(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3816278号
(P3816278)
(45)発行日　平成18年8月30日(2006.8.30)　(24)登録日　平成18年6月16日(2006.6.16)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 45/39	(2006.01)	C07C	45/39	
C07C 49/784	(2006.01)	C07C	49/784	
C07C 67/313	(2006.01)	C07C	67/313	
C07C 69/716	(2006.01)	C07C	69/716	Z
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 1　(全 5 頁)

(21)出願番号　特願平11-235920
(22)出願日　平成11年7月19日(1999.7.19)
(65)公開番号　特開2001-31616(P2001-31616A)
(43)公開日　平成13年2月6日(2001.2.6)
審査請求日　平成14年5月14日(2002.5.14)

特許法第３０条第１項適用　平成１１年３月５日　日本薬学会第１１９年会組織委員会発行の「日本薬学会第１１９年会講演要旨集２」に発表

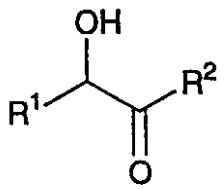
(73)特許権者　000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津１６２１番地
(74)代理人　100093377
弁理士　辻　良子
(72)発明者　桐原　正之
富山市明輪町１－１２７番７０２号
(72)発明者　落合　雄太
富山市古沢７００グリーンヒルズ２－３０８号
(72)発明者　滝澤　忍
大阪府箕面市小野原東４－１２－３－３０２

審査官　吉良　優子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】１，２－ジカルボニル化合物の製造法

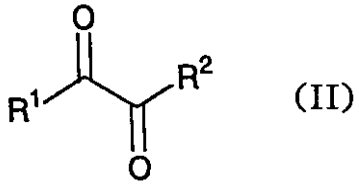
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記の一般式（Ｉ）；
【化１】



（Ｉ）

（式中、R^1はアルキル基、アリール基または水素原子を表し、R^2はアルキル基、アリール基、水素原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルシリロキシ基、アリールシリロキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表す。R^1およびR^2は同一又は相異なっていてもよい。）
で表される２－ヒドロキシ－１－カルボニル化合物を、非プロトン性極性溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン化アルキル系溶媒および芳香族炭化水素系溶媒から選ばれる有機溶媒中で、酸素または空気雰囲気下にトリクロロオキシバナジウムを用いて酸化することを特徴とする、下記の一般式（II）；

【化２】



(II)

（式中、R^1およびR^2は前記と同じ。）
で表される１，２－ジカルボニル化合物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は１，２－ジカルボニル化合物の製造法に関する。より詳細には、本発明は、低毒性の酸化用触媒を用いて、目的とする１，２－ジカルボニル化合物を、副生物を生成することなく、収率良く製造する方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

１，２－ジカルボニル化合物は各種有用有機化合物の合成原料として、広く用いられている。１，２－ジカルボニル化合物は通常、２－ヒドロキシ－１－カルボニル化合物の酸化によって得られる場合が多いが、１，２－ジカルボニル化合物が不安定であるため、特殊な反応剤や反応条件が必要である。現在までに極めて多くの方法が開発されてきているが、それらはいずれも化学量論量以上の有毒かつ危険な酸化剤を必要とするものばかりであった。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

上記のように従来法は化学量論量以上の有毒かつ危険な酸化剤が必要であり、反応終了後も酸化剤由来の有毒な廃棄物が生成するという問題点を有していた。本発明の目的は、これらの欠点を克服し、毒性が少ない酸化剤を触媒量用いて、特定の有機溶媒中で、酸素を共酸化剤として使用して、１，２－ジカルボニル化合物を効率的に製造する方法を提供することにある。

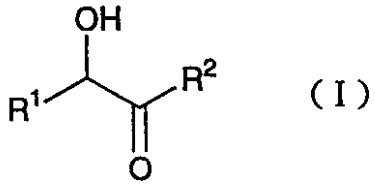
【０００４】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、下記の一般式（Ｉ）；

【０００５】

【化３】



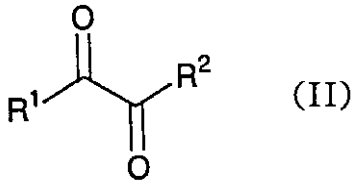
(I)

（式中、R^1はアルキル基、アリール基または水素原子を表し、R^2はアルキル基、アリール基、水素原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルシリロキシ基、アリールシリロキシ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表す。R^1およびR^2は同一又は相異なっていてもよい。）
で表される２－ヒドロキシ－１－カルボニル化合物を、非プロトン性極性溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン化アルキル系溶媒および芳香族炭化水素系溶媒から選ばれる有機溶媒中

で、酸素または空気雰囲気下にトリクロロオキシバナジウムを用いて酸化することを特徴とする、下記の一般式（II）；

【０００６】

【化４】



(II)

（式中、R^1およびR^2は前記と同じ。）

で表される１，２－ジカルボニル化合物の製造法である。

【０００７】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

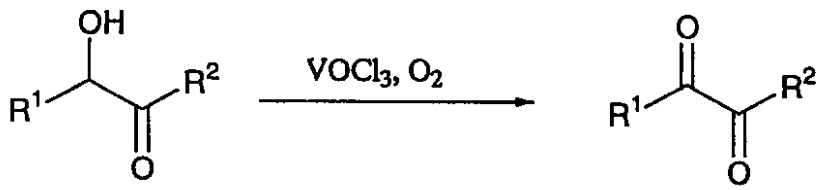
本発明において、原料として用いられる上記の一般式（Ｉ）で表される２－ヒドロキシ－１－カルボニル化合物の具体例としては、２－ヒドロキシ－１－ケトン、２－ヒドロキシ－１－アルデヒド、２－ヒドロキシ－１－エステル、２－ヒドロキシ－１－アミド等が挙げられる。

