

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5197380号
(P5197380)

(45) 発行日 平成25年5月15日 (2013. 5. 15)

(24) 登録日 平成25年2月15日 (2013. 2. 15)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C	27/12	(2006. 01)	C O 7 C	27/12	3 1 0
C O 7 C	35/06	(2006. 01)	C O 7 C	35/06	
C O 7 C	35/08	(2006. 01)	C O 7 C	35/08	
C O 7 C	29/50	(2006. 01)	C O 7 C	29/50	
C O 7 C	49/395	(2006. 01)	C O 7 C	49/395	

請求項の数 4 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-548260 (P2008-548260)
(86) (22) 出願日	平成19年11月30日 (2007. 11. 30)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/073176
(87) 国際公開番号	W02008/069127
(87) 国際公開日	平成20年6月12日 (2008. 6. 12)
審査請求日	平成22年9月24日 (2010. 9. 24)
(31) 優先権主張番号	特願2006-328794 (P2006-328794)
(32) 優先日	平成18年12月5日 (2006. 12. 5)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号	特願2006-335426 (P2006-335426)
(32) 優先日	平成18年12月13日 (2006. 12. 13)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000002901
	株式会社ダイセル
	大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号
(74) 代理人	100101362
	弁理士 後藤 幸久
(72) 発明者	大森 匠
	日本国兵庫県姫路市網干区新在家1239
	ダイセル化学工業株式会社総合研究所内
(72) 発明者	佐藤 靖
	日本国兵庫県姫路市網干区新在家1239
	ダイセル化学工業株式会社総合研究所内

審査官 前田 憲彦

最終頁に続く

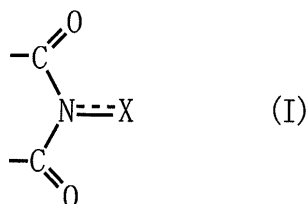
(54) 【発明の名称】 シクロアルカンの酸化生成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (I)

【化 1】



[式中、Xは酸素原子又は－OR基（Rは水素原子又はヒドロキシル基の保護基を示す）を示す]

で表される骨格を環の構成要素として含む窒素原子含有環状化合物であって、水への溶解度が25℃にて4.0 g / 100 g－H₂O以上である化合物の存在下、水系溶媒を用いた液液2相系でシクロアルカンを酸化してシクロアルカンの酸化生成物を得ることを特徴とするシクロアルカンの酸化生成物の製造方法。

【請求項 2】

窒素原子含有環状化合物としてN－ヒドロキシコハク酸イミドを用いる請求項1に記載のシクロアルカンの酸化生成物の製造方法。

【請求項 3】

シクロアルカンを酸化後、シクロアルカンの酸化生成物中に含有するシクロアルキルヒドロペルオキシドを、上記式 (I) で表される骨格を環の構成要素として含む窒素原子含有環状化合物の存在下、pH 12 以下のアルカリ性水溶液と混合して、シクロアルキルヒドロペルオキシドを分解して、シクロアルカノン及びシクロアルカノールに変換することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のシクロアルカンの酸化生成物の製造方法。

【請求項 4】

アルカリ性水溶液が、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ土類金属炭酸塩から選択された化合物を含む水溶液である、請求項 3 に記載のシクロアルカンの酸化生成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】**【0001】**

本発明は、シクロアルカンの酸化反応生成物の製造方法に関する。シクロアルカンの酸化反応生成物であるシクロアルキルヒドロペルオキシド、シクロアルカノール及びシクロアルカノンのうち、シクロアルキルヒドロペルオキシドはシクロアルカノールやシクロアルカノンの製造原料として、またシクロアルカノールはシクロアルカノンの製造原料として有用である。また、シクロアルカノール及びシクロアルカノンはポリアミド系高分子化合物などの高分子化合物の製造原料、精密化学品の中間原料等として有用である。

【背景技術】**【0002】**

20

シクロアルカンの酸化生成物の製造方法として、コバルト化合物等の遷移金属化合物を触媒として用いたシクロアルカンの空気酸化法が知られている（特開平 9-143109 号公報参照）。しかし、この方法では一般に目的とする酸化生成物の収率が低く、転化率を向上させようと反応時間を長くすると酸化生成物の選択率が低下するという問題点がある。また、コバルト化合物等の遷移金属化合物は製品中に含まれると、次に行う反応や下流製品の特性に悪影響を及ぼしたりするおそれがあるため、これを確実に除去する分離設備が必要となる。

【0003】

このような問題点を解決するため、コバルト化合物を用いずに、シクロアルカンを経環状イミド骨格を有するイミド化合物（環状イミド化合物）の存在下で酸化してシクロアルカンの酸化生成物を得る方法が提案されている（特開 2003-128602 号公報参照）。この方法によれば、シクロアルカンの酸化生成物を高い選択率で製造することが可能である。

30

【0004】

しかし、特開 2003-128602 号公報に示されている環状イミド化合物を触媒として用いた反応では、環状イミド化合物の基質に対する溶解性の低さからその仕込み方法が問題となる。多くの場合、その問題の解決策として有機溶媒に環状イミド化合物を溶解させる方法をとっているが、有機溶媒を用いた場合には、精製工程において有機溶媒を除去するための蒸留などの操作が必要となり、エネルギー的に不利である。

【0005】

40

また、シクロアルキルヒドロペルオキシドをシクロアルカノン及びシクロアルカノールに変換する反応は、産業上、有用な反応の一つであり、例えば、シクロヘキサンの酸素酸化による KA オイル（シクロヘキサノンとシクロヘキサノールの混合物）製造プロセスにおいて利用されている。この反応は、通常、シクロアルキルヒドロペルオキシド含有液を遷移金属触媒やアルカリ水溶液、或いはその両方と混合することにより行われ、これまで様々な方法が報告されている。

【0006】

特開平 7-247230 号公報には、アルカン及び／又はアルケンを酸素で酸化してアルキルヒドロペルオキシドを生成させ、生成したアルキルヒドロペルオキシドを、担持材料上に固定されたマンガンの金属化合物触媒を用いて、pH 8.5 を上回る分離した水

50

相の存在下で分解して、アルカノン及び／又はアルカノールを製造する方法が開示されている。特開平9-194408号公報には、シクロアルキルヒドロペルオキシドを、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属塩を含む水性相の存在下で分解して、シクロアルカノン及び／又はシクロアルカノールを製造する方法が開示されている。特開2004-59515号公報には、シクロアルキルヒドロペルオキシドを含む液を、遷移金属水酸化物及びアルカリ水溶液と混合して、シクロアルキルヒドロペルオキシドをシクロアルカノン及びシクロアルカノールに変換する方法が開示されている。また、特開2004-59541号公報には、シクロアルキルヒドロペルオキシドを含む液を、N-ヒドロキシ環状イミド、コバルト化合物及びアルカリ水溶液と混合して、シクロアルキルヒドロペルオキシドをシクロアルカノン及びシクロアルカノールに変換する方法が開示されている。

10

【0007】

これらの方法で得られるシクロアルカノンとシクロアルカノールのうちシクロアルカノールはその後、多くの場合シクロアルカノンを得るために脱水素化する必要があり、結局シクロアルキルヒドロペルオキシドの分解反応においてはシクロアルカノンの選択率が高いことが望ましい。ところが上記の方法では、シクロアルカノンのシクロアルカノールに対する生成比は低く、高くても精々1.5程度である。また、上記の方法では、シクロアルキルヒドロペルオキシドの分解速度を速くするため、一般に水酸化ナトリウム水溶液などの強アルカリ水溶液の存在下でシクロアルキルヒドロペルオキシドを分解している。しかし、水酸化ナトリウム水溶液などの強アルカリ水溶液を反応に用いると、その後のシクロアルカノンとシクロアルカノールとを分離する蒸留工程においてシクロアルカノンがオリゴマー化するという問題が生じるので、これを防ぐため中和工程を設ける必要があった（特許第3426213号）。これはシクロアルカノン及びシクロアルカノールの製造コストの増大の一因となっている。

