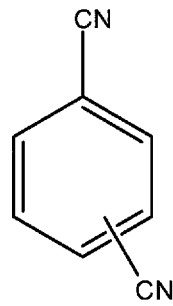
10

20

(I)

の複素環式化合物を、式 (I I)

【化 2】



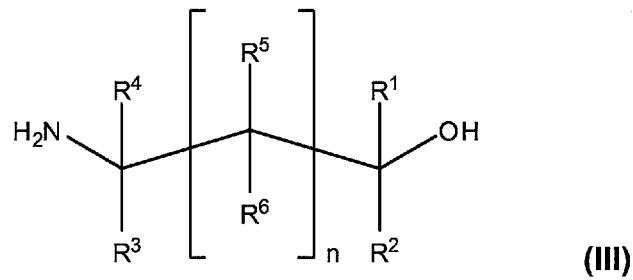
30

(II)

の芳香族ジニトリルと、式 (I I I)

40

【化 3】



10

のアミノアルコールとの触媒反応によって製造するための方法

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一もしくは互いに異っており、かつそれぞれ水素、アルキル、アリール、 $-COOH$ もしくは $-NH_2$ を意味し、かつ $n = 0 \sim 4$ を意味する]において、式(III)のアミノアルコール及び触媒を装入し、そして式(II)の芳香族ジニトリルを反応温度で計量供給し、その際、反応の間に付加的な溶剤が省かれ、そして引き続き、反応完了後に、過剰のアミノアルコールを、完全にもしくはほぼ完全に分離し、非極性溶剤と置き換え、そして式(I)の複素環式化合物の量に対して最大20質量%のアミノアルコールの含有率を有する粗生成物を得ることを特徴とする、式(I)の複素環式化合物の製造方法。

【請求項2】

20

式(III)で示され、 n が1~4であるアミノアルコールを使用することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

2-エチルヘキサン酸亜鉛を触媒として使用することを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

反応の完了後に、式(III)の過剰のアミノアルコールの40~70質量%を、75~400ミリバールの圧力で蒸留により除去し、引き続き、反応混合物中に残留している式(III)のアミノアルコール分を、非極性の付加的な溶剤を添加しつつ一緒に留去することを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

30

【請求項5】

キシレンを付加的な非極性溶剤として使用することを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

式(I)の複素環式化合物の量に対して最大10質量%のアミノアルコール含有率を有する粗生成物が得られることを特徴とする、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

式(I)の複素環式化合物の結晶を濾別することを特徴とする、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

40

濾過の後に残留する母液を、アミノアルコール及び非極性溶剤の一緒の蒸留の前に、非極性溶剤と一緒にもしくは非極性溶剤の代わりに、後処理の方法工程に返送することを特徴とする、請求項7に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、式(I)の複素環式化合物を、芳香族ジニトリル及びアミノアルコールの触媒反応によって製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

本発明による方法によって得られる式(I)の複素環式化合物は、とりわけポリマーにおいて連鎖延長剤もしくは架橋剤として使用することができる(US 4,806,267号、CulbertsonによるProg. Polym. Sci. 27(2002)579-626)。

【0003】

公開公報DE 2135644号A1は、環式のイミド酸エステルを、芳香族のニトリル及びアミノアルコールから製造するための、20時間を超える反応時間を有する非触媒的な方法を記載している。該反応は、その場合に、副生成物の形成を抑えるために、保護ガス下で行われる。反応混合物の後処理は、とりわけ再結晶化によって行われる。

【0004】

同様に、オキサジンの製造方法は、DE 2153513号に記載されているが、それは、塩基の存在下でジカルボン酸-ビス-(3-ハロゲン-プロピルアミド)もしくはジカルボン酸-ビス-(3-ハロゲンプロピルイミドエステル)を反応させることによるものである。ここでも、後処理は、再結晶化によって行われる。

【0005】

Culbertson他は、US 4,806,267号において、かかるビスオキサジン(しかしながらビスオキサゾリンとの混合物の形である)を、触媒としての硝酸カドミウムもしくは酢酸亜鉛並びに溶剤としてのキシレンの存在下で、種々のアミノアルコールの混合物とジニトリルとを反応させることによって製造するための方法を記載している。その反応時間は、ここでも10もしくは20時間である。

