(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3795547号
(P3795547)
(45)発行日　平成18年7月12日(2006.7.12)　(24)登録日　平成18年4月21日(2006.4.21)

(51)Int.Cl.		F I	
C07C 29/141	(2006.01)	C07C 29/141	
C07C 29/17	(2006.01)	C07C 29/17	
C07C 31/20	(2006.01)	C07C 31/20	Z
C07D 309/30	(2006.01)	C07D 309/30	Z

請求項の数 2　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平7-72748
(22)出願日　平成7年3月30日(1995.3.30)
(65)公開番号　特開平8-48642
(43)公開日　平成8年2月20日(1996.2.20)
審査請求日　平成13年12月27日(2001.12.27)
(31)優先権主張番号　特願平6-118481
(32)優先日　平成6年5月31日(1994.5.31)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000162607
協和発酵ケミカル株式会社
東京都中央区日本橋室町三丁目２番１５号
(74)代理人　100106574
弁理士　岩橋　和幸
(72)発明者　水谷　悟
三重県四日市市山城町１１
(72)発明者　緒方　利明
三重県四日市市生桑町２２７３－１
(72)発明者　雨宮　信仁
三重県三重郡菰野町大羽根園青葉町８－３
(72)発明者　武藤　健治
三重県四日市市生桑町２００５－１１

審査官　吉良　優子

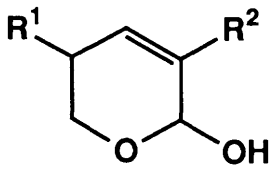
最終頁に続く

(54)【発明の名称】１，５－ペンタンジオール誘導体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
一般式（Ｉ）
【化１】

$$R^1CH_2CH=CR^2CHO \qquad (I)$$

（式中、R^1およびR^2は同一または異なって、低級アルキルを表す）で表される２－ブテナール誘導体とホルムアルデヒドとを反応させ、得られた反応生成物の混合物を一般式（ＩＩＩ）
【化２】



(III)

（式中、R^1およびR^2は前記と同義である）で表される５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール誘導体を分離せず、水素化することを特徴とする、一般式（ＩＩ）

【化３】

$$HOCH_2CHR^1CH_2CHR^2CH_2OH \qquad (II)$$

（式中、R^1 および R^2 は前記と同義である）で表される１，５－ペンタンジオール誘導体の製造方法。

【請求項２】

R^1 および R^2 がともにエチルである請求項１記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、１，５－ペンタンジオール誘導体の製造方法および１，５－ペンタンジオール誘導体の合成中間体として有用な５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール誘導体に関する。

１，５－ペンタンジオール誘導体は、ポリエステル、ポリエステルポリオール、アルキッド、ポリウレタン、反応性モノマーなどの原料として、塗料、接着剤、インキ、繊維、フィルム、合成皮革、可塑剤、潤滑油、エラストマー、フォーム、成型材料などの分野で用いられるだけでなく、有機合成原料として、また、それ自体湿潤剤として有用である。

【０００２】

【従来の技術】

２－ブテナール誘導体から２位および／または４位が置換された、もしくは無置換の１，５－ペンタンジオール誘導体を製造する方法としては、（Ａ）２－ブテナール誘導体とホルムアルデヒドとを反応させ、生成した中間体５－ヒドロキシ－２－ペンテナール誘導体を反応液から分離して接触還元する方法が知られている［米国特許第 3,046,311号(1962)］。しかし、該特許の実施例によれば、消費した２－メチル－２－ペンテナールを基準とした中間体５－ヒドロキシ－２，４－ジメチル－２－ペンテナールの収率は６３％と低く、また、クロトンアルデヒドからの５－ヒドロキシ－２－ペンテナールの収率は僅か１２％に過ぎない。

【０００３】

また、２，４－ジメチル－１，５－ペンタンジオールの製造法として、（Ｂ）メチルマロン酸ジエチルとメタクリル酸メチルを出発原料とし３工程の反応の後、水素化リチウムアルミニウムで還元する方法［The Journal of American Chemical Society, 77, 1862(1955); Chemical Abstracts, 50, 2583d(1956)］、（Ｃ）２－エテニル－５－メチレン－１，３－ジオキサンを熱分解して得られる２－メチル－４－メチレングルタルアルデヒドをラネーニッケルを触媒として接触還元する方法［Bulletin de la Societe Chimique de France, 1965, 1355; Chemical Abstracts, 63, 11546e(1965)］、（Ｄ）２，４－ジメチル－１，４－ペンタジエンにハイドロボレーションする方法［The Journal of American Chemical Society, 95, 6757(1973); Chemical Abstracts, 80, 3372k(1974)］などが知られている。しかし、（Ｂ）あるいは（Ｄ）の方法は水素化リチウムアルミニウム、ボランなどの高価な試薬を使うために工業的には不向きであり、（Ｃ）の方法では低収率でしか目的物が得られない。

