

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年3月17日 (17.03.2005)

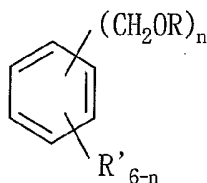
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/023745 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 47/54, 45/30, 201/12, 205/19, 47/575, 47/55, 47/546, 47/542
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010872
- (22) 国際出願日: 2003年8月27日 (27.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): イハラケミカル工業株式会社 (IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒110-0008 東京都台東区池之端1丁目4番26号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川添 健太郎 (KAWAZOE, Kentaro) [JP/JP]; 〒421-3306 静岡県庵原郡富士川町中之郷2256番地 イハラケミカル工業株式会社 研究所内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

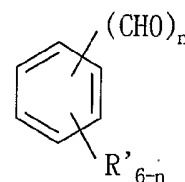
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC ALDEHYDE

(54) 発明の名称: 芳香族アルデヒドの製造方法



MBrO_m

(2)



(57) Abstract: An aromatic aldehyde of the general formula: (3) (wherein R' and n are as defined below) is produced by a process characterized in that a benzyl compound of the general formula: (1) (wherein R represents a hydrogen atom, etc.; n is an integer of 1 to 6; and R' s may be identical with or different from each other, and each represent a hydrogen atom, an alkyl group, a substituted or unsubstituted phenyl group, etc.) is reacted with a bromoxide of the general formula: MBrO_m (2) (wherein M represents a hydrogen atom or a metal atom; and m is an integer of 1 to 3) in the presence of an acid catalyst. Aromatic aldehyde compounds can be produced with high selectivity by simple operation without the need to use expensive catalysts and transition metals.

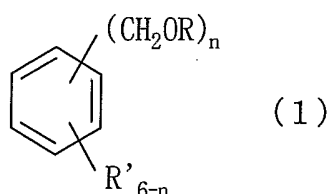
[続葉有]

WO 2005/023745 A1



(57) 要約:

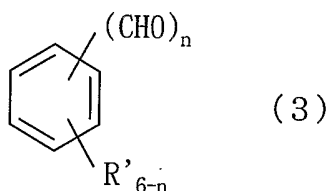
一般式 (1)



(式中、Rは水素原子等を示し、nは1～6の整数を示し、R'は同一または相異なって、水素原子、アルキル基、置換基を有しても良いフェニル基等を示す。) で表されるベンジル化合物と、一般式 (2)



(式中、Mは水素原子又は金属原子を示し、mは1～3の整数を示す。) で表される臭素酸化物とを、酸触媒存在下で反応させることを特徴とする、一般式 (3)



(式中、R'、nは前記と同じ意味を示す。) で表される芳香族アルデヒド化合物を製造する。高価な触媒もしくは遷移金属を用いることなく、芳香族アルデヒド化合物を高選択的に、簡便な操作で製造できる。

明 細 書

芳香族アルデヒドの製造方法

技術分野

本発明は、ベンジルアルコール化合物もしくはベンジルエーテル化合物を酸化して、対応する芳香族アルデヒド化合物を製造する方法に関する。

背景技術

従来より、ベンジルアルコール化合物を酸化することにより対応する芳香族アルデヒド化合物を製造する方法としては、種々の酸化反応、例えばクロム酸による酸化、活性二酸化マンガンによる酸化、スワン酸化に代表されるジメチルスルホキシドによる酸化、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシフリーラジカル (TEMPO) などのオキソアンモニウム塩化合物による酸化、ルテニウム等の遷移金属触媒による酸化が知られていた〔日本化学会編、実験化学講座、有機合成 I I I - アルデヒド・ケトン・キノール、第4版、丸善(株)、1991、21巻、1-20頁を参照〕。

しかしながら、上記した従来の方法のうち、クロム酸や活性二酸化マンガンによる酸化では、反応終了後、残留する有害な金属化合物を処理する必要がある。また、ジメチルスルホキシドによる酸化では、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)、酸塩化物等の活性化剤が当量以上必要である。更には、オキソアンモニウム塩化合物による酸化、遷移金属触媒による酸化では、高価な触媒を用いる必要がある。

他方、触媒量のタングステン酸ナトリウム存在下、過酸化水素水

を用いた酸化も知られている〔テトラヘドロソレター (Tetrahedron Lett.), 39巻, 7549頁(1998)〕。しかしながら、ニトロ基等の置換基を持つ化合物に関しては、良好な反応性が得られない点が未解決であった。

更に、アセトニトリル-水混合溶媒中、1.5当量の塩化アンモニウム存在下、1当量の臭素酸ナトリウムを用いる方法も知られている〔ジャーナル オブ ケミカルリサーチ (ズ) [J. Chem. Research(s)], 100頁(1998)〕。しかしながら、この方法において、化学量論的に3倍量の酸化剤を用いること、更に1当量分の臭化ナトリウムを廃棄物として処理しなければならないことは、工業的实施において望ましくない。

発明の開示

本発明の目的は、上記した従来の技術の持つ欠点を解決した芳香族アルデヒド化合物を製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、ベンジルアルコール化合物もしくはベンジルエーテル化合物を酸化して対応する芳香族アルデヒド化合物を製造する新たな方法を提供することにある。

本発明者は鋭意研究の結果、意外にも、酸触媒存在下に、化学量論量程度の少量（場合によっては化学量論量に満たない程度に少量）の臭素酸化物とベンジルアルコール化合物もしくはベンジルエーテル化合物とを反応させることが、上記課題の解決に極めて効果的であることを見出した。本発明は、このような発見に基づき完成されたものである。

