

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3553952号
(P3553952)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C07C 253/10
C07C 255/02
// B01J 31/28
C07B 61/00

C07C 253/10
C07C 255/02
B01J 31/28 X
C07B 61/00 300

請求項の数 30 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願平7-515089
(86) (22) 出願日 平成6年11月7日(1994.11.7)
(65) 公表番号 特表平9-505586
(43) 公表日 平成9年6月3日(1997.6.3)
(86) 国際出願番号 PCT/US1994/012794
(87) 国際公開番号 W01995/014659
(87) 国際公開日 平成7年6月1日(1995.6.1)
審査請求日 平成13年8月1日(2001.8.1)
(31) 優先権主張番号 08/157,342
(32) 優先日 平成5年11月23日(1993.11.23)
(33) 優先権主張国 米国(US)
(31) 優先権主張番号 08/198,963
(32) 優先日 平成6年2月18日(1994.2.18)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者
イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州19898ウ
イルミントン・マーケットストリート10
07
(74) 代理人
弁理士 小田島 平吉
(74) 代理人
弁理士 深浦 秀夫
(72) 発明者 タム, ウイルソン
アメリカ合衆国ペンシルベニア州1906
1ブースウイン・ブルッククロフトレイン
3781

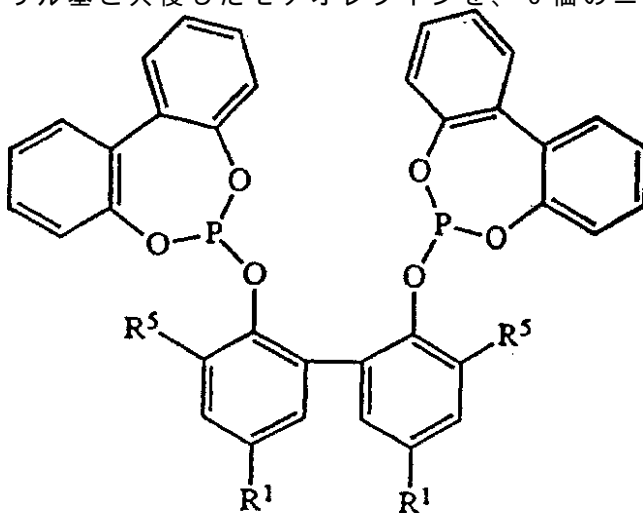
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】モノオレフィンのヒドロシアン化法およびそのための触媒組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非共役非環式脂肪族モノオレフィン、エステル基を共役したモノオレフィン、またはニトリル基と共役したモノオレフィンを、0価のニッケル、および式I



I

但し式中R¹はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基、またはOR⁴を表し、こ

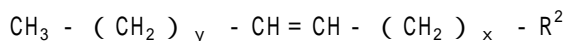
ここに R^4 は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルであり、
 R^5 はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基を表す、
 の二座配位亜磷酸配位子から成る触媒前駆体組成物を存在させてHCN原料と反応させ、この際反応は末端有機ニトリル基を生成させるように行うことを特徴とするヒドロシアン化法。

【請求項2】

ルイス酸促進剤を存在させて反応を行うことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】

非共役非環式脂肪族モノオレフィン、エステル基と共役したモノオレフィンまたはニトリル基と共役したモノオレフィン



VI

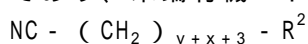
ここで R^2 はH、CN、 CO_2R^3 、またはパーフルオロアルキルであり、

yは0~12、

xは0~12であり、

R^3 はアルキルである、

であり、末端有機ニトリルは式VII



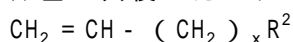
VII

ここで R^2 、yおよびxは上記定義の通りである、

であることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項4】

非共役非環式脂肪族モノオレフィン、エステル基と共役したモノオレフィンまたはニトリル基と共役したモノオレフィン



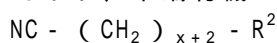
VIII

ここで R^2 はH、CN、 CO_2R^3 、またはパーフルオロアルキルであり、

xは0~12、

R^3 はアルキルである、

であり、末端有機ニトリル生成物は式IX



IX

ここで R^2 およびxは上記定義の通りである、

である請求項1または2記載の方法。

【請求項5】

各 R^1 は OR^4 であり、 R^4 は独立にメチル、エチル、イソプロピルまたはt-ブチルであることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項6】

R^1 が OR^4 であり、 R^4 がメチルであることを特徴とする請求項5記載の方法。

【請求項7】

非共役非環式脂肪族モノオレフィン、エステル基と共役したモノオレフィン、またはニトリル基と共役したモノオレフィンは2-ペンテンニトリル、3-ペンテンニトリル、4-ペンテンニトリル、2-ペンテン酸アルキル、3-ペンテン酸アルキル、4-ペンテン酸アルキル、または化合物 $C_xF_{2x+1}CH=CH_2$ であり、ここにxは1~12であることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項8】

末端有機ニトリルはアジポニトリル、アルキル5-シアノヴァレレート、3-(パーフルオロアルキル)プロピオニトリル、または化合物 $C_xF_{2x+1}CH_2CH_2CN$ であり、ここにxは1~12であることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項9】

10

20

30

40

50

ルイス酸促進剤は陽イオンがスカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、硼素、アルミニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、カドミウム、レニウム、および錫から成る群から選ばれる無機または有機の金属化合物であることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項10】

ルイス酸促進剤は CdCl_2 、 ZnCl_2 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ または $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnX}$ であり、ここでXは CF_3SO_3 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ または $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BCN}$ であることを特徴とする請求項9記載の方法。

【請求項11】

温度0～150℃、大気圧において反応を行うことを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項12】

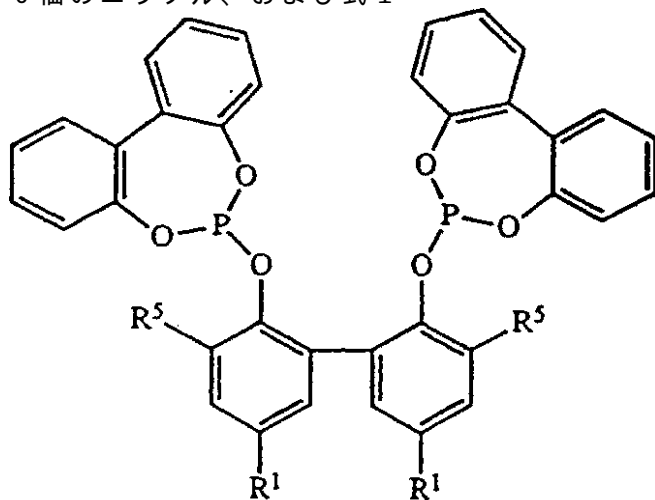
各 R^1 が OR^4 であり、各 R^4 はメチルであって、モノオレフィンが3-ペンテンニトリルであることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項13】

各 R^1 が OR^4 であり、各 R^4 はメチルであって、モノオレフィンが2-ペンテンニトリルであることを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項14】

0価のニッケル、および式I



I

但し式中 R^1 はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基、または OR^4 を表し、ここに R^4 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキルであり、

R^5 はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基を表す、

の二座配位亜リン酸配位子から成ることを特徴とするオレフィンのヒドロシアン化用触媒前駆体組成物。

【請求項15】

ルイス酸促進剤を含むことを特徴とする請求項14記載の触媒前駆体組成物。

【請求項16】

各 R^1 は OR^4 であり、各 R^4 はアルキルであることを特徴とする請求項14または15記載の組成物。

【請求項17】

各 R^1 は OR^4 であり、各 R^4 はメチルであることを特徴とする請求項16記載の組成物。

【請求項18】

各 R^5 は炭素数4の3級炭化水素基であることを特徴とする請求項14または15記載の組成物。

【請求項19】

0価のニッケル、および下記式II、式III、式IV、および式V

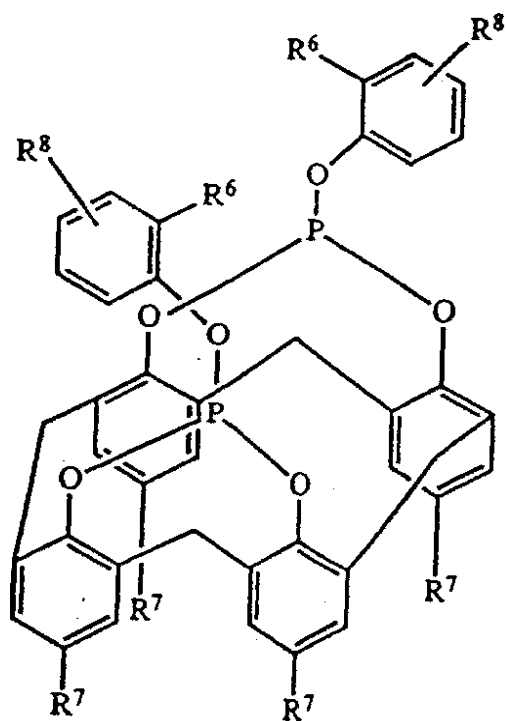
10

20

30

40

50

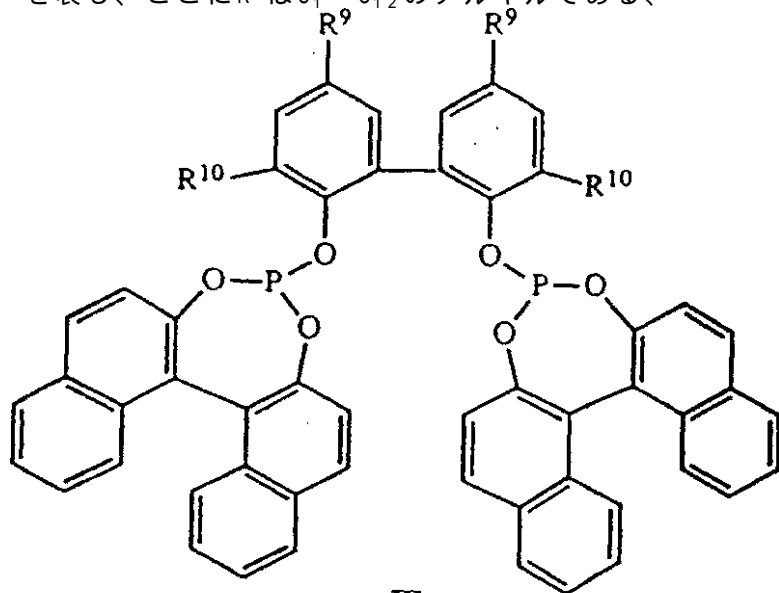


10

II

20

但し式中 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基であり、 R^8 はそれぞれ独立にH、または炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基、または OR^4 を表し、ここに R^4 は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルである、