【０００４】

また、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオールの製造法としては、（Ｅ）２－エチル－２－ヘキセノールのヒドロホルミル化により生成する３，５－ジエチルテトラヒドロピランを接触還元する方法［ドイツ特許 2,410,156号(1975); Chemical Abstracts, 84, 43291x(1976)］が知られているが、２－エチル－３－プロピル－１，４－ブタンジオール合成の際の副生成物であり、極めて収率が低い。

【０００５】

一方、５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノールの製造法としては、（Ｆ）３－ブロモテ

トラヒドロ－２－ピラノールをナトリウム存在下にアルコール中で反応させる方法［Tetrahedron, 18, 657(1962); Chemical Abstracts, 57, 11150c(1962)］、（Ｇ）５，６－ジヒドロ－２－ピロンを水素化ジイソブチルアルミニウムで還元する方法［Journal of Organic Chemistry, 48, 5170(1983)］、（Ｈ）２－ヒドロペルオキシ－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－ピランを接触還元する方法（特開昭53-101308 号公報）などが知られている。しかしながら、３位および／または５位アルキル置換－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール誘導体を前記の（Ｆ）～（Ｈ）の方法で合成することは、原料の入手が容易でなく、工業的には困難である。また、４位アルキル置換－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノールが知られている（特開昭53-101308 号公報）。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、１，５－ペンタンジオール誘導体の効率的な工業的製造方法、および２位および／または４位アルキル置換－１，５－ペンタンジオール誘導体の合成中間体として有用な３位および／または５位アルキル置換－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール誘導体を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、一般式（Ｉ）

【０００８】

【化５】

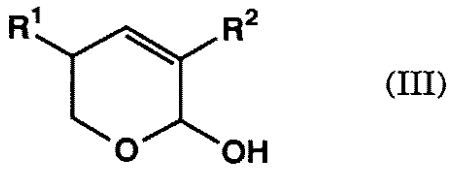


【０００９】

（式中、R^1 およびR^2 は同一または異なって水素または低級アルキルを表す）で表される２－ブテナール誘導体〔以下、化合物（Ｉ）という。他の式番号の化合物についても同様である〕とホルムアルデヒドとを反応させることにより、前記５－ヒドロキシ－２－ペンテナール誘導体〔後述する一般式（IV）で表される化合物に相当〕以外に一般式（III）

【００１０】

【化６】



(III)

【００１１】

（式中、R^1 およびR^2 は前記と同義である）で表される不飽和ヘミアセタール構造の５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール誘導体が生成し、この化合物（III ）に対して水素化反応を行うことにより一般式（II）

【００１２】

【化７】



【００１３】

（式中、R^1 およびR^2 は前記と同義である）で表される１，５－ペンタンジオール誘導体が生成することを見い出した。また、化合物（Ｉ）とホルムアルデヒドとの反応で生成する上記化合物（III ）と一般式（IV）

【００１４】

【化８】

$$HOCH_2CHR^1CH=CR^2CHO \qquad (IV)$$

【００１５】

（式中、R^1 およびR^2 は前記と同義である）で表される５－ヒドロキシ－２－ペンテナール誘導体の混合物に対して水素化反応を行うことにより効率よく化合物（II）が得られることを見い出した。

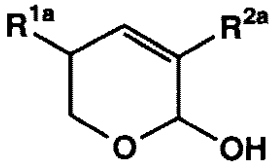
本発明は、化合物（Ｉ）とホルムアルデヒドとを反応させ、得られた反応生成物の混合物を水素化することを特徴とする化合物（II）の製造方法、および化合物（III ）を水素化することを特徴とする化合物（II）の製造方法に関する。

【００１６】

また、本発明により、一般式（III ａ）

【００１７】

【化９】



(IIIa)