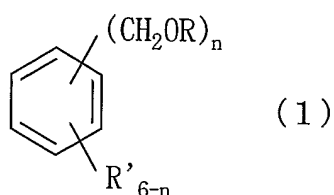
発明を実施するための最良の形態

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明を詳細に説明する

。以下の記載において量比を表す「部」および「%」は、特に断らない限り質量基準とする。

本発明は、例えば、下記〔1〕～〔11〕項に示すような態様を包含する。

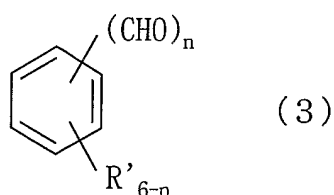
〔1〕一般式（1）



（式中、Rは水素原子又はアルキル基を示し、nは1～6の整数を示し、R'は同一または相異なってもよく、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、ハロアルキル基、カルボキシル基又はその金属塩、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルキルカルボニルアミノ基、シアノ基、ホルミル基、アルキルカルボニル基又は置換基を有しても良いフェニル基を示す。）で表されるベンジル化合物と、一般式（2）



（式中、Mは水素原子又は金属原子を示し、mは1～3の整数を示す。）で表される臭素酸化物とを、酸触媒存在下で反応させることを特徴とする、一般式（3）



（式中、R'、nは前記と同じ意味を示す。）で表される芳香族ア

ルデヒド化合物の製造方法。

〔2〕一般式（1）で表されるベンジル化合物が、R' が全て水素原子であるか又はR' のうち少なくとも一つが電子吸引性基であるものである、〔1〕記載の芳香族アルデヒド化合物の製造方法。

〔3〕一般式（1）で表されるベンジル化合物が、R' が全て水素原子であるか又はR' のうち少なくとも一つが、ニトロ基、クロロ基、ヒドロキシメチル基のいずれかであるものである、〔1〕記載の芳香族アルデヒド化合物の製造方法。

〔4〕一般式（2）で表される臭素酸化物が、臭素酸、臭素酸塩もしくは亜臭素酸塩である、〔1〕～〔3〕の何れか1項に記載の芳香族アルデヒド化合物の製造方法。

〔5〕一般式（2）で表される臭素酸化物が、臭素酸塩である〔1〕～〔3〕の何れか1項に記載の芳香族アルデヒド化合物の製造方法。

〔6〕酸触媒が、有機カルボン酸である、〔1〕～〔3〕の何れか1項に記載の芳香族アルデヒド化合物の製造方法。

〔7〕酸触媒が酢酸である、〔1〕～〔3〕の何れか1項に記載の芳香族アルデヒド化合物の製造方法。

〔8〕一般式（2）で表される臭素酸化物が、臭素酸塩もしくは亜臭素酸塩であり、酸触媒が、有機カルボン酸である、〔1〕～〔3〕の何れか1項に記載の芳香族アルデヒド化合物の製造方法。

〔9〕一般式（2）で表される臭素酸化物が、臭素酸塩であり、酸触媒が、有機カルボン酸である、〔1〕～〔3〕の何れか1項に記載の芳香族アルデヒド化合物の製造方法。

〔10〕一般式（2）で表される臭素酸化物が、臭素酸塩もしくは亜臭素酸塩であり、酸触媒が、酢酸である、〔1〕～〔3〕の何れか1項に記載の芳香族アルデヒド化合物の製造方法。

[11] 一般式(2)で表される臭素酸化物が、臭素酸塩であり、酸触媒が、酢酸である、[1]～[3]の何れか1項に記載の芳香族アルデヒド化合物の製造方法。

(芳香族アルデヒド化合物の製造方法)

本発明方法は、上記した一般式(1)で表されるベンジル化合物と、一般式(2)で表される臭素酸化物とを、酸触媒存在下で反応させることを特徴とする、一般式(3)で表される芳香族アルデヒド化合物の製造方法である。

(ベンジル化合物)

まず、本発明方法の原料として用いる、一般式(1)で表されるベンジル化合物(以下、単に「原料ベンジル体」と記載することがある。)について説明する。

一般式(1)中のRは、水素原子；又は、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の、直鎖又は分岐C₁～C₆アルキル基を示す。反応性の点からは、このRは、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であることが好ましい。

また、一般式(1)中のR'は、同一または相異なっているにもかかわらず、それぞれ独立して、水素原子；例えば、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、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の、炭素数1～6(以下、炭素数については、例えば炭素数が1～6である場合には、これを「C₁～C₆」の様に略記する。)の直鎖又は分岐C₁～C₆アルキル基；ヒドロキシ基；例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基等の、直鎖又は分岐C₁～C₆アルコキシ基；例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキ

シエチル基等の、直鎖又は分岐 $C_1 \sim C_6$ ヒドロキシアルキル基；
例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基
等の、直鎖又は分岐 ($C_1 \sim C_6$ アルコキシ) - ($C_1 \sim C_6$ アル
キル) 基；例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリ
フルオロメチル基等の、直鎖又は分岐 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基；
カルボキシル基又はその金属塩；例えば、メトキシカルボニル基、
エトキシカルボニル基等の、直鎖又は分岐 ($C_1 \sim C_6$ アルコキシ
) カルボニル基；例えば、ブromo、クロロ、フルオロ、ヨード等の
、ハロゲン原子；ニトロ基；アミノ基；例えば、メチルアミノ基、
ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の、直鎖
又は分岐モノ又はジ ($C_1 \sim C_6$ アルキル) アミノ基；例えば、ア
セチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基等の、
直鎖又は分岐 ($C_1 \sim C_6$ アルキル) カルボニルアミノ基；シアノ
基；ホルミル基；例えば、メチルカルボニル基、エチルカルボニル
基等の、直鎖又は分岐 ($C_1 \sim C_6$ アルキル) カルボニル基；フェ
ニル基（該フェニル基は、例えば、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、*sec*-ブチル基、*t*-
ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の、直鎖又は分岐 C_1
 $\sim C_6$ アルキル基；ヒドロキシル基；例えば、メトキシ基、エトキ
シ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基等の、直鎖又は分岐 C
 $_1 \sim C_6$ アルコキシ基；例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシ
エチル基等の、直鎖又は分岐 $C_1 \sim C_6$ ヒドロキシアルキル基；例
えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基等
の、直鎖又は分岐 ($C_1 \sim C_6$ アルコキシ) - ($C_1 \sim C_6$ アルキ
ル) 基；例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフ
ルオロメチル基等の、直鎖又は分岐 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基；カ
ルボキシル基又はその金属塩；例えば、メトキシカルボニル基、エ

