

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3846020号
(P3846020)

(45) 発行日 平成18年11月15日(2006.11.15)

(24) 登録日 平成18年9月1日(2006.9.1)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 F 9/6574 (2006.01)	C O 7 F 9/6574 Z
B O 1 J 31/18 (2006.01)	B O 1 J 31/18 X
C O 7 C 45/50 (2006.01)	C O 7 C 45/50
C O 7 C 47/02 (2006.01)	C O 7 C 47/02
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 5 (全 26 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平10-94447 (22) 出願日 平成10年4月7日(1998.4.7) (65) 公開番号 特開平11-292887 (43) 公開日 平成11年10月26日(1999.10.26) 審査請求日 平成15年3月11日(2003.3.11)</p>	<p>(73) 特許権者 000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝五丁目33番8号 (74) 代理人 100103997 弁理士 長谷川 暁司 (72) 発明者 板垣 弘昭 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番 地 三菱化学株式会社 横浜総合研究所内 審査官 近藤 政克 (56) 参考文献 国際公開第97/040001 (WO, A1) 特開平04-290551 (JP, A)</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	--

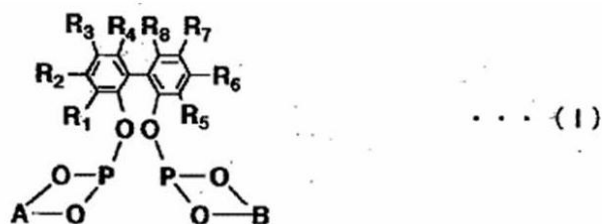
(54) 【発明の名称】ビスホスファイト化合物及び該化合物を用いたアルデヒド類の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

周期律表の第8～10族から選ばれる金属元素の化合物の存在下に、分岐オレフィン及び/又は内部オレフィンを一酸化炭素及び水素と反応させて対応するアルデヒド類を製造するにあたり、下記一般式(I)で示されるビスホスファイト化合物を存在させることを特徴とするアルデヒド類の製造方法。

【化1】



(式中、R⁴及びR⁸はそれぞれ独立して、炭素数1～12個のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シリル基、シロキシ基又はハロゲン原子からなる群から選ばれるものを表し、Aは置換されてもよいアリレン基を示し、Bは置換されてもよいアリレン基を示し、R¹、R²、R³、R⁵、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立して、水素原子、1～20個の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アリル基、アリルオキシ基、アルキルアリル基

、アルキルアリ - ルオキシ基、アリ - ルアルキル基、アリ - ルアルコキシ基、シリル基、シロキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子よりなる群から選択される基を表す。)

【請求項 2】

一般式 (I) 中の R¹ 及び R⁵ が炭素数 4 ~ 20 の第三級アルキル基であるビスホスファイト化合物を存在させる請求項 1 に記載のアルデヒド類の製造方法。

【請求項 3】

一般式 (I) 中の R⁴ 及び R⁸ が炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子であるビスホスファイト化合物を存在させる請求項 1 又は 2 に記載のアルデヒド類の製造方法。

10

【請求項 4】

オレフィン性化合物が、炭素数が 4 ~ 16 の分岐オレフィンである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアルデヒド類の製造方法。

【請求項 5】

反応系中に存在する第 8 ~ 10 族金属元素に対するビスホスファイト化合物のモル比が、0.5 以上 2.5 未満である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のアルデヒド類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、新規なビスホスファイト化合物、及び、該化合物を用いたオレフィン性化合物のヒドロホルミル化によるアルデヒド類の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

オレフィン性化合物を触媒の存在下に水性ガスと反応させて、アルデヒド類またはその水添物であるアルコールを製造する方法は、ヒドロホルミル化方法として周知である。触媒としては通常、有機燐化合物を配位子とする第 8 ~ 10 族金属 (以下、第 VIII 族金属とする) の可溶性錯体が用いられている。一般に触媒の金属成分と共に用いられる配位子は触媒反応に重大な影響を及ぼす。ヒドロホルミル化反応においても配位子により反応の活性及び選択性が大きく変化することが広く知られている。ヒドロホルミル化反応を工業的に有利に実施する為には、反応活性及び選択性の向上が重要な課題であり、その為の配位子の設計が盛んに行なわれている。

30

【0003】

ヒドロホルミル化反応の配位子として利用される燐化合物の一群として種々のホスファイト化合物が知られており、これまでもトリアルキルホスファイトやトリアリ - ルホスファイトの様な単純なモノホスファイト類の他に、分子中に複数の配位性燐原子を有するポリホスファイト類等の種々のホスファイト化合物が提案されている。

例えば、特開昭 62 - 116587 号公報、特開平 6 - 166694 号公報には 2 つのホスファイト基のうちの 1 つが環状構造を有するビスホスファイト化合物が、また、特開昭 62 - 116535 号公報、特開平 6 - 184036 号公報、特開平 6 - 199728 号公報には 2 つのホスファイト基が共に環状構造を有するホスホスファイト化合物が、特開平 5 - 178779 号公報には 2 つのホスファイト基が共に環化していないビスホスファイト化合物が開示されている。

40

【0004】

この様にヒドロホルミル化反応に用いる配位子として種々のホスファイト化合物が提案されているが、これまでに報告されているビスホスファイト化合物を用いたヒドロホルミル化反応では、オレフィン化合物として内部オレフィン、特に分岐内部オレフィンを用いた場合には、 - オレフィンに比較してその反応性が極めて低く、工業的に実施するには問題があった (特開昭 62 - 116587 号公報参照)。

また、特開平 4 - 290551 号公報には、両末端構造が環状であり、架橋部分がビスア

50

リ-レン基であるビスホスファイトを配位子とするロジウム錯体触媒を用いて、オレフィンからアルデヒドを製造する方法が開示されている。しかし、この方法はプロピレンや、内部オレフィンでもブテン-2のような直鎖状で且つ低分子のものに有効であることが開示されているにすぎなかった。

更に、特願平8-286582には、両末端構造が環状であり、架橋構造部分がビスアリーレン基であるビスホスファイト配位子を用いたヒドロホルミル化方法が開示されているが、ホスファイト化合物の構造、特にビスアリーレン基の置換基については規定されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記の通り、従来、ヒドロホルミル化反応の配位子として用いられていた種々のビスホスファイト化合物では、依然として、転化率の点で工業的には十分ではなかった。特に、分岐内部オレフィン性化合物、例えば、プロピレンやブテンのオリゴメリゼーションによって得られるオレフィン混合物を原料とした場合に、従来の配位子では高い転化率が得られないことから、商業生産において経済性の低下をもたらすことが危惧され、工業用触媒としては用い難いという問題があった。従って、 α -オレフィンのみならず、内部オレフィン、特に分岐内部オレフィン性化合物を用いた場合でも高い反応速度でアルデヒドを製造することができるビスホスファイト配位子を開発することが強く望まれていた。

【0006】

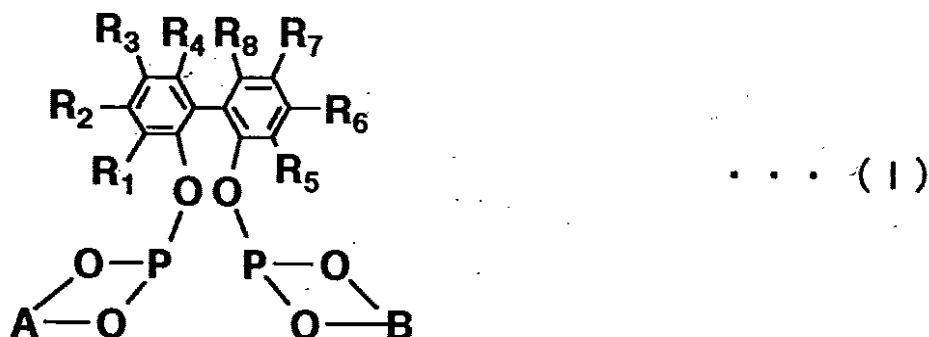
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、 α -オレフィンのみならず内部オレフィン、特に分岐内部オレフィン性化合物のヒドロホルミル化反応において、高い反応活性を示すのに有効な配位子の検討を鋭意進める過程で、両末端構造が環状で、架橋構造部分がビスアリーレン基であるビスホスファイト化合物の中でも、ビスアリーレン基の特定の位置に特定の大きさの置換基を有するビスホスファイト化合物をヒドロホルミル化反応における触媒の成分、即ち触媒の金属成分と共に用いられる配位子として用いると、反応が極めて高い速度で進行し転化率が向上することを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明の第一の要旨は、一般式(I)で示される新規ビスホスファイト化合物、に存する。

