

明 細 書

発明の名称：オクタジエンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オクタジエン（１，７－オクタジエンおよび１，６－オクタジエンを意味する。本明細書において以下同様である。）の製造方法に関する。本発明の方法で得られるオクタジエンはポリオレフィンの製造に際しての架橋剤や改質剤として、またセバシン酸、Ｃ１０ジオール、Ｃ１０ジアミンの合成中間体として重要である。セバシン酸、Ｃ１０ジオール、Ｃ１０ジアミンはポリエステル、ポリアミド、アルキド樹脂および可塑剤原料として有用である。

背景技術

[0002] ２，７－オクタジエニルホルメートを原料とするオクタジエンの製造方法として、特許文献１の合成例３には、酢酸パラジウムおよびトリシクロヘキシルホスフィンを経グライム（ジエチレングリコールジメチルエーテル）中に存在させ、この混合溶液を１２０℃として、ホルミル化２，７－オクタジエン－１－オール（＝２，７－オクタジエニルホルメート）を滴下して反応させ、粗１，７－オクタジエン（１，７－オクタジエン／１，６－オクタジエン＝９５．４／４．５）を得ることが記載されている。また、非特許文献１には、収率の記載はないが、２，７－オクタジエニルホルメートをパラジウム化合物および有機リン化合物存在下で反応させてオクタジエンを得ることが開示されている。一方、特許文献２には、ギ酸エステルにパラジウム化合物を作用させて、プロペン誘導体を製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：国際公開WO 2010／113531号パンフレット

特許文献２：特開平６－４０９５４号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：ブレティン オブ ケミカル ソサエティ ジャパン (Bulletin of the Chemical Society of Japan)、第73巻、453-464頁(2000年)

[0005] 特許文献1の合成例3では、高価なパラジウムを工業的に有利に使用するために、長期にわたって触媒活性を維持して反応させるための観点について、なんらの記載もなされていない。非特許文献1では、上記のとおりオクタジエンの収率についての記載がない上、2, 7-オクタジエニルホルメートに対して25ミリモル当量のパラジウム化合物を用いており、工業的な観点からは経済的に有利といえず、直ちに適用できない。特許文献2には、塩基の存在下で反応を行うことが好ましいとの記載はあるが、具体的な有利な効果についてはなんら開示も示唆もない。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、本発明の目的は、2, 7-オクタジエニルホルメートからオクタジエンを製造するに際し、パラジウムの触媒活性を長期間にわたって維持し、工業的に有利にオクタジエンを製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明によれば、上記の目的は、

(1) パラジウム化合物、第3級有機リン化合物および溶媒の混合物の存在する反応系内に、2, 7-オクタジエニルホルメートを連続的に添加し、オクタジエンを含む生成物を連続的に反応系外に留出させながら反応を行うことを特徴とするオクタジエンの製造方法；

(2) パラジウム化合物、第3級有機リン化合物、第3級アミンおよび溶媒の混合物の存在する反応系内に、2, 7-オクタジエニルホルメートを連続的に添加し、オクタジエンを含む生成物を連続的に反応系外に留出させながら反応を行うことを特徴とするオクタジエンの製造方法；

(3) 第3級アミンの使用量が、反応系内に存在するパラジウム化合物、第3級有機リン化合物、第3級アミンおよび溶媒の混合物全量に対して0.0

001～95質量%の範囲である、(2)のオクタジエンの製造方法；

(4)第3級アミンが、大気圧において、オクタジエンの沸点よりも高い沸点を有する、(2)または(3)のオクタジエンの製造方法；

(5)第3級有機リン化合物の使用量が、パラジウム化合物中のパラジウム原子に対して4～10000倍モルの範囲である、上記(1)～(4)のいずれかのオクタジエンの製造方法；

