

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4934025号
(P4934025)

(45) 発行日 平成24年5月16日 (2012. 5. 16)

(24) 登録日 平成24年2月24日 (2012. 2. 24)

(51) Int. Cl.

C O 7 D 313/00

(2006. 01)

F I

C O 7 D 313/00

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-512208 (P2007-512208)	(73) 特許権者	503236223
(86) (22) 出願日	平成17年5月10日 (2005. 5. 10)		シムライズ・ゲゼルシャフト・ミット・ベ
(65) 公表番号	特表2007-537204 (P2007-537204A)		シュレンクテル・ハフツング・ウント・コ
(43) 公表日	平成19年12月20日 (2007. 12. 20)		ンパニー・コマンジット・ゲゼルシャフト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/052108		ドイツ 3 7 6 0 3 ホルツミンデン・ミュー
(87) 国際公開番号	W02005/113533		レンフェルトシュトラッセ 1
(87) 国際公開日	平成17年12月1日 (2005. 12. 1)	(74) 代理人	100082005
審査請求日	平成19年12月7日 (2007. 12. 7)		弁理士 熊倉 禎男
(31) 優先権主張番号	04076417.7	(74) 代理人	100084009
(32) 優先日	平成16年5月13日 (2004. 5. 13)		弁理士 小川 信夫
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100084663
(31) 優先権主張番号	60/580, 732		弁理士 箱田 篤
(32) 優先日	平成16年6月21日 (2004. 6. 21)	(74) 代理人	100093300
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

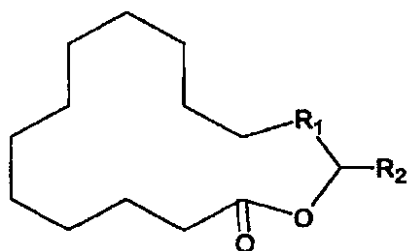
(54) 【発明の名称】 不飽和ラクトンの調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

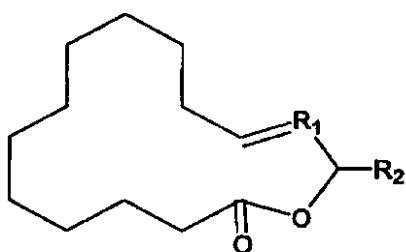
【請求項 1】

以下の式に従うラクトンの調製方法であって：

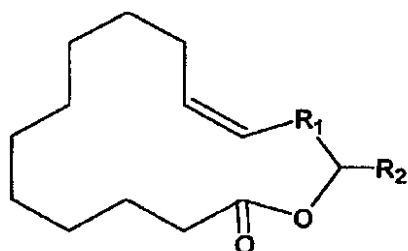
【化 1】



又は



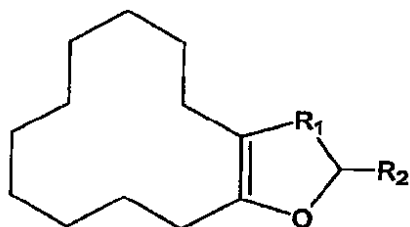
又は



式中 R_1 は 1 から 6 の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状の炭化水素であり、及び R_2 は H 又は CH_3 であり、以下の工程を含む方法：

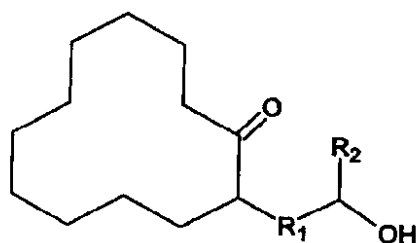
(a) 以下の式に従う二環式化合物、

【化 2】



又は以下の式に従う単環化合物、

【化 3】



10

20

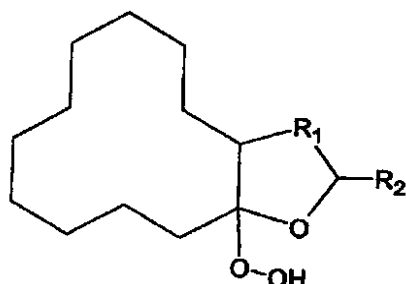
30

40

50

式中 R_1 及び R_2 は上記定義と同じであり、
 を、過酸化水素と、3以下の pK_a を有する第一の酸及び第一の有機溶媒の合計質量に基づいて計算して5wt%より少ない水を含む該第一の有機溶媒の存在下において反応させ、これにより以下の式に従うヒドロペルオキシドを含む組成物を形成する工程であって、
該第一の有機溶媒が、ベンゼン、トルエン、p-キシレン、m-キシレン、o-キシレン及びこれらの混合物から成る群より選択される工程、

【化4】



10

式中 R_1 及び R_2 は、上記定義したものと同一であり；次いで
 (b) 第二の有機溶媒及び開裂促進触媒の混合物に対して、該ヒドロペルオキシドを含む組成物を計量して添加する工程。

【請求項2】

該第一の酸が、アルキルベンゼンスルホン酸のうち該アルキル基が直鎖状又は分枝状の C_2-C_{16} アルキルのもの、アルキルスルホン酸のうち該アルキル基が直鎖状又は分枝状の C_2-C_{16} アルキルのもの、及びこれらの混合物から成る群より選択される、請求項1に記載の方法。

20

【請求項3】

該第一及び第二の有機溶媒が同一である、請求項1又は2のいずれかに記載の方法。

【請求項4】

該開裂促進触媒が、銅、鉄、コバルト及びマンガンから成る群より選択される金属イオンの塩又は複合体を含む、請求項1から3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

