

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4166968号
(P4166968)

(45) 発行日 平成20年10月15日 (2008.10.15)

(24) 登録日 平成20年8月8日 (2008.8.8)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 7 C 67/08 (2006.01)

C O 7 C 67/08

C O 7 C 69/003 (2006.01)

C O 7 C 69/003 D

C O 7 C 69/753 (2006.01)

C O 7 C 69/753 Z

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-241503 (P2001-241503)
 (22) 出願日 平成13年8月9日 (2001.8.9)
 (65) 公開番号 特開2003-55298 (P2003-55298A)
 (43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)
 審査請求日 平成16年9月15日 (2004.9.15)

(73) 特許権者 000243272
 本州化学工業株式会社
 東京都中央区京橋1丁目1番1号
 (74) 代理人 100105061
 弁理士 児玉 喜博
 (72) 発明者 宮城 佐知子
 和歌山県和歌山市小雑賀二丁目5番115
 号 本州化学工業株式会社内 総合研究所
 内
 (72) 発明者 前田 昌之
 和歌山県和歌山市小雑賀二丁目5番115
 号 本州化学工業株式会社内 総合研究所
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジカルボン酸ジ3級-アルキルエステルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジカルボン酸と、3級アルコールよりなる混合液中に、3級アミド類触媒の存在下、下記一般式2で示されるハロゲン化芳香族スルホニルであるエステル化剤を逐次添加することを特徴とする一般式1で示されるジカルボン酸ジ3級-アルキルエステルの製造方法。

【化1】



一般式1

(式中、 R_1 は炭化水素基を表し、 R_2 は3級飽和炭化水素基を表す。)

【化2】



一般式2

(式中、 X はハロゲン原子を表し、 Ar はベンゼン環又は炭素数1~3のアルキル置換ベンゼン環を表す。)

【請求項2】

塩基を共存させてなる、請求項1記載のジカルボン酸ジ3級-アルキルエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ジカルボン酸ジ 3 級 - アルキルエステル、例えばデカヒドロナフタレン - 2 , 6 - ジカルボン酸 - ジ t - ブチルエステルを工業的に容易に、収率よく製造する方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、一般に、製造が困難な、3 級アルコールのジカルボン酸ジエステルを、ジカルボン酸と 3 級アルコールより、一段の反応工程で、高収率で製造する方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ジカルボン酸とアルコールとのジエステル化は、酸触媒の存在下に、直接エステル化する反応、カルボン酸をハロゲン化した後アルコールと反応させる方法、或いは、酸性または塩基性触媒の存在下に、エステル交換する反応等により得られることが知られている。しかしながら、これらのエステル化反応は、1 級ないし 2 級アルコールの場合は、容易に進むが、3 級アルコールの場合は、置換基による立体障害のためエステル化反応が進みにくく、またそのカルボカチオンが安定であるため、生成したエステルの解離反応が生じやすい等のため、通常用いられエステル化方法においては、反応が容易に進まず、極めて低収率で、困難である。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、3 級アルコールとジカルボン酸を原料として、工業的に実施容易な製造条件で、しかも高収率、高純度のジカルボン酸ジ 3 級 - アルキルエステル、例えばデカヒドロナフタレン - 2 , 6 - ジカルボン酸 - ジ t - ブチルエステル等のジカルボン酸ジ 3 級 - アルキルエステルの製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 4 】

本発明によれば、ジカルボン酸と、3 級アルコールよりなる混合液中に、3 級アミド類触媒の存在下、下記一般式 2 で示されるハロゲン化芳香族スルホニルであるエステル化剤を逐次添加することを特徴とする一般式 1 で示されるジカルボン酸ジ 3 級 - アルキルエステルの製造方法が提供される。

【化 1】



一般式 1

(式中、 R_1 は炭化水素基を表し、 R_2 は 3 級飽和炭化水素基を表す。)

【化 2】



一般式 2

(式中、 X はハロゲン原子を表し、 Ar はベンゼン環又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル置換ベンゼン環を表す。)

【 0 0 0 5 】

【化 3】



一般式 1

(式中、 R_1 は炭化水素基を表し、 R_2 は 3 級飽和炭化水素基を表す。)

