

明 細 書

発明の名称：不飽和酸及び／又は不飽和酸エステルの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、不飽和酸及び／又は不飽和酸エステルの製造方法に関し、詳細には、所定の触媒下で、トリハロアルコールから不飽和酸及び／又は不飽和酸エステルを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 不飽和酸及び／又はそのエステル、例えばメタクリル酸（M A A）および／またはメタクリル酸メチル（MMA）の製法としては、アセトンと青酸（シアン化水素）とからメタクリル酸および／またはメタクリル酸メチルを製造するアセトンシアノヒドリン法（A C H法）が工業的に広く用いられている。しかし、青酸は毒性が高く、その使用は好ましくない。

[0003] 青酸を使用しない方法としては、イソブテンまたはターシャリーブチルアルコールを酸化する方法、及びプロピオン酸またはプロピオン酸エステルとホルムアルデヒド等とを反応させる方法等が知られているが、いずれも工業的に行うには課題がある。

[0004] 1， 1， 1－トリハロ－2－メチル－2－プロパノールからメタクリル酸またはメタクリル酸エステルを得る方法も知られている。例えば、1， 1， 1－トリクロロ－2－メチル－2－プロパノールから2－メトキシ－2－メチルプロパン酸を得た後、そのメチルエステルを得て、さらにその脱アルコールによってメタクリル酸メチルを得る方法が知られている（非特許文献1）。しかし、この方法では2－メトキシ－2－メチルプロパン酸を得るにあたり、原料アルコールの3倍モル以上の塩基性化合物を使用する必要がある。また、2－メトキシ－2－メチルプロパン酸メチルからメタクリル酸メチルを得るにあたっては当量以上のリン化合物や金属塩化物などを必要とし、工業的に実施可能な製法とは言えない。さらに、原料中の塩素分は該塩基性化合物との塩となるが、塩の形態のままでは有効利用し難い。

[0005] 他のメタクリル酸の製造方法として、2-クロロ-2-メチルプロパン酸を塩化カルシウムなどの触媒の存在下で250℃から600℃に加熱する方法が知られている（特許文献1）。また、メタクリル酸メチルの製造方法として、2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチルを原料として、無触媒で480℃から550℃に加熱した後に、金属塩化物等の脱ハロゲン化水素触媒の存在下で250～350℃に加熱する方法が知られている（特許文献2）。該2-クロロ-2-メチルプロパン酸、2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチルは、例えば、1, 1, 1-トリブロモ-2-メチル-2-プロパノールと水酸化カリウムとの反応によって2-ブロモ-2-メチルプロパン酸を得る方法（非特許文献2）に従い作ることができる。しかし、これらの方法においても、原料アルコールの2倍モル以上の塩基性化合物を使用する必要がある。また、得られるハロゲン塩も、有効利用し難い。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開昭48-64018号公報

特許文献2：日本国特開昭49-18823号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Journal of the American Chemical Society 1948, 70, 1153-1158

非特許文献2：Khimicheskii Zhurnal Armenii (2000), 53, (1-2), 99-104 英文抄録；CAN 134, 41908

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] そこで、本発明は、塩基性化合物等の薬剤を多量に使用することなく、不飽和酸及び／又は不飽和酸エステルを工業規模で作ることができる方法を提供することを目的とする。また、ハロゲン分を有効利用し易い形で回収でき

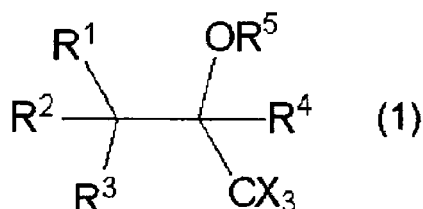
る方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

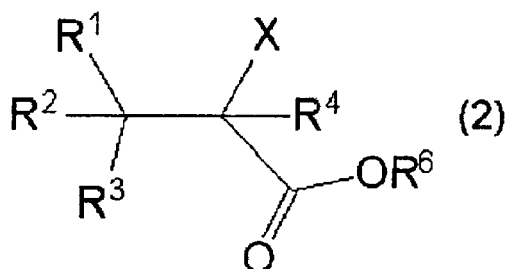
[0009] 本発明は、下記〔１〕～〔１０〕に記載する不飽和酸及び／又は不飽和酸エステルの製造方法である。

〔１〕下記式（１）で表される化合物（１）を、０℃～３５０℃の温度で、ブレンステッド酸触媒及び／又はルイス酸触媒の存在下で反応させ、下記式（２）で表される化合物（２）を調製する工程Ａを含む、不飽和酸及び／又は不飽和酸エステルの製造方法。

[0010] [化１]



[0011] [化２]



[0012] ここで、 R^1 、 R^2 及び R^4 は、互いに独立に、水素原子、重水素原子、又は炭素数１～３の、ハロゲン原子および／または重水素原子で置換されていてよい、アルキル基であり、 R^3 及び R^5 は、互いに独立に、水素原子または重水素原子であり、 R^6 は、水素原子、重水素原子、又は炭素数１～８の、ハロゲン原子および／または重水素原子で置換されていてよい、アルキル基もしくはアリール基であり、 X は、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、又はヨウ素原子である。

〔２〕前記ブレンステッド酸触媒及び／又はルイス酸触媒が、下記一般式（

A) で表される化合物もしくはそれらの混合物である、上記 [1] 記載の製造方法。



ここで、Mは、水素イオン、又は、周期表第 2 族及び第 4 ～ 1 4 族の元素からなる群から選ばれる金属または半金属のカチオンであり、Yは、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、硫化物イオン、酸化物イオン、水酸化物イオン、アルコキシドイオン、リン酸イオン、酢酸イオン、及び過塩素酸イオンからなる群から選ばれるアニオンであり、n 及び m は、カチオン M の価数 $\times$ n = アニオン Y の価数 $\times$ m を満たす数である。

[3] M が亜鉛、鉄、及び銅からなる群から選ばれる金属のカチオンであり、Y がフッ化物イオン、塩化物イオン、又は臭化物イオンである、上記 [2] 記載の製造方法。

[4] 前記ルイス酸触媒が、活性白土、酸性白土、ゼオライト、ヘテロポリ酸又はイオン交換樹脂である上記 [1] 記載の製造方法

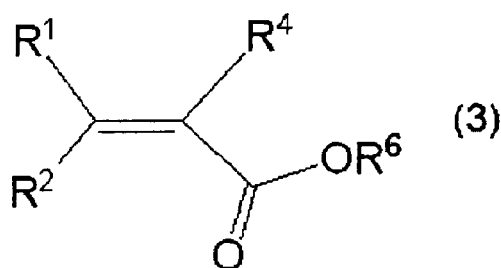
[5] 化合物 (1) の 1 モルに対して、ブレンステッド酸触媒及び／又はルイス酸触媒が 0. 0 0 1 ～ 1 モルの割合で存在する、上記 [1] ～ [4] のいずれか一つに記載の製造方法。