【0007】

【化2】



【0008】

(式中、 R_4 及び R_8 はそれぞれ独立して、炭素数1~12個のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シリル基、シロキシ基又はハロゲン原子からなる群から選ばれるものを表し、Aは置換されてもよいアルキレン基、アリーレン基又はビスアリーレン基を示し、Bは置換されてもよいアルキレン基又はアリーレン基を示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 及び R_7 はそれぞれ独立して、水素原子、1~20個の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アリ-ル基、アリ-ルオキシ基、アルキルアリ-ル基、アルキルアリ-ルオキシ基、アリ

10

20

30

40

50

- ルアルキル基、アリ-ルアルコキシ基、シリル基、シロキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子よりなる群から選択される基を表す。)

また、本発明の第二の要旨は、第8～10族(以下第VIII族金属元素と記載する)化合物の存在下に、オレフィン性化合物を一酸化炭素及び水素と反応させて対応するアルデヒド類を製造するにあたり、上記一般式(I)で示されるビスホスファイト化合物を存在させることを特徴とするアルデヒド類の製造方法、に存する。

【0009】

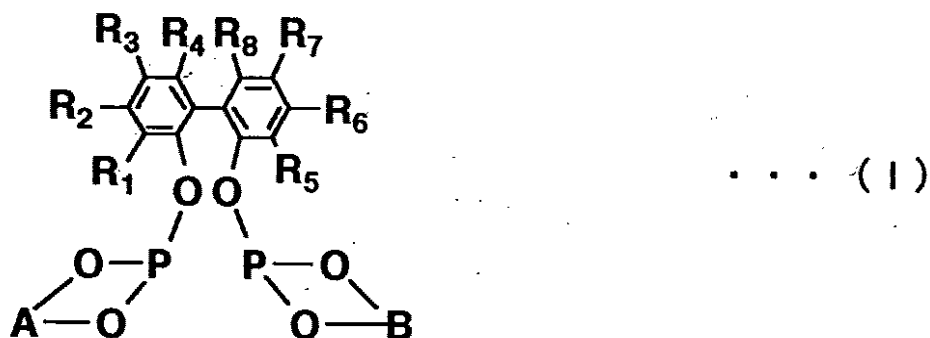
【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明のビスホスファイト化合物は、下記一般式(I)で示される新規な化合物である。

【0010】

【化3】



20

【0011】

一般式(I)において、 R_4 及び R_8 はそれぞれ独立して、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、デシル基のような炭素数1～12個の直鎖又は分岐のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～12のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、 t -ブトキシ基のような炭素数1～12のアルコキシ基、トリメチルシリル基のようなシリル基、トリメチルシロキシ基のようなシロキシ基、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子のようなハロゲン原子が例示される。これらの内、メチル基、エチル基のような炭素数1～3の低級アルキル基、メトキシ基、エトキシ基のような炭素数1～3の低級アルコキシ基、塩素原子のようなハロゲン原子が好ましく、中でも、炭素数1～3の低級アルキル基又は、炭素数1～3の低級アルコキシ基が特に好ましく、更にはメチル基、メトキシ基が特に好ましい。

30

【0012】

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 、 R_6 及び R_7 はそれぞれ独立して、水素原子の他、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、 t -ブチル基、 t -ペンチル基、 t -ヘキシル基、ノニル基、デシル基のような炭素数1～20の直鎖または分岐のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～20個のシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、 t -ブトキシ基のような炭素数1～20個のアルコキシ基、シクロペンチルオキシ基の様なシクロアルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基の様なジアルキルアミノ基、フェニル基、ナフチル基のようなアリ-ル基、フェノキシ基、ナフトキシ基の様なアリ-ルオキシ基、ベンジル基の様なアリ-ルアルキル基、 p -トリル基、 o -トリル基の様なアルキルアリ-ル基、2,3-キシレノキシの様なアルキルアリ-ルオキシ基、2-(2-ナフチル)エトキシ基の様なアリ-ルアルコキシ基、トリメチルシリル基のようなシリル基、トリメチルシロキシ基のようなシロキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、フルオロ基、クロロ基、プロモ基の様なハロゲン原子等が挙げられる。これらの内、 R_1 と R_5 についてはイソプロピル基、 t -ブチル基、 t -ペンチル基、 t -ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基のような分岐のアルキル基またはシクロアルキル基が好ましく、 t -ブチル基、 t -ペンチル基、 t -ヘキシル基の

40

50

ように芳香環と結合する炭素原子が第3級である炭素数4～20のものが特に好ましい。

【0013】

一般式(I)の架橋部分のビスアリレン基として好適なものは、3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-6,6'-テトラメチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3'-5,5'-テトラ-t-ブチル-6,6'-ジメチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3',5,5'-テトラ-t-ペンチル-6,6'-ジメチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3',5,5'-テトラ-t-ヘキシル-6,6'-ジメチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジメトキシ-6,6'-ジメチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジエトキシ-6,6'-ジメチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3'-ジ-t-ブチル-5,5'-ジ-t-プトキシ-6,6'-ジメチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3',5,5'-テトラ(シクロオクチル)-6,6'-ジメチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3',5,5'-テトラ-t-ブチル-6,6'-ジクロロ-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、等が挙げられる。

10

【0014】

前記一般式(I)においてAは置換されてもよいアリレン基、ビスアリレン基又はアルキレン基を示し、Bは置換されてもよいアリレン基又はアルキレン基を示す。A又はBの置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等の炭素数1～12、好ましくは1～8の直鎖あるいは分岐のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基のようなシクロアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、t-プトキシ基等の炭素数1～12、好ましくは1～8のアルコキシ基、フェニル等の炭素数6～22、好ましくは6～14のアリル基、ベンジル基のようなアリルアルキル基、アシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニル基、アミド基、スルホン基、スルフィニル基、ホスホン基、チオニル基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のようなハロゲン原子、トリメチルシリル基のようなシリル基、トリメチルシロキシ基のようなシロキシ基等が例示される。置換基の位置ならびに個数は限定されない。

20

【0015】

A又はBが置換されてもよいアリレン基を表す場合は、通常フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントリレン基等が挙げられ、この中でもオルトアリレン基が好ましい。置換または未置換のオルトアリレンで表わされるものとしては、オルトフェニレン基、4-t-ブチル-オルトフェニレン基、3,5-ジ-t-ブチル-オルトフェニレン基、2,3-ナフチレン基等が好適な構造として例示される。また、AとBは異なっても同一でもよい。

30

AとBが置換されてもよいアリレン基を表す場合、AとBのいずれもがそのホスファイト性酸素原子のオルト位の少なくとも一方に嵩高い置換基、例えば炭素数3以上の第2級又は第3級のアルキル基又は炭素数6以上のアリル基、特にt-ブチル基を有する場合には、反応系中のビスホスファイト化合物/第VIII族金属元素(モル比)の条件の制約を受けずに常に高い転化率を維持することができるため、工業的な実施の際には安定して運転することが可能であり好ましい。このときの反応系中のビスホスファイト化合物/第VIII族金属元素(モル比)としては、特に制約はないが、経済性を考慮して0.001～500、好ましくは0.1～100の範囲とするのがよい。このようなアリレン基としては、3,5-ジ-t-ブチル-オルトフェニレン基等が例示される。

