(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4413009号
(P4413009)

(45)発行日　平成22年2月10日(2010.2.10)　(24)登録日　平成21年11月27日(2009.11.27)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 31/02	(2006.01)	B01J	31/02	102Z
C07C 35/37	(2006.01)	C07C	35/37	
C07C 45/36	(2006.01)	C07C	45/36	
C07C 49/675	(2006.01)	C07C	49/675	
C07C 51/255	(2006.01)	C07C	51/255	

請求項の数 4　(全 54 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2003-556171 (P2003-556171)
(86)(22)出願日　平成14年12月5日 (2002.12.5)
(86)国際出願番号　PCT/JP2002/012794
(87)国際公開番号　WO2003/055600
(87)国際公開日　平成15年7月10日 (2003.7.10)
審査請求日　平成17年9月22日 (2005.9.22)
(31)優先権主張番号　特願2001-392863 (P2001-392863)
(32)優先日　平成13年12月25日 (2001.12.25)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000002901
ダイセル化学工業株式会社
大阪府大阪市北区梅田三丁目４番５号　毎日インテシオ
(74)代理人　100101362
弁理士　後藤　幸久
(72)発明者　石井　康敬
日本国大阪府高槻市別所本町１９－２１
(72)発明者　平井　成尚
日本国兵庫県姫路市網干区高田７２０

審査官　西山　義之

(56)参考文献　特開平０６－１９９８５７（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

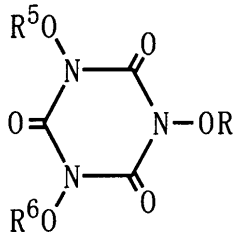
(54)【発明の名称】環状アシルウレア系化合物で構成された触媒、及びこの触媒を用いた有機化合物の製造法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（A1）ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有するヘテロ原子含有化合物、（A2）炭素－ヘテロ原子二重結合を有する化合物、（A3）メチン炭素原子を有する化合物、（A4）不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物、（A5）非芳香族性環状炭化水素、（A6）共役化合物、（A7）アミン類、（A8）芳香族化合物、（A9）直鎖状アルカン、及び（A10）オレフィン類から選択されたラジカルを生成可能な化合物（Ａ）と、（B1）不飽和化合物、（B2）メチン炭素原子を有する化合物、（B3）ヘテロ原子含有化合物、及び（B4）酸素原子含有反応剤から選択されたラジカル捕捉性化合物（Ｂ）とから、酸化反応、カルボキシル化反応、ニトロ化反応、スルホン化反応、カップリング反応又はこれらの組み合わせにより、前記化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体を生成させるための触媒であって、下記式（1a）

【化１】



(1a)

（式中、Ｒ、Ｒ[5]、Ｒ[6]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）
で表される環状アシルウレア系化合物で構成された触媒。

【請求項２】
環状アシルウレア系化合物と金属化合物との組み合わせからなる請求項１記載の触媒。

【請求項３】
請求項１又は２記載の触媒の存在下、（A1）ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有するヘテロ原子含有化合物、（A2）炭素－ヘテロ原子二重結合を有する化合物、（A3）メチン炭素原子を有する化合物、（A4）不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物、（A5）非芳香族性環状炭化水素、（A6）共役化合物、（A7）アミン類、（A8）芳香族化合物、（A9）直鎖状アルカン、及び（A10）オレフィン類から選択されたラジカルを生成可能な化合物（Ａ）と、（B1）不飽和化合物、（B2）メチン炭素原子を有する化合物、（B3）ヘテロ原子含有化合物、及び（B4）酸素原子含有反応剤から選択されたラジカル捕捉性化合物（Ｂ）とから、酸化反応、カルボキシル化反応、ニトロ化反応、スルホン化反応、カップリング反応又はこれらの組み合わせにより、前記化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体を生成させることを特徴とする有機化合物の製造法。

【請求項４】
酸素原子含有反応剤（B4）が、酸素、一酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物、硝酸若しくは亜硝酸又はこれらの塩から選択された少なくとも１種である請求項３記載の有機化合物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】
技術分野
本発明は、酸化、ニトロ化、カルボキシル化、炭素－炭素結合形成反応などの反応に有用な触媒、及び該触媒を用いた有機化合物の製造法に関する。

【０００２】
背景技術
酸化反応は、有機化学工業における最も基本的な反応の一つであるため、種々の酸化法が開発されている。資源及び環境上の観点から、好ましい酸化方法は、分子状酸素又は空気を酸化剤として直接利用する触媒的な酸化法である。しかし、触媒的な酸化法では、通常、酸素を活性化するために高温や高圧を必要としたり、温和な条件で反応させるためにはアルデヒドなどの還元剤の共存下で反応させる必要がある。そのため、触媒的酸化法を用いて、温和な条件下で、アルコール類やカルボン酸を簡易に且つ効率よく製造することは困難であった。

【０００３】
一方、メタンやエタンなどの低級炭化水素のニトロ化は硝酸や二酸化窒素を用いて２５０～３００℃の高温で行われている。しかし、炭素数の多い炭化水素のニトロ化を上記条件下で行うと、基質が分解して目的のニトロ化合物を収率よく得ることができない。また、炭化水素類のニトロ化として混酸（硝酸と硫酸の混合物）を用いる方法が広く利用されている。しかし、この方法では、高濃度の強酸を大量に使用する必要がある。

