

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-320880

(P2007-320880A)

(43) 公開日 平成19年12月13日(2007.12.13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 67/08 (2006.01)	C07C 67/08	4H006
C07C 69/14 (2006.01)	C07C 69/14	4H039
C07C 69/78 (2006.01)	C07C 69/78	
C07C 69/18 (2006.01)	C07C 69/18	
C07C 69/21 (2006.01)	C07C 69/21	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-151289 (P2006-151289)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成18年5月31日 (2006.5.31)	(74) 代理人	100081086 弁理士 大家 邦久
		(74) 代理人	100121050 弁理士 林 篤史
		(72) 発明者	安田 浩 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社内
		(72) 発明者	前田 喜彦 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社内
		Fターム(参考)	4H006 AA02 AC48 BA52 BA66 BB25 KA06 4H039 CA66 CD10 CD30

(54) 【発明の名称】 テトラヒドロピランを溶媒とするエステル化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】より安全性が高く、高極性反応原料等にも適用できるエステル化合物の製造方法を提供する。

【解決手段】アルコール化合物とカルボン酸化合物をテトラヒドロピラン中で反応させるエステル化合物の製造方法。毒性が低いテトラヒドロピランを反応溶媒として使用することにより、より安全性の高いエステル化合物の製造が可能となり、高極性反応原料に対しても広く適用できる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルコール化合物とカルボン酸化合物をテトラヒドロピラン中で反応させることを特徴とするエステル化合物の製造方法。

【請求項 2】

反応を酸の存在下で行わせる請求項 1 に記載のエステル化合物の製造方法。

【請求項 3】

反応により生成した水をテトラヒドロピランと水との共沸により反応系外に取り除く請求項 1 または 2 に記載のエステル化合物の製造方法。

【請求項 4】

アルコール化合物が、多価アルコール化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のエステル化合物の製造方法。

【請求項 5】

カルボン酸化合物が、多塩基酸である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のエステル化合物の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はテトラヒドロピラン中でアルコール化合物とカルボン酸化合物を反応させ、エステル化合物を製造する方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来、エステル化合物はアルコール化合物とカルボン酸化合物を反応させることによって製造される。エステル化合物の製造反応は平衡反応であるため、そのままでは収率が平衡定数によって制限される。反応効率を高めるにはいくつかの方法が知られている。例えば、アルコール化合物あるいはカルボン酸化合物のいずれかを過剰に用いる方法があるが、過剰のアルコール化合物あるいはカルボン酸化合物を分離、回収しなければならないという問題がある。

【0003】

また、よく用いられる方法として共沸脱水法がある (Tetrahedron vol.36 p.2409 (1980); 非特許文献 1)。これは、エステル化反応により生成した水を反応溶媒と共沸させて反応系外に取り除くことにより平衡を移動させて、目的のエステル化合物を効率良く得る方法であり、反応溶媒としてベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が用いられる。しかし、これらの反応溶媒は、環境への排出が規制されており、中でもベンゼンは特に毒性が高く安全性に問題がある。また、トルエン、キシレンなどは有機化合物の溶解力が低く、特に極性の高いアルコール化合物やカルボン酸化合物には適用しにくいという問題がある。さらに、反応を完結させるためには反応温度を反応溶媒の沸点まで上げる必要があり、熱に不安定な化合物には用いることができない。また、以上の点から多価アルコールでは、すべての水酸基をエステル化した化合物とするのが困難である。

30

40

【0004】

一方、緩和な条件でエステル化合物を合成する方法として、縮合剤を用いる方法がある (Tetrahedron Letter p.4475 (1980); 非特許文献 2)。これはジシクロヘキシルカルボジミドのような縮合剤を用い、カルボン酸化合物を活性化しアルコール化合物と反応させることにより緩和な条件でエステル化合物を合成する方法である。非プロトン性で反応に不活性な極性溶媒を用いられるが、化学量論量以上用いる縮合剤は高価であり、反応中に生成した縮合剤由来の副成物の分離に問題がある。

【0005】

【非特許文献 1】 Tetrahedron vol.36 p.2409 (1980)

【非特許文献 2】 Tetrahedron Letter p.4475 (1980)

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、従来公知アルコール化合物とカルボン酸化合物によるエステル化合物の製造方法において、より安全性が高く、高極性反応原料等にも適用できるエステル化合物の製造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】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意努力した結果、アルコール化合物とカルボン酸化合物を反応させる溶媒にテトラヒドロピランを用いることを見出し、本発明を完成させた。

