

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—164749

⑪ Int. Cl.³
C 07 C 59/185
51/09
51/373
59/76

識別記号

庁内整理番号
8318—4H

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

8318—4H

(全 7 頁)

⑭ α-ケト酸または / およびその塩の製造法

加古川市野口町野口119—115

⑮ 特 願 昭58—39701

⑯ 発 明 者 畑啓之

加古川市上荘町国包189—1

⑰ 出 願 昭58(1983)3月9日

⑯ 発 明 者 森下剛志

⑱ 発 明 者 河村昌男

姫路市飾磨区今在家1044

明石市東朝霧丘18—10

⑱ 発 明 者 西森弘訓

⑲ 発 明 者 安久津成一

姫路市飾磨区今在家1044

加古川市八幡町中西条1000—33
9

⑰ 出 願 人 製鉄化学工業株式会社

兵庫県加古郡播磨町宮西346番

⑳ 発 明 者 高橋正英

地の1

明 細 書

1. 発明の名称 α-ケト酸または / およびその塩の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 $\begin{matrix} R^1 \\ | \\ R^2 \end{matrix} > CHCHO$ で表わされるアルデヒド (こゝに $R^1 R^2$ は $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基、ハロゲン置換アルキル基、 $C_3 \sim C_8$ のシクロアルキル基、あるいは芳香族炭化水素基を示す。) と一般式 $(COOR^3)_2$ で表わされるシユウ酸エステル (こゝに R^3 は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。) とを金属アルコールの存在下に反応させた系にアルカリを加えて加水分解し、あるいはさらに鉱酸を用させることを特徴とする一般式 $\begin{matrix} R^1 \\ | \\ R^2 \end{matrix} > CHCOCO OH$ で表わされる α-ケト酸 (こゝに R^1, R^2 は前記に同じ) の製造法。

(2) アルデヒドがイソブチルアルデヒドである特許請求の範囲(1)記載の方法。

(3) アルデヒドが2-メチルブタナールである特許請求の範囲(1)記載の方法。

(4) シユウ酸エステルがシユウ酸ジエチルである特許請求の範囲(1)記載の方法。

(5) シユウ酸エステルがシユウ酸ジブチルである特許請求の範囲(1)記載の方法。

(6) 金属アルコールがソジウムメチラートである特許請求の範囲(1)記載の方法。

(7) 金属アルコールがソジウムエチラートである特許請求の範囲(1)記載の方法。

(8) アルカリが苛性ソーダである特許請求の範囲(1)記載の方法。

(9) アルカリが苛性カリである特許請求の範囲(1)記載の方法。

(10) 溶媒の存在下に反応させる特許請求の範囲(1)記載の方法。

(11) 溶媒がメタノールである特許請求の範囲(1)記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、α-ケト酸またはその塩の製造法に関する、さらに委しくは対応するアルデヒドとシユウ酸エステルからα-ケト酸またはその塩を製

造する新規な方法に関するものである。

α-ケト酸には種々の化合物が含まれているが、α-アミノ酸の出発物質、除草剤の中間体、尿毒症および腎不全治療に有効な医薬品、あるいはヘヤトリートメント剤等各方面の用途に用いられる有用な化合物である。

従来公知の製造法としては

(1) α-アミノ酸にアミノ酸酸化酵素を作用させる方法
The Biochemical Journal, 50, 258(1951)

J. of Biological Chemistry, 153, 387(1944)

特開昭 52-114091

Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 665(1958)

(2) 不飽和ヒダントインとアルカリ金属水酸化物の水溶液を反応させる方法

Encyclopedia of Chem Technology, 11, 148(1966)