(6)溶媒が、大気圧において、オクタジエンよりも高い沸点を有する、上記(1)～(5)のいずれかのオクタジエンの製造方法；および

(7)エーテル系溶媒を用いる、(6)のオクタジエンの製造方法；
を提供することにより達成される。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、2，7-オクタジエニルホルメートからオクタジエンを製造する際に、パラジウムの触媒活性を長期間にわたって維持し、工業的に有利にオクタジエンを製造することができる。また、反応系内に存在するパラジウム化合物、第3級有機リン化合物および溶媒の混合物に対して第3級アミンをさらに特定量の範囲で存在させると、本発明の製造方法におけるパラジウムの触媒活性が維持される期間が劇的に向上する。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の方法は、連続反応形式で行う。具体的には、パラジウム化合物、第3級有機リン化合物および溶媒の混合物、好ましくはさらに第3級アミンを混合した混合物の存在する反応系内に、2，7-オクタジエニルホルメートを連続的に添加し、オクタジエンを含む生成物を連続的に反応系外に留出させながら反応を行う。

[0010] 本発明の方法で原料として用いる2，7-オクタジエニルホルメートは、2，7-オクタジエン-1-オールとギ酸を反応させることで容易に製造できる。

[0011] 本発明の方法で用いるパラジウム化合物としては、例えば酢酸パラジウム、パラジウムアセチルアセトナート、塩化パラジウム、テトラキス（トリフ

フェニルホスフィン) パラジウム、ジクロロビス (ベンゾニトリル) パラジウム、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウムなどが挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。パラジウム化合物の使用量に厳密な意味での制限はないが、経済的な観点から、パラジウム化合物、第3級有機リン化合物および溶媒の混合物、好ましくはさらに第3級アミンを混合した混合物の存在する反応系内における、パラジウムとしての濃度が0.00001~10ミリモル/Lの範囲となる量で用いることが好ましい。

[0012] 本発明の方法で用いる第3級有機リン化合物としては、例えばトリイソプロピルホスフィン、トリ*n*-ブチルホスフィン、トリ*t*-ブチルホスフィン、トリ*n*-オクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリベンジルホスフィン、*t*-ブチルジフェニルホスフィン、シクロヘキシルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ(オートリル)ホスフィン、トリ(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(ジエチルアミノフェニル)ホスフィンなどの単座ホスフィン; 1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1,6-ビス(ジフェニルホスフィノ)ヘキサンなどの多座ホスフィン; トリイソプロピルホスファイト、トリ*n*-ブチルホスファイト、トリ*t*-ブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2-メチルフェニル)ホスファイトなどのホスファイト; などが挙げられる。

[0013] 第3級有機リン化合物の使用量は、パラジウム化合物と共に形成される触媒組成物の安定性を保つ観点から、パラジウム化合物中のパラジウム原子に対して4~10000倍モルの範囲であることが好ましく、4~5000倍モルの範囲であるのがより好ましく、8~1000倍モルの範囲であるのがさらに好ましく、15~500倍モルの範囲であるのが特に好ましい。

[0014] 本発明の方法では、反応を連続的に長時間行うことに伴って、第3級有機リン化合物は、その少なくとも一部が反応系内で酸化されて、それによりパ

ラジウム化合物および第3級有機リン化合物から形成される触媒組成物の触媒活性が低下する傾向にある。そのため、本発明の方法を実施するにあたり、第3級有機リン化合物の減少量に相当する量の第3級有機リン化合物を、適宜、反応系内に断続的または連続的に添加するのが好ましい。なお、反応系内における第3級有機リン化合物の減少量は、反応系内から反応液を一部抜き取り、ガスクロマトグラフィーにより測定することで把握できる。

[0015] 上記した第3級有機リン化合物の添加方法に特に制限はなく、反応系内に断続的に添加してもよいし、連続的に添加してもよい。かかる第3級有機リン化合物の添加量は、反応系内における第3級有機リン化合物の量が、パラジウム化合物中のパラジウム原子に対して4～10000倍モルの範囲となるよう調整するのが好ましく、4～5000倍モルの範囲となるよう調整するのがより好ましく、8～1000倍モルの範囲となるよう調整するのがより好ましく、15～500倍モルの範囲となるよう調整するのがより好ましい。