40

【0016】

一方、AとBが置換されてもよいアリレン基を表す場合でも、AとBのいずれもがそのホスファイト性酸素原子のオルト位に嵩高い置換基を有しないアリレン基である場合には、反応系中のビスホスファイト化合物/第VIII族金属元素(モル比)の条件により転化率が制約を受けるため、反応系中のビスホスファイト化合物/第VIII族金属元素(モル比)としては、0.5以上2.5未満、好ましくは1以上2以下の範囲とするのがよい。

50

Aがビスアリレン基を表す場合には、以下に一般式(II)で示されるようにアリル基が2つ架橋された構造を有するものが挙げられる。

【0017】

【化4】



10

【0018】

上記式(II)中、 Q_1 及び Q_2 で表される有機基は、それぞれ、置換または未置換のフェニレン、ナフチレン、アントラセニレン等の2価のアリレン基であり、互いに異なってもよい。

R_9 で表わされる基としては、 $-CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-N(Ph)-$ 、 $-Si(CH_3)_2-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 等の2価の架橋基が挙げられる。

Aがビスアリレンを表す場合に、好ましいもうひとつの構造としては、以下に一般式(III)で示されるようにアリル基が2つ架橋された構造を有するものが挙げられる。

20

【0019】

【化5】



【0020】

上記式(III)中、 Q_3 及び Q_4 で表される有機基は、それぞれ、置換または未置換の2価のアリレン基であり、 Q_3 及び Q_4 はそれぞれのオルト位に於いて共有結合を介して結合している。具体的なものとしては、1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3',5,5'-テトラ-*t*-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基、3,3'-ジ-*t*-ブチル-5,5'-ジメトキシ-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル基等が好適な構造として例示される。

30

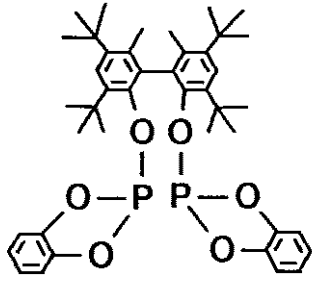
A又はBがアルキレン基を表す場合は、アルキレン鎖の炭素数が通常2から6の基であり、中でも炭素数が2~4であるのが好ましい。具体的には、1,2-エチレン基、1,1,2,2-テトラメチル-1,2-エチレン基、1,2-ジフェニル-1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基、等が挙げられる。また、AとBは異なっても同一でもよい。

40

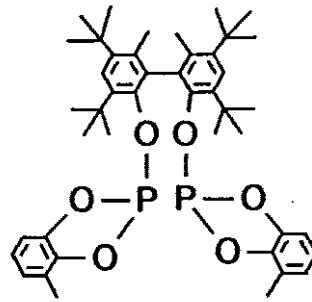
上記した一般式(I)で示されるビスホスファイト化合物の具体例を次に示す。

【0021】

【化6】

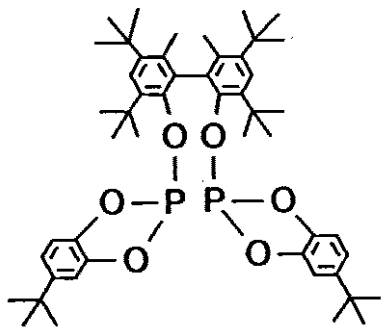


ビスホスファイト (1)

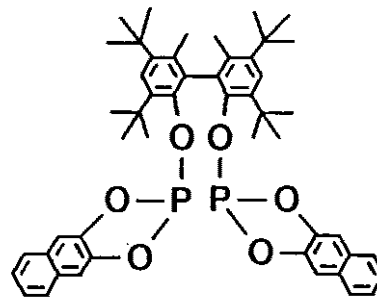


ビスホスファイト (2)

10

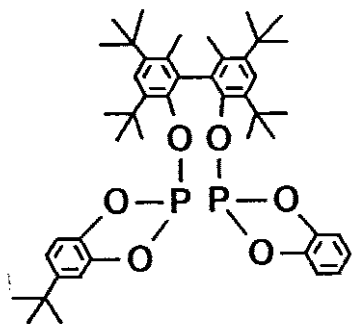


ビスホスファイト (3)

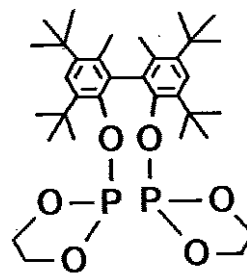


ビスホスファイト (4)

20



ビスホスファイト (5)

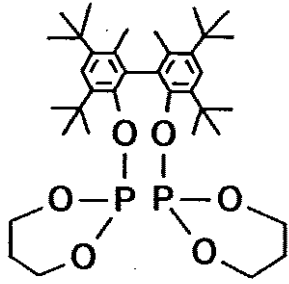


ビスホスファイト (6)

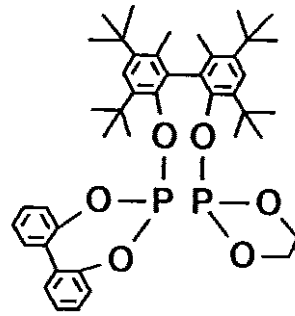
30

40

【 0 0 2 2 】
【 化 7 】

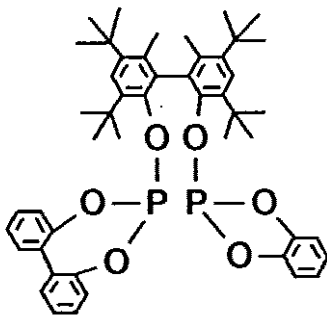


ビスホスファイト (7)

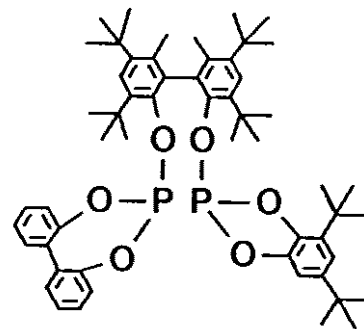


ビスホスファイト (8)

10

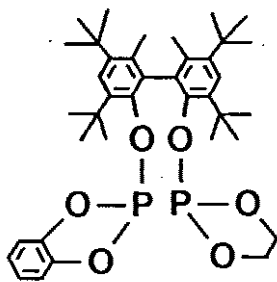


ビスホスファイト (9)

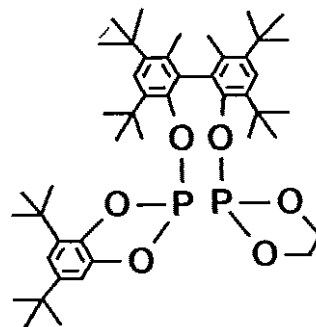


ビスホスファイト (10)

20



ビスホスファイト (11)



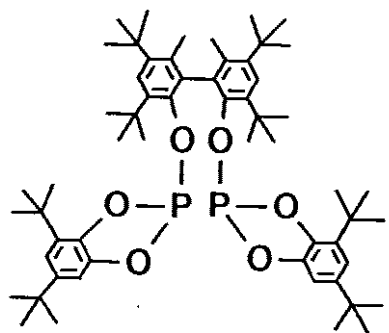
ビスホスファイト (12)

30

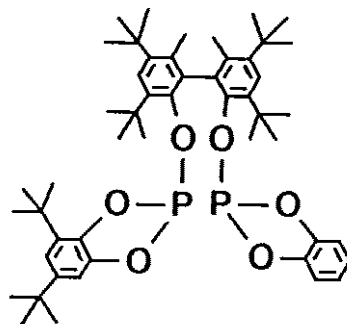
40

【0023】

【化8】

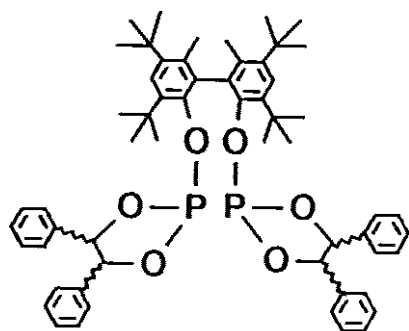


ビスホスファイト (13)

