

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4087494号  
(P4087494)

(45) 発行日 平成20年5月21日(2008.5.21)

(24) 登録日 平成20年2月29日(2008.2.29)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 7 C 209/62 (2006.01)** C O 7 C 209/62  
**C O 7 C 209/48 (2006.01)** C O 7 C 209/48  
**C O 7 C 209/50 (2006.01)** C O 7 C 209/50  
**C O 7 C 209/86 (2006.01)** C O 7 C 209/86  
**C O 7 C 211/36 (2006.01)** C O 7 C 211/36

請求項の数 2 (全 11 頁)

|              |                       |           |                          |
|--------------|-----------------------|-----------|--------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願平10-88244           | (73) 特許権者 | 591063187                |
| (22) 出願日     | 平成10年3月18日(1998.3.18) |           | バイエル アクチエンゲゼルシャフト        |
| (65) 公開番号    | 特開平10-265446          |           | Bayer Aktiengesellschaft |
| (43) 公開日     | 平成10年10月6日(1998.10.6) |           | ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン (     |
| 審査請求日        | 平成17年2月9日(2005.2.9)   |           | 番地なし)                    |
| (31) 優先権主張番号 | 19711549.7            |           | D-51368 Leverkusen,      |
| (32) 優先日     | 平成9年3月20日(1997.3.20)  |           | Germany                  |
| (33) 優先権主張国  | ドイツ(DE)               | (74) 代理人  | 100062144                |
|              |                       |           | 弁理士 青山 稔                 |
|              |                       | (74) 代理人  | 100083356                |
|              |                       |           | 弁理士 柴田 康夫                |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1-アミノ-1-メチル-3-(4)-アミノメチルシクロヘキサンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 第1段階にて、4-(5)-アミノメチル-1-メチルシクロヘキセン(CMA)、シアン化水素酸、および硫酸水溶液を、60~120℃の温度で同時に反応させて1-ホルムアミド-1-メチル-3-(4)-アミノメチルシクロヘキサン(FMA)を形成し、  
 b) 第2段階にて、水を添加し、1-ホルムアミド-1-メチル-3-(4)-アミノメチルシクロヘキサン(FMA)および未反応のシアン化水素酸を加水分解し、次いで、  
 c) 必要に応じて蟻酸を除去した後、塩基を添加し、第2段階反応で得られた反応混合物から1-アミノ-1-メチル-3-(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)を抽出分離すること  
 からなる1-アミノ-1-メチル-3-(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)の製造方法。

【請求項2】

a) 第1段階にて、4-(5)-アミノメチル-1-メチルシクロヘキセン(CMA)、シアン化水素酸、および硫酸水溶液を、80~120℃の温度で同時に反応させて1-ホルムアミド-1-メチル-3-(4)-アミノメチルシクロヘキサン(FMA)を形成し、  
 b) 第2段階にて、水を添加し、1-ホルムアミド-1-メチル-3-(4)-アミノメチルシクロヘキサン(FMA)および未反応のシアン化水素酸を加水分解し、次いで、  
 c) 必要に応じて蟻酸を除去した後、塩基を添加し、第2段階反応で得られた反応混合物から1-アミノ-1-メチル-3-(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)を抽

出分離すること

からなる1-アミノ-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、1-イソシアナト-1-メチル-3(4)-イソシアナトメチルシクロヘキサン(IMCI)を製造するための先駆物質である、1-アミノ-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)の製造方法に関する。

【0002】

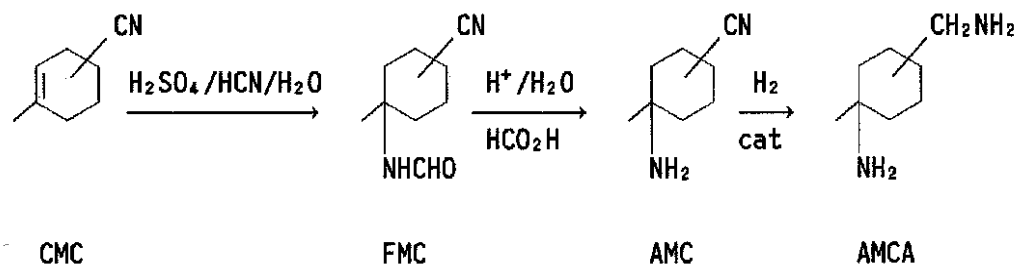
10

【従来の技術】

DE-A 4,401,929には、1-アミノ-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)の製造方法が記載され、それは以下の反応スキーム：

