

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5390734号
(P5390734)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014.1.15)

(24) 登録日 平成25年10月18日(2013.10.18)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 F 9/50 (2006.01)	C O 7 F 9/50
B O 1 J 31/26 (2006.01)	B O 1 J 31/26 Z
C O 7 C 29/16 (2006.01)	C O 7 C 29/16
C O 7 C 31/02 (2006.01)	C O 7 C 31/02
C O 7 C 45/50 (2006.01)	C O 7 C 45/50

請求項の数 6 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-584292 (P2001-584292)	(73) 特許権者	500460209
(86) (22) 出願日	平成13年5月16日(2001.5.16)		ルーサイト インターナショナル ユーケ ー リミテッド
(65) 公表番号	特表2003-533534 (P2003-533534A)		イギリス国 SO15 2BG ハンプシ ャー サザンプトン カンバーランド プ レイス 15-17 カンバーランド ハ ウス
(43) 公表日	平成15年11月11日(2003.11.11)	(74) 代理人	110001173
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/005625		特許業務法人川口国際特許事務所
(87) 国際公開番号	W02001/087899	(74) 代理人	100114188
(87) 国際公開日	平成13年11月22日(2001.11.22)		弁理士 小野 誠
審査請求日	平成20年4月30日(2008.4.30)	(74) 代理人	100140523
(31) 優先権主張番号	00304171.2		弁理士 渡邊 千尋
(32) 優先日	平成12年5月17日(2000.5.17)	(74) 代理人	100119253
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 金山 賢教

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒系に有用な2座配位子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 I I の 2 座配位子であって、



M¹ および M² は P であり； R¹、 R²、 R³ および R⁴ は独立に第3級アルキル基を表すか、あるいは R¹ および R² は合わせて、及び/または R³ および R⁴ は合わせて、6 から 9 個の環原子を有する 2 価の置換もしくは無置換シクロアルキレン基を表し、ここでその 2 つの遊離原子価が M¹ もしくは M² に結合しており、そして R はブリッジ中に 2 から 4 個の原子を含む 2 価の脂肪族架橋基を表し、そのブリッジが 2 個以上の置換基で置換されており、ここで、該ブリッジ中の原子は炭素原子であり、置換基は 1 から 10 個の炭素原子を有するアルキル基であり、当該置換基は独立して又は結合していてもよく、該置換基が結合している場合、置換基の全体及びブリッジは合わせて脂肪族環構造である架橋基を形成でき、そして、該ブリッジは原子 M¹ および M² の間の最短結合である、
2 座配位子。

【請求項2】

前記 2 から 4 個の原子を含む 2 価の脂肪族架橋基の M¹ および M² に結合している炭素原子に前記置換基を有し、ここで当該置換基は 1 から 10 個の炭素原子を有するアルキル基である、

請求項 1 に記載の 2 座配位子。

【請求項3】

- (a) V I I I 族金属カチオン源 ;
- (b) 請求項 1 または 2 に記載の 2 座配位子 ; および
- (c) アニオン源

を含む置換されていてもよいエチレン系もしくはアセチレン系不飽和化合物をカルボニル化するための触媒系。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の触媒系の存在下に、一酸化炭素および補助反応物との反応により、置換されていてもよいエチレン系もしくはアセチレン系不飽和化合物をカルボニル化する方法。

【請求項 5】

補助反応物として水素が用いられる請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

補助反応物として移動性水素原子を有する求核化合物が用いられる請求項 4 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は式 I の 2 座配位子に関し、



V^1 および V^2 は独立に P、As、もしくは Sb であり ; Q^1 、 Q^2 、 Q^3 および Q^4 はヒドロカルビル基 (hydrocarbonyl group) を表し、R は 2 価の架橋基 (bridging group) を表す。本発明はさらにこのような 2 座配位子、V I I I 族金属カチオン源ならびにアニオン源を含む触媒系に関する。さらに、本発明は、このような触媒系の存在下に、一酸化炭素および補助反応物 (coreactant) との反応により、置換されていてもよいエチレン系もしくはアセチレン系不飽和化合物をカルボニル化する方法に関する。

【0002】

水素を補助反応物に用いる工業的に重要なカルボニル化反応の 1 つは、遷移金属触媒の存在下にアルケンもしくはアルキンを一酸化炭素および水素と反応させて、前駆体アルケンもしくはアルキンより炭素原子が 1 個多いアルデヒドおよび / またはアルコールを生成させるアルケンもしくはアルキンのヒドロホルミル化である。

【0003】

触媒、反応条件および基質に依存して、副反応が多かれ少なかれ起こるので、通常、様々な収率のいくつかのありうる異性体アルデヒドもしくはアルコールに対する様々な選択性をもってヒドロホルミル化は進行する。一般に 1 種の異性体のみが好ましい。多くの用途で、分岐アルデヒドもしくはアルコールが存在するのは望ましくない。さらに、生分解性の観点から、線状の異性体含量が多い生成物を得ることが好都合であると考えられている。いくつかのありうる異性体の 1 つに対する選択性は、位置選択性と呼ばれている。ヒドロホルミル化では、第 1 級炭素原子での反応に対する位置選択性が、線状生成物を生じるので、好ましい。