トキシカルボニル基等の、直鎖又は分岐 ($C_1 \sim C_6$ アルコキシ) カルボニル基；例えば、ブロモ、クロロ、フルオロ、ヨード等のハロゲン原子；ニトロ基；アミノ基；例えば、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の、直鎖又は分岐のモノ又はジ ($C_1 \sim C_6$ アルキル) アミノ基；例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基等の、直鎖又は分岐 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルボニルアミノ基；シアノ基；ホルミル基；例えば、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基等の、直鎖又は分岐 ($C_1 \sim C_6$ アルキル) カルボニル基等の置換基を有していても良い。) を示す。

反応性等の観点からは、 R' としては、好ましくは水素原子；或いは、 $C_1 \sim C_6$ ヒドロキシアルキル基、($C_1 \sim C_6$ アルコキシ) - ($C_1 \sim C_6$ アルキル) 基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、カルボキシル基又はその金属塩、($C_1 \sim C_6$ アルコキシ) カルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、($C_1 \sim C_6$ アルキル) カルボニルアミノ基、シアノ基、ホルミル基、($C_1 \sim C_6$ アルキル) カルボニル基等の電子吸引性基が挙げられる。

中でも、 R' としては、水素原子、 $C_1 \sim C_6$ ヒドロキシアルキル基、 $C_1 \sim C_6$ ハロアルキル基、カルボキシル基又はその金属塩、($C_1 \sim C_6$ アルコキシ) カルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ホルミル基、($C_1 \sim C_6$ アルキル) カルボニル基を良いものとして挙げる事ができる。特に、水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ ヒドロキシアルキル基が好適であり、更には、水素原子やニトロ基、クロロ、ヒドロキシメチル基等である場合に好結果が得られる。

一般式 (1) 中の n は 1 ~ 6 の整数を示す。本発明方法には、原料の入手性や反応性の点からは、 n は 1 ~ 3 のものの使用が好まし

い。

(ベンジル化合物の具体例)

当反応に使用できる一般式(1)で表されるベンジル化合物(原料ベンジル体)としては、具体的には例えば、ベンジルアルコール、メトキシメチルベンゼン、*o*-ヒドロキシメチルトルエン、*m*-ヒドロキシメチルトルエン、*p*-ヒドロキシメチルトルエン、*o*-メトキシメチルトルエン、*m*-メトキシメチルトルエン、*p*-メトキシメチルトルエン、*o*-ヒドロキシメチルフェノール、*m*-ヒドロキシメチルフェノール、*p*-ヒドロキシメチルフェノール、*o*-メトキシメチルフェノール、*m*-メトキシメチルフェノール、*p*-メトキシメチルフェノール、*o*-メトキシベンジルアルコール、*m*-メトキシベンジルアルコール、*p*-メトキシベンジルアルコール、*o*-メトキシメトキシメチルベンゼン、*m*-メトキシメトキシメチルベンゼン、*p*-メトキシメトキシメチルベンゼン、*o*-キシリレングリコール、*m*-キシリレングリコール、*p*-キシリレングリコール、*o*-キシリレングリコールモノメチルエーテル、*m*-キシリレングリコールモノメチルエーテル、*p*-キシリレングリコールモノメチルエーテル、*o*-キシリレングリコールジメチルエーテル、*m*-キシリレングリコールジメチルエーテル、*p*-キシリレングリコールジメチルエーテル、*o*-フルオロメチルベンジルアルコール、*m*-フルオロメチルベンジルアルコール、*p*-フルオロメチルベンジルアルコール、*o*-メトキシメチルフルオロメチルベンゼン、*m*-メトキシメチルフルオロメチルベンゼン、*p*-メトキシメチルフルオロメチルベンゼン、*o*-ヒドロキシメチル安息香酸、*m*-ヒドロキシメチル安息香酸、*p*-ヒドロキシメチル安息香酸、*o*-メトキシメチル安息香酸、*m*-メトキシメチル安息香酸、*p*-メトキシメチル安息香酸、*o*-ヒドロキシメチル安息香酸メ

チル、*m*-ヒドロキシメチル安息香酸メチル、*p*-ヒドロキシメチル安息香酸メチル、*o*-メトキシメチル安息香酸メチル、*m*-メトキシメチル安息香酸メチル、*p*-メトキシメチル安息香酸メチル、*o*-クロロベンジルアルコール、*m*-クロロベンジルアルコール、*p*-クロロベンジルアルコール、*o*-クロロベンジルメチルエーテル、*m*-クロロベンジルメチルエーテル、*p*-クロロベンジルメチルエーテル、*o*-ニトロベンジルアルコール、*m*-ニトロベンジルアルコール、*p*-ニトロベンジルアルコール、*o*-ニトロベンジルメチルエーテル、*m*-ニトロベンジルメチルエーテル、*p*-ニトロベンジルメチルエーテル、*o*-ヒドロキシメチルアニリン、*m*-ヒドロキシメチルアニリン、*p*-ヒドロキシメチルアニリン、*o*-メトキシメチルアニリン、*m*-メトキシメチルアニリン、*p*-メトキシメチルアニリン、*N*-メチル-*o*-ヒドロキシメチルアニリン、*N*-メチル-*m*-ヒドロキシメチルアニリン、*N*-メチル-*p*-ヒドロキシメチルアニリン、*N*-メチル-*o*-メトキシメチルアニリン、*N*-メチル-*m*-メトキシメチルアニリン、*N*-メチル-*p*-メトキシメチルアニリン、*o*-ヒドロキシメチルアセトアニリド、*m*-ヒドロキシメチルアセトアニリド、*p*-ヒドロキシメチルアセトアニリド、*o*-メトキシメチルアセトアニリド、*m*-メトキシメチルアセトアニリド、*p*-メトキシメチルアセトアニリド、*o*-シアノベンジルアルコール、*m*-シアノベンジルアルコール、*p*-シアノベンジルアルコール、*o*-シアノベンジルメチルエーテル、*m*-シアノベンジルメチルエーテル、*p*-シアノベンジルメチルエーテル、*o*-ヒドロキシメチルベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシメチルベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシメチルベンズアルデヒド、*o*-メトキシメチルベンズアルデヒド、*m*-メトキシメチルベンズアルデヒド、*p*-メトキシメチルベンズアルデヒド、*o*-ヒドロキ

