(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 4 月 26 日(26.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/053372 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 253/00 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 255/46 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/073140

(22) 国際出願日: 2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-237746 2010 年 10 月 22 日(22.10.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三好 慶(MIYOSHI, Kei) [JP/JP]; 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町２番２８号 株式会社クラレ内 Niigata (JP). 宇治田 克爾(UJITA, Katsuji) [JP/JP]; 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町２番２８号 株式会社クラレ内 Niigata (JP). 浅沼 五朗(ASANUMA, Goro) [JP/JP]; 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町２番２８号 株式会社クラレ内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 ブリヂストン虎ノ門ビル６階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (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（条約第 21 条(3)）

WO 2012/053372 A1

(54) **Title**: PRODUCTION METHOD FOR NITRILE

(54) 発明の名称 : ニトリルの製造方法

(57) **Abstract**: Provided is a production method for nitrile represented by general formula (2), the method being characterized in that oxime represented by general formula (1) is subject to dehydration reaction under the presence of hydrotalcite. This method can produce nitrile industrially advantageously in high yield and high selectivity without discharging large amounts of waste by performing dehydration reaction under mild conditions. R-CH=NOH (1) R-C≡N (2) (In the formula, R represents a chain or cyclic alkyl group having 3 to 20 carbon atoms, a chain or cyclic alkenyl group having 3 to 20 carbon atoms, an aryl group having 6 to 20 carbon atoms, or an aralkyl group having 7 to 20 carbon atoms.)

(57) 要約: 下記一般式（１）で表されるオキシムを、ハイドロタルサイトの存在下に脱水反応させることを特徴とする、下記一般式（２）で表されるニトリルの製造方法である。この方法は、穏和な条件で脱水反応を行い、大量の廃棄物の排出がなく、高収率かつ高選択率で、工業的に有利にニトリルを製造することができる。 Ｒ－ＣＨ＝ＮＯＨ （１） Ｒ－Ｃ≡Ｎ （２） （式中、Ｒは、炭素数３～２０の鎖状若しくは環状のアルキル基、炭素数３～２０の鎖状若しくは環状のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール基、又は炭素数７～２０のアラルキル基を示す。）

明　細　書

発明の名称 ： ニトリルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、穏和な条件で、高収率かつ高選択率でニトリルを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] ニトリルは、官能基変換が可能で、医薬、農薬、香料、染料等の精密化学品の合成原料等として有用な有機化合物である。

かかるニトリルの製造方法としては、例えば、第一級アミドの脱水反応による方法や、オキシムの脱水反応による方法が知られている。

第一級アミドの脱水反応によるニトリルの製造方法としては、ジブチルスズオキシド触媒を用いる方法（例えば、非特許文献１参照）、ルテニウム触媒を用いる方法（例えば、非特許文献２参照）、パラホルムアルデヒド－蟻酸法（例えば、非特許文献３参照）、レニウムオキソ錯体触媒を用いる方法（例えば、非特許文献４参照）等が知られている。

しかしながら、これらの方法は、触媒活性が充分でなかったり、有機スズ化合物等の毒性の高い触媒や希少金属の触媒を用いたり、第一級アミドに対して１当量以上の脱水剤を必要としたり、又はニトリル合成後の精製や、触媒の分離等の後工程が煩雑となる等の問題点を有する。

[0003] 一方、オキシムの脱水反応によるニトリルの製造方法としては、例えば、無水酢酸、塩化チオニル、五酸化リン、五塩化リン等を用いて脱水する方法（例えば、非特許文献５参照）、酸触媒を用いて脱水する方法（例えば、特許文献１参照）、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩を用いて脱水する方法（例えば、特許文献２参照）、七価のレニウム化合物を用いて脱水する方法（例えば、特許文献３参照）等が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公平２－５９１４４号公報

特許文献2：特開２０００－３４４７２３号公報

特許文献3：特開２００３－２５２８４５号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，６４，ｐ１７１３，（１９９９）