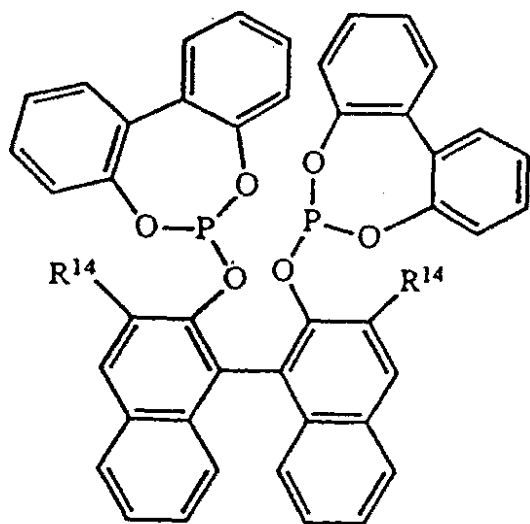


30

III

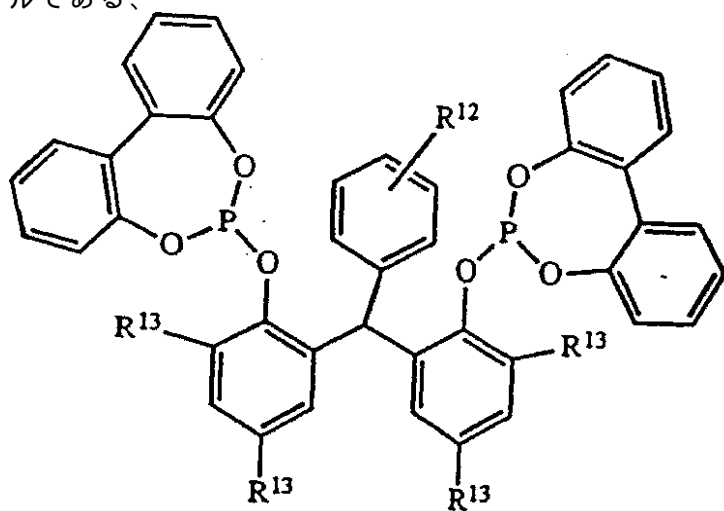
但し式中 R^9 はそれぞれ独立にH、または炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基、または OR^4 を表し、ここに R^4 は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルであり、 R^{10} はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基である、

40



IV

但し式中 R^{14} はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基、または $Si(R^{11})_3$ であり、ここに R^{11} は独立に炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基、またはフェニルである、



V

但し式中 R^{12} はH、または炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基であり、 R^{13} はそれぞれ独立に炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基である、から成る群から選ばれる二座亜リン酸配位子から成ることを特徴とするオレフィンのヒドロシアン化用触媒前駆体組成物。

【請求項20】

さらにルイス酸促進剤を含むことを特徴とする請求項19記載の触媒前駆体組成物。

【請求項21】

二座亜リン酸配位子として式IIの配位子を選び、ここで R^6 および R^7 はt-ブチル、 R^8 は OCH_3 またはHであることを特徴とする請求項19または20記載の触媒前駆体組成物。

【請求項22】

二座亜リン酸配位子として式IIIの配位子を選び、ここで各 R^9 は OCH_3 、各 R^{10} はt-ブチルであることを特徴とする請求項19または20記載の触媒前駆体組成物。

【請求項23】

二座亜リン酸配位子として式IVの配位子を選び、ここで各 R^{14} はトリフェニルシリルであることを特徴とする請求項19または20記載の触媒前駆体組成物。

【請求項24】

二座亜リン酸配位子として式Vの配位子を選び、ここで各 R^{12} はH、各 R^{13} は CH_3 であること

10

20

30

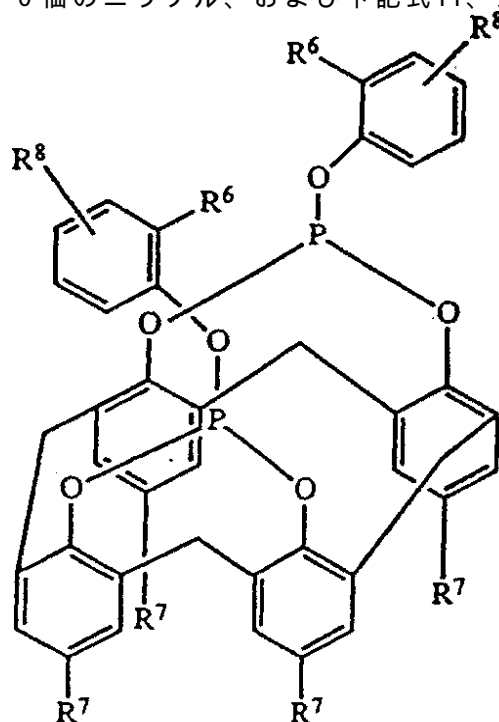
40

50

を特徴とする請求項19または20記載の触媒前駆体組成物。

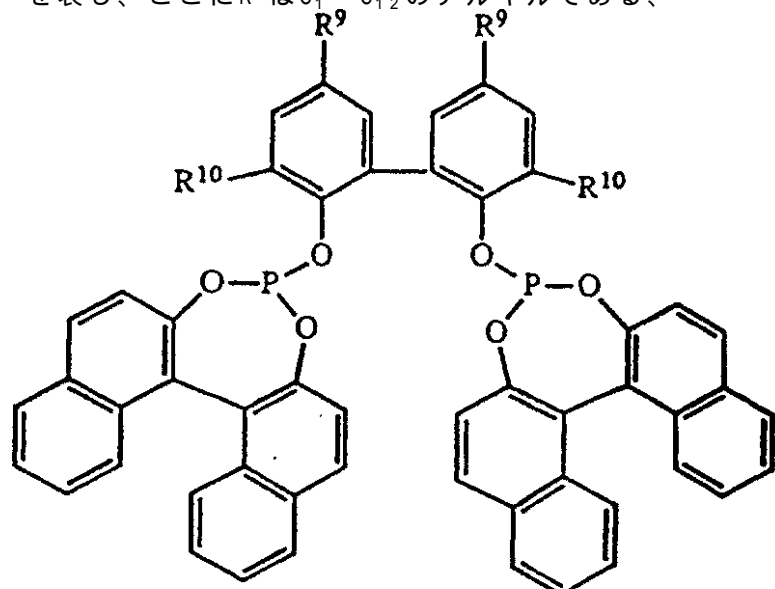
【請求項25】

0価のニッケル、および下記式II、式III、式IV、および式V



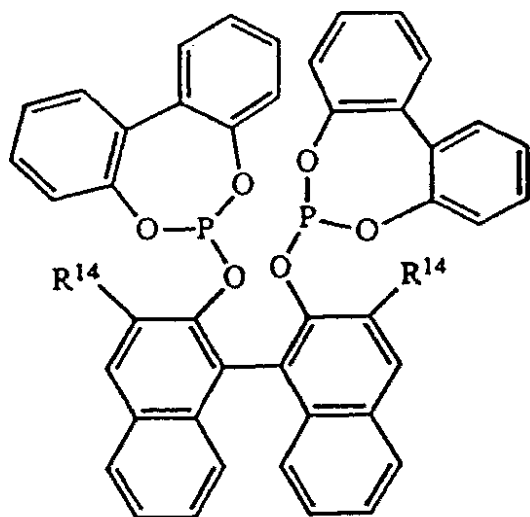
II

但し式中 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基であり、 R^8 はそれぞれ独立にH、または炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基、または OR^4 を表し、ここに R^4 は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルである、



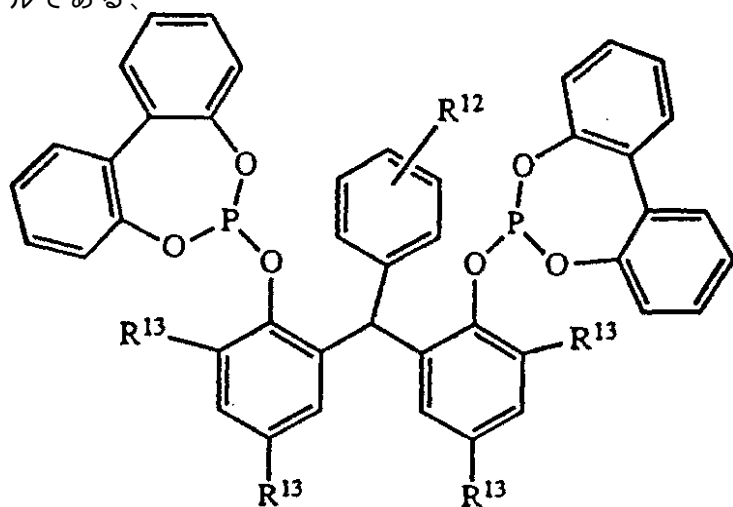
III

但し式中 R^9 はそれぞれ独立にH、または炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基、または OR^4 を表し、ここに R^4 は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルであり、 R^{10} はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基である、



IV

但し式中 R^{14} はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基、または $Si(R^{11})_3$ であり、ここに R^{11} は独立に炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基、またはフェニルである、



V

但し式中 R^{12} はH、または炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基であり、 R^{13} はそれぞれ独立に炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基である、から成る群から選ばれる二座亜リン酸配位子から成ることを特徴とする触媒前駆体組成物を存在させ、非共役非環式脂肪族モノオレフィン、エステル基と共役したモノオレフィン、またはニトリル基と共役したモノオレフィンをHCN原料と反応させ、この際反応は末端有機ニトリル基を生成させるように行うことを特徴とするヒドロシアン化法。

【請求項26】

さらにルイス酸促進剤を含むことを特徴とする請求項25記載の方法。

【請求項27】

二座亜リン酸配位子として式IIの配位子を選び、ここで R^6 および R^7 はt-ブチル、 R^8 は OCH_3 またはHであることを特徴とする請求項25または26記載の方法。

【請求項28】

二座亜リン酸配位子として式IIIの配位子を選び、ここで各 R^9 は OCH_3 、各 R^{10} はt-ブチルであることを特徴とする請求項25または26記載の方法。

【請求項29】

二座亜リン酸配位子として式IVの配位子を選び、ここで各 R^{14} はトリフェニルシリルであることを特徴とする請求項25または26記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項30】

二座亜燐酸配位子として式Vの配位子を選び、ここで R^{12} はH、各 R^{13} は CH^3 であることを特徴とする請求項25または26記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明の分野

本発明はモノオレフィンのヒドロシアン化に有用な方法および触媒組成物に関する。特に本発明はルイス酸促進剤の存在下において0価のニッケルおよび2価の亜燐酸配位子を使用しモノオレフィンをヒドロシアン化する方法に関する。

本発明の背景

ヒドロシアン化触媒系、特にオレフィンのヒドロシアン化に關与する触媒系は当業界に公知である。例えばブタジエンをヒドロシアン化してペンテンニトリルをつくり、次いでペンテンニトリル(PN)をヒドロシアン化してアジポニトリル(ADN)をつくるのに有用な触媒系は公知であり、ナイロン合成の分野において工業的に重要である。1価の亜燐酸配位子をもつ遷移金属錯体を使用するオレフィンのヒドロシアン化は従来法の文献に記載されている。例えば米国特許第3,496,215号、同第3,631,191号、同第3,655,723号、および同第3,766,237号、並びにCatalysis誌33巻1頁(1985年)記載のTolman,C.A.;McKinney,R.J.;Seidel,W.C.,Drulinter,J.D.;およびStevens,W.R.の論文参照。

活性化したオレフィン、例えば共役結合をもったオレフィン(例えばブタジエンおよびスチレン)および構造的に歪みをもったオレフィン(例えばノルボルネン)のヒドロシアン化はルイス酸促進剤を使用しないでも進行するが、活性化されていないオレフィン、例えば1-オクテンおよび3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化はルイス酸促進剤を必要とする。ヒドロシアン化反応に促進剤を使用することは例えば米国特許第3,496,217号に記載されている。該特許には触媒の促進剤として広い範囲の陰イオンをもった非常に多数の金属陽イオン化合物から選ばれた促進剤を使用しヒドロシアン化を改善する方法が記載されている。