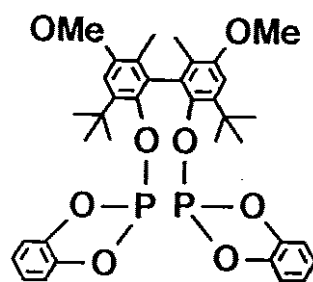


ビスホスファイト (14)

10

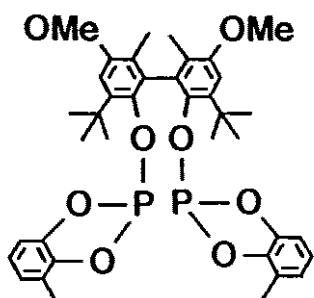


ビスホスファイト (15)

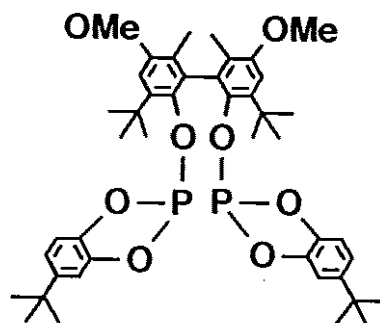


ビスホスファイト (16)

20



ビスホスファイト (17)



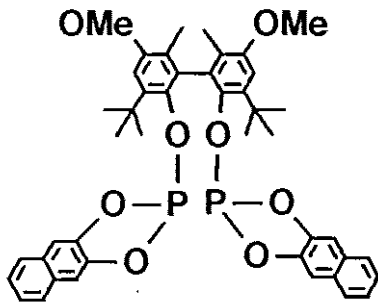
ビスホスファイト (18)

30

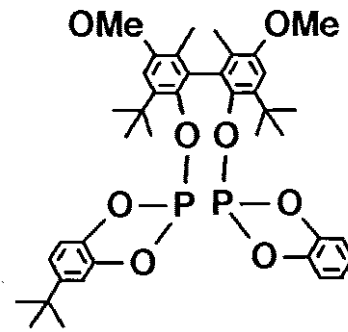
40

【 0 0 2 4 】

【 化 9 】

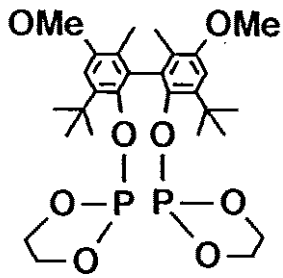


ビスホスファイト (19)

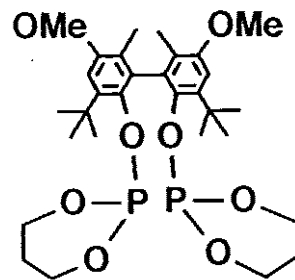


ビスホスファイト (20)

10

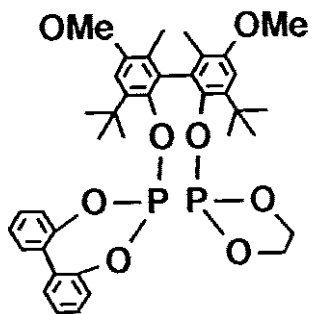


ビスホスファイト (21)

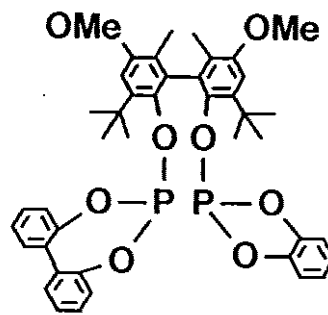


ビスホスファイト (22)

20



ビスホスファイト (23)



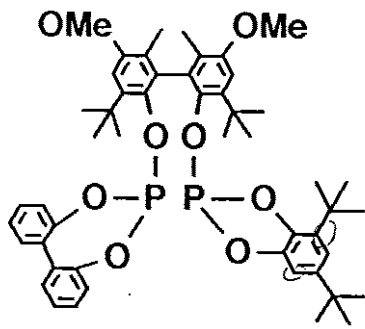
ビスホスファイト (24)

30

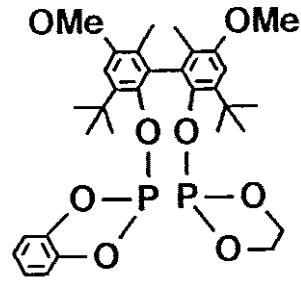
40

【0025】

【化10】

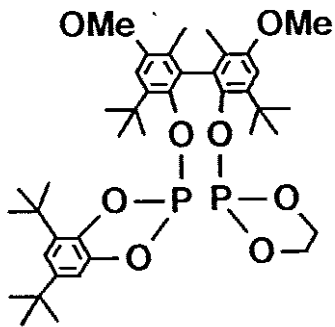


ビスホスファイト (25)

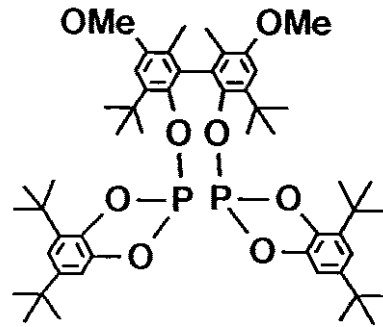


ビスホスファイト (26)

10

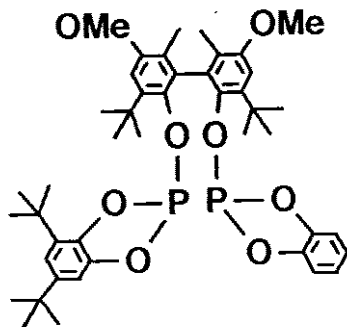


ビスホスファイト (27)

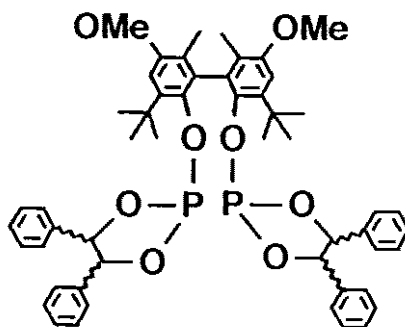


ビスホスファイト (28)

20



ビスホスファイト (29)



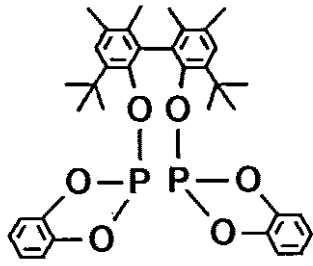
ビスホスファイト (30)

30

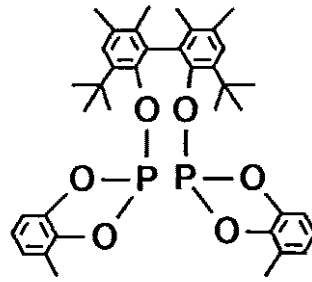
40

【0026】

【化11】

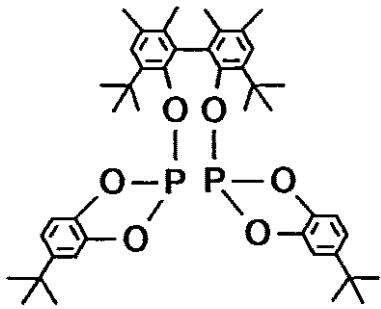


ビスホスファイト (3 1)