非特許文献2：Ｊ．Ｍｏｌ．Ｃａｔ．，５８，ｐ８７，（１９９０）

非特許文献3：Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，６１，ｐ６４８６，（１９９６）

非特許文献4：Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．Ｉｎｔ．Ｅｄ．，４１，ｐ２９，（２００２)８３．

非特許文献5：「第四版 実験化学講座２０」、日本化学会編、丸善株式会社発行、有機合成II、ｐ．４５１

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] オキシムの脱水反応によるニトリルの製造方法において、非特許文献５の方法では、大量の脱水剤を必要とし、大量の廃棄物が発生するうえ、反応条件も過酷である。

特許文献１の方法は、強い酸性条件下であるため、高沸副生物が生じて収率が低下するうえ、装置等の腐食が問題となる。

特許文献２の方法は、強いアルカリ性条件下で脱水反応を行うため、アルカリ性条件下で不安定な官能基を持たないオキシムを用いる必要がある。

特許文献３の方法は、レニウムが希少な金属であり、高価であるという問題がある。

本発明は、上記の実情に鑑み、オキシムを原料として、穏和な条件で脱水反応を行い、大量の廃棄物の排出がなく、高収率かつ高選択率で、工業的に有利なニトリルの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意研究した結果、オキシムの脱水反応によりニトリルを

製造するに際し、ハイドロタルサイト又はハイドロタルサイトと遷移金属化合物の存在下に脱水反応を行うことにより、前記課題を解決できることを見出した。

[0008] すなわち、本発明は、下記一般式（１）で表されるオキシム（以下、オキシム（１）と称する。）を、ハイドロタルサイトの存在下に脱水反応させることを特徴とする、下記一般式（２）で表されるニトリル（以下、ニトリル（２）と称する。）の製造方法である。

Ｒ－ＣＨ＝ＮＯＨ （１）

（式中、Ｒは、炭素数３～２０の鎖状若しくは環状のアルキル基、炭素数３～２０の鎖状若しくは環状のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール基、又は炭素数７～２０のアラルキル基を示す。）

Ｒ－Ｃ≡Ｎ （２）

（式中、Ｒは前記定義のとおりである。）

発明の効果

[0009] 本発明によれば、医薬、農薬、香料、染料等、精密化学品の合成原料等として有用なニトリル（２）を、オキシム（１）を原料として、穏和な条件で脱水反応を行い、大量の廃棄物の排出がなく、高収率かつ高選択率で、工業的に有利に製造することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明は、オキシム（１）を、ハイドロタルサイトの存在下に脱水反応させることを特徴とする、ニトリル（２）の製造方法である。

[0011] 上記一般式（１）及び（２）において、Ｒが表す、炭素数３～２０の鎖状アルキル基としては、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、例えばｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ヘキサデシル基、各種オクタデシル基等が挙げられる。中でも、炭素数３～１７の鎖状アルキル基がより好ましく、炭素数５～１２の鎖状アルキル基が更に好ましい。なお、ここ

で、「各種」とは、直鎖又は分岐鎖状異性体基を意味する。

Ｒが表す、炭素数３～２０の環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基、アダマンチル基等が挙げられる。中でも、炭素数３～１２の環状アルキル基がより好ましく、炭素数５～１０の環状アルキル基が更に好ましい。

[0012] Ｒが表す、炭素数３～２０の鎖状アルケニル基としては、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、例えばアリル基、プロペニル基、各種ブテニル基、各種ヘキセニル基、各種オクテニル基、各種デセニル基、各種ドデセニル基、各種テトラデセニル基、各種ヘキサデセニル基、各種オクタデセニル基等の各種アルケニル基が挙げられる。なお、ここで、「各種」とは、直鎖異性体基又は分岐鎖状異性体基を意味する。中でも、炭素数３～１７の鎖状アルケニル基がより好ましく、炭素数５～１２の鎖状アルケニル基が更に好ましい。