【００１８】

（式中、R^{1a}およびR^{2a}は同一または異なって水素または低級アルキルを表し、少なくとも一方は低級アルキルを表す）で表される５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール誘導体を提供することができる。

一般式（Ｉ）～一般式（IV）の各基の定義において、低級アルキルとしては、直鎖または分枝状の炭素数１～６の、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert- ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシルなどがあげられる。

【００１９】

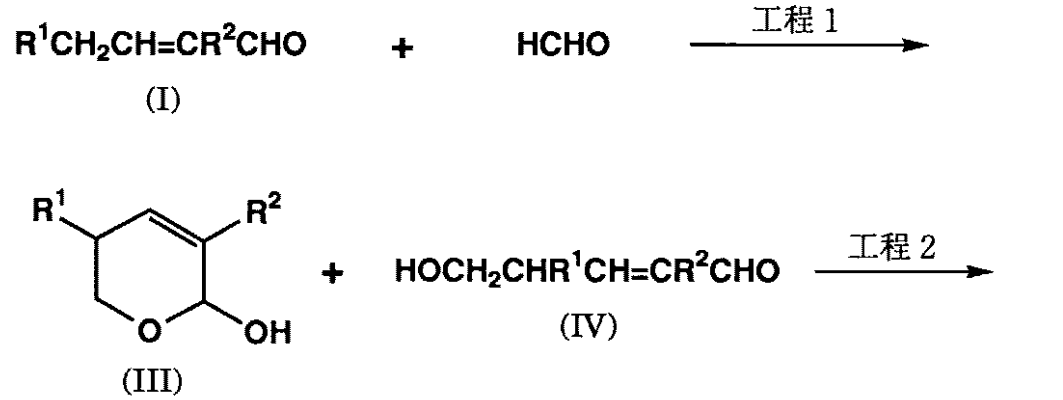
次に、本発明について詳細に説明する。

製造法１：

化合物（II）は、次の反応工程に従い製造することができる。

【００２０】

【化１０】



【００２１】
（式中、R^1 およびR^2 は前記と同義である）
（工程１）
化合物（Ｉ）とホルムアルデヒドとを、塩基性触媒を用い、水溶性の有機溶媒の存在下もしくは非存在下反応させることにより、化合物（III ）と化合物（IV）の混合物を得ることができる。
【００２２】
化合物（Ｉ）の具体例としては、クロトンアルデヒド（２－ブテナール）、２－ペンテナール、２－メチル－２－ブテナール、２－ヘキセナール、２－メチル－２－ペンテナール、２－エチル－２－ブテナール、２－ヘプテナール、２－メチル－２－ヘキセナール、２－エチル－２－ペンテナール、２－プロピル－２－ブテナール、２－メチル－２－ヘプテナール、２－エチル－２－ヘキセナール、２－プロピル－２－ペンテナール、２－エチル－２－ヘプテナール、２－プロピル－２－ヘキセナール、２－プロピル－２－ヘプテナール、５－メチル－２－ヘキセナール、２－イソプロピル－２－ブテナール、２，５－ジメチル－２－ヘキセナール、２－イソプロピル－２－ペンテナール、２－エチル－５－メチル－２－ヘキセナール、２－イソプロピル－２－ヘキセナール、２－イソプロピル－５－メチル－２－ヘキセナール、５－メチル－２－プロピル－２－ヘキセナール、２－イソプロピル－２－ヘプテナール、２－オクテナール、２－ノネナール、２－デセナールなどがあげられ、なかでもクロトンアルデヒド、２－メチル－２－ペンテナール、２－エチル－２－ヘキセナールまたは２－エチル－２－ブテナールが好ましい。
【００２３】
これらの２－ブテナール誘導体は、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、オクチルアルデヒドなどから選ばれる１種もしくは２種のアルデヒドを原料とする、公知の方法であるアルドール縮合および脱水反応により容易に製造される。
【００２４】
ホルムアルデヒドとしては、市販の３０～５０重量％濃度の水溶液（ホルマリン）または７０～９５重量％濃度のパラホルムアルデヒドが用いられるが、好適にはホルマリンが用いられる。化合物（Ｉ）に対するホルムアルデヒドのモル比は０．４～２の範囲、好ましくは０．５～１．５である。
塩基性触媒としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカ

リ金属水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、ナトリウムブチラートなどのナトリウムアルコラート、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどの三級アミン、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムなどの水酸化四級アンモニウム塩、強塩基性イオン交換樹脂などがあげられる。これらの中では、経済的にアルカリ金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩が好ましく、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは炭酸カリウムが好適である。触媒量は、化合物（Ｉ）に対してモル比で０．０１～０．５、好ましくは０．０２～０．３である。また、上記塩基性触媒は、水溶液として用いることもできる。

【００２５】

化合物（Ｉ）および生成する化合物は実質的に水に不溶である。ホルムアルデヒドとしてホルマリンを用いる場合、前記のモル比範囲内で反応液は２層に分離し不均一であり、水溶性の有機溶媒を添加することが好ましい。水溶性の有機溶媒としては、反応条件下に不活性な水溶性有機溶媒であれば特に制限はないが、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類が好適に用いられる。有機溶媒の量は特に制限されないが、化合物（Ｉ）とホルマリンの仕込み合計に対して１００重量％以下が好ましい。

【００２６】

反応温度は、触媒の種類や量によっても異なるが、１５～１００℃、好ましくは３０～８０℃である。反応時間は、反応温度や触媒の種類、量によっても異なるが、通常１～１０時間である。

反応終了後、化合物（III ）と化合物（IV）の混合物は、有機合成化学で常用される精製法、例えば濾過、抽出、洗浄、乾燥、濃縮、蒸留、各種クロマトグラフィーなどに付して精製することができる。また、得られた反応混合物はそのまま次の水素化反応に供することもできるが、好ましくは、不純物の除去などのため、中和、濃縮、分液、水洗などの通常の方法により後処理操作を行うことにより化合物（III ）と化合物（IV）を主成分とする混合物を得る。例えば、反応液を減圧濃縮することにより有機溶媒を留去し、有機層と水層に分液させ、次いで目的の中間体を含む有機層を水洗する。反応時に用いる有機溶媒の量によっては濃縮しないでも分液するが、一般に使用した有機溶媒は回収する方が好ましい。反応液の中和の有無に関しては、いずれでも構わない。中和剤に関しても特に制限はないが、硫酸や塩酸などの鉱酸が好適である。水洗に使用される水の量および水洗の回数は特に制限されないが、有機層の量に対して０．２～１．５倍量で、１～５回が好ましい。水洗するときの温度は、通常１０～９０℃、好ましくは２０～７０℃である。水洗の時間は、１回当たり５～６０分、好ましくは１０～３０分である。

【００２７】

（工程２）

化合物（II）は、工程１で得られた化合物（III ）と化合物（IV）の混合物を水素化反応に付すことにより得ることができる。

化合物（III ）と化合物（IV）の混合物から化合物（II）への水素化反応は、水素共存下、適当な溶媒中もしくは無溶媒で水素化触媒を分散または懸濁させるか、あるいは該触媒を充填した反応管に化合物（III ）と化合物（IV）の混合物の溶液を供給する方法で行われる。

【００２８】

適当な溶媒としては、反応条件下に不活性であれば特に制限はないが、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、水、あるいはこれらの混合溶媒などがあげられる。水素化触媒としては、ニッケル、ルテニウム、白金、銅、ロジウムなどの金属の１種または２種以上を触媒活性成分として含有するものがあ

げられる。また、これらの金属にクロム、亜鉛、バリウム、アルミニウム、マグネシウム、タングステンなどの金属をさらなる成分として含有するものも好適な触媒としてあげられる。

【００２９】

一般に、水素化反応は、３０～２００℃、好ましくは５０～１５０℃の温度範囲で、１～１５０ｋｇ／ｃｍ^2、好ましくは５～８０ｋｇ／ｃｍ^{2}の水素圧で、例えば攪拌オートクレーブまたは反応管中において、回分式または連続式のいずれの方法によっても行われる。

反応終了後、反応液から通常の方法により目的化合物（II）を単離精製することができる。例えば触媒を除去した反応液中の低沸点化合物を常圧または減圧下に留去し、次いで得られる残査を減圧蒸留することにより精製することができる。