[0016] 本発明の方法では、パラジウム化合物、第3級有機リン化合物および溶媒の混合物にさらに第3級アミンを添加した混合物の存在する反応系内に、2,7-オクタジエニルホルメートを連続的に添加し、オクタジエンを含む生成物を連続的に留出させながら反応を行うことが好ましい。第3級アミンをさらに存在させることにより、パラジウム化合物および第3級有機リン化合物から形成される触媒組成物の触媒活性維持期間を劇的に向上させることができ、より長時間の連続反応を行うことができる。

[0017] 本発明の方法で用いる第3級アミンとしては、生成物であるオクタジエンとの分離容易性の観点から、大気圧において、オクタジエンの沸点よりも高い沸点を有することが極めて好ましく、具体的には、大気圧において、オクタジエンの沸点よりも15℃以上高い沸点を有することが好ましく、30℃以上高い沸点であることがより好ましく、50℃以上高い沸点であることがさらに好ましい。このような第3級アミンとしては、例えばN-メチルジブチルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリペンチルアミ

ン、N、N-ジメチルヘキシルアミン、トリヘキシルアミン、N、N-ジメチルオクチルアミン、N-メチルジオクチルアミン、トリオクチルアミン、トリイソオクチルアミン、N、N-ジメチルドデシルアミン、トリデシルアミン、トリイソデシルアミン、N、N-ジメチルベンジルアミン、N、N-ジメチルミリスチルアミン、N、N-ジメチルパルミチルアミン、N、N-ジメチルステアリルアミン、N、N-ジメチルアニリンなどのモノアミン；ジピペリジノメタン、N、N、N'、N'-テトラメチルー1，6-ヘキサンジアミン、N、N、N'、N'-テトラエチルー1，3-プロパンジアミンなどのジアミン；N、N、N'、N''、N''-ペンタメチルジエチレントリアミンなどのトリアミン；1，1，4，7，10，10-ヘキサメチルトリエチレントトラミンなどのテトラアミン；1-フェニルピロールのような複素環式アミンなどが挙げられる。これらは1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

[0018] 第3級アミンを用いる場合、その使用量は、パラジウム化合物および第3級有機リン化合物から形成される触媒組成物の触媒活性維持期間を向上させる観点などから、通常、反応系内に存在するパラジウム化合物、第3級有機リン化合物、第3級アミンおよび溶媒の混合物全量に対して0.0001～95質量%の範囲であり、0.001～80質量%の範囲であることが好ましく、0.01～50質量%の範囲であることがより好ましい。

[0019] 本発明の方法は、溶媒の存在下に行う。溶媒を使用しない場合には、パラジウム化合物および第3級有機リン化合物から形成される触媒組成物が安定化されず、反応を長期にわたって実施するのが困難である。本発明の方法で用いる溶媒としては、生成物であるオクタジエンとの分離容易性の観点から、大気圧において、オクタジエンの沸点よりも高い沸点を有することが極めて好ましく、具体的には、大気圧において、オクタジエンの沸点よりも15℃以上高い沸点を有することが好ましく、30℃以上高い沸点であることがより好ましく、50℃以上高い沸点であることがさらに好ましい。

[0020] このような溶媒としては、例えばドデカンなどの脂肪族炭化水素；キシレ

ン、メシチレン、テトラヒドロナフタレンなどの芳香族炭化水素；2-オクタノン、シクロヘキサノンなどのケトン；エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル；エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのモノエーテルモノエステル；アジピン酸ジメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジオクチルなどの脂肪族または芳香族多価エステル；ニトロベンゼンなどの芳香族ニトロ化合物；ベンゾニトリルなどのニトリル；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド；1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホランなどが挙げられる。これらの溶媒は1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。中でもエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテルを用いるのが、反応を円滑に進行させることができる観点から好ましい。