Ｒが表す、炭素数３～２０の環状アルケニル基としては、例えばシクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基、シクロデセニル基、シクロドデセニル基等が挙げられる。中でも、炭素数３～１２の環状アルケニル基がより好ましく、炭素数５～１０の環状アルケニル基が更に好ましい。

[0013] Ｒが表す、炭素数６～２０のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。また、Ｒが表す炭素数７～２０のアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。

なお、Ｒが表す上記してきた基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、例えばシアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基等が挙げられる。

[0014] オキシム（１）の具体例としては、アセトアルデヒドオキシム、プロパナールオキシム、ブタナールオキシム、ペンタナールオキシム、ヘキサナールオキシム、デカナールオキシム、２－メチルペンタナールオキシム、２－エ

チルペンタナールオキシム、２－メチルヘキサナールオキシム、２－エチルヘキサナールオキシム、３－メトキシプロパナールオキシム、４－エトキシブタナールオキシム、３－アセチルプロパナールオキシム、４－アセチルブタナールオキシム、３－エトキシカルボニルプロパナールオキシム、４－メトキシカルボニルブタナールオキシム、３－フェニルプロパナールオキシム、２－フェニル－２－プロペナールオキシム、４－ナフチルブタナールオキシム、２－ブテナールオキシム、２－ペンテナールオキシム、２－ヘキセナールオキシム、３，７－ジメチルオクター６－エナールオキシム、３，７－ジメチルオクター２，６－ジエナールオキシム、シクロプロパンカルボアルデヒドオキシム、シクロブタンカルボアルデヒドオキシム、シクロペンタンカルボアルデヒドオキシム、シクロヘキサンカルボアルデヒドオキシム、アダマンタン－１－カルボアルデヒドオキシム、アダマンタン－２－カルボアルデヒドオキシム、（２－メチル）アダマンタン－１－カルボアルデヒドオキシム、８－（２′，６′，６′－トリメチル－１′－シクロヘキセン－１′－イル）－２，６－ジメチル－１，３，５，７－オクタテトラエンカルボアルデヒドオキシム、ベンズアルデヒドオキシム、２－メチルベンズアルデヒドオキシム、３－メチルベンズアルデヒドオキシム、４－メチルベンズアルデヒドオキシム、２，４，６－トリメチルベンズアルデヒドオキシム、２－アセチルベンズアルデヒドオキシム、３－アセチルベンズアルデヒドオキシム、４－アセチルベンズアルデヒドオキシム、２－メトキシカルボニルベンズアルデヒドオキシム、３－メトキシカルボニルベンズアルデヒドオキシム、４－メトキシカルボニルベンズアルデヒドオキシム、２－メトキシベンズアルデヒドオキシム、３－メトキシベンズアルデヒドオキシム、４－メトキシベンズアルデヒドオキシム、フェニルアセトアルデヒドオキシム、２－メチルフェニルアセトアルデヒドオキシム、３－メチルフェニルアセトアルデヒドオキシム、４－メチルフェニルアセトアルデヒドオキシム、２－アセチルフェニルアセトアルデヒドオキシム、３－アセチルフェニルアセトアルデヒドオキシム、４－アセチルフェニルアセトアルデヒドオキシム、２－メ

トキシカルボニルフェニルアセトアルデヒドオキシム、３－メトキシカルボニルフェニルアセトアルデヒドオキシム、４－メトキシカルボニルフェニルアセトアルデヒドオキシム、２－メトキシフェニルアセトアルデヒドオキシム、３－メトキシフェニルアセトアルデヒドオキシム、４－メトキシフェニルアセトアルデヒドオキシム等が挙げられる。中でも、得られるニトリルの用途の観点から、シクロヘキサンカルボアルデヒドオキシムが特に好ましい。