【0003】

【化1】



20

で説明される。

【0004】

この反応機構によれば、リッター反応において出発生成物として働く4(5)-シアノ-1-メチルシクロヘキセン(CMC)を、硫酸の存在下でシアン化水素酸と反応させて、1-ホルムアミド-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(FMC)を形成する。次の反応工程で、該1-ホルムアミド-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(FMC)を、酸性状態にて加水分解して、1-アミノ-1-メチル-3(4)-シアノシクロヘキサン(AMC)を形成する。次いで、これを水素化して1-アミノ-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)を形成する。リッター反応の間に、FMCを高選択率に形成するには、かなり過剰のシアン化水素酸が必要である。これは、相当な安全対策を用いてのみ、この方法进行操作し得ることを意味する。

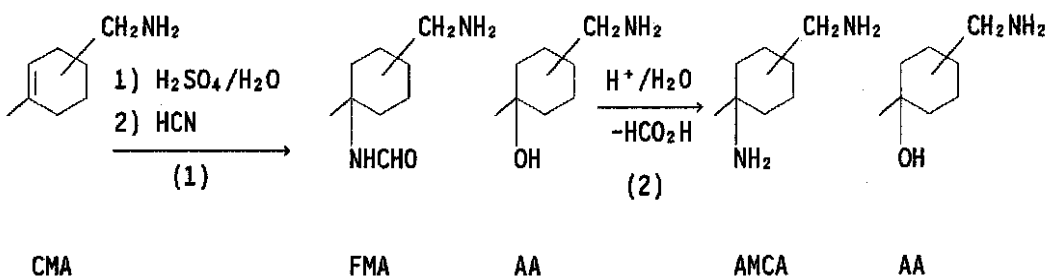
30

【0005】

欧州特許出願EP-A 0,153,561には、1-アミノ-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)の製造方法が記載され、それは以下の反応スキームによる。

【0006】

【化2】



40

【0007】

50

この製法では、リッター反応(1)は、4(5)-アミノメチル-1-メチルシクロヘキセン(CMA)を硫酸中に添加し、次いでこの反応混合物にシアン化水素酸を10~50℃にて添加することにより行われる。ちょうど4時間後、約13%の3(4)-アミノメチル-1-メチルシクロヘキサノール(AA)が得られるが、このAAは、蒸留により1-アミノ-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)から分離するのが難しい(E P-A 0 1 5 3, 5 6 1の実施例1aを参照)。記載の方法によれば、続く加水分解反応(2)は、3時間の反応時間を要する。リッター反応(1)および加水分解反応(2)に要する反応時間の長いために、この製法は、かなりの投資とエネルギーコストを要する。

#### 【0008】

欧州特許出願E P-A 0 1 5 3, 5 6 1ではまた、3(4)-アミノメチル-1-メチルシクロヘキサノール(AA)をリッター反応の出発材料に使用することも可能である。しかし、この場合に達成される選択率は、約75%でしかない。したがって、E P-A 0 1 5 3, 5 6 1によれば、全体の選択率として約81%が得られる。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、4(5)-アミノメチル-1-メチルシクロヘキセン(CMA)から1-アミノ-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)を製造する際に、短反応時間および高選択率を達成し、前記方法に比べて明らかに経済的に得な方法を提供することにある。

この目的は、以下に記載の本発明の方法により達成することができる。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、

a) 第1段階にて、4(5)-アミノメチル-1-メチルシクロヘキセン(CMA)、シアン化水素酸、および硫酸水溶液を、60~120℃、好ましくは80~120℃の温度で同時に反応させて1-ホルムアミド-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(FMA)を形成し、

b) 第2段階にて、水を添加し、1-ホルムアミド-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(FMA)および未反応のシアン化水素酸を加水分解し、次いで、

c) 必要に応じて蟻酸を除去した後、塩基を添加し、第2段階反応で得られた反応混合物から1-アミノ-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)を抽出分離すること