【0006】

Prog. Polym. Sci. 27(2002)579-626において、Culbertsonは、同様に、オキサジンを、触媒としての酢酸亜鉛及び溶剤としてのキシレンの存在下にニトリル及びアミノアルコールを反応させることによって合成することを記載している。

【0007】

EP 1548012号A2は、フェニレンビスオキサゾリンを、亜鉛含有触媒及び溶剤としてのキシレンの存在下にテレフタロジニトリルもしくはイソフタロジニトリルと1,2-アミノアルコールとを反応させることによって製造するための触媒的方法を記載している。他の変法では、該反応は、例えばキシレンなどの付加的な溶剤の不在下で行われる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】US 4,806,267号

【特許文献2】DE 2135644号A1

【特許文献3】DE 2153513号

【特許文献4】EP 1548012号A2

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Prog. Polym. Sci. 27(2002)579-626

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の課題は、工業的規模で実施できる方法であって、改善された空時収量の特徴とし、更に反応混合物からの目的生成物の分離をアミノアルコールの高級同族体の使用によって可能にする方法を提供することであった。特に、本発明による方法は、過剰な試薬もしくは溶剤のリサイクルを可能にすることが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0011】

10

20

30

40

50

驚くべきことに、式 (I) の複素環式化合物 (特にオキサジン) を製造するための、改善された空時収量の特徴とする方法が見出された。本発明による方法は、反応の間に付加的な溶剤を添加することなく実施され、その際、一般式 (I I I) のアミノアルコール出発物質は、過剰に反応混合物に添加され、従って溶剤として作用しうる。該反応混合物は、方法条件下で、良好に攪拌することができる。更に、反応時間は、10 時間未満と比較的短く、また本発明による方法の収率は、少なくとも 75 % と良好である。

【 0 0 1 2 】

アミノアルコールの高級同族体の使用による反応混合物の後処理は、フェニレンビスオキサゾリンの製造方法に対して非常に面倒である。反応混合物は、しばしば、反応の終わりにゲル状になるので、例えば濾過による分離は不可能である。もう一つの場合には、所望の目的生成物は、反応混合物中に非常に微分散された沈殿物を形成し、それは、非常に長い時間にわたってのみ濾別できるので、フィルタが塞がる危険性を伴う。

10

【 0 0 1 3 】

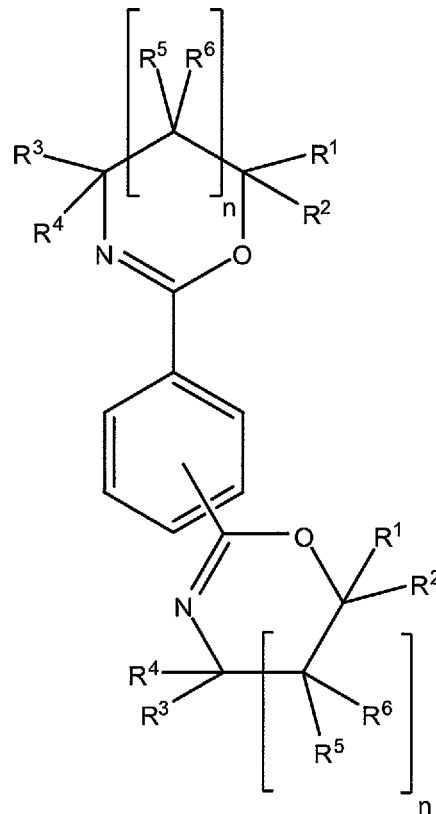
驚くべきことに、アミノアルコールの高級同族体を使用することによる反応混合物の前記後処理は、式 (I I I) のアミノアルコールを、余すところ無くもしくはほぼ完全に、好適な非極性溶剤と交換することによって、明らかに簡素化することができる。このように、式 (I) の複素環式化合物の量に対して最大 20 質量 % の式 (I I I) のアミノアルコールの残留含有率を有する粗生成物が得られる。前記の非極性溶剤から、ここで所望の目的生成物を晶出させることができ、該生成物をここで容易に濾過によって分離することができる。式 (I) の複素環式化合物の結晶化もしくは濾過のために決定的なことは、粗生成物中に、式 (I I I) のアミノアルコールが存在しないこと、もしくはこのアミノアルコールが非常に低い濃度で存在することである。それというのも、フェニレンビスオキサゾリンに対して、アミノアルコールの高級同族体の場合には、相応のアミノアルコールの存在下で十分な結晶形成が起こらないからである。

