

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報** (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5 - 44070

(43)公開日 平成 5 年(1993) 2 月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C25B 3/10		8414-4K		
C07C 31/02		6958-4H		
69/14		8018-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3 - 199229	(71)出願人	000195661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1
(22)出願日	平成 3 年(1991) 8 月 8 日	(72)発明者	畑 啓之 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住 友精化株式会社第 1 研究所内
		(72)発明者	北岸 信之 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の 1 住 友精化株式会社第 1 研究所内
		(74)代理人	弁理士 牧野 逸郎

(54)【発明の名称】長鎖脂肪族アルコール又はそのアルキルエステルの製造方法

(57)【要約】

【目的】工業的に有利な高級アルコールの製造方法を提供することにある。

【構成】 - ヒドロキシカルボン酸又は - アシロキシカルボン酸と長鎖カルボン酸とを交差コルベ型電解縮合させることによつて、長鎖脂肪族アルコール又はそのアルキルエステルを得ることができる。長鎖脂肪族アルコールのアルキルエステルは、これを加水分解すれば容易に長鎖脂肪族アルコールを得ることができる。

【特許請求の範囲】

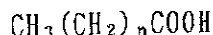
【請求項 1】一般式 (I)

【化 1】



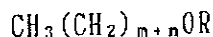
(式中、R は水素原子又はCOR₁ で表わされるアシル基を示し、R₁ は炭素数 1 ~ 6 の低級アルキル基を示し、m は 1 ~ 2 0 の数を示す。) で表わされる - ヒドロキシカルボン酸又は - アシロキシカルボン酸と、一般式 (I)

【化 2】



(式中、n は 1 ~ 3 0 の数を示す。) で表わされる長鎖カルボン酸とを交差コルベ型電解縮合させることを特徴とする一般式 (III)

【化 3】

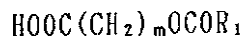


(式中、R、R₁、m 及び n は前記と同じである。) で表わされる長鎖脂肪族アルコール又はそのアルキルエステルの製造方法。

【請求項 2】電解縮合を仕込みの - ヒドロキシカルボン酸又は - アシロキシカルボン酸と長鎖カルボン酸の混合物に対して、中和度が 2 ~ 5 0 モル% になるよう塩基を用いて中和して行なうことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

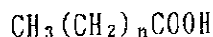
【請求項 3】一般式 (IV)

【化 4】



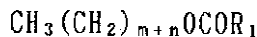
(式中、R₁ は炭素数 1 ~ 6 の低級アルキル基を示し、m は 1 ~ 2 0 の数を示す。) で表わされる - アシロキシカルボン酸と、一般式 (II)

【化 2】



(式中、n は 1 ~ 3 0 の数を示す。) で表わされる長鎖カルボン酸とを交差コルベ型電解縮合させて、一般式 (V)

【化 5】



(式中、R₁、m 及び n は前記と同じである。) で表わされる長鎖脂肪族アルコールのアルキルエステルを得、次いで、このエステルをアルカリにて加水分解することを特徴とする長鎖脂肪族アルコールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

【産業上の利用分野】本発明は、長鎖脂肪族アルコール又はそのアルキルエステルの製造方法に関する。本発明によれば、直ちに長鎖脂肪族アルコールを得ることができ、或いはそのエステルを得た場合は、その加水分解によつて、相当する長鎖脂肪族アルコールを容易に得ることができる。

【 0 0 0 2】近年、長鎖脂肪族アルコールのもつ生理活

性が注目されている。例えば、炭素数が 2 8 である長鎖脂肪族アルコールのオクタコサノールは、渡り鳥の「エネルギー代謝賦活剤」として有名であり、耐久力、精力、体力の増進等の効果があり、医薬、健康食品等の分野で注目されている。また、炭素数が 3 0 のトリアコンタノールは植物の成長促進剤としての効果が見出されている。

【 0 0 0 3】

【従来の技術】従来、高級アルコール、例えば、1 - トリアコンタノールの製造方法としては、例えば Gibson 等の方法 (J. Org. Chem., 46, 1821 (1981); Tetrahedron Lett., 1982, 157) や、特開昭 5 7 - 1 8 1 0 2 7 号公報に記載されている方法等が知られている。しかしながら、従来より知られているかかる方法によれば、いずれも目的とする高級アルコールの収率が低いこと、用いる試薬が高価であること、反応の選択性が悪く、副生成物が多いこと、反応工程が多いこと、反応操作が煩雑であること等の欠点を有し、工業的に有利な方法とはいえない。