特開昭 53-46920

特開昭 54-88217

(3) 芳香族アルデヒドとヒダントインとの縮合物のアルカリ加水分解による方法

Monat, 1961, 92, 335~342, 343~351

- 3 -

／およびその塩を得ることがわかり本発明を完成した。

即ち本発明の目的は、工業的に有用なα-ケト酸または／およびその塩を収率よく工業的に有利に製造する方法を提供するにあり、その要旨は一般式 $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > CHCHO$ で表わされるアルデヒド（ここに R_1, R_2 は $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基、もしくはハロゲン置換アルキル基、あるいは芳香族炭化水素基を示す。）と一般式 $COOR_3$ で表わされるシユウ酸エステル（ここに R_3 は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。）とを金属アルコラートの存在下に反応させた系にアルカリを加えて加水分解し、あるいはさらに触媒を作用させることを特徴とする一般式 $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > CHCOCOOR_3$ で表わされるα-ケト酸（ここに R_1, R_2 は前記に同じ）の製造法である。

本発明は従来文献に記載のない新規な方法であり、その反応機構は次式のごとく推定される。例として $R_1 = R_2 = CH_3$ の場合下記のとおり $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CHCHO$ とする。

(4) シアン化アシル化合物のケン化反応

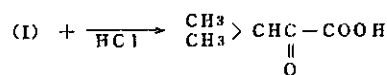
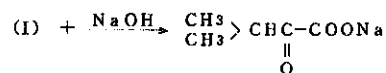
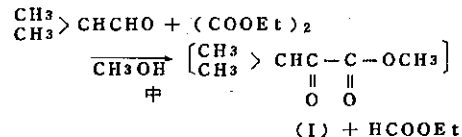
特開昭 53-46919

等種々の方法が知られているが(1)のα-アミノ酸、(2)の不飽和ヒダントイン、(3)のヒダントイン、(4)のシアン化アシル化合物のいずれの原料も高価かつ入手困難であり、工業的に有利な製法とは云えない。また(5)比較の入手が容易なイソブチルアルデヒドを原料としてハロゲン化オキシムとなし、これをNaCNでシアノ化オキシム体として加水分解する方法〔U.S.P. 4302, 402(1980)〕もあるが、ハロゲン化、シアノ化工程が複雑で収率も良くない。

このような状況に鑑み本発明者は工業的に有利な前記α-ケト酸の製造方法について鋭意検討を行なった結果、イソブチルアルデヒドとシユウ酸ジエチルをアルカリの存在下に反応させ、これを加水分解すれば、収率よくジメチルピルビン酸を得ることを見出し本発明に至った。

さらに各種の置換基を有するアルデヒド類について検討を加えた結果、対応するα-ケト酸または

- 4 -



本発明で用いる $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > CHCHO$ で表わされるアルデヒドは R_1, R_2 が同じであってもよく異っていてもよい。通常 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基であるが、場合にはハロゲン原子によって置換されたアルキル基あるいは R_1, R_2 が互に結合して、場合によっては炭素数1~5のアルキル基またはハロゲン原子殊に塩素原子1個以上によって置換された3~8員環のシクロアルキル基を形成していてもよい。

その例としては、イソブチルアルデヒド、2-メチルブチナール、2-メチルペンタナール、2-メチルヘキサナール、2-メチルヘプタナール、2-

- 6 -

- 5 -

2-クロロメチルヘブタナール, 2-クロロメチルオクタナール,
2-クロロメチルノナナール, 2-クロロメチルデカナール, 2-
クロロメチルウンデカナール, 2-クロロメチルドデカナール, 2-
クロロメチルトリデカナール, 2-クロロメチルトトラデカナ-
ール, 2-クロロメチルペンタデカナール, 2-クロロメチルヘキサ
デカナール, 2-クロロメチルヘプタデカナール, 2-クロロメチ
ルオクタデカナール, 2-クロロメチルノナデカナール, 2-クロ
ロメチルエイコサナール

