

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7615450号

(P7615450)

(45)発行日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(24)登録日 令和7年1月8日(2025.1.8)

(51)国際特許分類	F I
C 0 7 C 51/43 (2006.01)	C 0 7 C 51/43
C 0 7 C 59/66 (2006.01)	C 0 7 C 59/66
C 0 7 C 51/09 (2006.01)	C 0 7 C 51/09

請求項の数 2 (全11頁)

(21)出願番号	特願2021-561494(P2021-561494)	(73)特許権者	000243272 本州化学工業株式会社 東京都中央区日本橋3-3-9メルク ロスビル4階
(86)(22)出願日	令和2年11月26日(2020.11.26)	(74)代理人	100162396 弁理士 山田 泰之
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/044037	(74)代理人	100202430 弁理士 太田 千香子
(87)国際公開番号	WO2021/107016	(72)発明者	佐久間 大地 和歌山県和歌山市小雑賀2-5-115 本州化学工業株式会社 総合研究所内
(87)国際公開日	令和3年6月3日(2021.6.3)	(72)発明者	須藤 健 和歌山県和歌山市小雑賀2-5-115 本州化学工業株式会社 総合研究所内
審査請求日	令和5年11月9日(2023.11.9)	審査官	阿久津 江梨子
(31)優先権主張番号	特願2019-216304(P2019-216304)		
(32)優先日	令和1年11月29日(2019.11.29)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ビナフチルカルボン酸類の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1)で表される2, 2'-ビス(アルコキシカルボニルメトキシ)-1, 1'-ピナフチル類を出発物質とし、下記(i)~(iv)の工程を順に行うことを特徴とする、下記式(2)で表される2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ピナフチルの製造方法。

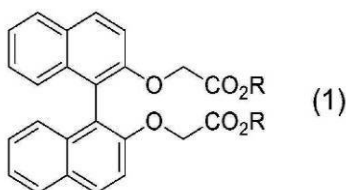
(i) 塩基を使用する加水分解反応工程、

(ii) 生成する下記式(3)で表されるアルコール類を反応系中から減圧下において留去する工程、

(iii) 反応液を酸性とする工程、

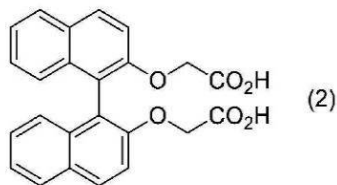
(iv) 2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ピナフチルを、有機溶媒存在下において析出させる工程。

【化1】



(式中、Rは各々独立して炭素原子数1~8のアルキル基を示す。)

【化 2】



【化 3】



10

(式中、Rは各々独立して炭素原子数1～8のアルキル基を示す。)

【請求項 2】

1, 1'-ビナフタレン-2, 2'-ジオールと下記式(4)で表されるハロゲン化酢酸エステル類を反応させて、前記式(1)で表される2, 2'-ビス(アルコキシカルボニルメトキシ)-1, 1'-ビナフチル類を得る反応工程を有することを特徴とする、請求項1に記載の2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ビナフチルの製造方法。

【化 4】



20

(式中、Xはハロゲン原子を表し、Rは炭素原子数1～8のアルキル基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ビナフチルカルボン酸類の製造方法に関する。

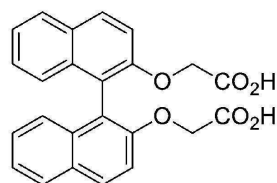
【背景技術】

【0002】

近年、ビナフタレン骨格を有するジカルボン酸成分を重合成分とする、ポリエステル樹脂やポリエステルカーボネート樹脂は、高屈折率および低複屈折等の光学特性に優れ、高度の耐熱性を具備することから、光ディスク、透明導電性基盤、光学フィルター等の光学部材の原料として期待されている。中でも、下記化学式で表される化学構造を有する、2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ビナフチルを重合成分として製造される樹脂は、特に、光学特性に優れるとして着目されている(例えば、特許文献1～3等)。