[6] 工程 A が、炭素数 1 ～ 8 の、ハロゲン原子および／または重水素原子で置換されていてよい、アルコール、但し前記式 (1) で表される化合物 (1) を除く、及び／又は水を添加する工程を含む、上記 [1] ～ [5] のいずれか一つに記載の製造方法。

[7] 工程 A の後に、化合物 (2) を含む工程 A の生成物から下記式 (3) で表される化合物 (3) を調製する工程 B をさらに含む、上記 [1] ～ [6] のいずれか一つに記載の製造方法。

[0013]

[化3]



[0014] ここで、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^6 は上記のとおりである。

[8] R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^6 が、互いに独立に、水素原子、重水素原子、又は重水素原子で置換されていてよい炭素数1～3のアルキル基である、上記[1]～[7]のいずれか一つに記載の製造方法。

[9] R^1 及び R^2 が、互いに独立に、水素原子又は重水素原子であり、 R^4 及び R^6 が重水素原子で置換されていてよいメチル基である、上記[8]記載の製造方法。

[10] 工程Aの前に、重水素原子で置換されていてよいアセトンと、ハロゲノホルムもしくは重ハロゲノホルムを反応させ、化合物(1)を調製する工程Cをさらに含む、上記[9]記載の製造方法。

発明の効果

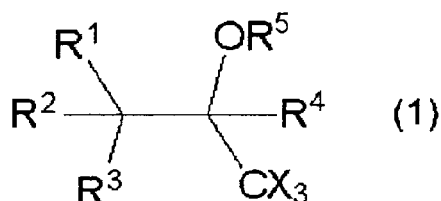
[0015] 上記本発明の方法によれば、少量、且つ、再利用可能な触媒の存在下で、工業的規模で不飽和酸及び／又は不飽和酸エステルを得ることができる。さらに、ハロゲン分を、有効利用し易いハロゲン酸として得ることができる。

発明を実施するための形態

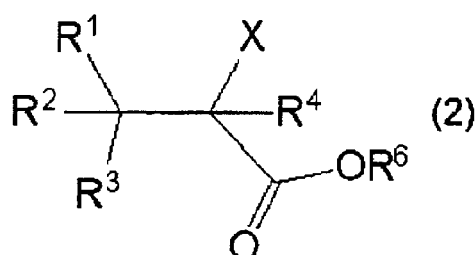
[0016] 本発明の方法は、下記式(1)で表される化合物(1)を、 0°C ～ 350°C の温度で、ブレンステッド酸触媒及び／又はルイス酸触媒の存在下で反応させ、下記式(2)で表される化合物(2)を調製する工程Aを含む。

[0017]

[化4]



[0018] [化5]



[0019] 式(1)、(2)において、 R^1 、 R^2 、 R^4 は、互いに独立に、水素原子、重水素原子、又は炭素数1～3の、ハロゲン原子および／または重水素原子で置換されていてよい、アルキル基である。該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基及びこれらの基の水素原子の少なくとも1つがハロゲン原子および／または重水素原子で置換された基が挙げられる。好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^4 は、互いに独立に水素原子、重水素原子、又は重水素原子で置換されていてよい炭素数1～3のアルキル基である。また、 R^3 は、水素原子又は重水素原子である。より好ましくは、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、互いに独立に水素原子又は重水素原子であり、 R^4 はいずれかの水素原子が重水素原子であってよいメチル基である。

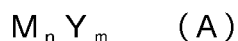
[0020] 式(1)において、 R^5 は、水素原子または重水素原子である。また、式(2)において、 R^6 は、水素原子、重水素原子、又は炭素数1～8の、ハロゲン原子および／または重水素原子で置換されていてよい、アルキル基もしくはアリール基である。 R^6 の例としては、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ について上記したものに加え、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基、及びこれらの基の水素原子の少なくとも1つがハロゲン原子および／または重水素原子で置換された基等が挙げられる。

好ましくは、 R^6 は、水素原子、重水素原子、又は重水素原子で置換されていてよい炭素数1～3のアルキル基であり、より好ましくは、重水素原子で置換されていてよいメチル基である。

[0021] 式(1)、(2)において、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子であり、好ましくは塩素原子又は臭素原子である。

[0022] なお、化合物(1)は、その水和物、メタノール、エタノール等のアルコール付加物等の形態であってもよい。

[0023] ブレンステッド酸触媒および／またはルイス酸触媒としては、下記一般式(A)で表される化合物もしくはそれらの混合物が好ましい。



ここで、Mは、水素イオン、又は、周期表第2族及び第4～14族の元素からなる群から選ばれる金属または半金属のカチオンであり、Yはハロゲン化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、硫化物イオン、酸化物イオン、水酸化物イオン、アルコキシドイオン、リン酸イオン、酢酸イオン、及び過塩素酸イオンからなる群から選ばれるアニオンであり、n及びmは、カチオンMの価数×n＝アニオンYの価数×mを満たす数である。

[0024] Mとしては、水素イオン、ホウ素イオン、又はマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、スズ、アンチモン、バリウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、タリウム、及び鉛からなる群から選ばれる金属のカチオンがより好ましく、鉄、亜鉛、及び銅からなる群から選ばれる金属のカチオンが特に好ましい。

[0025] Yとしてはハロゲン化物イオン、酸化物イオン、硫化物イオンが好ましく、フッ化物イオン、塩化物イオン、又は臭化物イオンが特に好ましい。

[0026] $M_n Y_m$ の具体例としては、三塩化ホウ素、塩化鉄、塩化銅、塩化亜鉛、塩

化スズ、塩化鉛、三フッ化ホウ素、フッ化鉄、フッ化銅、フッ化亜鉛、フッ化スズ、フッ化鉛、臭化鉄、臭化銅、臭化亜鉛、臭化スズ、臭化鉛、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化鉛、硫化鉄、硫化銅、硫化亜鉛、硫化スズ、硫化鉛等が挙げられる。

その他に、ルイス酸触媒として固体酸を用いてもよい。固体酸としては、活性白土、酸性白土、ゼオライト、ヘテロポリ酸、イオン交換樹脂などが挙げられる。

活性白土は、天然に産出する酸性白土（モンモリロナイト系粘土）を硫酸などの鉱酸で処理したものであり、多孔質構造をもった化合物である。共に一般的な化学成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO などを有する。

ヘテロポリ酸とは、一般的には異なる2種以上の酸化物複合体からなる複合酸化物酸、およびこれらのプロトンの一部もしくはすべてを他のカチオンで置き換えたものである。ヘテロポリ酸は、例えば、リン、ヒ素、スズ、ケイ素、チタン、ジルコニウムなどの元素の酸素酸イオン（例えば、リン酸、ケイ酸）とモリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタルなどの元素の酸素酸イオン（バナジン酸、モリブデン酸、タングステン酸）とで構成されており、その組み合わせにより種々のヘテロポリ酸が可能である。