20

【0008】

【特許文献1】特開平9-143109号公報

【特許文献2】特開2003-128602号公報

【特許文献3】特開平7-247230号公報

【特許文献4】特開平9-194408号公報

【特許文献5】特開2004-59515号公報

【特許文献6】特開2004-59541号公報

【特許文献7】特許第3426213号

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

従って、本発明の目的は、シクロアルカンから対応するシクロアルキルヒドロペルオキシド、シクロアルカノール、シクロアルカノンという有用な酸化生成物を、なかでも特に有用なシクロアルカノンを高い選択率で、収率よく、エネルギー的、プロセス的に有利に、工業的に効率よく、しかも低コストで製造できる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

40

本発明者らは、シクロアルカンの酸化により酸化生成物を製造する方法において、酸化反応終了後、精製工程に至るまでに過氧化物分解工程や加水分解工程、水洗工程を含むことが一般的であり、その際には有機相と水相の抽出工程が必ず含まれていることに着目し、水を溶媒として用いる方法について検討した。その結果、環状イミド系の化合物の中でも水への溶解性の高い化合物を選択して触媒として用いるとともに、溶媒として水を用いた液液2相系で反応を行うと、触媒の反応系への供給が容易であるだけでなく、触媒としての機能が損なわれることなく、酸化反応が円滑に進行して、目的の酸化反応生成物が収率よく生成するとともに、反応後の触媒と反応生成物との分離が容易で、有機溶媒を用いる場合よりもエネルギー的、プロセス的に有利となり、シクロアルカンの酸化生成物を効率よく製造できることを見いだした。また、シクロアルキルヒドロペルオキシドを含む液

50

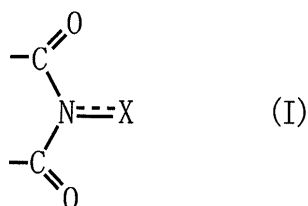
を前記触媒の存在下、pH 12以下のアルカリ性水溶液と混合すると、シクロアルカノン／シクロアルカノール生成比が著しく向上し、しかも低コストで製造できることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づき、さらに研究を重ねて完成したものである。

【0011】

すなわち、本発明は、

下記式（I）

【化2】



10

[式中、Xは酸素原子又は－OR基（Rは水素原子又はヒドロキシル基の保護基を示す）を示す]

で表される骨格を環の構成要素として含む窒素原子含有環状化合物であって、水への溶解度が25℃にて4.0g/100g-H₂O以上である化合物の存在下、水系溶媒を用いた液液2相系でシクロアルカンを酸化してシクロアルカンの酸化生成物を得ることを特徴とするシクロアルカンの酸化生成物の製造方法を提供する。

20

【0012】

前記窒素原子含有環状化合物として、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミドを用いることができる。

【0013】

また、シクロアルカンを酸化後、シクロアルカンの酸化生成物中に含有するシクロアルキルヒドロペルオキシドを、上記式（I）で表される骨格を環の構成要素として含む窒素原子含有環状化合物の存在下、pH 12以下のアルカリ性水溶液と混合して、シクロアルキルヒドロペルオキシドを分解して、シクロアルカノン及びシクロアルカノールに変換することが好ましい。

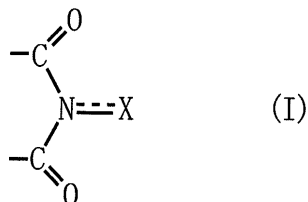
【0014】

30

前記アルカリ性水溶液が、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ土類金属炭酸塩から選択された化合物を含む水溶液であることが好ましい。

なお、本明細書では、下記式（I）

【化3】



40

[式中、Xは酸素原子又は－OR基（Rは水素原子又はヒドロキシル基の保護基を示す）を示す]

で表される骨格を環の構成要素として含む窒素原子含有環状化合物であって、水への溶解度が25℃にて0.5g/100g-H₂O以上である化合物の存在下、水系溶媒を用いた液液2相系でシクロアルカンを酸化してシクロアルカンの酸化生成物を得ることを特徴とするシクロアルカンの酸化生成物の製造方法、についても説明する。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、水への溶解性の高い特定の骨格を有する窒素原子含有環状化合物を触

50

媒として用い、且つ水系溶媒を用いた液液2相系でシクロアルカンの酸化を行うので、触媒の反応系への供給が容易であり、触媒機能が十分に発揮されて酸化反応が円滑に進行し、目的の酸化反応生成物が収率よく生成するとともに、反応後の触媒と反応生成物及び未反応シクロアルカンとの分離が容易であり、有機溶媒を用いる場合よりもエネルギー的にもプロセス的にも有利となり、シクロアルカンの酸化生成物を工業的に効率よく製造することができる。

また、シクロアルカンの酸化生成物中のシクロアルキルヒドロペルオキシドを分解してシクロアルカノン及びシクロアルカノールに変換することにより、シクロアルカンの酸化生成物中のシクロアルカノン/シクロアルカノール生成比を著しく向上できる。そのため、シクロアルカノールの脱水素反応によりシクロアルカノンを製造する工程の負荷を大幅に軽減できる。また、強アルカリを用いる必要がないので、蒸留工程におけるシクロアルカノンのオリゴマー化を防止できる。したがって、従来の方法と比較してエネルギー的にもプロセス的にも有利となり、シクロアルカノンを主とするシクロアルカンの酸化生成物を工業的に効率よく、低コストで製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

[シクロアルカン]

本発明では、原料化合物としてシクロアルカン（以下、単に「基質」と称することがある）を用いる。

【0017】

シクロアルカンとしては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロドデカン、シクロテトラデカン、シクロヘキサデカン、シクロオクタデカン、シクロイコサン、シクロドコサン、シクロトリアコンタン等の3～30員程度のシクロアルカンなどが挙げられる。なかでも、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロドデカン等の4～20員程度（例えば5～16員程度）のシクロアルカンが好ましい。

【0018】

前記シクロアルカンは反応を阻害しない範囲で置換基を有していてもよい。このような置換基として、例えば、ハロゲン原子、オキシ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基など）、置換チオ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル基等のC₁₋₂₀アルキル基など、特にC₁₋₄アルキル基）、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、アラルキル基（例えば、ベンジル基など）、複素環基などが挙げられる。

【0019】

[酸化剤]

本発明では、酸化剤として酸素を用いることができる。酸素としては分子状酸素を好適に使用できる。分子状酸素は特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素や空気を使用してもよい。希釈した酸素（酸素含有ガス；例えば、酸素-窒素混合ガスなど）を用いる場合、該酸素含有ガス中の酸素濃度は、例えば3～95体積%、好ましくは5～83体積%程度である。酸素は系内で発生させてもよい。酸素の使用量は、基質の種類によっても異なるが、通常、基質1モルに対して0.5モル以上（例えば、1モル以上）、好ましくは1～100モル、さらに好ましくは2～50モル程度である。基質に対して過剰モルの酸素を使用する場合が多い。

【0020】

[触媒]