該塩が、サルファイト、ビスルフェート、サルフェート、ニトライト、ニトレート、ホスフェート、クロライド、ブロマイド若しくはヨウダイドから成る群より選択され、又は該複合体がアセテート、アセチルアセトネート、プロピオネート、ブチレート、ステアレート、カプロエート、エチルカプロエート、ピバレート、バレレート、イソバレレート、ラウレート、2-エチルヘキサノエート、オクタノエート、デカノエート及びナフテネートから成る群より選択される有機基を含む、請求項4に記載の方法。

30

【請求項6】

第二の有機酸が工程(a)において添加される、請求項1から5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

該第二の有機酸が、酢酸、アセチル酢酸、プロピオン酸、酪酸、ステアリン酸、カプロン酸、エチルカプロン酸、ピバリン酸、吉草酸、イソ吉草酸、ラウリン酸、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ナフテン酸から成る群より選択される、請求項6に記載の方法。

40

【請求項8】

該第二の有機酸が、有機基の由来する酸と同じものである、請求項6又は7のいずれかに記載の方法。

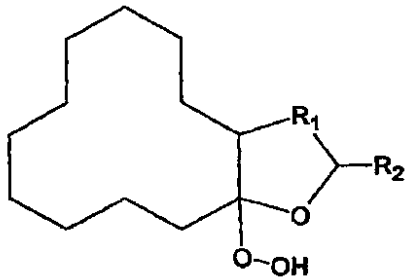
【請求項9】

該ラク톤のトランス-配置が主に形成される、請求項1から8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】

50

以下の式に従うヒドロペルオキシドの調製方法であって：
【化 5】

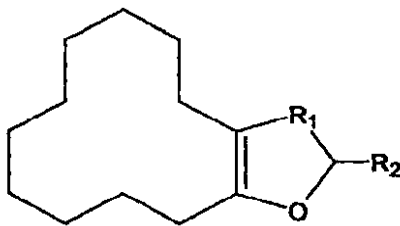


10

式中 R_1 は 1 から 6 の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状の炭化水素であり、及び R_2 は H 又は CH_3 であり、以下の工程を含む方法：

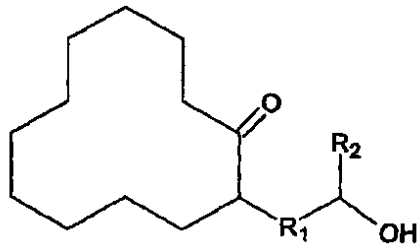
(a) 以下の式に従う二環式化合物、

【化 6】



20

又は以下の式に従う単環化合物、
【化 7】



30

式中 R_1 及び R_2 は上記定義されたものと同じであり、
を、過酸化水素と、3 以下の pK_a を有する第一の酸、及び第一の有機溶媒の合計質量に基づいて計算して、5 wt % より少ない水を含む該第一の有機溶媒の存在下において反応させる工程であって、該第一の有機溶媒が、ベンゼン、トルエン、p-キシレン、m-キシレン、o-キシレン及びこれらの混合物から成る群より選択される工程。

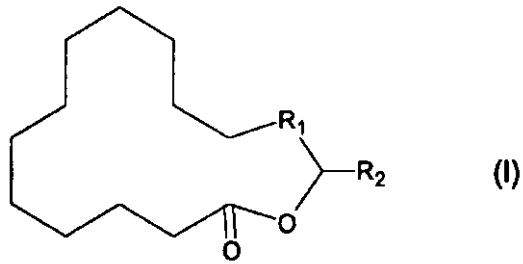
【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

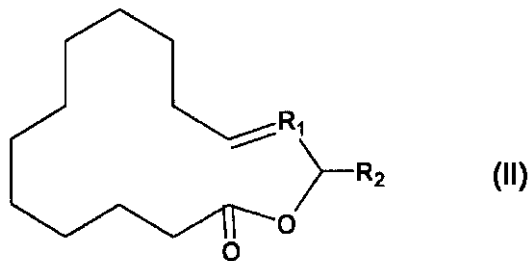
【0001】

本発明は、以下の式に従うラクトンの調製方法に関する：

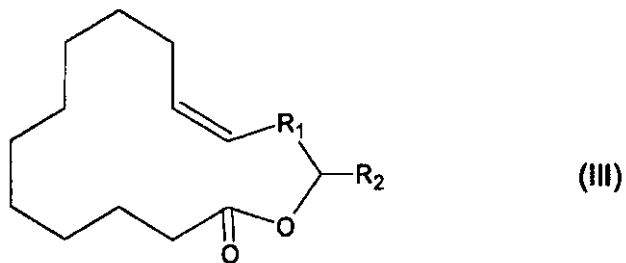
【化 1】



又は



又は

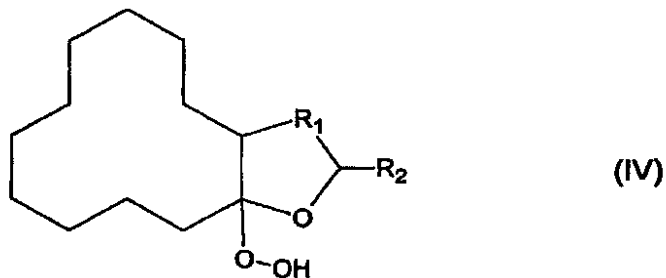


式中 R_1 は、1 から 6 の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状の炭化水素であり、及び R_2 は H 又は CH_3 である。