【０００８】

本発明において、上記の一般式（Ｉ）で表される２－ヒドロキシ－１－カルボニル化合物の酸化反応は、下記の反応式で表される。

【０００９】

【化５】



（式中、R^1およびR^2は前記と同じ。）

【００１０】

本発明では、上記の酸化反応において、トリクロロオキシバナジウムよりなる遷移金属触媒を用いる。トリクロロオキシバナジウムの使用量には特に限定はないが、通常原料に対して０．０１当量（１ｍｏｌ％）で充分である。

【００１１】

２－ヒドロキシ－１－カルボニル化合物の上記酸化反応は、溶媒中で行う。溶媒としては、アセトニトリル、プロピオンニトリル、アセトン、ニトロエタン、ニトロメタン等の非プロトン性極性溶媒、エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化アルキル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒が用いられ、そのうちでもアセトニトリルが好ましく用いられる。

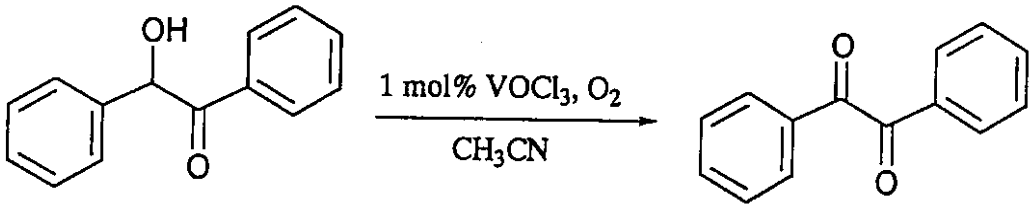
２－ヒドロキシ－１－カルボニル化合物の上記酸化反応は、酸素または空気雰囲気下で、－５０℃から１２０℃で円滑に進行する。

【００１２】

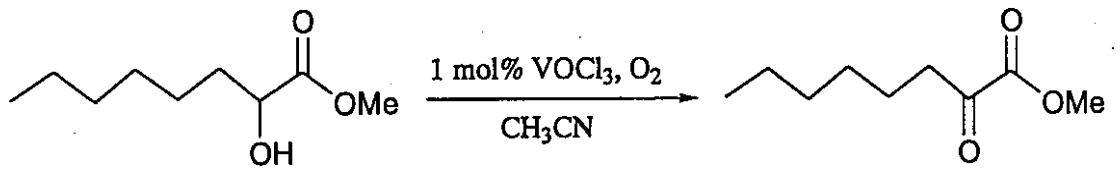
【実施例】

以下に実施例により本発明について具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されない。

【００１３】
《実施例１》［ベンジルの製造］
ベンゾイン（９８０ｍｇ，４．６２ｍｍｏｌ）のアセトニトリル（４６ｍｌ）溶液に、酸素雰囲気下、トリクロロオキシバナジウム（８．００ｍｇ，０．０４６ｍｍｏｌ）を加えて室温で１．５時間撹拌した。次いで、飽和重曹水を一滴加え、酢酸エチル（８０ｍｌ）で希釈した。混合液を飽和塩化アンモニウム水溶液（８ｍｌ）、次いで飽和食塩水（８ｍｌ）で洗滌し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。残渣を再結晶（水－メタノール）することによりベンジル（９２３ｍｇ，収率９５％）を得た。なお本品は、プロトン核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、および質量分析スペクトル解析により、光学的に純粋であることが確認された。
この実施例１の反応式は次のとおりである。
【００１４】
【化６】



【００１５】
《実施例２》［２－オキソオクタン酸メチルの製造］
２－ヒドロキシオクタン酸メチル（８０４ｍｇ，４．６２ｍｍｏｌ）のアセトニトリル（４６ｍｌ）溶液に、酸素雰囲気下、トリクロロオキシバナジウム（８．００ｍｇ，０．０４６ｍｍｏｌ）を加え室温で１９．５時間撹拌した。次いで、飽和重曹水を一滴加え、酢酸エチル（８０ｍｌ）で希釈した。混合液を飽和塩化アンモニウム水溶液（８ｍｌ）、次いで飽和食塩水（８ｍｌ）で洗滌し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去することにより２－オキソオクタン酸メチル（７５５ｍｇ，収率９５％）を得た。なお本品は、プロトン核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、および質量分析スペクトル解析により、光学的に純粋であることが確認された。
この実施例２の反応式は次のとおりである。
【００１６】
【化７】



【００１７】
【発明の効果】
本発明による場合は、従来法で用いられているものに比較して毒性の低いトリクロロオキシバナジウムを触媒量用いるだけで、目的とする１，２－ジカルボニル化合物を収率良く製造することができる。
本発明による場合は、副生成物が全く生成しないため、目的化合物である１，２－ジカルボニル化合物の精製が容易である。
さらに、本発明による場合は、有毒な廃棄物が発生しない。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６３－１３２８５９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０５６７４３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１１２３５３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C 45/39
C07C 49/784
C07C 67/313
C07C 69/716
C07B 61/00