

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—140030

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 31/20  
29/14  
// B 01 J 23/46  
23/74

識別記号

庁内整理番号  
7457—4H  
7457—4H  
7624—4G  
6674—4G

⑭ 公開 昭和58年(1983)8月19日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 1, 9—ノナンジオールの製造法

倉敷市浜の茶屋1丁目12番13—15号

⑯ 特 願 昭57—23982

⑰ 発 明 者 田村益彦

⑱ 出 願 昭57(1982)2月16日

倉敷市平田961—16

⑲ 発 明 者 松本光郎

⑳ 出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1660

倉敷市酒津1621番地

㉑ 発 明 者 吉村典昭

㉒ 代 理 人 弁理士 本多堅

明 細 書

1. 発明の名称

1, 9—ノナンジオールの製造法

2. 特許請求の範囲

1, 9—ノナンジアールをニッケル系触媒またはルテニウム系触媒の存在下に水素化することを特徴とする1, 9—ノナンジオールの製造法

3. 発明の詳細な説明

本発明は1, 9—ノナンジオールの製造法に関するものであり、さらに詳しくは1, 9—ノナンジアールをニッケル系触媒またはルテニウム系触媒の存在下に水素化することよりなる1, 9—ノナンジオールの製造法に関する。

1, 9—ノナンジオールはポリエステル、ポリウレタン、1, 9—ノナンジアミンなどの出発原料として有用な化合物であるが、これまでその工業的な製造法は確立されていない。本発明者らは先にブタジエンと水とをパラジウム触媒の存在下に反応させることによつて得られる2, 7—オクタジエン—1—オールを銅系触媒またはクロム系触媒の

存在下に異性化し、生成する7—オクテン—1—アールをロジウム錯化合物および三置換ホスフィンの存在下に水素／一酸化炭素混台ガスによつてヒドロホルミル化することにより1, 9—ノナンジアールが高収率で得られることを見出した(特願昭57—2084号)。1, 9—ノナンジアールはそれ自体ポリイミンの原料として、また蛋白質および酵素の固定化剤として有用な物質であるが、本発明者らは1, 9—ノナンジアールの化学反応性に着目してさらに研究を重ねた結果、1, 9—ノナンジアールをニッケル系触媒またはルテニウム系触媒の存在下に水素化することにより1, 9—ノナンジオールが高収率で生成することを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明方法において水素化触媒として用いるニッケル系触媒およびルテニウム系触媒としては、ラネ—ニッケル触媒、変性ラネ—ニッケル触媒、担持ニッケル触媒および担持ルテニウム触媒が挙げられる。変性ラネ—ニッケル触媒はクロム、レニウム、モリブデン、タングステン、チタン、鉄、

鉛、銅、マンガンなどの金属のうちの一つ以上の金属で変性されたラネーニッケル触媒を包含する。担持ニッケル又は担持ルテニウム触媒とはシリカ、アルミナ、ケイソウ土などの担体にニッケル又はルテニウムが担持された触媒を言う。1,9-ノナンジアルの水素化反応は液相中に触媒を懸濁させた状態で攪拌型反応器中または気泡塔型反応器中に行なりこともできるし、触媒として担持ニッケル触媒または担持ルテニウム触媒を用いる場合には、これらを充填した充填塔型の反応器中液相下で行なりこともできる。液相懸濁下で反応を行なり場合の触媒濃度は反応混合液に対してニッケルまたはルテニウム金属基準で0.1～10重量パーセント、とくに0.5～5重量パーセントの範囲内である。本発明の水素化反応はバッチ方式でもまた連続方式でも実施可能である。水素圧および反応温度については、用いる触媒によつてその最適範囲は異なるので一義的に決めることはできないが、ラネーニッケル触媒および変性ラネーニッケル触媒を用いる場合には、1～150気圧、60

～140℃の範囲内から選ぶのが望ましい。触媒として担持ニッケル触媒および担持ルテニウム触媒を使用する場合には1～150気圧、80～約200℃の範囲内から選ばれる。反応溶媒としては反応生成物である1,9-ノナンジオールおよび/または反応原料である1,9-ノナンジアルにその機能を兼ねさせることができるが、別法として他の溶媒を併用して反応を実施することもできる。この目的に使用しうる溶媒としてはヘキサン、オクタン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、メタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、デカノールなどのアルコール類、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル類を挙げることができる。水素化反応後の反応混合液から必要に応じて通常の操作によつて触媒を除去したのち、分留を行なりことによつて高純度の1,9-ノナンジオールが取得される。

以下実施例によつて本発明の方法を具体的に説明する。

#### 実施例 1

水素ガス導入口、水素ガス排出口および液フィード口(加圧フィードポンプと連結)を備えた内容積300mlの電磁攪拌式ステンレス製オートクレーブに市販のラネーニッケル触媒(川研フアインケミカル社製NDT-65水分含有率約50重量%)5.6gおよびn-オクタノール75mlを仕込み系内を水素ガスで充分置換したのち、内温が100℃となるまで加温しながら水素ガスを20気圧まで圧入した。しかるのち、600rpmの速度で攪拌を開始し、液フィード口より4モル/lの濃度の1,9-ノナンジアルを溶解したn-オクタノール溶液を75ml/hrの速度で60分間連続的に供給した。1,9-ノナンジアルのn-オクタノール溶液フィード終了後、同一条件下で30分間攪拌を継続することによつて反応を追込んだ。反応期間を通じて水素圧は20気圧に保ち、オフガス流量は5～10l/hrとした。オートクレーブ

を放冷し、水素を放圧したのち反応混合液を取出し、触媒を分別した。母液についてガスクロマトグラフィー分析を行なつたところ、反応混合液中には未反応1,9-ノナンジアルは検出されなかつた。母液について5mmHgの圧力下で分留を行なつたところ沸点145～147℃/5mmHgの留分として1,9-ノナンジオールが43g得られた。実施例2～実施例5

実施例1において、触媒、溶媒、反応温度および水素圧を種々変化させて同一操作により1,9-ノナンジアルの水素化反応を行なつた。反応条件および反応結果を次の表に示す。なお、いずれの溶媒を用いた場合も、フィード液中の1,9-ノナンジアル濃度は4モル/lとし、溶液のフィード速度は75ml/hrとした。

表

みであつた。

	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
触 媒	Mo-Ni <sup>a)</sup>	Re-Ni <sup>b)</sup>	Niケイソウ土 <sup>c)</sup>	Ru/C <sup>d)</sup>
薄 媒	n-ブタノール	酢酸イソプロピル	n-オクタノール	n-オクタノール
本素圧(気圧)	20	20	50	50
反応温度(℃)	100	100	170	120
1,9-ノナンジオール 収率(%)	>99	>99	>99	>99

a) 3% Mo-47% Ni-50% Alの合金を常法に従つて展開し調製した触媒

b) 2.5% Re-47.5% Ni-50% Alの合金を常法に従つて展開し調製した触媒

c) 市販品(日産ガードラ-触媒社製G-49B)。Ni 55wt.% 担持

d) 市販品(日本エンゲルハルト社製)。Ru 5wt.% 担持

なお、上表の各実験において、触媒濃度は反応停止時点での反応混合液に対して触媒金属換算で

1.5 wt.%となるように仕込んだ。また、上表のい

ずれの実験においても反応停止時点で、反応混合液中には未反応1,9-ノナンジオールはガスクロマトグラフィ-検出限界以下であり、反応生成物としては1,9-ノナンジオール以外に少量の2-メチル-オクタン-1,8-ジオールが含まれるの

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 弁理士 本多 堅