からなる1-アミノ-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)の製造方法に関する。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の製造方法の第1段階において、CMA 1モル当たり、1~3モルのシアン化水素酸、好ましくは1.1~1.7モルのシアン化水素酸、および2~3モルの硫酸、好ましくは2.2~2.7モルの硫酸を添加する。硫酸の水分は、CMA：水のモル比が1：7~1：2、好ましくは1：6~1：3になるように調整する。

本発明の製法では、99%量より大の転化率に要する反応時間は、第1段階反応では3~60分である。高温ならびに過剰のシアン化水素酸および硫酸は、反応を加速する。

該反応の第1段階は、攪拌容器内で不連続式に行ってもよく、また、連続式に行ってもよく、連続式が好ましい。連続反応は、カスケードの攪拌容器内、ループ形反応器内または管形反応器内、およびこれらの反応器をシリーズに連結したものの中で行われる。ループ形反応器と管形反応器の組み合わせが、反応熱を有利に放散させるので特に好ましい。

本発明の製造温度では、シアン化水素酸が加水分解して蟻酸アンモニウムを形成すると予想されるので、該反応の第1段階で高収率を達成した事実は、意外である。さらに、出発化合物(CMA、シアン化水素酸および硫酸水溶液)を、本発明の温度の60~120℃

10

20

30

40

50

、好ましくは80～120℃で同時に添加することにより、95%より大の選択率を達成したことも意外である。EP-A0、153、561に記載される方法において、本発明の温度にて該出発化合物を添加すると、選択率の極めて低いことが予想される。それは、3(4)-アミノメチル-1-メチルシクロヘキサノール(AA)が、目的のリッター反応の分子間二量化により除かれるためである。

#### 【0012】

本発明の製法の第2段階において、第1段階で形成された該1-ホルムアミド-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン、および過剰のシアン化水素酸を加水分解する。この反応では、反応混合物中の硫酸濃度が35～60重量%、好ましくは35～45重量%になるように水を添加する。該加水分解は、80～120℃の温度にて行う。第2段階は、不連続式および連続式(例えば攪拌容器のカスケードまたは管形反応器内)のいずれにより行ってもよい。

10

1-アミノ-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)を加水分解後の反応混合物から分離するには、抽出を行う。抽出の前に、加水分解で得られた該反応混合物に塩基を添加して、アルカリ性にする。適当な塩基には、アンモニア水溶液、アルカリ金属水酸化物(例えば水酸化ナトリウム)および/またはアルカリ土類金属水酸化物が挙げられる。アンモニア水溶液を、該反応混合物が6～20%のアンモニア濃度、8～15%のAMCA濃度、および10～30%の硫酸アンモニウム濃度を有するような量にて添加する。

中和に使用するアルカリ金属およびアルカリ土類金属水酸化物、特に水酸化ナトリウムの量および水分は、反応混合物が、10～14のpH、好ましくは12～14、10～25%の硫酸塩(ナトリウム)濃度、および5～15%のAMCA濃度を有するように選択する。

20

#### 【0013】

AMCAを抽出するための適当な抽出剤には、塩素化炭化水素、例えばジクロロメタンまたはクロロベンゼン；トルエン、キシレンなどの炭化水素；t-ブチルメチルエーテルなどのエーテル；酢酸エチル、n-酢酸ブチルなどのエステル；メチルイソブチルケトン、メチル-t-ブチルケトンなどのケトン；n-ブタノール、イソブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、2-メチル-4-ペンタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール；ならびにこれら溶剤の混合物が挙げられる。トルエン、イソブタノール、シクロヘキサノールおよび2-メチル-4-ペンタノールが特に好ましい。

30

AMCAの分離に先立ち、1-ホルムアミド-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(FMA)および過剰のシアン化水素酸を加水分解した後の反応混合物内に存在する蟻酸を除去することが好ましい。蟻酸の除去は、AMCAの抽出後に残る塩溶液から、有用な生成物、例えば硫酸アンモニウムまたは硫酸ナトリウムを純粋な状態で分離する場合に特に好ましい。蟻酸の分離は、抽出によって行う。アンモニアまたは水酸化ナトリウムを添加して、pHを1.3～3.0の値に調整する。この抽出のために適当な抽出剤には、イソブタノール、シクロヘキサノール、2-メチル-4-ペンタノールなどのアルコールが挙げられる。