[0021] 溶媒の使用量は、パラジウム化合物、第3級有機リン化合物および溶媒の混合物、好ましくはさらに第3級アミンを混合した混合物の全量に対して、通常、10～90質量%の範囲であるのが好ましく、20～80質量%の範囲であるのがより好ましく、30～70質量%の範囲であるのがさらに好ましい。

[0022] 本発明の方法において、反応温度は、通常80～170℃の範囲であるのが好ましく、反応速度、パラジウム化合物および第3級有機リン化合物から形成される触媒組成物の安定性の観点から、100～145℃の範囲であるのがより好ましい。反応温度が80℃より低いと反応速度が遅くなる傾向となり、一方、反応温度が170℃よりも高いとパラジウム化合物および第3級有機リン化合物から形成される触媒組成物が分解する傾向となる。

[0023] 本発明の方法において、反応圧力は、オクタジエンを含む生成物を連続的に反応系外に留出させながら反応を行う観点から、通常、好ましくは反応温度が80～170℃の範囲において4 kPa～大気圧の範囲であり、反応温度が100～145℃の範囲において20 kPa～55 kPaの範囲であることがより好ましい。また、本発明の方法は、第3級有機リン化合物の酸化を抑制する観点から、窒素、アルゴンなどの反応に不活性な気体の雰囲気下に実施するのが好ましい。

[0024] 本発明の方法では、パラジウム化合物、第3級有機リン化合物および溶媒の混合物、好ましくはさらに第3級アミンを混合した混合物の存在する反応系内に、2, 7-オクタジエニルホルメートを連続的に添加し、オクタジエンを含む生成物（他に、1, 3, 7-オクタトリエンおよびその他の低沸点副生成物を含み、以下これらを「反応留出混合液」と総称することがある）を連続的に反応系外に留出させながら反応を行う。本発明の方法で生成する反応留出混合液を、精密蒸留などの通常の有機化合物の精製方法を適用することにより、目的とする1, 7-オクタジエンまたは1, 6-オクタジエンの純度を高めることができる。

実施例

[0025] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0026] (ガスクロマトグラフィー (GC) 分析条件)

反応系内に存在する混合液のGC分析は下記の条件で行った。

分析機器：GC 14 A (株式会社島津製作所製)

検出機器：FID (水素炎イオン化型検出器)

使用カラム：G-100 (一般財団法人化学物質評価研究機構)

分析条件：Injection Temp. 270℃、

Detection Temp. 270℃

昇温条件：100℃ (0分) → (10℃/分で昇温) → 270℃

また、反応留出混合液のGC分析は下記の条件で行った。

分析機器：GC14A（株式会社島津製作所製）

検出機器：FID（水素炎イオン化型検出器）

使用カラム：CBP-1（株式会社島津製作所製）

分析条件：Injection Temp. 270℃、

Detection Temp. 270℃

昇温条件：60℃（15分）→（20℃／分で昇温）→260℃

[0027] 実施例 1

6 m³の反応装置にジエチレングリコールジメチルエーテル2503 L（2365 kg）、酢酸パラジウム40.0 g（0.18モル）、20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液3.0 kg（トリシクロヘキシルホスフィンとして1.9モル）を入れ、反応圧力40 kPaまで減圧し、反応温度120℃に昇温した。内温が120℃になったところで、2,7-オクタジエニルホルメートを103.3 kg/hの速度で、また20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液を0.73 kg/hの速度でフィードポンプで添加開始した。オクタジエンを含む生成物を反応系外に留出させながら反応を行ったところ、85時間の連続反応が可能であった。なお、さらに反応を続行させたところ、反応留出混合液の留出量が低下していき、パラジウム化合物と第3級有機リン化合物に由来する触媒組成物の触媒活性が低下していると判断した。85時間の連続反応で添加した2,7-オクタジエニルホルメートの総質量は8780 kg（57.0キロモル）、20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液の総質量は62.0 kg（トリシクロヘキシルホスフィンとして39.9モル）であった。また、得られた反応留出混合液の総質量は5897 kgであり、オクタジエンの収率94.0%、定期的に反応留出混合液のサンプリングを行って前記条件でGC分析したところ、1,7-オクタジエンと1,6-オクタジエンの生成比は97/3～95/5であった。

