

(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2004-175802

(P2004-175802A)

(43) 公開日 平成16年6月24日(2004.6.24)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 45/54

C07C 49/597

// C07B 61/00

F I

C O 7 C 45/54

C O 7 C 49/597

C O 7 B 61/00 3 0 0

テーマコード (参考)

4 H O O 6

4 H O 3 9

審査請求 有 請求項の数 6 O L 外国語出願 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-392990 (P2003-392990)

(22) 出願日 平成15年11月21日 (2003.11.21)

(31) 優先権主張番号 10254853.6

(32) 優先日 平成14年11月25日 (2002.11.25)

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 595123069

ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
フトドイツ連邦共和国 デー-67056 ル
ートビヒシャフェン (番地なし)

(74) 代理人 100091096

弁理士 平木 祐輔

(74) 代理人 100096183

弁理士 石井 貞次

(74) 代理人 100118773

弁理士 藤田 節

(72) 発明者 シェルー リアング

ドイツ連邦共和国 67071 ルードヴ
ィヒスハーフェン、ライン-ハールト-
バーン-シュトラッセ2

最終頁に続く

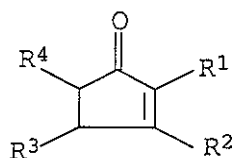
(54) 【発明の名称】 シクロペンテノンの改良された調製方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ジカルボン酸よりシクロペンテノン誘導体を調製する方法を提供する。

【解決手段】

一般式：



I

〔式中、R¹～R⁴は、それぞれ、水素原子、アルキルもしくはアルケニル基、シクロアルキルもしくはシクロアルケニル基、アラルキレン基、またはアリール基である。〕で示される2-シクロペンテノンを調製する方法であって、0.01～5重量%の少なくとも1種のアルカリ金属酸化物を酸化物担体物質上に含む固体酸化物触媒を用いて、150～450℃の温度で、ヘキセン二酸（たとえば3-ヘキセン-1,6-二酸）および/またはそのエステルを変換することにより行われる、上記方法に関する。

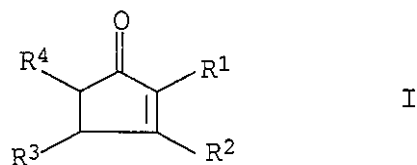
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式：

【化 1】



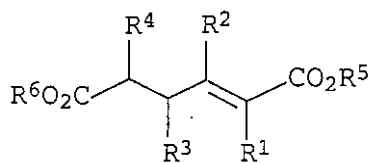
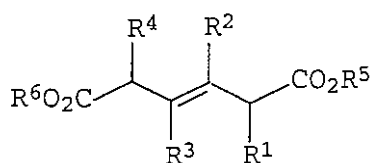
10

〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、水素原子であるか、1～12個の炭素原子を有するアルキルもしくはアルケニル基、5～7個の炭素原子を有するシクロアルキルもしくはシクロアルケニル基、アラルキレン基、またはアリール基である。〕

で示される2-シクロペンテノンを経調製する方法であって、

0.01～5重量%の少なくとも1種のアルカリ金属酸化物を酸化物担体物質上に含む固体酸化物触媒を用いて、150～450℃の温度で、一般式：

【化 2】



20

または

〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、先に定義したとおりであり、そして R^5 および R^6 は、それぞれ、水素原子であるか、1～12個の炭素原子を有するアルキル基、5もしくは6個の炭素原子を有するシクロアルキル基、アラルキレン基、またはアリール基である。〕

で示されるヘキセン二酸および/またはそのエステルを変換することにより行われる、上記方法。

30

【請求項 2】

使用される前記担体物質が、元素の周期表の第II～V主族もしくは第I～VIII遷移族の金属の酸化物、希土類金属の酸化物、またはそれらの混合物である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

使用される前記担体物質が、酸化アルミニウムおよび/または酸化ケイ素である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

酸化ナトリウムおよび/または酸化カリウムが使用される、請求項1～3のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 5】