本発明では、触媒として、前記式（I）で表される骨格を環の構成要素として含む窒素

10

20

30

40

50

原子含有環状化合物であって、水への溶解度が25℃にて0.5g/100g-H₂O以上である化合物を用いる。このような化合物を触媒として用いると、水に溶解した溶液の形態で反応系に供給できるので操作性、作業性に優れるだけでなく、水系溶媒を用いた液液2相系でのシクロアルカンの酸化反応において、触媒として有効に機能し、酸化反応が円滑に進行して、目的の酸化生成物が収率よく生成する。これに対し、式(I)で表される骨格を環の構成要素として含む窒素原子含有環状化合物であっても、水への溶解度が25℃にて0.5g/100g-H₂O未満である化合物を触媒として用いると、基質に対しても水に対しても溶解性が低いため、反応系が不均一系となり触媒機能が十分に発揮されず、目的の酸化反応生成物を収率よく得ることができない。

【0021】

式(I)において、窒素原子とXとの結合は単結合又は二重結合である。前記窒素原子含有環状化合物は、分子中に、式(I)で表される骨格を複数個有していてもよい。また、この窒素原子含有環状化合物は、前記Xが-O R基であり且つRがヒドロキシル基の保護基である場合、式(I)で表される骨格(但し、Xが-O R基である)のうちRを除く部分が複数個、Rを介して結合していてもよい。

【0022】

式(I)中、Rで示されるヒドロキシル基の保護基としては、有機合成の分野で慣用のヒドロキシル基の保護基を用いることができる。このような保護基として、例えば、アルキル基(例えば、メチル、*tert*-ブチル基などのC₁₋₄アルキル基など)、アルケニル基(例えば、アリル基など)、シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基など)、アリー

ル基(例えば、2,4-ジニトロフェニル基など)、アラルキル基(例えば、ベンジル、2,6-ジクロロベンジル、3-ブロモベンジル、2-ニトロベンジル、トリフェニルメチル基など);置換メチル基(例えば、メトキシメチル、メチルチオメチル、ベンジルオキシメチル、*tert*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル、2,2,2-トリクロロエトキシメチル、ビス(2-クロロエトキシ)メチル、2-(トリメチルシリル)エトキシメチル基など)、置換エチル基(例えば、1-エトキシエチル、1-メチル-1-メトキシエチル、1-イソプロポキシエチル、2,2,2-トリクロロエチル、2-メトキシエチル基など)、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-ヒドロキシアルキル基(例えば、1-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシヘキシル、1-ヒドロキシデシル、1-ヒドロキシヘキサデシル、1-ヒドロキシ-1-フェニルメチル基など)等

のヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基など;アシル基(例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、デカノイル、ラウロイル、ミリストイル、パルミトイル、ステアロイル基などのC₁₋₂₀脂肪族アシル基等の脂肪族飽和又は不飽和アシル基;アセトアセチル基;シクロペンタンカルボニル、シクロヘキサンカルボニル基などのシクロアルカンカルボニル基等の脂環式アシル基;ベンゾイル、ナフトイル基などの芳香族アシル基など)、スルホニル基(メタンスルホニル、エタンスルホニル、トリフルオロメタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、*p*-トルエンスルホニル、ナフタレンスルホニル基など)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*tert*-ブトキシカルボニル基などのC₁₋₄アルコキシカルボ

ニル基など)、アラルキルオキシカルボニル基(例えば、ベンジルオキシカルボニル基、*p*-メトキシベンジルオキシカルボニル基など)、置換又は無置換カルバモイル基(例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、フェニルカルバモイル基など)、無機酸(硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸など)からOH基を除いた基、ジアルキルホスフィノチオイル基(例えば、ジメチルホスフィノチオイル基など)、ジアリールホスフィノチオイル基(例えば、ジフェニルホスフィノチオイル基など)、置換シリル基(例えば、トリメチルシリル、*tert*-ブチルジメチルシリル、トリベンジルシリル、トリフェニルシリル基など)などが挙げられる。

【0023】

また、Xが-O R基である場合において、式(I)で表される骨格のうちRを除く部分

10

20

30

40

50

が複数個、Rを介して結合する場合、該Rとして、例えば、オキサリル、マロニル、スクシニル、グルタリル、フタロイル、イソフタロイル、テレフタロイル基などのポリカルボン酸アシル基；カルボニル基；メチレン、エチリデン、イソプロピリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、ベンジリデン基などの多価の炭化水素基（特に、2つのヒドロキシル基とアセタール結合を形成する基）などが挙げられる。

【0024】

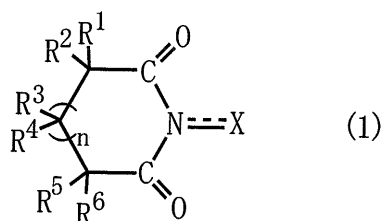
好ましいRには、例えば、水素原子；ヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基；カルボン酸、スルホン酸、炭酸、カルバミン酸、硫酸、リン酸、ホウ酸などの酸からOH基を除いた基（アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基等）などの加水分解により脱離可能な加水分解性保護基が好ましい。Rとしては特に水素原子が好ましい。

10

【0025】

前記式（I）で表される骨格を環の構成要素として含む窒素原子含有環状化合物には、下記式（1）で表される環状イミド骨格を有する環状イミド系化合物が含まれる。

【化2】

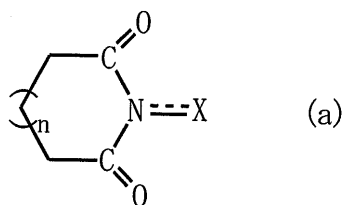


20

[式中、nは0又は1を示す。Xは酸素原子又は—OR基（Rは水素原子又はヒドロキシル基の保護基を示す）を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を示し、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも2つが互いに結合して、環状イミド骨格を構成する炭素原子又は炭素—炭素結合と共に、二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。前記R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、又はR¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも2つが互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、下記式（a）

30

【化3】



40

（式中、n、Xは前記に同じ）

で表される環状イミド基がさらに1又は2個以上形成されていてもよい]

【0026】

式（1）で表される環状イミド系化合物において、置換基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素原子が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル基などの炭素数1～4程度（特に、炭素数1～2程度）の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。

【0027】

アリール基には、フェニル、トリル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペ

50

ンチル、シクロヘキシル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、*t*-ブトキシ基などの炭素数1～4程度（特に、炭素数1～2程度）のアルコキシ基が含まれる。

【0028】

置換オキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル基などのC₁₋₄アルコキシカルボニル基（特に、C₁₋₂アルコキシカルボニル基）；シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル基などのシクロアルキルオキシカルボニル基；フェニルオキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基などのアラールキルオキシカルボニル基などが挙げられる。

10

【0029】

アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル基などのC₁₋₅脂肪族アシル基（特に、C₁₋₂脂肪族アシル基）等の脂肪族飽和又は不飽和アシル基；アセトアセチル基；シクロペンタンカルボニル、シクロヘキサンカルボニル基などのシクロアルカンカルボニル基等の脂環式アシル基；ベンゾイル基などの芳香族アシル基などが例示できる。

【0030】

アシルオキシ基としては、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、イソブチリルオキシ、バレリルオキシ基などのC₁₋₅脂肪族アシルオキシ基（特に、C₁₋₂脂肪族アシルオキシ基）等の脂肪族飽和又は不飽和アシルオキシ基；アセトアセチルオキシ基；シクロペンタンカルボニルオキシ、シクロヘキサンカルボニルオキシ基などのシクロアルカンカルボニルオキシ基等の脂環式アシルオキシ基；ベンゾイルオキシ基などの芳香族アシルオキシ基などが例示できる。