【０００４】
また、炭化水素類に温和な条件で直接カルボキシル基を導入する方法はほとんど知られていない。
【０００５】
有機硫黄酸及びその塩の製造法として種々の方法が知られている。例えば、スルホン酸の製造法として、チオールやジスルフィドを酸化剤により酸化する方法、芳香族炭化水素と無水SO_3－ピリジンやクロロ硫酸とを反応させるフリーデルクラフト反応を利用する方法、不飽和化合物へのラジカル付加反応により合成する方法などが利用されている。しかし、これらの方法は、反応条件が厳しかったり、多量の副生物が併産されるなどの問題点を有する。また、従来、非芳香族性の炭化水素類を直接且つ効率的にスルホン化する方法は知られていない。
【０００６】
炭素－炭素二重結合などを有する不飽和化合物やヘテロ原子含有化合物に種々の化合物を付加させて有用な有機化合物を得る方法が知られている。例えば、塩基の存在下、マロン酸ジエステルなどの活性メチレン化合物とアクリロニトリルなどの電子吸引基を有するオレフィンとを反応させると、求核的な付加反応により炭素－炭素結合が形成されて付加生成物が得られる（マイケル付加反応）。また、酸又は塩基の存在下で２種のカルボニル化合物を処理すると、一方のカルボニル化合物が他方のカルボニル化合物に求核的に付加して、炭素－炭素結合が形成され、アルドール縮合物が得られる。
【０００７】
しかし、これらの方法は、通常、酸又は塩基の存在下で反応が実施されるため、酸や塩基に弱い置換基を有する化合物に対しては適用できない。また、不飽和化合物の不飽和結合を形成する炭素原子や橋かけ環式化合物などのメチン炭素原子などに、直接ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、アシル基、第３級炭素原子などを結合させることは困難である。
【０００８】
また、ラジカル機構による炭素－炭素二重結合への付加反応や炭素－炭素結合を形成するカップリング反応も知られている。しかし、温和な条件下で、例えば分子状酸素により効率よく付加又は置換反応生成物又はその誘導体を得る方法はほとんどない。
【０００９】
特開平８－３８９０９号公報及び特開平９－３２７６２６号公報には、分子状酸素により有機基質を酸化するための触媒として、特定の構造を有するイミド化合物、又は前記イミド化合物と遷移金属化合物などとで構成された酸化触媒が提案されている。特開平１１－２３９７３０号公報には、前記イミド化合物の存在下、基質と、（ｉ）窒素酸化物及び（ii）一酸化炭素と酸素との混合物から選択された少なくとも１種の反応剤とを接触させて、基質に、ニトロ基及びカルボキシル基から選択された少なくとも１種の官能基を導入する方法が開示されている。また、ＷＯ００／３５８３５には、特定のイミド化合物と該イミド化合物に対するラジカル発生剤の存在下で２つの化合物を反応させ、ラジカル機構により付加若しくは置換反応生成物又はそれらの酸化生成物を製造する方法が開示されている。これらのイミド化合物を触媒として用いる方法によれば、比較的温和な条件下で、基質にヒドロキシル基や、ニトロ基、カルボキシル基などの酸素原子含有基を導入したり、炭素－炭素結合を形成することが可能である。しかし、この方法においても、目的化合物の収率、触媒の安定性、触媒使用量等の点で必ずしも充分満足できるものではなかった。
【００１０】
発明の開示
従って、本発明の目的は、温和な条件下、付加又は置換反応等により有機化合物を高い選択率及び収率で製造できる触媒と、それを用いた有機化合物の製造法を提供することにある。
【００１１】

本発明の他の目的は、有機基質に温和な条件下で酸素原子含有基を導入できる触媒と、それを用いた有機化合物の製造法を提供することにある。

【００１２】

本発明のさらに他の目的は、安定性に優れ、触媒活性を長時間維持できる触媒を提供することにある。

【００１３】

本発明の他の目的は、少量で高い触媒活性を示すラジカル反応触媒を提供することにある。

【００１４】

本発明のさらに他の目的は、上記のような特性を有し、触媒として有用な新規な環状アシルウレア系化合物を提供することにある。

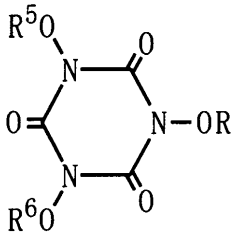
【００１５】

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定構造の環状アシルウレア系化合物の存在下で、ラジカルを生成可能な化合物とラジカル捕捉性化合物とを反応させると、温和な条件で対応する付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体が得られることを見出し、本発明を完成した。

【００１６】

すなわち、本発明は、（A1）ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有するヘテロ原子含有化合物、（A2）炭素－ヘテロ原子二重結合を有する化合物、（A3）メチン炭素原子を有する化合物、（A4）不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物、（A5）非芳香族性環状炭化水素、（A6）共役化合物、（A7）アミン類、（A8）芳香族化合物、（A9）直鎖状アルカン、及び（A10）オレフィン類から選択されたラジカルを生成可能な化合物（Ａ）と、（B1）不飽和化合物、（B2）メチン炭素原子を有する化合物、（B3）ヘテロ原子含有化合物、及び（B4）酸素原子含有反応剤から選択されたラジカル捕捉性化合物（Ｂ）とから、酸化反応、カルボキシル化反応、ニトロ化反応、スルホン化反応、カップリング反応又はこれらの組み合わせにより、前記化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体を生成させるための触媒であって、下記式（1a）

【化１】



(1a)