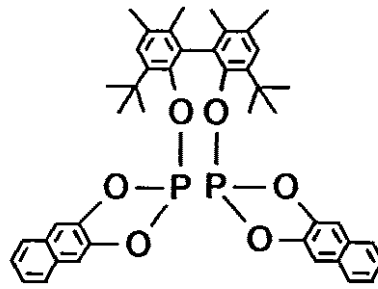


ビスホスファイト (3 2)

10

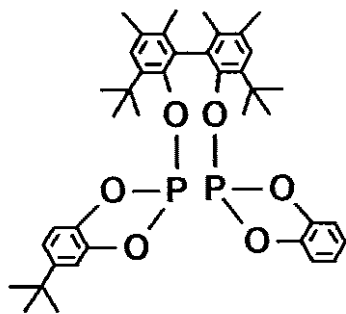


ビスホスファイト (3 3)

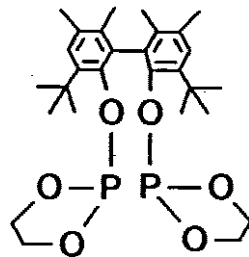


ビスホスファイト (3 4)

20



ビスホスファイト (3 5)



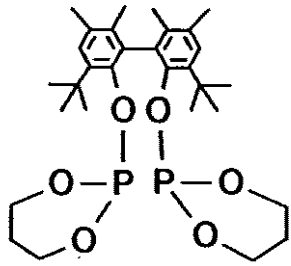
ビスホスファイト (3 6)

30

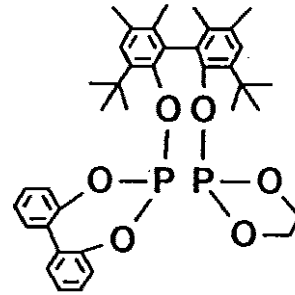
40

【 0 0 2 7 】

【 化 1 2 】

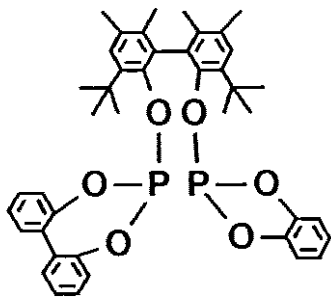


ビスホスファイト (37)

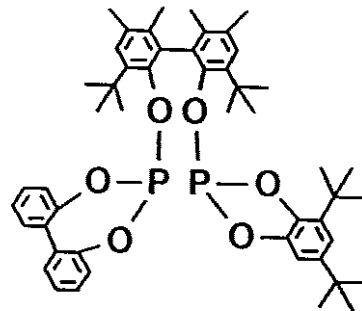


ビスホスファイト (38)

10

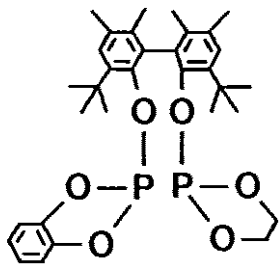


ビスホスファイト (39)

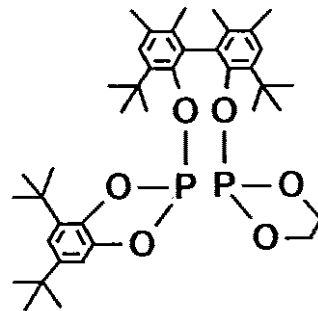


ビスホスファイト (40)

20



ビスホスファイト (41)



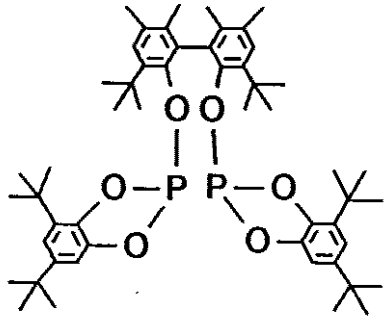
ビスホスファイト (42)

30

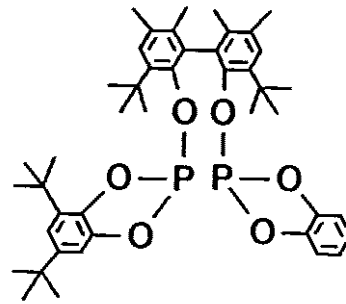
【0028】

【化13】

40

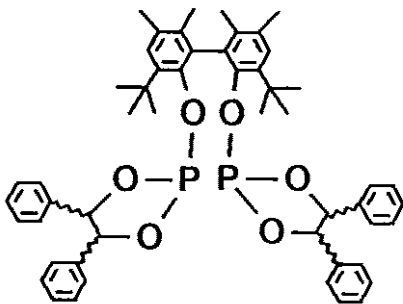


ビスホスファイト (43)

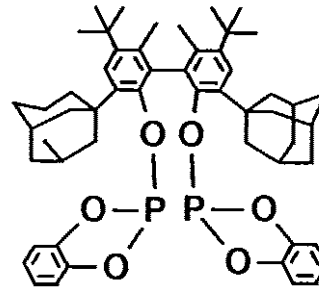


ビスホスファイト (44)

10

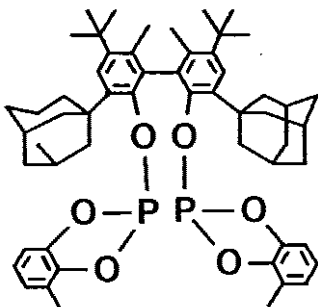


ビスホスファイト (45)

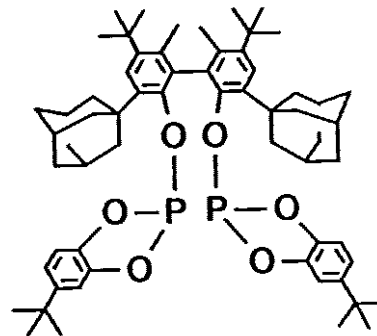


ビスホスファイト (46)

20



ビスホスファイト (47)



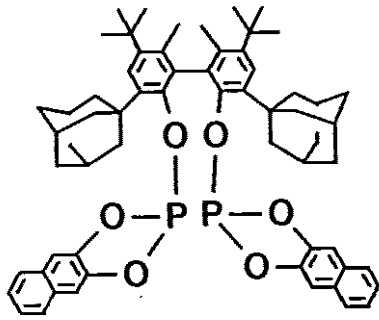
ビスホスファイト (48)

30

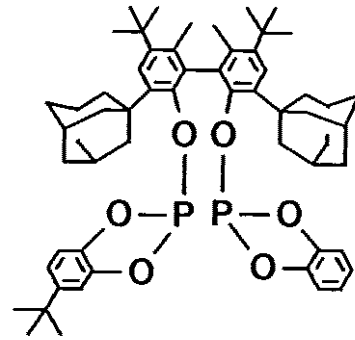
40

【0029】

【化14】

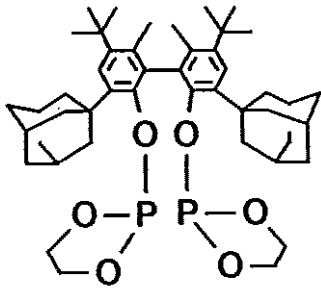


ビスホスファイト (49)

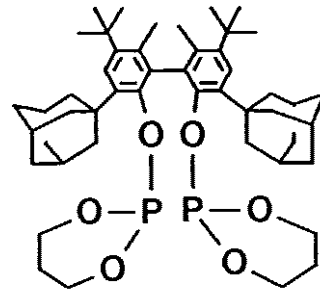


ビスホスファイト (50)

10

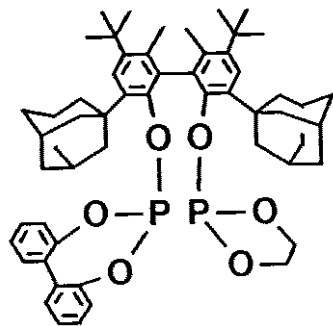


ビスホスファイト (51)