30

【化 1】

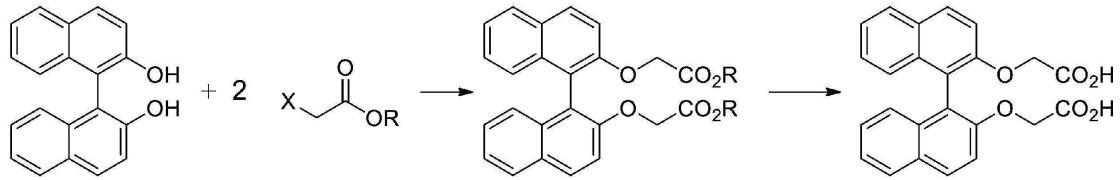


40

上記化学式で表される2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ビナフチルの製造方法としては、下記反応式に示すように、1, 1'-ビナフタレン-2, 2'-ジオールとハロゲン化酢酸エステル類とを反応させる方法や、前記方法で得られたジエステル体を加水分解する方法が知られている。

50

【化 2】



本発明者は、上記加水分解反応後に反応液を酸性とする際に、反応液中にアルコールが含まれていると、2,2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1,1'-ビナフチルのカルボン酸が当該アルコールと反応してエステル体が生成してしまい、2,2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1,1'-ビナフチルの収率や純度が低下することに初めて着目した。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2018-002893号公報

【文献】特開2018-002894号公報

【文献】特開2018-002895号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

本発明は、高純度な2,2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1,1'-ビナフチルを得ることができる製造方法の提供を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、上述の課題解決のために鋭意検討した結果、加水分解反応後、エステル由来のアルコールを反応系中から留去して、その後に反応液を酸性とし、2,2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1,1'-ビナフチルを有機溶媒存在下において析出させることにより、高純度な2,2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1,1'-ビナフチルが得られることを見出し、本発明を完成した。

30

【0006】

本発明は以下の通りである。

1. 下記式(1)で表される2,2'-ビス(アルコキシカルボニルメトキシ)-1,1'-ビナフチル類を出発物質とし、下記(i)~(iv)の工程を順に行うことを特徴とする、下記式(2)で表される2,2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1,1'-ビナフチルの製造方法。

(i) 加水分解反応工程、

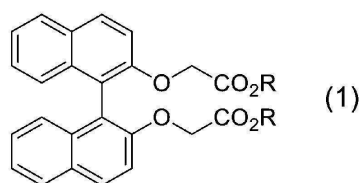
(ii) 生成する下記式(3)で表されるアルコール類を反応系中から留去する工程、

(iii) 反応液を酸性とする工程、

40

(iv) 2,2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1,1'-ビナフチルを、有機溶媒存在下において析出させる工程。

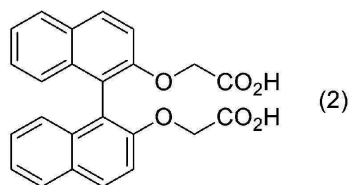
【化 3】



(式中、Rは各々独立して炭素原子数1~8のアルキル基を示す。)

50

【化 4】



【化 5】



10

(式中、Rは各々独立して炭素原子数1～8のアルキル基を示す。)

2, 1, 1'-ビナフタレン-2, 2'-ジオールと下記式(4)で表されるハロゲン化酢酸エステル類を反応させて、前記式(1)で表される2, 2'-ビス(アルコキシカルボニルメトキシ)-1, 1'-ビナフチル類を得る反応工程を有することを特徴とする、1.に記載の2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ビナフチルの製造方法。

【化 6】



20

(式中、Xはハロゲン原子を表し、Rは炭素原子数1～8のアルキル基を示す。)

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、従来の加水分解反応において、エステル由来のアルコールと2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ビナフチルが反応してエステル体が生成し、純度を低下させるという問題が解消し、高純度の2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ビナフチルを得ることができる。

本発明の製造方法の提供は、高純度な2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ビナフチルが得られる点において、樹脂原料等の工業的な製造において非常に有用である。