（式中、R、R^5、R^6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）

で表される環状アシルウレア系化合物で構成された触媒を提供する。

前記触媒は、前記環状アシルウレア系化合物と金属化合物との組み合わせで構成してもよい。

本発明は、また、上記触媒の存在下、（A1）ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有するヘテロ原子含有化合物、（A2）炭素－ヘテロ原子二重結合を有する化合物、（A3）メチン炭素原子を有する化合物、（A4）不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物、（A5）非芳香族性環状炭化水素、（A6）共役化合物、（A7）アミン類、（A8）芳香族化合物、（A9）直鎖状アルカン、及び（A10）オレフィン類から選択されたラジカルを生成可能な化合物（Ａ）と、（B1）不飽和化合物、（B2）メチン炭素原子を有する化合物、（B3）ヘテロ原子含有化合物、及び（B4）酸素原子含有反応剤から選択されたラジカル捕捉性化合物（Ｂ）とから、酸化反応、カルボキシル化反応、ニトロ化反応、スルホン化反応、カップリング反応又はこれらの組み合わせにより、前記化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）

との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体を生成させることを特徴とする有機化合物の製造法を提供する。

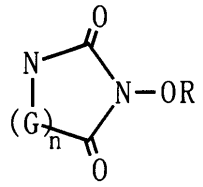
前記酸素原子含有反応剤（B4）には、酸素、一酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物、硝酸若しくは亜硝酸又はこれらの塩などが含まれる。

【００１７】

本明細書では、下記の発明（ａ）、（ｂ）、（ｃ）についても説明する。

（ａ）下記式（Ｉ）

【化２】



(I)

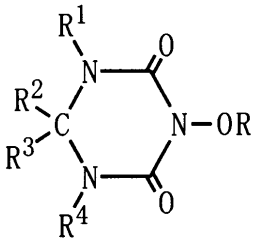
（式中、Ｒは水素原子又はヒドロキシル基の保護基を示し、Ｇは炭素原子又は窒素原子を示す。ｎは１又は２を示し、ｎが２のとき、２つのＧは同一でもよく異なっていてもよい）

で表される環状アシルウレア骨格を有する環状アシルウレア系化合物で構成された触媒。

【００１８】

前記環状アシルウレア系化合物には、下記式（１）

【化３】



(1)

（式中、Ｒは水素原子又はヒドロキシル基の保護基を示す。R^1、R^4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ル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、又はアシル基を示し、R^2、R^3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^1、R^2、R^3、R^4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^2とR^3は一体となってオキソ基を形成してもよい）

で表される化合物が含まれる。

【００１９】

前記触媒は、環状アシルウレア系化合物と金属化合物との組み合わせで構成してもよい。

【００２０】

（ｂ）上記触媒の存在下、（Ａ）ラジカルを生成可能な化合物と、（Ｂ）ラジカル捕捉性化合物とを反応させて、前記化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体を生成させることを特徴とする有機化合物の製造法。

【００２１】

ラジカルを生成可能な化合物（Ａ）として、（A1）ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有するヘテロ原子含有化合物、（A2）炭素－ヘテロ原子二重結合を有する化合物、（A3）メチン炭素原子を有する化合物、（A4）不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物、（A5）非芳香族性環状炭化水素、（A6）共役化合物、（A7）アミン類、（A8）

芳香族化合物、（A9）直鎖状アルカン、及び（A10）オレフィン類から選択された化合物を使用できる。

【００２２】

また、ラジカル捕捉性化合物（Ｂ）として、（B1）不飽和化合物、（B2）メチン炭素原子を有する化合物、（B3）ヘテロ原子含有化合物、及び（B4）酸素原子含有反応剤から選択された化合物を使用できる。前記酸素原子含有反応剤（B4）には、酸素、一酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物、硝酸若しくは亜硝酸又はこれらの塩などが含まれる。

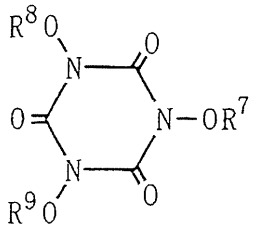
【００２３】

ラジカルを生成可能な化合物（Ａ）とラジカル捕捉性化合物（Ｂ）との反応として、例えば、酸化反応、カルボキシル化反応、ニトロ化反応、スルホン化反応、カップリング反応又はこれらの組み合わせが例示できる。

【００２４】

（ｃ）下記式（1b）

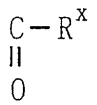
【化４】



(1b)

（式中、R^7、R^8、R^9は、同一又は異なって、水素原子又は下記式(1c)

【化５】



(1c)

［式中、R^xは、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を示す］で表されるアシル基を示す。R^7、R^8、R^9のうち少なくとも１つは式（1c）で表されるアシル基を示す）

で表される環状アシルウレア系化合物。

【００２５】

なお、本明細書では、「付加若しくは置換」反応を、酸化やスルホン化等を含めた広い意味に用いる。また、環状アシルウレア系化合物には、その塩（例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩など）も含まれるものとする。

【００２６】

発明を実施するための最良の形態

本発明の触媒は、前記式（Ｉ）で表される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で構成されている。この環状アシルウレア系化合物は、分子中に、式（Ｉ）で表される環状アシルウレア骨格を複数個有していてもよい。また、この環状アシルウレア系化合物は、式（Ｉ）で表される環状アシルウレア骨格のうちＲを除く部分（Ｎ－オキシ環状アシルウレア骨格）が複数個、Ｒを介して結合していてもよい。前記環状アシルウレア骨格を構成する原子Ｇ、及び該Ｇに結合している窒素原子は各種置換基を有していてもよく、また、前記環状アシルウレア骨格には非芳香族性又は芳香族性環が縮合していてもよい。さらに、前記環状アシルウレア骨格は環に二重結合を有していてもよい。

