

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4977353号  
(P4977353)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月20日(2012.4.20)

(51) Int. Cl. F I  
 C O 7 C 67/347 (2006.01) C O 7 C 67/347  
 C O 7 C 69/74 (2006.01) C O 7 C 69/74 A

請求項の数 7 外国語出願 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2005-303996 (P2005-303996)	(73) 特許権者	508054404
(22) 出願日	平成17年10月19日(2005.10.19)		達興材料股▲ふん▼有限公司
(65) 公開番号	特開2006-117673 (P2006-117673A)		台湾台中市中部科▲学▼工業園區科園一路
(43) 公開日	平成18年5月11日(2006.5.11)		15號
審査請求日	平成20年9月4日(2008.9.4)	(74) 代理人	100104156
(31) 優先権主張番号	093131887		弁理士 龍華 明裕
(32) 優先日	平成16年10月20日(2004.10.20)	(72) 発明者	ミン-チイ ライ
(33) 優先権主張国	台湾(TW)		台湾, カオシュン, チェン クン ロード
			578号
		(72) 発明者	チーア-ウェン チャン
			台湾, カオシュン, チェン クン ロード
			578号
		(72) 発明者	チーウィ オン
			台湾, カオシュン, チェン クン ロード
			578号

最終頁に続く

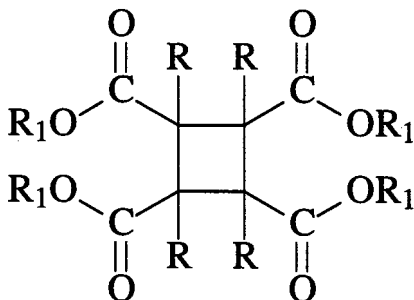
(54) 【発明の名称】 シクロブタンテトラカルボキシレート化合物及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の一般式(I)で表わされるシクロブタンテトラカルボキシレート化合物の製造方法であって、

【化1】

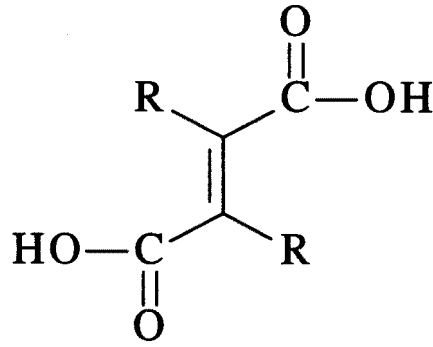


式 ( I )

(式中、Rは互いに同一であっても異なってもよく、各々独立して水素、ハロゲン又は、直鎖状、分枝状又は環状のC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルである一価の有機基を表し、R<sub>1</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルを表す)

(a) 次の一般式(II) :

【化 2】



式 (I I)

10

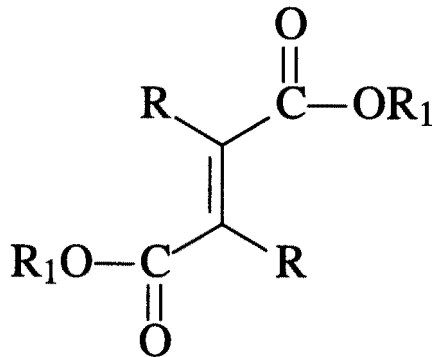
で表される二酸化合物と次の一般式 (I I I) :

【化 3】



で表されるアルコールとのエステル化反応を酸性溶媒の存在下で行って次の一般式 (I V) :

【化 4】



式 (I V)

20

で表される前駆体化合物を得、次いで

(b) 一般式 (I V) で表される前駆体化合物にエネルギー線を照射して環化反応を行って一般式 (I) で表されるシクロブタンテトラカルボキシレート化合物を得、

工程 (b) の反応が、酢酸エチル、アセトン、水、メタノール又はそれらの混合物である溶媒の存在下で行われる方法。

【請求項 2】

一般式 (I I I) で表されるアルコールがメタノール、エタノール、プロパノール又はイソプロパノールである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 (a) の反応が 60 ~ 110 の温度で行われる、請求項 1 または 2 に記載の方法