2-プロモメチルプロパナール, 2-プロモメチルブタナール,
2-プロモメチルペンタナール, 2-プロモメチルヘキサナール,
2-プロモメチルヘブタナール, 2-プロモメチルオクタナール,
2-プロモメチルノナナール, 2-プロモメチルデカナール, 2-
プロモメチルウンデカナール, 2-プロモメチルドデカナール, 2-
プロモメチルトリデカナール, 2-プロモメチルトトラデカナ-
ール, 2-プロモメチルペンタデカナール, 2-プロモメチルヘキサ
デカナール, 2-プロモメチルヘプタデカナール, 2-プロモメチ
ルオクタデカナール, 2-プロモメチルノナデカナール, 2-プロ
モメチルエイコサナール

シクロプロパンカルバルデヒド, シクロブタンカルバルデヒド,
シクロペンタンカルバルデヒド, シクロヘキサンカルバルデヒド,

- 11 -

対応して、ジメチルビルビン酸, 3-メチル-2-ケトベタン
酸, 3-エチル-2-ケトペンタン酸, 3-エチル-2-ケトヘ
キサン酸, 3-メチル-2-ケトヘブタン酸, 3-メチル-2-
ケトオクタン酸, 3-メチル-2-ケトノナン酸, 3-メチル-
2-ケトデカン酸, 3-メチル-2-ケトウンデカン酸, 3-メ
チル-2-ケトドデカン酸, 3-メチル-2-ケトトリデカン酸,
3-メチル-2-ケトテトラデカン酸, 3-メチル-2-ケトペ
ンタデカン酸, 3-メチル-2-ケトヘキサデカン酸, 3-メチ
ル-2-ケトヘブタデカン酸, 3-メチル-2-ケトオクタデカ
ン酸, 3-メチル-2-ケトノナデカン酸, 3-エチル-2-ケ
トペンタン酸, 3-エチル-2-ケトヘキサン酸, 3-エチル-2-
ケトヘブタン酸, 3-エチル-2-ケトオクタン酸, 3-エチ
ル-2-ケトノナン酸, 3-エチル-2-ケトデカン酸, 3-エ
チル-2-ケトウンデカン酸, 3-エチル-2-ケトドデカン酸,
3-エチル-2-ケトトリデカン酸, 3-エチル-2-ケトテ
トラデカン酸, 3-エチル-2-ケトペンタデカン酸, 3-エチル
2-ケトヘキサデカン酸, 3-エチル-2-ケトヘブタデカン
酸, 3-エチル-2-ケトオクタデカン酸, 3-エチル-2-ケ
トノナデカン酸, 3-プロピル-2-ケトヘキサン酸, 3-プロ
ピル-2-ケトヘブタン酸, 3-プロピル-2-ケトオクタン酸,

- 13 -

シクロヘブタンカルバルデヒド, シクロオクタンカルバルデヒド,
4-メチルシクロヘキサンカルバルデヒド, 4-エチルシクロヘキ
サンカルバルデヒド, 4-イソプロピルシクロヘキサンカルバルデ
ヒド, 4-n-プロピルシクロヘキサンカルバルデヒド, 4-n-
ブチルシクロヘキサンカルバルデヒド, 4-sec-ブチルシクロヘ
キサンカルバルデヒド, 4-イソブチルシクロヘキサンカルバルデ
ヒド, 4-tert-ブチルシクロヘキサンカルバルデヒド, 4-ア
ミルシクロヘキサンカルバルデヒド, 4-ネオペンチルシクロヘキ
サンカルバルデヒド, 4-クロロシクロヘキサンカルバルデヒド,
4-プロモシクロヘキサンカルバルデヒド, 2,4-ジクロロシクロ
ヘキサンカルバルデヒド, 2,4,6-トリクロロシクロヘキサンカ
ルバルデヒド, 2,4-ジメチルシクロヘキサンカルバルデヒド, 2,
4,6-トリメチルシクロヘキサンカルバルデヒド等が挙げられ
る。

シユウ酸エステルとしては(COOR)₂のRがC₁
C₅のアルキルエステルがいずれも使用できるが
ケト酸には入って来ないため通常ジメチルシユ
ウ酸, ジエチルシユウ酸, ジプロピルシユウ酸, ジ
ブチルシユウ酸等炭素数の小さいものが使用される。
これより生成されるα-ケト酸は前記アルデヒドに