10

【0008】

すなわち、本発明は以下のエステル化合物の製造方法に関するものである。

1. アルコール化合物とカルボン酸化合物をテトラヒドロピラン中で反応させることを特徴とするエステル化合物の製造方法。

2. 反応を酸の存在下で行わせる前記1に記載のエステル化合物の製造方法。

3. 反応により生成した水をテトラヒドロピランと水との共沸により反応系外に取り除く前記1または2に記載のエステル化合物の製造方法。

4. アルコール化合物が、多価アルコール化合物である前記1～3のいずれかに記載のエステル化合物の製造方法。

5. カルボン酸化合物が、多塩基酸である前記1～3のいずれかに記載のエステル化合物の製造方法。

20

【発明の効果】

【0009】

毒性が低いテトラヒドロピランを反応溶媒として使用する本発明のエステル化合物の製造方法により、緩和な反応条件下でより安全性の高いエステル化合物の製造が可能となり、高極性反応原料の適用の拡大などが実現できるようになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下に本発明の具体的内容について詳細に説明する。

本発明のエステル化合物の製造方法は、アルコール化合物とカルボン酸化合物をテトラヒドロピラン溶媒中で反応させることを特徴とする。

30

【0011】

本発明において反応溶媒として使用するテトラヒドロピランは、市販のものが使用でき、精製されているものが好ましいが、特に制限はない。

【0012】

本発明で使用されるアルコール化合物については特に制限はない。具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、n-ヘキサノール、アリルアルコール、ベンジルアルコールなどの1級アルコール、イソプロパノール、sec-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、メントールなどの2級アルコール、t-ブチルアルコールなどの3級アルコール、また、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノールなどのジオール類、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、2-ヒドロキシメチル-1,4-ブタンジオールなどのトリオール類、ペンタエリスリトールなどのテトラオール類などが挙げられる。特に、従来エチレン化合物製造方法に使用されている芳香族炭化水素溶媒に溶解させるのが困難であった、高極性のグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールが好適に使用できる。具体的には2価以上、好ましくは3価以上の多価アルコールについて有効である。

40

【0013】

50

本発明で使用されるカルボン酸化合物については特に制限はないが、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、複素環式カルボン酸などが使用できる。脂肪族カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、イソブタン酸、酪酸、イソ酪酸、ヘキサン酸、オクチル酸、シクロヘキサンカルボン酸などの一塩基酸類、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、シクロヘキサジカルボン酸などの二塩基酸類、クエン酸、ヒドロキシクエン酸、イソクエン酸などの三塩基酸類が挙げられる。芳香族カルボン酸の具体例としては、安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ベンゾイル安息香酸、ナフタレンカルボン酸などの一塩基酸類、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、p, p'-ピフェニルカルボン酸、o, o'-ピフェニルカルボン酸、4, 4'-イミノジ安息香酸などの二塩基酸類、トリメリット酸などの三塩基酸類が挙げられる。複素環式カルボン酸の具体例としては、2-ピリジンカルボン酸、3-ピリジンカルボン酸、2, 5-ピリジンジカルボン酸、2-チオフェンカルボン酸、3-インドールカルボン酸、5-カルボキシインドール、2-カルボキシピラジン、5-カルボキシピリミジンなどが挙げられる。具体的には2価以上、好ましくは3価以上の多塩基酸について有効である。

10

【0014】

本発明では、反応を促進させるために酸を用いることができる。酸としてはブレンステッド酸やルイス酸であれば特に制限なく使用できる。例えば、硫酸、塩酸、p-トルエンスルホン酸などを好適に用いることができる。酸型のイオン交換樹脂、酸性白土、ヘテロポリ酸などの固体酸を用いることができる。酸の量は特に制限はないが、使用するアルコール化合物及びカルボン酸の化学量論量以下でよい。

20

【0015】

本発明では、反応時間、温度等の反応条件は、原料や目的エステル化合物に適する条件を適宜選択することができるが、反応により生成する水をディーンシュタークやデカンターのような分離器を使用して有機溶媒と水を分離すると、より反応を速やかに完結させることができる。

【0016】

本発明において反応溶媒として使用するテトラヒドロピランは、上記酸触媒に対して安定であり、水と共沸し、反応系外では水と分離するという特徴をもつことから、エステル化合物製造の溶媒として好適である。さらに、従来、エステル化合物の製造に使用されているベンゼンやトルエンなどの芳香族炭化水素溶媒に比べて、有機化合物を溶解させる能力が高いため、極性が高いアルコール化合物やカルボン酸化合物を原料とするエステル化合物のみならず、ポリエステル化合物などの高分子の製造にも適する。

30

【実施例】**【0017】**

以下に本発明について代表的な例を示し具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら制限されるものではない。

なお、実施例及び比較例における各成分の分析はガスクロマトグラフ装置（アジレント製、6890N）を用い、分析カラムとしてJ&W製DB-1カラム（長さ30m、直径0.32mm、膜厚1μm）を用いた。

40

【0018】**実施例1：**

200mlナスフラスコにディーンシュターク（水分離器）をつけ、酢酸12.0g（200mmol）、n-ブタノール16.3g（220mmol）、硫酸0.1g、テトラヒドロピラン50mlを入れ混合した。加熱還流下、水が留出しなくなるまで反応させた。反応結果を表1に示した。