本発明の製造方法において、原料として用いるオキシム（１）は、アルデヒドのオキシム体を意味する。かかるオキシム（１）は、対応するアルデヒド類とヒドロキシルアミンの無機塩とを常法に従って反応させることにより得ることができる。

[0015] 本発明の製造方法では、反応系中にハイドロタルサイトを存在させ、かかるハイドロタルサイトは脱水触媒としての役割を担う。ハイドロタルサイトは、天然に産出する粘土鉱物の１種であり、例えば、下記一般式（３）で表される構造を有するもの（以下、ハイドロタルサイト（３）と称する。）を好適に用いることができる。

$$M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH^{-})_{2+x-y}(A^{n-})_{y/x} \qquad (3)$$

（式中、M^{2+}は２価の金属イオン、M^{3+}は３価の金属イオンを示し、A^{n-}はｎ価の陰イオンを示す。ｘは０．１≦ｘ≦０．５の範囲の正数、ｙは０．１≦ｙ≦０．５の範囲の正数であり、ｎは１又は２である。）

[0016] ハイドロタルサイト（３）における２価の金属イオン（M^{2+}）としては、例えば、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Fe^{2+}、Zn^{2+}及びCu^{2+}等の１種又は２種以上が挙げられる。なお、M^{2+}は、１種の金属イオンから構成されていてもよいし、２種以上の金属イオンから構成されていてもよい。

ハイドロタルサイト（３）における３価の金属イオン（M^{3+}）としては、例えば、Al^{3+}及び／又はFe^{3+}が挙げられる。また、M^{2+}と同様に、M^{3+}も１種の金属イオンから構成されていてもよいし、また２種以上の金属イオンから構成されていてもよい。

ハイドロタルサイト（３）における陰イオン（A^{n-}）としては、CO_3^{2-}、Cl^-、OH^-、NO_2^-、NO_3^-及びSO_4^{2-}等が挙げられる。A^{n-}も、１種から構成されていてもよいし、また２種以上の任意の組み合わせで構成されていてもよい。

なお、本発明において、ハイドロタルサイトは、水和物であってもよく、無水物であってもよい。

[0017] ハイドロタルサイトの市販品としては、協和化学工業株式会社製「キョーワード５００ＳＨ」、和光純薬工業株式会社製「ハイドロタルサイト（ＣＡＳ　Ｎｏ．１２３０４－６５－３）」等を用いることができる。

本発明の製造方法において、ハイドロタルサイトが脱水触媒として作用する理由は未解明であるが、ハイドロタルサイトは層構造を有しており、この層構造へオキシム（１）がキレーションされることで活性化され、またその層に存在するCO_3^{2-}等によって、オキシムが穏和な条件で脱水されると推定している。

[0018] 本発明の製造方法においては、前記ハイドロタルサイトと共に、さらに遷移金属化合物を存在させてもよい。これにより、オキシム（１）の脱水反応によるニトリル（２）の生成を円滑に進行させることができる。

使用できる遷移金属化合物としては、周期表第５族、第６族及び第７族に属する遷移金属の化合物が好ましく、周期表第５族に属する遷移金属の化合物がより好ましく、バナジウム化合物が特に好ましい。

バナジウム化合物としては、例えば五酸化バナジウム、三酸化バナジウム、四酸化二バナジウム、塩化バナジウム、メタバナジン酸ナトリウム、メタバナジン酸カリウム、メタバナジン酸アンモニウム、酸化硫酸バナジウム（硫酸バナジル）、塩化酸化バナジウム、臭化酸化バナジウム、バナジルアセチルアセトネート等の１種又は２種以上が挙げられる。

バナジウム化合物を遷移金属化合物として存在させた場合、５価のバナジウムであるのが好ましく、例えば、メタバナジン酸ナトリウム等が挙げられる。

前記のハイドロタルサイトと遷移金属化合物との使用割合は、脱水反応を円滑に進行させる観点から、質量比でハイドロタルサイト：遷移金属化合物＝１：５以下であることが好ましく、１：０．０１～１の範囲内であることがより好ましく、１：０．０５～０．８の範囲内であることがより好ましく、１：０．１～０．６の範囲内であることが更に好ましい。