反応が固定床で行われる、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

一般式IIおよびIIIで示される出発物質が、アクリル酸エステルの二量化により調製される、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】

【0001】

本発明は、アルカリ金属酸化物を触媒担体に担持してなる不均一触媒の存在下で2-もし

50

くは3-ヘキセン-1,6-ジカルボン酸またはそのエステルを変換することにより、2-シクロペンテノンに調製する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体酸化物触媒を用いて150℃～450℃で置換もしくは無置換の2-もしくは3-ヘキセン-1,6-ジカルボン酸またはそのエステルを変換することにより2-シクロペンテノンを合成する方法は、特許文献1に開示されている。使用される触媒は、元素の周期表の第I～V主族もしくは第I～VIII遷移族の酸化物、希土類金属の酸化物、または記載の酸化物の混合物の固体酸化物触媒である。とくに好ましくは、流動触媒床を用いて気相中で反応を行う。特許文献1に記載の4つの実施例によれば、使用される触媒は、より好ましくは、 γ -酸化アルミニウムであるかまたは酸化バリウムでドーピングされた酸化アルミニウムである。

10

【0003】

4つの実施例の実験は、スチーム、キャリアガスとしての窒素、および γ -酸化アルミニウムまたは γ -酸化アルミニウム/酸化バリウムの流動床触媒の存在下において、345℃/大気圧で、6時間かけて行われた。 γ -酸化アルミニウムを使用したときの最大収率は、51%(選択率65%、実施例1)であり、 γ -酸化アルミニウム/10%酸化バリウムを使用したときの最大収率は、55%(選択率69%、実施例4)であった。

【特許文献1】欧州特許出願公開第0 297 447号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

本発明の課題は、さらに良好な触媒を見いだすことにより、2-もしくは3-ヘキセン-1,6-ジカルボン酸またはそのエステルからシクロペンテノンを調製する方法を、とくに、シクロペンテノンの選択率に関して、さらに改良することである。この方法において再循環させなければならない2-もしくは3-ヘキセン-1,6-ジカルボン酸またはそのエステルの量のごくわずかですむように、シクロペンテノンの非常に高い収率とシクロペンテノンの高い選択率とが同時に得られるべきである。触媒はまた、非常に長いオンストリーム時間を有するべきである。

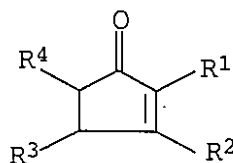
【課題を解決するための手段】

【0005】

30

本発明者らは、一般式：

【化1】



I

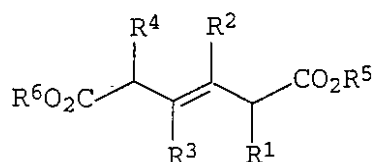
40

【0006】

〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、水素原子であるか、1～12個の炭素原子を有するアルキルもしくはアルケニル基、5～7個の炭素原子を有するシクロアルキルもしくはシクロアルケニル基、アラルキレン基、またはアリール基である。〕

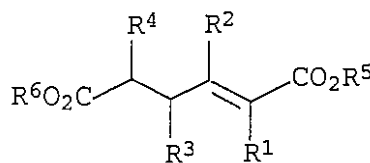
で示される2-シクロペンテノン化合物を調製する方法であって、150～450℃の温度で、0.01～5重量%、好ましくは0.1～3重量%、より好ましくは0.3～2重量%の少なくとも1種のアルカリ金属酸化物を酸化物担体物質上に含む固体酸化物触媒を用いて、一般式：

【化 2】



II

または



III

10

【0007】

〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、先に定義したとおりであり、そして R^5 および R^6 は、それぞれ、水素原子であるか、1～12個の炭素原子を有するアルキル基、5もしくは6個の炭素原子を有するシクロアルキル基、アラルキル基、またはアリール基である。〕

で示されるヘキセン二酸化合物および/またはそのエステルを変換することによって行われる上記方法により、先に記載の課題が解決されることを見いだした。重量パーセントは、いずれの場合も、活性金属酸化物と担体物質とで構成された触媒全体を基準にする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