シメチルアセトフェノン、*m*-ヒドロキシシメチルアセトフェノン、*p*-ヒドロキシシメチルアセトフェノン、*o*-メトキシシメチルアセトフェノン、*m*-メトキシシメチルアセトフェノン、*p*-メトキシシメチルアセトフェノン、2-ヒドロキシシメチルビフェニル、3-ヒドロキシシメチルビフェニル、4-ヒドロキシシメチルビフェニル、2-メトキシシメチルビフェニル、3-メトキシシメチルビフェニル、4-メトキシシメチルビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシシメチルビフェニル、4, 4'-ジメトキシシメチルビフェニル等を挙げるができる。

これらの中でも、反応性の点からは、アベンジルアルコール、*o*-、*m*-、又は *p*-ニトロベンジルアルコール、*o*-、*m*-、又は *p*-ニトロベンジルメチルエーテル、*o*-、*m*-、又は *p*-クロロベンジルアルコール、*o*-、*m*-、又は *p*-クロロベンジルメチルエーテル、*o*-、*m*-、又は *p*-キシリレングリコール、*o*-、*m*-、又は *p*-キシリレングリコールモノメチルエーテル等のベンジル化合物を用いることが好ましい。

(ベンジル化合物の製法)

一般式(1)で表されるベンジル化合物(原料ベンジル体)は公知の化合物であるか、あるいは、公知の反応により製造することができる(これらの反応の詳細に関しては、例えば、文献「ユスタスリービッヒス アナーレン デア ヘミー (Justus Liebig's Annalen der Chemie)、143巻、81頁、(1867年)」 「ジャーナル オブ ジ アメリカン ケミカル ソサイエティ (Journal of the American Chemical Society)、46巻、967頁、(1924年)」を参照することができる)。このような「公知の反応」としては、例えば対応する塩化ベンジル化合物を

原料として水中で加水分解する方法か、または対応する塩化ベンジル化合物を、適当な有機溶媒中、ナトリウムアルコキシド等の金属アルコキシドと反応させる方法等を挙げる事ができる。

(臭素酸化物)

次いで、一般式(2)で表される臭素酸化物について説明する。

一般式(2)中のMは水素原子；ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属およびマグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属等の金属原子を示す。

また、一般式(2)中のmは1～3の整数を示す。

従って、当反応に使用できる一般式(2)で表される臭素酸化物としては、具体的には例えば、臭素酸；臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウム、臭素酸カルシウム等の臭素酸金属塩に代表される臭素酸塩；亜臭素酸；亜臭素酸ナトリウム、亜臭素酸カリウム等の亜臭素酸金属塩に代表される亜臭素酸塩；次亜臭素酸；次亜臭素酸塩等を挙げる事ができ、これらは水和物として用いることも可能である。

入手性や取り扱いの簡便さ、反応性等の観点からは、臭素酸、臭素酸塩、亜臭素酸塩の使用が好ましく、臭素酸塩の使用が特に好ましい。

これらの一般式(2)で表される臭素酸化物は公知化合物である。

(臭素酸化物のモル比)

当反応における、一般式(2)で表される臭素酸化物の使用モル比に関しては、反応が進行する限り、一般式(1)で表されるベンジル化合物(原料ベンジル体)に対する臭素酸化物の使用モル比は特に制限されない。副反応抑制の点からは、一般式(1)で表されるベンジル化合物(原料ベンジル体)1モルに対して、一般式(2)

) で表される臭素酸化物が、一般式 (2) 中の m が 3 の場合では、通常 0.3 ~ 0.5 モル、更には 0.33 ~ 0.4 モルの範囲であることが好ましい。また、一般式 (1) 中の m が 2 の場合では、通常 0.45 ~ 0.75 モル、更には 0.5 ~ 0.6 モルの範囲であることが好ましい。更に、一般式 (1) 中の m が 1 の場合では、通常 0.9 ~ 1.5 モル、更には 1.0 ~ 1.2 モルの範囲であることが好ましい。

但し、一般式 (1) で表されるベンジル化合物 (原料ベンジル体) が、複数の基 $-CH_2OR$ (ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基) を有し (即ち、原料ベンジル体が、一般式 (1) 中の n が 2 ~ 6 である化合物や、基 $-CH_2OR$ が置換しているフェニル基を R' として有する化合物である場合、或いはこの両方が同時に成り立つ様な化合物である場合を意味する。)、その全ての基 $-CH_2OR$ をホルミル基に変換したい場合には、上記臭素酸化物の使用モル比に、その置換基の総数を乗じたモル比の臭素酸化物を用いる必要がある。

また、原料ベンジル体が、前記のように複数の基 $-CH_2OR$ を持つような場合において、一般式 (2) で表される臭素酸化物の使用モル比を制御することにより、複数の基 $-CH_2OR$ の一部のみをホルミル基に変換することもできる。

(酸触媒)

当反応は酸触媒を用いて行う。当反応に用いる酸触媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、フルオロ酢酸、乳酸、アミノ酸等のカルボン酸； p -トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等有機スルホン酸に代表される有機酸；塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸；塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素-テトラヒドロフラン錯体 ($BF_3 \cdot THF$ 錯体)、ポ

リン酸等のルイス酸；その他、固体酸等を例示することができる。入手や取り扱いの容易性の点からは、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸を用いて反応を行うことが好ましい。

当反応における酸触媒の使用量は、反応が十分に進行する限り、特に制限されない。反応速度や経済性の点からは、一般式（1）で表されるベンジル化合物（原料ベンジル体）1モルに対して0.01～100モル、好ましくは0.05～10モルの範囲を例示できる。しかしながら、使用量はこの例示範囲に限定されることなく、必要に応じて、後記する溶媒をかねて大過剰量を使用することもできる。