ヘテロポリ酸を構成する酸素酸の元素は特に限定されるものではないが、例えば、銅、ベリリウム、ホウ素、アルミニウム、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、チタン、ジルコニウム、セリウム、トリウム、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、ウラン、セレン、テルル、マンガン、ヨウ素、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、オスミウム、イリジウム、白金などが挙げられる。

[0027] バッチ式の反応を行う場合には、該触媒の使用量は、化合物(1)の1モルに対して、0.001モルから1モルが好ましく、0.03モルから0.3モルがより好ましく、0.04～0.25モルが最も好ましい。使用量が前記下限値を下回ると生産性の観点から好ましくなく、1モルを上回ると容

積効率の観点から好ましくない。

[0028] 該触媒は、必要に応じて担体に担持させて使用することもできる。担体の種類は特に限定されないが、金属や半金属の酸化物、およびそれらの塩、無機炭素などを使用することができ、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、ゼオライト、活性炭などが例示される。

[0029] また、触媒の少なくとも一部を再利用することが好ましい。触媒が失活した場合には、その一部または全部を再生して使用することが好ましい。再生方法としては、不活性ガス雰囲気下または酸素を含むガスの雰囲気下に加熱する方法、触媒をハロゲン化水素ガスまたはハロゲン化水素の水溶液で処理する方法、およびその組合せなどが挙げられる。

[0030] 反応温度は、化合物（１）や触媒に応じて、適宜調整されうるが、一般的には、 0°C から 350°C が好ましく、 50°C から 300°C がより好ましく、 50°C から 250°C が特に好ましい。温度が低すぎると生産性の観点から好ましくなく、温度が高すぎると原料や生成物の分解および副反応の増加が起るため好ましくない。

[0031] 反応圧力は、化合物（１）、溶媒、その他のガスの蒸気圧等に応じて適宜調整することが好ましく、加圧下であっても減圧下であってもよい。絶対圧で 0 MPa から 10 MPa がより好ましく、 0.05 MPa から 2 MPa がより好ましく、 0.1 MPa から 1 MPa が最も好ましい。

[0032] 反応方式としては、液相、気相いずれでも良く、バッチ式、連続式のいずれでも良い。いずれの場合においても、原料の取り扱いや反応熱のコントロールの観点から、原料、反応生成物と化学反応しない化合物またはガスを溶媒または希釈ガスとして用いることができる。溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，２－ジメトキシエタン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、酢酸、安息香酸、無水酢酸、酢酸エチル、アセトン、２－ブタノン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、トルエ

ン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、及びそれらの混合物が挙げられる。希釈ガスとしては、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスおよびそれらの混合物が挙げられる。

[0033] 用いる溶媒または希釈ガスの量は、化合物（１）の濃度が５重量％以上となる範囲が好ましく、１０重量％以上となる範囲がより好ましい。化合物（１）の濃度を低くしすぎると、生産性の観点から好ましくない。

[0034] 好ましくは、工程Ａは、炭素数１～８の、ハロゲン原子および／または重水素原子で置換されていてよいアルコール（ただし、上記式（１）で表される化合物（１）を除く。）及び／又は水（以下「アルコール等」という）を添加する工程を含む。該添加は、どの時点に行われてもよく、工程Ａの最初からアルコール等が存在していてもよい。反応時にこれらを存在させることで、化合物（２）のエステル類またはカルボン酸を同一反応器内で効率的に、もしくは連続する反応にかかる時間を削減して、得ることが可能になる。

[0035] 該アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、ブタノール、イソブチルアルコール、ターシャリーブチルアルコール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、２－エチルヘキサノール、フェノール、ベンジルアルコール等及びこれら分子中の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または重水素原子で置換されているものが挙げられる。

[0036] ハロゲン置換アルコールの具体例としては、２，２，２－トリクロロエタノール、２，２，３，３－テトラフルオロプロパノール、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－プロパノール、一般式 $C_nF_{2n+1}(CH_2)_mOH$ （ n は１～８の整数、 m は１～３の整数）で表わされるフルオロアルキルアルコールが挙げられる。前記 $C_nF_{2n+1}(CH_2)_mOH$ の具体例としては、 CF_3CH_2OH 、 $CF_3CF_2CH_2OH$ 、 $CF_3CF_2CF_2CH_2OH$ 、 $CF_3CF_2CH_2CH_2OH$ 、 $CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2OH$ 、 $CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2OH$ 、 $CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2OH$ 、 $CF_3CF_2(CH_2)_3OH$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_3OH$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_3$

OH等が挙げられる。

[0037] 重水素置換アルコールの具体例としては、水素原子の少なくとも一部が重水素原子で置換されたメタノール、エタノール等が挙げられる。

[0038] 好ましくはメタノール、エタノール、及び／又はこれらの水素の少なくとも一部がハロゲン原子および／または重水素原子で置換されているものが使用され、メタノールが最も好ましい。

[0039] アルコール等の添加量は、化合物（１）１モルに対して０．５～２０モルが好ましく、１～１０モルがより好ましく、１～５モルが特に好ましい。アルコール等の添加量が前記下限値未満であると、転化率が十分に高くない場合がある。一方、アルコール等の添加量が前記上限値を超えると、容積効率が下がり、生産性が低化する。なお、アルコール等を、上記溶媒または希釈ガスと同時に用いても構わない。

[0040] 工程Ａの所要時間は、触媒、温度等に依存して異なるが、反応をバッチ式で行う場合には、好ましくは、１０分～１２時間である。工程Ａは、ガスクロマトグラフィー等により化合物（２）の生成を確認し、反応の進行具合をモニタしながら行うことが好ましい。

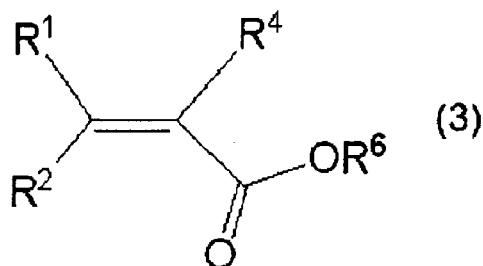
[0041] 連続反応で行う場合、その空間速度は、好ましくは $1 \sim 500000 \text{ h}^{-1}$ 、より好ましくは $100 \sim 50000 \text{ h}^{-1}$ 、最も好ましくは $100 \sim 10000 \text{ h}^{-1}$ である。ここで言う空間速度とは、触媒重量当たりの重量空間速度であり、化合物（１）の流量（ kg/h ）を、担体等を含む触媒の重量（ kg ）で除した値である。なお、空間速度の逆数は、接触時間又は滞留時間と呼ばれる。