【0004】

補助反応物としてアルコールもしくは水を用いる、工業的に重要な別のカルボニル化反応は、V I I I 族金属触媒の存在下にアルケンもしくはアルキンを一酸化炭素およびアルコールと反応させて、エステル、ジエステルもしくはカルボン酸を生成させるアルケンもしくはアルキンのカルボニル化である。このようなカルボニル化の例は、エテンと一酸化炭素およびブタノールとを反応させてプロピオン酸ブチルを調製する反応である。

【0005】

CA - A - 2086285 はジホスフィンの調製に関し、アルカン、アルケンもしくはアレンが 2 個の有機ホスフィノ基で隣接ジ置換される。2 座配位ジホスフィンポリケトン調製用の触媒調製に有用であると記載されている。実施例 13 には、2, 3 - ビス (ジイソブチルホスフィノ) ペンタンの調製が記載されている。

【 0 0 0 6 】

WO 9505354は、V I I I族金属カチオン、すなわちカチオン性パラジウム、および2座配位子、すなわちジホスフィンを含む触媒系の存在下における、一酸化炭素および水素との反応によるエチレン系不飽和化合物のホドロホルミル化を記載する。実施例では、いくつかの2座配位ジホスフィンが用いられている。実施例46および47に示されているように、2座配位ジホスフィンを含む触媒系を用いる1-オクテンのホドロホルミル化では、線状生成物に対する許容できる選択性が得られている。結果は、2個のリン原子に結合している、置換されていない2価の有機架橋基を有する2座配位ジホスフィン、すなわち1,2-ビス-(1,4-シクロオクチレンホスフィノ)エタンを用いることにより、2個のリン原子に結合しているモノ置換された2価の有機架橋基を有する2座配位ジホスフィン、すなわち1,2-ビス(1,4-シクロオクチレンホスフィノ)プロパンを用いるより、線状生成物に対するより大きな選択性が得られるということを示す。したがって、この特許文献は、無置換架橋基が置換架橋基に比べて利点があるということを示す。

10

【 0 0 0 7 】

線状生成物に対するこの位置選択性に関するよい結果がWO 9505354で得られているが、まだ改善の余地がある。このことは、副反応が起こりやすい比較的小さなエチレン系不飽和化合物に関して特に求められている。

【 0 0 0 8 】

EP-A-0495547の実施例28から36は、2個のリン原子に結合している無置換2価有機架橋基をもつ2座配位ジホスフィン、すなわち1,3-ビス(ジ-イソプロピルホスフィノ)プロパン; 1,3-ビス(ジ-エチルホスフィノ)プロパン; 1,3-ビス(ジ-s-ブチルホスフィノ)プロパン; 1,3-ビス(ジ-フェニルホスフィノ)プロパンの存在下に、一酸化炭素およびn-ブタノールを用いるエテンのカルボニル化を記載する。98%の選択性および100~1000molプロピオン酸ブチル/mol Pd/hrの範囲の転化率が得られている。

20

【 0 0 0 9 】

選択性および活性に関してよい結果が、EP-A-0495547で得られているが、まだ改善の余地がある。

【 0 0 1 0 】

多置換架橋基を含む2座配位子の特定の選択により特徴づけられる触媒系の存在下にカルボニル化が実施されるとき、位置選択性および/または活性に関して予想外の利点が見られるということが、驚くべきことにいま見出された。

30

【 0 0 1 1 】

したがって、本発明は式I Iの2座配位子を提供し、



M¹およびM²は独立にP、AsもしくはSbであり; R¹、R²、R³およびR⁴は独立に第3級アルキル基を表すか、あるいはR¹およびR²が合わせて、及び/またはR³およびR⁴が合わせて、置換されていてよい2価の脂環式基を表し、その2つの遊離原子価はM¹もしくはM²に結合しており、またRはブリッジに2から4個の原子を含む2価の脂肪族架橋基を表し、ブリッジは2個以上の置換基で置換されている。

40

【 0 0 1 2 】

驚くべきことに、このような多置換2価脂肪族架橋基を有する2座配位子を含む触媒系により、線状生成物に対して大きな位置選択性および/または高活性が得られるということが見出された。

【 0 0 1 3 】

式I Iの2座配位子において、M¹およびM²は好ましくは同一であり、より好ましくは、これらはいずれもリン原子を表す。

【 0 0 1 4 】

「ブリッジ」は、原子M¹およびM²の間の最短結合と理解されている。このブリッジ

50

は飽和もしくは不飽和であるか、あるいは1個または複数の環を備える、置換されていてよい飽和もしくは不飽和脂肪族環構造の一部をなすこともできる。ブリッジはさらに、窒素、イオウ、ケイ素もしくは酸素原子などのヘテロ原子を含むことができる。好ましくは、 M^1 と M^2 に結合しているブリッジ原子は炭素原子であり、より好ましくはブリッジの全ての原子は炭素原子である。