20

【 0 0 1 4 】

従って、本発明の対象は、式 (I)

【 化 1 】



30

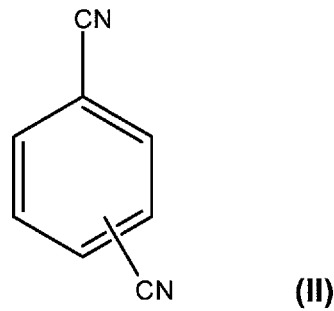
40

(I)

50

の複素環式化合物を、式 (I I)

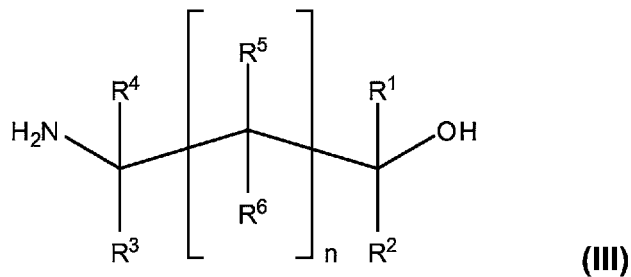
【化 2】



10

の芳香族ジニトリルと、式 (I I I)

【化 3】



20

のアミノアルコールとの触媒的反応によって製造するための方法

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、同一もしくは互いに異なり、かつそれぞれ水素、アルキル、アリール、 $-COOH$ もしくは $-NH_2$ を意味し、かつ $n = 0 \sim 4$ 、好ましくは $n = 1 \sim 4$ 、有利には $n = 1 \sim 3$ 、特に有利には $n = 1$ を意味する] において、式 (I I I) のアミノアルコール及び触媒を装入し、そして式 (I I) の芳香族ジニトリルを反応温度で計量供給し、その際、反応の間に付加的な溶剤が省かれ、そして引き続き、反応完了後に、過剰のアミノアルコールを、完全にもしくはほぼ完全に、非極性溶剤と置き換え、そして式 (I) の複素環式化合物の量に対して最大 20 質量% のアミノアルコールの含有率を有する粗生成物を得ることを特徴とする、式 (I) の複素環式化合物の製造方法である。

30

【 0 0 1 5 】

式 (I I I) のアミノアルコールとしては、本発明による方法においては、好ましくは、 n が 1 ~ 4 である化合物、好ましくは n が 1 ~ 3 である化合物、特に好ましくは n が 1 ~ 2 である化合物が使用される。有利には、式 (I I I) のアミノアルコールは、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 の型の置換基として、水素又は 1 ~ 4 個の炭素原子を有する分枝鎖状もしくは非分枝鎖状のアルキル基を有し、特に、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 の型の置換基の全てが水素であることが好ましい。殊に好ましくは、本発明による方法において、3 - アミノ - 1 - プロパノールが使用される。

40

【 0 0 1 6 】

本発明による方法において、式 (I I I) の種々のアミノアルコールの混合物も使用することができる。アミノアルコールは出発物質としても溶剤としても反応の間に用いられるので、式 (I I I) のアミノアルコールのみを使用して、アミノアルコールの混合物を使用しないことが好ましい。

【 0 0 1 7 】

このように、本発明による方法によって、式 (I) の複素環式化合物は、狙い通りに製造することができる。

50

【0018】

本発明による方法では、触媒として亜鉛化合物を使用することが好ましいものと見なされ、その際、亜鉛化合物も、同時に複数の亜鉛化合物の混合物も使用することができる。好ましくは、その際、2～10個の炭素原子を有する飽和の脂肪族カルボン酸の亜鉛カルボン酸塩が使用され、前記カルボン酸は、分枝鎖状でも非分枝鎖状でもよく、例えば酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、n-酪酸亜鉛、イソ酪酸亜鉛などが使用されるか、又は2-エチルヘキサン酸亜鉛も使用される。前記の亜鉛カルボン酸塩は、それぞれ単独成分としても、又は複数の成分の混合物としても使用することができる。