[0042] 工程Ａでは、化合物（２）に加えて、化合物（３）が生成されうる。すなわち、工程Ａで得られる生成物は、化合物（２）及び化合物（３）を含む混合物でありうる。従って、工程Ａ一段で目的とする化合物（３）を得ることも可能であるが、好ましくは下記工程Ｂを行う。

[0043] 即ち、本発明の方法は、化合物（２）を含む工程Ａの生成物から、下記式（３）で表される不飽和化合物（３）を調製する工程Ｂを含むことが好まし

い。

[0044] [化6]



[0045] 式(3)において、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^6 は化合物(1)及び(2)について、上で定義したとおりである。

[0046] 工程Bは、化合物(2)と種々の塩基性化合物との当量反応によって、触媒反応によって、又は、光、超音波、マイクロ波を照射して行うことができる。該塩基性化合物としては、金属水酸化物、金属酸化物、金属炭酸塩、金属アルコキシド、金属アミド、アミン類が入手し易い点で好ましく、金属水酸化物、金属酸化物、金属炭酸塩、金属アルコキシド、アミン類がより好ましい。これらの化合物中の金属としては、経済性の観点からリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムが好ましく、ナトリウム、カリウム、カルシウムがより好ましい。

[0047] 金属アルコキシドを形成するアルコールとしては、炭素数1～8の、ハロゲン原子を含んでいてもよい、直鎖または分岐のアルコール、又はフェノールが好ましく、炭素数1～4の直鎖または分岐のアルコールがより好ましい。使用された金属アルコキシドは化合物(2)との反応によってアルコールと金属ハロゲン化物となるが、アルコールは金属水酸化物、金属酸化物、又は金属炭酸塩との反応等によって、金属アルコキシドへと再生することができるので、再度使用することができる。

[0048] 該塩基性化合物の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、カリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウ

ムブトキシド、ナトリウムターシャリーブトキシド、カリウムターシャリーブトキシドが挙げられる。

[0049] アミンとしては3級アミンが好ましく、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、テトラメチルエチレンジアミン、ジアザビスクロウンデセン、ジアザビスクロノネン、塩基性のイオン交換樹脂がより好ましい。これらのアミンは化合物(2)との反応によって、例えば、ハロゲン化水素との塩になるが、該塩は金属水酸化物、金属酸化物、金属炭酸塩および／またはその水溶液との反応によってアミンと金属ハロゲン化物へと変換することができるので、再使用することができる。

[0050] 反応方式としては、液相、気相いずれでも良く、バッチ式、連続式のいずれでもよい。液相、気相のいずれの場合においても、原料の取り扱いや反応熱のコントロールの観点から種々の化合物またはガスを、溶媒または希釈ガスとして用いることができる。溶媒または希釈ガスとしては、工程Aに関して述べたものを用いることができるほか、工程Aで使用した溶媒、水、アルコール類が残存している場合には、それらを溶媒または希釈ガスとして使用することもできる。

[0051] 反応温度は、使用される触媒等によって変更されうるが、一般的には、0℃から600℃が好ましく、150℃から550℃がより好ましい。温度が低すぎると生産性の観点から好ましくなく、温度が高すぎると原料や生成物の分解および副反応の増加が起こるため好ましくない。

[0052] 反応圧力は、化合物(2)、溶媒、その他のガスの蒸気圧等に応じて適宜調整することが好ましく、加圧下であっても減圧下であってもよい。絶対圧で0MPaから10MPaがより好ましく、0.05MPaから2MPaがより好ましく、0.1MPaから1MPaが最も好ましい。

[0053] 工程Bは、工程Aと異なる反応器で行ってもよく、また同じ反応器で行ってもよい。但し、化合物(2)のR¹~R³が水素もしくは重水素である場合には、工程Bにおいて、化合物(3)と同時にHX又はDXが生成される。従って、工程Bを行う反応装置は、これらに耐えることが好ましく、例えば

、軟鋼、ステンレス鋼、ニッケル、インコネル、ハステロイ、又はガラス製の反応容器、又はフッ素樹脂ライニングされた反応容器を用いることができる。

[0054] HX又はHDは様々な用途に利用可能であるが、例えば、ハロゲン化ビニルやハロゲン化メタン、その他のハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、ハロゲンガス、金属ハロゲン化物の原料となる。このようにして得られるハロゲン化メタンやハロゲンガスは化合物(1)の原料であるトリハロメタンの原料とすることができる。

[0055] 好ましくは、本発明の方法は、工程Aの前に、化合物(1)を調製する工程を含む。該調製方法としては、例えば、ケトンまたはアルデヒドとトリハロメタンとを塩基性化合物の共存下で反応させる方法(日本国特開昭和49-82611、米国特許第2462389号明細書、Journal of Organic Chemistry 2000, 65, 7211-7212)、ケトンと四塩化炭素を電気化学的に反応させる方法(Tetrahedron Letters, 1986, 27(27), 3129-32.)、トリハロアセトアルデヒドやトリハロアセトンと芳香族化合物とを反応させる方法(J. Org. Chem. 2000, 65, 1597-1599、日本国特許第3883354号)等がある。

[0056] 本発明の方法は、化合物(1)の $R^1 \sim R^3$ が、互いに独立に、水素又は重水素であり、 R^4 及び R^6 が重水素原子で置換されていてよいメチル基である場合には、重水素原子で置換されていてよいアセトンと、ハロゲノホルムもしくは重ハロゲノホルムを反応させ、化合物(1)を調製する工程Cを含むことが好ましい。重ハロゲノホルム、特に重クロロホルムは、シアン化重水素に比べて入手しやすく、重水素化された不飽和酸エステルの原料として適している。重水素化されたMMAを用いた重合体は、大容量高速伝送システム等に使用可能な光ファイバーとして利用することができる。

[0057] また、本発明の方法は、好ましくは、工程Bで得られる化合物(3)を、精製する工程をさらに含む。該精製方法としては、蒸留、昇華、晶析、液体

による洗浄、ろ過、およびそれらを組合せた方法が挙げられ、少なくとも晶析または蒸留工程を含む精製を行うことが好ましく、蒸留工程を含む精製を行うことがより好ましい。

[0058] 蒸留は公知の方法で行うことができ、蒸留塔としては、一般的な蒸留塔、例えばシーブトレイ、デュアルトレイ、泡鐘トレイ、スルザーパッキング、テクノパック、メラパック、ラシヒリング、ポールリング、カスケードミニリング等を収容する蒸留塔であってよい。また、これらの蒸留方式を適宜組み合わせ使用することもできる。

[0059] 蒸留においては、適宜重合禁止剤を添加してもよい。重合禁止剤としては、ヒドロキノン（HQ）、ヒドロキノンのモノメチルエーテル（MEHQ）、フェノチアジン（PTZ）、ヒンダードアミンラジカル捕獲化合物又はカテコール、例えば第三級ブチルカテコール若しくはジ第三級ブチルカテコールなどが挙げられる。また、酸素含有ガスを存在させることも重合を抑制するのに有効である。また、銅を含有する金属化合物も重合を抑制することが知られている。重合禁止剤を添加しない場合においては、意図しない重合を防ぐために、滞留部分の少ない蒸留塔型式を選定することが好ましい。