【0002】

本発明は、さらに、以下の式に従うヒドロペルオキシドの調製方法に関する：

【化 2】



式中 R_1 は、1 から 6 の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状の炭化水素であり、及び R_2 は H 又は CH_3 である。

【0003】

これら方法は、EP 0424787 で知られている。EP 0424787 は、硫酸の水性溶液を、2-(3-ヒドロキシプロピル)-1-シクロデカノン及び氷酢酸の混合物に添加することを記載する。この混合物に対して、過酸化水素 (70%) が添加され、これが 2-(3-ヒドロキシプロピル)-1-シクロデカノンと反応し、2-(3-ヒ

10

20

30

40

50

ドロキシプロピル) - 1 - シクロデカノンの過酸化物 (DDP-OOHとして言及される) の沈殿物を形成する。該沈殿物は、続いて、濾過され、水、次いで希釈されたNaHCO₃で洗浄され、その後乾燥される。

結果得られる乾燥した沈殿物は、メタノール中の酢酸銅の飽和溶液に一部添加された。続いて、FeSO₄が、この混合物に対して2等量部添加され、その後結果得られた混合物は種々の処理を受けて、純粋な生成物を与えた。該生成物は、トランス-ペンタデカ-11-エン-15-オリド、トランス-ペンタデカ-12-エン-15-オリド、シス-ペンタデカ-11-エン-15-オリド、シス-ペンタデカ-12-エン-15-オリド及びペンタデカノリドを含む。

【0004】

10

この方法の不利な点は、ペンタデセノリドと反応する前に単離されなければならないことであり、このことが工程を複雑にしかつ高価にする。さらに、該単離された固形物であるヒドロペルオキシドは、不安定かつ危険である。

EP0889945は、テトラデセノリド及び14-メチルテトラデセノリドの調製方法を開示する。そこで記載される該方法は、EP0424787において述べられているものと似ているため、該方法は上記のような同じ不利な点を有する。

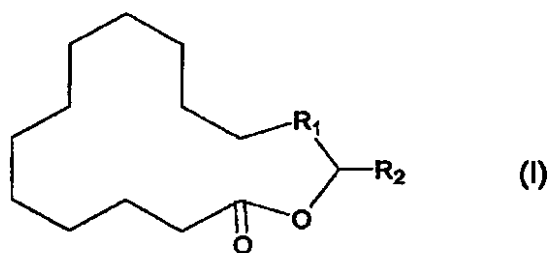
本発明の目的は、本技術において公知の方法よりもより複雑でない、導入部において述べたような不飽和ラクトンの調製方法を提供することである。

【0005】

この目的は、以下の式に従ったラクトンの調製方法により達成される：

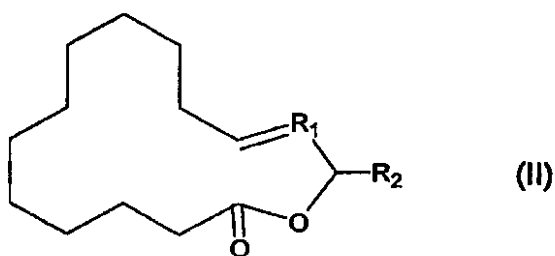
20

【化 3】



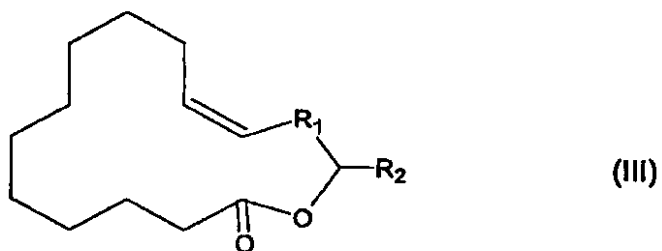
又は

10



20

又は



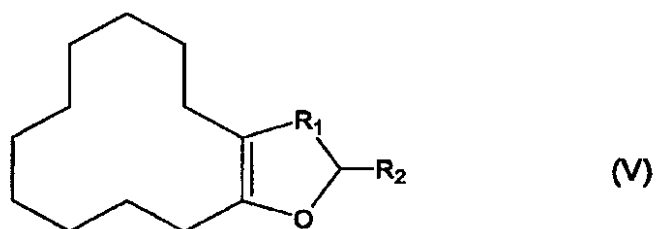
30

式中 R_1 は 1 から 6 の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状の炭化水素であり、及び R_2 は H 又は CH_3 であり、該方法は以下の工程を含む：

【0006】

(a) 以下の式に従う二環式化合物、

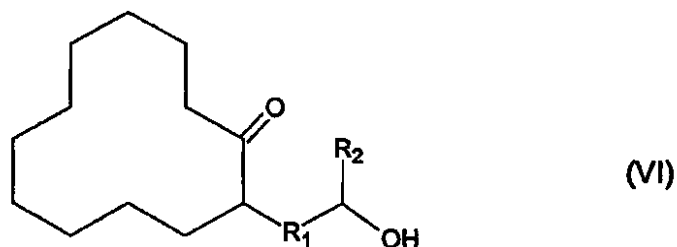
【化 4】



40

又は以下の式に従う単環化合物、

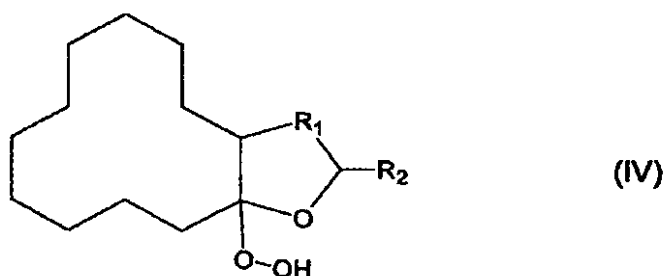
【化 5】



式中 R_1 及び R_2 は上記定義と同じであり、
 を、過酸化水素と、3以下の pK_a を有する第一の酸、及び第一の有機溶媒の合計質量に
 基づいて計算して5wt%より少ない水を含む該第一の有機溶媒の存在下において反応さ
 せ、これにより以下の式に従うヒドロペルオキシドを含む組成物を形成する工程、