米国特許第3,496,218号には、トリフェニル硼素およびアルカリ金属の硼水素化物を含む種々の硼素含有化合物で促進されたニッケルから成るヒドロシアン化触媒が記載されている。米国特許第4,774,353号には0価のニッケル触媒およびトリ有機錫触媒を存在させ、PNを含む不飽和ニトリルからADNを含むジニトリルを製造する方法が記載されている。米国特許第4,874,884号には、ADN合成の反応機構に従って選択された相乗作用をもつ促進剤の組み合わせを存在させ、0価のニッケルの触媒を用いペンテンニトリルのヒドロシアン化を行ってADNを製造する方法が記載されている。

モノオレフィンのヒドロシアンに対し本発明に使用されているものに類似した二座配位の亜燐酸配位子は活性オレフィンのヒドロシアン化における有用な配位子として示されている。例えばJ.Chem.Soc.,Chem.Commun.誌,1292頁(1991年)のBaker,M.J.,およびPringle,P.G.の論文、J.Chem.Soc.,Chem.Commun.誌,803頁(1991年)のBaker,M.J.;Harrison,K.N.;Orpen,A.G.;Pringle,P.G.;およびShaw,G.の論文、Union Carbide社の国際特許公開明細書93,03839号参照のこと。

また本発明の配位子の幾つかは官能基をもったオレフィンのヒドロフォルムル化に用いられる触媒錯体においてロジウムと共に記載されている。J.Am.Chem.Soc.誌(1993年)115巻2066頁参照。

本発明によれば、モノオレフィンのヒドロシアン化に現在使用されている方法および触媒錯体に比べ、反応を迅速に行うことができ、選択性および効率が良く、且つ安定である新規方法および触媒組成物が提供される。以後の本発明の説明を読めば、本発明の他の目的並びに利点は当業界の専門家には明白となるであろう。

本発明の概要

非共役非環式脂肪族モノオレフィン、エステル基と共役したモノオレフィン、例えばペント-2-エン酸メチル、またはニトリル基と共役したモノオレフィン、例えば3-ペンテンニトリルを、0価のニッケル、および式I

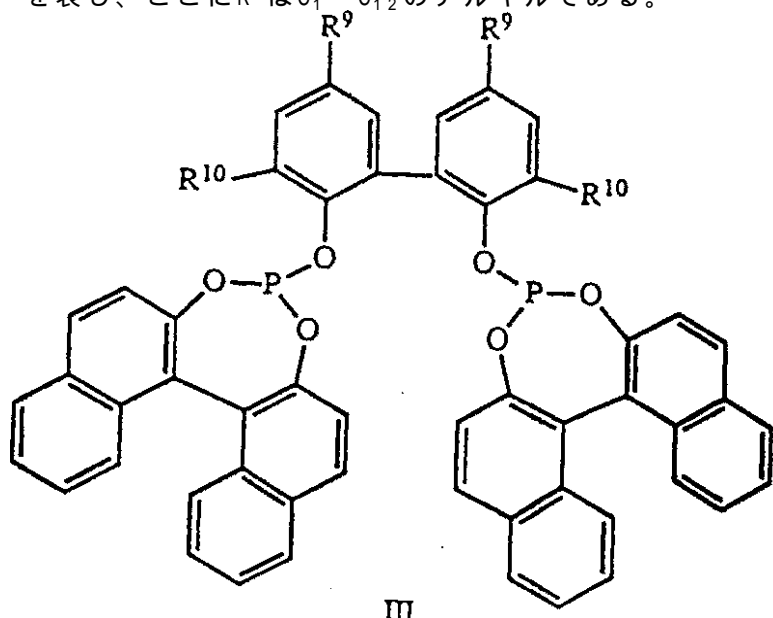
10

20

30

40

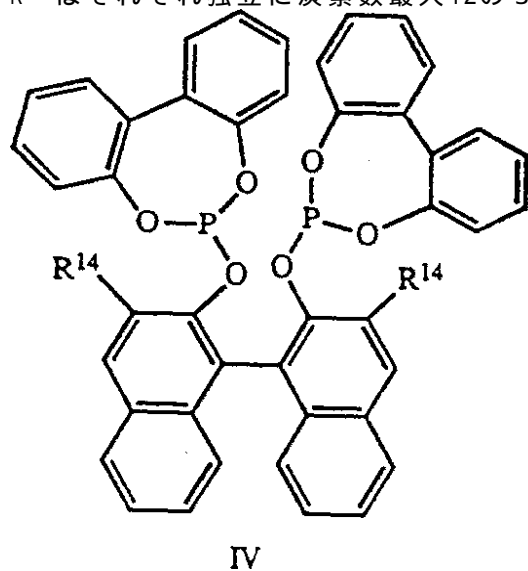
R^8 はそれぞれ独立に H、または炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基、または OR^4 を表し、ここに R^4 は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルである。



10

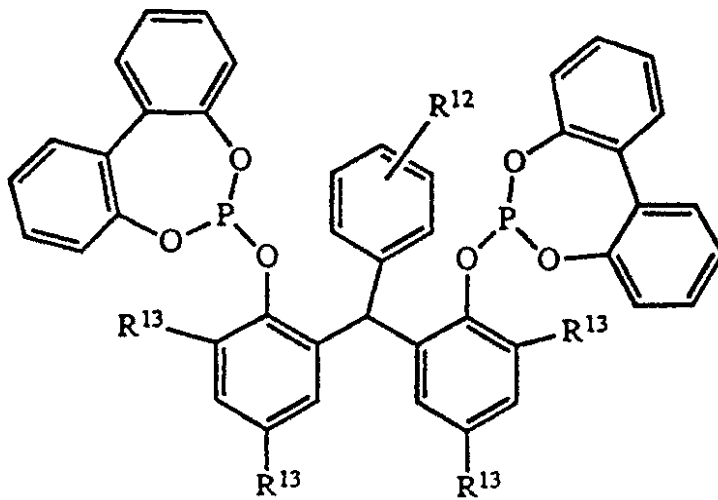
但し式中 R^9 はそれぞれ独立に H、または炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基、または OR^4 を表し、ここに R^4 は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルであり、 R^{10} はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基である。

20



30

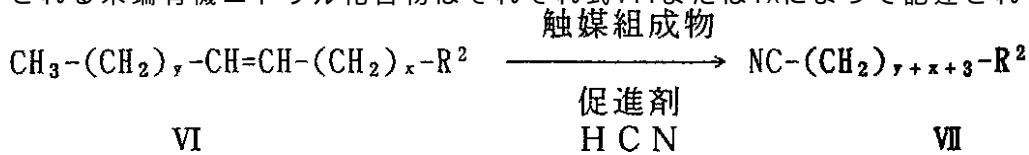
但し式中 R^{14} はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基、または $Si(R^{11})_3$ であり、ここに R^{11} は独立に炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基、またはフェニルである。



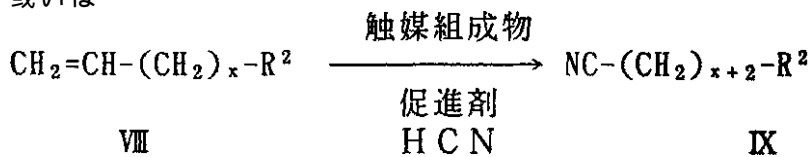
V

但し式中 R^{12} はH、または炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基であり、 R^{13} はそれぞれ独立に炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基である。

上記方法のモノオレフィン下記式VIまたはVIIIによって記述され、それに対応して製造される末端有機ニトリル化合物はそれぞれ式VIIまたはIXによって記述される。

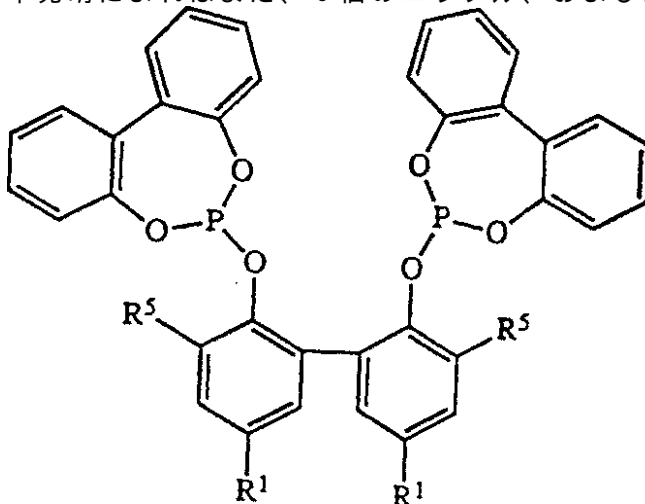


ここで R^2 はH、CN、 CO_2R^3 、またはパーフルオロアルキルであり、
 y は0~12、
 x は0~12であり、
 R^3 はアルキルであるか、
 或いは



ここで R^2 はH、CN、 CO_2R^3 、またはパーフルオロアルキルであり、
 x は0~12であり、
 R^3 はアルキルである。

本発明によればまた、0価のニッケル、および式I



I

10

20

30

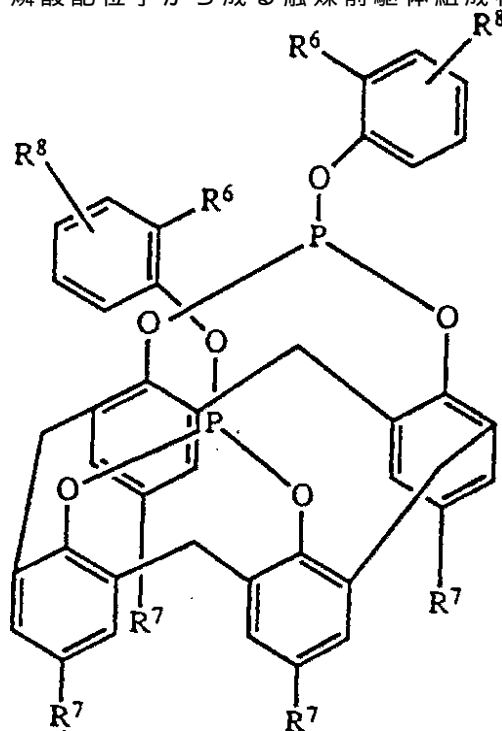
40

50

但し式中 R^1 はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基、または OR^4 を表し、ここに R^4 は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルであり、

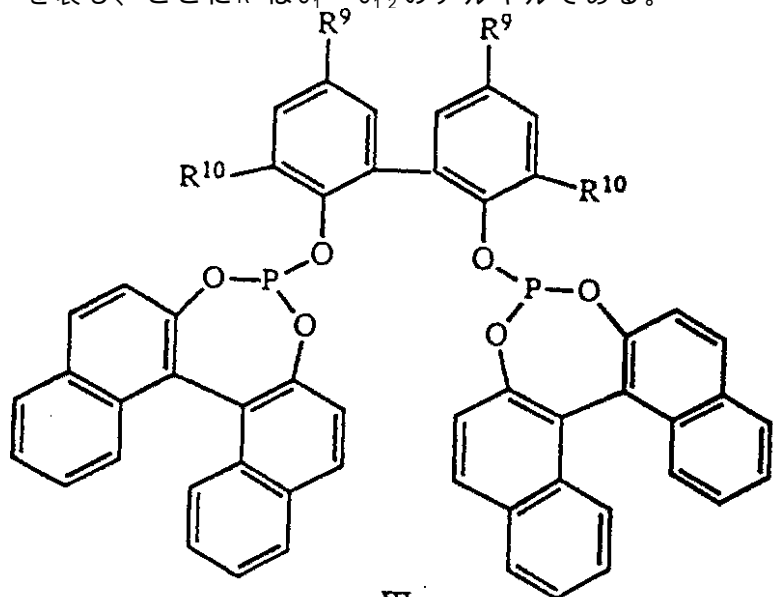
R^5 はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基を表す、の二座配位亜リン酸配位子から成る触媒前駆体組成物が提供される。