【0019】

しかしながら、殊に好ましくは、本発明による方法においては、触媒として2-エチルヘキサン酸亜鉛が使用される。2-エチルヘキサン酸亜鉛の使用に際して好ましいのは、この液状で、反応系に比較的良好に可溶性の触媒が、濾過後に母液中に残留するため、従って付加的な水性の後処理なくして、該触媒を、容易にかつ完全にもしくはほぼ完全に分離できることである。例えば酢酸亜鉛などの別の亜鉛化合物は、本発明による方法の反応混合物においては難溶性なので、それを使用する場合には、反応混合物の後処理において、触媒と目的生成物とを分離するために、付加的な方法工程が必要である。

【0020】

好ましく使用される亜鉛カルボン酸塩は、高い触媒活性と同時に可能な限り低い毒性と、簡単な取り扱い性、同時に良好な調達性という利点を提供する。

【0021】

本発明による方法では、式(III)のアミノアルコール及び触媒を反応器に装入し、そして式(II)の芳香族ジニトリルを反応温度で計量供給する。式(II)のジニトリルの添加は、連続的に長時間にわたり、好ましくは1～4時間の期間にわたり、有利には2～3時間の期間にわたり行うことが望ましい。それによって、反応混合物中の式(II)の芳香族ジニトリルの濃度は、反応全体の間で低く保持し、かつガス発生は、工業プラント中で良好に制御することができる。

【0022】

本発明による方法では、式(II)の芳香族ジニトリルは、固体としてもしくは溶融物として、反応混合物(式(III)のアミノアルコールと触媒とからなる)に添加することができる。式(II)の芳香族ジニトリルとしては、本発明による方法においては、好ましくは1,3-ジニトリルも1,4-ジニトリルも使用される。本発明による方法においては、また、1,3-ジニトリル及び1,4-ジニトリルからなる混合物も使用することができる。

【0023】

式(II)のジニトリルとアミノアルコール(III)とのモル比は、本発明による方法では、少なくとも1:2であるが、有利には1:(4～10)のモル比、特に有利には1:(7～9)のモル比が使用される。

【0024】

この化学量論的過剰の式(III)のアミノアルコールは、例えばキシレンなどの付加的な溶剤を反応の間に省略することを可能にする。従って、該反応は、本発明による方法においては、付加的な溶剤を添加することなく実施される。溶剤としては、この本発明による方法における反応に際して式(III)のアミノアルコールが用いられる。それによって、該反応は、より高い反応温度で実施することができる。この場合に特に、反応温度が、式(III)のアミノアルコールの沸点未満である場合に、反応混合物が沸騰しないことが好ましい。先行技術による方法では、該反応は、しばしばキシレンの存在下で実施される。キシレンと幾つかの式(III)のアミノアルコールは、沸点最小値を有する共沸混合物を形成するので、反応混合物は、反応の間にもジニトリルの添加の間にも沸騰する。この反応条件は、一方で、最高反応温度を制限し、他方で、固体のジニトリルの添加のために工業用溶液を必要とする。

【0025】

10

20

30

40

50

従って、該反応は、本発明によれば、約50 ~ 約200、好ましくは110 ~ 170の温度で、しかしながら有利には130 ~ 150の温範囲で実施することができる。

【0026】

付加的な溶剤が省かれることによって、反応時間は短縮され、従って空時収量を、明らかに向上させることができる。更に、この様式は、反応混合物の後処理を容易にする。

【0027】

本発明による方法における反応は、好ましくは、0.5バール~10バールの圧力で、好ましくは0.6バール~1.5バールで、特に好ましくは0.7~1.2バールの圧力で、特に大気圧で実施される。本発明による方法の特定に一実施態様においては、該反応は、低い減圧下で実施され、従って0.6~0.9バールの圧力で、好ましくは0.7~0.9バールの圧力で実施される。大気圧より低い前記の低い減圧は、反応の間に生成した廃ガスであるアンモニアの簡単な除去を可能にする。

10

【0028】

式(II)のジニトリルと式(III)のアミノアルコールとの本発明による反応は、断続的に、半連続的に、又はしかしながら連続的にも実施することができる。このことは、工業的な前提条件に応じてフレキシブルに取り扱うことができ、これは、本発明の更なる重要な利点である。

【0029】

本発明による方法では、式(II)のジニトリルの添加の後に、反応混合物を、なおも1~5時間にわたり、好ましくは2~4時間にわたり、反応温度で攪拌することが好ましい。後反応時間の正確な時間は、例えば廃ガス流の連続的な分析によって、例えばガスクロマトグラフィーによって測定でき、該後反応は、アンモニアがもはや検出できなくなったら終わることができる。