【００２７】

式（Ｉ）中、Ｒにおけ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、ｔ－ブチル基などのC_{1-4}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、ｔ－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C_{1-20}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、ｔ－ブトキシカルボニル基などのC_{1-4}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基を除した基、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、ｔ－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。

【００２８】

また、式（Ｉ）で表される環状アシルウレア骨格のうちＲを除く部分（Ｎ－オキシ環状アシルウレア骨格）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、アジポイル、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。

【００２９】

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基を除した基（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などが含まれる。特に好ましいＲは、水素原子；アセチル、プロピオニル、ブチリルなどの置換基を有しない又は置換基を有するC_{1-4}脂肪族アシル基；ベンゾイル、ナフトイル、フェニルアセチル基などの芳香環に置換基（例えば、C_{1-4}アルキル基、C_{1-4}アルコキシ基、C_{1-4}アルコキシ－カルボニル基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子など）を有していてもよい芳香族アシル基などである。

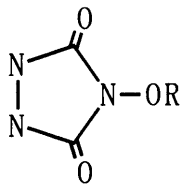
【００３０】

式（Ｉ）で表される環状アシルウレア骨格には、下記の式（Ia）で表される３－ヒドロキシ（又は３－置換オキシ）ヒダントイン骨格、式（Ib）で表される４－ヒドロキシ（又

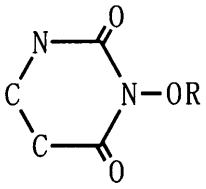
は４－置換オキシ）－１，２，４－トリアゾリジン－３，５－ジオン骨格［４－ヒドロキシ（又は４－置換オキシ）－１，２，４－トリアゾリン－３，５－ジオン骨格を含む］、式（Ic）で表されるヒドロ－３－ヒドロキシ（又は３－置換オキシ）－１，３－ジアジン－２，４－ジオン骨格［ヘキサヒドロ－１－ヒドロキシ（又は１－置換オキシ）－１，３－ジアジン－２，４，６－トリオン骨格、ヘキサヒドロ－１，３－ジヒドロキシ（又は１，３－ビス置換オキシ）－１，３－ジアジン－２，４，６－トリオン骨格、３－ヒドロキシ（又は３－置換オキシ）ウラシル骨格を含む］、式（Id）で表されるヒドロ－４－ヒドロキシ（又は４－置換オキシ）－１，２，４－トリアジン－３，５－ジオン骨格、式（Ie）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－ジオン骨格、及び式（If）で表されるヒドロ－５－ヒドロキシ（又は５－置換オキシ）－１，２，３，５－テトラジン－４，６－ジオン骨格が含まれる。

【化６】

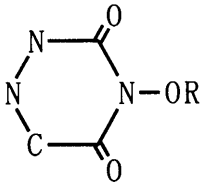
（Ia）



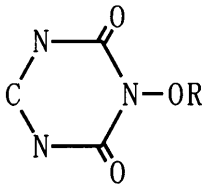
（Ib）



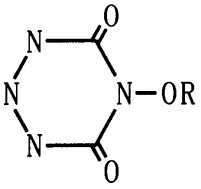
（Ic）



（Id）



（Ie）



（If）

（式中、Ｒは前記に同じ）

【００３１】

前記環状アシルウレア系化合物の代表的な例として、前記式（１）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。式（１）中のＲは前記式（Ｉ）におけるＲと同様である。

【００３２】

R^1、R^4におけるアルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ヘキシル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル基などの炭素数１～３０程度（特に、炭素数１～２０程度）の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。アリール基には、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル基などが含まれる。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。

【００３３】

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C_{1-6}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C_{1-6}アルキルアミノ基など）などが挙げられる。

【００３４】
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、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C_{1-30}脂肪族アシル基（特に、C_{1-20}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が例示できる。

【００３５】
R^2、R^3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R^1、R^4におけるアルキル基等と同様のものが例示される。R^2、R^3におけるハロゲン原子には、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、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ、オクタデシルオキシ基などの炭素数１～３０程度（特に、炭素数１～２０程度）のアルコキシ基が含まれる。

【００３６】
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、ヘキシルオキシカルボニル、ヘプチルオキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、デシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、テトラデシルオキシカルボニル、ヘキサデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル基などのC_{1-30}アルコキシ－カルボニル基（特に、C_{1-20}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（特に、３～２０員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、ナフチ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（特に、C_{6-20}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ルキルオキシカルボニル基（特に、C_{7-21}アラルキルオキシ－カルボニル基）などが挙げられる。

【００３７】
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、ピバロイルオキシ、ヘキサノイルオキシ、ヘプタノイルオキシ、オクタノイルオキシ、ノナノイルオキシ、デカノイルオキシ、ラウロイルオキシ、ミリストイルオキシ、パルミトイルオキシ、ステアロイルオキシ基などのC_{1-30}脂肪族アシルオキシ基（特に、C_{1-20}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、ナフト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。