【0015】

M^1 および M^2 に結合しているブリッジは架橋基Rの一部を形成し、Rは飽和もしくは不飽和であってよく、また置換されていてよい飽和もしくは不飽和脂肪族環構造、例えばシクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロペンタンもしくはシクロペンテンなどであってよい。架橋基はさらに、窒素、イオウ、ケイ素もしくは酸素原子などのヘテロ原子を含むことができる。不飽和結合および/またはヘテロ原子は、ブリッジ内部および外部の両方で、架橋基Rの各部分に存在することができる。架橋基Rが脂環式環構造である場合、その環には1個または複数の、窒素、イオウ、ケイ素もしくは酸素原子などのヘテロ原子が割り込んでいてもよい。ヘテロ原子、アルキル基、シクロアルキル基およびアリアル基を含む何らかの置換基で、脂肪族環構造をブリッジの内部および外部でさらに置換してもよい。

10

【0016】

M^1 および M^2 原子に結合している2価脂肪族架橋基Rはブリッジに、2から4個の原子、より好ましくは2から3個の原子、また最も好ましくは2から3個の原子を含む。好ましくは、ブリッジの原子は炭素原子である。ブリッジに2個の炭素原子を含む2価脂肪族架橋基Rは特に好ましい。

20

【0017】

ブリッジは少なくとも2個の置換基で置換されている。好ましくはブリッジは2から4個の置換基で、より好ましくは2から3個の置換基で置換されている。最も好ましくは、ブリッジは2個の置換基で置換されている。ブリッジの任意の部分が置換基で置換されていてよいが、好ましくは M^1 と M^2 に結合している、架橋基炭素原子上で置換されている。このように、好ましい架橋基はブリッジに2から6個の炭素原子を有する架橋基Rであり、 M^1 と M^2 に結合している架橋基炭素原子はいずれも少なくとも1個の置換基で置換されている。 M^1 と M^2 に結合している架橋基炭素原子は、好ましくは、1個の置換基のみで置換されているが、これらを2個の置換基で置換することもできる。

30

【0018】

M^1 と M^2 に結合している炭素原子に加えて、架橋基は他の部分で、ヘテロ原子、アルキル基、シクロアルキル基およびアリアル基を含む何らかの置換基で置換されていてよい。

【0019】

M^1 と M^2 原子に結合しているブリッジ炭素原子で置換基に置換されている場合、2座配位子にはキララなC原子があり、R, R, S, SもしくはR, Sメソ形あるいはこれらの混合物がありうる。メソ形ならびにラセミ混合物のいずれも用いることができる。

【0020】

ブリッジの置換基は独立していても結合していてもよい。置換基が結合している場合、置換基の全体およびブリッジは合わせて、本明細書ですでに記載した脂肪族環構造である架橋基を形成しうる。置換基はさらに炭素原子および/またはヘテロ原子を含んでいてもよい。

40

【0021】

適切な置換基には、ハロゲン化物、イオウ、リン、酸素および窒素などのヘテロ原子を含む基が含まれる。このような基の例には、塩化物、臭化物、ヨウ化物、チオール、ならびに一般式が、 $H-O-$ 、 X^1-O- 、 $-S-X^1$ 、 $-CO-X^1$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHX^1$ 、 $-NX^1X^2$ 、 $-CO-NX^1X^2$ 、 $-OH$ 、 $-PO_4$ 、 $-NO_2$ 、 $-NOH$ 、 $-CO$ 、 $-SO_2$ 、 $-SOH$ である基が含まれ、 X^1 および X^2 は独立に、好ましくは1から10個の炭素原子、より好ましくはメチル、エチル、プロピルおよびイソプロピルのよう

50

に 1 から 4 個の炭素原子を有する脂肪族基を表す。

【 0 0 2 2 】

好ましくは、置換基はヒドロカルビル基である。ヒドロカルビル基はそれ自体、芳香族、脂肪族もしくは脂環式でありうる。ヒドロカルビル基は炭素原子およびヘテロ原子を含んでいてもよい。適切なヒドロカルビル基はさらに、前記のもののようなヘテロ原子を含む基を含んでいてもよい。ヒドロカルビル基は線状または分岐飽和もしくは不飽和炭素含有基を含む。

【 0 0 2 3 】

適切な芳香族ヒドロカルビル基には、フェニル基もしくはナフチル基などのアリール基、ならびにトリル基などのアルキルフェニル基が含まれる。これらの中で、フェニル基による置換が好ましい。

10

【 0 0 2 4 】

好ましくは、ヒドロカルビル基は、好ましくは 1 から 10 個の炭素原子、より好ましくは 1 から 4 個の炭素原子を有するアルキル基である。線状、分岐もしくは環状アルキル基を用いることができる。適切なアルキル基にはメチル、エチル、プロピル、イソ - プロピル、ブチルおよびイソ - ブチルが含まれる。より適切にはメチル基が用いられる。