20

【0031】

前記置換基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、同一又は異なってもよい。また、前記式(1)において、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも2つが互いに結合して、環状イミド骨格を構成する炭素原子又は炭素-炭素結合と共に、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5～12員環、特に6～10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

30

【0032】

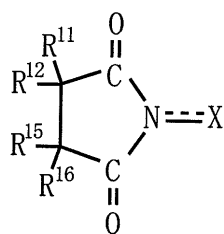
前記R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、又はR¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも2つが互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、前記式(a)で表される環状イミド基がさらに1又は2個以上形成されていてもよい。例えば、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵又はR⁶が炭素数2以上のアルキル基である場合、このアルキル基を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記環状イミド基が形成されていてもよい。また、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも2つが互いに結合して、環状イミド骨格を構成する炭素-炭素結合と共に二重結合を形成する場合、該二重結合を含んで前記環状イミド基が形成されていてもよい。さらに、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びR⁶のうち少なくとも2つが互いに結合して、環状イミド骨格を構成する炭素原子又は炭素-炭素結合と共に、芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成する場合、該環を構成する隣接する2つの炭素原子を含んで前記環状イミド基が形成されていてもよい。

40

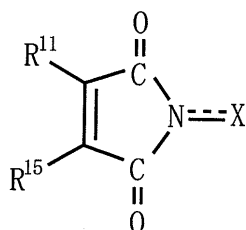
【0033】

好ましい環状イミド系化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。

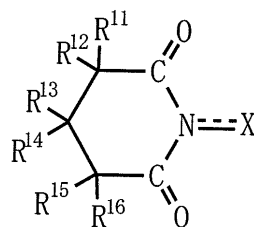
【化 4】



(1a)



(1b)



(1c)

(式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を示す。Xは前記に同じ)

【0034】

置換基 $R^{11} \sim R^{16}$ におけるハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基としては、前記 $R^1 \sim R^6$ における対応する基と同様のものが例示される。

【0035】

好ましい環状イミド系化合物のうち5員の環状イミド骨格を有する化合物の代表的な例として、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシ- α -メチルコハク酸イミド、N-ヒドロキシ- α , α -ジメチルコハク酸イミド、N-ヒドロキシ- α , β -ジメチルコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、 α , β -ジアセトキシ-N-ヒドロキシコハク酸イミドなどの式(1)におけるXが-O R基で且つRが水素原子である化合物が挙げられる。

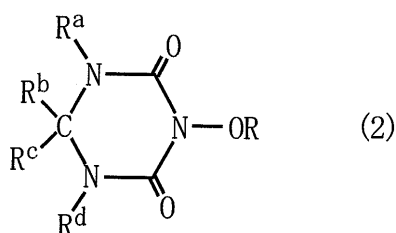
【0036】

好ましい環状イミド系化合物のうち6員の環状イミド骨格を有する化合物の代表的な例として、例えば、N-ヒドロキシグルタルイミド、N-ヒドロキシ- α , α -ジメチルグルタルイミド、N-ヒドロキシ- β , β -ジメチルグルタルイミドなどの式(1)におけるXが-O R基で且つRが水素原子である化合物が挙げられる。

【0037】

前記式(1)で表される骨格を環の構成要素として含む窒素原子含有環状化合物には、上記環状イミド系化合物の他に、環状アシルウレア骨格 $[-C(=O)-N-C(=O)-N-]$ を有する環状アシルウレア系化合物が含まれる。環状アシルウレア系化合物の代表的な例として、下記式(2)

【化 5】



(2)

(式中、 R^a , R^d は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基、又はアシル基を示し、 R^b , R^c は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ

基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を示す。R^a、R^b、R^c、R^dのうち少なくとも2つが互いに結合して、式中の環を構成する原子とともに二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよく、R^bとR^cは一体となってオキソ基を形成してもよい。Rは前記に同じ)

で表されるヒドロ-1-ヒドロキシ(又は1-置換オキシ)-1, 3, 5-トリアジン-2, 6-ジオン化合物が挙げられる。

【0038】

式(2)中、R^a、R^dにおけるアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アシル基としては、上記R¹~R⁶におけるアルキル基等と同様のものが例示される。ヒドロキシル基の保護基としては、前記のものが挙げられる。

10

【0039】

カルボキシル基の保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基、例えば、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシなどのC₁₋₆アルコキシ基など)、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基など)アラルキルオキシ基(例えば、ベンジルオキシ基など)、トリアルキルシリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基など)、置換基を有していてもよいアミノ基(例えば、アミノ基;メチルアミノ基、ジメチルアミノ基などのモノ又はジC₁₋₆アルキルアミノ基など)などが挙げられる。

【0040】

R^b、R^cにおけるハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基としては、上記R¹~R⁶におけるアルキル基等と同様のものが例示される。

20

【0041】

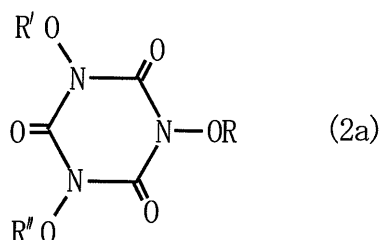
式(2)において、R^a、R^b、R^c、R^dのうち少なくとも2つが互いに結合して、式中に示される環を構成する原子(炭素原子及び/又は窒素原子)とともに二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよく、R^b、R^cは一体となってオキソ基を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環としては前記と同様のものが例示される。

【0042】

式(2)で表される化合物のなかでも、下記式(2a)で表されるイソシアヌル酸誘導体が好ましい。

30

【化6】



40

[式中、R、R'、R''は、同一又は異なって、水素原子又はヒドロキシル基の保護基を示す]

【0043】

環状アシルウレア系化合物に含まれる代表的な化合物の例として、例えば、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオン(=1, 3, 5-トリヒドロキシイソシアヌル酸)、ヘキサヒドロ-1-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 6-ジオン、ヘキサヒドロ-1-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル-1, 3, 5-トリアジン-2, 6-ジオンなどが挙げられる。

【0044】

前記窒素原子含有環状化合物のうち、Xが-OR基で且つRが水素原子である化合物(

50

N-ヒドロキシ環状化合物)は、公知の方法に準じて、又は公知の方法の組み合わせにより製造することができる。また、前記窒素原子含有環状化合物のうち、Xが-O R基で且つRがヒドロキシル基の保護基である化合物は、対応するRが水素原子である化合物(N-ヒドロキシ環状化合物)に、慣用の保護基導入反応を利用して、所望の保護基を導入することにより調製することができる。

【0045】

具体的には、前記環状イミド系化合物のうち、Xが-O R基で且つRが水素原子である化合物(N-ヒドロキシ環状イミド化合物)は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミンとを反応させ、酸無水物基の開環及び閉環を経てイミド化する方法により得ることができる。例えば、N-アセトキシコハク酸イミドは、N-ヒドロキシコハク酸イミドに無水酢酸を反応させたり、塩基の存在下でアセチルハライドを反応させることにより得ることができる。また、これ以外の方法で製造することも可能である。

10

【0046】

特に触媒として好ましい環状イミド系化合物は、脂肪族多価カルボン酸無水物(環状無水物)又は芳香族多価カルボン酸無水物(環状無水物)から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物(例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミドなど)；及び該N-ヒドロキシイミド化合物のヒドロキシル基に保護基を導入することにより得られる化合物などが含まれる。

【0047】

式(I)で表される骨格を環の構成要素として含む窒素原子含有環状化合物は、反応において、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。式(I)で表される骨格を環の構成要素として含む窒素原子含有環状化合物からなる触媒は反応系内で生成させてもよい。