30

【発明を実施するための形態】

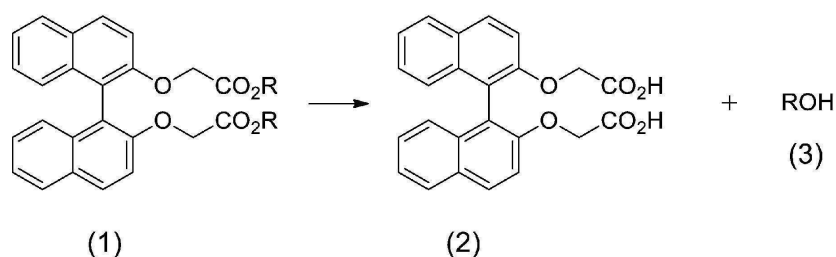
【0008】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の製造方法は、下記反応式で示される方法であり、同じ反応容器中において、上記(i)～(iv)の工程を順に行うことを特徴とする。以下、下記式(1)で表される2, 2'-ビス(アルコキシカルボニルメトキシ)-1, 1'-ビナフチル類を「ジエステル類(1)」と、下記式(2)で表される2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ビナフチルを「目的物A」と、下記式(3)で表されるアルコール類を「アルコール」という。

40

【化 7】



(式中、Rは各々独立して炭素原子数1～8のアルキル基を示す。)

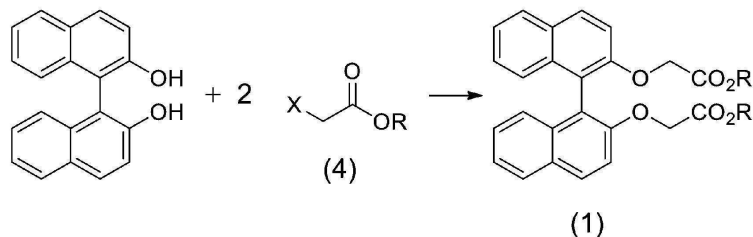
50

【0009】

<ジエステル類(1)を得る反応工程>

本発明における「ジエステル類(1)」は、下記反応式で示されるように、1,1'-ピナフタレン-2,2'-ジオールと、下記式(4)で表されるハロゲン化酢酸エステル類(以下、「エステル類(4)」)を反応させる方法により得ることができる。

【化8】



10

(式中、Rは各々独立して炭素原子数1~8のアルキル基を示す。)

【0010】

(エステル類(4))

ジエステル類(1)の合成において使用する、エステル類(4)の式中の「R」は、炭素原子数1~8のアルキル基あり、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基等の直鎖状アルキル基、i-プロピル基、i-ブチル基等の酸素原子に結合した炭素が1級または2級炭素である分岐鎖状アルキル基が挙げられる。中でも、炭素原子数1~3のアルキル基が好ましく、直鎖状アルキル基がより好ましい。同様に式中の「X」はハロゲン原子であり、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であることが好ましい。

20

ジエステル類(1)の合成においては、アルキルエステル部分が異なる2種類以上のエステル類(4)を併用してもよいが、精製を簡便なものとするために、1種類のエステル類(4)を使用することが好ましい。

このエステル類(4)の使用量は、1,1'-ピナフタレン-2,2'-ジオールに対する仕込みモル比として、理論値(2.0)以上であれば、特に限定されるものではないが、通常2モル以上を使用し、好ましくは2.1~3.0モル使用し、より好ましくは2.2~2.8モル使用する。

30

【0011】

(反応溶媒)

ジエステル類(1)の合成は、反応溶媒を使用しなくてもよいが、工業的生産時の操作性や反応速度の向上などの理由から、使用することが好ましい。反応溶媒としては、反応温度において反応容器から留出せず、反応に不活性であれば特に制限はなく、例えば、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、2-オクタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなど炭素数5~8の鎖状あるいは環状ケトン溶媒や、アセトニトリル、プロパンニトリルなど炭素数2~6の鎖状ニトリル溶媒が挙げられる。これらの反応溶媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、また、極性を調整するために適宜2種以上を併用してもよい。中でも、メチルイソブチルケトン、アセトニトリルが好ましい。