AMCAの抽出後に残る塩溶液を、適当な手段により処理して有用な物質に変えてもよい。例えば、硫酸ナトリウムおよび場合により蟻酸ナトリウムを含む塩溶液を電気分解にかけ、得られた硫酸および苛性ソーダ溶液(場合により濃縮後)を前記反応工程に再循環してもよい。硫酸ナトリウムおよび蟻酸ナトリウムを含む塩溶液から、硫酸ナトリウムを選択的に結晶化することも可能である。硫酸アンモニウムおよび場合により蟻酸アンモニウムを含む塩溶液を熱分解してもよく、これは、硫酸製造用に回収される二酸化硫黄を生成する。結晶化により、硫酸アンモニウムを有用生成物として純粋な状態で分離することも可能である。

40

本発明の製法により得られるAMCAは、抽出剤を除去した後、必要に応じて公知の方法でホスゲン化(phosgenate)してIMCIを形成することができる。

#### 【0014】

50

以下の実施例において、％は、全て重量％である。

【0015】

【実施例】

1. リッター反応

4 (5) アミノメチルー１－メチルシクロヘキセン（CMA）、シアン化水素酸および硫酸水溶液を、攪拌容器（155 mL）へオーバーフローさせながら連続的にポンプで注入した。60分後、HPLCにより選択率および転化率をオーバーフロー内で測定した。各実施例の結果を第1表に示す。

【0016】

【表1】

第1表

| 実施例<br>No. | 添加速度   |       |        |       |           |       |           |       |           |       | 全流量    |       |
|------------|--------|-------|--------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|--------|-------|
|            | CMA    |       | HCN    |       | 硫酸<br>70% |       | 硫酸<br>75% |       | 硫酸<br>80% |       | ml/min | g/min |
|            | ml/min | g/min | ml/min | g/min | ml/min    | g/min | ml/min    | g/min | ml/min    | g/min |        |       |
| 1          | 3.42   | 3.04  | 1.20   | 0.85  |           |       | 5.71      | 9.45  |           |       | 10.33  | 13.43 |
| 2          | 3.42   | 3.04  | 1.20   | 0.85  |           |       | 5.71      | 9.54  |           |       | 10.33  | 13.43 |
| 3          | 3.42   | 3.04  | 1.20   | 0.85  |           |       | 5.71      | 9.54  |           |       | 10.33  | 13.43 |
| 4          | 6.84   | 6.09  | 2.41   | 1.71  |           |       | 11.41     | 19.07 |           |       | 20.67  | 26.87 |
| 5          | 6.84   | 6.09  | 2.41   | 1.17  |           |       | 11.42     | 19.07 |           |       | 20.67  | 26.87 |
| 6          | 7.53   | 6.70  | 2.65   | 1.88  |           |       | 10.49     | 17.52 |           |       | 20.67  | 26.10 |
| 7          | 8.02   | 7.14  | 2.82   | 2.00  |           |       | 9.83      | 16.42 |           |       | 20.67  | 25.56 |
| 8          | 8.38   | 7.46  | 2.95   | 2.09  |           |       | 9.34      | 15.60 |           |       | 20.67  | 25.15 |
| 9          | 5.13   | 4.57  | 1.80   | 1.28  |           |       | 8.57      | 14.31 |           |       | 15.50  | 20.16 |
| 10         | 7.91   | 7.04  | 2.78   | 1.97  |           |       |           |       | 9.97      | 17.25 | 20.66  | 26.26 |
| 11         | 7.68   | 6.84  | 2.29   | 1.63  |           |       | 10.70     | 17.87 |           |       | 20.67  | 26.33 |
| 12         | 7.53   | 6.70  | 2.65   | 1.88  |           |       | 10.49     | 17.52 |           |       | 20.67  | 26.10 |

10

20

30

40

50

【0017】

【表2】

第1表 (続き)