20

【0048】

本発明では、前記のように、式(I)で表される骨格を環の構成要素として含む窒素原子含有環状化合物であって、且つ水への溶解度が25℃にて0.5g/100g-H₂O以上である化合物を触媒として用いる。水への溶解度(25℃)は、好ましくは1.0g/100g-H₂O以上、さらに好ましくは3.0g/100g-H₂O以上であり、特に4.0g/100g-H₂O以上であるのが好ましい。本発明で用いる触媒の水への溶解度の上限については特に制限はないが、例えば100g/100g-H₂Oである。本発明における触媒としては、水に対する溶解度及び触媒活性の点から、特にN-ヒドロキシコハク酸イミドが好ましい。

30

【0049】

前記触媒の使用量は、例えば、基質1モルに対して、0.000001~1モル(0.0001~100モル%)程度の広い範囲で選択できる。しかし、本発明では、触媒の使用量が少なくても高い収率が得られるという特徴を有するので、経済性や後処理をも考慮すると、イミド化合物の使用量は、基質1モルに対して、好ましくは0.000001~0.01モル(0.0001~1モル%)程度であり、さらに好ましくは0.00001~0.005モル(0.001~0.5モル%)程度である。

【0050】

前記触媒の反応系における濃度は、反応液全体に対して、例えば0.005~5重量%、好ましくは0.02~0.6重量%程度である。また、前記触媒の使用量は、反応系内の水の量に対して、例えば0.5~50重量%、好ましくは1~20重量%程度である。

40

【0051】

本発明では、コバルト化合物などの遷移金属化合物の存在下で反応を行ってもよいが、遷移金属化合物が存在すると反応生成物の分解反応が起こりやすくなるとともに、用途によっては遷移金属が悪影響を及ぼすことから遷移金属の除去工程が必要となる場合があるので、遷移金属化合物の反応系における濃度は低い方が好ましい。例えばコバルト化合物の濃度は、金属として、0.0001重量ppm以下(特に0.00001重量ppm以下)であるのが好ましく、また、他の遷移金属化合物の濃度も、それぞれ、金属として、

50

0.0001重量ppm以下（特に0.00001重量ppm以下）であるのが好ましい。遷移金属化合物には周期表3族～12族元素（V、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Cu等）の化合物（単体を含む）が含まれる。

【0052】

〔反応〕

本発明では、シクロアルカンの酸化反応を水系溶媒を用いた液液2相系で行う。水系溶媒を用いた液液2相系で反応を行う場合には、前記の触媒を水に溶解させた形態で反応系に供給することができ、操作性、作業性に優れるとともに、反応系内で触媒が溶媒に溶解しているため触媒機能が十分発揮され、反応が円滑に進行する。また、反応終了後には、酸化生成物及び未反応シクロアルカンからなる有機層と水層とに分液するが、触媒が水層に分配されるので、触媒と酸化生成物及び未反応シクロアルカンとを簡単に分離することが可能となる。これに対し、水系溶媒を用いない場合には、触媒を固体の形態又は有機溶媒に溶解した形態で反応系に供給する必要がある。触媒を固体で供給すると、前記式（I）で表される骨格を有する含む窒素原子含有環状化合物は一般にシクロアルカンには溶解しにくいいため、反応系は不均一系となり、触媒活性が十分に発揮されず、シクロアルカンの転化率が大幅に低下し、目的物の収率も低下する。また、触媒を有機溶媒に溶解した形態で反応系に供給すると、用いた有機溶媒を蒸留で回収するのに多くのエネルギーを必要とする。なお、酢酸を溶媒として用いると、シクロアルカン環が開裂した副生物が生成しやすくなるので好ましくない。

【0053】

水系溶媒としては、水のみを使用してもよいが、必要に応じて水と少量の水溶性有機溶媒とを組み合わせた溶媒を使用してもよい。水溶性有機溶媒としては、水溶性であって且つ反応に悪影響を及ぼさない溶媒であればよく、例えばアセトニトリルなどが例示される。

【0054】

水系溶媒の使用量は、水の量として、原料に用いるシクロアルカン100重量部に対して、例えば0.5～20重量部、好ましくは0.5～10重量部、さらに好ましくは0.5～8重量部である。水の量が多すぎると触媒濃度が低下して反応速度が低下しやすくなる。水の量としては必要量の触媒を溶解させるのに必要十分な量であればよい。

【0055】

本発明では、反応速度や反応の選択性を向上させるため、反応系に添加剤を添加してもよい。該添加剤としては、例えば、有機酸（吉草酸などのカルボン酸、スルホン酸など）、アルコール等のプロトン性有機化合物；ベンゾニトリルなどのニトリル類などが挙げられる。これらの添加剤を添加する場合の添加量は、基質であるシクロアルカン1モルに対して、例えば0.0001～1モル、好ましくは0.001～0.1モル程度である。また、添加剤として無機酸（例えば、硝酸など）を添加してもよい。

【0056】

反応温度は、通常、80℃以上（例えば、80～180℃）であり、好ましくは130～170℃、さらに好ましくは135～155℃程度である。反応温度が低すぎると反応速度が低下し、反応温度が高すぎると、酸化開裂生成物（ジカルボン酸等）などが副生して目的化合物（シクロアルキルヒドロペルオキシド、シクロアルカノール、シクロアルカノン；環状の酸化生成物）の選択率が低下しやすくなる。

【0057】

反応圧力は、減圧、常圧、加圧下の何れであってもよい。加圧下で行う場合、反応圧力は、例えば0.1～20MPa程度、好ましくは1～6MPa程度である。酸素分圧は、触媒の量などによっても異なるが、一般には0.1～20MPa程度、好ましくは1～5MPa程度である。反応時間（連続式の場合は液滞留時間）は、他の反応条件によっても異なるが、例えば20分～5時間、好ましくは45分～2時間程度である。

【0058】

反応は、酸素の存在下又は酸素の流通下、回分式、半回分式、連続式等の慣用の方法に

より行うことができる。反応を回分式又は半回分式で行う場合には、例えば、シクロアルカンの初期濃度を80重量%以上（より好ましくは90重量%以上、特に95重量%以上）に設定することにより好結果が得られる。また、反応を連続式で行う場合には、定常状態時におけるシクロアルカンとその酸化生成物の総濃度を80重量%以上（より好ましくは90重量%以上、特に95重量%以上）に設定することにより収率よく目的化合物を得ることができる。

【0059】

反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、吸着、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段やこれらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

10

【0060】

本発明では、原料として用いたシクロアルカンのシクロアルカン環を構成する炭素原子が酸化されて、対応するシクロアルキルヒドロペルオキシド、シクロアルカノール及びシクロアルカノンから選択された少なくとも1種の酸化生成物（環状の酸化生成物）が生成する。例えば、シクロペンタンを原料として用いた場合には、シクロペンチルヒドロペルオキシド及び／又はシクロペンタノール及び／又はシクロペンタノンが生成し、また、シクロヘキサンを原料として使用した場合には、シクロヘキシルヒドロペルオキシド及び／又はシクロヘキサノール及び／又はシクロヘキサノンが生成する。なお、条件により、グルタル酸やアジピン酸などの酸化開裂生成物等が副生する。本発明の方法では、特にシクロアルカノンを比較的高い選択率で得ることができる。

20

【0061】

〔シクロアルキルヒドロペルオキシドの分解〕

シクロアルカンを酸化後、シクロアルカンの酸化生成物中に含有するシクロアルキルヒドロペルオキシドを、上記式（I）で表される骨格を環の構成要素として含む窒素原子含有環状化合物の存在下、pH12以下のアルカリ性水溶液と混合して、シクロアルキルヒドロペルオキシドを分解して、シクロアルカノン及びシクロアルカノールに変換することが好ましい。それにより、シクロアルカンの酸化生成物中のシクロアルカノン／シクロアルカノール生成比を著しく向上することができる。