[0060] 蒸留操作における温度、圧力は通常の不飽和酸もしくはそのエステル蒸留において採用される条件でよい。たとえば、温度は塔底部において重合を抑えるために、80℃を超えない温度が選ばれ、前記温度の設定に対応して蒸気圧が決まる。

[0061] また、不純物を除去する目的で、種々のアミン類やその他の化合物を用い、又は、活性炭やアルミナ、樹脂製の吸着剤等で処理を行ってもよい。晶析も不純物の低減に効果のある方法である。

[0062] ろ過は、反応及び蒸留等の操作の際に意図せずに生成した微量の重合物の除去に有効である。ストレイナー、フィルター遠心ろ過器などを用いてろ過を行うことができる。

[0063] また、化合物（3）がメタクリル酸メチルの場合、メタノールとの混合物として得られることがあるが、この2つの化合物は共沸混合物を形成するこ

とが知られている。そのような場合には、共沸溶剤を用いた蒸留を行ったり、層分離を利用して分離する方法によってメタクリル酸メチルおよびメタノールを回収したりする方法が知られている（日本国特開平 1 1 - 1 2 4 3 4 7）。

[0064] これらの精製工程を経ることで、化合物（3）の重合反応が容易になり、また、耐熱性や透明性に優れ、着色の無い高分子材料の製造が可能になる。

[0065] 本発明の方法は、上記それぞれの工程の間に、濃縮、蒸留、昇華、晶析、液体による洗浄、ろ過、その他の精製工程を含んでよいことはいうまでも無い。

[0066] また、得られた化合物（2）または（3）を他のエステル類またはカルボン酸に変換することは、公知の方法によって行うことができる。そのような方法としては、触媒量の酸または塩基の存在下、水および／またはアルコール類と化合物（2）または（3）とを加熱する方法が挙げられる。

実施例

[0067] 以下、実施例および比較例を示して本発明を詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、以下においてガスクロマトグラフィをGCと、GC質量分析をGC-MSと記す。収率とは特に記載しない限り単離収率を意味する。NMRスペクトルのピーク面積比より求まる収率をNMR収率と記す。また、GCのピーク面積比より求まる純度をGC純度と記す。圧力は特に記載しない限り、ゲージ圧である。酸素または水分に敏感な化合物を扱う反応は、窒素気流下にて反応を行った。

実施例 1

[0068] 100 mLの三つ口フラスコにアセトンの36.7 g（0.63モル）、クロロホルムの15.0 g（0.13モル）を入れ、-10℃まで冷却した。ここに別途調製した50重量%の水酸化ナトリウム水溶液の3.0 g（0.008モル）を加え20分攪拌した後、徐々に室温まで昇温した。得られた反応粗液の一部をサンプリングし、内部標準としてジクロロメタンを加え

てガスクロマトグラフィーにて分析した。分析の結果、クロロホルムの転化率は49%であり、1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールのクロロホルム基準の選択率は92%であった。

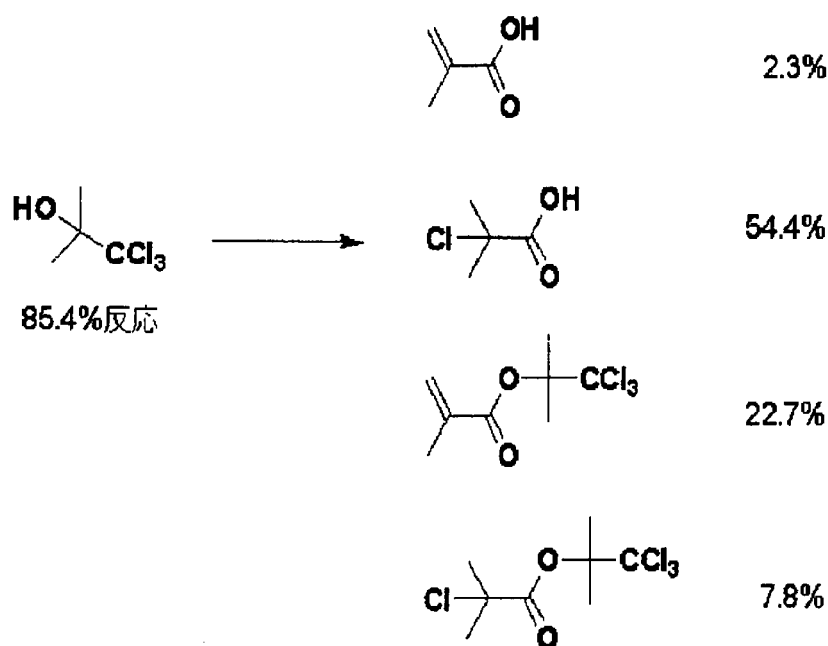
実施例 2

[0069] ジムロートを備え付けた50 mLの三ツ口フラスコに、1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノール0.5水和物（以下、「原料アルコール」という場合がある）の15.14 g（0.080モル）、塩化亜鉛の2.00 g（0.016モル、原料アルコール1モルに対して0.2モル）を入れ、攪拌しながら内温が125℃になるまで加熱し、その状態で30分保った。反応器を冷却した後、得られた反応粗液の一部をサンプリングし、内部標準としてジクロロメタンを加えてガスクロマトグラフィーによって分析した。

[0070] 分析の結果、下記に示すとおり、1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールの転化率は85.4%であり、2-クロロ-2-メチルプロパン酸の収率が54.4%であることが分かった。その他の生成物として、メタクリル酸が2.3%、メタクリル酸（1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロピル）が22.7%、2-クロロ-2-メチルプロパン酸（1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロピル）が7.8%の収率で得られた。

[0071]

[化7]



実施例 3

[0072] 1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノール0.5水和物の30.55g、ニトロベンゼンの213.31gを混合し、モレキュラーシーブス4Aで乾燥することで、1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールを12.1重量%で含むニトロベンゼン溶液を得た。該溶液の30.80g (1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールの3.7g (0.021モル)を含む)、塩化亜鉛の0.14g (0.001モル、原料アルコールに対して0.05モル)を使用し、反応温度を105℃、反応時間を14時間とし、また反応器に窒素ガスを100mL/分で流しながら反応を行った以外は実施例2と同様に行った。この時、反応器からの排出ガスを水酸化ナトリウム水溶液で吸収させた後に滴定を行ったところ、0.021モルの塩化水素が発生していることが分かった。