40

【請求項 4】

工程 (a) の反応が 2 ~ 20 時間行われる、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

工程 (b) に用いられるエネルギー線が 200 ~ 600 nm の波長を有する光源である、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

工程 (b) に用いられるエネルギー線が紫外線光である、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

50

## 【請求項 7】

工程 (b) の反応が 30 分 ~ 30 時間行われる、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、シクロブタンテトラカルボキシレート化合物及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

シクロブタンテトラカルボン酸二無水物は、フラットパネルディスプレイに使用する配向膜を製造するための重要なモノマー材料である。特許文献 1 には、無水マレイン酸を照射処理してシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を合成することを含む、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物の製造方法が開示されている。

【特許文献 1】特開 2003 - 192685 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

しかしながら、この方法は、該ブタン構造体の生成収率が低いという問題点を有する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

上記問題点を克服するため本願発明者らは、シクロブタンテトラカルボキシレートの合成、このシクロブタンテトラカルボキシレートの加水分解、及び加水分解生成物の脱水化を行うことによって対応するシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を得ることを含む、新規な合成経路を開発した。

## 【0005】

本発明の一目的は、シクロブタンテトラカルボキシレート化合物を提供することである。

## 【0006】

本発明の別の目的は、シクロブタンテトラカルボキシレート化合物を製造するための方法を提供することである。

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明に係る新規な経路によれば、所望の化合物の収率を改善することができる。

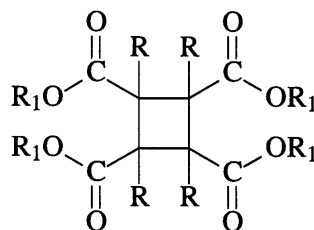
## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

本発明は、次の一般式 (I) :

## 【0009】

## 【化 1】



式 (I)

## 【0010】

(式中、R は互いに同一であっても異なってもよく、各々独立して水素、ハロゲン又は一価の有機基を表し、R<sub>1</sub> は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルを表す) で表されるシクロブタンテトラカルボキシレート化合物を提供する。

## 【0011】

本発明に好適な一価の有機基の種類は特に限定されない。好ましくは、一価の有機基はC1～C4アルキルであり、直鎖状、分枝状、又は環状のいずれであってもよい。より好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル又はイソブチルである。

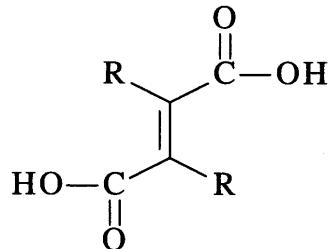
## 【0012】

本発明は更に、式(I)で表されるシクロブタンテトラカルボキシレート化合物の製造方法を提供する。本発明の方法は次の各工程：

(a) 次の一般式(II)：

## 【0013】

【化2】



式(II)

10

## 【0014】

(式中、Rは先に定義した通り)で表される二酸化合物(diacid compound)と次の一般式(III)：

20

## 【0015】

【化3】

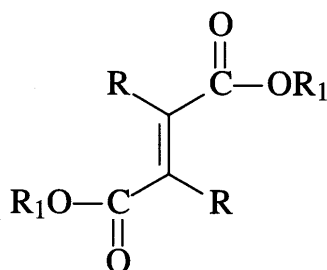


## 【0016】

で表されるアルコールとのエステル化反応を酸性溶媒の存在下で行って次の一般式(IV)：

## 【0017】

【化4】



式(IV)

30

40

## 【0018】

で表される前駆体化合物を得、次いで

(b) 一般式(IV)で表される前駆体化合物にエネルギー線を照射して環化反応を行って一般式(I)で表されるシクロブタンテトラカルボキシレート化合物を得ることを含む。