（大気圧における沸点：ジエチレングリコールジメチルエーテル162℃、*o*-キシレン144℃、2,7-オクタジエニルホルメート209℃、1,

7-オクタジエン 117℃、1, 6-オクタジエン 121℃)

[0028] 実施例 2

10 m³の反応装置にジエチレングリコールジメチルエーテル 3513 L (3320 kg)、酢酸パラジウム 60.0 g (0.27 モル)、20 質量% トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液 9.0 kg (トリシクロヘキシルホスフィンとして 5.8 モル)、トリオクチルアミン 10.0 kg (28.3 モル) を入れ、反応圧力 50 kPa まで減圧し、反応温度 120℃ に昇温した。内温が 120℃ になったところで、2, 7-オクタジエニルホルメートを 126.2 kg/h の速度で、また 20 質量% トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液を 0.12 kg/h の速度でフィードポンプで添加開始した。オクタジエンを含む生成物を反応系外に留出させながら反応を行ったところ 1020 時間の連続反応ができ、さらに反応を続行させても反応留出混合液の留出量に変化はなく、パラジウム化合物と第 3 級有機リン化合物に由来する触媒組成物の触媒活性は維持されていた。1020 時間の連続反応で添加した 2, 7-オクタジエニルホルメートの総質量は 128700 kg (835.7 キロモル)、20 質量% トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液の総質量は 125.0 kg (トリシクロヘキシルホスフィンとして 80.4 モル) であった。また、得られた反応留出混合液の総質量は 86700 kg、オクタジエンの収率は 94.3%、定期的に反応留出混合液のサンプリングを行って前記条件で GC 分析したところ、1, 7-オクタジエンと 1, 6-オクタジエンの生成比は 97/3 ~ 95/5 であった。(トリオクチルアミンの大気圧における沸点は 365℃)

[0029] 実施例 3

10 m³の反応装置にジエチレングリコールジメチルエーテル 3513 L (3320 kg)、酢酸パラジウム 60.0 g (0.27 モル)、20 質量% トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液 9.0 kg (トリシクロヘキシルホスフィンとして 5.8 モル)、トリオクチルアミン 6.0 kg (17.0 モル) を入れ、反応圧力 40 kPa まで減圧し、反応温度 120℃

に昇温した。内温が120℃になったところで、2, 7-オクタジエニルホルメートを143.1 kg/hの速度で、また20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液を0.66 kg/hの速度でフィードポンプで添加開始した。オクタジエンを含む生成物を反応系外に留出させながら反応を行ったところ204時間の連続反応ができ、さらに反応を続行させても反応留出混合液の留出量に変化はなく、パラジウム化合物と第3級有機リン化合物に由来する触媒組成物の触媒活性は維持されていた。204時間の連続反応で添加した2, 7-オクタジエニルホルメートの総質量は2919.2 kg (189.6キロモル)、20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液の総質量は134.4 kg (トリシクロヘキシルホスフィンとして86.4モル)であった。また、得られた反応留出混合液の総質量は19780 kg、オクタジエンの収率は94.9%、定期的に反応留出混合液のサンプリングを行って前記条件でGC分析したところ、1, 7-オクタジエンと1, 6-オクタジエンの生成比は97/3~96/4であった。