【 0 0 0 6 】

本発明の製造法において用いられる、出発原料であるジカルボン酸としては、炭化水素ジカルボン酸であり、テトラシクロドデセン環、ノルボルネン環等の架橋環炭化水素ジカルボン酸、例えば、テトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1² , 5 . 1⁷ , 1⁰] ドデセ - 8 - エ

10

20

30

40

50

ン - 2 , 3 - ジカルボン酸、ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2、3 - ジカルボン酸等が挙げられる。

同様に、フェニル環、ピフェニル環、ナフタレン環、アントラセン環等の芳香環炭化水素ジカルボン酸、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン - 1 , 4 - ジカルボン酸、ナフタレン - 1 , 5 - ジカルボン酸、アントラセン - 1 , 3 - ジカルボン酸等が挙げられる。

【 0 0 0 7 】

また、シクロヘキサン環、ビスクロヘキサン環、シクロナフタレン環、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 2 , 6] デカン環、スピロ [4 , 5] デカン環、等の脂環炭化水素ジカルボン酸、例えばシクロヘキサン - 1 , 2 - ジカルボン酸、シクロヘキサン - 1 , 4 - ジカルボン酸、デカヒドロナフタレン - 2 , 6 - ジカルボン酸、スピロ [3 , 3] ヘプタン - 2 , 6 - ジカルボン酸、ビスクロヘキシル - 2 , 2 ' - ジカルボン酸等が挙げられる。

さらに、炭素数 2 ~ 12 の脂肪族飽和炭化水素のジカルボン酸、例えば蔞酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等が挙げられる。

【 0 0 0 8 】

本発明の製造方法において用いられる 3 級アルコールとしては、脂肪族飽和炭化水素 3 級アルコールであり、具体的には、t-ブチルアルコール、t-ペンチルアルコール、t-ヘキシルアルコール、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルアルコール等の脂肪族 3 級アルコール、1 - メチル - 1 - シクロヘキシルアルコール、1 - エチル - 1 - シクロヘキシルアルコール、1 - メチルエチル - 1 - シクロヘキシルアルコール、1 - メチルエチル - 1 - (4 - イソプロピルシクロヘキシル) アルコール等の脂環 3 級アルコール、1 - アダマンチルアルコール、2 - メチル - 2 - アダマンチルアルコール等の架橋環 3 級アルコール等が挙げられる。

【 0 0 0 9 】

したがって、本発明の目的物である下記一般式 1 で示されるジカルボン酸ジ 3 級 - アルキルエステルとしては、具体的には、例えばテトラシクロ [4 . 4 . 0 . 1 ² , 5 . 1 ⁷ , 1 ⁰] ドデセ - 8 - エン - 2 , 3 - ジカルボン酸 - ジ t - ブチルエステル、ビスクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 5 - エン - 2、3 - ジカルボン酸 - ジ t - ブチルエステル、イソフタル酸ジ t - ブチルエステル、ナフタレン - 1 , 4 - ジカルボン酸ジ t - ブチルエステル、デカヒドロナフタレン - 2 , 6 - ジ t - ブチルエステル、デカヒドロナフタレン - 2 , 6 - ジシクロペンチルエステル等が挙げられる。

【 0 0 1 0 】

【 化 4 】



一般式 1

(式中、 R_1 は炭化水素基を表し、 R_2 は 3 級飽和炭化水素基を表す。)

【 0 0 1 1 】

本発明の、上記一般式 1 で表されるジカルボン酸ジ 3 級 - アルキルエステルの製造方法においては、ジカルボン酸と、3 級アルコールの混合液中に、エステル触媒の存在下、3 級アルコールとエステル交換し得る一価の酸基を有するエステル化剤を逐次添加し、反応させることにより、本発明の目的物である一般式 1 で示されるジカルボン酸ジ 3 級 - アルキルエステルを収率良く得ることができる。本発明の製造方法においては、ジカルボン酸と、3 級アルコールの混合液中に、3 級アルコールとエステル交換し得る一価の酸基を有するエステル化剤を逐次添加して反応を行う。