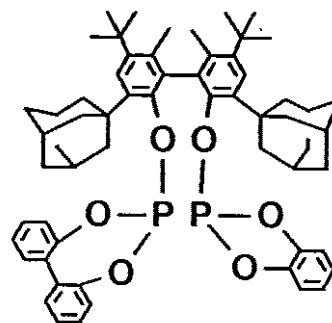


ビスホスファイト (52)

20



ビスホスファイト (53)



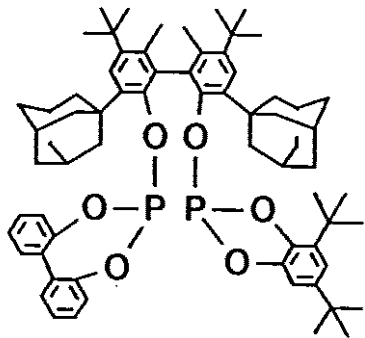
ビスホスファイト (54)

30

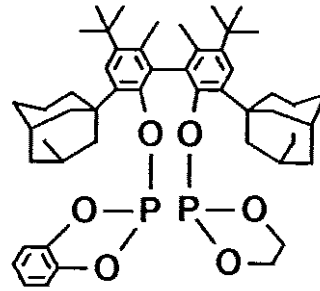
40

【0030】

【化15】

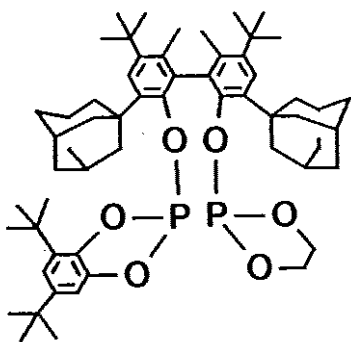


ビスホスファイト (55)

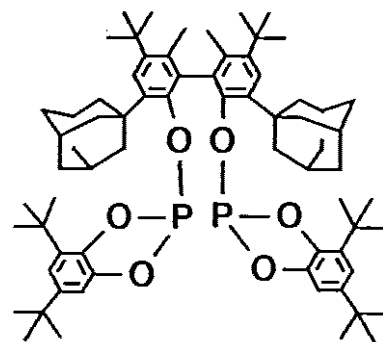


ビスホスファイト (56)

10

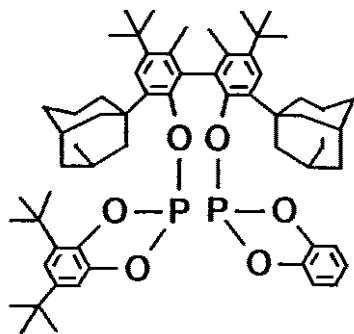


ビスホスファイト (57)

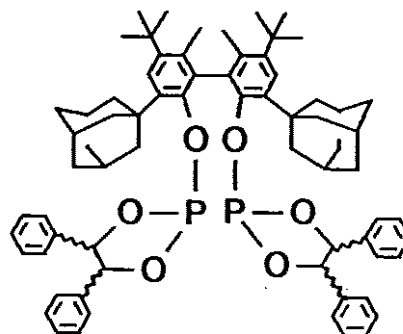


ビスホスファイト (58)

20



ビスホスファイト (59)



ビスホスファイト (60)

30

40

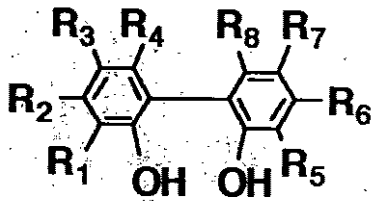
【0031】

一般式 (I) で表されるビスホスファイトは新規化合物であって、AとBが同一である場合は、例えば特開平6-199728号記載の方法により合成することができる。即ち、下記一般式 (IV) で示される1,1'-ビフェニル-2,2'-ジオールと下記一般式 (V) 又は (VI) で示されるクロロホスファイト類を塩基の存在下、溶媒中または無溶媒で反応させることにより得られる。一般式 (IV) で示される1,1'-ビフェニル-2,2'-ジオールと一般式 (V) 又は (VI) で示されるクロロホスファイト類の使用量はモル比で1:2となるようにするのが好ましい。

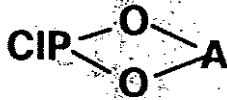
50

【 0 0 3 2 】

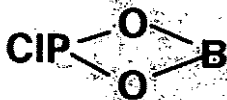
【 化 1 6 】



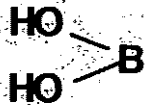
. . . (I V)



. . . (V)



. . . (V I)



. . . (V I I)

【 0 0 3 3 】

一方、AとBが異なる場合は例えば以下に示す方法により合成することができる。一般式(IV)で示される1,1'-ビフェニル-2,2'-ジオールと一般式(V)で示されるクロロホスファイト類を塩基の存在下、溶媒中または無溶媒で反応させ、引き続き塩基の存在下、一般式(VI)で示されるクロロホスファイト類と反応させる。添加する一般式(V)で示されるクロロホスファイト類及び一般式(VI)で示されるクロロホスファイト類は、一般式(IV)1モルに対して1モルずつ添加するのが好ましい。また、以下に示す方法により合成してもよい。一般式(IV)で示される1,1'-ビフェニル-2,2'-ジオールと一般式(V)で示されるクロロホスファイト類を塩基の存在下、溶媒中または無溶媒で反応させ、引き続き塩基の存在下、 PCl_3 を反応させ、更に塩基の存在下一般式(VII)で示されるジオールと反応させる。この場合も添加する一般式(V)で示されるクロロホスファイト類、 PCl_3 及び一般式(VII)で示されるジオール類は、一般式(IV)1モルに対して1モルずつ添加するのが好ましい。

【 0 0 3 4 】

上記の合成反応に用いられる塩基としては、ピリジン、トリエチルアミン、ジエチルアミン等の含窒素塩基、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の無機塩基が例示される。反応操作の容易さから含窒素塩基が好んで用いられる。塩基の使用量は、一般式(IV)1モルに対して予め2モルもしくはそれ以上の塩基を存在させておくのが好ましい。

反応溶媒としてはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、ヘキサン、トルエン等の炭化水素類、ピリジン、トリエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素化合物類、及びこれらの混合物を使用することができる。これらのうちテトラヒドロフラン等のエーテル類、ヘキサン、トルエン等の炭化水素溶媒が好ましい。反応の進行に伴い副生する塩化水素と塩基の塩は、窒素等の不活性ガス雰囲気下で濾過する等の方法で反応系から除去することができる。

【 0 0 3 5 】

反応温度は-50 から60 の温度範囲で行えばよく、好ましくは、-30 から室温である。反応時間は1分から48時間の範囲を選択することができるが、5分から10時間程度の反応時間が好ましい。

10

20

30

40

50

得られたビスホスファイト化合物は、例えばクロマトグラフィ - 、有機溶媒による懸洗、再結晶等の手段により精製することができるが、特に単離・精製することなく、次のヒドロホルミル化反応に使用することもできる。

本発明は、また上述した一般式 (I) のビスホスファイト化合物の存在下でヒドロホルミル化反応を行うものである。

【 0 0 3 6 】

本発明のヒドロホルミル化法に於て反応原料として使用されるオレフィン性化合物とは、分子内にオレフィン性二重結合を少なくとも1つ有する有機化合物であれば特に制限はない。本発明方法は直鎖状 - オレフィンのような反応性の高いオレフィンにも勿論適用できるが、分岐オレフィンや内部オレフィン、特にオレフィン部位に炭素が3個以上結合した分岐内部オレフィンに適用した場合により明確な効果を発揮する。更に、オレフィン性化合物として、炭素数4 ~ 16、更には4 ~ 8のものを使用するのが好ましい。また、これらのオレフィン化合物は本質的にヒドロホルミル化反応に悪影響を与えない置換基、例えばカルボニル基、カルボニルオキシ基、ハロゲン、アルコキシ基、アリ - ル基、ハロアルキル基などを有してもよい。