[0030] 実施例4

1 L三口フラスコにジエチレングリコールジメチルエーテル400 mL (378 g)、酢酸パラジウム6.3 mg (0.03ミリモル)、20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液1.09 g (トリシクロヘキシルホスフィンとして0.70ミリモル)、トリオクチルアミン3.38 g (9.58ミリモル)を入れ、反応圧力40 kPaまで減圧し、反応温度120℃に昇温した。内温が120℃になったところで、2, 7-オクタジエニルホルメートを20.74 g/hの速度で、また20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液を0.28 g/hの速度でフィードポンプで添加開始した。オクタジエンを含む生成物を反応系外に留出させながら反応を行ったところ30時間の連続反応ができ、さらに反応を続行させても反応留出混合液の留出量に変化はなく、パラジウム化合物と第3級有機リン化合物に由来する触媒組成物の触媒活性は維持されていた。30時間

の連続反応で添加した2, 7-オクタジエニルホルメートの総質量は622.14 g (4.04 モル)、20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液の総質量は8.38 g (トリシクロヘキシルホスフィンとして5.39 ミリモル)であった。また、得られた反応留出混合液の総質量は413.71 g、オクタジエンの収率は93.1%、定期的に反応留出混合液のサンプリングを行って前記条件でGC分析したところ、1, 7-オクタジエンと1, 6-オクタジエンの生成比は97/3~96/4であった。

[0031] 実施例5

実施例4において、20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液の代わりにトリイソプロピルホスフィンを0.09 g (0.58 ミリモル)用いて、反応圧力40 kPaまで減圧し、反応温度120℃に昇温した。内温が120℃になったところで、2, 7-オクタジエニルホルメートとトリイソプロピルホスフィンの混合液(2, 7-オクタジエニルホルメート803.27 g、トリイソプロピルホスフィン0.98 g)を20.52 g/hの速度でフィードポンプで添加開始した。オクタジエンを含む生成物を反応系外に留出させながら反応を行ったところ30時間の連続反応ができ、さらに反応を続行させても反応留出混合液の留出量に変化はなく、パラジウム化合物と第3級有機リン化合物に由来する触媒組成物の触媒活性は維持されていた。30時間の連続反応で添加した2, 7-オクタジエニルホルメートとトリイソプロピルホスフィンの混合液の総質量は615.6 g (2, 7-オクタジエニルホルメート: 614.85 g (3.99 モル)、トリイソプロピルホスフィン: 0.75 g (4.69 ミリモル))であった。また、得られた反応留出混合液の総質量は401.33 g、オクタジエンの収率は91.4%、定期的に反応留出混合液のサンプリングを行って前記条件でGC分析したところ、1, 7-オクタジエンと1, 6-オクタジエンの生成比は97/3~93/7であった。

[0032] 実施例6

実施例4において、20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシ

レン溶液の代わりにトリ n-ブチルホスフィン (0.12 g (0.60 ミリモル)) を用いて、反応圧力 40 kPa まで減圧し、反応温度 120°C に昇温した。内温が 120°C になったところで、2,7-オクタジエニルホルメートとトリ n-ブチルホスフィンの混合液 (2,7-オクタジエニルホルメート 800.78 g、トリ n-ブチルホスフィン 1.28 g) を 20.95 g/h の速度でフィードポンプで添加開始した。オクタジエンを含む生成物を反応系外に留出させながら反応を行ったところ 30 時間の連続反応ができ、さらに反応を続行させても反応留出混合液の留出量に変化はなく、パラジウム化合物と第 3 級有機リン化合物に由来する触媒組成物の触媒活性は維持されていた。30 時間の連続反応で添加した 2,7-オクタジエニルホルメートとトリ n-ブチルホスフィンの混合液の総質量は 628.5 g (2,7-オクタジエニルホルメート: 627.50 g (4.07 モル)、トリ n-ブチルホスフィン: 1.00 g (4.95 ミリモル)) であった。また、得られた反応留出混合液の総質量は 405.67 g、オクタジエンの収率は 90.6%、定期的に反応留出混合液のサンプリングを行って前記条件で GC 分析したところ、1,7-オクタジエンと 1,6-オクタジエンの生成比は 95/5 ~ 90/10 であった。