【 0 0 0 4】オクタコサノールはワイルドライス、小麦胚芽、ロイヤルゼリー等の天然物に含まれているが、それらからオクタコサノールを抽出取得する方法は、操作が煩雑であつて、抽出コストが高いため、実用上、不利である。そこで、従来の方法における上記したような問題を解決するために、近年、長鎖ジカルボン酸モノエステルと長鎖ジカルボン酸を交差コルベ型電解縮合させて長鎖カルボン酸エステルを得、これを還元して長鎖脂肪族アルコールとする方法が提案されている (特開昭 6 1 - 6 0 8 9 3 号公報及び特開昭 6 1 - 1 5 9 5 9 1 号公報)。しかしながら、これらの方法においても、得られた長鎖カルボン酸エステルの還元にあつては水素化ホウ素ナトリウムや水素化リチウムアルミニウム等の高価な還元剤を必要としたり、また、触媒を用いて接触還元を行なう場合は、高温高压の条件を要するので、工業的に決して有利な方法とはいえない。

【 0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した問題を解決するためになされたものであつて、工業的に有利な長鎖脂肪族アルコールの製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、一般式 (I)

【 0 0 0 7】

【化 1】

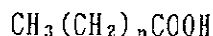


【 0 0 0 8】(式中、R は水素原子又はCOR₁ で表わされるアシル基を示し、R₁ は炭素数 1 ~ 6 の低級アルキル基を示し、m は 1 ~ 2 0 の数を示す。) で表わされる - ヒドロキシカルボン酸又は - アシロキシカルボン酸

と、一般式 (II)

【 0 0 0 9 】

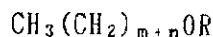
【化 2】



【 0 0 1 0 】 (式中、n は 1 ~ 3 0 の数を示す。) で表わされる長鎖カルボン酸とを交差コルベ型電解縮合させることを特徴とする一般式 (III)

【 0 0 1 1 】

【化 3】



【 0 0 1 2 】 (式中、R、R₁、m 及び n は前記と同じである。) で表わされる長鎖脂肪族アルコール又はそのアルキルエステルの製造方法が提供される。本発明の方法において出発原料として用いられる上記一般式 (I) 及び (II) で表わされる化合物は、いずれも容易に入手することができる。例えば、一般式 (I) で表わされる化合物の 1 つである炭素数 1 2 の - ヒドロキシラウリン酸は、ポリエステル等の原料であるシクロドデカノンのパイヤー・ピリガ酸化等により容易に得ることができる。 - ヒドロキシペンタデカン酸 (特開平 1 - 3 1 6 3 1 4 号公報) や 1 2 - ヒドロキシ - n - ドデカン酸 (特開昭 5 8 - 1 4 9 6 8 6 号公報) は、醗酵により生産されるものである。一般式 (I) で表わされるエステル化合物は、 - ヒドロキシカルボン酸を常法によつてエステル化することによつて容易に得ることができる。

【 0 0 1 3 】 他方の出発原料である一般式 (II) で表わされる長鎖カルボン酸は、炭素数 3 0 程度までであれば、容易に入手することができる。このような長鎖カルボン酸としては、具体的には、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、ヘンエイコサン酸、ベヘン酸、トリコサン酸、テトラコサン酸、ペンタコサン酸、ヘキサコサン酸、ヘプタコサン酸等を挙げることができる。これらのなかでも、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸等は、容易且つ低廉に入手し得るので、本発明において、出発原料として用いるに好適である。

【 0 0 1 4 】 本発明の方法に従つて、 - ヒドロキシステアリン酸又は - アシロキシステアリン酸とラウリン酸とを交差コルベ型電解縮合させることによつて、オクタコサノール又はそのエステル誘導体を得ることができ、ミリスチン酸との交差コルベ型電解縮合によれば、トリアコンタノール又はそのエステル誘導体を得ることができる。また、オクタコサノールは、上記した組合わせのほかにも、例えば、 - ヒドロキシパルミチン酸とミリスチン酸とを交差コルベ型電解縮合させることによつても得ることができる。