【００３８】
前記式（１）において、R^1、R^2、R^3、R^4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^2とR^3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は５～１２員環、特に６～１０員環程度の炭化水素環（縮合炭素環、橋かけ炭素環を含む）又は複素環（縮合複素環、橋かけ複素環を含む）である。このような環は、例えば、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。

【００３９】
式（１）で表される環状アシルウレア系化合物の中でも、前記式（1a）で表される化合

物［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－トリオン化合物（＝１，３，５－トリヒドロキシイソシアヌル酸）及び該化合物の３つのヒドロキシル基のうち少なくとも１つのヒドロキシル基が保護基で保護された化合物］が好ましい。R^5、R^6におけるヒドロキシル基の保護基及び好ましい保護基としては、前記Ｒにおけるヒドロキシル基の保護基と同様のものが例示される。

【００４０】

式（1a）で表される化合物には、前記式（1b）で表される新規な環状アシルウレア系化合物［１，３，５－トリアシルオキシ－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリオン化合物（＝１，３，５－トリアシルオキシイソシアヌル酸）及び該化合物の３つのアシルオキシ基のうち１又は２のアシルオキシ基がヒドロキシル基である化合物］が含まれる。式（1b）中、R^7、R^8、R^9の少なくとも１つは前記式（1c）で表されるアシル基を示している。式（1c）中、R^xにおけるアルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ヘキシル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル基などの炭素数１～２０程度（好ましくは、炭素数１～６程度）の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。アルケニル基には、ビニル、１－プロペニル、アリル基などの炭素数２～２０程度（好ましくは、炭素数２～６程度）のアルケニル基が含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル基などの炭素数３～２０程度（好ましくは、炭素数５～８程度）のシクロアルキル基が含まれる。アリール基には、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル基などの炭素数６～２０程度（好ましくは、炭素数６～１４程度）のアリール基が含まれ、アラルキル基には、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、１－フェニルエチル、２－フェニルエチル基などの炭素数７～２１程度（好ましくは、炭素数７～１５程度）のアラルキル基が含まれる。式（1b）で表される化合物の中でも、特に、１，３，５－トリアセトキシ－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリオンが好ましい。

【００４１】

好ましい環状アシルウレア系化合物の代表的な例として、例えば、３－ヒドロキシヒダントイン、１，３－ジヒドロキシヒダントイン、３－ヒドロキシ－１－メチルヒダントイン、３－アセトキシヒダントイン、１，３－ジアセトキシヒダントイン、３－アセトキシ－１－メチルヒダントイン、３－ベンゾイルオキシヒダントイン、１，３－ビス（ベンゾイルオキシ）ヒダントイン、３－ベンゾイルオキシ－１－メチルヒダントインなどの式（Ia）で表される骨格を有する化合物；４－ヒドロキシ－１，２，４－トリアゾリジン－３，５－ジオン、４－ヒドロキシ－１，２－ジメチル－１，２，４－トリアゾリジン－３，５－ジオン、４－アセトキシ－１，２，４－トリアゾリジン－３，５－ジオン、４－アセトキシ－１，２－ジメチル－１，２，４－トリアゾリジン－３，５－ジオン、４－ベンゾイルオキシ－１，２，４－トリアゾリジン－３，５－ジオン、４－ベンゾイルオキシ－１，２－ジメチル－１，２，４－トリアゾリジン－３，５－ジオン、４－ヒドロキシ－１，２，４－トリアゾリン－３，５－ジオン、４－アセトキシ－１，２，４－トリアゾリン－３，５－ジオン、４－ベンゾイルオキシ－１，２，４－トリアゾリン－３，５－ジオンなどの式（Ib）で表される骨格を有する化合物；ヘキサヒドロ－３－ヒドロキシ－１，３－ジアジン－２，４－ジオン、ヘキサヒドロ－１，３－ジヒドロキシ－１，３－ジアジン－２，４－ジオン、ヘキサヒドロ－３－ヒドロキシ－１－メチル－１，３－ジアジン－２，４－ジオン、３－アセトキシ－ヘキサヒドロ－１，３－ジアジン－２，４－ジオン、１，３－ジアセトキシ－ヘキサヒドロ－１，３－ジアジン－２，４－ジオン、３－アセトキシ－ヘキサヒドロ－１－メチル－１，３－ジアジン－２，４－ジオン、３－ベンゾイルオキシ－ヘキサヒドロ－１，３－ジアジン－２，４－ジオン、１，３－ビス（ベンゾイルオキシ）－ヘキサヒドロ－１，３－ジアジン－２，４－ジオン、３－ベンゾイルオキシ－ヘキサヒドロ－１－メチル－１，３－ジアジン－２，４－ジオン、ヘキサヒドロ－１－ヒドロキシ－１，３－ジアジン－２，４，６－トリオン、１－アセトキシ－ヘキサヒドロ－１，３－ジアジン－２，４，６－トリオン、１－ベンゾイルオキシ－ヘキサヒドロ－１，３－