【００３０】

化合物（II）の具体例としては、１，５－ペンタンジオール、２－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－エチル－１，５－ペンタンジオール、２，４－ジメチル－１，５－ペンタンジオール、２－プロピル－１，５－ペンタンジオール、２－エチル－４－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－４－プロピル－１，５－ペンタンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、２－エチル－４－プロピル－１，５－ペンタンジオール、２，４－ジプロピル－１，５－ペンタンジオール、２－イソプロピル－１，５－ペンタンジオール、２－イソプロピル－４－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－エチル－４－イソプロピル－１，５－ペンタンジオール、２，４－ジイソプロピル－１，５－ペンタンジオール、２－イソプロピル－４－プロピル－１，５－ペンタンジオール、２－ブチル－１，５－ペンタンジオール、２－ペンチル－１，５－ペンタンジオール、２－ヘキシル－１，５－ペンタンジオールなどがあげられ、なかでも、１，５－ペンタンジオール、２，４－ジメチル－１，５－ペンタンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオールまたは２－エチル－１，５－ペンタンジオールが好ましい。

【００３１】

製造法２：

化合物（III ａ）は、化合物（Ｉ）の中でR^1およびR^2が同時には水素でない化合物（Ｉａ）から製造法１工程１の方法に準じて製造することができる。

反応液から目的の化合物（III ａ）を単離するには、中和、濃縮、分液、水洗、蒸留などの通常の方法が用いられる。例えば、反応液を減圧濃縮することにより有機溶媒を留去し、有機層と水層に分液させ、次いで目的化合物を含む有機層を水洗し、該有機層を蒸留に付す。反応時に用いる有機溶媒の量によっては濃縮しないでも分液するが、一般に使用した有機溶媒は回収する方が好ましい。反応液の中和の有無に関しては、いずれでも構わない。中和剤に関しても特に制限はないが、硫酸や塩酸などの鉱酸が好適である。水洗に使用される水の量および水洗の回数は特に制限されないが、有機層の量に対して０．２～１．５倍量で、１～５回が好ましい。水洗するときの温度は、通常１０～９０℃、好ましくは２０～７０℃の範囲である。水洗の時間は、１回当たり５～６０分、好ましくは１０～３０分である。蒸留は常圧または減圧下に行われる。

【００３２】

化合物（III ａ）の具体例としては、３－メチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、５－メチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、３－エチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、５－エチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、３，５－ジメチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、３－プロピル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、５－プロピル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、３－エチル－５－メチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、５－エチル－３－メチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、３－メチル－５－プロピル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、５－メチル－３－プロピル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、３，５－ジエチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、３－エチル－５－プロピル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、５－エチ

ル－３－プロピル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、３，５－ジプロピル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、３－イソプロピル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、５－イソプロピル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、３－イソプロピル－５－メチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、５－イソプロピル－３－メチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、３－エチル－５－イソプロピル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、５－エチル－３－イソプロピル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、３，５－ジイソプロピル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、３－イソプロピル－５－プロピル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、５－イソプロピル－３－プロピル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、５－ブチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、５－ペンチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、５－ヘキシル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノールなどがあげられ、なかでも３，５－ジメチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール、３，５－ジエチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノールまたは３－エチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノールが好ましい。

【００３３】

製造法３：

化合物（II）は、化合物（III ）から製造法１工程２の方法に準じて製造することもできる。

以下に、実施例により本発明の態様を説明する。

【００３４】

【実施例】

実施例１：

５０℃に加熱した２－エチル－２－ヘキセナール７２６ｇ（純度９９．０％、５．７モル）、３７％ホルマリン３０８ｇ（３．８モル）およびメタノール５１７ｇの混合液に、攪拌しながら２５％水酸化ナトリウム水溶液６０．８ｇ（０．３８モル）を１時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに５０℃で３時間攪拌を行った。反応液をガスクロマトグラフィー（ジエチレングリコールジメチルエーテルを内部標準とする内部標準法）により分析したところ、２，４－ジエチル－５－ヒドロキシ－２－ペンテナールおよび３，５－ジエチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノールの仕込みホルムアルデヒド基準および消費した２－エチル－２－ヘキセナール基準の収率は次のとおりであった。

【００３５】

【表１】

	収率(%)	
	仕込みアルデヒド基準	2－エチル－2－ヘキセナール基準
2，4－ジエチル－5－ヒドロキシ－2－ペンテナール	58	66
3，5－ジエチル－5，6－ジヒドロ－2Ｈ－2－ピラノール	26	30
計	84	96