40

反応溶媒の使用量は、1,1'-ピナフタレン-2,2'-ジオール100重量部に対して、150~500重量部の範囲で使用することが好ましく、200~300重量部の範囲で使用することがより好ましい。

【0012】

(塩基)

ジエステル類(1)の合成は、1,1'-ピナフタレン-2,2'-ジオールを塩基により造塩してから、エステル類(4)と反応させることが好ましい。このような塩基としては、特に限定されないが、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物のほか、

50

トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基などが好適に使用することができる。これらは、単独でも、2種類以上混合して用いてもよい。中でも、炭酸ナトリウムや炭酸カリウムが好ましい。

これら塩基の使用量は、1, 1'-ビナフタレン-2, 2'-ジオール1モルに対して、2.0~2.5モルが好ましく、2.05~2.15モルがより好ましい。

(アルカリ金属ヨウ化物)

ジエステル類(1)の合成においては、アルカリ金属ヨウ化物存在下で反応を行うことができる。アルカリ金属ヨウ化物としては、具体的には、例えば、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化リチウム等が挙げられる。これらは、単独でも、2種類以上混合して用いてもよい。

アルカリ金属ヨウ化物の使用量は、1, 1'-ビナフタレン-2, 2'-ジオール1モルに対して、1~25モル%の範囲が好ましく、2~15モル%の範囲がより好ましく、2.5~10モル%の範囲がさらに好ましく、3~5モル%の範囲が特に好ましい。

【0013】

(反応温度、圧力)

反応温度は、通常50~150、好ましくは70~130の範囲、より好ましくは90~110の範囲である。反応温度が高いと、生成したジエステル類(1)の加水分解等により収率が低下するし、反応温度が低いと反応速度が遅くなり好ましくない。反応圧力は、通常、常圧下で行われるが、使用する有機溶媒の沸点によっては、反応温度が前記範囲内になるように、加圧または減圧下で行ってもよい。

(反応終点)

反応の終点は、液体クロマトグラフィーまたはガスクロマトグラフィー分析にて確認することができる。未反応の1, 1'-ビナフタレン-2, 2'-ジオールが消失し、ジエステル類(1)の増加が認められなくなった時点を反応の終点とするのが好ましい。反応時間は、反応温度等の反応条件により異なるが、通常1~30時間程度で終了する。

反応終了後、反応液に水を加えて攪拌後、静置して水層を分離する水洗操作を、2回以上複数回実施することにより、反応液中の無機塩を除去することができる。水洗操作1回の水の使用量は、使用した1, 1'-ビナフタレン-2, 2'-ジオール100重量部に対して、150~600重量部の範囲で使用することが好ましく、200~400重量部の範囲で使用することがより好ましく、温度としては、60~100の範囲が好ましく、70~90の範囲がより好ましい。攪拌については、油層が水層と十分に接触すればよく、必要な時間は装置によって異なるが、通常30分程度すれば十分である。

【0014】

<(i)加水分解反応工程>

(反応溶媒)

本発明における「(i)加水分解反応工程」は、例えば、上記ジエステル類(1)の合成反応終了後、水洗操作完了後の溶液を使用して行うことができる。また、精製したジエステル類(1)を使用して、本発明の「(i)加水分解反応工程」を行う場合は、反応溶媒として、有機溶媒と水との混合溶媒を使用するのが好ましい。使用する有機溶媒としては、具体的には、例えば、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、2-オクタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなど炭素数5~8の鎖状あるいは環状ケトン溶媒や、アセトニトリル、プロパンニトリルなど炭素数2~6の鎖状ニトリル溶媒が挙げられる。使用する有機溶媒の使用量は、上記ジエステル類(1)100重量部に対して、100~600重量部が好ましく、130~400重量部がより好ましい。また、使用する水の使用量は、上記ジエステル類(1)100重量部に対して、10~200重量部が好ましく、20~150重量部がより好ましい。