【0007】

【化 6】



式中 R_1 及び R_2 は上記で定義したものと同一であり；及び
 (b) 該ヒドロペルオキシドを含む組成物を、第二の有機溶媒及び開裂促進触媒の混合物
 に対して計量して添加する工程。

【0008】

本発明の方法は、ヒドロペルオキシドの単離、すなわち工程(a)が行われた後に、ヒ
 ドロペルオキシドの濾過、洗浄及び乾燥を必要とせず、該単離工程を指示する技術水準に
 おける方法よりも方法を単純にする。工程(a)から結果得られるヒドロペルオキシドを
 含む組成物は、第二の有機溶媒及び開裂促進触媒の混合物に対して、直接計量して添加で
 きる。前記単離工程は、清浄化のためのさらなる処理を必要とする水性廃水流をもたらし
 。従って、ヒドロペルオキシドの単離は、多大な時間を必要とし、かつ高価であり、加え
 て環境の観点から望ましくない。純粋なヒドロペルオキシドの単離は、さらに有害かつ危
 険な状況を引き起こし得る。本発明の方法は単離工程を要求しないため、この方法は、飽
 和及び不飽和ラク톤を製造する公知の方法よりも、より単純で、より安全でかつより迅
 速である。

【0009】

本明細書に照らして、“工程(a)の反応混合物の合計質量”という用語は、工程(a)
)の反応が起こる前の、工程(a)において使用される化合物の合計質量を意味し、上記
 の様な二環式化合物、過酸化水素、第一の酸及び第一の有機溶媒を含む。

本発明の方法の望ましい生成物は、出発物質、すなわち上記定義のような二環式又は単
 環化合物の選択を決定する。二環式化合物の例は、13-オキサビシクロ[10.3.0]
]ペンタデカー1(12)-エン、14-メチル-13-オキサビシクロ[10.3.0]
]ペンタデカー1(12)-エン、13-オキサビシクロ[10.4.0]ヘキサデカー
 1(12)-エン(DDP)、14-メチル-13-オキサビシクロ[10.4.0]ヘ
 キサデカー1(12)-エン、13-オキサビシクロ[10.5.0]ヘプタデカー1
 (12)-エン、14-メチル-13-オキサビシクロ[10.5.0]ヘプタデカー1
 (12)-エン、13-オキサビシクロ[10.6.0]オクタデカー1(12)-エン及
 び14-メチル-13-オキサビシクロ[10.6.0]オクタデカー1(12)-エン
 である。

10

20

30

40

50

単環化合物の例は、2-(2-ヒドロキシエチル)-1-シクロデカノン、2-(2-ヒドロキシプロピル)-1-シクロデカノン、2-(3-ヒドロキシプロピル)-1-シクロデカノン、2-(3-ヒドロキシブチル)-1-シクロデカノン、2-(4-ヒドロキシブチル)-1-シクロデカノン、2-(4-ヒドロキシペンチル)-1-シクロデカノン、2-(5-ヒドロキシペンチル)-1-シクロデカノン及び2-(5-ヒドロキシヘキシル)-1-シクロデカノンである。

該反応混合物における二環式又は単環化合物の量は、工程(a)の反応混合物の合計質量に基づいて計算して、少なくとも1wt%、好ましくは少なくとも2wt%、より好ましくは少なくとも5wt%で、かつ最大で60wt%、好ましくは最大で55wt%、より好ましくは最大で50wt%である。

10

【0010】

該過酸化水素は、通常は、過酸化水素の水性溶液、例えば濃度70wt%の水性過酸化水素溶液である。該反応混合物に対して最初に添加する過酸化水素溶液の量は、工程(a)の反応混合物の合計質量に基づいて計算して、少なくとも1wt%、好ましくは少なくとも2wt%、及びより好ましくは少なくとも3wt%で、かつ最大で20wt%、好ましくは最大で15wt%、及びより好ましくは最大で12wt%である。

【0011】

3以下の pK_a を有する第一の酸は、無機又は有機の酸であってもよい。無機酸の例は、硫酸、塩酸、硝酸及びリン酸である。有機酸の例は、クロロ酢酸、アルキルベンゼンスルホン酸のうち該アルキル基が直鎖状又は分枝状の C_2-C_{16} アルキルのもの、及びアルキルスルホン酸のうち該アルキル基が直鎖状又は分枝状の C_2-C_{16} アルキルのものである。好ましくは、該第一の酸は、アルキルベンゼンスルホン酸のうち該アルキル基が直鎖状若しくは分枝状の C_2-C_{16} アルキルのもの、アルキルスルホン酸のうち該アルキル基が直鎖状若しくは分枝状の C_2-C_{16} アルキルのもの、又はこれらの混合物である。より好ましくは、該第一の酸は、アルキルベンゼンスルホン酸のうち該アルキル基が直鎖状若しくは分枝状の $C_{10}-C_{13}$ アルキルのもの、アルキルスルホン酸のうち該アルキル基が直鎖状若しくは分枝状の C_2-C_{16} アルキルのもの、又はこれらの混合物である。該第一の酸は、最も好ましくは C_{10} アルキルベンゼンスルホン酸、 C_{10} アルキルスルホン酸又はこれらの混合物である。

