(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3790560号
(P3790560)
(45)発行日　平成18年6月28日(2006.6.28)　(24)登録日　平成18年4月7日(2006.4.7)

(51)Int.Cl.		F I	
C07D 323/06	(2006.01)	C07D 323/06	
B01J 31/02	(2006.01)	B01J 31/02	103X
C07B 61/00	(2006.01)	C07B 61/00	300

請求項の数 2　(全 4 頁)

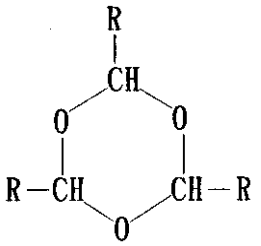
(21)出願番号　特願平7-31984
(22)出願日　平成7年2月21日(1995.2.21)
(65)公開番号　特開平8-225565
(43)公開日　平成8年9月3日(1996.9.3)
審査請求日　平成14年2月12日(2002.2.12)

(73)特許権者　591011410
小川香料株式会社
東京都中央区日本橋本町４丁目１番１１号
(74)代理人　100091731
弁理士　高木　千嘉
(74)代理人　100087930
弁理士　佐藤　辰男
(74)代理人　100080355
弁理士　西村　公佑
(72)発明者　原田　靖裕
岡山県勝田郡勝央町太平台１－２　小川香料株式会社岡山研究所内
(72)発明者　田中　國雄
岡山県勝田郡勝央町太平台１－２　小川香料株式会社岡山研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】トリオキサンの製造方法

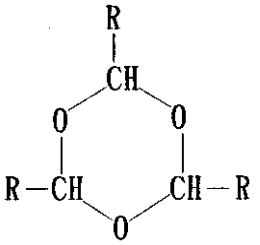
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式(Ｉ)
Ｒ－ＣＨＯ　　(Ｉ)
(式中、Ｒは１～６個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を示す)で表されるアルデヒドをメタンスルホン酸の存在下で環状三量化することを特徴とする、式(II)
【化１】



(Ⅱ)

(式中、Ｒは前述したものと同一意義を有する)で表される２,４,６－トリアルキル－１,３,５－トリオキサンの製造方法。
【請求項２】
Ｒがイソプロピル基である請求項１に記載の製造方法。
【発明の詳細な説明】

【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、２，４，６－トリアルキル－１，３，５－トリオキサンの改良された製造方法に関するものである。本化合物はエポキシ樹脂用硬化剤あるいは昇華性基剤として広い用途を有している。特に、２，４，６－トリイソプロピル－１，３，５－トリオキサン（シス・シス体）は無毒、無刺激、無味、無臭、無色であり、融点６２．５℃の適度な昇華性を有する結晶であり、種々の昇華性製剤用素材として有用である。
【０００２】
【従来の技術およびその問題点】
２，４，６－トリアルキル－１，３，５－トリオキサンは一般に酸触媒の存在下でアルキルアルデヒドを環状三量化することにより製造される。工業的規模で製造する場合、酸触媒として、例えば硫酸（特公昭52－39835号）やｐ－トルエンスルホン酸などが使用される。硫酸は安価ではあるが、強酸化性であるため、原料のアルデヒドと反応して有機酸や過酸化物を生成する。これらは精製工程で十分アルカリ洗浄することにより除去できるが痕跡量でも残存していると生成物が異臭を放つなどの問題点を有する。特に２，４，６－トリイソプロピル－１，３，５－トリオキサンは無臭であることに利点があるので、わずかな異臭であってもその使用価値がなくなる。ｐ－トルエンスルホン酸も、その製造時に使用される硫酸が残存しているため上記と同様の問題を引き起こす。さらに市販のｐ－トルエンスルホン酸は一水和塩であるが、この環状三量化反応では水分の存在が生成物の収率を低下させるので好ましくない。最近、ヘテロポリ酸を触媒として使用する製法が報告されており（特開平4－364177号)、反応後の簡便な精製工程を特徴としている。しかしながら、この製法で使用されるヘテロポリ酸は高価であり、収率も６０％と低いため、より優れた触媒の出現が望まれている。
【０００３】
【課題を解決するための手段】
本発明は、式(Ｉ)
Ｒ－ＣＨＯ　　（Ｉ）
（式中、Ｒは１～６個、好ましくは２～５個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状のアルキル基を示す）で表されるアルデヒドをメタンスルホン酸の存在下で環状三量化することを特徴とする式(II)
【化２】