ジアジン－２，４，６－トリオン、ヘキサヒドロ－１，３－ジヒドロキシ－１，３－ジアジン－２，４，６－トリオン、１，３－ジアセトキシ－ヘキサヒドロ－１，３－ジアジン－２，４，６－トリオン、１，３－ビス（ベンゾイルオキシ）－ヘキサヒドロ－１，３－ジアジン－２，４，６－トリオン、３－ヒドロキシウラシル、３－アセトキシウラシル、３－ベンゾイルウラシルなどの式（Ic）で表される骨格を有する化合物；ヘキサヒドロ－４－ヒドロキシ－１，２，４－トリアジン－３，５－ジオン、ヘキサヒドロ－４－ヒドロキシ－１，２－ジメチル－１，２，４－トリアジン－３，５－ジオン、４－アセトキシ－ヘキサヒドロ－１，２，４－トリアジン－３，５－ジオン、４－アセトキシ－ヘキサヒドロ－１，２－ジメチル－１，２，４－トリアジン－３，５－ジオン、４－ベンゾイルオキシ－ヘキサヒドロ－１，２，４－トリアジン－３，５－ジオン、４－ベンゾイルオキシ－ヘキサヒドロ－１，２－ジメチル－１，２，４－トリアジン－３，５－ジオンなどの式（Id）で表される骨格を有する化合物；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－トリアセトキシ－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリオン、１，３，５－トリス（ベンゾイルオキシ）－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリオン、ヘキサヒドロ－１，３，５－トリス（メトキシメチルオキシ）－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリオン、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、１－アセトキシ－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－２，６－ジオン、１－アセトキシ－ヘキサヒドロ－３，５－ジメチル－１，３，５－トリアジン－２，６－ジオン、１－ベンゾイルオキシ－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－２，６－ジオン、１－ベンゾイルオキシ－ヘキサヒドロ－３，５－ジメチル－１，３，５－トリアジン－２，６－ジオンなどの式（Ie）で表される骨格を有する化合物［例えば、式（１）、式（1a）、及び式（1b）で表される化合物］；ヘキサヒドロ－５－ヒドロキシ－１，２，３，５－テトラジン－４，６－ジオン、ヘキサヒドロ－５－ヒドロキシ－１，２，３－トリメチル－１，２，３，５－テトラジン－４，６－ジオン、５－アセトキシ－ヘキサヒドロ－１，２，３，５－テトラジン－４，６－ジオン、５－アセトキシ－ヘキサヒドロ－１，２，３－トリメチル－１，２，３，５－テトラジン－４，６－ジオン、５－ベンゾイルオキシ－ヘキサヒドロ－１，２，３，５－テトラジン－４，６－ジオン、５－ベンゾイルオキシ－ヘキサヒドロ－１，２，３－トリメチル－１，２，３，５－テトラジン－４，６－ジオンなどの式（If）で表される骨格を有する化合物が挙げられる。

【００４２】

前記環状アシルウレア系化合物のうちＲが水素原子である化合物は、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、前記環状アシルウレア系化合物のうち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。例えば、１，３，５－トリアセトキシ－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリオン（＝１，３，５－トリアセトキシイソシアヌル酸）は、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）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。

【００４３】

式（Ｉ）で表される環状アシルウレア骨格を有する環状アシルウレア系化合物は、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。前記環状アシルウレア系化合物は反応系内で生成させてもよい。また、式（Ｉ）で表される環状アシルウレア骨格を有する環状アシルウレア系化合物と、イミド系化合物などとを併用することもできる。イミド系化合物としては、例えば、Ｎ－ヒドロキシフタルイミド、Ｎ－ヒドロキシコハク酸イミド、Ｎ－ヒドロキシグルタルイミド、Ｎ－ヒドロキシ－１，８－ナフタレンジカルボン酸イミド、Ｎ－ヒドロキシ－２，３－ナフタレンジカルボン酸イミド、Ｎ，Ｎ’－ジヒドロ

キシピロメリット酸ジイミド、Ｎ，Ｎ′－ジヒドロキシ－１，８；４，５－ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、Ｎ，Ｎ’－ジヒドロキシ－２，３；６，７－ナフタレンテトラカルボン酸ジイミドなどのＮ－ヒドロキシ環状イミド化合物（例えば、特開平９－３２７６２６号公報に記載の化合物）；該Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物のヒドロキシル基がアシル基（例えば、アセチル基など）等の保護基（例えば、前記Ｒにおけるヒドロキシル基の保護基として例示したもの）で保護された化合物などのＮ－置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物が挙げられる。

【００４４】

前記環状アシルウレア系化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、反応成分（基質）１モルに対して０．０００００１～１モル、好ましくは０．０００００１～０．５モル、さらに好ましくは０．００００１～０．４モル程度であり、０．０００１～０．３５モル程度である場合が多い。

【００４５】

［助触媒］

本発明では、前記環状アシルウレア系化合物とともに助触媒を用いることもできる。助触媒として金属化合物が挙げられる。前記触媒と金属化合物とを併用することにより反応速度や反応の選択性を向上させることができる。

【００４６】

金属化合物を構成する金属元素としては、特に限定されないが、周期表１～１５族の金属元素を用いる場合が多い。なお、本明細書では、ホウ素Ｂも金属元素に含まれるものとする。例えば、前記金属元素として、周期表１族元素（Ｎａ、Ｋなど）、２族元素（Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａなど）、３族元素（Ｓｃ、ランタノイド元素、アクチノイド元素など）、４族元素（Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆなど）、５族元素（Ｖなど）、６族元素（Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗなど）、７族元素（Ｍｎなど）、８族元素（Ｆｅ、Ｒｕなど）、９族元素（Ｃｏ、Ｒｈなど）、１０族元素（Ｎｉ、Ｐｄ、Ｐｔなど）、１１族元素（Ｃｕなど）、１２族元素（Ｚｎなど）、１３族元素（Ｂ、Ａｌ、Ｉｎなど）、１４族元素（Ｓｎ、Ｐｂなど）、１５族元素（Ｓｂ、Ｂｉなど）などが挙げられる。好ましい金属元素には、遷移金属元素（周期表３～１２族元素）が含まれる。なかでも、周期表５～１１族元素、特に５族～９族元素が好ましく、とりわけＺｒ、Ｖ、Ｍｏ、Ｍｎ、Ｃｏなどが好ましい。また、遷移金属元素と周期表１族又は２族元素との併用により活性が向上する場合がある。金属元素の原子価は特に制限されず、例えば０～６価程度である。