[0019] 〔反応条件〕

本発明の製造方法においては、ハイドロタルサイト、又はハイドロタルサイトと遷移金属化合物（好ましくはバナジウム化合物）の存在下に、オキシム（１）の脱水反応を行うが、この際、ハイドロタルサイト（３）の使用量は、脱水反応を円滑に進行させる観点から、オキシム（１）に対して０．１～５０質量％の範囲であることが好ましく、１～３０質量％の範囲であることがより好ましく、１～２０質量％の範囲であることがより好ましく、１～１０質量％の範囲であることが更に好ましい。

また、脱水反応の温度は、オキシム（１）の種類により異なるが、通常３０～２００℃の範囲が好ましく、８０～１７０℃の範囲がより好ましい。

該脱水反応においては、反応の進行に伴い生成する水を除去しながら反応を行なうことが好ましい。反応により生成した水を除去する方法に特に制限はない。例えば、（ｉ）水と共沸する溶媒を存在させ、反応条件下にて共沸により水を反応系外へ留去させる方法、（ｉｉ）高沸点溶媒を使用し、反応条件を減圧とすることにより、水を系外へ留去させる方法等が挙げられる。操作性の観点からは、（ｉ）の方法が好ましい。この際、水と共沸する溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭素数５～１０の脂肪族炭化水素を用いることができる。

反応時間は、反応温度、原料や溶媒の種類等の条件によるが、通常２～１５時間、好ましくは４～１０時間である。

このようにして、ニトリル（２）を、高収率かつ高選択率で得ることができる。

[0020] ニトリル（２）の具体例としては、アセトニトリル、プロパンニトリル、ブタンニトリル、ペンタンニトリル、ヘキサンニトリル、デカンニトリル、２－メチルペンタンニトリル、２－エチルペンタンニトリル、２－メチルヘキサンニトリル、２－エチルヘキサンニトリル、３－メトキシプロパンニトリル、４－エトキシブタンニトリル、３－アセチルプロパンニトリル、４－アセチルブタンニトリル、３－エトキシカルボニルプロパンニトリル、４－メトキシカルボニルブタンニトリル、３－フェニルプロピオノニトリル、２－フェニルアクリロニトリル、４－ナフチルブタンニトリル、２－ブテンニトリル、２－ペンテンニトリル、２－ヘキセンニトリル、３，７－ジメチルオクター６－エンニトリル、３，７－ジメチルオクター２，６－ジエンニトリル、シクロプロパンカルボニトリル、シクロブタンカルボニトリル、シクロペンタンカルボニトリル、シクロヘキサンカルボニトリル、アダマンタン－１－カルボニトリル、アダマンタン－２－カルボニトリル、（２－メチル）アダマンタン－１－カルボニトリル、８－（２′，６′，６′－トリメチル－１′－シクロヘキセン－１′－イル）－２，６－ジメチル－１，３，５，７－オクタテトラエンカルボニトリル、ベンゾニトリル、２－メチルベンゾニトリル、３－メチルベンゾニトリル、４－メチルベンゾニトリル、２，４，６－トリメチルベンゾニトリル、２－アセチルベンゾニトリル、３－アセチルベンゾニトリル、４－アセチルベンゾニトリル、２－メトキシカルボニルベンゾニトリル、３－メトキシカルボニルベンゾニトリル、４－メトキシカルボニルベンゾニトリル、２－メトキシベンゾニトリル、３－メトキシベンゾニトリル、４－メトキシベンゾニトリル、フェニルアセトニトリル、２－メチルフェニルアセトニトリル、３－メチルフェニルアセトニトリル、４－メチルフェニルアセトニトリル、２－アセチルフェニルアセトニトリル、３－アセチルフェニルアセトニトリル、４－アセチルフェニルアセトニトリル、２－メトキシカルボニルフェニルアセトニトリル、３－メトキシカルボニルフェニルアセトニトリル、４－メトキシカルボニルフェニルアセトニトリル、２－メトキシフェニルアセトニトリル、３－メトキシフェニルアセ