【 0 0 2 5 】

最も好ましくは、ブリッジは、好ましくは 2 個のアルキル基、最も好ましくは 2 個のメチル基でジ置換されている。利点のある実施形態において、置換は隣接している。

【 0 0 2 6 】

20

用いることができる 2 価脂肪族架橋基の例には、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、ブタン、1 - ブテン、2 - ブテン、ペンタン、2 - ペンテン、ジフェニルエタン、ジエチルエーテル、1, 2 - ジフェニルプロパン、2, 3 - ジフェニルブタンが含まれる。

【 0 0 2 7 】

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は独立に第 3 級アルキル基を表すことができる。第 3 級アルキル基は第 3 級炭素原子によりリン原子に結合しているアルキル基であると理解されている。第 3 級アルキル基は、好ましくは 4 から 20 個の炭素原子、より好ましくは 4 から 8 個の炭素原子をもつ。適切な非環状第 3 級アルキル基の例は、tert - ブチル、2 - (2 - メチル) ブチル、2 - (2 - エチル) ブチル、2 - (2 - メチル) ペンチルおよび 2 - (2 - エチル) ペンチル基である。好ましくは、基 R^1 から R^4 は同一の第 3 級アルキル基を表し、最も好ましくは、 R^1 から R^4 は tert - ブチル基である。

30

【 0 0 2 8 】

可能な配位子の例には、2, 3 - ビス(ジ - tert ブチルホスフィノ)ブタン、2, 3 - ビス(ジ - tert ブチルホスフィノ)ブテン、2, 4 - ビス(ジ - tert ブチルホスフィノ)ペンタン、2, 4 - ビス(ジ - tert ブチルホスフィノ)ペンテン、1, 2 - ビス(ジ - tert ブチルホスフィノ)シクロペンタン、1, 2 - ビス(ジ - tert ブチルホスフィノ)ペント - 1 - エン、2, 3 - ビス(ジ - tert - ブチルホスフィノ)ペンタン、2, 4 - ビス(ジ - tert - ブチルホスフィノ)ヘキサン、3, 4 - ビス(ジ - tert - ブチルホスフィノ)ヘキサン、2, 3 - ビス[ジ - 2 - (2 - メチル) ブチルホスフィノ]ブタン、2, 3 - ビス[ジ - 2 - (2 - エチル) ブチルホスフィノ]ブタンが含まれる。非常に適切な 2 座配位ジホスフィン、2, 4 - ビス(ジ - tert ブチルホスフィノ)ペンタンである。

40

【 0 0 2 9 】

R^1 および R^2 は合わせて、かつ/または R^3 および R^4 は合わせて、置換されていてもよい 2 価脂環式基を表すこともできる。

【 0 0 3 0 】

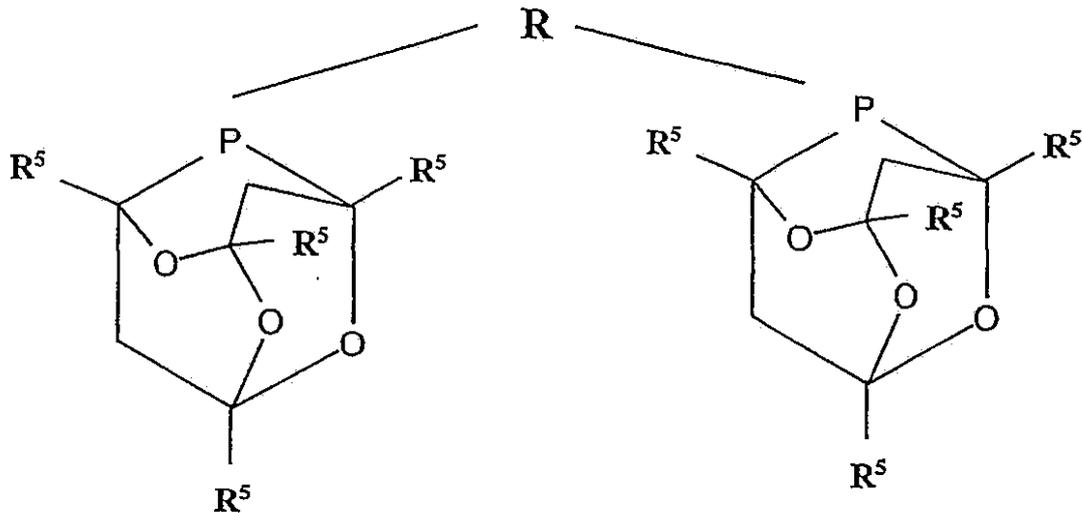
2 価脂環式基の特別なクラスは第 3 級環状構造を含む。例えば、 R^1 および R^2 ならびに/または R^3 および R^4 は、それが付いているリン原子を合わせて、1 個または複数の炭素原子がヘテロ原子で置き換えられた、アルキル置換 2 - ホスファトリシクロ[3.3