（溶媒）

当反応は、無溶媒でも充分行うことができるが、溶媒を用いて行うこともできる。当反応に用いる溶媒としては、反応を阻害しないものであれば良く、例えば、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸；水；トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化脂肪族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホリックトリアミド（HMPA）、プロピレンカーボネート等の非プロトン性極性溶媒類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒類；ペンタン、n-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類等が挙げられる。酸化剤の溶解性、反応性の観点からは、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸もしくは水を用いることが好ましい。カルボン酸を溶媒として用いた場合には、これが酸触媒を兼ねるため、特に好ましい。上記した溶媒は単独で、又は任意の混合割合の混合溶媒として用いることができる。

溶媒量としては、反応系の攪拌が十分にできる量である限り特に制限されない。反応速度の点からは、一般式(1)で表されるベンジル化合物(原料ベンジル体)1モルに対して通常0.05~10L(リットル)、更には0.5~2Lの範囲であることが好ましい。溶媒の極性を余り低くし過ぎると、酸化剤の溶解度が減少するために反応が進みにくくなる場合があることに注意すべきである。

(反応温度)

当反応の反応温度は、0℃~使用する溶媒の還流温度、の範囲を例示できるが、反応速度、副反応抑制の点からは、20℃~100℃の範囲が好ましい。

当反応を、高い温度条件下で実施すると、反応スケールにもよるが、反応の急激な進行に伴って激しい発熱が生じる場合がある。このような観点からは、注意深く低めの温度条件を設定したり、原料ベンジル体を滴下することにより反応系に加える手法、臭素酸化物を徐々に反応系に加える手法、更には例えば臭素酸化物を使用する溶媒に溶解した溶液や或いは臭素酸化物水溶液を滴下することにより反応系に加える手法等を採用することが有利な場合がある。

(反応時間等)

当反応の反応時間は特に制限されないが、副生物抑制の観点等から、1時間~30時間が好ましい。

当反応では、反応の進行に伴って系内で生ずる臭化物イオン(Br^-)と、臭素酸化物が一部反応する事によって、臭素が少量発生する場合があるが、この臭素は、系内で生成した目的の芳香族アルデヒド化合物と反応して、対応するカルボン酸にまで酸化を進める様な副反応を引き起こす可能性がある。このような観点からは、臭素がなるべく発生しないように穏やかな反応条件を設定し、反応させることが好ましい。

(芳香族アルデヒド化合物)

反応終了後、目的とする芳香族アルデヒド化合物は、反応混合物から慣用の方法で取り出すことができる。このような「慣用の方法」としては、反応混合物を蒸留、場合によっては必要に応じ精留する方法や、或いは場合によっては固体として生成した目的物を濾過し、必要に応じ再結晶する方法等が挙げられる。

当反応によれば、生成物の酸化段階がカルボン酸化合物まで進む過剰な酸化反応が少なく、高選択的に一般式(3)で表される芳香族アルデヒド化合物が生成する。得られる一般式(3)で表される芳香族アルデヒド化合物は、医農薬等の中間原料として有用な化合物である。

本発明においては、副生する対応カルボン酸体に対するGC面積を1とした場合、目的芳香族アルデヒド体を、少なくとも20以上、通常45以上、良好な例では90以上、特に良好な例では99以上のGC面積比で得ることができる。

実施例

次に、実施例を挙げて本発明化合物の製造方法を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例1（〔1〕項記載の発明の一態様）：ベンズアルデヒドの製造

マグネチックスターラー、還流冷却器、温度計を備えた50mlの三口フラスコに、ベンジルアルコール4.32g(40mmol)、臭素酸ナトリウム2.0g(13.5mmol)、酢酸10ml(174mmol)、水10mlを加え、室温下、24時間攪拌した。反応の進行に伴って少量の臭素が生成し、反応液は30℃ま

で上昇した。反応終了後には臭素は完全に消失した。

この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、ベンズアルデヒド 91.7%、ベンジルアルコール 5.1%であった。更に内部標準物質としてn-トリデカンを用い、ガスクロマトグラフィー (GC) で定量分析したところ、この反応の目的物たるベンズアルデヒドの収率は 87.6%であった。

<GC条件>

本実施例において使用したGC分析条件は、以下の通りであった。

装置：(株)島津製作所 製 (商品名：GC9-AM)

カラム：(財)化学物質評価研究機構 製 (商品名：G-100
、被覆層厚 1.0 μm × 内径 1.2 mm × 長さ
20 m)

インジェクション温度：280°C

キャリアガス：窒素ガス (20 ml/分)

検出器：FID

測定・定量装置：(株)島津製作所 製 (商品名：クロマトパックCR-8A)

オープン温度条件：オープン初期温度 180°C；10°C/分で、
10分間 昇温；次いで 280°C到達後、同温
度にて保持。

実施例 2 (〔1〕項記載の発明の一態様)：o-ニトロベンズアルデヒドの製造

メカニカルスターラー、還流冷却器、温度計を備えた 300 ml の三口フラスコに、o-ニトロベンジルアルコール 61.2 g (400 mmol)、臭素酸ナトリウム 20 g (135 mmol)、酢酸 100 ml (1.74 mol)、水 50 ml を加え、50°C で 3

時間攪拌した。反応の進行に伴って少量の臭素が生成し、反応液は68℃まで上昇した。更に90℃で1時間攪拌した後、臭素酸ナトリウム10g(68mmol)を加え、70℃で1時間、90℃で1時間攪拌した。

この時の反応液中の成分は、実施例1と同様に分析したガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のo-ニトロベンズアルデヒドが82.2%生成していた。原料ベンジル体がR'として、ニトロ基の如き電子吸引性基を有しているものでも、本発明方法により反応が円滑に進行することが確認された。

実施例3（〔1〕項記載の発明の一態様）：m-メトキシベンズアルデヒドの製造

マグネチックスターラー、還流冷却器を備えた15mlの試験管型反応器に、m-メトキシベンジルアルコール0.55g(4mmol)、臭素酸ナトリウム0.18g(1.2mmol)、酢酸2ml(34.8mmol)を加え、90℃で1.5時間攪拌した。反応の進行に伴って少量の臭素が生成したが、反応終了後には臭素は完全に消失した。