トニトリル、４－メトキシフェニルアセトニトリル等が挙げられる。中でも、用途の観点から、シクロヘキサンカルボニトリルが特に好ましい。

[0021] 本発明の製造方法で得られたニトリル（２）は、通常、有機化合物の単離・精製に一般的に用いられる方法で単離・精製することができる。例えば、反応混合物をろ過してハイドロタルサイト（３）を除去した後、ろ液を濃縮する。濃縮物を必要に応じてさらに蒸留・再結晶等により精製し、純度の高いニトリル（２）を得ることができる。

なお、上記でろ過により回収したハイドロタルサイト（３）は、必要に応じてその少なくとも一部又は全部を、再び本発明の製造方法において使用することができる。

実施例

[0022] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により、なんら限定されるものではない。

なお、ハイドロタルサイトＡ及びハイドロタルサイトＢとして、下記のものを使用した。

・ハイドロタルサイトＡ：和光純薬工業株式会社製「ハイドロタルサイト（ＣＡＳ　Ｎｏ．１２３０４－６５－３）」

・ハイドロタルサイトＢ：協和化学工業株式会社製「キョーワード５００ＳＨ」

[0023] 実施例１

窒素置換し、ディーンスターク水分離装置を備えた内容積２００ｍＬの三口フラスコに、シクロヘキサンカルボアルデヒドオキシム１６．６ｇ（０．１３０ｍｏｌ、０．４７ｇのシクロヘキサンカルボニトリルを含有する）、トルエン５４．７ｇ、及びハイドロタルサイトＡ０．９３ｇを仕込み、１６５℃に加熱して生成する水を除去しながら５時間攪拌した。反応終了後にハイドロタルサイトＡをろ過して除去し、得られた溶液をガスクロマトグラフィーにて定量したところ、１１．８ｇ（０．１０８ｍｏｌ）のシクロヘキサンカルボニトリルを得た。転化率は９９．３％、収率は８０．２％、選択率

は８０．８％であった。

なお、仕込みシクロヘキサンカルボアルデヒドオキシムに対するハイドロタルサイトＡの割合は５．６質量％であった。

[0024] 実施例２

実施例１と同様の装置を用い、シクロヘキサンカルボアルデヒドオキシム１８．２ｇ（０．１４３ｍｏｌ、０．５２ｇのシクロヘキサンカルボニトリルを含有する）、トルエン６４．９ｇ、ハイドロタルサイトＡ０．９３ｇ、及びメタバナジン酸ナトリウム０．３０ｇを仕込み、１４０℃に加熱して生成する水を除去しながら５時間攪拌した。反応終了後にハイドロタルサイトＡをろ過して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにて定量したところ、１４．９ｇ（０．１４５ｍｏｌ）のシクロヘキサンカルボニトリルを得た。転化率は１００％、収率は９７．２％、選択率は９７．２％であった。

なお、仕込みシクロヘキサンカルボアルデヒドオキシムに対するハイドロタルサイトＡの割合は５．１質量％であり、ハイドロタルサイトＡ：メタバナジン酸ナトリウムの質量比は約３：１（１：約０．３３）であった。

[0025] 実施例３

実施例１と同様の装置を用い、シクロヘキサンカルボアルデヒドオキシム１７．９ｇ（０．１４０ｍｏｌ、０．５１ｇのシクロヘキサンカルボニトリルを含有する）、キシレン１０５．９ｇ、ハイドロタルサイトＡ０．９３ｇ、及びメタバナジン酸ナトリウム０．３０ｇを仕込み、１４０℃に加熱して生成した水を除去しながら５時間攪拌した。反応終了後にハイドロタルサイトＡをろ過して除去し、得られた溶液をガスクロマトグラフィーにて定量したところ、１４．９ｇ（０．１３７ｍｏｌ）のシクロヘキサンカルボニトリルを得た。転化率は９９．５％、収率は９２．６％、選択率は９３．１％であった。