【0019】**比較例1：**

実施例1で共沸溶媒として、テトラヒドロピランの代わりにベンゼンを用いた。反応結果を表1に示した。

50

【0020】

比較例2：

実施例1で共沸溶媒として、テトラヒドロピランの代わりにトルエンを用いた。反応結果を表1に示した。

【0021】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
共沸溶媒	テトラヒドロピラン	ベンゼン	トルエン
還流時間(h)	8:00	7:44	6:46
水留出量(ml)	3.40	3.70	3.67
カルボン酸転化率(%)	99.8	100	99.2
選択率(%)	95.6	97.7	96.8

10

【0022】

実施例2：

200mlナスフラスコにディーンシュターク(水分離器)をつけ、安息香酸24.4g(200mmol)、n-ブタノール16.3g(220mmol)、硫酸0.5g、テトラヒドロピラン50mlを入れ混合した。加熱還流下、水が留出しなくなるまで反応させた。反応結果を表2に示した。

20

【0023】

比較例3：

実施例2で共沸溶媒として、テトラヒドロピランの代わりにベンゼンを用いた。反応結果を表2に示した。

【0024】

比較例4：

実施例2で共沸溶媒として、テトラヒドロピランの代わりにトルエンを用いた。反応結果を表2に示した。

30

【0025】

【表2】

	実施例2	比較例3	比較例4
共沸溶媒	テトラヒドロピラン	ベンゼン	トルエン
還流時間(h)	30:00	30:56	15:23
水留出量(ml)	3.30	3.70	3.67
カルボン酸転化率(%)	92.6	93.3	96.7
選択率(%)	96.5	98.7	98.2

40

【0026】

実施例3：

200mlナスフラスコにディーンシュターク(水分離器)をつけ、酢酸39.6g(660mmol)、グリセリン18.4g(200mmol)、硫酸0.1g、テトラヒドロピラン50mlを入れ混合した。加熱還流下、水が留出しなくなるまで反応させた。反応結果を表3に示した。

50

【 0 0 2 7 】

比較例 5 :

実施例 3 で共沸溶媒として、テトラヒドロピランの代わりにベンゼンを用いた。反応結果を表 3 に示した。

【 0 0 2 8 】

比較例 6 :

実施例 3 で共沸溶媒として、テトラヒドロピランの代わりにトルエンを用いた。反応結果を表 3 に示した。

【 0 0 2 9 】

【表 3】

10

	実施例3	比較例5	比較例6
共沸溶媒	テトラヒドロピラン	ベンゼン	トルエン
還流時間(h)	24:00	14:00	11:00
水留出量(ml)	10.5	13.1	18.6
アルコール転化率(%)	100	100	100
選択率(%)	71.7	49.7	30.4

20

なお、ここで選択率とはトリアセテート体の生成割合を示す。ベンゼン、トルエンで選択率が低いのは、酢酸が反応系外に流出し、ジアセテート体などの中間体で留まっているからである。

【 0 0 3 0 】

実施例 4 :

200ml ナスフラスコにディーンシュターク(水分離器)をつけ、酢酸 52.9g (880mmol)、ペンタエリスリトール 27.2g (200mmol)、硫酸 0.1g、テトラヒドロピラン 50ml を入れ混合した。加熱還流下、水が留出しなくなるまで反応させた。反応結果を表 4 に示した。

30

【 0 0 3 1 】

比較例 7 :

実施例 4 で共沸溶媒として、テトラヒドロピランの代わりにベンゼンを用いた。反応結果を表 4 に示した。

【 0 0 3 2 】

比較例 8 :

実施例 4 で共沸溶媒として、テトラヒドロピランの代わりにトルエンを用いた。反応結果を表 4 に示した。

【 0 0 3 3 】

【表 4】

	実施例4	比較例7	比較例8
共沸溶媒	テトラヒドロピラン	ベンゼン	トルエン
還流時間(h)	16:00	10:00	12:00
水留出量(ml)	13.4	18.2	25.4
アルコール転化率(%)	100	100	100
選択率(%)	54.1	12.6	19.6

10

なお、ここで選択率とはテトラアセテート体の生成割合を示す。ベンゼン、トルエンで選択率が低いのは、酢酸が反応系外に流出し、トリアセテート体などの中間体で留まっているからである。

【0034】

以上の例に示すように、本発明の方法によれば広い範囲のアルコール類について低毒性の条件で良好な結果を得ることができる。特に多価アルコールや多塩基酸のような分子中に極性基を複数含む化合物については、従来の溶媒では効果的なエステル化を実現することが困難であった。本発明に従いテトラヒドロピランを用いた場合には、高収率で完全なエステル体を得ることができる。

20

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

F I

C 0 7 B 61/00 3 0 0

テーマコード(参考)