有用なアルカリ金属酸化物は、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化ルビジウム、さらには酸化セシウム、またはそれらの混合物である。とくに好ましいのは、触媒活性組成物としての酸化ナトリウムおよび酸化カリウムである。

20

【0009】

有用な担体物質は、元素の周期表の第II～V主族もしくは第I～VIII遷移族の金属の酸化物、または希土類金属の酸化物、あるいはそれらの混合物である。そのような担体の例は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、さらには三酸化ホウ素、酸化アルミニウム、酸化ケイ素(たとえば、シリカゲル、珪藻土、もしくは石英の形態の酸化ケイ素)、さらには二酸化スズ、酸化ビスマス、酸化銅、酸化亜鉛、酸化ランタン、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タンゲステン、酸化マンガン、酸化鉄、酸化セリウム、酸化ネオジム、またはそのような酸化物の混合物である。

30

【0010】

好ましくは、担体物質として酸化アルミニウムおよび/または酸化ケイ素を使用する。

【0011】

本発明に従って使用される担持触媒は、それ自体公知の方法により、たとえば、担体物質の存在下、アルカリ金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩の溶液を添加して触媒活性成分をその塩溶液から析出させることにより、調製することができる。このようにして、特定の水酸化物、酸化物水和物、塩基性塩、または炭酸塩を析出させる。

【0012】

続いて、析出物を乾燥させ、そして一般的には300～1300℃で、好ましくは400～1200℃で、焼成することにより、対応する酸化物、混合酸化物、および/または混合原子価酸化物に変換する。

40

【0013】

担持触媒として使用しうる上述した析出触媒のほかに、触媒活性成分が他の方法で担体物質に適用されてなる担持触媒もまた好適である。

【0014】

たとえば、適切な元素の塩または酸化物の溶液または懸濁液を含浸させ、そして乾燥させることにより、触媒活性成分を適用することができる。

【0015】

担体をアルカリ金属塩および水と混合し、混合物を混練し、そして押出し、続いて乾燥

50

および焼成を行うことにより、担持触媒を調製することもできる。

【0016】

容易に熱分解される塩の溶液を担体に含浸させ、そしてこのように処理された担体を、吸着金属化合物を熱分解させる300～600℃の温度まで加熱することにより、触媒活性成分を担体に適用することもできる。

【0017】

容易に熱分解される塩は、たとえば、容易に熱分解される硝酸塩および錯体、たとえば、触媒活性金属のカルボニル錯体またはヒドリド錯体である。好ましくは、保護ガス雰囲気中で熱分解を行う。好適な保護ガスは、たとえば、窒素、二酸化炭素、水素、または希ガスである。

10

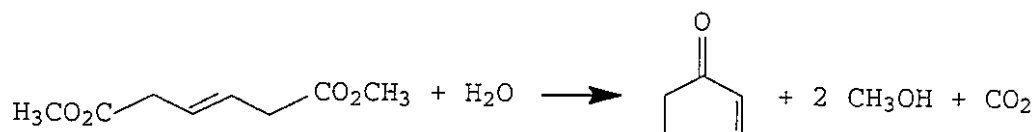
【0018】

蒸着またはフレイム溶射により、触媒活性成分を担体物質上に堆積させることもできる。

【0019】

本発明に係る反応、たとえば、3-ヘキセン-1,6-ジ-カルボン酸ジメチルから2-シクロペンテノンへの変換は、以下の反応式により示すことができる。

【化3】



20

【0020】

式IIおよびIIIで示される有用な出発物質としては、それぞれ場合によりR¹～R⁴基で置換されていてもよい3-ヘキセン-1,6-二酸または2-ヘキセン-1,6-ジカルボン酸が挙げられる。R¹～R⁴基は、1～12個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基(たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、ノニル基、アリル基、ヘキセニル基、またはノネニル基)、5～7個の炭素原子を有するシクロアルキルまたはシクロアルケニル基(たとえば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、2-シクロヘキセニル基、または2-シクロペンテニル基)、アラルキルまたはアリール基(たとえば、フェニル基またはベンジル基)でありうる。式IIおよびIIIで示されるエステルは、記載のジカルボン酸の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、または芳香族のモノまたはジエステルである。有用なR⁵およびR⁶基は、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、ノニル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、またはベンジル基である。