なお、仕込みシクロヘキサンカルボアルデヒドオキシムに対するハイドロタルサイトＡの割合は５．２質量％であり、ハイドロタルサイトＡ：メタバナジン酸ナトリウムの質量比は約３：１（１：約０．３３）であった。

[0026] 実施例４

実施例１と同様の装置を用い、シクロヘキサンカルボアルデヒドオキシム１８．７ｇ（０．１４７ｍｏｌ、０．３６ｇのシクロヘキサンカルボニトリルを含有する）、キシレン１３７．９ｇ、ハイドロタルサイトＢ０．５６ｇ、及びメタバナジン酸ナトリウム０．１７ｇを仕込み、１４０℃に加熱して生成する水を除去しながら５時間攪拌した。反応終了後にハイドロタルサイトＡをろ過して除去し、得られた溶液をガスクロマトグラフィーにて定量したところ、１５．６ｇ（０．１４３ｍｏｌ）のシクロヘキサンカルボニトリルを得た。転化率は９９．６％、収率は９５．２％、選択率は９５．６％であった。

なお、仕込みシクロヘキサンカルボアルデヒドオキシムに対するハイドロタルサイトＢの割合は３．０質量％であり、ハイドロタルサイトＢ：メタバナジン酸ナトリウムの質量比は約３：１（１：約０．３３）であった。

[0027] 比較例１

実施例１と同様の装置を用い、シクロヘキサンカルボアルデヒドオキシム１６．８ｇ（０．１３２ｍｏｌ、０．５３ｇのシクロヘキサンカルボニトリルを含有する）、トルエン５０．５ｇ、及び硫酸０．９３ｇを仕込み、１６５℃に加熱して生成した水を除去しながら５時間攪拌した。反応終了後、水洗して得られた有機層をガスクロマトグラフィーにて定量したところ、４．７２ｇ（０．０４３ｍｏｌ）のシクロヘキサンカルボニトリルを得た。転化率は９２．６％、収率は３１．６％、選択率は３４．１％であった。

なお、仕込みシクロヘキサンカルボアルデヒドオキシムに対する硫酸の割合は５．５質量％であった。

産業上の利用可能性

[0028] 本発明の製造方法によれば、医薬、農薬、香料、染料等の精密化学品の合成原料等として有用なニトリルを、オキシムを原料として、穏和な条件で脱水を行い、高収率かつ高選択率で、工業的に有利に製造することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるオキシムを、ハイドロタルサイトの存在下に脱水反応させることを特徴とする、下記一般式（２）で表されるニトリルの製造方法。

Ｒ－ＣＨ＝ＮＯＨ （１）

（式中、Ｒは、炭素数３～２０の鎖状若しくは環状のアルキル基、炭素数３～２０の鎖状若しくは環状のアルケニル基、炭素数６～２０のアリール基、又は炭素数７～２０のアラルキル基を示す。）

Ｒ－Ｃ≡Ｎ （２）

（式中、Ｒは前記定義のとおりである。）

[請求項2] ハイドロタルサイトの使用量が、一般式（１）で表されるオキシムに対して０．１～５０質量％である、請求項１に記載のニトリルの製造方法。

[請求項3] さらに、遷移金属化合物を存在させる、請求項１又は２に記載のニトリルの製造方法。

[請求項4] 脱水反応の温度が３０～２００℃であり、かつ反応の進行に伴い生成する水を除去する、請求項１～３のいずれかに記載のニトリルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/073140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C253/00(2006.01)i, *C07C255/46*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