20

【0030】

本発明による方法の全反応時間、つまり試薬の添加と後反応の間の時間は、その際、温度に依存し、その時間は、本発明によれば2~9時間である。しかしながら、110~170の反応温度では、好ましくは、4~8時間、特に5~7時間の全反応時間が使用される。この比較的短い反応時間は、部分的に明らかにより長い20~25時間の反応時間を使用せねばならない今までに知られる方法に対する更なる利点を意味する。それにより、空時収量は、好ましくは高めることに成功し、このことは、工業的な方法の経済性に関してまさに重要な役割を担う。

30

【0031】

本発明による方法の後反応に引き続き、過剰のアミノアルコールを、好ましくは蒸留によって分離することが行われる。

【0032】

ここで、本発明による方法の反応混合物の後処理の好ましい一実施態様において、まず、40~70質量%の、特に有利には55~65質量%の式(III)の過剰のアミノアルコールを、低減された圧力で、特に好ましくは75~400ミリバールの圧力で、殊に好ましくは100~300ミリバールで蒸留により除去する。

40

【0033】

引き続き、好ましくは、反応混合物中になおもアミノアルコールの蒸留による分離の後に残留する式(III)のアミノアルコール分を、付加的な非極性溶剤の添加下で留去し、その際、付加的な非極性溶剤は、好ましくは連続的に計量供給され、一方で、同時にアミノアルコールは、付加的な非極性溶剤と一緒に反応混合物から蒸留により除去される。特に好ましくは、主にアミノアルコールと非極性溶剤とからなる蒸留物で留去されるのと同じだけ、付加的な非極性溶剤が反応混合物に計量供給される。付加的な非極性溶剤は、ここで、式(III)のアミノアルコールの代わりに、目的生成物(式(I)の複素環式化合物)のための溶剤及び/又は懸濁剤として用いられる。留去されたアミノアルコールも、留去された付加的な非極性溶剤も、本発明による方法に、相応の位置で返送すること

50

ができる。

【0034】

付加的な非極性溶剤としては、少なくとも100、好ましくは115～145の沸点を有し、かつ式(III)のアミノアルコールと式(I)の複素環式化合物に対して不活性である溶剤が適している。特に、本発明による方法において、例えばトルエン、エチルベンゼン、o-、m-もしくはp-キシレンなどの芳香族溶剤並びにこれらの芳香族溶剤の混合物が使用される。好ましくは、それぞれ使用される式(III)のアミノアルコールと一緒に沸点最小値を有する共沸混合物を形成する非極性溶剤が使用される。3-アミノ-1-プロパノールが使用される場合には、このためには、非極性溶剤としてキシレンが適している。

10

【0035】

このように、式(I)の複素環式化合物の量に対して、最大20質量%の、好ましくは3～10質量%の式(III)のアミノアルコールの含有率を有する粗生成物が得られ、そこからここで式(I)の複素環式化合物を良好に晶出できる。従って、該粗生成物は、好ましくは溶剤として、式(I)の複素環式化合物の量に対して、20質量%の、好ましくは10質量%の式(III)のアミノアルコールの最大含有率を有する非極性溶剤を有する。

【0036】

粗生成物中の非常に低い含有率の式(III)のアミノアルコールに基づき、EP1548012号A2による方法に対して、2つの液相を形成しないので、例えばアルコールなどの、式(III)の使用されるアミノアルコールとは異なる溶解媒介剤の使用を省くことができる。前記のように溶解媒介剤を省くことは、式(III)の過剰なアミノアルコール及び非極性溶剤の後処理が、比較的簡単な形態となるという利点を有する。それというのも、特に、まさに、イソプロパノール(EP1548012号A2で使用される)は、幾つかの式(III)のアミノアルコールと共沸混合物を形成するからである。

20

【0037】

この粗生成物から、ここで、所望の目的生成物、つまり式(I)の複素環式化合物を晶出させることができる。このようにして、式(I)の複素環式化合物の結晶を、(先行技術による方法に対して)当業者に公知の方法で容易に濾別することができる。とりわけ、この本発明による方法は、式(I)の複素環式化合物の濾別を、フィルタの目詰まりなく可能にする。式(I)の複素環式化合物の空気感受性に基づき、濾過は、好ましくは窒素雰囲気下で実施される。