【0062】

〔シクロアルキルヒドロペルオキシド〕

30

上記シクロアルカンの酸化により生成したシクロアルキルヒドロペルオキシドとしては、例えば、炭素数5～20のシクロアルキルヒドロペルオキシド、好ましくは炭素数5～10のシクロアルキルヒドロペルオキシドが挙げられる。

【0063】

代表的なシクロアルキルヒドロペルオキシドとして、例えば、シクロペンチルヒドロペルオキシド、シクロヘキシルヒドロペルオキシド、シクロヘプチルヒドロペルオキシド、シクロオクチルヒドロペルオキシド、シクロノニルヒドロペルオキシド、シクロデシルヒドロペルオキシド、シクロドデシルヒドロペルオキシド、シクロペンタデシルヒドロペルオキシド、シクロヘキサデシルヒドロペルオキシドなどが挙げられる。これらは単独で、又は2以上を組み合わせ用いることができる。

40

【0064】

シクロアルキルヒドロペルオキシドを含む液としては、通常、シクロアルキルヒドロペルオキシドの濃度が0.1～20重量%程度のものが用いられる。このシクロアルキルヒドロペルオキシド含有液としては、シクロアルキルヒドロペルオキシドを有機溶媒（例えば、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素等）に溶解させたものを用いてもよいし、対応するシクロアルカン（例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロドデカン、シクロペンタデカン、シクロヘキサデカン等）を分子状酸素などにより酸化して得られるシクロアルキルヒドロペルオキシドを含む混合液を用いてもよい。なお、シクロアルカンの酸化方法としては、液相接触酸化による方法、例えば、コバルト化合物等の遷移金属化合物を触媒と

50

して使用する酸化方法等も挙げられるが、本発明では、前記式（I）で表される骨格を環の構成要素として含む窒素原子含有環状化合物を触媒として使用する酸化方法を用いることを特徴とする。また、本発明では、シクロアルキルヒドロペルオキシドの分解にも前記窒素原子含有環状化合物を触媒として用いるので、シクロアルキルヒドロペルオキシド含有液として、シクロアルカンを含む窒素原子含有環状化合物の存在下で酸化して得られる反応混合液（有機相と水相とに分液する場合は有機相；この反応混合液に、水洗、抽出、分液、希釈、濃縮等の適宜な処理を施して得られる混合液を含む）を好ましく用いることができる。

【0065】

なお、シクロアルキルヒドロペルオキシド含有液として、シクロアルカンを含む窒素原子含有環状化合物を触媒として使用する酸化して得られるシクロアルキルヒドロペルオキシドを含む混合液を用いるため、該混合液中には、通常、シクロアルキルヒドロペルオキシドとともに、未反応のシクロアルカンや、シクロアルカノン、シクロアルカノール、カルボン酸類、エステル類等の酸化生成物が含まれているが、これらは、該混合液をシクロアルキルヒドロペルオキシドの分解処理に付した後、分離回収することができ、その際、該混合液中に含まれていたシクロアルカノンやシクロアルカノールは、シクロアルキルヒドロペルオキシドの分解により生成したシクロアルカノンやシクロアルカノールとともに分離回収できる。

【0066】

〔触媒〕

シクロアルキルヒドロペルオキシドの分解において使用する触媒としては、前記シクロアルカンの酸化反応で使用する触媒と同じ触媒（すなわち、窒素原子含有環状化合物）を用いることができる。このような化合物を用い、且つpH12以下のアルカリ性水溶液を用いると、シクロアルカノン／シクロアルカノール生成比が大幅に向上する。例えば該生成比（モル比）は通常2.0以上となり、5.0以上の高い値を得ることも可能である。

【0067】

前記窒素原子含有環状化合物の使用量は、例えば、シクロアルキルヒドロペルオキシド含有液に対して、通常0.1～100重量ppmであり、好ましくは1～50重量ppm、さらに好ましくは5～30重量ppmである。シクロアルキルヒドロペルオキシド含有液として、シクロアルカンを含む窒素原子含有環状化合物の存在下で酸化して得られるシクロアルキルヒドロペルオキシドを含む混合液を用いる場合において、該混合液中に前記窒素原子含有環状化合物がすでに含まれているときには、その窒素原子含有環状化合物の量と新たに加える前記窒素原子含有環状化合物の量の総和が上記の範囲に入るようにするのが好ましい。

【0068】

更に、シクロアルキルヒドロペルオキシドの分解反応を促進させるため、遷移金属化合物を系内に添加してもよい。遷移金属化合物としては、遷移金属〔周期表3族～12族元素（V、Mo、Mn、Fe、Ru、Co、Cu等）〕のハロゲン化物、有機酸塩、オキソ酸塩、錯体などが挙げられる。より具体的には、マンガン化合物を例にとると、塩化マンガン、臭化マンガン、酢酸マンガン、オクチル酸マンガン、ナフテン酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、マンガンアセチルアセトナートなどが例示される。遷移金属化合物としては、マンガン化合物又はコバルト化合物が好ましく、なかでもマンガン化合物が特に好ましい。遷移金属化合物の使用量は、シクロアルキルヒドロペルオキシド含有液に対して、金属として、通常0.001～10重量ppm、好ましくは0.01～1重量ppm、さらに好ましくは0.05～0.2重量ppmである。

【0069】

〔pH12以下のアルカリ性水溶液〕

pH12以下のアルカリ性水溶液は、アルカリ性物質を水に溶解させることにより調製できる。アルカリ性物質としては、アルカリ金属水酸化物以外のアルカリ金属化合物や、アルカリ土類金属化合物が好ましく、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩などが例示される。これらは単独で用いてもよく、

10

20

30

40

50

2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0070】

pH 12 以下のアルカリ性水溶液中のアルカリ性物質の濃度は、通常 1～50 重量%であり、好ましくは 3～30 重量%、さらに好ましくは 5～25 重量%である。アルカリ性水溶液の pH は 12 以下であって 7 より大きい値であればよいが、好ましくは 7.5～12、さらに好ましくは 8.5～12、特に好ましくは 9.5～12 である。

【0071】

pH 12 以下のアルカリ性水溶液の混合割合は、シクロアルキルヒドロペルオキシド含有液に対して、通常 0.1～30 重量%である。シクロアルキルヒドロペルオキシド含有液中に酸類やエステル類が含まれている場合には、これらによって消費される分を考慮して、該酸類及びエステル類に対して、アルカリとして、通常 0.5～5 モル倍、好ましくは 1～3 モル倍のアルカリ性水溶液を混合するのが望ましい。

10

【0072】

シクロアルキルヒドロペルオキシド含有液と pH 12 以下のアルカリ性水溶液とを混合してシクロアルキルヒドロペルオキシドを分解する際の温度（反応温度）は、通常 20～200℃であり、好ましくは 50～160℃である。反応圧力は、通常 0.1～5 MPa である。反応は、回分式、半回分式、連続式等の何れの方式で行ってもよい。

【0073】

反応により、シクロアルキルヒドロペルオキシドがシクロアルカノンとシクロアルカノールに変換される。本発明では、前記式（I）で表される骨格を環の構成要素として含む窒素原子含有環状化合物の存在下、pH 12 以下のアルカリ性水溶液を用いて反応を行うので、シクロアルカノン／シクロアルカノール生成比が非常に高く、しかも後の工程におけるシクロアルカノンのオリゴマー化を防止できるので工業的価値が極めて高い。