30

【0021】

たとえば、次の出発物質を使用することができる：3-ヘキセン-1,6-二酸、2-ヘキセン-1,6-二酸、2-メチル3-ヘキセン-1,6-二酸、2,5-ジメチル-3-ヘキセン-1,6-二酸、3,4-ジメチル-3-ヘキセン-1,6-二酸、2-アリル-3-ヘキセン-1,6-二酸、3-シクロヘキシル-2-ヘキセン-1,6-二酸、3-(2-シクロペンチル)-3-ヘキセン-1,6-二酸、3-フェニル-3-ヘキセン-1,6-二酸、2-ベンジル-3-ヘキセン-1,6-二酸、3-ヘキセン-1,6-二酸ジメチル、2-ヘキセン-1,6-二酸ジメチル、3-ヘキセン-1,6-二酸モノメチル、3-ヘキセン-1,6-二酸ジエチル、2-ヘキセン-1,6-二酸ジブチル、3-ヘキセン-1,6-二酸ジシクロヘキシル、3-ヘキセン-1,6-二酸ジベンジル、2-メチル-3-ヘキセン-1,6-二酸ジメチル、2,5-ジメチル-3-ヘキセン-1,6-二酸ジメチル、3,4-ジメチル-3-ヘキセン-1,6-二酸ジメチル、2-アリル-3-ヘキセン-1,6-二酸ジメチル、3-シクロヘキシル-2-ヘキセン-1,6-二酸ジエチル、3-(2-シクロペンテニル)-3-ヘキセン-1,6-二酸ジメチル、3-フェニル-3-ヘキセン-1,6-二酸ジエチル、または2-ベンジル-3-ヘキセン-1,6-二酸ジメチル。エステルの変換は、とくに産業上の関心事になっている。

40

50

【0022】

水を添加することなく本発明の反応を行うことは可能であるが、水を添加すると、選択率およびオンストリーム時間は著しく増加する。これに関連して、出発物質IIまたはIIIと水とのモル比は、有利には1:0.01~1:20、とくに1:0.5~1:10である。

【0023】

気相中または液相中で変換を行うことが可能であり、場合により、希釈剤を使用してもよい。とくに好ましくは、固定床触媒を用いて固定床反応として気相中で反応を行う。

【0024】

変換は、200~450℃、好ましくは250~430℃、とくに300~420℃で行われる。一般的には、大気圧下で反応を行う。しかしながら、わずかに低い圧力またはわずかに高い圧力(たとえば、20バールまでの圧力)を利用することも可能である。触媒時間空間速度は、単位時間における触媒1グラムあたりの式IIおよび/またはIIIで示される出発物質の量として、一般的には0.01~40g、好ましくは0.1~20gである。 10

【0025】

液相中での変換は、たとえば、懸濁させた固定床触媒の存在下で出発化合物とオプションとしての水との混合物を所望の反応温度まで加熱することにより行われる。必要な反応時間が経過したら、反応混合物を冷却させ、濾過などにより触媒を除去する。続いて、反応混合物を分別蒸留し、ケトンおよび/または未変換出発物質を回収する。

【0026】

気相中における本発明の方法の好ましい実施形態では、たとえば、最初に、式IIおよび/またはIIIで示される出発物質と水との混合物を蒸発させ、次に、場合により窒素、二酸化炭素、またはアルゴンのような不活性ガスと共に、所望の反応温度においてガスの形態で固定床触媒に通す。固定床の構成をとる場合、ガスおよび液体を触媒固定床中を通して上から下へ移送するトリクル法が好ましい。好適な冷却装置により反応流出物を凝縮させ、続いて、分別蒸留により後処理を行う。未変換出発物質は再循環させることができる。 20