50

. 1 . 1 { 3 . 7 }] - デシル基もしくはその誘導体である 2 価の基 (r a d i c a l) を表すことができる。好ましくは、アルキル置換された、2 - ホスファートリシクロ [3 . 3 . 1 . 1 { 3 . 7 }] デシル基を含む配位子は式 I I I による化合物であり、 R^5 は 1 ~ 6 個の炭素原子からなるアルキル基、好ましくはメチルである。

【 0 0 3 1 】

【 化 1 】



10

20

【 0 0 3 2 】

可能な配位子の例には、2, 3 - P, P' - ジ (2 - ホスファ - 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ - [3 . 3 . 1 . 1 { 3 . 7 }] デシル] ブタンおよび 2, 4 - P, P' - ジ (2 - ホスファ - 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 6, 9, 10 - トリオキサトリシクロ - [3 . 3 . 1 . 1 { 3 . 7 }] - デシル] ペンタンが含まれる。WO - A - 9 8 4 2 7 1 7 により詳細に記載されるようにして、このような配位子を調製することができる。

【 0 0 3 3 】

特に好ましい実施形態において、 R^1 および R^2 は合わせて、及び / または R^3 および R^4 は合わせて、置換されていてもよい 2 価脂環式基を表す。より好ましくは、 R^1 および R^2 は合わせて、かつ R^3 および R^4 は合わせて、いずれも、このような置換されていてもよい 2 価脂環式基を表す。置換されていてもよいこの 2 価脂環式基は、好ましくは少なくとも 5 個の環原子を含み、より好ましくは 6 から 10 個の環原子を含む。脂環式基はシクロアルキレン基、すなわち M^1 もしくは M^2 原子と 2 環式の基を形成していると好都合である。好ましくは、 M^1 および M^2 はいずれもリンであり、 R^1 、 R^2 および M^1 は合わせて、また R^3 、 R^4 および M^2 も合わせて、いずれもホスファビシクロアルキル基を表す。非常に好ましい実施形態において、環状基は 8 個の環原子を含み、リン原子を合わせて 9 - ホスファビシクロノニル基を形成する。9 - ホスファビシクロノニル基にはいくつかの異性体構造がありうる。本発明のためには、[3, 3, 1] および [4, 2, 1] 異性体が好ましい。 R^1 および R^2 は合わせて、また R^3 および R^4 も合わせて、いずれも同一もしくはそれぞれ異なる異性体構造でありうる。好ましくは、 R^1 および R^2 は合わせて、また R^3 および R^4 も合わせて、いずれも [3, 3, 1] 構造をもつ。未公開 (n o n - p r e - p u b l i s h e d) 欧州特許出願第 0 1 3 0 0 8 6 6 . 9 に記載されるようにして、いずれのホスファビシクロノニル基でも [3, 3, 1] 構造を有する 2 座配位子を多く含む 2 座配位ジホスフィン組成物を調製することができる。

30

40

【 0 0 3 4 】

R^1 と R^2 を合わせて、もしくは R^3 と R^4 を合わせて形作られる 2 価脂環式基の置換基は、存在する場合、通常 1 から 4 個の炭素原子を有するアルキル基である。一般に、全ての環原子は炭素原子であるが、環内に 1 個または複数のヘテロ原子、例えば酸素もしくは

50

は窒素原子を含む2価環状基は除外されない。適切な2価環状基の例は、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘプチレン、1,3-シクロヘプチレン、1,2-シクロオクチレン、1,3-シクロオクチレン、1,4-シクロオクチレン、1,5-シクロオクチレン、2-メチル-1,5-シクロオクチレン、2,6-ジメチル-1,4-シクロオクチレンおよび2,6-ジメチル-1,5-シクロオクチレン基である。好ましい2価環状基は、1,4-シクロ-オクチレン、1,5-シクロ-オクチレン、およびこれらのメチル(ジ)置換誘導体から選択される。

【0035】

好ましい2座配位子の例には、2,3-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[3,3,1]ノニル)-ブタン、2,3-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[4,2,1]ノニル)-ブタン、2,3-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[3,3,1]ノニル)-ブト-2-エン、2,3-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[4,2,1]ノニル)-ブト-2-エン、2,3-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[3,3,1]ノニル)-ペント-2-エン、2,4-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[3,3,1]ノニル)-ペント-2-エン、2,3-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[4,2,1]ノニル)-ペント-2-エン、2,4-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[4,2,1]ノニル)-ペント-2-エン、2,3-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[3,3,1]ノニル)-ペント-2-エン、2,3-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[4,2,1]ノニル)-ペント-2-エン、1,2-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[3,3,1]ノニル)-シクロペンタン、1,2-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[4,2,1]ノニル)-シクロペンタン、1,2-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[3,3,1]ノニル)-シクロヘキサン、1,2-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[4,2,1]ノニル)-シクロヘキサンおよびこれらの混合物が含まれる。