[0033] 実施例 7

実施例 4 において、ジエチレングリコールジメチルエーテルの代わりにメシチレンを用いて、反応圧力 40 kPa まで減圧し、反応温度 120°C に昇温した。内温が 120°C になったところで、2,7-オクタジエニルホルメートを 20.68 g/h の速度で、また 20 質量% トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液を 0.28 g/h の速度でフィードポンプで添加開始した。オクタジエンを含む生成物を反応系外に留出させながら反応を行ったところ 30 時間の連続反応ができ、さらに反応を続行させても反応留出混合液の留出量に変化はなく、パラジウム化合物と第 3 級有機リン化合物に由来する触媒組成物の触媒活性は維持されていた。30 時間の連続反応で添加した 2,7-オクタジエニルホルメートの総質量は 620.4 g (4.0

3 モル)、20 質量%トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液の総質量は8.40 g (トリシクロヘキシルホスフィンとして5.40 ミリモル)であった。また、得られた反応留出混合液の総質量は378.89 g、オクタジエンの収率は85.5%、定期的に反応留出混合液のサンプリングを行って前記条件でGC分析したところ、1,7-オクタジエンと1,6-オクタジエンの生成比は97/3~90/10であった。

[0034] 実施例 8

実施例 4 において、ジエチレングリコールジメチルエーテルの代わりに2-オクタノンを用いて、反応圧力40 kPaまで減圧し、反応温度120℃に昇温した。内温が120℃になったところで、2,7-オクタジエニルホルメートを20.36 g/hの速度で、また20 質量%トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液を0.28 g/hの速度でフィードポンプで添加開始した。オクタジエンを含む生成物を反応系外に留出させながら反応を行ったところ30時間の連続反応ができ、さらに反応を続行させても反応留出混合液の留出量に変化はなく、パラジウム化合物と第3級有機リン化合物に由来する触媒組成物の触媒活性は維持されていた。30時間の連続反応で添加した2,7-オクタジエニルホルメートの総質量は610.8 g (3.97 モル)、20 質量%トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液の総質量は8.46 g (トリシクロヘキシルホスフィンとして5.44 ミリモル)であった。また、得られた反応留出混合液の総質量は309.76 g、オクタジエンの収率は71.0%、定期的に反応留出混合液のサンプリングを行って前記条件でGC分析したところ、1,7-オクタジエンと1,6-オクタジエンの生成比は95/5~90/10であった。

[0035] 実施例 9

実施例 4 において、トリオクチルアミンの代わりにN,N,N',N'-テトラメチルー1,6-ヘキサンジアミンを1.65 g (9.59 ミリモル)用いて、反応圧力40 kPaまで減圧し、反応温度120℃に昇温した。内温が120℃になったところで、2,7-オクタジエニルホルメートを2

0.68 g/hの速度で、また20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-
-オキシレン溶液を0.28 g/hの速度でフィードポンプで添加開始した。
。オクタジエンを含む生成物を反応系外に留出させながら反応を行ったところ30時間の連続反応ができ、さらに反応を続行させても反応留出混合液の留出量に変化はなく、パラジウム化合物と第3級有機リン化合物に由来する触媒組成物の触媒活性は維持されていた。30時間の連続反応で添加した2,7-オクタジエニルホルメートの総質量は620.33 g (4.03モル)、20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-
-オキシレン溶液の総質量は8.33 g (トリシクロヘキシルホスフィンとして5.36ミリモル)であった。また、得られた反応留出混合液の総質量は398.78 g、オクタジエンの収率は90.0%、定期的に反応留出混合液のサンプリングを行って前記条件でGC分析したところ、1,7-オクタジエンと1,6-オクタジエンの生成比は97/3~95/5であった。