20

【0074】

反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、吸着、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段やこれらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。より具体的には、例えば、反応混合液を油水分離し、得られた油相を蒸留に付すことにより、シクロアルカノンとシクロアルカノールを得ることができる。得られた水相は、アルカリ性水溶液として循環使用できる。

【0075】

本発明の製造方法で得られたシクロアルカンの酸化生成物は、シクロアルカノンの生成比が非常に高く、ポリアミド（ナイロン）等のポリマーの原料、精密化学品の中間原料などとして利用できる。

30

【0076】

なお、上ではシクロアルカンを酸化してシクロアルカンの酸化生成物を製造する方法について述べたが、アルキル基置換芳香族化合物（トルエン、キシレン等）又はその低次酸化物（ベンジルアルコール等の芳香族アルコール類など）を酸化して芳香族カルボン酸（安息香酸、フタル酸等）を製造する場合にも同様の方法を採用できる。すなわち、前記式（I）で表される骨格を環の構成要素として含む窒素原子含有環状化合物であって、水への溶解度が 25℃にて 0.5 g/100 g-H₂O 以上である化合物の存在下、水系溶媒を用いた液液 2 相系でアルキル基置換芳香族化合物又はその低次酸化物を酸化することにより、芳香族カルボン酸を製造することができる。この場合にも、反応終了後の反応生成物と触媒との分離が容易であるため、芳香族カルボン酸を工業的に効率よく製造することが可能である。

40

【実施例】

【0077】

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0078】

（生成物の分析）

50

シクロアルキルヒドロペルオキシドは、反応混合物にトリフェニルホスフィン還元剤として加え、対応するトリフェニルホスフィンオキシドとした後にガスクロマトグラフィーにて定量した。シクロアルカノール及びシクロアルカノンはガスクロマトグラフィーにより定量した。なお、シクロアルカノールの実際の生成量は、ガスクロマトグラフィーから得られたシクロアルカノールの量からシクロアルキルヒドロペルオキシドの量を差し引いて求めた。

【0079】

(pH値の測定)

pH値の測定は、TOYO ROSSI製のスタンダードpH試験紙(測定範囲：pH = 1～14)を用いて行った。

10

【0080】

(シクロアルカンの酸化反応)

実施例1

攪拌機を備え付けた350mlのSUS316製オートクレーブに室温(25℃)にて、シクロペンタン80g(1.14mol)、N-ヒドロキシコハク酸イミド100mgが溶解している5重量%N-ヒドロキシコハク酸イミド水溶液2gを入れ、オートクレーブを密閉し、酸素50体積%窒素50体積%の混合ガスで3MPa(ゲージ圧)まで加圧し、150℃で1時間攪拌した。その結果、シクロペンタン39mmolが反応しており(転化率3.4%)、シクロペンタノンが9.4mmol(選択率24.1%)、シクロペンタノールが4.8mmol(選択率12.3%)、シクロペンチルヒドロペルオキシドが12.5mmol(選択率32.1%)生成した。シクロペンタノンとシクロペンタノールとシクロペンチルヒドロペルオキシドの合計収率は2.3%であった。

20

【0081】

実施例2

攪拌機を備え付けた350mlのSUS316製オートクレーブに室温(25℃)にて、シクロヘキサン80g(0.95mol)、N-ヒドロキシコハク酸イミド100mgが溶解している5重量%N-ヒドロキシコハク酸イミド水溶液2gを入れ、オートクレーブを密閉し、酸素50体積%窒素50体積%の混合ガスで3MPa(ゲージ圧)まで加圧し、150℃で1時間攪拌した。その結果、シクロヘキサン36mmolが反応しており(転化率3.8%)、シクロヘキサノンが9.2mmol(選択率25.6%)、シクロヘキサノールが4.6mmol(選択率12.8%)、シクロヘキシルヒドロペルオキシドが12.3mmol(選択率34.2%)生成した。シクロヘキサノンとシクロヘキサノールとシクロヘキシルヒドロペルオキシドの合計収率は2.7%であった。

30

【0082】

比較例1

攪拌機を備え付けた350mlのSUS316製オートクレーブに、シクロペンタン80g(1.14mol)、N-ヒドロキシコハク酸イミド100mgを入れ(室温(25℃)にてスラリーの状態)、オートクレーブを密閉し、酸素50体積%窒素50体積%の混合ガスで3MPa(ゲージ圧)まで加圧し、150℃で1時間攪拌した。その結果、シクロペンタン8.8mmolが反応しており(転化率0.8%)、シクロペンタノンが0.5mmol(選択率5.7%)、シクロペンタノールが0.2mmol(選択率2.3%)、シクロペンチルヒドロペルオキシドが5.8mmol(選択率65.9%)生成した。シクロペンタノンとシクロペンタノールとシクロペンチルヒドロペルオキシドの合計収率は0.57%であった。

40

【0083】

比較例2

攪拌機を備え付けた350mlのSUS316製オートクレーブに、シクロペンタン80g(1.14mol)、N-ヒドロキシフタルイミド100mg、水1.9gを入れ(室温(25℃)にてスラリーの状態)、オートクレーブを密閉し、酸素50体積%窒素50体積%の混合ガスで3MPa(ゲージ圧)まで加圧し、150℃で1時間攪拌した。そ

50

の結果、シクロペンタン 8.2 mmol が反応しており（転化率 0.7%）、シクロペンタノンが 0.5 mmol（選択率 6.1%）、シクロペンタノールが 0.2 mmol（選択率 2.4%）、シクロペンチルヒドロペルオキシドが 5.2 mmol（選択率 63.4%）生成した。シクロペンタノンとシクロペンタノールとシクロペンチルヒドロペルオキシドの合計収率は 0.52% であった。なお、N-ヒドロキシフタルイミドの水への溶解度（25℃）は 0.01 g/100 g-H₂O 以下である。

【0084】

比較例 3

攪拌機を備え付けた 350 ml の SUS 316 製オートクレーブに、シクロヘキサン 80 g（0.95 mol）、N-ヒドロキシフタルイミド 100 mg、水 1.9 g を入れ（室温（25℃）にてスラリーの状態）、オートクレーブを密閉し、酸素 50 体積%窒素 50 体積%の混合ガスで 3 MPa（ゲージ圧）まで加圧し、150℃で1時間攪拌した。その結果、シクロヘキサン 5.9 mmol が反応しており（転化率 0.7%）、シクロヘキサノンが 0.3 mmol（選択率 5.1%）、シクロヘキサノールが 0.2 mmol（選択率 3.4%）、シクロヘキシルヒドロペルオキシドが 3.8 mmol（選択率 64.4%）生成した。シクロヘキサノンとシクロヘキサノールとシクロヘキシルヒドロペルオキシドの合計収率は 0.45% であった。なお、N-ヒドロキシフタルイミドの水への溶解度（25℃）は 0.01 g/100 g-H₂O 以下である。

【0085】

（シクロペンチルヒドロペルオキシドの分解反応）

参考例 1

実施例 1 を複数回繰り返して、これら反応液を混合し、分液した有機相を分離することで、以下で用いるシクロペンチルヒドロペルオキシド含有液を得た。この液の組成は、シクロペンタン 97.3 重量%、シクロペンタノン 0.88 重量%、シクロペンタノール 0.41 重量%、シクロペンチルヒドロペルオキシド 1.20 重量%、エステル類 0.21 重量%（シクロペンチルエステル類はシクロペンタノール換算で 0.12 重量%）、N-ヒドロキシコハク酸イミドは 13 重量 ppm であった。