## 【0019】

本発明の製造方法に使用する酸性溶媒は、反応速度を向上させる触媒としても用いることができる。好適な酸性溶媒としては、モノプロトン性無機酸や多プロトン性無機酸、有機酸が挙げられ、好ましくは塩酸又は硫酸である。

## 【0020】

50

本発明の製造方法の工程 ( a ) におけるエステル化反応は当業者には明らかである。好適なアルコールの種類は、得ようとする所望の生成物によって異なり、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールを挙げることができる。本発明に用いる二酸化合物はフマル酸である。エステル化反応は、60 ~ 110 の温度で2 ~ 20時間行う。

【0021】

本発明の製造方法の工程 ( b ) において用いるエネルギー線は、波長が200 ~ 600 nmの光源であり、好ましくは紫外線光である。一般に、照射時間はエネルギー線の波長によって異なり、通常、約30分 ~ 30時間の範囲である。更に必要であれば、工程 ( b ) の反応を反応の進行に有効な溶媒の存在下で行うことができる。そのような溶媒の例としては、酢酸エチル、アセトン、水、及びそれらの混合物が挙げられる。

10

【0022】

本発明に係る式 ( I ) で表される化合物を、当業者に知られた従来の方法によって酸又は塩基の存在下で触媒的に加水分解すると対応するシクロブタンテトラカルボン酸が生成するが、これを更に脱水すると対応するシクロブタンテトラカルボン酸二無水物を形成することができる。

【実施例】

【0023】

本発明を次の実施例によって更に説明する。しかしながらこの実施例は、本発明の範囲を何ら限定するものではない。当業者によって容易になされ得る本発明への如何なる修飾又は改変も、本明細書の開示及び添付の請求の範囲に包含される。

20

【0024】

<実施例 シクロブタンテトラカルボン酸二無水物の合成 >

5リットルのフラスコに、メタノール ( 3000 mL、75 mol )、次いでフマル酸 ( 1160 g、10 mol ) 及び濃硫酸 ( 10 mL、0.2 mol ) を加えた。反応は温度を75 に制御して10時間行い、次いで室温まで冷却した。得られた固体を吸引濾過により回収し、メタノールで洗浄し、フマル酸ジメチル ( 1224 g、8.5 mol ) を得た。

【0025】

このフマル酸ジメチル ( 1224 g、8.5 mol ) と水 ( 4000 mL ) を6リットルのフラスコに加え365 nmの紫外線光を7時間照射した。フラスコ中の得られた固体を吸引濾過し、テトラメチルシクロブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボキシレート ( 1224 g、4.25 mol ) を得た。

30

【0026】

得られたテトラメチルシクロブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボキシレート ( 1224 g、4.25 mol ) と塩酸水溶液 ( 3000 mL ) を5リットルのフラスコに加え、温度を85 に制御して24時間反応させ、室温まで冷却し、濃縮し乾燥させてシクロブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸 ( 870 g、3.75 mol ) を得た。

【0027】

このシクロブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸 ( 501 g、2.16 mol ) と無水酢酸 ( 3000 mL ) を5リットルのフラスコに加え、温度を150 に制御し24時間反応させた。反応物を室温まで冷却し、濃縮し乾燥させて1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 ( 573 g、2.93 mol ) を得た。

40

---

フロントページの続き

審査官 齊藤 貴子

- (56)参考文献 米国特許第03139395 (US, A)  
米国特許第03253016 (US, A)  
米国特許第03236801 (US, A)  
中国特許出願公開第1103398 (CN, A)  
Journal of the American Chemical Society, 1961年, Vol.83, P.2725-2728  
実験化学講座22 有機合成IV, 1992年, 第4版, P.44-45  
Angewandte Chemie, 1982年, Vol.94, No.9, P.710-711  
Tetrahedron Letters, 2002年, Vol.43, No.5, P.879-882

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07C 1/00 - 409/44  
CAplus (STN)  
REGISTRY (STN)