この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のm-メトキシベンズアルデヒド35.2%が生成しており、原料のm-メトキシベンジルアルコールは11.7%残存していた。R'としてメトキシ基の如き電子供与性基を有している原料ベンジル体を用いても、本発明方法により反応が進行することが確認された。

実施例4（〔1〕項記載の発明の一態様）：ベンズアルデヒドの製造

m-メトキシベンジルアルコールに代えてベンジルアルコール0.43g(4mmol)を用い、臭素酸ナトリウムに代えて亜臭素

酸ナトリウム三水和物 0.39 g (2 mmol) を用い、且つ 50 °C で 4 時間攪拌した以外は、実施例 3 と同様に行った。この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のベンズアルデヒドが 93.5 % 生成していた。

実施例 5 (〔1〕項記載の発明の一態様) : ベンズアルデヒドの製造

m-メトキシベンジルアルコールに代えてベンジルアルコール 0.43 g (4 mmol) を用い、酢酸に代えてプロピオン酸 2 ml (26.8 mmol) を用い、且つ 80 °C で 2.5 時間攪拌した以外は、実施例 3 と同様に行った。この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的物たるベンズアルデヒドが 90.0 % 生成していた。

実施例 6 (〔1〕項記載の発明の一態様) : o-ニトロベンズアルデヒドの製造

m-メトキシベンジルアルコールに代えてo-ニトロベンジルメチルエーテル 0.67 g (4 mmol) を用い、且つ臭素酸ナトリウム 0.2 g (1.35 mmol) を用いた以外は、実施例 3 と同様に行った。この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のo-ニトロベンズアルデヒド 53.6 % 生成していた。また、原料のo-ニトロベンジルメチルエーテルが 38.6 % 残存していた。

実施例 7 (〔1〕項記載の発明の一態様) : o-ニトロベンズアルデヒドの製造

m-メトキシベンジルアルコールに代えてo-ニトロベンジルアルコール 0.61 g (4 mmol) を用い、酢酸 2 ml に代えて水 2 ml、47 % 臭素酸 1 滴を用いた以外は、実施例 3 と同様に行った。この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比

で、目的の *o*-ニトロベンズアルデヒドが 75.2% 生成していた。また、原料の *o*-ニトロベンジルアルコールが 24.2% 残存していた。

実施例 8（〔1〕項記載の発明の一態様）：ベンズアルデヒドの製造

m-メトキシベンジルアルコールに代えてベンジルアルコール 0.43 g (4 mmol) を用い、酢酸 2 ml に代えて酢酸 1 ml (17.4 mmol) を用い、ジメチルホルムアミド 2 ml、臭素酸ナトリウム 0.2 g (1.35 mmol) を用いた以外は、実施例 3 と同様に行った。この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のベンズアルデヒドが 92.6% 生成していた。

実施例 9（〔1〕項記載の発明の一態様）：ベンズアルデヒドの製造

ジメチルホルムアミド 2 ml に代えてプロピレンカーボネート 2 ml を用いた以外は、実施例 8 と同様に行った。この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のベンズアルデヒド 93.4% 生成していた。

実施例 10（〔1〕項記載の発明の一態様）：*p*-クロロベンズアルデヒドの製造

m-メトキシベンジルアルコールに代えて *p*-クロロベンジルメチルエーテル 0.63 g (4 mmol) を用い、臭素酸ナトリウム 0.2 g (1.35 mmol) を用いた以外は、実施例 3 と同様に行った。この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的の *p*-クロロベンズアルデヒド 91.0% 生成していた。

実施例 11（〔1〕項記載の発明の一態様）：4,4'-ビスホル

ミルビフェニルの製造

m-メトキシベンジルアルコールに代えてビスメトキシメチルビフェニル 0.53 g (2 mmol) を用い、臭素酸ナトリウム 0.2 g (1.35 mmol) を用いた以外は、実施例 3 と同様に行った。この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、4, 4'-ビスホルミルミルビフェニルが 93.3% 生成していた。原料のビスメトキシメチルビフェニルが 6.7% 残存していた。

実施例 12 ([1] 項記載の発明の一態様) : o-フタルアルデヒドの製造

m-メトキシベンジルアルコールに代えてo-キシリレンジエチルエーテル 0.39 g (2 mmol) を用い、臭素酸ナトリウム 0.2 g (1.35 mmol) を用いた以外は、実施例 3 と同様に行った。この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のo-フタルアルデヒド 32.0%、中間段階の生成物(原料 1 分子中に 2 つ存するエトキシメチル基の内 1 つのみがホルミル基に変換された化合物)であるo-エトキシメチルベンズアルデヒド 30.1% が生成していた。

実施例 13 ([1] 項記載の発明の一態様) : p-フタルアルデヒドの製造

m-メトキシベンジルアルコールに代えてp-キシリレンジエチルエーテル 0.55 g (4 mmol) を用い、酢酸 2 ml に代えて酢酸 1 ml (17.4 mmol) を用い、水 1 ml、臭素酸ナトリウム 0.4 g (2.7 mmol) を用いた以外は、実施例 3 と同様に行った。この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のp-フタルアルデヒド 56.0%、中間段階の生成物(原料 1 分子中に 2 つ存するヒドロキシメチル基の内 1 つのみがホルミル基に変換された化合物)であるp-ヒドロキシメチルベンズア

ルデヒド 28.6% が生成していた。

実施例 14（〔1〕項記載の発明の一態様）：ベンズアルデヒドの製造

m-メトキシベンジルアルコールに代えてベンジルアルコール 0.43 g (4 mmol) を用い、臭素酸ナトリウムに代えて臭素酸カリウム 0.23 g (1.35 mmol) を用いた以外は、実施例 3 と同様に行った。この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のベンズアルデヒドが 90.0% 生成していた。