20

該第一の酸の所要の pK_a 値が3以下であることは、本発明の方法の工程(a)に対して好ましい。 pK_a 値が3より高い場合、ヒドロペルオキシドへの反応が遅く進行し、この方法を経済的に魅力のないものにする。

30

好ましくは、該第一の酸は、過酸化水素に溶解するように選択され、これによりそれらを同時に添加することが比較的容易となり、かつ反応効率の向上に導く。

加えて、該使用される第一の酸は、第一の有機溶媒に溶解することが好ましく、これにより、該第一の酸は該第一の溶媒中に容易に移動し、かつ該第一の有機溶媒中に存在する反応物質に対して利用可能となるであろう。これは、より高い反応効率及びより高い空時収量に導くであろう。

該第一の酸が、 C_2-C_{16} アルキルベンゼンスルホン酸、 C_2-C_{16} アルキルスルホン酸又はこれらの混合物である場合、該第一の酸は、一般に触媒として働き、すなわち該酸が、全く消費されないか又はほんのわずかな程度消費される間に、本発明の方法の工程(a)において反応を促進する。結果として、通常の方法と比べてわずかな量のみを添加できる。該第一の酸は、一般に、工程(a)の反応混合物の合計質量に基づいて計算して、少なくとも0.001wt%、好ましくは少なくとも0.005wt%、及びより好ましくは少なくとも0.01wt%で、かつ工程(a)の反応混合物の合計質量に基づいて計算して、最大で2wt%、好ましくは最大で1.5wt%、及びより好ましくは最大で1wt%の量において添加される。

40

【0012】

本発明の方法の工程(a)における使用に対して適切な第一の有機溶媒は、工程(a)の反応条件下において不活性な有機溶媒であってよい。好ましくは、該第一の有機溶媒は

50

、該第一の有機溶媒の合計質量に基づいて計算して5wt%より少ない、好ましくは2wt%より少ない水を含む。

該溶媒の例は、アセテート類、例えばメチルtert-アミルアセテート、ブチルアセテート、2-メチルプロピルアセテート等、ケトン類、例えば4-メチル-2-ペンタノン、5-メチル-2-ヘキサノン等、ホルメート類、プロピオネート類、アルコール類、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、1-ブタノール等、環式及び非環式の両方の脂肪族炭化水素類、例えばヘキサン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、Isopar（登録商標）（Exxon製）、Shell sol（登録商標）（Shell製）等、及び芳香族炭化水素類、例えばベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン等である。好ましい第一の有機溶媒は、芳香族炭化水素類である。最も好ましい溶媒は、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレンである。これらの溶媒において、上記のような該二環式化合物又は単環化合物はよく溶解し、通常の方法（大量の硫酸を使用する、EP0424787を参照されたい）と比較して、より高い反応割合及びより少ない量の第一の酸を可能とする。さらに、工程（a）で使用されるH₂O₂の量を削減できる。加えて、工程（a）の反応から結果得られるヒドロペルオキシドは、これら好ましい有機溶媒中で良好に懸濁され、これは、ヒドロペルオキシドの結晶を含むスラリーの、より良好な安定性及び良好な注ぎやすさのため、結果得られた組成物を工程（b）の混合物に計量して添加する場合に有利である。

10

【0013】

第一の有機溶媒の量は、一般に、工程（a）の反応混合物の合計質量に基づいて計算して、少なくとも20wt%、好ましくは少なくとも25wt%、及びより好ましくは少なくとも30wt%で、かつ、工程（a）の反応混合物の合計質量に基づいて計算して、最大で90wt%、好ましくは最大で80wt%、及びより好ましくは最大で70wt%である。

20

【0014】

本発明の方法の工程（a）は、当業者に公知の種々の方法において行うことができる。第一の方法において、該二環式又は単環化合物は、第一の有機溶媒に最初に添加される。続いて該第一の酸及び過酸化水素が、二環式又は単環化合物及び第一の有機溶媒の混合物に添加されるであろう。好ましくは、該第一の酸は、二環式／単環化合物－溶媒混合物に添加する前に、過酸化水素に溶解される。その利点は、この方法において、より良好な反応効率及びより高い収率が得られ、及びより少ない量の過酸化水素を必要としてよいことである。

30

該第一の酸及び過酸化水素は、同時に又は順番に添加してもよい。これら化合物が順番に添加される場合、第一の酸を最初に、次いで過酸化水素を添加することが好ましい。該第一の酸及び過酸化水素のそれぞれは、一度に、又は同一若しくは異なる量の一部において添加されてもよい。これらは、一期間の間に続けて計量して添加されてもよい。

代替的に、該第一の酸及び該過酸化水素は、該第一の有機溶媒に対して添加される。この混合物に対して、二環式又は単環化合物が、一度に、又は同一若しくは異なる量の一部において添加される。該二環式又は単環化合物は、一期間の間に続けて計量して添加されてもよい。

40

【0015】

工程（a）の反応が起こる温度は、本質的ではなく、-10及び80℃の間、好ましくは0及び70℃の間、より好ましくは10及び60℃の間であってよい。-10℃より低い温度では、工程（a）の反応がゆっくりと進行する。該反応が80℃より高い温度で行われる場合、所望のヒドロペルオキシドに対する選択性が減少するであろう。