逐次添加方法としては、例えば、ジカルボン酸と、3 級アルコールの混合液中に、上記エステル化剤を、例えば 0 . 5 ~ 10 時間程度かけて、連続して又は分割して添加する。

【 0 0 1 2 】

このことは、下記式 3 に示すように、本発明の主たる反応と推測される反応は、まず、原

10

20

30

40

50

料のジカルボン酸に、例えば前記一般式 2 で示される 3 級アルコールとエステル交換し得る一価の酸基を有するエステル化剤が反応し、3 級アルコールとエステル交換し得る一価の酸基を有するジエステル化物が生成する。

この場合、本発明の反応条件下においては、上記一般式 2 で示されるジエステル化剤は、溶液中に共存する 3 級アルコールとは殆ど反応しない。次いで、この生成した上記ジエステル化物と、もう一方の原料である、混合液中に共存する 3 級アルコールとが、エステル交換反応し、2 つの反応が選択的に同時に非平衡的に進行するために、本発明の目的物である前記一般式 1 で示されるジカルボン酸ジ 3 級-アルキルエステルが、見かけ上、一工程で、高い収率で得られるものと推測される。

【0013】

【化 5】



一般式 3

(式中、 R_1 、 R_2 は一般式 1 のそれと同じであり、 X 、 Ar は一般式 2 のそれと同じである。)

【0014】

本発明の製造方法において、使用する原料のジカルボン酸は、精製品でも、粗製品でもよいが、好ましくは純度 95 % 程度のものが好ましい。

本発明の製造方法においては、反応に際し、特定の触媒の共存下に反応を行うことが好ましい。

【0015】

使用される触媒としては、3 級アミド類であり、例えば、ジメチルアセトアミド (DMAc)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等が例示できる。これらの中では、ジメチルアセトアミド (DMAc)、ジメチルホルムアミド (DMF) が好ましく、特にジメチルアセトアミドが好ましい。使用量は、ジカルボン酸に対して 0.01 ~ 30 重量部の範囲程度、好ましくは 0.1 ~ 5 重量部の範囲である。

【0016】

本発明の製造方法においては、3 級アルコールとエステル交換し得る一価の酸基を有するエステル化剤としては、例えばスルホニル基、アセチル基又はトリフルオロアセチル基などの一価の酸基を有するエステル化剤であり、具体的には、メタンスルホニルクロライドなどの脂肪族スルホニルクロライド、p-トルエンスルホン酸クロライドで例示される芳香族スルホニルクロライドなどの下記一般式 2 で示されるハロゲン化芳香族スルホニル、無水酢酸又はトリフルオロ無水酢酸などが挙げられる。これらの中では、ハロゲン化芳香族スルホニルが好ましく、p-トルエンスルホン酸クロライドが特に好ましい。

【0017】

【化 6】



一般式 2

(式中、 X はハロゲン原子を、 Ar はベンゼン環又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル置換ベンゼン環を表す)

【0018】

上記エステル化剤の使用量は、通常、原料のジカルボン酸に対して 200 ~ 1000 モル %、好ましくは 200 ~ 300 モル % が用いられる。

【0019】

本発明の製造方法においては、エステル化反応に際して、通常、3 級アルコールとエステ

10

20

30

40

50

ル交換し得る一価の酸基を有するエステル化剤から発生する酸を補足する為、塩基が用いられる。塩基としては、特に限定はされないが、例えばトリエチルアミン、ピリジン、炭酸カリウム等が例示でき、これらのうちではピリジンが好ましい。塩基の使用量は、ジカルボン酸に対して4～50モル倍の範囲、中でも4～30モル倍が好ましい。

反応温度は、30～80の範囲、好ましくは40～60の範囲である。

反応圧力は、特に制限はないが、通常100～1000kpaの範囲、好ましくは100～300kpaである。このような反応条件の下で、反応は、通常1～20時間程度で終了する。