本発明によればまた、0価のニッケル、および下記式II、III、IVまたはVの二座配位亜リン酸配位子から成る触媒前駆体組成物が提供される。



II

但し式中 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基であり、 R^8 はそれぞれ独立にH、または炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基、または OR^4 を表し、ここに R^4 は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルである。



III

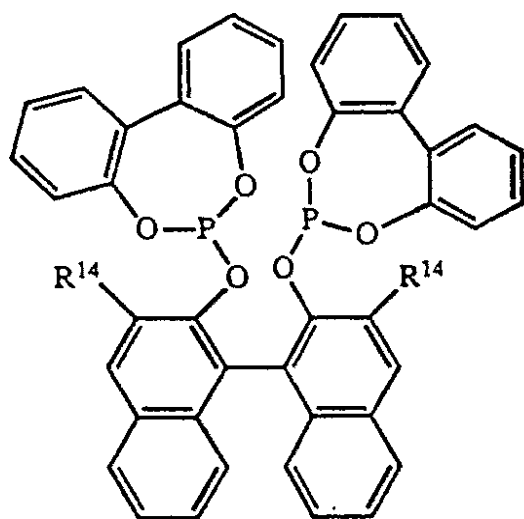
但し式中 R^9 はそれぞれ独立にH、または炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基、または OR^4 を表し、ここに R^4 は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキルであり、 R^{10} はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基である。

10

20

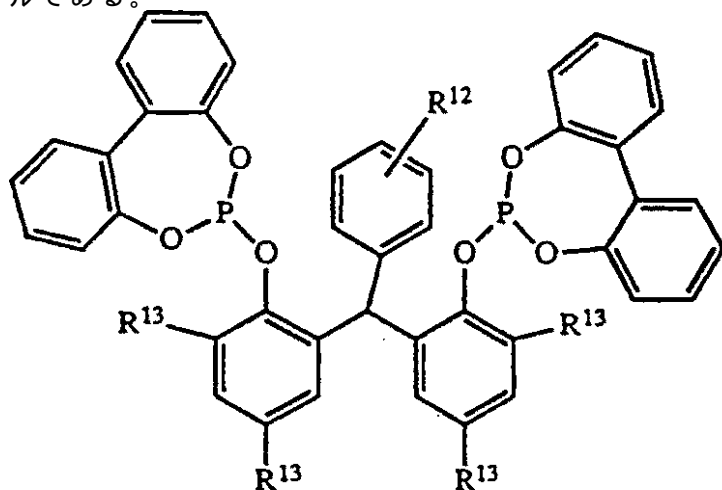
30

40



IV

但し式中 R^{14} はそれぞれ独立に炭素数最大12の3級置換炭化水素基、または $Si(R^{11})_3$ であり、ここに R^{11} は独立に炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基、またはフェニルである。



V

但し式中 R^{12} はH、または炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基であり、 R^{13} はそれぞれ独立に炭素数最大12の直鎖または分岐したアルキル基である。

好ましくは式IV、II、III、IVおよびVの触媒前駆体組成物はさらにルイス酸促進剤を含んでいる。

好適具体化例の詳細な説明

本発明の触媒前駆体組成物は二座配位の亜燐酸配位子および0価のニッケルから成っている。本発明の好適な配位子は下記式Iによって記述されており、ここで R^1 はそれぞれ独立に炭素数最大12の3置換炭化水素基、または OR^4 であって、 R^4 は $C_1 \sim C_{12}$ アルキルである。 R^4 は1級、2級および3級であることができ、例えばメチル、エチル、イソプロピル、およびt-ブチルが含まれる。 R^1 はそれぞれ同一または相異なることができる。さらに好適な具体化例においては、 R^1 基は OR^4 であって、 R^4 はメチルである。 R^5 は炭素数最大12の単結合から成る3級置換炭化水素基である。

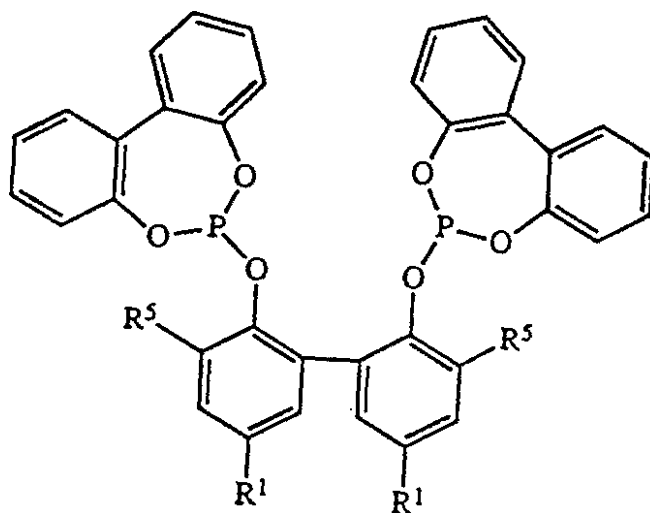
本明細書においては、本発明の触媒組成物は殆どの場合ヒドロシアン化反応中活性触媒組成物が事実上オレフィンに対して錯体をつくり得るということを示すだけの目的で「前駆体」という言葉を使用している。

10

20

30

40



I

これらの配位子は当業界に公知の種々の方法、例えば国際特許公開明細書93,03839号、米国特許第4,769,498号、同第4,688,651号、J. Am. Chem. Soc. 誌115巻2066頁（1993年）のような文献に記載されている。2,2'-ビフェニルと三塩化リンとの反応により、1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイルフォスフロクロリダイトが得られる。このクロリダイトを2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメトキシ-1,1'-ビフェニルとトリエチル

20

アミンの存在下において反応させ、R¹がメトキシである最も好適な配位子が得られる。本発明の他の二座垂リン酸配位子は式II、III、IVおよびVによって記述される。これらの配位子は式Iの配位子ほど好適ではないが、本発明に有用な配位子と考えられる。これらの配位子は下記実施例記載の方法により製造することができるが、それだけの方法に限定されるものではない。

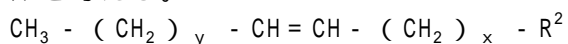
0価のニッケルは当業界公知の方法（米国特許第3,496,217号、同第3,631,191号、同第3,846,461号、同第3,847,959号、および同第3,903,217号、参考として添付）に従って製造または生成させることができる。有機リン配位子によって置き換え得る配位子を含む0価のニッケル化合物は、0価のニッケルの好適な原料である。このような好適な0価のニッケル化合物はNi(COD)₂（CODは1,5-オクタジエン）およびNi(P(O-o-C₆H₄CH₃)₃)₂(C₂H₄)であり、両方とも公知である。別法として2価のニッケル化合物を還元剤と組み合わせ、反応中において0価のニッケルの適当な原料として作用させることができる。適当な2価のニッケル化合物には式NiY₂の化合物が含まれる。ここでYはハロゲン、カーボキシレートまたはアセチルアセトネートである。適当な還元剤は金属の硼水素化物、金属のアルミニウム水素化物、金属アルキル、Zn、Fe、Al、Na、またはH₂である。元素状のニッケル、好ましくはニッケル粉末を米国特許第3,903,120号記載のようにハロゲン化された触媒と組み合わせても、0価のニッケルの適当な原料となる。

30

本発明の非共役非環式脂肪族モノオレフィン基質には、炭素数が2～約30で少なくとも1個の非共役脂肪族炭素炭素間二重結合を含む不飽和有機化合物が含まれる。3-ペンテンニトリルおよび4-ペンテンニトリルが特に好適である。適当な不飽和化合物には、オレフィン、および触媒を攻撃しない置換基、例えばシアノを置換したオレフィンが含まれる。これらの不飽和化合物は炭素数2～30のモノオレフィン、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-2等、非共役ジオレフィン、例えばアレシ、および置換基をもった化合物、例えば2-ペンテンニトリル、3-ペンテンニトリル、4-ペンテンニトリル、およびペント-3-エン酸メチルを含んでいる。

40

これらの本発明の基質を既述する二つの式、即ち式VIIおよびVIIIが下記に示されている。式VIの基質は式VIIの末端有機ニトリルを与え、式VIIIの基質は式IXの末端有機ニトリルを与える。



VI

10

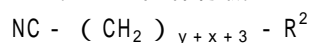
20

30

40

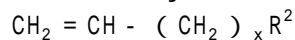
50

ここで R^2 はH、CN、 CO_2R^3 、またはパーフルオロアルキルであり、
 y は0～12、
 x は0～12であり、
 R^3 はアルキルである、
 は式VIの末端有機ニトリル生成物を生じる。



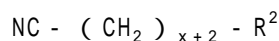
VII

ここで R^2 、 y および x は上記定義の通りである。



VIII

ここで R^2 はH、CN、 CO_2R^3 、またはパーフルオロアルキルであり、
 x は0～12、
 R^3 はアルキルである、
 は式IXの末端有機ニトリル生成物を生じる。



IX

ここで R^2 、 y および x は上記定義の通りである。

パーフルオロアルキルは $C_x(F_{2x+1})$ として定義される。ここで z は1～12である。

好適な基質は非共役直鎖アルケン、非共役直鎖アルケンニトリル、非共役直鎖アルケノエート、直鎖アルク-2-エノエート、およびパーフルオロアルキルエチレンである。最も好適な基質には2-、3-および4-ペンテンニトリル、2-、3-および4-ペンテン酸アルキル、および $C_xF_{2x+1}CH=CH_2$ （ここで x は1～12）である。

好適な生成物は末端アルカンニトリル、直鎖アルカンジニトリル、直鎖アルカン（ニトリル）エステル、および3-（パーフルオロアルキル）プロピオニトリルである。最も好適な生成物はアルキル5-シアノヴァレレート、および $C_xF_{2x+1}CH_2CH_2CN$ （ここで x は1～12）である。

本発明のヒドロシアン化法は、反応器にすべての反応原料を装入するか、または好ましくは反応器に触媒前駆体組成物または触媒成分を入れ、次いで不飽和有機化合物、随時存在させる促進剤および使用する溶媒、並びにシアン化水素を徐々に加えて行われる。HCNは液体としてまたは蒸気として反応器に送ることができる。他の方法としては反応器に触媒、随時存在させる促進剤、および使用する溶媒を入れ、不飽和化合物とHCNとを反応混合物に徐々に供給する方法である。不飽和化合物対触媒のモル比は約10:1～2000:1の範囲で変えることができる。

好ましくは反応媒質を例えば掻き回すか振盪させて攪拌する。シアン化された生成物は蒸溜のような通常の方法で回収することができる。反応はバッチ式または連続法のいずれかで行うことができる。