工程（a）に従って、過酸化水素と二環式又は単環化合物との反応の後に得られた、ヒドロペルオキシドを含む組成物は、続いて、第二の有機溶媒及び開裂促進触媒の混合物に対して計量して添加される。本発明に照らして、用語“工程（b）の反応混合物の合計質量”は、工程（b）の反応が起こる前の、工程（b）において使用される化合物の合計質量を言い、工程（a）から得られかつ工程（b）で計量して添加される組成物、第二の有

50

機溶媒、及び開裂促進触媒を含む。

【0016】

該第二の有機溶媒は、工程（b）の反応条件下において不活性な有機溶媒であってよい。好ましくは、該第二の有機溶媒は、実質的に水を含まない。“実質的に水を含まない”とは、該溶媒が、ヒドロペルオキシドが開裂する前に、該第二の有機溶媒の合計質量に基づいて計算して5wt%よりも少ない、好ましくは2wt%よりも少ない水を含むことを意味する。

該溶媒の例は、アセテート類、例えばメチルtert-アミルアセテート、ブチルアセテート、2-メチルプロピルアセテート等、ケトン類、例えば4-メチル-2-ペンタノン、5-メチル-2-ヘキサノン等、ホルメート類、プロピオネート類、アルコール類、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、1-ブタノール等、環式及び非環式の両方の脂肪族炭化水素類、例えばヘキサン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等、及び芳香族炭化水素類、例えばベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン等である。好ましくは、第二の有機溶媒は、芳香族炭化水素である。最も好ましい溶媒は、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレンである。これら溶媒は特に有利であり、それは、この溶媒及び本発明の方法の工程（b）において既に存在する又は生成する水の共沸により、水を容易に除去することができるためである。好ましくは、該第一及び第二の有機溶媒は同一である。これは、工程（a）から結果として得られた組成物の、該第二の有機溶媒及び開裂促進触媒の混合物への良好な混合を可能とし、良好な開裂割合を可能とする。

さらなる利点は、該溶媒が、容易に再利用でき、かつ本発明の方法の工程（a）及び（b）のいずれにおいても使用できることである。

該第二の有機溶媒の量は、一般に、工程（b）の反応混合物の合計質量に基づいて計算して、少なくとも2wt%、好ましくは少なくとも5wt%、及びより好ましくは少なくとも10wt%で、かつ、工程（b）の反応混合物の合計質量に基づいて計算して、最大で95wt%、好ましくは最大で80wt%、及びより好ましくは最大で70wt%である。

【0017】

該開裂促進触媒は、金属イオンの塩又は複合体を好ましく含み、ここで該金属イオンは、銅、鉄、コバルト及びマンガンから成る群より選択される。好ましくは、該金属イオンは、銅の金属イオンである。金属イオンの塩の例は、サルファイト、ビスルフェート、サルフェート、ホスフェート、ニトライト、ニトレート又はハロゲン化物、例えばクロライド、ヨウダイド、及びブロマイドである。金属イオン複合体の例は、アセテート、アセチルアセトネート、プロピオネート、ブチレート、ステアレート、カプロエート、エチルカプロエート、ピバレート、バレレート、イソバレレート、ラウレート、2-エチルヘキサノエート、オクタノエート、デカノエート、及びナフテネートから成る群より選択される有機基を含む。

該開裂促進触媒の量は、一般に、工程（b）の反応混合物の合計質量に基づいて計算して、少なくとも0.001wt%、好ましくは少なくとも0.005wt%、及びより好ましくは少なくとも0.01wt%で、かつ、工程（b）の反応混合物の合計質量に基づいて計算して、最大で15wt%、好ましくは最大で10wt%、及びより好ましくは最大で5wt%である。

【0018】

任意で、第二の有機酸を、工程（a）において反応前、反応中若しくは反応後のいつでも、又は工程（b）において添加してもよい。工程（b）における第二の有機酸の添加はあまり望ましくなく、なぜならば、該ヒドロペルオキシドがかなりの程度にまで加水分解され得るためである。該ヒドロペルオキシドを含む組成物が、本発明の方法の工程（b）に従って計量して添加される前に、該組成物に対して該第二の有機酸を添加することが好ましい。該第二の有機酸は、酢酸、アセチル酢酸、プロピオン酸、酪酸、ステアリン酸、カプロン酸、エチルカプロン酸、ピバリン酸、吉草酸、イソ吉草酸、ラウリン酸、2-エ

チルヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ナフテン酸から成る群より選択される。好ましくは、該第二の有機酸は、開裂促進触媒の有機基に由来する酸と同じものである。この方法において、工程（b）の生成物における汚染物質の数は最小化され、必要な場合の分離処理をより容易とする。

該第二の有機酸は、該ヒドロペルオキシドの開裂を助け、不飽和ラクTONの収率を向上させる。

該第二の有機酸は、一般に、工程（a）の反応混合物の合計質量に基づいて計算して、少なくとも0.001wt%、好ましくは少なくとも0.005wt%、及びより好ましくは少なくとも0.01wt%で、かつ、工程（a）の反応混合物の合計質量に基づいて計算して、最大で10wt%、好ましくは最大で8wt%、及びより好ましくは最大で5wt%の量において添加される。