【0086】

実施例 3

攪拌機を備え付けた内容積 350 ml の SUS 316 製オートクレーブに、参考例 1 で得られたシクロペンチルヒドロペルオキシド含有液（シクロペンチルヒドロペルオキシド濃度 1.2 重量%）70 g、20 重量%炭酸ナトリウム水溶液（pH 11.5）10 g、酢酸マンガンド水合物 0.035 mg（Mn として 0.008 mg）を入れ、3.5 MPa（ゲージ圧）の窒素雰囲気下、130℃まで加熱し、1時間攪拌した。得られた反応混合物を分析した結果、反応混合物中には、シクロペンタノン 1.03 g、シクロペンタノール 0.35 g、シクロペンチルヒドロペルオキシド 0.06 g、及びエステル類 0.02 g（シクロペンチルエステル類はシクロペンタノール換算で 0.01 g）が含まれていた。シクロペンチルヒドロペルオキシドの転化率は 92.7% であり、反応したシクロペンチルヒドロペルオキシドを基準とするシクロペンタノンの選択率は 64.1%、シクロペンタノールの選択率は 10.3% であった。シクロペンタノンとシクロペンタノールの生成比は、前者/後者（モル比）= 6.22 であった。

【0087】

参考例 2

攪拌機を備え付けた内容積 350 ml の SUS 316 製オートクレーブに、参考例 1 で得られたシクロペンチルヒドロペルオキシド含有液（シクロペンチルヒドロペルオキシド濃度 1.2 重量%）70 g、20 重量%水酸化ナトリウム水溶液（pH 14）10 g、酢酸マンガンド水合物 0.035 mg（Mn として 0.008 mg）を入れ、3.5 MPa（ゲージ圧）の窒素雰囲気下、130℃まで加熱し、1時間攪拌した。得られた反応混合物を分析した結果、反応混合物中には、シクロペンタノン 0.63 g、シクロペンタノール 0.72 g、シクロペンチルヒドロペルオキシド 0.003 g が含まれていた（エステ

ル類は0 g)。シクロペンチルヒドロペルオキシドの転化率は99.7%であり、反応したシクロペンチルヒドロペルオキシドを基準とするシクロペンタノンの選択率は2.3%、シクロペンタノールの選択率は60.6%であった。シクロペンタノンとシクロペンタノールの生成比は、前者/後者(モル比)=0.038であった。

【0088】

実施例4

攪拌機を備え付けた内容積350mlのSUS316製オートクレーブに、参考例1で得られたシクロペンチルヒドロペルオキシド含有液(シクロペンチルヒドロペルオキシド濃度1.2重量%)70g、20重量%炭酸ナトリウム水溶液(pH11.5)10gを入れ、3.5MPa(ゲージ圧)の窒素雰囲気下、130℃まで加熱し、1時間攪拌した。得られた反応混合物を分析した結果、反応混合物中には、シクロペンタノン0.99g、シクロペンタノール0.35g、シクロペンチルヒドロペルオキシド0.18g、及びエステル類0.04g(シクロペンチルエステル類はシクロペンタノール換算で0.02g)が含まれていた。シクロペンチルヒドロペルオキシドの転化率は78.8%であり、反応したシクロペンチルヒドロペルオキシドを基準とするシクロペンタノンの選択率は68.9%、シクロペンタノールの選択率は11.2%であった。シクロペンタノンとシクロペンタノールの生成比は、前者/後者(モル比)=6.15であった。

10

【0089】

参考例3

攪拌機を備え付けた内容積350mlのSUS316製オートクレーブに、参考例1で得られたシクロペンチルヒドロペルオキシド含有液(シクロペンチルヒドロペルオキシド濃度1.2重量%)70g、20重量%水酸化ナトリウム水溶液(pH14)10gを入れ、3.5MPa(ゲージ圧)の窒素雰囲気下、130℃まで加熱し、1時間攪拌した。得られた反応混合物を分析した結果、反応混合物中には、シクロペンタノン0.63g、シクロペンタノール0.69g、シクロペンチルヒドロペルオキシド0.13gが含まれていた(エステル類は0g)。シクロペンチルヒドロペルオキシドの転化率は84.9%であり、反応したシクロペンチルヒドロペルオキシドを基準とするシクロペンタノンの選択率は2.5%、シクロペンタノールの選択率は67.1%であった。シクロペンタノンとシクロペンタノールの生成比は、前者/後者(モル比)=0.037であった。

20

【0090】

以上の結果を表1及び表2にまとめて示す。なお、表中、ペルオキシドはシクロペンチルヒドロペルオキシドを、アノンはシクロペンタノンを、アノールはシクロペンタノールを意味する。

30

【0091】

【表 1】

表1

	触媒	シクロアルカンの酸化反応				
		シクロアルカン 転化率(%)	アノン 選択率(%)	アノール 選択率(%)	ペルオキシド 選択率(%)	アノン、アノール、ペルオキシド 合計収率(%)
実施例1	N-ヒドロキシコハク酸イミド水溶液	3.4	24.1	12.3	32.1	2.3
実施例2	N-ヒドロキシコハク酸イミド水溶液	3.8	25.6	12.8	34.2	2.7
比較例1	N-ヒドロキシコハク酸イミド(スラリー)	0.8	5.7	2.3	65.9	0.57
比較例2	N-ヒドロキシフタルイミド(スラリー)	0.7	6.1	2.4	63.4	0.52
比較例3	N-ヒドロキシフタルイミド(スラリー)	0.7	5.1	3.4	64.4	0.45

【0092】

10

20

30

40

【表 1】

表2

ペルオキシシドの分解反応							
	ペルオキシシド 含有量(g)	アルカリ	金属	ペルオキシシド 転化率(%)	アノン 選択率(%)	アノール 選択率(%)	アノン/アノール (モル比)
実施例3	70	20%Na ₂ CO ₃ 10g	Mn 0.008mg	92.7	64.1	10.3	6.22
実施例4	70	20%Na ₂ CO ₃ 10g	—	78.8	68.9	11.2	6.15
参考例2	70	20%NaOH 10g	Mn 0.008mg	99.7	2.3	60.6	0.038
参考例3	70	20%NaOH 10g	—	84.9	2.5	67.1	0.037

【産業上の利用可能性】

【0093】

シクロアルカンから、対応するシクロアルキルヒドロペルオキシド、シクロアルカノール、シクロアルカノンという有用な酸化生成物を、なかでも特に有用なシクロアルカノンを高い選択率で、収率よく、エネルギー的、プロセス的に有利に、工業的に効率よく、し

10

20

30

40

50

かも低コストで製造できる方法を提供する。本発明により得られる酸化生成物は、ポリアミド系高分子化合物などの高分子化合物の製造原料、精密化学品の中間原料等として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 7 C</i>	<i>49/403</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C</i> 49/403 A
<i>C 0 7 C</i>	<i>409/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C</i> 409/14
<i>C 0 7 C</i>	<i>407/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C</i> 407/00
<i>C 0 7 C</i>	<i>27/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C</i> 27/00 3 1 0
<i>C 0 7 C</i>	<i>45/33</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 C</i> 45/33
<i>C 0 7 B</i>	<i>61/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 7 B</i> 61/00 3 0 0

- (56)参考文献 特開平 0 8－0 3 8 9 0 9 (J P, A)
 特開 2 0 0 0－2 3 9 2 0 0 (J P, A)
 国際公開第 2 0 0 3／0 5 5 6 0 0 (W O, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C07C 27/00
 C07C 27/00
 C07C 29/00
 C07C 35/00
 C07C 45/00
 C07C 49/00
 C07C 407/00
 C07C 409/00
 C A/REGISTRY(STN)