[0073] 得られた反応粗液の2.83gに、メタノールの0.11gを添加し、60℃で4時間加熱した後、ガスクロマトグラフィーによる分析によって、1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールの転化率は86.0%であり、2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチルの収率が10.2%で

あることが分かった。その他の生成物として、メタクリル酸メチルが0.2%、メタクリル酸が8.7%、メタクリル酸(1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロピル)が13.1%、2-クロロ-2-メチルプロパン酸(1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロピル)が22.8%の収率で得られた。

実施例 4

[0074] 実施例3と同様にして、12.3重量%の1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールのニトロベンゼン溶液を得た。ジムロートを備え付けた50mLの三つ口フラスコに、上記1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールのニトロベンゼン溶液の40.68g(1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールの5.0g(0.029モル)を含む)、塩化亜鉛の0.18g(0.001モル、原料アルコール1モルに対して0.03モル)、メタノールの1.28gを混合し、115℃で1時間、130℃で1時間反応させた。さらにメタノールの3.00gを加え、85℃で10分間反応させた後、ガスクロマトグラフィーによって分析を行った。

[0075] 反応粗液のガスクロマトグラフィーによる分析によって、1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールの転化率は70.0%であり、2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチルの収率が23.9%であることが分かった。その他の生成物として、メタクリル酸メチルが0.7%、メタクリル酸が0.2%、メタクリル酸(1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロピル)が7.8%、2-クロロ-2-メチルプロパン酸(1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロピル)が12.9%の収率で得られた。

実施例 5

[0076] 実施例3と同様にして、12.1重量%の1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールのニトロベンゼン溶液を得た。該溶液の99.9.92g(1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールの120

g (0.68 モル))、塩化亜鉛を 99.51 g (0.68 モル、原料アルコール 1 モルに対して 1 モル)、反応時間を 6 時間とした以外は実施例 2 と同様に行った。この時、反応器からの排出ガスを水酸化ナトリウム水溶液で吸収させた後に滴定を行ったところ、0.638 モルの塩酸が発生していることが分かった。得られた反応粗液を吸引ろ過によってろ過した後、メタノールの 37.37 g を混合し、60℃で 5 時間加熱した。

[0077] 反応粗液のガスクロマトグラフィーによる分析によって、1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールの転化率は 67.7%であり、2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチルの収率が 36.5%であることが分かった。その他の生成物として、メタクリル酸 (1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロピル) が 10.5%、2-クロロ-2-メチルプロパン酸 (1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロピル) が 13.5%の収率で得られた。得られた反応粗液を減圧にて蒸留し、純度 85%の 2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチルを得た。

実施例 6

[0078] ジムロートを備え付けた 10 mL のナスフラスコに、実施例 4 で得られた 2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチルの 1.01 g、塩基としてナトリウムメトキシド (28 wt%メタノール溶液) の 1.421 g、内部標準として THF の 0.096 g を混合し、70℃で 2 時間反応した。

[0079] 得られた反応粗液をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチルの転化率は 68.8%であり、メタクリル酸メチルの収率は 13.6%であることが分かった。その他の生成物として、3-メトキシ-2-メチルプロパン酸メチルが 18.0%の収率で得られた。

実施例 7

[0080] 1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノール 0.5 水和物の 502.8 g (2.696 mol) と 1, 2-ジクロロエタンの 1507 g (15.23 mol) を 3 L の三ツ口フラスコに入れて、蒸留塔を取り付け

、1, 2-ジクロロエタンと水の共沸混合物を溜去し、さらに濃縮した。蒸留塔を還流冷却器に付け替え、硫酸の551.6 g (5.624 mol)を内温を35℃以下に保ちながら40分かけて滴下した。滴下終了後、塩酸ガスが激しく発生するのが認められた。そのまま終夜撹拌した。

さらにメタノールの259.7 g (8.111 mol)を60分かけて加え、60℃に加熱し6時間撹拌した。

還流冷却器を蒸留塔に付け替え、系を5.3 kPaに減圧し沸点52℃までの溜分を溜出させて401.0 gの粗液を得た。粗液を充填塔を使って蒸留してGC純度99%以上の標記化合物(2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチル)306.8 g (2.246 mol、沸点133-134℃、収率83%)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, CDCl_3 , TMS) δ ; 1.79 (s, 6H), 3.80 (s, 3H)。

実施例 8

[0081] 1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノール0.5水和物の12.7 g (68.3 mmol)と1, 2-ジクロロエタンの48.6 g (491 mmol)を200 mLの三口フラスコに入れて、蒸留塔を取り付け、1, 2-ジクロロエタンと水の共沸混合物を溜去し、さらに濃縮した。蒸留塔を還流冷却器に付け替え、硫酸の2.00 g (20.4 mmol)を加えた。そのまま90℃で14時間撹拌した。

室温まで冷却し、メタノールの6.60 g (200 mmol)を加え、60℃に加熱し5.5時間撹拌した。

内容物を80 gの水にあげ、ジクロロメタンの40 mLで1回、20 mLで3回抽出した。有機層を塩水の20 mLで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し13.7 gの粗液を得た。NMR分析によりこの粗液には2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチルの6.69 g (49.0 mmol)が含有されていることがわかった。NMR収率は72%。

実施例 9

[0082] 1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノール0.5水和物の12.7 g (68.0 mmol)を100 mLの三ツ口フラスコに入れて、還流冷却器を取り付け、硫酸の13.5 g (136 mmol)を加えた。そのまま室温で7時間攪拌した後、さらに硫酸の13.4 g (135 mmol)を加え、室温で16時間攪拌した。

さらにメタノールの10.9 g (340 mmol)を加え、60℃に加熱し6時間攪拌した。

内容物を100 gの氷水にあげ、ジクロロメタンの40 mLで1回、20 mLで3回抽出した。有機層を塩水の20 mLで2回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し12.2 gの粗液を得た。NMR分析によりこの粗液には2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチルの8.76 g (64.2 mmol)が含有されていることがわかった。NMR収率は94%。

実施例 10

[0083] 1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノール0.5水和物および1, 2-ジクロロエタンを混合し、モレキュラーシーブス4Aで乾燥することで、1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールを28重量%で含む1, 2-ジクロロエタン溶液を得た。出口にジムロートをつなげた三ツ口フラスコに、該溶液の10 g (1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールの2.89 g (0.016 mol)を含む)、1, 2-ジクロロエタンの20 g、活性白土(F-24X、NEケムキャット社製)の4.26 gを窒素気流下に混合し、50℃で2時間加熱した後、95℃で8時間加熱還流した。その後、メタノールの1.56 g (0.049 mol)を滴下ロートで滴下して85℃で4時間加熱還流した。反応粗液を得たのち、内部標準としてジクロロメタンをくわえてGCによって分析を行った。

分析の結果、1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールの転化率は99.0%であり1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノール基準の2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチルの収率は55.6

%であり、1, 1, 3-トリクロロ-2-メチルプロパノールの収率は17.5%であり、2-クロロ-2-メチルプロパノ酸1, 1, 1-トリクロロ-2-メチルプロパノールの収率は6.4%であった。

実施例 11

[0084] 1, 1, 1-トリクロロ-2-メチルプロパノール0.5水和物および1, 2-ジクロロエタノを混合し、モレキュラーシーブス4Aで乾燥すること、1, 1, 1-トリクロロ-2-メチルプロパノールを28重量%を含む1, 2-ジクロロエタノ溶液を得た。出口にジムポート、その先に水酸化ナトリウム水溶液をつなげた三ツ口フラスコに、該溶液の50.