| 試験 No. | 温度<br>°C | 滞留時間<br>min | 分析   |       |      |      | 転化率 |     | 選択率<br>FMA +<br>AMCA |
|--------|----------|-------------|------|-------|------|------|-----|-----|----------------------|
|        |          |             | AA   | FMA   | AMCA | CMA  | AA  | CMA |                      |
|        |          |             | wt-% | wt-%  | wt-% | wt-% | %   | %   | %                    |
| 1      | 80       | 15.00       | 0.13 | 28.00 | 2.20 | 0.00 | 99  | 100 | 99                   |
| 2      | 100      | 15.00       | 0.00 | 25.00 | 4.75 | 0.00 | 100 | 100 | 99                   |
| 3      | 117      | 15.00       | 0.13 | 19.33 | 9.48 | 0.00 | 99  | 100 | 100                  |
| 4      | 101      | 7.50        | 0.84 | 27.50 | 1.90 | 0.00 | 97  | 100 | 99                   |
| 5      | 87       | 7.50        | 1.93 | 27.00 | 1.06 | 0.00 | 93  | 100 | 99                   |
| 6      | 100      | 7.50        | 1.40 | 29.21 | 2.84 | 0.00 | 95  | 100 | 98                   |
| 7      | 100      | 7.50        | 2.35 | 30.10 | 3.49 | 0.00 | 93  | 100 | 97                   |
| 8      | 100      | 7.50        | 3.37 | 31.73 | 3.53 | 0.00 | 90  | 100 | 99                   |
| 9      | 100      | 10.00       | 0.21 | 27.52 | 2.50 | 0.00 | 99  | 100 | 100                  |
| 10     | 104      | 7.50        | 0.00 | 33.86 | 1.33 | 0.00 | 100 | 100 | 97                   |
| 11     | 67       | 7.50        | 5.95 | 27.13 | 0.36 | 0.00 | 80  | 100 | 98                   |
| 12     | 65       | 7.50        | 0.00 | 33.21 | 1.00 | 0.00 | 100 | 100 | 99                   |

【0018】

【表3】

10

20

30

40

第1表 (続き)

| 添加速度      |        |       |        |       |           |       |           |       |           |       |       |        | 全流量   |        |       |        |
|-----------|--------|-------|--------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| 試験<br>No. | CMA    |       | HCN    |       | 硫酸<br>70% |       | 硫酸<br>75% |       | 硫酸<br>80% |       | g/min | ml/min | g/min | ml/min | g/min | ml/min |
|           | ml/min | g/min | ml/min | g/min | ml/min    | g/min | ml/min    | g/min | ml/min    | g/min |       |        |       |        |       |        |
| 13        | 7.68   | 6.84  | 2.29   | 1.63  |           |       | 10.70     | 17.87 |           |       | 20.67 | 26.33  |       |        |       |        |
| 14        | 9.59   | 8.54  | 2.90   | 2.06  |           |       | 13.35     | 22.29 |           |       | 25.84 | 32.89  |       |        |       |        |
| 15        | 9.60   | 8.54  | 2.90   | 2.06  |           |       | 13.35     | 22.29 |           |       | 25.85 | 32.90  |       |        |       |        |
| 16        | 9.60   | 8.54  | 2.90   | 2.06  |           |       | 13.35     | 22.29 |           |       | 25.85 | 32.90  |       |        |       |        |
| 17        | 6.43   | 5.72  | 1.91   | 1.36  |           |       | 7.15      | 11.94 |           |       | 15.49 | 19.02  |       |        |       |        |
| 18        | 4.91   | 4.37  | 1.46   | 1.04  | 9.12      | 14.68 |           |       |           |       | 15.49 | 20.09  |       |        |       |        |
| 19        | 5.45   | 4.85  | 1.62   | 1.15  | 8.38      | 13.49 |           |       |           |       | 15.45 | 19.49  |       |        |       |        |
| 20        | 5.83   | 5.19  | 1.74   | 1.24  | 7.90      | 12.72 |           |       |           |       | 15.47 | 19.14  |       |        |       |        |
| 21        | 6.48   | 5.77  | 0.00   | 0.00  |           |       | 9.02      | 15.06 |           |       | 15.50 | 20.83  |       |        |       |        |
| 22        | 6.48   | 5.77  | 0.00   | 0.00  |           |       | 9.02      | 15.06 |           |       | 15.50 | 20.83  |       |        |       |        |
| 23        | 6.48   | 5.77  | 0.00   | 0.00  |           |       | 9.02      | 15.06 |           |       | 15.50 | 20.83  |       |        |       |        |