【0015】

(塩基)

ジエステル類(1)を加水分解するため、塩基を使用する。使用する塩基としては、具体的には、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金

10

20

30

40

50

属水酸化物が挙げられ、これらを使用することにより、金属塩(2)としてアルカリ金属塩を得ることができる。使用される塩基は、固体のままでも水溶液の状態で使用しても良い。塩基を水溶液として使用する場合の濃度は、10～60重量%が好ましく、20～50重量%が好ましい。

これら塩基の使用量は、上記ジエステル類(1)1モルに対して、2.0～6.0モルが好ましく、2.5～4.0モルがより好ましい。

(反応温度)

反応温度は、通常30～100、好ましくは50～90の範囲、より好ましくは60～80の範囲であり、この温度を維持しながら、上記塩基やその水溶液を添加または滴下することが好ましい。

反応は、通常1～10時間程度で終了する。

【0016】

<(ii)生成する式(3)で表されるアルコール類を反応系中から留去する工程>

本発明の製造方法は、上記(i)加水分解反応工程の後、加水分解反応により生成した「アルコール」を、反応系中から留去する工程を有することを特徴とする。

(温度)

「アルコール」を反応系中から留去する温度は、40～130の範囲が好ましく、60～100の範囲がより好ましく、70～90の範囲がさらに好ましい。

(圧力)

「アルコール」を反応系中から留去する圧力は、常圧でも減圧下でも良いが、工業的に実施する場合には、減圧下において実施する方がより効率的に溶媒を留出させることができるため好ましい。

(溶媒)

「アルコール」を反応系中から留去する際に、必要に応じて、反応系に有機溶媒を追加してもよい。追加する溶媒としては、例えば、総炭素数が5～8個の範囲である鎖状ケトン溶媒、例えば、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、2-オクタノン等が挙げられる。

(留去分量)

「アルコール」を反応系中から留去する際に、留去する「アルコール」と、必要に応じて反応系に追加した有機溶媒を含めた留去分量は、上記ジエステル類(1)100重量部に対して、150～450重量部の範囲の量を留出させるのが好ましく、200～300重量部がより好ましい。

【0017】

<(iii)反応液を酸性とする工程>

本発明の製造方法は、上記(ii)生成する式(3)で表されるアルコール類を反応系中から留去する工程の後、反応液を酸性とする工程を有することを特徴とする。この反応液を酸性とする工程において使用する酸としては、具体的には、例えば、塩化水素、臭化水素、硫酸などの無機酸や、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの有機酸が挙げられる。これら酸の使用量は、上記ジエステル類(1)1モルに対して、2.2～4.0モルが好ましく、2.5～3.0モルがより好ましい。

酸として、濃塩酸を使用する場合の使用量は、ジエステル類(1)1モルに対して、塩化水素換算で2.2～4.0モルが好ましく、2.5～3.0モルがより好ましい。

この反応液を酸性とする工程における反応溶媒としては、具体的に、例えば、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、2-オクタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなど炭素数5～8の鎖状あるいは環状ケトン溶媒が挙げられる。反応溶媒の使用量は、ジエステル類(1)100重量部に対して、250～1050重量部が好ましく、350～900重量部がより好ましい。

【0018】

<(iv)2,2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1,1'-ピナフチルを、有機溶媒存在下において析出させる工程>

10

20

30

40

50

本発明の製造方法は、上記 (iii) 反応液を酸性とする工程の後、目的物 A を有機溶媒存在下において析出させる工程を有することを特徴とする。上記 (iii) 反応液を酸性とする工程の後、(iv) 目的物 A を析出させる工程を行う前に、反応溶液を水洗することが好ましく、水洗操作後の水層が中性～弱酸性程度となる程度に、1回～複数回水洗することがより好ましい。また、本発明の製造方法においては、(iv) 工程は、2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ピナフチルを、有機溶媒存在下において晶析させる態様が好ましい。

(溶媒)