【0036】

これらの配位子を、p-シクロオクチレンヒドリド(ホスファビシクロノナンヒドリド)とブチルリチウムを反応させてリチウムシクロ-オクチレンホスフィド(リチウム化ホスファビシクロノナン)を生成させることにより調製することができる。適当な方法で、適切な脱離基、好ましくはトシラートもしくは環状サルフェートで置換された脂肪族基と後者のホスフィドを反応させる。好ましい脂肪族基は、脱離基として、環状アルキルサルフェートとも呼ばれる、環状置換もしくは無置換アルカンジオールサルフェートエステルなどの環状サルフェート構造を有するものである。例えば、ホスファビシクロノナンヒドリドとブチルリチウムを反応させて対応するリチウムホスフィドを生成させ、次にこのリチウムホスフィドを、例えば0 もしくは雰囲気温度(25)のテトラヒドロフラン中で、2,4-ペンタンジオールジ-p-トシラートエステルと反応させることにより、2,4-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[3,3,1]ノニル)-ペント-2-エンを調製することができる。例えば、ホスファビシクロノナンヒドリドとブチルリチウムを反応させて対応するリチウムホスフィドを生成させ、次にこのリチウムホスフィドを、例えばテトラヒドロフラン中、0 から還流温度の範囲で変わる温度で、2,3-ブタンジオール環状サルフェートエステル(IUPAC名 サイクリック2,3-ブチルサルフェート)と反応させることにより、2,3-PP'ビス(9-ホスファビシクロ[3,3,1]ノニル)-ブタンを調製することができる。

【0037】

El sner等(Chem. Abstr. 1978, vol. 89, 180154x)により記載されるようにして、p-シクロ-オクチレンヒドリド(ホスファビシクロノナンヒドリド)を簡便に調製することができる。

【0038】

本発明はさらに、

- (a) V I I I 族金属カチオン源；
- (b) 前記の2座配位子；および
- (c) アニオン源

10

20

30

40

50

を含む触媒系を提供する。

【0039】

本明細書では、V I I I 族金属は、金属ロジウム、ニッケル、パラジウムおよび白金として定義されている。これらのうち、パラジウムおよび白金が好ましい。

【0040】

適当な金属源の例は、パラジウムもしくは白金と硝酸、硫酸もしくはスルホン酸との塩、パラジウムもしくは白金と炭素原子12個までのカルボン酸との塩、例えば一酸化炭素もしくはアセチルアセトナートとパラジウムもしくは白金との錯体、あるいはイオン交換体などの個体材料と一体化されたパラジウムもしくは白金などのパラジウムもしくは白金化合物である。パラジウム(II)アセテートおよび白金(II)アセチルアセトナートは好ましい金属源の例である。

10

【0041】

アニオン源として、これらのアニオンを生成する何らかの化合物を用いることができる。適切に、酸、あるいはそれらの塩、例えば、白金族の金属塩にもまた含まれる前記の酸の何れかがアニオン源として用いられる。

【0042】

本発明の触媒系において、18の水溶液で測定されたpKa値が好ましくは6より小さく、より好ましくは5より小さい酸がアニオン源として用いられる。

【0043】

適切なアニオンの典型的な例は、カルボン酸、リン酸、硫酸、スルホン酸およびトリフルオロ酢酸などのハロゲン化カルボン酸のアニオンである。

20

【0044】

用いることができるカルボン酸には、炭素原子が12個までのカルボン酸、例えばペンタン酸、ピバル酸、プロピオン酸およびプロペン酸などが含まれる。

【0045】

スルホン酸、例えばメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、tert-ブタン-スルホン酸、p-トルエンスルホン酸および2,4,6-トリメチルベンゼン-スルホン酸が特に好ましい。

【0046】

また、 BF_3 、 AlCl_3 、 SnF_2 、 $\text{Sn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 SnCl_2 もしくは GeCl_2 などのルイス酸と、例えば $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ もしくは $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ などのスルホン酸または HF もしくは HCl などのハロゲン化水素酸などのプロトン酸との組合せ、あるいはルイス酸とアルコールの組合せにより生じるアニオンなどの錯アニオンも適している。このような錯アニオンの例には、 BF_4^- 、 SnCl_3^- 、 $[\text{SnCl}_2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ および PF_6^- がある。

30

【0047】

本発明はさらに、前記の触媒系の存在下における一酸化炭素および補助反応物との反応により、置換されていてもよいエチレン系もしくはアセチレン系不飽和化合物をカルボニル化する方法に関する。

【0048】

出発材料として用いられるエチレン系もしくはアセチレン系不飽和化合物は、好ましくは、分子あたり2から20個の炭素原子をもつエチレン系もしくはアセチレン系不飽和化合物、あるいはそれらの混合物である。それらは分子あたり1個または複数の不飽和結合を含む。好ましいのは、2から6個の炭素原子をもつ化合物、あるいはそれらの混合物である。エチレン系もしくはアセチレン系不飽和化合物はさらに、官能基あるいは窒素、イオウもしくはオキシドなどのヘテロ原子を含んでいてもよい。例には不飽和カルボン酸、このような酸のエステルあるいはアルケンニトリルが含まれる。