ヒドロシアン化反応は溶媒を用いまたは用いないで行うことができる。溶媒は反応温度および反応圧力において液体であり、不飽和化合物および触媒組成物に対して不活性でなければならない。一般にこのような溶媒は炭化水素、例えばベンゼンまたはキシレン、またはニトリル、例えばアセトニトリルまたはベンゾニトリルである。或る場合においてはヒドロシアン化すべき不飽和化合物を溶媒として使うこともできる。

好適な温度の正確な値は使用する特定の触媒組成物、使用する特定の不飽和化合物、および所望の反応速度に或る程度依存している。一般に約-25～約200の温度を用いることができ、約0～約150が好適である。

本発明を実施するには大気圧で満足な結果が得られるので、明白な経済的な理由により約0.05～約10気圧の圧力が好適である。しかし必要に応じ約0.05～100気圧の圧力を使用することもできる。

HCNは蒸気または液体として、或いは担体としてシアノヒドリンを用いる系において、反応器に加えることができる。米国特許第3,655,723号参照。その内容は参考として添付した。

10

20

30

40

50

本発明方法は触媒系の活性および選択性の両方に影響を及ぼす1種またはそれ以上のルイス酸促進剤を存在させて行うことができ、また行うことが好適である。促進剤は陽イオンがスカンジウム、チタン、バナジン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、硼素、アルミニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、カドミウム、レニウム、および錫から成る群から選ばれる無機または有機の金属化合物であることができる。適当な促進剤はまた米国特許第3,496,217号、同第3,496,218号、および4,774,353号に記載されている。これら特許の内容は参考資料として添付した。これらの促進剤の中には金属塩（例えば $ZnCl_2$ 、 CoI_2 、および $SnCl_2$ ）および有機金属化合物（例えば $RAICl_2$ 、 $R_3SnO_3SCF_3$ 、および R_3B 、ここでRはアルキルまたはアリール）である。

米国特許第4,874,884号には触媒系の触媒活性を増加させるための促進剤の相乗作用をもった組み合わせの選び方が記載されている。好適な促進剤は $CdCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $B(C_6H_5)_3$ および $(C_6H_5)_3SnX$ であり、ここで $X = CF_3SO_3$ 、 $CH_3C_6H_5SO_3$ または $(C_6H_5)_3BCN$ である。反応中存在する促進剤の量対ニッケルの量の比は約1:16～約50:1の範囲で変えることができる。

実施例

下記の実施例により本発明の方法および触媒組成物の具体化例を例示する。これらの実施例は本発明を限定するものではない。特記しない限り一般にHCN反応は下記の方法により行われる。恒温制御を行った油浴中で混合物を加熱する。0（氷浴中に保つて）の液体HCN中に窒素を通すことによりHCN/ N_2 ガス混合物としてHCNをフラスコに送る。これによって約35%（容積/容積）のHCNを含む蒸気流が得られる。窒素ガス流の速度によりHCNを送る速度が決定される。ガスクロマトグラフ（GC）分析法により試料の分析を行う。配位子は特記しない限り{2,2'-ビス-[1,1'-ピフェニル-2,2'-ジイル]フォスファイト}-3,3'-t-ブチル-5,5'-ジメトキシ-1,1'-ピフェニル}（配位子"A"）である。

実施例 1

式Iの配位子（配位子"A"）の製造

配位子"A"（式Iに対応）は文献記載の方法を用いて製造することができる。例えば国際特許公開明細書93,03839号、米国特許第4,769,498号、米国特許第4,688,651号、J.Amer.Chem.Soc.誌115巻2066頁（1993年）参照。

49mlの三塩化燐の中に2,2'-ピフェノール（28.1g、0.151モル）を含む溶液を2時間加熱還流させる。過剰の PCl_3 を蒸溜により除去する。真空蒸溜（140～143℃、0.5mmHg）により残渣を精製し、30.70g（収率91%）の1,1'-ピフェニル-2,2'-フォスフォロクロリダイトを得た（このものは粘稠な油であるが、不活性雰囲気中に長時間室温で放置すると固化して白色の固体になる）。 $^{31}P\{^1H\}$ NMR（121.4MHz、 d_8 -トルエン）：180.1（s）、85% H_3PO_4 外部基準。

次に0.6mlのトルエン中に1,1'-ピフェニル-2,2'-ジイルフォスフォロクロリダイト（1.40g、5.6ミリモル）を含む溶液に、12mlのトルエン中に2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジメトキシ-1,1'-ピフェニル（1.00g、2.80ミリモル）およびトリエチルアミン（1.79ml、22.4ミリモル）を含む溶液を15分に亙って加える。得られた混合物を徐々に一晩かけて室温に加温する。水（6.5ml）を加えた後、反応混合物を濾過する。残渣を数回水洗し、一晩真空で乾燥して白色固体を得た。この固体をアセトニトリルから再結晶し、白色粉末を得た（0.72g、収率33%）。 1H NMR（300MHz、 $CDCl_3$ ）；1.46（s）、18H；3.39（s、6H）；6.90～7.32（m、20H）； $^{31}P\{^1H\}$ NMR（121.4MHz、 d_8 - $CDCl_3$ ）；147.0（s）、85% H_3PO_4 外部基準。

実施例 2

配位子/ $Ni(COD)_2$ （ビス-(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル): $ZnCl_2$ 促進剤を用いる3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化

350mgの配位子"A"（0.44ミリモル）および20mgの $Ni(COD)_2$ （0.073ミリモル）を5mlのテトラヒドロフラン（THF）に溶解する。真空中で蒸発させることにより溶媒を除去する。5mlの3PNおよび10mg（0.073ミリモル）の $ZnCl_2$ を加えた。この混合物を50℃において30cc/分の N_2 流を用いHCNで15分間、60℃で15分間、さらに70℃で15分間処理する。この時間

後GCで分析した結果、面積強度77.1%のADNおよび20.7%の2 - メチル - グルタロニトリル (MGN) が見出だされた。

85mg (0.11ミリモル) の配位子 "A" を用い上記方法を繰り返した。70 に加熱した後、GC による分析の結果、面積強度はADNが45.6%、MGNが13.1%であった。

実施例 3

配位子/Ni (COD)₂:SnCl₂ 促進剤を用いた3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化

実施例 2 を繰り返したが、170mgの配位子 "A" (0.22ミリモル) および促進剤として14mgの SnCl₂ (0.074ミリモル) を使用した。GC分析の結果面積強度はADNが16.0%、MGNが3.9% であった。

実施例 4

配位子/Ni (COD)₂:BPh₃ 促進剤を用いた3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化

実施例 2 と同様な方法で170mgの配位子 "A" (0.22ミリモル) および促進剤として15mg (0.062ミリモル) のBPh₃ を用い、5cc/分のN₂ を使用し40 でヒドロシアン化を行った。3時間後、GC分析の結果、面積強度はADNが5.3%、MGNが0.39%であった。

同様に340mgの配位子 "A" (0.43ミリモル)、40mgのNi (COD)₂ (0.43ミリモル) および15mg (0.062ミリモル) のBPh₃ を用い上記実験を繰り返した。3cc/分のN₂ を使用し40 でヒドロシアン化を行った。3時間後、GC分析の結果、面積強度はADNが39.1%、MGNが2.1% であった。

実施例 5

配位子/Ni (COD)₂:Ph₃SnOTf 促進剤を用いた3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化

実施例 2 を繰り返したが、170mgの配位子 "A" (0.22ミリモル) および20mg (0.073ミリモル) のNi (COD)₂ を10mg (0.02ミリモル) のPh₃SnOTfと共に使用した。12cc/分のN₂ を使用し50 で5時間ヒドロシアン化を行なった。GC分析の結果面積強度はADNが47.9%、MGN が2.0%であった。

実施例 6

(COD)NiLの製造

Ni (COD)₂ を含む配位子 "A" 後、THF溶液から溶媒を除去した後、C₆D₆ 中の³¹P NMRは178.9 ppmおよび146.6ppmに2本の単一線から成っている。146.6ppmにおける共鳴線は自由な配位子 "A" に対応する。178.9ppmに於ける共鳴線は (COD) NiLであると決定された。50mg (0.18ミリモル) のNi (COD)₂ および215mgの配位子 (0.27ミリモル) を含むTHF溶液を一晩 30 攪拌する。白色の沈澱が生じ、これを濾過すると0.206gの (COD) NiLを得た。C₆D₆ 中の³¹ P NMR:178.9ppm。C₆D₆ 中の¹H NMR:7.7 (d、2H)、7.2 (m、8H)、7.0 (m、6H)、6.9 (d、2H)、6.6、2H)、4.8 (m、2H)、4.2 (m、2H)、2.9 (s、6H) 2.0 (m) + 1.7 (s) + 1.4 (m) (全面積26H)。

実施例 7

Ni (acac)₂/AlEt₃ および配位子からのニッケル触媒の製造

0.219g (0.85ミリモル) のNi (acac)₂ (acac = アセチルアセトネート) および1.004g (1.28ミリモル) の配位子 "A" を12mlのトルエン中に含む混合物を0 に冷却し、1.3mlのAl Et₃ (25%トルエン溶液、2.5ミリモル) を加えた。この混合物を室温に温め、次いで15分 40 間65 に加熱する。この混合物を一晩攪拌し、真空中で蒸発させて濃縮し、ヘキサンを加えて1.00gの黄色の固体を得た。C₆D₆ 中の³¹P NMR:169.8および162.8ppmにおいて単一線。³¹ P NMRはNiL₂とNiL (エチレン) との1:1混合物を示している。

実施例 8

Ni (acac)₂/AlEt₃ および配位子からのニッケル触媒の製造

2.193g (8.54ミリモル) のNi (acac)₂、10.073g (12.8ミリモル) の配位子 "A" および12.3ml (23.4ミリモル) のAlEt₃ を用いて実施例 7 の方法を繰り返した。この濃厚反応混合物にヘキサンを添加すると、5.866gの灰色の固体が得られた。この材料はC₆D₆ に溶解しない。THF - d₆ 中の³¹P NMRは166.9ppmの単一線から成っている。この材料を試料 "8A" と名付ける。濾液を再び濃縮し、ヘキサンを加えて1.916gの黄色の固体が沈澱させた。C₆D₆ 中の³¹P NMR:169.7ppm。この材料を試料 "8B" との名付ける。

10

20

30

40

50

実施例 9

Ni(acac)₂/AlEt₃および配位子からのニッケル触媒の製造

1.102g (4.294ミリモル)のNi(acac)₂、5.062g (6.43ミリモル)の配位子"A"および6.5ml (12.4ミリモル)のAlEt₃を用いて実施例8の方法を繰り返した。この混合物は65に加熱せず、室温で一晩攪拌した。濃縮しヘキサンを加えた後、4.340gの黄色の固体が分離された。C₆D₆中の³¹P NMRは実施例7のものと同じであったが、159.4ppmに小さいピークを示した。NMRによればLNi(エチレン):L₂Niの比は2:1であった。

実施例10

実施例7で製造された触媒を使用する3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化

実施例7の試料0.175g(ニッケル0.12ミリモル)および配位子"A"(0.190g(0.24ミリモル)に、5mlの3PNおよび20mg(0.04ミリモル)のPh₃SnOTfを加える。この混合物を12cc/分のN₂中を用い50においてHCNで処理する。50で2.5時間加熱した後、この混合物を0.5時間70で加熱する。GC分析の結果面積強度はADNに対し85.7%、MGNに対し4.0%であった。