1g (1, 1, 1-トリクロロ-2-メチルプロパノールの14.0g (0.079モル) を含む)、硫酸の16.0g (0.164モル) を窒素気流下に混合し、1時間反応を行った。反応終了後の液は2層に分離しており、上層として43.6g、下層として16.3gを回収した。NMR分析により、上層は1, 2-ジクロロエタノの36.1g (0.365モル)、2-クロロ-2-メチルプロパノ酸クロリドの0.053モル、2-クロロ-2-メチルプロパノ酸硫酸無水物の0.005モルを含み、下層には2-クロロ-2-メチルプロパノ酸硫酸無水物の0.010モルを含むことを確認した。また、水酸化ナトリウム水溶液の滴定により、0.078モル相当の酸性ガスの発生を確認した。これは塩化水素換算で2.8gであり、用いた原料アルコール基準で9%の収率に相当する。

実施例 12

[0085] 実施例 11と同様の装置を用い、実施例 11で得られた上層の液に、メタノールの2.8g (0.087モル) を加え、室温で4時間反応させた。得られた液のNMR分析により、2-クロロ-2-メチルプロパノ酸メチルの0.060モルの生成を確認した。これは、実施例 11で反応に用いた原料アルコール基準で76%の収率に相当する。また、水酸化ナトリウム水溶液の滴定により、0.049モル相当の酸性ガスの発生を確認した。これは塩化水素換算で1.8gであり、実施例 11で用いた原料アルコール基準で6

2%の収率に相当する。

実施例 13

[0086] 反応器の出口に冷却トラップを備え付けた三ツロフラスコに硫酸の17.3 gを入れ、ダイヤフラムポンプを用いて20 mmHgに減圧した。また、ダイヤフラムポンプの出口に水酸化ナトリウム水溶液をつなげた。

該反応器の内部温度を50℃に維持し、52.2重量パーセントの原料アルコールのノルマルオクタン溶液を毎分0.94 gで添加するとともに、留分を冷却トラップによって回収した。520分連続的に添加し、合計で486.8 gの原料溶液を添加し、留分として365.6 gを得た。得られた溶液のNMR分析により837.5ミリモルの2-クロロ-2-メチルプロパン酸クロリドの生成を確認した。これは用いた原料アルコール基準で58.8%の収率に相当する。

また、水酸化ナトリウム水溶液の滴定により、1.18モル相当の酸性ガスの発生を確認した。これは塩化水素換算で43.0 gであり、用いた原料アルコール基準で82%の収率に相当する。

実施例 14

[0087] 内径4.35 mmのインコネル製チューブを全長30 cmの電気炉で520℃に加熱した。これに、窒素(516 mL/h r)と2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチル(2.65 g/h r)を同時に4時間流通させた。生成物はドライアイストラップで捕集した。2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチルの10.6 g(77.7 mmol)が投入され、ドライアイストラップには9.05 gの液体が捕集されていた。NMR分析によりこの液体にはメタクリル酸メチルの5.15 g(51.4 mmol)と2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチルの2.91 g(21.3 mmol)が含有されていることがわかった。2-クロロ-2-メチルプロパン酸メチルの転化率73%、メタクリル酸メチルの選択率91%であった。

[0088] 実施例2～5、7～13に示すとおり、原料アルコール1モルに対して、0.03～1モルの触媒量で、目的とする化合物を得ることができた。さら

に、原料アルコール中の塩素を、塩化水素の形態で得ることができた。なお、上記実施例では、触媒として塩化亜鉛、硫酸、活性白土を用いたが、他のブレンステッド酸もしくはルイス酸触媒でも同様の反応を行うことができるのは言うまでもない。

実施例 15

[0089] 2-クロロ-2-メチルプロパン酸 1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロオクチル (15-1) の合成例

1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノール 0.5 水和物の 40 g (0.215 mol) と 1, 2-ジクロロエタンの 120 g (1.213 mol) を 0.3 L の三ツ口フラスコに入れて、蒸留塔を取り付け、1, 2-ジクロロエタンと水の共沸混合物を留去し、さらに濃縮し、溶液を得た。該溶液を、硫酸の 44.19 g (0.454 mol) を入れた還流冷却器がついた 0.5 L の三ツ口フラスコに、内温を 35℃ 以下に保ちながら 70 分かけて滴下した。滴下終了後、塩酸ガスが激しく発生するのが認められた。そのまま終夜撹拌した。

さらに 1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-1-オクタノールの 156.2 g (0.429 mol) を 30 分かけて加え、60℃ に加熱し 6 時間撹拌した。

還流冷却器を蒸留塔に付け替え、系を 15 mmHg に減圧し沸点 90℃ までの溜分を溜出させて 85.3 g の粗液を得た。粗液を単蒸留して GC 純度 94.6% の 2-クロロ-2-メチルプロパン酸 1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロオクチル (15-1) の 33.4 g (0.067 mol、沸点 242℃、収率 33.1%) を得た。

実施例 16

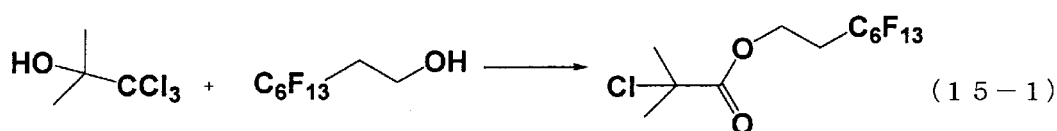
[0090] 2-クロロ-2-メチルプロパン酸 1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロオクチル (15-1) の合成例

1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノール 0.5 水和物の 40 g (0.215 mol) とニトロベンゼンの 200 g (1.625 mol)

1) を 0.3 L の三ツ口フラスコに入れて、蒸留塔を取り付け、ニトロベンゼンと水の共沸混合物を溜去した。該溶液に塩化鉄の 3.42 g (0.021 モル、原料アルコールに対して 0.1 モル) を入れて攪拌した。

さらに 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロ-1-オクタノールの 156.2 g (0.429 mol) を 25 分かけて滴下し、120℃に加熱し 7 時間攪拌した後、ガスクロマトグラフィーによる分析によって、1, 1, 1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノールの転化率は 83.8% であり、2-クロロ-2-メチルプロパン酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロオクチル (15-1) の収率が 62.52% であることが分かった。