40

【0049】

好ましい実施形態において、エチレン系もしくはアセチレン系不飽和化合物はオレフィンもしくはオレフィンの混合物である。本発明の好ましい方法では、大きな位置選択性を

50

もつ、一酸化炭素および補助反応物との反応により、このようなオレフィンを経状生成物へと転化させることができる。適切なエチレン系もしくはアセチレン系不飽和化合物には、例えばアセチレン、エテン、プロペン、ブテン、イソブテン、ペンテン、ペンテンニトリルおよびメチル3-ペンテノアートが含まれる。

【0050】

本発明の方法において、不飽和の出発材料と生成物は反応希釈剤として作用しうる。したがって、別の溶剤を用いることは必要ではない。しかし、簡便には、さらなる溶剤の存在下にカルボニル化反応を実施してもよい。そのようなものとして、飽和炭化水素、例えばパラフィンおよびイソアルカンが、さらにアルコール、飽和炭化水素および分子あたり好ましくは4から10個の炭素原子をもつアルコール、例えばブタノール、エチルヘキサノール-1、ノナノール-1、もしくはカルボニル化生成物として生成する一般用語でのアルコール；エーテル、例えば2,5,8-トリオキサノナン(ジグライム)、ジエチルエーテルおよびアニソール、ならびにケトン、例えばメチルブチルケトンが推奨される。スルホンを含むかあるいは実質的にスルホンからなる溶剤もまた好ましい。スルホン、例えば、ジメチルスルホンおよびジエチルスルホンなどのジアルキルスルホンならびにスルホラン(テトラヒドロチオフェン-2,2-ジオキソド)、スルホラン、2-メチルスルホランおよび2-メチル-4-エチルスルホランなどの環状スルホンは特に好ましい。

10

【0051】

用いられる触媒系の量は重要ではなく広い限界値内で変わりうる。通常、1モルのエチレン系不飽和化合物あたり、 10^{-8} から 10^{-1} の範囲の量、好ましくは 10^{-7} から 10^{-2} モル原子の範囲のVII族金属が用いられる。触媒系に含まれるものの量としては、1モル原子の白金族金属あたり、0.5から10、好ましくは1から6モルの2座配位子、0.5から15、好ましくは1から8モルのアニオン源もしくは錯アニオン源が用いられるように、都合よく選択される。

20

【0052】

さらに、例えばHIもしくはHClなどのハロゲン化物アニオン源を含む少量の助触媒の存在が、温和な温度でさえ転化反応が速く進むことによりかなりの有利な効果をもたらす。

【0053】

ヒドロホルミル化では、補助反応物は通常分子状水素であるか、あるいはより一般的にはヒドリド源である。等モルであるかあるいは等モルではない割合で、例えば5:1から1:5、好ましくは3:1から1:3の範囲内の割合で一酸化炭素と水素を供給することができる。好ましくは、それらは2:1から1:2の範囲内の割合で供給される。

30

【0054】

温和な反応条件でカルボニル化を適切に実施することができる。したがって、50から200の範囲の温度が推奨され、好ましい温度は70から160の範囲である。5から100barの反応圧力が好ましく、より低いあるいはより高い圧力を選択することもできるが、特に利点があるとは考えられない。さらに、より高い圧力は特殊な装置の準備が必要である。

【0055】

特許請求された触媒系はヒドロホルミル化以外の転化反応においても有用である。一般に、NuHにより補助触媒を表すことができ、Nuは水素原子が除かれた後の、補助反応物の残りの求核部分を表す。補助反応物の性質が形成される生成物の種類を主に決定する。好ましくは、補助反応物はアルコール、酸、アミンもしくは水などの、移動性の水素原子をもつ求核化合物である。アルコールXOH(Xは炭素含有部分である)では、XO部分がNuにより表されるので、生成物はエステルである。

40

【0056】

同様に、酸XCOOH(Nu=XCOO)を用いると、モノカルボニル化反応の生成物に無水物基が導入されるであろう；アンモニア(Nu=NH₂)あるいはアミン、XNH₂(Nu=XNH)もしくはX₂NH(Nu=X₂N)を用いるとアミド基が導入されるであろう；チオール、XSH(Nu=XS)を用いるとチオエーテル基が導入されるであ

50

ろう；水（ $\text{Nu} = \text{OH}$ ）を用いるとカルボキシ基が導入されるであろう。

【0057】

好ましい補助反応物は水、アルカノールおよび水素である。

【0058】

好ましいアルカノールは、分子あたり1から20個、より好ましくは1から6個の炭素原子をもつアルカノールおよび分子あたり2～20、より好ましくは2から6個の炭素原子をもつアルカンジオールである。アルカノールは脂肪族、脂環式もしくは芳香族でありうる。本発明の方法において適切なアルカノールには、メタノール、エタノール、エタンジオール、*n*-プロパノール、1,3-プロパンジオール、イソ-プロパノール、ブタノール、イソ-ブタノール、*tert*-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノールおよびフェノールが含まれる。