10

実施例11

実施例8(8A)で製造された触媒を使用する3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化

試料"8A"0.175g(ニッケル0.11ミリモル)および配位子"A"0.190g(0.24ミリモル)に、5mlの3-ペンテンニトリルおよび20mg(0.04ミリモル)のPh₃SnOTfを加える。この混合物を12cc/分のN₂流を用い50においてHCNで処理する。2.5時間後、GC分析の結果面積強度はADNに対し64.5%、MGNに対し2.3%であった。

20

実施例12

実施例8(8B)で製造された触媒を使用する3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化

試料"8B"175mg(ニッケル0.11ミリモル)および配位子"A"190mg(0.24ミリモル)に、5mlの3-PNおよび20mg(0.04ミリモル)のPh₃SnOTfを加える。この混合物を12cc/分のN₂流を用い50においてHCNで処理する。3時間後、GC分析の結果面積強度はADNに対し21.9%、MGNに対し2.5%であった。

実施例13

実施例9で製造された触媒を使用する3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化

実施例9の生成物0.175g(ニッケル0.15ミリモル)および配位子"A"0.190g(0.24ミリモル)に、5mlの3-ペンテンニトリルおよび20mg(0.04ミリモル)のPh₃SnOTfを加える。トルエン2ml中に500mgを含む溶液を加え、この混合物を50に加熱する。1時間後、GC分析の結果面積強度はADNに対し37.4%、MGNに対し2.2%であった。トルエン2ml中に500mgを含む他の溶液を加え、この混合物を一晩70で攪拌する。1時間後、GC分析の結果ADN64.7%、MGN3.7%が存在することが示された。

30

実施例14

促進剤を用いない3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化

170mg(0.22ミリモル)の配位子"A"および20mg(0.073ミリモル)のNi(COD)₂を5mlのTHFに溶解する。真空中で蒸発させ溶媒を除去する。この混合物に5mlの3-ペンテンニトリルを加えた。この混合物を50において12cc/分のN₂流を用いヒドロシアン化する。2時間後、GC分析の結果面積強度はADNに対し1.5%、MGNに対し0.1%、2-エチルスクシノニトリル(ESN)に対し0.02%であった。

40

実施例15

Ph₃SnOTf促進剤を用いるメチル-3-ペンテンニトリルのヒドロシアン化

170mg(0.10ミリモル)のモル比1:1.5のLNi(エチレン)およびNiL₂、および190mg(0.24ミリモル)の配位子"A"を5mlのメチル-3-ペンテン酸に加える。この混合物に20mg(0.04ミリモル)のPh₃SnOTfを加えた。この混合物を50において12cc/分のN₂流を用い2時間、次いで70で2時間ヒドロシアン化する。しかる後GC分析の結果面積強度は3-シアノメチルヴァレレートに対し0.8%、4-シアノメチルヴァレレートに対し3.5%、5-シアノメチルヴァレレートに対し59.9%であった。

実施例16

50

塩化亜鉛促進剤を用いる 1 - オクテンのヒドロシアン化

5mlのTHFに340mg(0.43ミリモル)の配位子"A"および40mg(0.14ミリモル)のNi(COD)₂を加える。溶媒を除去し、3mlのトルエン、2mlの1 - オクテンおよび10mg(0.073ミリモル)のZnCl₂を加える。この混合物を60 において12cc/分のN₂流を用いヒドロシアン化する。2時間後、GC分析の結果シアン化n - オクチルの面積強度は16%であった。

実施例17

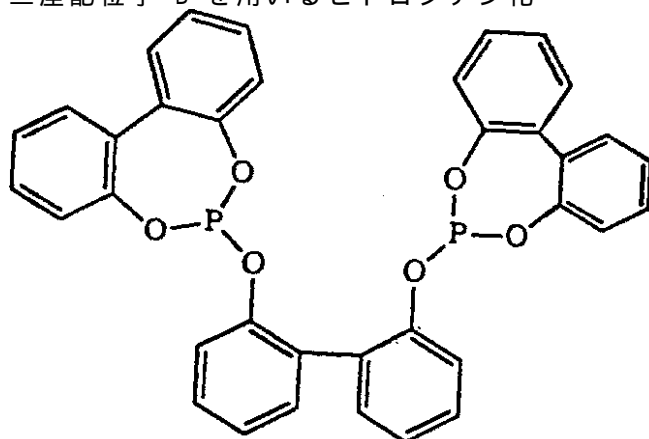
パーフルオロブチルエチレンのヒドロシアン化

5mlのTHFに340mg(0.43ミリモル)の配位子"A"および40mg(0.14ミリモル)のNi(COD)₂を加える。溶媒を除去し、5mlのトルエン、2mlのパーフルオロブチルエチレンおよび10mg(0.073ミリモル)のZnCl₂を加える。この混合物を40 において12cc/分のN₂流を用いヒドロシアン化する。0.5時間後、GC分析の結果オレフィンはずべてパーフルオロブチル - CH₂CH₂ - CNに変わったことが示された。

10

対照例18

二座配位子"B"を用いるヒドロシアン化



配位子 "B"

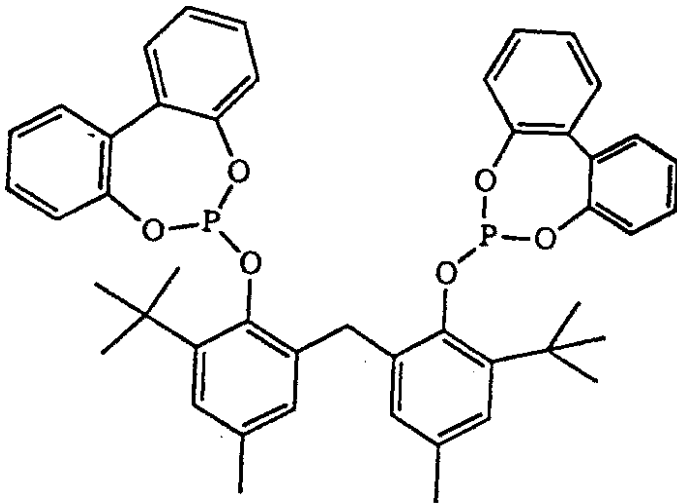
20

75mg(0.12ミリモル)の上記配位子"B"および20mg(0.07ミリモル)のNi(COD)₂を5mlのTHFに溶解し、溶媒を除去する。5mlの3 - ペンテンニトリルおよび10mg(0.073ミリモル)のZnCl₂を加える。30cc/分のN₂流を用いこの混合物を40 においてHCNで処理した。1.5時間後、アジポニトリルへの変化は全く見られなかった。上記配位子"B"0.150g(0.24ミリモル)を用い、N₂流を30cc/分として50 において15分間、60 において15分間、および70 において15分間上記方法を繰り返した。この時間後においてアジポニトリルへの変化は観測されなかった。

30

対照例19

配位子"C"を用いるヒドロシアン化



10

配位子 "C"

160mg (0.21ミリモル) の上記配位子 "C" および 20mg (0.07ミリモル) の $\text{Ni}(\text{COD})_2$ に 5ml の THF を加えた。溶媒を除去し、5ml の 3 - ペンテンニトリル および 10mg (0.073ミリモル) の ZnCl_2 を加える。30cc/分の N_2 流を用いこの混合物を 50 において 15 分間、60 において 15 分間、および 70 において 15 分間ヒドロシアン化する。アジポニトリルは全く生成し

20

なかった。

実施例 20

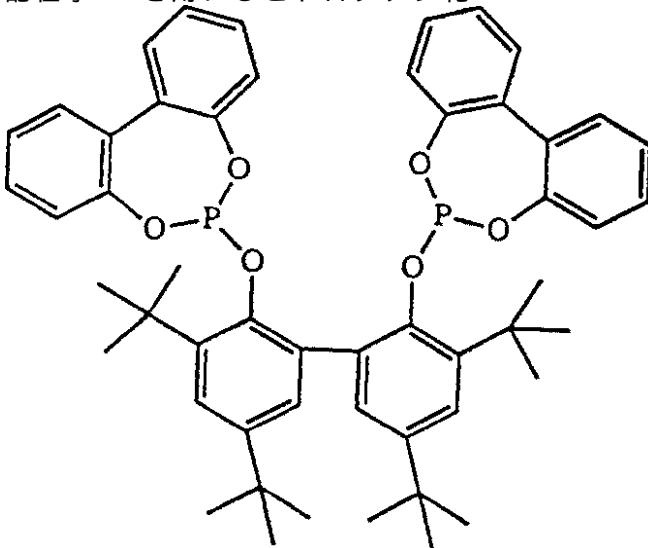
2 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化

NiL_2 (L = 配位子 "A") (0.100g; 0.06ミリモル)、 $\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{O}3\text{SCF}_3)$ (0.030g; 0.06ミリモル)、シス - 2 - ペンテンニトリル (0.017g; 0.21ミリモル) をベンゼン (1.30ml) およびアセトニトリル (0.50ml) 中に含む混合物を隔膜の栓をしたガラス瓶に入れ、窒素雰囲気中において攪拌しながら加熱 (71) する。この混合物に HCN (ベンゼン中に HCN を 2.55 モル含む溶液 50ml; $\text{HCNO} \cdot 0.0034\text{g}$; 0.13ミリモル) を注入し、周期的に試料を取り出して GC により分析する。1 時間後、この混合物は 2 - ペンテンニトリル (0.082ミリモル)、アジポニトリル (0.110ミリモル)、2 - メチルグルタロニトリル (0.006ミリモル)、2 - エチルスクシニトリル (0.002ミリモル)、およびヴァレロニトリル (0.007ミリモル) を含んでいた。

30

実施例 21

配位子 "D" を用いるヒドロシアン化



40

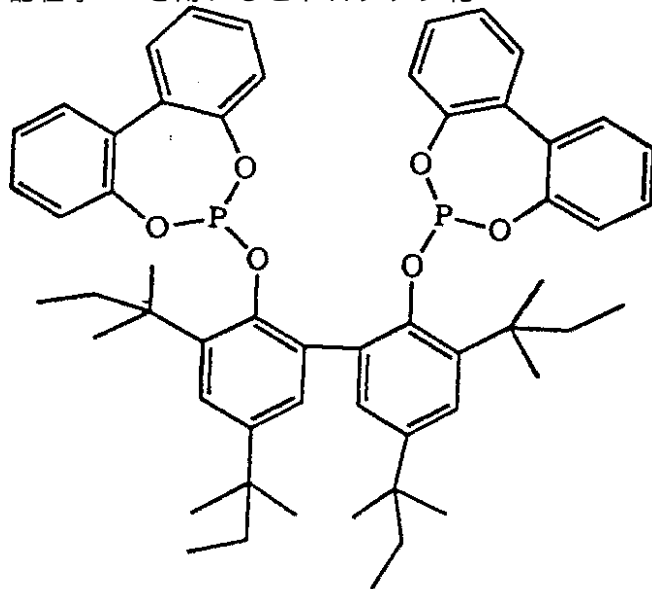
配位子 "D"

50

この配位子 "D" は 2,4 - ジ - t - ブチルフェノールを酸化してピフェノールにし、次いで 1, 1' - ビフェニル - 2,2' - ジイルフォスフォクロリデートと反応させることにより配位子 "A" と同様な方法で製造される。塩基として NEt_3 の代わりに $n\text{-BuLi}$ を用いる。369mg の配位子 "D" および 40mg の $\text{Ni}(\text{COD})_2$ を 5ml の THF に溶解し、溶媒を除去する。5ml の 3PN および 20mg の ZnCl_2 を加えた。この混合物を 12cc/分の N_2 流を用い 80 において HCN で処理する。1.5 時間後、GC 分析により決定された値として ADN 31.1%、MGN 7.9% および ESN 0.8% が得られた。