また、エステル化反応の終点は液体クロマトグラフィー（HPLC）分析あるいはガスクロマトグラフィー（GPC）分析等により確認することができる。

10

【0020】

本発明の製造方法においては、通常、ジカルボン酸と3級アルコールの混合液に、温度40～60の加温下において、エステル化剤を、例えば滴下等の方法により逐次添加し、その後、さらに反応させることにより行われる。この場合、ジメチルアセトアミド等の触媒は、ジカルボン酸と3級アルコールの混合液又はエステル化剤の、いずれか一方に全部又は両者に分割添加してもよい。同様に、塩基についても、ジカルボン酸と3級アルコールの混合液又はエステル化剤の、いずれか一方に全部又は両者に分割添加してもよい。本発明の製造方法においては、原料ジカルボン酸に対する目的物の収率は、通常、40～90モル%程度である。

【0021】

20

本発明の製造方法においては、反応に際し、溶媒を用いてもよい。溶媒としては、アルコール以外の有機溶媒が好ましく、例えばトルエン等の芳香族溶媒、ケトン類溶媒、エーテル類溶媒等を挙げることが出来る。また、前記のジメチルアセトアミド等の触媒あるいはピリジン等の塩基を溶媒として用いても良い。

【0022】

反応終了後の反応混合物は、例えば、苛性ソーダなどのアルカリ水溶液により中和し、水層を分液除去した後、残った油層中の溶媒を蒸留などで留去することにより、本発明の目的物であるジカルボン酸ジ3級-アルキルエステルの精製物、例えば前記例示化合物のデカヒドロナフタレン-2,6-ジ-t-ブチルエステルを得ることができる。

【0023】

30

次に、本発明の製造方法について、実施例でさらに詳細に説明する。

なお、実施例中の目的物の純度及び収率は、ガスクロマトグラフィー分析乃至液体クロマトグラフィー分析により算出した。また、目的物は、質量分析およびプロトンNMR分析により同定確認を行った。

【0024】

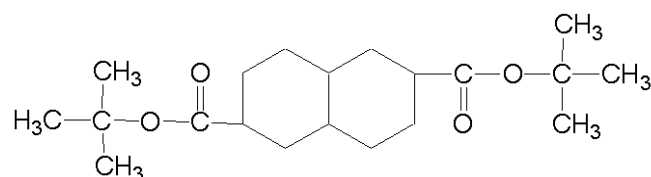
【実施例1】

デカヒドロナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジ-t-ブチルエステルの製造

【0025】

【化7】

40



【0026】

攪拌機、温度計、滴下ロート及び還流コンデンサーを備えた1Lの四ツ口フラスコにデカヒドロナフタレン-2,6-ジカルボン酸113g(0.5モル)とt-ブタノール88.8g(1.2モル)及びN,N-ジメチルアセトアミド34gを仕込み、フラスコ内を窒素ガス置換した後、60に加温し攪拌溶解させた。

次いで、同温度を保ちながら、p-トルエンスルホニルクロライド228.8g(1.2

50

モル)をピリジン237gに溶解した溶液を4時間かけて滴下し、その後さらに同温度で1晩攪拌した。反応終了後、得られた反応混合物にトルエン300g、水300gを加え、攪拌後、水層を分液除去し、次に、残った油層に16%NaOH75gを加え、さらに水を追加添加して攪拌した後、水層を分液除去した。得られた油層中のトルエン等を減圧蒸留によって留去し、その残留物をメタノールで晶析することにより、目的物のデカヒドロナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジ-t-ブチルエステル80.2gを純度100%(ガスクロマトグラフィー分析)の白色結晶として得た。(原料カルボン酸に対する収率47.5%)

【0027】

【発明の効果】

10

本発明の製造方法によれば、出発原料のジカルボン酸と3級アルコールより、工業的に実施容易な反応条件で、1工程の反応で各種のジカルボン酸ジ3級-アルキルエステルを製造することが出来る。

また、原料及び生成物共に熱的に安定な化合物であり、反応条件も、熱分解を起こすことのない穏和な条件であり、工業的に容易に、高純度、高収率でジカルボン酸ジ3級-アルキルエステルを製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 塩見 泰一

和歌山県和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化学工業株式会社内 総合研究所内

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特開昭57-046941(JP,A)

特開平07-069988(JP,A)

特開平04-112854(JP,A)

特開昭55-162741(JP,A)

特開平02-218645(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 67/08

C07C 69/753