10

【 0 0 3 7 】

オレフィン性化合物のいくつかを例示するとエチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - エイコセン；エチレンのオリゴメリゼ - ションによって得られる混合 - オレフィン等のオレフィン；シス及びトランス2 - ブテン、シス及びトランス2 - ヘキセン、シス及びトランス2 - オクテン、シス及びトランス3 - オクテン、シス及びトランス4 - オクテン等の直鎖状内部オレフィン；イソブテン、2 - メチル - 2 - ブテン、3 - メチル - 3 - ヘプテン、2 , 3 - ジメチル - 2 - ヘキセン等のオレフィン部位に炭素が3個以上結合した分岐内部オレフィン、プロピレンのオリゴメリゼ - ションによって得られる混合オレフィン、ブテンのオリゴメリゼ - ションによって得られる混合オレフィン、炭素数4以下の混合オレフィンのオリゴメリゼ - ションによって得られる - オレフィン、内部オレフィン及び分岐内部オレフィン等のオレフィン混合物、さらにはクロチルアルコール、クロトン酸、クロトン酸メチル、3 - ヘプテン酸、3 - ペンテン酸メチル、3 - ペンテノニトリル、2 , 7 - オクタジエン - 1 - オ - ル等の置換基を有する末端または内部オレフィン性化合物、アクリロニトリル、アリルアルコール、1 - ヒドロキシ - 2 , 7 - オクタジエン、3 - ヒドロキシ - 1 , 7 - オクタジエン、オレイルアルコール、1 - メトキシ - 2 , 7 - オクタジエン、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、オレイン酸メチル等の置換オレフィン類等が挙げられる。

20

30

【 0 0 3 8 】

本発明は特に炭素数4以下のオレフィンのオリゴメリゼ - ションやブテンのダイメリゼ - ションによって得られる分岐オレフィンや内部オレフィンを含む混合オレフィンのヒドロホルミル化に適用した場合にその特性をよく発揮することができ、特に、ブテンの2量化により得られた混合オクテンに適用するのが好ましい。これらのオレフィンのヒドロホルミル化物は水添してアルコールとし、塩化ビニルの可塑剤として有用である。

【 0 0 3 9 】

ヒドロホルミル化反応を行なうにあたって、反応溶媒の使用は必須ではないが、必要ならばヒドロホルミル化反応に不活性な溶媒を存在させることができる。使用する溶媒の量は任意であり、例えばVIII族金属を溶解して反応系に供給するのに必要な量を用いればよい。好ましい溶媒の具体例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、トデシルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等のアルカン類、アセトン、ジエチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエ - テル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのエ - テル類、メタノ - ル、エタノ - ル、n - プロパノ - ル、イソプロパノ - ル、n - ブタノ - ル、イソブタノ - ル等のアルコール類、酢酸エチル、ジ - n - オクチルフタレ - ト等のエステル類等が用いられる。また、反応で生成するアルデヒドやその縮合生成物、反応生成物から生成したアルデヒドを分離した後の高沸点化合物等を用いることもできる。

40

50

【0040】

ヒドロホルミル化反応の触媒又はその前駆体として用いる第VIII族金属化合物としては、第VIII族金属の水素化物、ハロゲン化物、有機酸塩、無機酸塩、酸化物、カルボニル化合物、アミン化合物、オレフィン配位化合物、ホスフィンまたはホスファイト配位化合物等が使用可能で、例えば、三塩化ルテニウム、テトラアンミンヒドロキソクロロルテニウムクロリド、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等のルテニウム化合物、酢酸パラジウム、塩化パラジウム等のパラジウム化合物、三塩化オスmium等のオスmium化合物、三塩化イリジウム、イリジウムカルボニル等のイリジウム化合物、白金酸、ヘキサクロロ白金酸ナトリウム、第二白金酸カリウム等の白金化合物、ジコバルトオクタカルボニル、ステアリン酸コバルト等のコバルト化合物、三塩化ロジウム、硝酸ロジウム、酢酸ロジウム、 $Rh(acac)(CO)_2$ 、 $[Rh(OAc)(COD)]_2$ 、 $Rh_4(CO)_{12}2$ 、 $Rh_6(CO)_{16}6$ 、 $HRh(CO)(PPh_3)_3$ 、 $[Rh(OAc)(CO)_2]_2$ 、 $[Rh(\mu-S(tBu))(CO)_2]_2$ 、 $[RhCl(COD)]_2$ (acacはアセチルアセトナト基を、OAcはアセチル基を、CODは1、5-シクロオクタジエンを、Phはフェニル基を、tBuはt-ブチル基を表す)等のロジウム化合物が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。これらの内、コバルト、ロジウム、ルテニウムの化合物が好ましく、中でもロジウム化合物が特に好ましい。

10

【0041】

本発明において、ビスホスファイト化合物は予め上記の第VIII族金属化合物と錯体を形成させて用いることができる。ビスホスファイト化合物を含む第VIII族金属錯体は、第VIII族金属の化合物と、該ビスホスファイト化合物とから公知の錯体形成方法により容易に調製することができる。また、場合によっては、第VIII族金属化合物と前記ビスホスファイト化合物をヒドロホルミル化反応帯域に供給してそこで錯体を形成させて用いることもできる。

20

【0042】

第VIII族金属化合物の使用量は、特に限定されるものではなく、触媒活性及び経済性等から考慮される限界があるが、本発明に於ては、通常、ヒドロホルミル化反応帯域に於ける第VIII族金属化合物の濃度が金属原子換算でオレフィン性化合物または前記の反応溶媒1リットルに対し0.05mg~5g、好ましくは0.5mg~1gの範囲から選ばれる。本発明において、ビスホスファイト化合物の使用量は特に制限されるものではなく、触媒の活性に対して望ましい結果が得られるように任意に設定される。通常は第VIII族金属1モル当たり約0.001~500モル、好ましくは0.1~100モル、更に好ましくは0.5モル以上2.5モル未満、特に好ましくは1モル以上2モル以下の範囲から選ばれる。

30

【0043】

本発明のヒドロホルミル化方法を行なう為の反応条件は、従来通常に用いられたものと同様であり、反応温度は15~200、好ましくは50~150の範囲から選ばれ、CO分圧及びH₂分圧は通常、0.001~200気圧、好ましくは0.1~100気圧、特に好ましくは1~50気圧の範囲から選ばれる。水性ガスの他に窒素、ヘリウム、アルゴン等の反応に不活性な気体を共存させることも可能である。水素と一酸化炭素のモル比(H₂/CO)は通常、10/1~1/10、好ましくは1/1~6/1の範囲から選択される。ヒドロホルミル化反応方式としては、攪拌型反応槽または気泡塔型反応槽中で連続方式、半連続式または回分方式のいずれでも行なうことができる。

40

【0044】

【実施例】

次に本発明の新規ビスホスファイトの合成例及び該ビスホスファイトを用いたヒドロホルミル化反応の具体的態様を、実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

【0045】

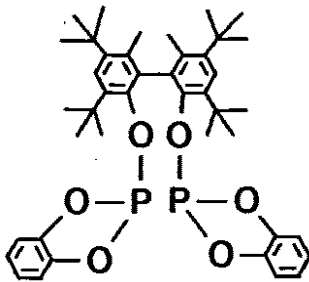
実施例 - 1 (ビスホスファイト化合物(1)の合成)