- 12 -

3-プロピル-2-ケトノナン酸, 3-プロピル-2-ケトデカ
ン酸, 3-プロピル-2-ケトウンデカン酸, 3-プロピル-2-
ケトドデカン酸, 3-プロピル-2-ケトトリデカン酸, 3-
プロピル-2-ケトテトラデカン酸, 3-プロピル-2-ケトペ
ンタデカン酸, 3-プロピル-2-ケトヘキサデカン酸, 3-ブ
チル-2-ケトヘブタデカン酸, 3-プロピル-2-ケトオク
タデカン酸, 3-プロピル-2-ケトノナデカン酸, 3-ブチル-
2-ケトヘブタン酸, 3-ブチル-2-ケトオクタン酸, 3-ブ
チル-2-ケトノナン酸, 3-ブチル-2-ケトデカン酸, 3-
ブチル-2-ケトウンデカン酸, 3-ブチル-2-ケトドデカン
酸, 3-ブチル-2-ケトトリデカン酸, 3-ブチル-2-ケト
テトラデカン酸, 3-ブチル-2-ケトペンタデカン酸, 3-ブ
チル-2-ケトヘキサデカン酸, 3-ブチル-2-ケトヘブタデ
カン酸, 3-ブチル-2-ケトオクタデカン酸, 3-ブチル-2-
ケトノナデカン酸, 3-ペンチル-2-ケトオクタン酸, 3-
ペンチル-2-ケトノナン酸, 3-ペンチル-2-ケトデカン酸,
3-ペンチル-2-ケトウンデカン酸, 3-ペンチル-2-ケト
ドデカン酸, 3-ペンチル-2-ケトトリデカン酸, 3-ペンチル
-2-ケトテトラデカン酸, 3-ペンチル-2-ケトペンタデカ
ン酸, 3-ペンチル-2-ケトヘキサデカン酸, 3-ペンチル-

- 14 -

2-ケトヘプタデカン酸, 3-ペンチル-2-ケトオクタデカン酸, 3-ペンチル-2-ケトノナデカン酸, 3-ヘキシル-2-ケトノナン酸, 3-ヘキシル-2-ケトデカン酸, 3-ヘキシル-2-ケトウンデカン酸, 3-ヘキシル-2-ケトドデカン酸, 3-ヘキシル-2-ケトトリデカン酸, 3-ヘキシル-2-ケトテトラデカン酸, 3-ヘキシル-2-ケトペンタデカン酸, 3-ヘキシル-2-ケトヘキサデカン酸, 3-ヘキシル-2-ケトヘプタデカン酸, 3-ヘキシル-2-ケトオクタデカン酸, 3-ヘキシル-2-ケトノナデカン酸, 3-ヘプチル-2-ケトデカン酸, 3-ヘプチル-2-ケトウンデカン酸, 3-ヘプチル-2-ケトドデカン酸, 3-ヘプチル-2-ケトトリデカン酸, 3-ヘプチル-2-ケトテトラデカン酸, 3-ヘプチル-2-ケトペンタデカン酸, 3-ヘプチル-2-ケトヘキサデカン酸, 3-ヘプチル-2-ケトヘプタデカン酸, 3-ヘプチル-2-ケトオクタデカン酸, 3-ヘプチル-2-ケトノナデカン酸, 3-オクチル-2-ケトウンデカン酸, 3-オクチル-2-ケトドデカン酸, 3-オクチル-2-ケトトリデカン酸, 3-オクチル-2-ケトテトラデカン酸, 3-オクチル-2-ケトペンタデカン酸, 3-オクチル-2-ケトヘキサデカン酸, 3-オクチル-2-ケトヘプタデカン酸, 3-オクチル-2-ケトオクタデカン酸, 3-オ