目的物 A を析出させる工程は、少なくとも有機溶媒存在下において行うものである。有機溶媒存在下のみならず、有機溶媒と水との混合物存在下において行うことができ、中でも、(a) 総炭素数が 5～8 個の範囲である鎖状ケトン溶媒から選択される 1 種以上、(b) 総炭素数が 5～8 個の範囲である環状ケトン溶媒から選択される 1 種以上、(c) 総炭素数が 4～8 個の範囲である環状エーテル溶媒から選択される 1 種以上、(d) 総炭素数が 4～8 個の範囲である環状エステル溶媒から選択される 1 種以上、または、(e) 総炭素数が 3～8 個の範囲である鎖状ケトン溶媒から選択される 1 種以上と水との混合溶媒、これら溶媒 (a)～(e) の何れか存在下において、目的物 A を析出させることが好ましい。これらの中でも、水の溶解度が低いメチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、2-オクタノンが好適であり、目的物 A を溶解させる鎖状ケトン溶媒の使用量としては、用いる結晶や溶液に含まれる目的物 A 100 重量部に対して、250～1000 重量部が好ましく、300～800 重量部がより好ましく、400～600 重量部がさらに好ましい。目的物 A を溶解させる環状ケトン溶媒、環状エーテル溶媒、環状エステル溶媒の使用量としては、用いる結晶や溶液に含まれる目的物 A 100 重量部に対して、50～600 重量部が好ましく、50～400 重量部がより好ましく、100～200 重量部がさらに好ましい。

(温度)

目的物 A を析出させる温度としては、例えば、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、2-オクタノン等を使用する場合は、90～130 が好ましく、95～105 がより好ましい。

目的物 A を有機溶媒に溶解して得られた溶液をそのまま冷却して、目的物 A を析出させてもよいが、該溶液から蒸留により有機溶媒を留出させながら結晶を析出させてもよい。溶媒留出にかかる時間としては、2～15 時間が好ましく、4～10 時間がより好ましく、6～8 時間がさらに好ましい。

目的物 A を析出させる工程において、結晶を析出させた後または結晶を析出させながら冷却させることが好ましく、その冷却速度としては、1 時間あたり 5～15 が好ましく、7～12 がより好ましい。また、結晶を析出させる際は、種晶を用いなくてもよいが、種晶を用いた方が好ましく、種晶なしで析出させた結晶を種晶として用いればよい。最終の冷却温度としては、20～60 が好ましく、25～35 がより好ましい。上記温度まで冷却後、析出した結晶をろ過操作により分離する。

【0019】

<乾燥>

本発明の製造方法は、上記 (iv) 目的物 A を析出させる工程の後、得られた結晶を乾燥することが好ましい。乾燥することにより、上記 (iv) 目的物 A を析出させる工程において使用した溶媒を除去することができる。この乾燥は、晶析により得られた結晶を、減圧下好ましくは 60～120、より好ましくは減圧下 70～110 において実施することができる。乾燥する際は常圧でも減圧下でも良いが、工業的に実施する場合には、減圧下において実施する方がより効率的に、上記 (iv) 目的物 A を析出させる工程において使用した溶媒を除去できることから好適である。

【実施例】

【0020】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定される

ものではない。

分析方法は以下の通りである。

<分析方法>

1. 反応液中の目的物 A の濃度、反応収率及び反応終点の確認

下記条件で測定後、目的化合物の液体クロマトグラフィー検量線を使用して、実施例、比較例で得られた目的物 A の純度 (%) を算出した。

測定装置：高速液体クロマトグラフィー分析装置（株式会社島津製作所製）

ポンプ：LC-20AD

カラムオープン：CTO-20A

検出器：SPD-20A

カラム：HALO-C18

オープン温度：50

流量：0.7 ml/min

移動相：(A) アセトニトリル、(B) 0.1 vol% リン酸水

グラジエント条件：(A) 体積% (分析開始からの時間)

30% (0 min) 100% (12 min) 100% (15 min)