30

【0038】

濾過後に残留する母液は、後処理の方法工程に返送することができ、それは、好ましくは、アミノアルコールと非極性溶剤の一緒に蒸留の前に、非極性溶剤と一緒に又は非極性溶剤の代わりに行われる。この母液の返送によって、収率を、なおも更に高めることができる。母液の返送は、本発明による方法においては、EP1548012号A2に対して明らかに簡単である。それというのも、その母液は、大部分が非極性溶剤からなるからである。該母液を本発明による方法でリサイクルするためには、従って面倒な後処理は必要がない。特にそれというのも、溶解媒介剤が、好ましくは省かれるからである。

40

【0039】

本発明による方法の反応に際して、触媒として2-エチルヘキサン酸亜鉛が使用される場合に、該触媒は母液中に留まる。所望の目的生成物から触媒を分離するための更なる後処理工程は、従って必要がない。このように、一方で、触媒は容易に分離でき、かつ他方で、高い純度を有する結晶が得られる。

【0040】

式(I)の複素環式化合物の結晶は、本発明による方法においては、1～4個の炭素原子を有するアルコール、好ましくはメタノール、エタノールもしくはイソプロパノール、特に好ましくはメタノールで、複数回洗浄され、かつ真空下で、好ましくは10～25ミリバールの圧力及び80～100の温度で3～5時間にわたり乾燥される。

50

【0041】

本発明による方法の反応に際して、難溶性の亜鉛化合物を触媒として使用する場合に、例えば酢酸亜鉛を使用する場合に、式(I)の複素環式化合物の結晶は、好ましくはまず、触媒を分離するために水で洗浄される。引き続き、その際、該結晶はアルコールで洗浄される。

【0042】

以下の実施例は、本発明による方法を詳説するが、本発明はこの実施形態に制限されるべきではない。

【実施例】

【0043】

10

実施例1:

反応を、内部温度計、攪拌スリーブ(Ruehrhuelle)及び攪拌モータを有する羽根型攪拌機、油浴による加熱装置、水循環装置、還流冷却器並びに放出されるアンモニアの監視のための気泡計数器(Blasenzähler)を有する廃ガス導管を有する2リットルの4つ口攪拌フラスコ中で実施する。このために、600.0gの3-アミノ-1-プロパノール(7.9モル)及び5.0gの2-エチルヘキサン酸亜鉛(0.01モル)を反応容器中に装入し、そして攪拌しつつ約140の温度に調整する。連続的に、128.0gのテレフタル酸ジニトリル(1.0モル)を2.5時間で反応器中の反応溶液に添加する。テレフタル酸ジニトリルの添加が完了した後に、引き続き3.5時間にわたり140で攪拌する。該反応器内には、溶液が存在する。反応の推移は、廃ガス形成を介するか、GC分析を介して測定される。後反応時間の終わりに、まだ最小限の廃ガスが生ずる。該反応は、99%より高い目的生成物の転化率まで実施される。

20

【0044】

反応の完了後に、過剰の3-アミノ-1-プロパノールの一部(約280g)を、減圧(約150ミリバール)で蒸留により除去する。残りの3-アミノ-1-プロパノールを、反応混合物に325gのキシレンを添加することによって、キシレンと3-アミノ-1-プロパノールの一緒に蒸留によってほぼ完全に除去する。

【0045】

引き続き、該反応混合物を攪拌しつつかつ窒素雰囲気下で20に冷却させる。形成される複素環式化合物の結晶を、ガラスフットヌッチェを介して吸引分離し、連続して3回メタノールを用いてヌッチェ上で懸濁して吸引乾燥する。

30

【0046】

湿った結晶を、真空乾燥器中で25~10ミリバール及び80~100で4時間にわたり乾燥させる。生成物は、純白で流動性の結晶として得られる(GC及びNMR純度:>99%;溶解範囲:216~220)。式(I)による複素環式化合物の収率は、75%である。

【0047】

比較例1:

反応を、内部温度計、攪拌スリーブ及び攪拌モータを有する羽根型攪拌機、油浴による加熱装置、水循環装置、還流冷却器並びに放出されるアンモニアの監視のための気泡計数器を有する廃ガス導管を有する2リットルの4つ口攪拌フラスコ中で実施する。このために、600.0gの3-アミノ-1-プロパノール(7.9モル)及び5.0gの2-エチルヘキサン酸亜鉛(0.01モル)を反応容器中に装入し、そして攪拌しつつ約140の温度に調整する。連続的に、128.0gのテレフタル酸ジニトリル(1.0モル)を2.5時間で反応器中の反応溶液に添加する。テレフタル酸ジニトリルの添加が完了した後に、引き続き3.5時間にわたり140で攪拌する。該反応器内には、溶液が存在する。反応の推移は、廃ガス形成を介するか、GC分析を介して測定される。後反応時間の終わりに、まだ最小限の廃ガスが生ずる。該反応は、99%より高い目的生成物の転化率まで実施される。

40

【0048】

50

更なる中間段階を伴わない後処理：

反応混合物を、攪拌しつつかつ窒素雰囲気下で20℃に冷却する。目的生成物（複素環式化合物）は、非常に微分散して沈殿する。濾過には、約16時間がかかる。引き続いてのメタノールでの洗浄後にも、目的生成物の濾過可能性は極めて悪い。

【0049】

実施例1及び比較例1は、式(III)によるアミノアルコールの存在において、十分な結晶化が起こらず、従って濾過による分離は、できないも同然であることを示している。

【0050】

実施例2：

反応を、内部温度計、攪拌スリーブ及び攪拌モータを有する羽根型攪拌機、油浴による加熱装置、水循環装置、還流冷却器並びに放出されるアンモニアの監視のための気泡計数器を有する廃ガス導管を有する2リットルの4つ口攪拌フラスコ中で実施する。このために、600.0gの3-アミノ-1-プロパノール(7.9モル)及び5.0gの2-エチルヘキサン酸亜鉛(0.01モル)を反応容器中に装入し、そして攪拌しつつ約135℃の温度に調整する。連続的に、128.0gのテレフタル酸ジニトリル(1.0モル)を2時間で反応器中の反応溶液に添加する。テレフタル酸ジニトリルの添加が完了した後に、引き続き5時間にわたり135℃で攪拌する。該反応器内には、溶液が存在する。反応の推移は、廃ガス形成を介するか、GC分析を介して測定される。後反応時間の終わりに、まだ最小限の廃ガスが生ずる。該反応は、95%より高い目的生成物の転化率まで実施される。

10

20

【0051】

比較例2：

反応を、内部温度計、攪拌スリーブ及び攪拌モータを有する羽根型攪拌機、油浴による加熱装置、水循環装置、還流冷却器並びに放出されるアンモニアの監視のための気泡計数器を有する廃ガス導管を有する2リットルの4つ口攪拌フラスコ中で実施する。このために、600.0gの3-アミノ-1-プロパノール(7.9モル)、325g(3モル)のキシレン及び5.0gの2-エチルヘキサン酸亜鉛(0.01モル)を反応容器中に装入し、そして攪拌しつつ約135℃の温度に調整し、その際、軽い還流が生ずる。連続的に、128.0gのテレフタル酸ジニトリル(1.0モル)を3時間で反応器中の反応溶液に添加する。テレフタル酸ジニトリルの添加が完了した後に、引き続き17時間にわたり135℃で攪拌する。該反応器内には、溶液が存在する。反応の推移は、廃ガス形成を介するか、GC分析を介して測定される。後反応時間の終わりに、まだ最小限の廃ガスが生ずる。該反応は、95%より高い目的生成物の転化率まで実施される。

30

【0052】

実施例2及び比較例2は、明らかに、反応の間の付加的な溶剤の存在は、反応時間の明らかな延長に導くことを示している。

フロントページの続き

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 トーマス キューベルベック

ドイツ連邦共和国 デュルメン ルートヴィヒ - ヴィースマン - シュトラーセ 4 8

(72)発明者 マンフレート ノイマン

ドイツ連邦共和国 マール グライフェンベルガー シュトラーセ 1 4

(72)発明者 マリアンネ オーマイス

ドイツ連邦共和国 ドルステン ヴィーゼンタール 3 5

Fターム(参考) 4C056 AA02 AB01 AC02 AD01 AE02 AF01 DA05 DB01 DC01

4H039 CA42 CF40