【００３６】

反応液からメタノールを減圧下に留去（１００～５０ｍｍＨｇ、浴温６５℃）した後、残査に水４３０ｍｌを加えた。５５℃で１０分間攪拌後、約２０分間静置し、水層を除去した。同様の水洗操作をさらに２回行い、有機層７６９ｇを得た。このうち６７５ｇをニッケル触媒（エヌ・イー・ケムキャット社製、ハーショウ－Ｎｉ５２５８Ｅ）３４ｇと共に

１０００ｍｌのオートクレーブに仕込み、水素圧を２５ｋｇ／ｃｍ^2 に保ちながら１２０℃で４時間加熱撹拌した。反応終了後、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、水素化反応による２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオールの収率は９１％であった。

【００３７】

反応液から触媒を濾別した後、減圧蒸留により沸点１３３～１３７℃／２ｍｍＨｇの留分として２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール３７５ｇを得た。２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオールの通算収率はホルムアルデヒド基準で７０％、消費した２－エチル－２－ヘキセナール基準で８０％であった。

構造は、マススペクトルおよび ^{1}Ｈ－ＮＭＲで確認した。

【００３８】

マススペクトル（ＣＩ法、ｍ／ｚ）１６１（弱、Ｍ＋１）、
１４３（強、Ｍ－H_2O＋１）

マススペクトル（ＥＩ法、ｍ／ｚ）１６１（Ｍ＋１）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，δ）０．９１（６Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．４Ｈｚ），１．１－１．６（８Ｈ，ｍ），２．６６（１Ｈ，ｂｒ，－ＯＨ），３．０３（１Ｈ，ｂｒ，－ＯＨ），３．４２－３．６６（４Ｈ，ｍ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$＋Ｄ$_2$Ｏ，δ）０．９０（６Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．４Ｈｚ），１．１－１．６（８Ｈ，ｍ），３．４３（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝５．６，１０．７Ｈｚ），３．４９（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝６．４，１０．５Ｈｚ），３．５５（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝５．３，１０．５Ｈｚ），３．６２（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝３．９，１０．７Ｈｚ）

【００３９】

実施例２：

５０℃に加熱した２－エチル－２－ヘキセナール２８．７ｇ（純度９９．０％、０．２２５モル）、３７％ホルマリン１２．５ｇ（０．１５モル）およびメタノール２５ｍｌの混合物に、２５％水酸化カリウム水溶液３．３７ｇ（０．０１５モル）を２０分かけて滴下した。滴下終了後、さらに５０℃で４時間撹拌を行った。反応液をガスクロマトグラフィー（ジエチレングリコールジメチルエーテルを内部標準とする内部標準法）により分析したところ、２，４－ジエチル－５－ヒドロキシ－２－ペンテナールおよび３，５－ジエチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノールの仕込みホルムアルデヒド基準および消費した２－エチル－２－ヘキセナール基準の収率は次のとおりであった。

【００４０】

【表２】

	収率(％)	
	仕込みアルデヒド基準	２－エチル－２－ヘキセナール基準
２，４－ジエチル－５－ヒドロキシ－２－ペンテナール	60	63
３，５－ジエチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール	33	34
計	93	97

【００４１】

反応液からメタノールを減圧下に留去（１００～５０ｍｍＨｇ、浴温６５℃）した後、残

査に水１８ｍｌを加えた。５５℃で１０分間攪拌後、約２０分間静置し、水層を除去した。同様の水洗操作をさらに２回行った後、有機層をラネーニッケル１．５ｇ、メタノール２５ｍｌおよび水５ｍｌと共に１００ｍｌのオートクレーブに仕込み、水素圧２５ｋｇ／ｃｍ^2、１２０℃で４時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、水素化反応による２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオールの収率は９２％であった。

【００４２】

実施例３：

５０℃に加熱した２－エチル－２－ヘキセナール７７６ｇ（純度９７．６％、６．０モル）、３７％ホルマリン３２４ｇ（４．０モル）およびメタノール５５０ｇの混合液に、攪拌しながら２５％水酸化ナトリウム水溶液６４ｇ（０．４モル）を１時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに５０℃で３時間攪拌を行った。反応液をガスクロマトグラフィー（ジエチレングリコールジメチルエーテルを内部標準とする内部標準法）により分析したところ、３，５－ジエチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノールの仕込みホルムアルデヒド基準および消費した２－エチル－２－ヘキセナール基準の収率はそれぞれ２６％および３０％であった。