検出波長：280 nm

【0021】

<実施例 1>

・本発明の製造方法

1, 1' - ビナフタレン - 2, 2' - ジオール 300 g、メチルイソブチルケトン 750 g、炭酸カリウム 304.1 g、ヨウ化カリウム 6.0 g を 4 つ口フラスコに仕込み、100 まで昇温し、同温度で 2 時間攪拌した。攪拌後、減圧下でメチルイソブチルケトン 300 g を留出させた後に、クロロ酢酸エチル 282.5 g、N - メチルピロリドン 2.5 g の混合溶液を調製した後、この混合溶液を反応液の温度を 90 ~ 100 に保ちながら滴下した。10 時間攪拌後、水 2400 g を加え 80 まで昇温した後、静置し水層を除去した。得られたオイル層に、メチルイソブチルケトン 900 g を加えた後、48% 水酸化ナトリウム水溶液 261.9 g を反応液の温度を 80 ~ 85 に保ちながら滴下した (工程 (i))。

2 時間攪拌後、反応液にメチルイソブチルケトン 1200 g を加え、反応液の温度を 70 ~ 85 に保ちながら減圧下 (最終的な減圧度：65 kPa) で、メチルイソブチルケトン、エタノールおよび水を 1200 g 留出させた (工程 (ii))。

水 900 g とメチルイソブチル 1590 g を加え、濃塩酸 327.8 g を 80 ~ 85 に保ちながら滴下し、同温度で 30 分間攪拌した (工程 (iii))。静置後、水層を抜き取り、得られた油層に水を加えて攪拌し、水層を分離除去する水洗操作を水層の pH が 4 となるまで複数回行った。

次いで常圧下、得られた油層から蒸留で水およびメチルイソブチルケトン 1954 g を留出させた。留出途中 95 にて、従来公知の製造方法により得られた種晶を添加し結晶の析出を確認した (工程 (iv))。30 まで 1 時間あたり 10 の冷却速度で冷却して、ろ過し、次いで乾燥を行い目的物 A の 1 回目晶析結晶体 385.3 g を取得した (収率：91.4%、純度：99.7%、モノエチルエステル体 (目的物 A のカルボン酸の 1 つがアルコールと反応したもの)：0.2%)。

(目的物 A の晶析)

取得した目的物 A の結晶体 30.0 g、メチルイソブチルケトン 183.9 g、水 9.8 g を 4 つ口フラスコに仕込み、85 まで昇温し溶解させた。次いで常圧下、蒸留で水およびメチルイソブチルケトン 119.6 g を留出させた。留出途中 95 にて、従来公知の製造方法により得られた種晶を添加し結晶の析出を確認した。この後、晶析液を 25 まで 1 時間あたり 10 の冷却速度で冷却してろ過し、次いで減圧下で乾燥を行い目的物 A の 2 回目晶析結晶体 24.8 g を取得した (収率：86.7%、純度：99.9%、モノエチルエステル体：0.08%)。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

< 比較例 1 >

・本発明の製造方法とは異なる製造方法 1 : 工程 (ii) なし

1, 1' - ビナフタレン - 2, 2' - ジオール 35 g、メチルイソブチルケトン 52.5 g、炭酸カリウム 35.5 g、ヨウ化カリウム 0.7 g を 4 つ口フラスコに仕込み、100 まで昇温し、同温度で 2 時間攪拌した。クロロ酢酸エチル 33.0 g、N - メチルピロリドン 0.3 g の混合溶液を調製した後、この混合溶液を反応液の温度を 90 ~ 100 に保ちながら滴下した。10 時間攪拌後、水 140 g を加え 80 まで昇温した後に、水層を除去した。次いで、メチルイソブチルケトン 105.0 g を加え、48% 水酸化ナトリウム水溶液 30.6 g を、反応液温度 80 ~ 85 に保ちながら滴下した (工程 (i))。

10

2 時間後、反応液にメチルイソブチルケトン 185.5 g、水 105.0 g を加えた後、濃塩酸 38.2 g を 80 ~ 85 に保ちながら滴下し、同温度で 30 分間攪拌した (工程 (iii))。