- 15 -

3-ペンタデシル-2-ケトオクタデカン酸, 3-ペンタデシル-2-ケトノナデカン酸, 3-ヘキサデシル-2-ケトノナデカン酸, 3-メチル-2-ケトエイコサン酸, 3-メチル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-エチル-2-ケトエイコサン酸, 3-エチル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-プロピル-2-ケトエイコサン酸, 3-プロピル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-ブチル-2-ケトエイコサン酸, 3-ブチル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-ペンチル-2-ケトエイコサン酸, 3-ペンチル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-ヘキシル-2-ケトエイコサン酸, 3-ヘキシル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-ヘプチル-2-ケトエイコサン酸, 3-ヘプチル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-オクチル-2-ケトエイコサン酸, 3-オクチル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-ノニル-2-ケトエイコサン酸, 3-ノニル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-デシル-2-ケトエイコサン酸, 3-デシル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-ウンデシル-2-ケトエイコサン酸, 3-ウンデシル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-ドデシル-2-ケトエイコサン酸, 3-ドデシル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-トリデシル-2-ケトエイコサン酸, 3-トリデシル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-テトラデシル-2-ケトエイコサン酸, 3-テトラデシル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-ペ

- 17 -

クチル-2-ケトノナデカン酸, 3-ノニル-2-ケトドデカン酸, 3-ノニル-2-ケトトリデカン酸, 3-ノニル-2-ケトテトラデカン酸, 3-ノニル-2-ケトペンタデカン酸, 3-ノニル-2-ケトヘキサデカン酸, 3-ノニル-2-ケトヘプタデカン酸, 3-ノニル-2-ケトオクタデカン酸, 3-ノニル-2-ケトノナデカン酸, 3-デシル-2-ケトトリデカン酸, 3-デシル-2-ケトテトラデカン酸, 3-デシル-2-ケトペンタデカン酸, 3-デシル-2-ケトヘキサデカン酸, 3-デシル-2-ケトヘプタデカン酸, 3-デシル-2-ケトオクタデカン酸, 3-デシル-2-ケトノナデカン酸, 3-ウンデシル-2-ケトテトラデカン酸, 3-ウンデシル-2-ケトペンタデカン酸, 3-ウンデシル-2-ケトヘキサデカン酸, 3-ウンデシル-2-ケトヘプタデカン酸, 3-ウンデシル-2-ケトオクタデカン酸, 3-ウンデシル-2-ケトノナデカン酸, 3-ドデシル-2-ケトペンタデカン酸, 3-ドデシル-2-ケトヘキサデカン酸, 3-ドデシル-2-ケトヘプタデカン酸, 3-ドデシル-2-ケトオクタデカン酸, 3-ドデシル-2-ケトノナデカン酸, 3-トリデシル-2-ケトヘキサデカン酸, 3-トリデシル-2-ケトヘプタデカン酸, 3-トリデシル-2-ケトオクタデカン酸, 3-トリデシル-2-ケトノナデカン酸, 3-テトラデシル-2-ケトヘプタデカン酸, 3-テトラデシル-2-ケトオクタデカン酸, 3-テトラデシル-2-ケトノナデカン酸,

- 16 -

ンタデシル-2-ケトエイコサン酸, 3-ペンタデシル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-ヘキサデシル-2-ケトエイコサン酸, 3-ヘキサデシル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-ヘプタデシル-2-ケトエイコサン酸, 3-ヘプタデシル-2-ケトヘネイコサン酸, 3-オクタデシル-2-ケトエイコサン酸, 3-オクタデシル-2-ケトヘネイコサン酸