【0019】

【表4】

10

20

30

40

第1表 (続き)

| 試験 No. | 温度<br>°C | 滞留時間<br>min | 分析    |       |      |      | 転化率 |     | 選択率 |
|--------|----------|-------------|-------|-------|------|------|-----|-----|-----|
|        |          |             | AA    | FMA   | AMCA | CMA  | AA  | CMA |     |
|        |          |             | wt-%  | wt-%  | wt-% | wt-% | %   | %   | %   |
| 13     | 84       | 7.50        | 2.63  | 31.15 | 0.91 | 0.00 | 91  | 100 | 100 |
| 14     | 71       | 6.00        | 7.18  | 26.35 | 0.23 | 0.00 | 76  | 100 | 99  |
| 15     | 80       | 6.00        | 3.47  | 30.55 | 0.48 | 0.00 | 88  | 100 | 100 |
| 16     | 90       | 6.00        | 2.33  | 30.50 | 1.53 | 0.00 | 92  | 100 | 99  |
| 17     | 84       | 10.01       | 6.45  | 29.00 | 1.85 | 2.35 | 83  | 92  | 99  |
| 18     | 90       | 10.01       | 1.78  | 24.50 | 2.17 | 0.00 | 93  | 100 | 99  |
| 19     | 90       | 10.03       | 3.77  | 25.00 | 2.55 | 0.60 | 86  | 98  | 98  |
| 20     | 90       | 10.02       | 4.99  | 24.50 | 3.02 | 1.45 | 83  | 95  | 97  |
| 21     | 82       | 10.00       | 22.30 | 0.00  | 0.00 | 0.00 | 30  | 100 | a)  |
| 22     | 97       | 10.00       | 14.10 | 0.00  | 0.00 | 0.00 | 56  | 100 | a)  |
| 23     | 112      | 10.00       | 9.04  | 0.00  | 0.00 | 0.00 | 72  | 100 | a)  |

【0020】

a) GC-MSスペクトルにおいて、268 (= 2 × AA・H<sub>2</sub>O) の質量を有する化合物を多数確認した。これらの試験結果から、EP-A0, 153, 561に記載の添加の順序を用いて、本発明の温度にて出発成分を添加すると、この場合、主に発生する3(4)-アミノメチル-1-メチルシクロヘキサノール(AA)が、目的のリッター反応の分子間二量化により除かれることが証明される。したがって、該欧州出願に従うと、本発明の出発成分添加方法と比べて、極めて低選択率になる。

【0021】

## 2. 加水分解反応

硫酸45%、水22.4%、AMCA11.7%、FMA16.8%、およびシアン化水素酸0.06%の混合物を、30分間110℃に加熱した。HPLCにより該反応混合物

10

20

30

40

50

の分析を行い、AMCA含有量24.84%、FMA含有量0.4%、およびシアン化水素酸3.8ppmを得た。これは、FMA転化率98%およびAMCA選択率96%に相当する。

以上、本発明を説明する目的で詳細に記載したが、そのような詳細は、単にそのためであり、当業者は、特許請求の範囲に限定されるものを除き、本発明の精神および範囲を逸脱せずにその変更を成し得ることを理解されよう。

#### 【0022】

本発明の実施態様を述べれば以下のとおりである。

1.

a) 第1段階にて、4(5)-アミノメチル-1-メチルシクロヘキセン(CMA)、シアン化水素酸 および硫酸水溶液を、60~120℃の温度で同時に反応させて1-ホルムアミド-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキセン(FMA)を形成し、

b) 第2段階にて、水を添加し、1-ホルムアミド-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(FMA)および未反応のシアン化水素酸を加水分解し、次いで、

c) 必要に応じて蟻酸を除去した後、塩基を添加し、第2段階反応で得られた反応混合物から1-アミノ-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)を抽出分離すること

からなる1-アミノ-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)の製造方法。

2. CMA 1モルにつき、1~3モルのシアン化水素酸および2~3モルの硫酸を添加し、CMA：水のモル比が1：2~1：7になるように硫酸の水分を調整する、上記第1項の方法。

3. 工程c)の塩基としてアンモニア水溶液を使用し、該アンモニア水溶液の量は、該アンモニア濃度が6%~20%、該AMCA濃度が8%~15%、および該硫酸アンモニウム濃度が10%~30%になるような量にて使用する、上記第1項の方法。

4. 工程c)の塩基としてアンモニア水溶液を使用し、該アンモニア水溶液の量は、該アンモニア濃度が6%~20%、該AMCA濃度が8%~15%、および該硫酸アンモニウム濃度が10%~30%になるような量にて使用する、上記第2項の方法。