静置後、水層を抜き取り、得られた油層に水を加えて攪拌し、水層を分離除去する水洗操作を水層の pH が 4 となるまで複数回行った。次いで常圧下、得られた油層から蒸留で水およびメチルイソブチルケトン 231.6 g を留出させた。留出途中 95 にて、従来公知の製造方法により得られた種晶を添加し結晶の析出を確認した (工程 (iv))。この後、結晶が析出した溶液を 25 まで 1 時間あたり 10 の冷却速度で冷却して、ろ過し、目的物 A の 1 回目晶析結晶体 51.5 g を取得した (純度 : 98.3%、モノエチルエステル体 : 1.6%)。

20

(目的物 A の晶析)

取得した目的物 A の結晶体 30.0 g、メチルイソブチルケトン 183.9 g、水 9.8 g を四つ口フラスコに仕込み、85 まで昇温し溶解させた。次いで常圧下、蒸留で水およびメチルイソブチルケトン 119.6 g を留出させた。留出途中 95 にて、従来公知の製造方法により得られた種晶を添加し結晶の析出を確認した。この後、晶析液を 25 まで 1 時間あたり 10 の冷却速度で冷却してろ過し、次いで減圧下で乾燥を行い目的物 A の 2 回目晶析結晶体 24.8 g を取得した (収率 : 86.4%、純度 : 99.2%、モノエチルエステル体 : 0.7%)。

【 0 0 2 3 】

上記実施例 1 の 1 回目晶析結晶体は、純度が 99.7% であり、モノエチルエステル体含有量が 0.2% である。これに対して、上記比較例 1 の 1 回目晶析結晶体は、純度が 98.3% であり、モノエチルエステル体含有量が 1.6% であり、2 回目晶析結晶体でも、純度が 99.2% であり、モノエチルエステル体含有量が 0.7% である。この結果より、工程 (ii) を含む本発明の製造方法は、高純度の 2, 2' - ビス (カルボキシメトキシ) - 1, 1' - ビナフチルを得ることができる優れた製造方法であることが、確認された。

30

【 0 0 2 4 】

< 比較例 2 >

・本発明の製造方法とは異なる製造方法 2 : 工程 (iv) なし

2, 2' - ビス (エトキシカルボニルメトキシ) - 1, 1' - ビナフチル 1.0 g を、20% 水酸化ナトリウムエタノール水溶液 (エタノール : 水 = 80 : 20、容量比) 30 mL に溶解し、2 時間還流させた (工程 (i))。

40

反応液からエタノールを留出させ、冷却した (工程 (ii))。

得られた油層に水を加え、濃塩酸により pH 1 とした (工程 (iii))。

沈殿した結晶をろ別し、酢酸エチル溶液として硫酸ナトリウムにより乾燥後、溶媒を留去して目的物 A を得た。得られた目的物 A は、液体クロマトグラフィーのピーク面積に基づく算出方法によると、純度が 99.6%、モノエチルエステル体を 0.2% 含有するものであった。なお、実施例 1 により得られた目的物 A の 1 回目晶析結晶体は、液体クロマトグラフィーのピーク面積に基づく算出方法によると、純度は 99.95% であり、モノエチルエステル体を 0.02% 含有するものであった。

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 2 4 6 5 0 (J P , A)
GHOSH, Kumaresh et al. , (rac)-1,1'-Binaphthyl-Based Simple Receptors Designed for Fluorometric Discrimination of Maleic and , The Journal of Physical Chemistry B , 2011年 , Vol. 115, No. 26 , pp. 8597-8608 , ISSN 1520-5207
LEHN, Jean Marie et al. , Synthesis and properties of chiral macrotricyclic ligands. Complexation and transport of chiral mole , Helvetica Chimica Acta , 1978年 , Vol. 61, No. 7 , pp. 2407-2418 , ISSN 0018-019X
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 C 5 1 / 4 3
C 0 7 C 5 9 / 6 6
C 0 7 C 5 1 / 0 9
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)