【0027】

本発明の方法に必要な出発物質は、1,4-ジシアノ-2-ブテンまたは1,4-ジシアノ-3-ブテンから出発して、加水分解またはアルコールおよび塩酸との反応(ピンナー(Pinner)反応)により、アルケンカルボン酸エステルのメタセシス(たとえば、J. of Molecular Catalysis 8 (1980), p.107-11参照)により、またはたとえばPd触媒(J. Org. Chem. 48 (1983), p.5364-5366参照)もしくはRh触媒(欧州特許出願公開第0 475 386号明細書参照)を用いたアクリル酸エステルの接触二量化により、容易にかつ良好な収率で、しかも広範に変化させる置換パターンで、調製することができる。これに関連して、とくに好ましいのは、アクリル酸エステルの二量化である。 30

【0028】

欧州特許出願公開第0 269 042号には、ナトリウムメトキシド、ナトリウムアミド、または水素化ナトリウムのような強塩基の存在下、130~135℃で、2および3-ペンテン酸メチルを変換させることにより、2-プロペニリデン-3-エチルグルタル酸ジメチルと2-(1-プロペニル)-3-エチルグルタル酸ジメチルとの混合物(すなわち、二量体ペンテン酸エステル)を得る方法が開示されている。2および3-ヘキセンジカルボン酸ジエステルの変換の際にも、さらに高い温度かつアルカリ金属酸化物を用いているので、すなわち、同様に強塩基を用いているので、類似の二量化が起こると予想された。したがって、実施例1において、91%の選択率でシクロペンテノンの収率85%が得られたことは、驚くべきことであった。 40

【0029】

本発明の方法により取得可能な2-シクロペンテノンは、価値のある中間体である。2-シクロペンテノン中の α , β -不飽和ケトン系は、マイケル(Michael)型またはディールス・アルダー(Diels-Alder)型の多くの付加反応を可能にする。したがって、2-シクロペンテノンは、五員環を合成するための価値のあるかつ汎用性のある出発化合物である。以下の実施例により本発明の方法について具体的に説明する。 50

【実施例】

【0030】

実施例1 環化触媒A(1% K_2O/Al_2O_3)の調製

3kgの Al_2O_3 を0.05kgの炭酸カリウムおよび2.8kgの水と混練した。十分に混合された組成物を4mm押出物に成形し、120℃で乾燥させた。乾燥させた押出物を1200℃で焼成した。

【0031】

実施例2 3-ヘキセン-1,6-二酸ジメチルから2-シクロペンテノンへの環化

電熱式気相反応器中で、80mlの触媒Aを20mlの石英リングで覆って蒸発ゾーンとした。この装置をトリクル法で操作した。1時間あたり0.008kgの3-ヘキセン-1,6-二酸ジメチルおよび0.004mlの水を蒸発させ、400℃で20リットルの窒素と共に触媒Aに通した。触媒時間空間速度は、 $0.1\text{kg}(2\text{-ヘキセン-1,6-二酸ジメチル})/(\text{リットル(触媒)} \times \text{時間})$ であった。ガス状反応流出物を冷却して凝縮させ、ガスクロマトグラフィーで分析した。2-シクロペンテノンの収率は85%であり、選択率は91%であった。

フロントページの続き

(72)発明者 ロルファーハートムス フィッシャー

ドイツ連邦共和国 6 9 1 2 1 ハイデルベルグ, ベルグシュトラッセ 9 8

(72)発明者 シルヴィア ヒューバーディル

ドイツ連邦共和国 6 4 6 7 3 ツヴィンゲンベルグ, ユンゲンハイメル シュトラッセ 1 2 ゲー

(72)発明者 アンドレア ハウネルト

ドイツ連邦共和国 6 8 1 6 3 マンハイム, ヴィンデックシュトラッセ 1 0 3-1 0 5

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC21 AC28 AC44 BA02 BA05 BA06 BA08 BA09 BA11

BA14 BA30 BD80

4H039 CA40 CA62 CH20

【外国語明細書】
2004175802000001.pdf