[0036] 実施例10

実施例4において、トリオクチルアミンの代わりにN, N, N', N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミンを1.66 g (9.57ミリモル)用いて、反応圧力40 kPaまで減圧し、反応温度120℃に昇温した。内温が120℃になったところで、2,7-オクタジエニルホルメートを21.05 g/hの速度で、また20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-
-オキシレン溶液を0.29 g/hの速度でフィードポンプで添加開始した。オクタジエンを含む生成物を反応系外に留出させながら反応を行ったところ30時間の連続反応ができ、さらに反応を続行させても反応留出混合液の留出量に変化はなく、パラジウム化合物と第3級有機リン化合物に由来する触媒組成物の触媒活性は維持されていた。30時間の連続反応で添加した2,7-オクタジエニルホルメートの総質量は631.40 g (4.10モル)、20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-
-オキシレン溶液の総質量は8.58 g (トリシクロヘキシルホスフィンとして5.52ミリモル)であった。また、得られた反応留出混合液の総質量は408.33 g、オ

クタジエンの収率は90.5%、定期的に反応留出混合液のサンプリングを行って前記条件でGC分析したところ、1,7-オクタジエンと1,6-オクタジエンの生成比は97/3~95/5であった。

[0037] 実施例11

実施例4において、ジエチレングリコールジメチルエーテルの使用量を340 mL (321 g)、トリオクチルアミンの使用量を50.00 g (141.64ミリモル)に変更して、反応圧力40 kPaまで減圧し、反応温度120℃に昇温した。内温が120℃になったところで、2,7-オクタジエニルホルメートを20.95 g/hの速度で、また20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液を0.28 g/hの速度でフィードポンプで添加開始した。オクタジエンを含む生成物を反応系外に留出させながら反応を行ったところ、30時間の連続反応ができ、さらに反応を続行させても、反応留出混合液の留出量に変化はなく、パラジウム化合物と第3級有機リン化合物に由来する触媒組成物の触媒活性は維持されていた。30時間の連続反応で添加した2,7-オクタジエニルホルメートの総質量は628.45 g (4.08モル)、20質量%トリシクロヘキシルホスフィン-*o*-キシレン溶液の総質量は8.50 g (トリシクロヘキシルホスフィンとして5.46ミリモル)であった。また、得られた反応留出混合液の総質量は412.00 g、オクタジエンの収率は91.8%、定期的に反応留出混合液のサンプリングを行って前記条件でGC分析したところ、1,7-オクタジエンと1,6-オクタジエンの生成比は97/3~95/5であった。

産業上の利用可能性

[0038] 本発明の方法によれば、ポリオレフィンの製造に際しての架橋剤や改質剤として、またセバシン酸、C10ジオール、C10ジアミンの合成中間体として重要であるオクタジエンを、工業的に有利に製造できる。

請求の範囲

- [請求項1] パラジウム化合物、第3級有機リン化合物および溶媒の混合物の存在する反応系内に、2，7－オクタジエニルホルメートを連続的に添加し、オクタジエンを含む生成物を連続的に反応系外に留出させながら反応を行うことを特徴とするオクタジエンの製造方法。
- [請求項2] パラジウム化合物、第3級有機リン化合物、第3級アミンおよび溶媒の混合物の存在する反応系内に、2，7－オクタジエニルホルメートを連続的に添加し、オクタジエンを含む生成物を連続的に反応系外に留出させながら反応を行うことを特徴とするオクタジエンの製造方法。
- [請求項3] 第3級アミンの使用量が、反応系内に存在するパラジウム化合物、第3級有機リン化合物、第3級アミンおよび溶媒の混合物全量に対して0.0001～95質量%の範囲であることを特徴とする、請求項2に記載のオクタジエンの製造方法。
- [請求項4] 第3級アミンが、大気圧において、オクタジエンよりも高い沸点を有することを特徴とする、請求項2または3に記載のオクタジエンの製造方法。
- [請求項5] 第3級有機リン化合物の使用量が、パラジウム化合物中のパラジウム原子に対して4～10000倍モルの範囲であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のオクタジエンの製造方法。
- [請求項6] 溶媒が、大気圧において、オクタジエンよりも高い沸点を有することを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のオクタジエンの製造方法。
- [請求項7] エーテル系溶媒を用いることを特徴とする、請求項6に記載のオクタジエンの製造方法。