【 0 0 1 5 】 上記化合物 (I) 及び (III) において、R₁

で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、tert - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が一般に用いられるが、経済的見地からは、メチル基及びエチル基が特に好ましい。 - ヒドロキシカルボン酸又は - アシロキシカルボン酸と長鎖カルボン酸との使用割合は、特に制限がなく、広い範囲から適宜選択することができるが、通常、前者に対して、後者を 0.5 ~ 5.0 倍モル、好ましくは等モル ~ 2 10 倍モル程度用いるのがよい。

【 0 0 1 6 】 また、本発明においては、電解縮合反応に有害な影響を与えなければ、どのような反応溶媒も用いることができるが、電解に対する安定性及び経済的な見地からは、反応溶媒として、特にアルコールが推奨される。かかるアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール又はこれらの混合物等を挙げることができる。これらのアルコールには若干量の水が含有されていてもよい。水の含有量は、通常、1 ~ 2 0 重量%程度の範囲である。

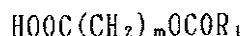
【 0 0 1 7 】 更に、本発明においては、出発原料である - ヒドロキシカルボン酸又は - アシロキシカルボン酸と長鎖カルボン酸との反応系内における濃度は、合計量で、通常、1 ~ 3 0 重量%、好ましくは 2 ~ 2 5 重量%の範囲である。本発明の方法によれば、電解縮合の際の伝導性を高めるために、 - ヒドロキシカルボン酸、 - アシロキシカルボン酸及び長鎖カルボン酸は、これらを中和して用いるのが望ましい。中和剤は、通常に知られているものでよく、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、メチラート、エチラート又はアミン塩等を挙げることができる。かかる中和剤は、通常、 - ヒドロキシカルボン酸又は - アシロキシカルボン酸と長鎖カルボン酸との混合物の仕込み時の中和度が 2 ~ 5 0 モル%、好ましくは 5 ~ 4 0 モル%となるように用いるのが好ましい。

【 0 0 1 8 】 本発明の方法による電解縮合において、電極材料としては、陽極には、通常、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム等が単独又は合金で用いられる。しかし、これらに代えて、チタン、タンタル等に白金をめつきしたものをを用いてもよい。また、陰極には、水素過電圧の低いものが好ましく、特に限定されないが、白金、鉄、ステンレススチール、チタン等が用いられる。

【 0 0 1 9 】 本発明の方法において、電解縮合は、通常、2 0 ~ 7 0 、好ましくは 5 0 ~ 6 0 の範囲の電解液温度にて、電流密度 1 ~ 4 0 A / dm² で行なわれる。以上のように、本発明の方法によれば、一般式 (I) で表わされる化合物として - ヒドロキシカルボン酸を用いれば、直ちに高級脂肪族アルコールを得ることができる。また、 - ヒドロキシカルボン酸に代えて、一般式

【 0 0 2 0 】

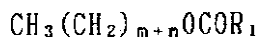
【化 4】



【 0 0 2 1 】 (式中、 R_1 は炭素数 1 ~ 6 の低級アルキル基を示し、 m は 1 ~ 2 0 の数を示す。) で表わされる - アシロキシカルボン酸を用いれば、一般式

【 0 0 2 2 】

【化 5】



【 0 0 2 3 】 (式中、 R_1 、 m 及び n は前記と同じである。) で表わされる高級脂肪族アルコールのアルキルエステルを得ることができる。このエステルを加水分解すれば、対応する高級脂肪族アルコールを容易に得ることができる。

【 0 0 2 4 】 このような高級脂肪族アルコールのエステルを加水分解して高級アルコールとするには、通常、ナトリウム、カリウム、カルシウム等の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩等のアルカリの存在下で加水分解すればよい。上記高級脂肪族アルコールのエステルに水と上記アルカリを加えて加熱するのみでも、エステルの加水分解を起こさせることができるが、一般には、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコールを反応溶媒として反応系内に加えておくと、反応系を均一にすることができ、加水分解速度を速めることができる。反応系を均一にすることができれば、ジオキサン等の水混和性の溶媒も用いることができる。加水分解温度は、高温であればあるほど、反応が速く進むので好ましい。