（Ⅱ）

（式中、Ｒは前述したものと同一意義を有する）で表される２，４，６－トリアルキル－１，３，５－トリオキサンの製造方法からなる。
【０００４】
本発明において原料として使用されるアルデヒド(Ｉ)の好ましい例としては、ｎ－プロピルアルデヒド、イソプロピルアルデヒド、ｎ－ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ｎ－ヘキシルアルデヒド、イソヘキシルアルデヒドなどがあげられる。アルデヒド(Ｉ)としてイソブチルアルデヒドを使用して得られる２，４，６－トリイソプロピル－１，３，５－トリオキサンは無臭性の昇華性製剤用素材として特に有用である。
【０００５】
本発明の製造方法は、不活性有機溶媒中、アルデヒド（I）をメタンスルホン酸と接触させて環状三量化することにより容易に実施される。溶媒を使用しないでも反応は進行するが、所望のシス・シス体の他にシス・トランス体が副生するので溶媒を使用するのが望ま

しい。適当な不活性有機溶媒としては、ｎ－ヘキサン、ｎ－ペンタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、メチレンクロリド、エチレンジクロリド等のハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、アニソール等のエーテル類があげられる。

【０００６】

メタンスルホン酸はアルデヒド(Ｉ)に対して０.００５～０.０８当量、好ましくは０.０２～０.０４当量用いられる。反応は通常－１０～５℃、好ましくは－５～０℃で３０分～２時間行われる。所望の生成物は、常法により、例えば再結晶またはシリカゲルクロマトグラフィーによって精製される。

【０００７】

【実施例】

次に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

【０００８】

実施例１

イソブチルアルデヒド６４ｇとトルエン６４ｇの混合物を－５℃に冷却し、メタンスルホン酸０.６４ｇを加え、１時間攪拌した。反応溶液を飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄後、水洗した。トルエン溶液を減圧濃縮後、粗結晶をメタノール１２０ｇで再結晶すると、異臭を有しない２,４,６－トリイソプロピル－１,３,５－トリオキサン（シス・シス体）５４ｇ（融点：６２.５℃、収率：８４％）が得られた。

【０００９】

実施例２

メタンスルホン酸１.２８ｇとベンゼン６４ｇの混合物を－５℃に冷却し、イソブチルアルデヒド６４ｇを３０分要して滴下した。反応溶液を飽和炭酸ナトリウム水溶液で洗浄後、水洗した。ベンゼン溶液を減圧濃縮後、粗結晶をメタノール１２０ｇで再結晶すると、異臭を有しない２,４,６－トリイソプロピル－１,３,５－トリオキサン（シス・シス体）５３ｇ（融点：６２.５℃、収率：８３％）が得られた。

【００１０】

【発明の効果】

本発明によれば、生成物に異臭をもたらすことなく、収率よく、工業的に安価に２,４,６－トリアルキル－１,３,５－トリオキサンを製造する方法が提供される。

本発明の製造方法により得られる２,４,６－トリイソプロピル－１,３,５－トリオキサンは異臭がないので種々の昇華性製剤用素材として特に好適である。

フロントページの続き

(72)発明者　増田　秀樹
岡山県勝田郡勝央町太平台１－２　小川香料株式会社岡山研究所内
(72)発明者　和泉　健次郎
岡山県勝田郡勝央町太平台１－２　小川香料株式会社岡山研究所内

審査官　安藤　倫世

(56)参考文献　特公昭４０－０１３７４３（ＪＰ，Ｂ１）
特表平０９－５０６１０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０１９３７３（ＪＰ，Ａ）
特公昭５２－０３９８３５（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０４－３６４１７７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－０７６０８２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－０１３３８３（ＪＰ，Ａ）
特開昭４９－０９４８４７（ＪＰ，Ａ）
Chem. Abstr., Vol.118 (1992) 抄録番号第38959 AN=118:38959 , CN 1061597 A (1992.06.03)
THE MERCK INDEX, ELEVENTH EDITION, １９８９年, 5865：Methanesulfonic Acid, 9459：p-Toluenesulfonic Acid

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C07D323/06
B01J 31/02
C07B 61/00
CAOLD(STN)
CAPLUS(STN)
REGISTRY(STN)
CASREACT(STN)