実施例 15（〔1〕項記載の発明の一態様）：ベンズアルデヒドの製造

マグネチックスターラー、還流冷却器、温度計を備えた 50 ml の三口フラスコに、ベンジルアルコール 21.6 g (200 mmol) を用い、臭素酸ナトリウム 10.0 g (67 mmol) を用い、酢酸 20 ml (348 mmol) を加え、75℃で8時間攪拌した。反応の進行に伴って少量の臭素が生成し、反応液は80℃まで上昇した。反応終了後には臭素は完全に消失した。反応液を室温まで冷却し、水 100 ml を加え、氷浴で冷却下、pHが11以上となるまで、24%水酸化ナトリウム水溶液を液温が上がらないように少しずつ加えた。得られた生成物を、エーテル 100 ml、次いで 50 ml で抽出し、エーテル相を飽和食塩水で洗浄した。エーテル相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去し、19.1 g のオイルを得た。このオイル中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のベンズアルデヒドが 89.4% 生成していた。このオイルを減圧蒸留〔112～115℃/13.33 kPa (100 mmHg)〕により精製し、ベンズアルデヒド 13.6 g を得た。単離収率 64%。

実施例 16（〔1〕項記載の発明の一態様）：p-クロロベンズアルデヒドの製造

マグネチックスターラー、還流冷却器、温度計を備えた100 mlの四口フラスコに、p-クロロベンジルメチルエーテル31.3 g (200 mmol)を用い、臭素酸ナトリウム10.0 g (67 mmol)を用い、酢酸40 ml (696 mmol)を加え、75℃で8時間攪拌した。反応の進行に伴って少量の臭素が生成し、反応液は80℃まで上昇した。反応終了後には臭素は完全に消失した。得られた反応液を、減圧下、酢酸を28 ml回収した後、室温まで冷却し、水100 mlを加え、氷浴下pHが11以上となるまで24%水酸化ナトリウム水溶液を液温が上がらないように少しずつ加えた。酢酸エチル100 mlで二回抽出し、酢酸エチル相を飽和食塩水で洗浄した。酢酸エチル相を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去し、29.0 gの固体を得た。この固体中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のp-クロロベンズアルデヒドが89.2%生成していた。

比較例 1：ベンズアルデヒドの製造

m-メトキシベンジルアルコールに代えてベンジルアルコール0.43 g (4 mmol)を用い、酢酸2 mlに代えてジメチルホルムアミド2 ml、臭素酸ナトリウム0.2 g (1.35 mmol)を用いた以外は、実施例4と同様に行った。この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のベンズアルデヒド1.3%、原料ベンジルアルコールが98.7%であった。

比較例 2：ベンズアルデヒドの製造

m-メトキシベンジルアルコールに代えてベンジルアルコール0.43 g (4 mmol)を用い、酢酸2 mlに代えてトルエン1.8 ml、酢酸0.2 ml (3.5 mmol)を用い、臭素酸ナトリ

ウム 0.2 g (1.35 mmol) を用いた以外は、実施例 4 と同様に行った。この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のベンズアルデヒド 2.2%、原料のベンジルアルコール 96.5% であった。

比較例 3 : ベンズアルデヒドの製造

m-メトキシベンジルアルコールに代えてベンジルアルコール 0.43 g (4 mmol) を用い、酢酸 2 ml に代えて水 2 ml、臭素酸ナトリウム 0.2 g (1.35 mmol) を用いた以外は、実施例 4 と同様に行った。この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のベンズアルデヒド 1.4%、ベンジルアルコール 97.9% であった。

比較例 4 : ベンズアルデヒドの製造

m-メトキシベンジルアルコールに代えてベンジルアルコール 0.43 g (4 mmol) を用い、酢酸 2 ml に代えて酢酸 1 ml (17.4 mmol) を用い、水 1 ml、臭素酸ナトリウムに代えて塩素酸ナトリウム 0.14 g (1.35 mmol) を用いた以外は、実施例 4 と同様に行った。この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のベンズアルデヒド 1.6%、ベンジルアルコール 77.9%、酢酸ベンジル 20.5% であった。

比較例 5 : ベンズアルデヒドの製造 [ジャーナルオブケミカルリサーチ (ズ) [J. Chem. Research(s)], 100 頁 (1998) 記載の方法]

マグネチックスターラー、還流冷却器を備えた 15 ml の試験管型反応器に、ベンジルアルコール 0.43 g (4 mmol) を用い、臭素酸ナトリウム 0.6 g (4 mmol) を用い、塩化アンモニウム 0.32 g (6 mmol) アセトニトリル 5.6 ml、水 2.4 ml を加え、80°C で 1 時間攪拌した。20 分後には突沸が起こ

り、激しく臭素が生成した。反応終了後には臭素は完全に消失し、この時の反応液中の成分は、ガスクロマトグラフィーの面積比で、目的のベンズアルデヒド12.2%、原料ベンジルアルコール36.1%、安息香酸36.2%であった。

実施例 17 o-ヨードベンズアルデヒドの製造

マグネットスターラー、還流冷却器を備えた25mlのナス型フラスコに、o-ヨードベンジルアルコール2.30g(9.8mmol)、酢酸5ml(87mmol)を仕込んだ後、攪拌下、臭素酸ナトリウム0.50g(3.33mmol)を水3mlに溶解した水溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後、75℃で3時間攪拌した。この時の反応液中の成分はガスクロマトグラフィーの面積比で目的のo-ヨードベンズアルデヒド99.9%以上であった。GC-MSにて分子イオンピーク232を確認した。

実施例 18 o-メチルベンズアルデヒドの製造

マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた100mlの四口フラスコに、o-メチルベンジルアルコール12.2g(100mmol)、酢酸20ml(333mmol)を加え、80℃まで昇温した。臭素酸ナトリウム5.0g(33mmol)を水20mlに溶解した水溶液を系の温度が90℃以上に上がらないように1時間かけて滴下した。1時間攪拌した後、さらに臭素酸ナトリウム0.2g(1.35mmol)を追加し、臭素の赤色が消失するまで1時間攪拌した。系に炭酸ナトリウム水溶液をアルカリとなるまで加え、エーテル100mlで2回抽出した。エーテル相を飽和食塩水で洗浄し、減圧下溶媒を留去し12.5gのオイルを得た。このオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し(酢酸エチル:n-ヘキサン1:4)11.8gのo-メチルベンズアルデヒドを得た。収率98.3%。GC-MSにて分子イオンピ