50

三塩化燐（5.20 g、37.9ミリモル）のTHF（約50ミリリットル）溶液に、カテコール（4.17 g、37.9ミリモル）及びピリジン（7.19 g、45.4ミリモル）のTHF（約50ミリリットル）溶液を窒素雰囲気下、0℃にて約1.0時間かけて撹拌しつつ滴下した。次いで、副生した固体のピリジン塩酸塩を濾別した後、溶媒留去により濾液を約30ミリリットルまで濃縮し、クロロホスファイトC1P（O₂C₆H₄）を含むTHF溶液を得た。この溶液に3,3',5,5'-テトラ-*t*-ブチル-6,6'-ジメチル-2,2'-ビフェニルジオール（8.30 g、18.9ミリモル）及びピリジン（15.0 g、189.6ミリモル）のテトラヒドロフラン（約10ミリリットル）溶液を窒素雰囲気下、0℃にて約20分かけて撹拌しつつ滴下した。滴下後反応溶液を0℃にて約1時間撹拌した後、副生した固体のピリジン塩酸塩を濾別し、濾液の真空留去を行い、残留液体物を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィ（展開液：トルエン/ヘキサン=約1/5）によりビスホスファイト（1）を含む溶液を分取し、溶媒を真空留去させ無色粉末固体を得た。次にこの固体を溶解に必要な最少量のアセトニトリルに溶解した後、エタノール/ドライアイス溶媒で急速に冷却し、下記構造のビスホスファイト（1）のみを無色粉末固体として3.10 g（収率22.9%）得た。

【0046】

【化17】



ビスホスファイト（1）

【0047】

上記ビスホスファイト化合物（1）の構造は、下記に示したように燐-31-核磁気共鳴分光光度法、プロトン核磁気共鳴分光光度法（パリアン社製ユニティ-300型）、元素分析法を用いて、新規化合物であることを確認した。

<ビスホスファイト（1）>

³¹P NMR（ppm、リン酸トリフェニル基準の化学シフト値、C₆D₆）

; 129.9。

¹H NMR（ppm、TMS、C₆D₆）; 1.486（18H、s）、1.493（18H、s）、2.25（6H、s）、6.65~6.68（4H、m）、6.91~6.99（4H、m）、7.74（2H、s）。

【0048】

【表1】

元素分析

	C (%)	H (%)	P (%) *
測定値	70.71	7.52	8.56
計算値	70.57	7.33	8.67

* XRF測定

10

20

30

40

50

【 0 0 4 9 】

実施例 - 2 (ヒドロホルミル化反応)

内容積 200 ミリリットルのステンレス鋼製上下攪拌型オ - トクレ - ブに、35.9 g の 2 - オクテンと 45 ミリリットルのヘプタン (溶媒として)、5 ミリリットルの m - キシレン (ガスクロ分析の内標)、25.8 mg の Rh (a c a c) (C O)₂、及び 0.107 g のビスホスファイト化合物 (1) (P / R h m o l 比 = 3.0) の触媒混合液を窒素圧によりオ - トクレ - ブに圧入し、オ - トクレ - ブを密閉した。オ - トクレ - ブ内を窒素圧 20 K G で置換した後で窒素ガスを 0 K G に放圧した。これを 100 まで昇温した後、直ちにオ - トクレ - ブ内の全圧が 20 k g / c m² G となるように水性ガス (H₂ / C O = 1) を圧入して反応を開始した。反応の間に消費された水性ガスは二次圧力調整器を介して蓄圧器より補給し、反応器内全圧を絶えず 20 K g / c m² G に保ちつつ 60 分間反応を継続した。反応 60 分での 2 - オクテンの転換率は 92.7 % であった。

10

【 0 0 5 0 】

実施例 - 3

実施例 - 2 に於て、反応中のオ - トクレ - ブ内の全圧を 10 k g / c m² G とした以外は同様の操作で 2 - オクテンのオキシ反応を行った。反応 60 分での 2 - オクテンの転換率は 84.6 % であった。

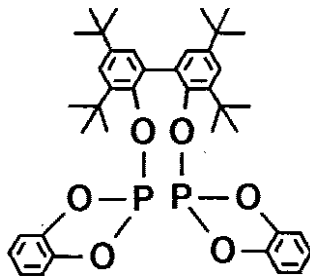
比較例 - 1

実施例 - 2 に於て、ビスホスファイト (1) の代わりに下記に示したビスホスファイト (A) を 0.103 g (P / R h m o l 比 = 3.0) 使用した以外は同様の操作で 2 - オクテンのオキシ反応を行った。反応 60 分での 2 - オクテンの転換率は 78.0 % であった。

20

【 0 0 5 1 】

【 化 1 8 】



30

ビスホスファイト (A)

【 0 0 5 2 】

比較例 - 2

実施例 - 2 に於て、ビスホスファイト (1) の代わりにビスホスファイト (A) を 0.103 g (P / R h m o l 比 = 3.0) 使用し、反応中のオ - トクレ - ブ内の全圧を 10 k g / c m² G とした以外は同様の操作で 2 - オクテンのオキシ反応を行った。反応 60 分での 2 - オクテンの転換率は 71.9 % であった。以上の結果を表 - 1 にまとめた。

40

【 0 0 5 3 】

【 表 2 】

表-1

	ビスホスファイト	P/Rh 原子比	反応温度 (°C)	H ₂ /CO圧 (KG)	反応時間 (分)	2-オクテン転換率 (%)
実施例2	(1)	3.0	100	20	60	92.7
実施例3	(1)	3.0	100	10	60	84.6
比較例1	(A)	3.0	100	20	60	78.0
比較例2	(A)	3.0	100	10	60	71.9

【0054】

実施例 - 4

内容積200ミリリットルのステンレス鋼製上下攪拌型オ-トクレ-ブに、35.3gのオクテン(1-ブテンと2-ブテンとの混合物の2量化により得られたオクテンで、n-オクテン類、3-メチルヘプテン類及び2、3-ジメチルヘキセン類の混合物)と45ミリリットルのヘプタン(溶媒として)、5ミリリットルのm-キシレン(ガスクロ分析の内標)、64.5mgのRh(acac)(CO)₂、及び0.268gのビスフォスフ

10

20

30

40

50

アイト化合物(1)(P/Rh mol比=3.0)の触媒混合液を窒素圧によりオ-トクレ-ブに圧入し、オ-トクレ-ブを密閉した。オ-トクレ-ブ内を窒素圧20KGで置換した後で窒素ガスを0KGに放圧した。これを100まで昇温した後、直ちにオ-トクレ-ブ内の全圧が20kg/cm²Gとなるように水性ガス(H₂/CO=1)を圧入して反応を開始した。反応の間に消費された水性ガスは二次圧力調整器を介して蓄圧器より補給し、反応器内全圧を絶えず20kg/cm²Gに保ちつつ8時間反応を継続した。反応8時間でのオクテンの転換率は89.4%であった。

【0055】

比較例-3

実施例-4に於て、ビスホスファイト(1)の代わりにビスホスファイト(A)を0.258g(P/Rh mol比=3.0)使用した以外は同様にしてオキシソ反応を行った。反応8時間でのオクテンの転換率は70.7%であった。以上の結果を下記表-2にまとめた。

【0056】

【表3】

表-2

	ビスホスファイト	P/Rh 原子比	反応温度 (°C)	H ₂ /CO圧 (KG)	反応時間 (時間)	オクテン転換率 (%)
実施例4	(1)	3.0	100	20	8	89.4
比較例3	(A)	3.0	100	20	8	70.7

10

20

30

40

【0057】

表-1及び表-2の結果から、一般式(I)においてR₄とR₈を水素原子からメチル基に換えることにより、オキシ反応の転換率が有意な差で向上しているのは明らかである。上述した実施例では、R₄とR₈がメチル基の場合であるが、R₄とR₈がメチル基以外の本発明で規定した基であっても、同様の効果が達成されるものと推定される。

【0058】

【発明の効果】

本発明において、架橋構造であるビスアリレン基の6,6'位にR₄及びR₈の特定の

50

置換基を有している一般式(Ⅰ)で示される新規なビスホスファイトを用いて、ヒドロホルミル化反応を行うことによって、 α -オレフィンのみならず内部オレフィン、特に分岐内部オレフィン性化合物からでも高い反応速度でアルデヒド類を工業的に製造することができる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C07F 9/6574

B01J 31/18

C07C 45/50

C07C 47/02

C07B 61/00

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)