10

【0059】

本発明は以下の非限定的実施例により例示されるであろう。

【0060】

実施例1

実施例1は250mlのマグネット式攪拌オートクレーブで実施された。オートクレーブに10mlのプロペン、40mlのアニソールおよび10mlのスルホラン、0.25mmolの白金（II）アセチルアセトナート、0.3mmolのメソ（R,S）2,3-ビス〔シクロ-オクチレン）ホスフィノ〕ブタン、0.3mmolの SnCl_2 および0.3mmolのHClを充填した。フラッシングの後、一酸化炭素および水素でそれぞれ

20

【0061】

比較例A

0.3mmolのメソ2,3-ビス〔（シクロ-オクチレン）ホスフィノ〕ブタンの代わりに、0.3mmolの配位子1,2-ビス〔（シクロ-オクチレン）ホスフィノ〕エタンを配位子として用いた以外は、実施例1を繰り返した。同様の反応速度が見られた。気-液ガスクロマトグラフィによる分析の後、線状生成物である*n*-ブチルアルデヒドに対する選択性は95.5%であることが見出された。

30

【0062】

実施例2

実施例2は250mlのマグネット式攪拌オートクレーブで実施された。オートクレーブに、50mlのブタノール、0.25mmolのパラジウム（II）アセテート、0.33mmolのメソ（R,S）2,3-PP'ビス（ホスファビシクロ〔3.3.1〕ノニル）ブタン、0.75mlのプロピオン酸、および0.025mmolのHIを充填した。フラッシング後、一酸化炭素で分圧15barまで、エテンで分圧10barまでオートクレーブを加圧した。次に、反応器をシールして、内容物を115℃に加熱し、その温度に1時間維持した。カルボニル化の初期速度は、1490mmolのCO/グラム原子のパラジウム/hrであった。カルボニル化の初期速度は、最初にエテンが30%転化される間の一酸化炭素の平均消費速度として定義された。冷却後、反応器内容物からサンプルを取り、気-液クロマトグラフィにより分析した。転化率は実質上100%であった。ブチルプロピオネートに対する選択性は99.0%であった。

40

【0063】

比較例B

0.33mmolのメソ（R,S）2,3-PP'ビス（ホスファビシクロ〔3.3.

50

1]ノニル)ブタンの代わりに、0.4mmolの1,2-PP'ビス(9-ホスファビシクロノニル)エタン)を配位子として用いた以外は、実施例2を繰り返した。カルボニル化の初期速度は、840molのCO/グラム原子のパラジウム/hrであった。転化率は実質上に100%であった。ブチルプロピオネートに対する同様の選択性が見られた。

【0064】

実施例3

実施例3は250mlのマグネット式攪拌オートクレーブで実施された。オートクレーブに、30mlのブタノール-1、0.25mmolの白金(II)アセチルアセトナート、0.3mmolのメソ(R,S)2,3-PP'ビス(ホスファビシクロ[3.3.1]ノニル)ブタン、30mlのジグライム、0.3mmolのリン酸を充填した。フラッシング後、一酸化炭素で分圧30barまで、アセチレンで分圧1.5barまでオートクレーブを加圧した。次に、反応器をシールして、内容物を125℃に加熱し、その温度に5時間維持した。カルボニル化の初期速度は、2500molのCO/グラム原子の白金/hrであった。転化率は実質上100%であった。ブチルアクリレートに対する選択性は98%であった。

10

【0065】

比較例C

0.33mmolのメソ(R,S)2,3-PP'ビス(ホスファビシクロ[3.3.1]ノニル)ブタンの代わりに、0.4mmolの1,2-PP'ビス(9-ホスファビシクロノニル)エタン)を配位子として用いた以外は、実施例2を繰り返した。カルボニル化の初期速度は、1270molのCO/グラム原子の白金/hrであった。転化率は80%であった。ブチルアクリレートに対する選択性は98%であった。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 47/02 (2006.01) C 0 7 C 47/02
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 ドレント, エイト

オランダ国、エヌ・エル - 1 0 3 1 ・セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・3

(72)発明者 エーバーハルト, ミヒヤエル・ロルフ

イギリス国、エイボン・ピー・エス・8・1・テイ・エス、ブリストル、カントツクス・クロース

(72)発明者 プリングル, ポール・ジエラード

イギリス国、エイボン・ピー・エス・8・1・テイ・エス、ブリストル、カントツクス・クロース

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開平04 - 334340 (JP, A)

特表平10 - 511034 (JP, A)

特開平05 - 058949 (JP, A)

特表平09 - 501917 (JP, A)

特開平04 - 290551 (JP, A)

特開昭58 - 103537 (JP, A)

米国特許第03035052 (US, A)

米国特許第02880222 (US, A)

Organometallics, 2000年, 19(3), p.250-260

Journal of Organometallic Chemistry, 1987年, 328(1-2), p.71-80

Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions:Inorganic Chemistry, 1994年,
(10), p.1571-1576

Inorganic Chemistry, 1996年, 35(9), p.2421-2426

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 F

B 0 1 J

C 0 7 C

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)