3-クロロメチル-2-ケトブタン酸, 3-クロロメチル-2-ケトペンタン酸, 3-クロロメチル-2-ケトヘキサン酸, 3-クロロメチル-2-ケトヘプタン酸, 3-クロロメチル-2-ケトオクタタン酸, 3-クロロメチル-2-ケトノナン酸, 3-クロロメチル-2-ケトデカン酸, 3-クロロメチル-2-ケトウンデカン酸, 3-クロロメチル-2-ケトドデカン酸, 3-クロロメチル-2-ケトトリデカン酸, 3-クロロメチル-2-ケトテトラデカン酸, 3-クロロメチル-2-ケトペンタデカン酸, 3-クロロメチル-2-ケトヘキサデカン酸, 3-クロロメチル-2-ケトヘプタデカン酸, 3-クロロメチル-2-ケトオクタデカン酸, 3-クロロメチル-2-ケトノナデカン酸, 3-クロロメチル-2-ケトエイコサン酸, 3-クロロメチル-2-ケトヘネイコサン酸

3-プロモメチル-2-ケトブタン酸, 3-プロモメチル-2

- 18 -

α-ケトペンタン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトヘキサン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトヘプタン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトオクタン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトノナン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトデカン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトウンデカン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトドデカン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトトリデカン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトテトラデカン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトペンタデカン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトヘキサデカン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトヘプタデカン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトオクタデカン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトノナデカン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトエイコサン酸, 3-ブロモメチル-2-ケトヘネイコサン酸

2-シクロプロピル-2-ケト酢酸, 2-シクロブチル-2-ケト酢酸, 2-シクロペンチル-2-ケト酢酸, 2-シクロヘキシル-2-ケト酢酸, 2-シクロヘプチル-2-ケト酢酸, 2-シクロオクチル-2-ケト酢酸, 2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-ケト酢酸, 2-(4-エチルシクロヘキシル)-2-ケト酢酸, 2-(4-イソプロピルシクロヘキシル)-2-ケト酢酸, 2-(4-n-プロピルシクロヘキシル)-2-ケト酢酸, 2-(4-n-ブチルシクロヘキシル)-2-ケト酢酸, 2-(4-

- 19 -

また、本発明で加水分解に用いるアルカリは苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の通常用いられるアルカリを使用する。

本発明で用いる鉱酸は、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸が用いられるが、通常塩酸を用いる²が都合よく好結果が得られる。

次に本発明の実施態様について説明すると、脱水、乾燥したアルコール等の不活性溶媒に不活性雰囲気中で金属アルコラートとシユウ酸エステルを混合し、冷却しながら乾燥したアルデヒドを滴下し熟成する。この系にアルカリ金属水酸化物水溶液を加え加水分解するとα-ケト酸のアルカリ金属塩が得られる。

またこの系にそのままさらに鉱酸を添加し、系を酸性にすると遊離のα-ケト酸が生成するので、酢酸エチル、エーテル等の適当な溶媒で抽出、脱水したのち蒸留して目的のケト酸を得ることが出来る。この際、鉱酸の添加量によってはα-ケト酸のアルカリ金属塩と遊離のα-ケト酸の混合物

- 21 -

sec-ブチルシクロヘキシル)-2-ケト酢酸, 2-(4-イソブチルシクロヘキシル)-2-ケト酢酸, 2-(4-tert-ブチルシクロヘキシル)-2-ケト酢酸, 2-(4-アミルシクロヘキシル)-2-ケト酢酸, 2-(4-ネオペンチルシクロヘキシル)-2-ケト酢酸, 2-(4-クロロシクロヘキシル)-2-ケト酢酸, 2-(4-プロモシクロヘキシル)-2-ケト酢酸, 2-(2,4-ジクロロシクロヘキシル)-2-ケト酢酸, 2-(2,4,6-トリクロロシクロヘキシル)-2-ケト酢酸, 2-(2,4-ジメチルシクロヘキシル)-2-ケト酢酸, 2-(2,4,6-トリメチルシクロヘキシル)-2-ケト酢酸等が挙げられる。

本発明で用いる金属アルコラートとしては、ROM (ここにRはC1~C18のアルキル基, Mはアルカリ金属またはアルカリ土金属を示す。)で表わされる金属アルコラートで、その例としてはナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ペンチキシド、ナトリウムブトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムtert-ペンチキシド、カリウムメトキシド、が挙げられる。