ーク 120 を確認した。

実施例 19 2, 5-ジクロロベンズアルデヒドの製造

マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた 50 ml の三口フラスコに、2, 5-ジクロロベンジルアルコール 7.08 g (40 mmol)、酢酸 10 ml (166 mmol) を加え、75 °C まで昇温した。臭素酸ナトリウム 2.0 g (13.3 mmol) を水 8 ml に溶解した水溶液を 2 時間かけて滴下した。さらに 75 °C で 3 時間攪拌した。系に 5% 水酸化ナトリウム水溶液をアルカリとなるまで加え、ジクロロメタン 200 ml で抽出した。油相を水、次いで飽和食塩水で洗浄し、減圧下溶媒を留去し 6.8 g のオイルを得た。このオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し (酢酸エチル : n-ヘキサン 1 : 4) 5.8 g の 2, 5-ジクロロベンズアルデヒドを得た。収率 82.9%。

実施例 20 4, 4'-ビスホルミルビフェニルの製造

マグネットスターラー、還流冷却器、温度計を備えた 50 ml の三口フラスコに、4, 4'-ビスヒドロキシメチルビフェニル 4.28 g (20 mmol)、酢酸 10 ml (166 mmol) を加え、75 °C まで昇温した。臭素酸ナトリウム 2.04 g (13.5 mmol) を水 10 ml に溶解した水溶液を滴下した。さらに 75 °C で臭素の色が消失するまで攪拌した。系に水 50 ml を加え、ろ過しろ過物を乾燥して 4.25 g の 4, 4'-ビスホルミルビフェニルの白色結晶を得た。収率 99.9%。GC-MS にて (分子イオンピーク - 1) 209 を確認した。

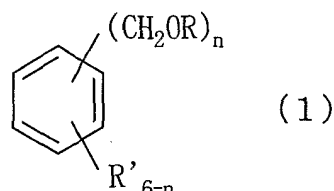
産業上の利用可能性

上述したように本発明によれば、芳香族アルデヒド化合物の新規な工業的製造法が提供される。

本発明方法によれば、原料として、入手容易な一般式(1)で表されるベンジル化合物(原料ベンジル体)を用いることが可能で、高価な触媒もしくは遷移金属を用いることなく、目的とする芳香族アルデヒド化合物を高選択的に、しかも簡便な操作で製造できる。更に、本発明方法では触媒もしくは遷移金属に由来する有害な廃棄物も出ないので廃棄物処理が容易で環境にも優しく、工業的な利用価値が高い。

請 求 の 範 囲

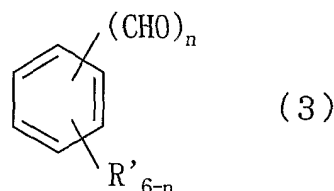
1. 一般式 (1)



(式中、Rは水素原子又はアルキル基を示し、nは1～6の整数を示し、R'は同一または相異なってもよく、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、ハロアルキル基、カルボキシル基又はその金属塩、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルキルカルボニルアミノ基、シアノ基、ホルミル基、アルキルカルボニル基又は置換基を有しても良いフェニル基を示す。) で表されるベンジル化合物と、一般式 (2)



(式中、Mは水素原子又は金属原子を示し、mは1～3の整数を示す。) で表される臭素酸化物とを、酸触媒存在下で反応させることを特徴とする、一般式 (3)



(式中、R'、nは前記と同じ意味を示す。) で表される芳香族アルデヒド化合物の製造方法。

2. 一般式 (1) で表されるベンジル化合物において、R' が全

て水素原子であるか又はR'のうち少なくとも一つが電子吸引性基である請求項1記載の芳香族アルデヒド化合物の製造方法。

3. 一般式(1)で表されるベンジル化合物において、R'が全て水素原子であるか又はR'のうち少なくとも一つが、ニトロ基、クロロ基、ヒドロキシメチル基のいずれかである請求項1記載の芳香族アルデヒド化合物の製造方法。

4. 一般式(2)で表される臭素酸化物が、臭素酸、臭素酸塩もしくは亜臭素酸塩である、請求項1～3の何れか1項に記載の芳香族アルデヒド化合物の製造方法。

5. 前記酸触媒が有機カルボン酸である請求項1～3の何れか1項に記載の芳香族アルデヒド化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C47/54, 45/30, 201/12, 205/19, 47/575, 47/55,
C07C47/546, 47/542

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C47/54, 45/30, 201/12, 205/19, 47/575, 47/55,
C07C47/546, 47/542

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CASREACT (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KAJIGAESHI, S. et al., 'Oxidation of Alcohols and Ethers Using Sodium Bromate-Hydrobromic Acid System', BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, 1986, Vol.59, No.3, pages 747 to 750; in particular, table 1	1-4 5
A	JP 64-50836 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 27 February, 1989 (27.02.89), (Family: none)	1-5
A	JP 9-77705 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97), (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 November, 2003 (20.11.03)

Date of mailing of the international search report
09 December, 2003 (09.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C47/54, 45/30, 201/12, 205/19, 47/575, 47/55,
C07C47/546, 47/542

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C47/54, 45/30, 201/12, 205/19, 47/575, 47/55,
C07C47/546, 47/542

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CASREACT (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	KAJIGAESHI, S. et al. 'Oxidation of Alcohols and Ethers Using Sodium Bromate-Hydrobromic Acid System' BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, 1986, Vol.59, No.3, p.747-750, 特に Table 1	1-4 5
A	JP 64-50836 A (三菱化成株式会社) 1989.02.27 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 9-77705 A (ダイセル化学工業株式会社) 1997.03.25 (ファミリーなし)	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 11. 03

国際調査報告の発送日

2003.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之 印

4H

3036

電話番号 03-3581-1101 内線 3443