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)
C07C253/00, C07C255/46, C07B61/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	H. M. MESHRAM, Dehydration of Aldoximes to Nitriles with Clay, Synthesis, 1992.10, No.10, p.943-944	1-2,4 1-4
X Y	B. P. BANDGAR et al., Microwave Activation in Organic Synthesis: Natural Indian Clay, EPIC EPZG and EPZ10 as Novel Heterogenous Catalysts for Rapid Synthesis of Nitriles from Aldoximes in Absence of Solvent, Synthetic Communications, 1999, Vol.29, No.19, p.3409-3413	1-2,4 1-4
X Y	BEJOY Thomas et al., Dehydration of Aldoximes Over H-zeolites: A Convenient and Highly Atom Economic Method for the Preparation of Nitriles, Chemical Engineering Journal, 2007. 09.15, Vol.133, Issues1-3, p.59-68	1-2,4 1-4

☒ 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
19 December, 2011 (19.12.11)	27 December, 2011 (27.12.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/073140

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Shoichiro SUEOKA et al., Supported Monomeric Vanadium Catalyst for Dehydration of Amides to Form Nitriles, Chemical Communications, Published on web 2010.09.28, Vol.46, No.43, p.8243-8245	1-4
A	JP 2010-180142 A (Kuraray Co., Ltd.), 19 August 2010 (19.08.2010), claims (Family: none)	1-4
A	JP 2000-344723 A (Kao Corp.), 12 December 2000 (12.12.2000), claims & EP 1057807 A1 & US 6320067 B1	1-4
A	JP 47-17702 A (Tanabe Seiyaku Co., Ltd.), 09 September 1972 (09.09.1972), claims (Family: none)	1-4
A	JP 2003-252845 A (Japan Science and Technology Corp.), 10 September 2003 (10.09.2003), claims (Family: none)	1-4
A	JP 2008-503452 A (Archimica GmbH), 07 February 2008 (07.02.2008), claims & US 2008/0033186 A1 & WO 2005/123661 A1	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７３１４０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C253/00(2006.01)i, C07C255/46(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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.Cl.　C07C253/00, C07C255/46, C07B61/00

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

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）

STN (CA, REGISTRY)

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	関連する請求項の番号
X Y	H. M. MESHRAM, Dehydration of Aldoximes to Nitriles with Clay, Synthesis, 1992.10, No.10, p.943-944	1-2, 4 1-4
X Y	B. P. BANDGAR et al., Microwave Activation in Organic Synthesis: Natural Indian Clay, EPIC EPZG and EPZ10 as Novel Heterogenous Catalysts for Rapid Synthesis of Nitriles from Aldoximes in Absence of Solvent, Synthetic Communications, 1999, Vol.29, No.19, p.3409-3413	1-2, 4 1-4

☑　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 １９．１２．２０１１	国際調査報告の発送日 ２７．１２．２０１１
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）　４Ｖ　４０４８ 江間　正起 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　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	関連する請求項の番号
X Y	BEJOY Thomas et al., Dehydration of Aldoximes Over H-zeolites: A Convenient and Highly Atom Economic Method for the Preparation of Nitriles, Chemical Engineering Journal, 2007.09.15, Vol.133, Issues1-3, p.59-68	1-2, 4 1-4
Y	Shoichiro SUEOKA et al., Supported Monomeric Vanadium Catalyst for Dehydration of Amides to Form Nitriles, Chemical Communications, Published on web 2010.09.28, Vol.46, No.43, p.8243-8245	1-4
A	JP 2010-180142 A (株式会社クラレ) 2010.08.19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2000-344723 A (花王株式会社) 2000.12.12, 特許請求の範囲 & EP 1057807 A1 & US 6320067 B1	1-4
A	JP 47-17702 A (田辺製薬株式会社) 1972.09.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2003-252845 A (科学技術振興事業団) 2003.09.10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2008-503452 A (アルキミカ、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング) 2008.02.07, 特許請求の範囲 & US 2008/0033186 A1 & WO 2005/123661 A1	1-4