実施例 22

配位子 "E" を用いるヒドロシアン化



配位子 "E"

この配位子 "E" は 2,4 - ジ - t - ペンチルフェノールを空気で酸化してピフェノールにし、次いで 1.1' - ビフェニル - 2,2' - ジイルフォスフォクロリデートと反応させることにより配位子 "A" と同様な方法で製造される。塩基として NEt_3 の代わりに $n\text{-BuLi}$ を用いる。 C_6D_6 中における ^{31}P NMR は 145.1 ppm であった。380mg の配位子 "E" および 40mg の $\text{Ni}(\text{COD})_2$ を 5ml の THF に溶解し、溶媒を除去する。5ml の 3PN および 20mg の ZnCl_2 を加えた。この混合物を 12cc/分の N_2 流を用い 50、60、70、80 および 100 においてそれぞれ 15 分間 HCN で処理する。100 に加熱した後、GC 分析により決定された値として ADN 36.8%、MGN 8.5% および ESN 0.9% が得られた。

実施例 23 ~ 57

3 - ペンテンニトリルのヒドロシアン化に他のルイス酸促進剤を使用する方法 (L = 配位子 "A")

NiL_2 (0.230g; 0.14 ミリモル) および L (0.100g; 0.14 ミリモル) の混合物、3 - ペンテンニトリル (5.0ml、52 ミリモル) およびルイス酸促進剤 (0.14 ミリモル) (下記表記のもの) を 70 に加熱し、上記の蒸気移送法 (N_2 流 = 12cc/分) により 2 時間 HCN で処理する。変化率および選択率に関する結果を下記表に示す。変化率および選択率は下記によって定義する。

変化率 = $100 \times (\text{ADN} + \text{MGN} + \text{ENS})$ (元の 3PN)

選択率 = $100 \times \text{ADN} / (\text{ADN} + \text{MGN} + \text{ESN})$

ここで ADN はアジポニトリル、MGN は 2 - メチルグルタロニトリル、ESN は 2 - エチルスクシニニトリル、3PN は 3 - ペンテンニトリルである。

表

<u>実施例</u>	<u>促進剤</u>	<u>変化率%</u>	<u>選択率%</u>	
23	ZnBr ₂	26	83	
24	ZnI ₂	59	82	
25	ZnCl ₂	64	76	
26	ZnSO ₄	31	79	10
27	CuCl ₂	7	89	
28	CuCl	13	80	
29	Cu(O ₃ SCF ₃) ₂	4	95	
30	CoCl ₂	28	74	
31	CoI ₂	28	79	20
32	FeI ₂	25	79	
33	FeCl ₃	14	71	
34	FeCl ₂ (THF) ₂ *	52	75	
35	TiCl ₄ (THF) ₂ *	12	87	
36	TiCl ₄	25	80	30
37	TiCl ₃	24	85	
38	MnCl ₂	41	79	
39	ScCl ₃	13	88	
40	AlCl ₃	15	85	
41	(C ₈ H ₁₇)AlCl ₂	26	82	40
42	(i-C ₄ H ₉) ₂ AlCl	3	83	
43	Ph ₂ AlCl	13	81	
44	ReCl ₅	22	97	

45	ZrCl ₄	25	87
46	NbCl ₅	2	85
47	VCl ₃	7	85
48	CrCl ₂	1	80
49	MoCl ₅	3	78
50	YCl ₃	48	88
51	CdCl ₂	60	80
52	LaCl ₃	31	87
53	Er(O ₃ SCF ₃) ₃	34	90
54	Yb(O ₂ CCF ₃) ₃	36	84
55	SmCl ₃	40	83
56	BPh ₃	40	95
57	TaCl ₅	4	85

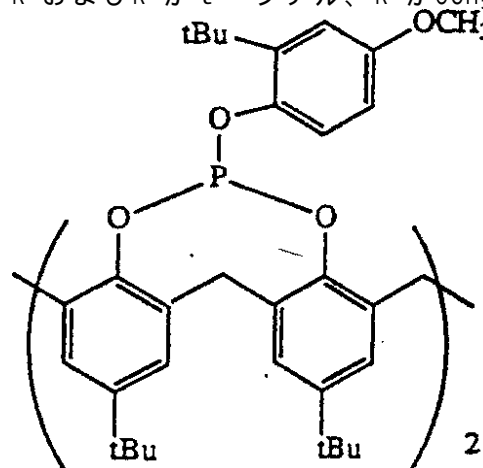
10

20

* テトラヒドロフラン

実施例 58

R⁶ および R⁷ が *t*-ブチル、R⁸ が OCH₃ である式 II の配位子（配位子 "F"）の製造



30

40

配位子 "F"

トルエン 20ml 中に PCl₃ および 2 - *t*-ブチル - 4 - メトキシフェノールから誘導されたジクロロナイト 1.44g に、20ml 中に 4 - *t*-ブチルカルボキシ [4] アレン 1.66g およびトリエチルアミン 1.3g を含む溶液を加える。この混合物を一晩攪拌し、1 時間還流させる。冷却した混合物をセリットを通して濾過し、トルエンで洗滌し、溶媒を除去して白色固体として所望の生成物 2.04g を得た。

³¹P { ¹H } (121.4MHz, C₆D₆) 116.06ppm.

実施例 59

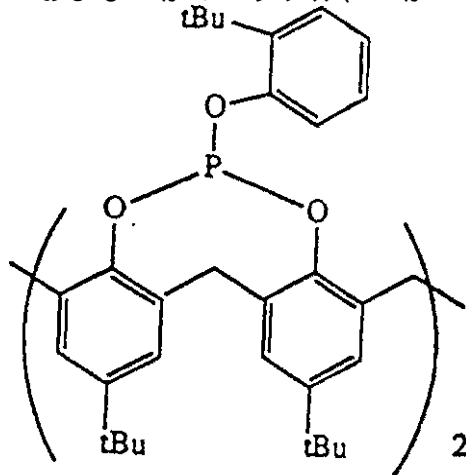
50

配位子 "F" を用いるヒドロシアン化

配位子 "F" 464mg および $\text{Ni}(\text{COD})_2 \cdot 0.040\text{g}$ を 5ml のテトラヒドロフランに溶解する。溶媒を除去し、20mg の ZnCl_2 および 5ml の 3 - PN を加えた。この混合物を窒素流 12cc/分を用い HCN で処理する。15分後、温度制御器を 60 に設定する。15分の間隔を置いて温度制御器を 70、80、および 100 に設定する。最後の温度設定において 15分後、GC 分析によってアジポニトリル (ADN) 19.0%、2 - メチルグルタルニトリル (MGN) 6.3% および 2 - エチルスクシノニトリル (ESN) 3.8% が見出だされた。

実施例 60

R^6 および R^7 が t - ブチル、 R^8 が H である式 II の配位子 (配位子 "G") の製造



配位子 "G"

トルエン 20ml 中に PCl_3 および 2 - t - ブチルフェノールから誘導されたジクロロダイト 1.22g に、20ml 中に 4 - t - ブチルカルボキシ [4] アレン 1.66g および トリエチルアミン 1.3g を含む溶液を加える。この混合物を一晩攪拌し、1 時間還流させる。冷却した混合物をセリットを通して濾過し、トルエンで洗滌し、溶媒を除去して白色固体として所望の生成物 1.926g を得た。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.4MHz、 C_6D_6) 115.6ppm。

実施例 61

配位子 "G" を用いるヒドロシアン化

配位子 "G" 342mg および $\text{Ni}(\text{COD})_2 \cdot 0.040\text{g}$ を 5ml のテトラヒドロフランに溶解する。溶媒を除去し、20mg の ZnCl_2 および 5ml の 3 - PN を加えた。この混合物を窒素流 12cc/分を用い HCN で処理する。油浴を最初 50 にする。15分間の間隔を置いた後、温度制御器を 60 に設定する。15分間隔後、温度制御器を 70、80、および 100 に設定する。最後の温度設定において 15分後、GC 分析によって ADN 17.1%、MGN 6.4%、および ESN 5.9% が見出だされた。

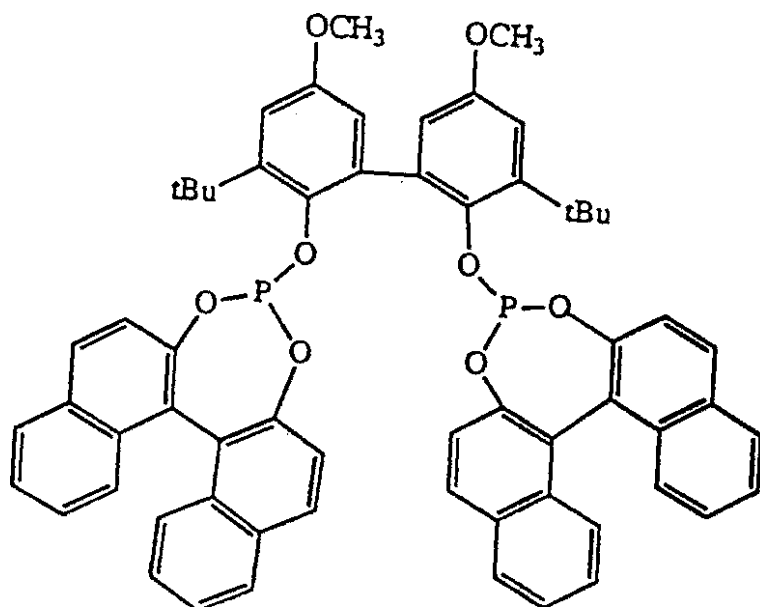
実施例 62

R^9 が OCH_3 、 R^{10} が t - ブチルの配位子 (配位子 "H") の製造

10

20

30



配位子 "H"

トルエン15ml中に PCl_3 0.7mlを含む溶液に、20ml中に1,1'-ビ-2-ナフトール2.3gおよびトリエチルアミン4.1mlを含む溶液を0 において加える。この混合物を室温において
 20 攪拌する。トルエン15ml中に2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジメトキシ-1,1'-
 ビフェニル1.43gを含む-20 の溶液に、ヘキサン中に1.77モルのn-ブチルリチウムを含む4.5mlを加える。この混合物を室温で1時間攪拌し、セリットを通して
 濾過し、トルエンで洗滌し、溶媒を除去して淡黄色の固体として所望の生成物4.044gを得た。 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.4MHz, C_6D_6) 146.84、146.74、146.62、146.20、146.10、154.76、1
 45.41、145.00、および144.89ppm。FABMS:検出値:M+H 687.10; $\text{C}_{62}\text{H}_{52}\text{O}_8\text{P}_2$ +Hに対する
 計算値:987.32。