【００４３】

反応液からメタノールを減圧下に留去（１００～５０ｍｍＨｇ、浴温６０℃）した後、残査に水５５０ｍｌを加えた。５５～６０℃で１０分間攪拌後、約１０分間静置し、水層を除去した。同様の水洗操作をさらに２回行った後、有機層を内径５０ｍｍ、高さ１ｍのマクマホン充填塔を用いて精留し、沸点９７～９８℃／１ｍｍＨｇの留分として３，５－ジエチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール（純度９９％）８９．１ｇを、沸点１１０℃／１ｍｍＨｇの留分として２，４－ジエチル－５－ヒドロキシ－２－ペンテナール（純度９５％）９９．５ｇを得た。

【００４４】

構造は、マススペクトルおよび ^{1}Ｈ－ＮＭＲで確認した。^{1}Ｈ－ＮＭＲの結果から、３，５－ジエチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノールは約３：２のシス－トランス異性体混合物であることがわかった。

３，５－ジエチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール

マススペクトル（ＣＩ法、ｍ／ｚ）１５７（弱、Ｍ＋１）、
１３９（強、Ｍ－H_2O＋１）

マススペクトル（ＥＩ法、ｍ／ｚ）１３９（Ｍ－ＯＨ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，δ）０．９５（３Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．４Ｈｚ），１．０６（３Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．４Ｈｚ），１．２５－１．３５および１．３５－１．５（２Ｈ，３：２，ｍ），１．８５および２．２２（１Ｈ，２：３，２ｂｓ），２．０－２．２（２Ｈ，ｍ），２．８８および２．８９（１Ｈ，２ｄ，Ｊ＝５．６および５．４Ｈｚ），３．５７および３．５７（１Ｈ，ｔおよびｄｔ，ｔ：Ｊ＝１０．７Ｈｚ，ｄｔ：Ｊ＝１．６，１１．３Ｈｚ），３．７４および４．０５（１Ｈ，３：２，ｄｄｄおよびｄｄ，ｄｄｄ：Ｊ＝１．２，５．６，１０．７Ｈｚ，ｄｄ：Ｊ＝４．０，１１．３Ｈｚ），５．１６および５．２０（１Ｈ，２：３，２ｄ，Ｊ＝５．１および４．９Ｈｚ），５．５６および５．６６（１Ｈ，３：２，ｓおよびｄ，ｄ：Ｊ＝４．９Ｈｚ）

２，４－ジエチル－５－ヒドロキシ－２－ペンテナール

マススペクトル（ＣＩ法、ｍ／ｚ）１５７（Ｍ＋１）

マススペクトル（ＥＩ法、ｍ／ｚ）１２６（Ｍ－ＨＣＨＯ）

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$，δ）０．９２（３Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．５Ｈｚ），１．００（３Ｈ，ｔ，Ｊ＝７．６Ｈｚ），１．３－１．４５（１Ｈ，ｍ），１．６－１．７５（１Ｈ，ｍ），２．２５－２．４（２Ｈ，ｍ），２．７－２．８５（１Ｈ，ｍ），３．０５（１Ｈ，ｂｒ），３．６１（１Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝７．１，１０．７Ｈｚ），３．７０（１Ｈ，ｄｄ

，Ｊ＝５．４，１０．７Ｈｚ），６．２５（１Ｈ，ｄ，Ｊ＝１０．５Ｈｚ），９．３９（１Ｈ，ｓ）

【００４５】

実施例４：

実施例３で得られた３，５－ジエチル－５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール５ｇをラネーニッケル０．２５ｇおよび水０．５ｍｌと共に１００ｍｌのオートクレーブに仕込み、水素圧３０ｋｇ／ｃｍ^2、１２０℃で５時間攪拌した。反応液から触媒を濾別した後、水を減圧留去し、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオールを定量的に得た。

【００４６】

【発明の効果】

本発明により、１，５－ペンタンジオール誘導体の製造方法および１，５－ペンタンジオール誘導体の合成中間体として有用な５，６－ジヒドロ－２Ｈ－２－ピラノール誘導体が提供される。

フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許第０３０４６３１１（ＵＳ，Ａ）
特開昭５４－０２７５１０（ＪＰ，Ａ）
西独国特許出願公開第０２４１０１５６（ＤＥ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C 29/141
C07C 29/17
C07C 31/20
C07D309/30