10

いかなる理論に拘束されることを望むものではないが、出願人は、該反応混合物の酸価が生成物の最終組成に影響すると考える。該反応混合物の酸価は、当業者に公知の方法を用いて決定する。該方法の例は、電位差滴定法である。該反応混合物の酸価は、好ましくは反応混合物1g当たり10mg KOHより低い。反応混合物1g当たり10mg KOHより高い酸価では、所望の飽和又は不飽和ラクTONに関する選択性が加水分解に起因して減少し、望ましくない。不飽和ラクTONに関するより高い選択性は、一般に、該反応混合物の酸価が、反応混合物1g当たり2及び10mg KOHの間である場合に得られる。

【0019】

本発明の方法の工程（b）は、当業者に公知の種々の方法において行うことができる。一般に、開裂促進触媒は、最初に該第二の有機溶媒に添加されるであろう。工程（a）から得られたヒドロペルオキシドを含む組成物は、一度に、又は同一若しくは異なる量の一部において計量して添加されてもよい。該組成物は、続いて所望の期間の間に、同一又は異なる計量割合で計量して添加されてもよい。

20

本発明の方法の工程（b）において、水がヒドロペルオキシドの開裂の間に形成され、水と該第一及び第二の有機溶媒とを共沸させる。工程（b）において使用される温度は、ヒドロペルオキシドの開裂が進行する間に、水が継続的に蒸留されるように好ましく選択される。蒸留方法は当業者に公知であり、例えば常圧蒸留、及び環境圧力より低い圧力での蒸留である。この方法において、水の量は開裂の間最小限に維持され、これは、加水分解を通して形成される副生成物の量を最小化するために望ましい。

30

一般に、工程（b）の開裂が、上昇した温度で起こる。該反応混合物の温度は、典型的には、40℃及び形成された反応混合物の沸点の間である。好ましくは、反応混合物の温度は、該反応混合物の沸点である。

【0020】

本発明のラクTON類は、飽和であっても不飽和であってもよい。飽和ラクTONの例は、14-メチル-14-テトラデカノリド、15-メチル-15-ペンタデカノリド、14-メチル-15-ペンタデカノリド、15-ヘキサデカノリド、17-ヘプタデカノリド、16-メチル-16-ヘキサデカノリド、15-メチル-16-ヘキサデカノリド、17-メチル-16-ヘプタデカノリド及び16-メチル-17-ヘプタデカノリドである。

40

本発明の方法を使用して得られる不飽和ラクTONの例は、シス-15-ペンタデカ-11-エノリド、トランス-15-ペンタデカ-11-エノリド、シス-15-ペンタデカ-12-エノリド、トランス-15-ペンタデカ-12-エノリド、シス-14-メチル-15-ペンタデカ-11-エノリド、トランス-14-メチル-15-ペンタデカ-11-エノリド、シス-15-メチル-15-ペンタデカ-11-エノリド、トランス-15-メチル-15-ペンタデカ-11-エノリド、シス-14-メチル-15-ペンタデカ-12-エノリド、トランス-14-メチル-15-ペンタデカ-12-エノリド、シス-15-メチル-15-ペンタデカ-12-エノリド、トランス-15-メチル-15-ペンタデカ-12-エノリド、シス-16-ヘキサデカ-11-オリド、トランス-16-ヘキサデカ-11-オリド、シス-16-ヘキサデカ-12-オリド、トランス-1

50

6-ヘキサデカ-12-オリド、シス-15-メチル-16-ヘキサデカ-11-オリド、トランス-15-メチル-16-ヘキサデカ-11-オリド、シス-16-メチル-16-ヘキサデカ-11-オリド、トランス-16-メチル-16-ヘキサデカ-11-オリド、シス-15-メチル-16-ヘキサデカ-12-オリド、トランス-15-メチル-16-ヘキサデカ-12-オリド、シス-16-メチル-16-ヘキサデカ-12-オリド、トランス-16-メチル-16-ヘキサデカ-12-オリド、シス-17-ヘプタデカ-11-エノリド、トランス-17-ヘプタデカ-11-エノリド、シス-17-ヘプタデカ-12-エノリド、トランス-17-ヘプタデカ-12-エノリド、シス-16-メチル-17-ヘプタデカ-11-エノリド、トランス-16-メチル-17-ヘプタデカ-11-エノリド、シス-17-メチル-17-ヘプタデカ-11-エノリド、トランス-17-メチル-17-ヘプタデカ-11-エノリド、シス-16-メチル-17-ヘプタデカ-12-エノリド、トランス-16-メチル-17-ヘプタデカ-12-エノリド、シス-17-メチル-17-ヘプタデカ-12-エノリド、トランス-17-メチル-17-ヘプタデカ-12-エノリドである。

10

上に示したように、該不飽和ラクトンは、シス-及び／又はトランス-配置において調製でき、すなわち、ラクトン中に存在する二重結合が、シス-又はトランス-配置である。

最終生成物における飽和及び不飽和ラクトンの間の割合は、種々のプロセスパラメーター、例えば使用した開裂促進触媒の種類及び量、反応温度、第一及び／又は第二の溶媒の種類に影響され及び依存し得る。

20

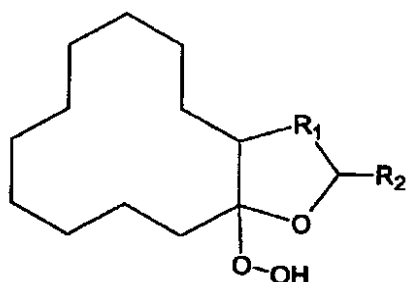
【0021】

本発明の方法を使用して得られる不飽和ラクトンは、水素化して、対応する飽和ラクトンを形成できる。該水素化方法は、本技術において公知である。該方法の例は、E P 1 2 4 3 5 8 7 において見出すことができる。このようにして得られた飽和ラクトンは、例えば香水、洗浄用に使われる物質における香料として使用するのに適している。