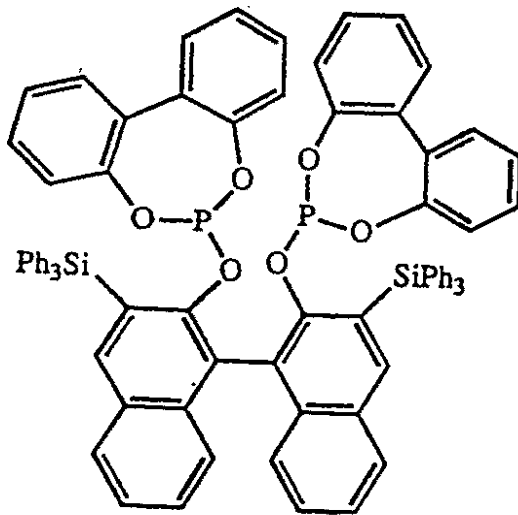
実施例63

配位子"H"を用いるヒドロシアン化

配位子"H"445mgおよび $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 0.040gを5mlのテトラヒドロフランに溶解する。溶媒を
 30 除去し、20mgの ZnCl_2 および5mlの3-PNを加えた。この混合物を窒素流12cc/分を用いHCN
 で処理する。油浴を最初50 にする。15分間の間隔を置いた後、温度制御器を60 に設定
 する。15分間隔後、温度制御器を70、80、および100 に設定する。最後の温度設定にお
 いて15分後、GC分析によってADN37.0%、MGN5.0%、およびESN0.9%が見出された。

実施例64

R^{14} がトリフェニルシリルである式IVの配位子(配位子"J")の製造



配位子 "J"

トルエン (10ml) 中に2,2 - ビフェニルおよび PCl_3 から誘導されたクロリダイト (0.34g/1.37ミリモル) を -40 で溶解する。3,3 - トリフェニルシリル - 1,1' - ビ - 2 - ナフトール (0.80g/0.68ミリモル) およびトリエチルアミン (0.5ml) をトルエン (15ml) に溶解し、この溶液を上記冷溶液に滴下する。この混合物を一晩攪拌する。固体を濾過し、溶媒を除去して淡黄色の固体として所望の生成物0.65gを得た。 ^{31}P NMR (CDCl_3) : 146.23 (小さいピーク)、136.37 (主ピーク) および13 (小さいピーク)。

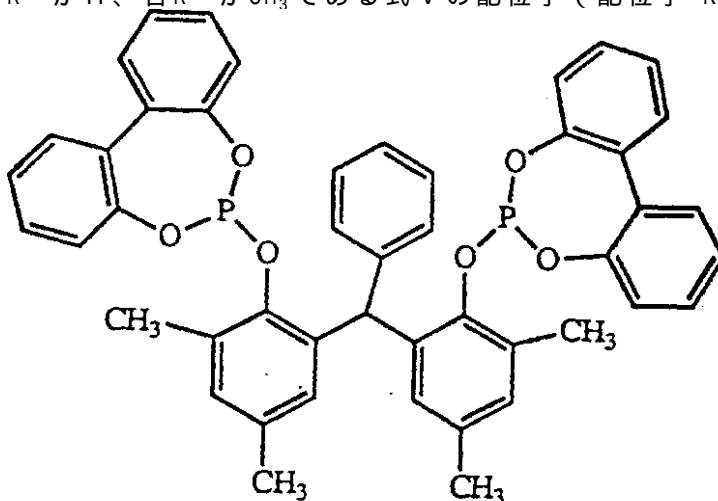
実施例65

配位子 "J" を用いるヒドロシアン化

配位子 "J" 517mg、 ZnCl_2 0.020g および $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 0.040g を5mlの3PNに溶解する。この混合物を窒素流30cc/分を用い70 で1時間HCNで処理する。GC分析によってADN9.3%、MGN0.6%、およびESN0.1%が見出だされた。

実施例66

R^{12} が H、各 R^{13} が CH_3 である式 V の配位子 (配位子 "K") の製造



配位子 "K"

トルエン20ml中に2,2' - ビフェニルおよび PCl_3 から誘導されたクロリダイト2.0gを含む溶液に、2,2' - ベンジリデンビス (4.6 - ジメチルフェノール) (Yamada.F.; Nishiyama, T.; Yamamoto, M. および Tanaka, K. の Bull. Chem. Soc. Jpn. 誌62巻3603頁 (1989年) 記載の方法で製造) 1.95g およびトリエチルアミン2gを20mlのトルエン中に含む溶液を加える。この混合物を一晩攪拌し、1時間還流させる。冷却した混合物をセリットを通して濾過し、トル

10

20

30

40

50

エンで洗滌し、溶媒を除去し、褐色の固体として所望の生成物3.912gを得た。 ^{31}P NMR (121.4MHz、 C_6D_6) :148.00ppm。

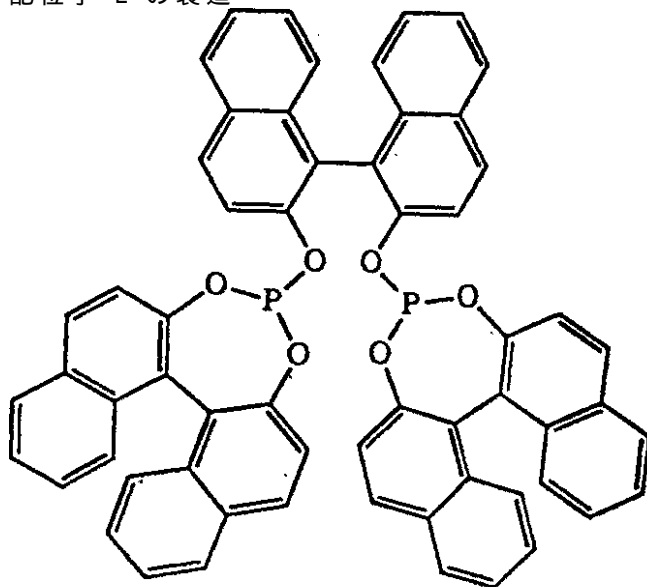
実施例67

配位子 "K" を用いるヒドロシアン化

配位子 "K" 327mg、および $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 0.040g を 5ml のテトラヒドロフランに溶解する。溶媒を除去し、20mg の ZnCl_2 および 5ml の 3PN を加えた。この混合物を窒素流 30cc/分 を用い 70 で 1 時間 HCN で処理する。GC 分析によって ADN 12.9%、MGN 42.0% および ESN 0.4% が見出された。

対照例68

配位子 "L" の製造



配位子 "L"

国際特許公開明細書 93/03839 号 実施例 6 記載の方法で配位子 "L" をつくったが、該文献記載の PCl_3 の量を PCl_3 の必要モル数に対応させず、適切な調節を行った。トルエン (10ml) に三塩化リン (0.32g、2.3ミリモル) を溶解し、この溶液を 0 に冷却する。S - 1,1' - ビ - 2 - ナフトール (1.0g、3.5ミリモル) およびトリエチルアミン (0.8ml、6.0ミリモル) をトルエン (30ml) に溶解し、この溶液を PCl_3 溶液に滴下する。この混合物を加熱し 2 時間還流させる。固体分を濾過し、溶媒を除去し、白色固体として 0.8g を得た。 ^{31}P NMR (CDCl_3) : 145.4。

対照例69

配位子 "L" を用いるヒドロシアン化

配位子 "L" 327mg、 ZnCl_2 0.020g、および $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 0.040g を 5ml の 3PN に溶解する。この混合物を窒素流 30cc/分 を用い 70 で 1 時間 HCN で処理する。GC 分析によって ADN 1.8%、MGN 0.8%、および ESN 0.2% が見出された。

対照例70

配位子 "L" を用いるヒドロシアン化

配位子 "L" 327mg、 ZnCl_2 0.020g、および $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 0.040g を 5ml の 3PN に溶解する。この混合物を窒素流 30cc/分 を用い 70 で 1 時間 HCN で処理する。GC 分析によって ADN 3%、MGN 1.5%、および ESN 0.3% が見出された。

対照例71

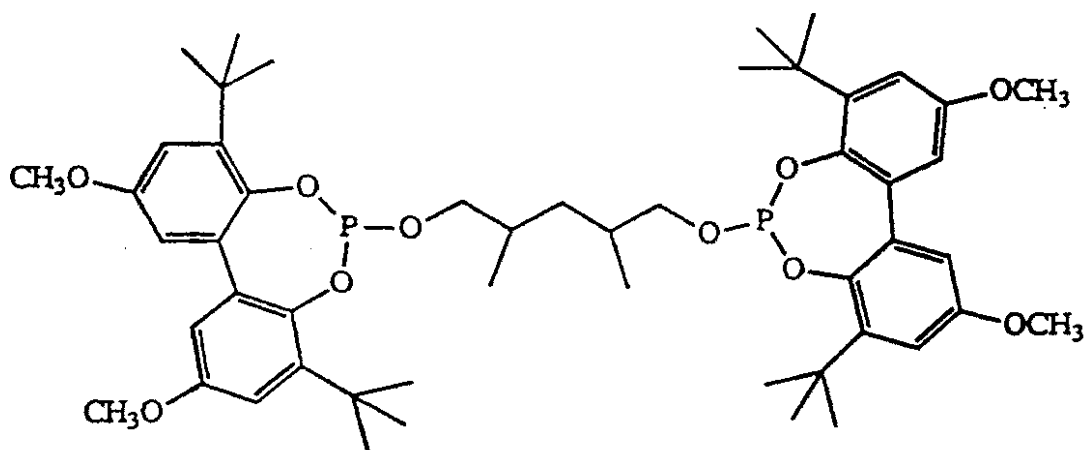
配位子 "M" の製造

10

20

30

40



配位子 "M"

国際特許公開明細書93/03839号実施例1記載の方法で配位子 "M" をつくった。トルエン (10ml) に三塩化燐 (0.66g、4.8ミリモル) を溶解し、0 に冷却する。2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメトキシ-1,1'-ビフェニル (2.7ml、19.2ミリモル) をトルエン (25ml) に溶解する。この溶液をPCl₃の冷溶液に滴下する。滴下終了後この混合物を1、5時間加熱還流させる。次いでこの混合物を0 に冷却し、固体の(2*R*,4*R*)-()-ペンタジオール (0.25g、2.4ミリモル) を加えた。この混合物を再び1.5時間加熱還流させ、次いで一晩室温で攪拌する。固体を濾過し、真空中でトルエンを除去する。得られた黄色の固体を高温のCH₃CN (約10ml) に溶解し、室温で攪拌する。得られた白色の固体を取り出し、冷CH₃CNで洗滌し、乾燥する。1.3gの生成物を捕集した。³¹P NMR (CDCl₃) : 146.2。

対照例72

配位子 "M" を使用するヒドロシアン化

配位子 "M" 368mg、ZnCl₂ 0.020g、およびNi (COD)₂ 0.040gを5mlの3PNに溶解する。この混合物を窒素流30cc/分を用い70 で1時間HCNで処理する。GC分析によってADN0.0%、MGN0.2%、およびESN0.0%が見出された。

以上本発明の特定の具体化例を説明したが、当業界の専門家は、本発明の精神および実質的な特徴を逸脱することなく、本発明に対して多くの変形、置換および再整理を行い得ることを了解されたい。本発明の範囲としては上記説明ではなく下記の特許請求の範囲を参照すべきである。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 クルーザー, クリステイナ・アン
アメリカ合衆国デラウェア州19808ウilmington・アパートメント2シー・ドランコート
4

(72)発明者 マツキニー, ロナルド・ジエムズ
アメリカ合衆国デラウェア州19803ウilmington・レイクウッドドライブ1243

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 国際公開第93/003839(WO, A1)
米国特許第04774353(US, A)
米国特許第05175335(US, A)
J. Am. Chem. Soc., 1993年, Vol.115, No.5, pp2066-2068

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C07C253/08-253/12
CA(STN)
REGISTRY(STN)