【 0 0 2 5 】 加水分解終了後の反応混合物から高級脂肪族アルコールを取出すには、前記溶媒としてのアルコールを反応混合物から除去して、高級脂肪族アルコールを

【 0 0 2 6 】

【実施例】 以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

実施例 1

容量 1 0 0 0 ml のピーカー型無隔膜電解セル内に、陽極として白金チタン板 (1 2 . 0 cm × 1 5 . 0 cm) を、陰極としてステンレススチール板 (1 2 . 0 cm × 1 5 . 0 cm) を、約 5 cm の間隔をおいて取り付けた。

【 0 0 2 7 】 ラウリン酸 4 0 . 0 g (0 . 2 0 モル)、 - ヒドロキシステアリン酸 6 0 . 0 g (0 . 2 0 モル)、水 1 0 g 及び水酸化カリウム 2 . 2 4 g (0 . 0 4 モル) をメタノール 5 0 0 g に溶解し、この溶液を上記の電解セル内に導入し、5 0 にてマグネチックスターラーで激しく攪拌しながら、定電流条件下 (5 A) で電解を行なった。電流密度は 5 A / d m² であった。

【 0 0 2 8 】 - ヒドロキシステアリン酸に対して、4.

0 フアラデー / モルの通電を行なった後、得られた反応液から減圧下にメタノールを留去した後、エーテル抽出を行なった。このエーテル抽出液には主生成物のオクタコサノール 5 1 . 8 g (0 . 1 3 モル) 及び原料のラウリン酸 7 . 8 g 及び - ヒドロキシステアリン酸 1 3 . 3 g が含まれていた。オクタコサノールの収率は 6 3 % であった。

実施例 2

出発原料として、ラウリン酸 4 0 . 0 g (0 . 2 0 モル) と - アセチロキシステアリン酸 6 4 . 8 g (0 . 2 0 モル) とを用いた以外は、実施例 1 と同様に処理して、オクタコサノールのアセチルエステル誘導体を 5 6 . 0 g、収率 6 2 % で得た。

【 0 0 2 9 】 このアセチルエステル誘導体にメタノール 2 0 0 g、水 1 0 0 g 及び水酸化ナトリウム 1 0 g を加えて 2 時間還流し、これに水 5 0 0 g を加えた後、メタノールを留去した。1 0 まで冷却した後、濾過して、オクタコサノールを 4 5 . 1 g、収率 5 5 % で得た。

実施例 3

20 出発原料として、ミリスチン酸 (0 . 2 0 モル) 及び - アセトキシパルミチン酸 (0 . 2 0 モル) を用い、溶媒としてイソプロパノールを用いた以外は、実施例 1 と同様に処理して、オクタコサノールのアセチルエステル誘導体を収率 6 1 % で得た。

実施例 4

出発原料として、パルミチン酸 (0 . 2 0 モル) 及び - ヒドロキシパルミチン酸 (0 . 2 0 モル) を用い、溶媒としてイソプロパノールを用いた以外は、実施例 1 と同様に処理して、トリアコンタノールを収率 5 9 % で得た。

30 【 0 0 3 0 】

【発明の効果】 従来、高級アルコールを合成する方法としては、化学合成による方法が知られているが、いずれも用いる試薬が高価であるうえに、反応工程が長いために、目的とする高級アルコールの収率が低いものであった。そこで、効率のよい方法として、長鎖カルボン酸と長鎖ジカルボン酸モノエステルの交差コルベ型電解縮合反応が開発された。この方法によれば、目的とする長鎖カルボン酸のエステルが得られるが、アルコールとするためには、高価で工業的に取扱いが難しい還元剤で還元する必要があった。

40 【 0 0 3 1 】 しかしながら、本発明の方法によれば、低廉に入手し得る長鎖カルボン酸と - ヒドロキシカルボン酸又は - アシロキシカルボン酸を電解縮合させることによつて、容易に相当する長鎖アルコール又はそのエステルを得ることができる。即ち、本発明の方法によれば、煩雑な還元を経ずして、長鎖アルコールを得ることができる。