[0091] [化8]



[0092] 生成物である化合物 (15-1) について、 ^1H -NMR、 ^{19}F -NMR により構造帰属を行った。結果を下記に示す。

^1H -NMR (300.4 MHz, CDCl_3 , TMS) δ ; 1.79 (s, 6H), δ ; 2.45–2.62 (m, 2H), δ ; 4.49 (t, $J=6.4$ Hz, 2H)

^{19}F -NMR (300.4 MHz, CDCl_3) δ ; -81.3 (s, 3F), δ ; -114.0 (s, 2F), δ ; -122.3 (s, 2F), δ ; -123.3 (s, 2F)

実施例 17

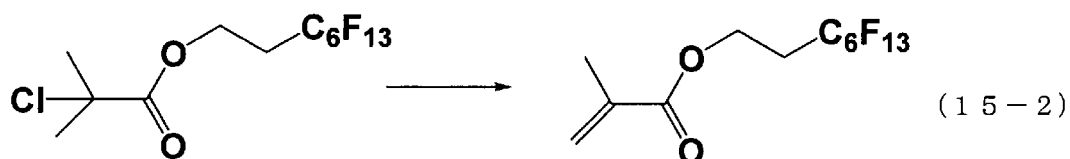
[0093] メタクリル酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロオクチル (15-2) の合成例

内径 4.35 mm のインコネル製チューブを全長 30 cm の電気炉で 540℃に加熱した。これに、窒素 (1.26 L/h r) と 2-クロロ-2-メチルプロパン酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロオクチル (24.5 g/h r) を同時に 33 分間流通させた。生成物はドライアイストラップ

プで捕集した。

2-クロロ-2-メチルプロパン酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロオクチルの 1.36 g (29.0 mmol) が投入され、ドライアイスストラップには 12.4 g の液体が捕集された。NMR 分析によりこの液体には、メタクリル酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロオクチルの 1.36 g (3.09 mmol) と 2-クロロ-2-メチルプロパン酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロオクチルの 2.61 g (5.56 mmol) が含有されていることがわかった。2-クロロ-2-メチルプロパン酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロオクチルの転化率 81%、メタクリル酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロオクチル (15-2) の選択率 13% であった。

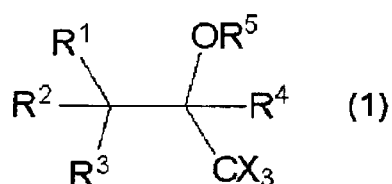
[0094] [化9]



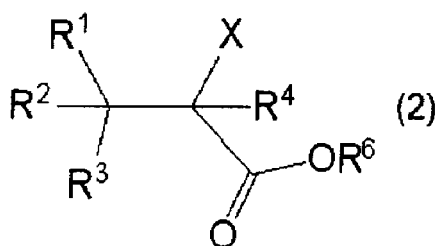
請求の範囲

[請求項1] 下記式(1)で表される化合物(1)を、0℃～350℃の温度で、ブレンステッド酸触媒及び／又はルイス酸触媒の存在下で反応させ、下記式(2)で表される化合物(2)を調製する工程Aを含む、不飽和酸及び／又は不飽和酸エステルの製造方法。

[化1]



[化2]



(ここで、R¹、R²及びR⁴は、互いに独立に、水素原子、重水素原子、又は炭素数1～3の、ハロゲン原子および／または重水素原子で置換されていてよい、アルキル基であり、R³及びR⁵は、互いに独立に、水素原子または重水素原子であり、R⁶は、水素原子、重水素原子、又は炭素数1～8の、ハロゲン原子および／または重水素原子で置換されていてよい、アルキル基もしくはアリール基であり、Xは、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、又はヨウ素原子である。)

[請求項2] 前記ブレンステッド酸触媒及び／又はルイス酸触媒が、下記一般式(A)で表される化合物もしくはそれらの混合物である、請求項1記載の製造方法。



(ここで、Mは、水素イオン、又は、周期表第2族及び第4～14族

の元素からなる群から選ばれる金属または半金属のカチオンであり、
Yは、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、
炭酸水素イオン、硫化物イオン、酸化物イオン、水酸化物イオン、ア
ルコキシドイオン、リン酸イオン、酢酸イオン、及び過塩素酸イオン
からなる群から選ばれるアニオンであり、n及びmは、カチオンMの
価数 $\times$ n = アニオンYの価数 $\times$ mを満たす数である。)

[請求項3] Mが亜鉛、鉄、及び銅からなる群から選ばれる金属のカチオンであ
り、Yがフッ化物イオン、塩化物イオン、又は臭化物イオンである、
請求項2記載の製造方法。

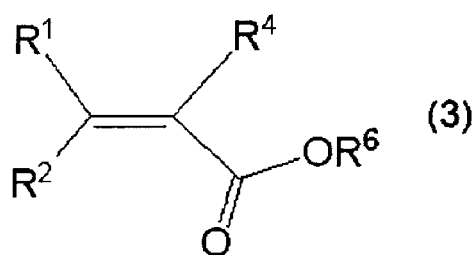
[請求項4] 前記ルイス酸触媒が、活性白土、酸性白土、ゼオライト、ヘテロポ
リ酸又はイオン交換樹脂である、請求項1記載の製造方法。

[請求項5] 化合物(1)の1モルに対して、ブレンステッド酸触媒及び／又は
ルイス酸触媒が0.001～1モルの割合で存在する、請求項1～4
のいずれか1項記載の製造方法。

[請求項6] 工程Aが、炭素数1～8の、ハロゲン原子および／または重水素原
子で置換されていてよい、アルコール、但し前記式(1)で表される
化合物(1)を除く、及び／又は水を添加する工程を含む、請求項1
～5のいずれか1項記載の製造方法。

[請求項7] 工程Aの後に、化合物(2)を含む工程Aの生成物から下記式(3)
で表される化合物(3)を調製する工程Bをさらに含む、請求項1
～6のいずれか1項記載の製造方法。

[化3]



(ここで、R¹、R²、R⁴及びR⁶は上記のとおりである。)

- [請求項8] R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^6 が、互いに独立に、水素原子、重水素原子、又は重水素原子で置換されていてよい炭素数1～3のアルキル基である、請求項1～7のいずれか1項記載の製造方法。
- [請求項9] R^1 及び R^2 が、互いに独立に、水素原子又は重水素原子であり、 R^4 及び R^6 が重水素原子で置換されていてよいメチル基である、請求項8記載の製造方法。
- [請求項10] 工程Aの前に、重水素原子で置換されていてよいアセトンと、ハロゲノホルムもしくは重ハロゲノホルムを反応させ、化合物(1)を調製する工程Cをさらに含む、請求項9記載の製造方法。