【００４７】

金属化合物としては、前記金属元素の単体、水酸化物、酸化物（複合酸化物を含む）、ハロゲン化物（フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物）、オキソ酸塩（例えば、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩など）、イソポリ酸の塩、ヘテロポリ酸の塩などの無機化合物；有機酸塩（例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、青酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩など）、錯体などの有機化合物が挙げられる。前記錯体を構成する配位子としては、ＯＨ（ヒドロキソ）、アルコキシ（メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど）、アシル（アセチル、プロピオニルなど）、アルコキシカルボニル（メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなど）、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子（塩素、臭素など）、ＣＯ、ＣＮ、酸素原子、H_2O（アコ）、ホスフィン（トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンなど）のリン化合物、NH_3（アンミン）、ＮＯ、NO_2（ニトロ）、NO_3（ニトラト）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。

【００４８】

金属化合物の具体例としては、例えば、コバルト化合物を例にとると、水酸化コバルト、酸化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルトなどの無機化合物；酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルトなどの有機酸塩；コバルトアセチルアセトナトなどの錯体等の２価又は３価のコバルト化合物などが挙げられる。また、バナジウム化合物の例としては、水酸化バナジウム、酸化バ

ナジウム、塩化バナジウム、塩化バナジル、硫酸バナジウム、硫酸バナジル、バナジン酸ナトリウムなどの無機化合物；バナジウムアセチルアセトナト、バナジルアセチルアセトナトなどの錯体等の２～５価のバナジウム化合物などが挙げられる。さらに、ナトリウム化合物の例としては、ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムなどの無機化合物（金属単体を含む）；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ｐ－トルエンスルホン酸ナトリウムなどの有機化合物が挙げられる。また、ジルコニウム化合物の例としては、オキシ酢酸ジルコニウムなどが挙げられる。他の金属元素の化合物としては、前記コバルト化合物、バナジウム化合物、ナトリウム化合物又はジルコニウム化合物に対応する化合物などが例示される。金属化合物は単独で又は２種以上組み合わせて使用できる。特に、コバルト化合物とマンガン化合物、及び場合によりジルコニウム化合物を組み合わせると反応速度が著しく向上することが多い。また、価数の異なる複数の金属化合物（例えば、２価の金属化合物と３価の金属化合物）を組み合わせて用いるのも好ましい。さらに、式（Ｉ）においてＲがヒドロキシル基の保護基である触媒を用いた場合には、金属化合物としてコバルト化合物などの遷移金属元素化合物と周期表１族元素又は２族元素化合物とを組み合わせて用いると、非酸性溶媒や非プロトン性溶媒中での反応においても、高い触媒活性が得られるとともに、基質と触媒との反応を抑制することができる。

【００４９】

前記金属化合物の使用量は、例えば、前記環状アシルウレア系化合物１モルに対して、０．０００１～１０モル、好ましくは０．００５～３モル程度である。また、金属化合物の使用量は、反応成分（基質）１モルに対して、例えば０．０００００１モル％～１０モル％、好ましくは０．１モル％～５モル％程度である。

【００５０】

本発明では、また、助触媒として、少なくとも１つの有機基が結合した周期表１５族又は１６族元素を含む多原子陽イオン又は多原子陰イオンとカウンターイオンとで構成された有機塩を用いることもできる。助触媒として前記有機塩を用いることにより、反応速度や反応の選択性を向上させることができる。

【００５１】

前記有機塩において、周期表１５族元素には、Ｎ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｂｉが含まれる。周期表１６族元素には、Ｏ、Ｓ、Ｓｅ、Ｔｅなどが含まれる。好ましい元素としては、Ｎ、Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｓが挙げられ、特に、Ｎ、Ｐ、Ｓなどが好ましい。

【００５２】

前記元素の原子に結合する有機基には、置換基を有していてもよい炭化水素基、置換オキシ基などが含まれる。炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、アリルなどの炭素数１～３０程度（好ましくは炭素数１～２０程度）の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基）；シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素数３～８程度の脂環式炭化水素基；フェニル、ナフチルなどの炭素数６～１４程度の芳香族炭化水素基などが挙げられる。炭化水素基が有していてもよい置換基として、例えば、ハロゲン原子、オキソ基、ヒドロキシル基、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）、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、エチル基などのC_{1-4}アルキル基など）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、複素環基などが例示できる。好ましい炭化水素基には、炭素数１～３０程度のアルキル基、炭素数６～１４程度の芳香族炭化水素基（特に、フェニル基又はナフチル基）などが含まれる。前記置換オキシ基には、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基などが含まれる。