5. 工程b)で、水は、硫酸濃度が35~60重量%になる量にて存在する、上記第1項の方法。

6. 工程b)で、水は、硫酸濃度が35~60重量%になる量にて存在する、上記第2項の方法。

7. 工程b)で、水は、硫酸濃度が35~60重量%になる量にて存在する、上記第3項の方法。

8. 工程b)で、水は、硫酸濃度が35~60重量%になる量にて存在する、上記第4項の方法。

9. 抽出剤として2-メチル-4-ペンタノールを用いてAMCAを分離する、上記第1項の方法。

10. プロセスの全工程を連続式に行う、上記第1項の方法。

#### 【0023】

11.

a) 第1段階にて、4(5)-アミノメチル-1-メチルシクロヘキセン(CMA)、シアン化水素酸、および硫酸水溶液を、80~120℃の温度で同時に反応させて1-ホルムアミド-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(FMA)を形成し、

b) 第2段階にて、水を添加し、1-ホルムアミド-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(FMA)および未反応シアン化水素酸を加水分解し、次いで、

c) 必要に応じて蟻酸を除去した後、塩基を添加し、第2段階反応で得られた反応混合物から1-アミノ-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)を抽出分離すること

からなる1-アミノ-1-メチル-3(4)-アミノメチルシクロヘキサン(AMCA)

10

20

30

40

50

の製造方法。

12. CMA 1 モルにつき、1. 1～1. 7モルのシアン化水素酸および2. 2～2. 7モルの硫酸を添加し、CMA：水のモル比が1：3～1：6になるように硫酸の水分を調整する、上記第11項の方法。

13. 工程c)の塩基としてアンモニア水溶液を使用し、該アンモニア水溶液の量は、該アンモニア濃度が6%～20%、該AMCA濃度が8%～15%、および該硫酸アンモニウム濃度が10%～30%になるような量にて使用する、上記第11項の方法。

14. 工程c)の塩基としてアンモニア水溶液を使用し、該アンモニア水溶液の量は、該アンモニア濃度が6%～20%、該AMCA濃度が8%～15%、および該硫酸アンモニウム濃度が10%～30%になるような量にて使用する、上記第12項の方法。

10

15. 工程b)で、水は、硫酸濃度が35～45重量%になる量にて存在する、上記第11項の方法。

16. 工程b)で、水は、硫酸濃度が35～45重量%になる量にて存在する、上記第12項の方法。

17. 工程b)で、水は、硫酸濃度が35～45重量%になる量にて存在する、上記第13項の方法。

18. 工程b)で、水は、硫酸濃度が35～45重量%になる量にて存在する、上記第14項の方法。

19. 抽出剤として2-メチルー4-ペンタノールを用いてAMCAを分離する、上記第11項の方法。

20

20. プロセスの全工程を連続式に行う、上記第11項の方法。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 コンラッド・フィツシャー  
ドイツ連邦共和国デー 5 1 5 1 9 オーデンタール、エングステンベルガー・ヘーヘ 1 3
- (72)発明者 オズワルド・ウilmes  
ドイツ連邦共和国デー 5 1 0 6 1 ケルン、エドムンド・タール・メーアー・シュトラッセ 2 8
- (72)発明者 デイテル・アールト  
ドイツ連邦共和国デー 3 2 6 5 7 レムゴ、パペンハウザー・シュトラッセ 1 0
- (72)発明者 カール・カツセル  
ドイツ連邦共和国デー 5 1 0 6 1 ケルン、ヴォルフスカウル 7
- (72)発明者 ペーター・マース  
オランダ国 6 3 6 5 プート、ゲレーンストラート 1 9
- (72)発明者 ピエール・ウエステンブール  
ベルギー国 3 6 5 0 デイルセン、ケウエード 4 5
- (72)発明者 テオ・ファン・デル・クナープ  
オランダ国 6 1 2 0 グレーフエンビヒト、ヘイリツヒ・クルイスストラート 2 8
- (72)発明者 ラフ・レイントエンス  
オランダ国 6 3 6 0 シメルト、ストルイク 8

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特開昭 6 0 - 1 7 4 7 5 5 (J P, A)  
特開平 0 7 - 2 5 2 1 9 9 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C07C 209/62  
C07C 209/48  
C07C 209/50  
C07C 211/36  
CA(STN)  
REGISTRY(STN)