【0022】

本発明はさらに、以下の式に従うヒドロペルオキシドの調製方法に関しており、

【化7】



(IV)

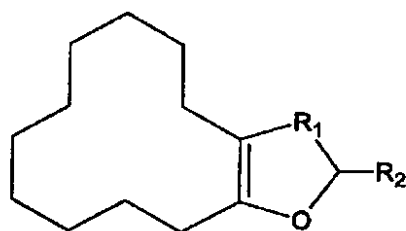
30

式中 R_1 は 1 から 6 の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状の炭化水素であり、及び R_2 は H 又は CH_3 であり、該方法は以下の工程を含み：

【0023】

(a) 以下の式に従う二環式化合物、

【化8】

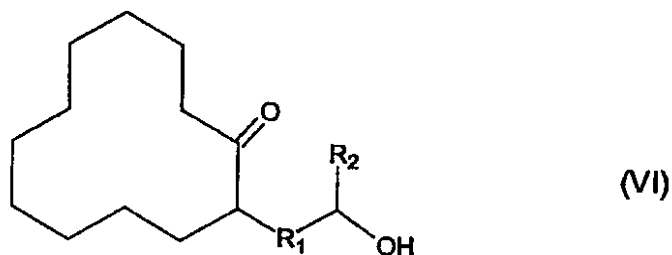


(V)

40

又は以下の式に従う単環化合物、

【化 9】



式中 R_1 及び R_2 は上記で定義したものと同一であり、
を、過酸化水素と、3以下の pK_a を有する第一の酸、及び第一の有機溶媒の合計質量に
基づいて計算して5wt%より少ない水を含む該第一の有機溶媒の存在下において反
応させる工程。

10

該第一の酸及び該第一の有機溶媒は、上記において定義している。

【0024】

本発明は、以下の例において説明される。

例

工程 (a)

1リットルの反応器に対して、223gの13-オキサビシクロ[10.4.0]ヘキサデカー-1(12)-エン(DDP)、351gのトルエン、及び7.8gの2-エチルヘキサン酸を添加し、次いで10分間混合する。0.2gの直鎖状 C_{10} アルキルベンゼン
スルホン酸を、40mlの水性70%過酸化水素溶液中に溶解させる。結果得られる過酸
化水素溶液を、該1リットル反応器に対して、温度が30℃を越えないようにしながら、
10分間の間で計量して添加する。該得られた反応混合物を1時間攪拌する。2-(3-
ヒドロキシプロピル)-1-シクロドデカノン(DDP-OH)及びトルエンを含む組
成物を得る。

20

【0025】

工程 (b)

3gのCu(II)ステアレート、132gのトルエン中に溶解させる。該Cu(II)ステアレート／トルエン混合物を、約100℃の温度まで加熱する。続いて、工程(a)で得られた組成物を、加熱したCu(II)ステアレート／トルエン混合物に、50
分の間に計量して添加し、その後結果得られた混合物を30分攪拌する。計量して添加する間及び次いで該反応混合物を攪拌している間、該反応混合物は、水／トルエン共沸混合物の沸点で、継続的に蒸留された。トルエン中のシス-ペンタデカー-11-エン-15-オリド、トランス-ペンタデカー-11-エン-15-オリド、シス-ペンタデカー-12-エン-15-オリド、及びトランス-ペンタデカー-12-エン-15-オリドの混合物が得られる。工程(a)において最初に存在するDDPの質量により87%が、ペンタデカノリド及びペンタデセノリドに転換された。

30

トルエンを除去した後、該最終生成混合物は以下を含んでいた：

DDP (出発材料)	:	1.2% (GC面積%において)
ペンタデカノリド	:	1.7%
トランス-ペンタデセノリド	:	61.9%
シス-ペンタデセノリド	:	22.8%

40

【0026】

これらの値は、GC面積%において表され、及びEP0424787において記載されている方法に従ったガスクロマトグラフィーを用いて決定された。

最終生成物におけるDDPの量が、通常の方法において得られる量と比較して低いことは、注目すべきである。

フロントページの続き

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 メイエル ヨン

オランダ エヌエルー 7 4 1 5 エーエス デフェンテル エル ハイリゲルスストラート 1 8

(72)発明者 ゲリトセン レネ

オランダ エヌエルー 1 2 3 1 テーアー ロースドレヒト ルイトガルデウェッヒ 1 1

(72)発明者 フィッシエル バルト

オランダ エヌエルー 3 8 3 1 ペーセー レオスデン ビッテルショーテン 4 2

審査官 砂原 一公

(56)参考文献 特開平 1 0 - 2 5 1 6 8 4 (J P, A)

特開平 0 8 - 2 8 3 1 8 1 (J P, A)

特開 2 0 0 2 - 2 0 1 1 7 4 (J P, A)

特開 2 0 0 4 - 0 1 8 5 2 8 (J P, A)

特開平 0 3 - 1 6 7 2 9 5 (J P, A)

OGIBIN, Y. N. et al, Synthesis of nine-, ten-, and fifteen-membered alkenolides by the oxidative cleavage of the bridging C=C bond in 2-oxabicycloalkenes, Russian Chemical Bulletin(Translation of Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya), 2 0 0 1 年, Vol. 50, No.11, p.2149-2155

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C07D 313/00-313/20

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)