- 20 -

を得ることもできる。

アルデヒドとシユウ酸エステルの反応は無溶媒下にも実施できるが、溶媒を用いた方が取扱いが容易であるので通常は溶媒中で反応させる。適当な溶媒としては、本発明の反応に不活性のものであればいずれも使用できるが、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール等の低級アルコール類、グリコール類、ジオキサン、フラン等の環状エーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、アニソール等の通常の脂肪族、芳香族エーテル類やヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の通常用いられる溶媒が使用される。

本発明の反応に際し、アルデヒドとシユウ酸エステルのモル比は0.5~5.0の範囲がよく、好ましくは1.0~1.2の範囲で好収率が得られる。

またアルデヒドとアルカリとのモル比は、0.2~5の範囲が適当であり、好ましくは1.0~1.2の範囲で好収率が得られる。

加水分解に用いる鉱酸については、アルデヒド

- 22 -

と銀酸のモル比が0.01～2の範囲がよく、好ましくは0.3～0.5の範囲で好収率が得られる。反応温度は、-70℃が50℃までの広い範囲に亘って可能であるが、好ましくは8～12℃の常温で充分収率よく反応する。

また加水分解のときの温度範囲は、0～70℃好ましくは15～30℃の範囲で好適に実施できた。

本発明は全く新規な方法であり、入手容易なアルデヒド、シユウ酸エステルの組合せで各種のα-ケト酸類を製造できる。反応工程が短かく操作も簡単であるところから工業的に有利な方法であり、今後各方面に利用できるすぐれた方法である。以下実施例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1.

28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液

19.3gに窒素雰囲気中でシユウ酸ジエチル14.6gを加え反応温度10℃に保って反応させた。この溶液をそのまま1時間熟成した後、イソブチルア

ルデヒド8.65gを加え10℃で1時間反応させた。この反応液に20%苛性ソーダ40gを加え20℃で1時間加水分解した。生成したジメチルビルビン酸ソーダ塩に濃塩酸40mlを加え1時間攪拌した後、ガスクロマトグラフで分析した結果、収率91%でジメチルビルビン酸が得られた。この酸性溶液から減圧下にメタノールを除去した後、エーテルで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥した。エーテル溶液を濃縮減圧蒸留して、ジメチルビルビン酸7.34gを得た。

沸点48℃(6 mmHg) 収率は63.3%であった。
実施例 2.

28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液

38.6gを入れた200mlフラスコを窒素置換し、反応温度を10℃に保ってシユウ酸ジエチル29.2gを、続いて1時間後にイソブチルアルデヒド17.3gを、さらに1時間後に20%苛性ソーダ48.0gを加えて20℃で1時間加水分解した。反応溶液を塩酸でpH4に調整した後、減圧下に濃縮乾固し生成した固体をアセトン50mlで洗浄した。得ら

れたジメチルビルビン酸ナトリウム塩を無水メタノールで抽出し、塩化ナトリウムを除去してメタノール溶液を濃縮した。

濃縮物を減圧乾燥し、ジメチルビルビン酸ナトリウム塩20.81gを得た。収率は75.4%であった。

実施例 3.～10.

実施例 1.と同様の方法で各種アルデヒドを原料とし、対応するα-ケト酸を製造した結果を表1に示す。

表 1

実施例	原料		反応条件	生成物	収率
	アルデヒド類	シユウ酸エステル			
3	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CHCHO}$	$(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	10℃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CHCOCOOH}$ b.p.12 75~80℃	85%
4	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CHCHO}$	$(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	10℃	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CHCOCOOH}$ b.p.6 70~75℃	80%
5	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{matrix} \text{CHCHO}$	$(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	12℃	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{matrix} \text{CHCOCOOH}$ b.p.13 140~145℃	75%

出願人 製鉄化学工業株式会社
代表者 佐々木 浩