【００５３】

前記有機塩の代表的な例として、有機アンモニウム塩、有機ホスホニウム塩、有機スル

ホニウム塩などの有機オニウム塩が挙げられる。有機アンモニウム塩の具体例としては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラヘキシルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、トリエチルフェニルアンモニウムクロリド、トリブチル（ヘキサデシル）アンモニウムクロリド、ジ（オクタデシル）ジメチルアンモニウムクロリドなどの第４級アンモニウムクロリド、及び対応する第４級アンモニウムブロミドなどの、窒素原子に４つの炭化水素基が結合した第４級アンモニウム塩；ジメチルピペリジニウムクロリド、ヘキサデシルピリジニウムクロリド、メチルキノリニウムクロリドなどの環状第４級アンモニウム塩などが挙げられる。また、有機ホスホニウム塩の具体例としては、テトラメチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムクロリド、トリブチル（ヘキサデシル）ホスホニウムクロリド、トリエチルフェニルホスホニウムクロリドなどの第４級ホスホニウムクロリド、及び対応する第４級ホスホニウムブロミドなどの、リン原子に４つの炭化水素基が結合した第４級ホスホニウム塩などが挙げられる。有機スルホニウム塩の具体例としては、トリエチルスルホニウムイオジド、エチルジフェニルスルホニウムイオジドなどの、イオウ原子に３つの炭化水素基が結合したスルホニウム塩などが挙げられる。

【００５４】

また、前記有機塩には、メタンスルホン酸塩、エタンスルホン酸塩、オクタンスルホン酸塩、ドデカンスルホン酸塩などのアルキルスルホン酸塩（例えば、C_{6-18}アルキルスルホン酸塩）；ベンゼンスルホン酸塩、ｐ－トルエンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、デシルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩などのアルキル基で置換されていてもよいアリールスルホン酸塩（例えば、C_{6-18}アルキル－アリールスルホン酸塩）；スルホン酸型イオン交換樹脂（イオン交換体）；ホスホン酸型イオン交換樹脂（イオン交換体）なども含まれる。

【００５５】

前記有機塩の使用量は、例えば、前記環状アシルウレア系化合物１モルに対して、０．００１～０．１モル程度、好ましくは０．００５～０．０８モル程度である。

【００５６】

本発明では、また、助触媒として、強酸（例えば、ｐＫａ２（２５℃）以下の化合物）を使用することもできる。好ましい強酸には、例えば、ハロゲン化水素、ハロゲン化水素酸、硫酸、ヘテロポリ酸などが含まれる。強酸の使用量は、前記環状アシルウレア系化合物１モルに対して、例えば０．００１～３モル程度である。

【００５７】

本発明では、さらに、助触媒として、電子吸引基が結合したカルボニル基を有する化合物を用いることもできる。電子吸引基が結合したカルボニル基を有する化合物の代表的な例として、ヘキサフルオロアセトン、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロフェニル（メチル）ケトン、ペンタフルオロフェニル（トリフルオロメチル）ケトン、安息香酸などが挙げられる。この化合物の使用量は、反応成分（基質）１モルに対して、例えば０．０００１～３モル程度である。

【００５８】

また、本発明では、系内に、ラジカル発生剤（ラジカル重合開始剤を含む）やラジカル反応促進剤を存在させてもよい。このような成分として、例えば、ハロゲン（塩素、臭素など）、過酸（過酢酸、ｍ－クロロ過安息香酸など）、過酸化物（過酸化水素；ジベンゾイルペルオキシド、ｔ－ブチルヒドロペルオキシド（ＴＢＨＰ）、クメンハイドロペルオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化物等）、硝酸又は亜硝酸若しくはそれらの塩、二酸化窒素、ベンズアルデヒド等のアルデヒド、メチルエチルケトンやシクロヘキサノン等のケトン、２，２′－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）及びアゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ化合物等などが挙げられる。これらの成分を系内に存在させると、反応が促進される場合がある。前記成分の使用量は、前記環状アシルウレア系化合物１モルに対して、例えば０．００１～３モル程度である。

【００５９】
本発明では、また、系内に酸無水物を存在させてもよい。酸無水物としては、無水酢酸や無水プロピオン酸などの脂肪族モノカルボン酸無水物；無水安息香酸などの芳香族モノカルボン酸無水物；無水コハク酸、無水マレイン酸などの脂肪族多価カルボン酸無水物；テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの多環式多価カルボン酸無水物；無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸などの芳香族多価カルボン酸無水物などが挙げられる。これらの成分を存在させると、脱水作用等により高い触媒活性が得られる場合がある。酸無水物の使用量は反応成分（基質）１モルに対して、例えば０．０１モル～溶媒量である。

【００６０】
本発明の触媒は、例えばラジカル反応触媒として有用である。本発明の触媒は、Ｎ－ヒドロキシフタルイミドなどのＮ－ヒドロキシ環状イミド化合物が触媒作用を示す反応に対して同種の触媒作用を示すのに加え、前記Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物と比較して、（ｉ）少量で高い触媒活性を示す、（ii）触媒活性が長時間維持されるという特徴を有する。従って、本発明の触媒は、前記Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物が触媒作用を示すすべての反応に適用でき、且つ前記Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物を触媒として用いた場合よりも大きな利益が得られる。

【００６１】
本発明の触媒が触媒作用を示す反応の具体的な例として、前記Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒に関する以下の文献に記載の反応が挙げられる。特開平８－３８９０９号公報、特開平９－３２７６２６号公報、特開平１０－２８６４６７号公報、特開平１０－３１６６１０号公報、特開平１０－３０９４６９号公報、特開平１０－３１６６２５号公報、特開平１１－２３９７３０号公報、特開平１０－３１０５４３号公報、特開平１１－４９７６４号公報、特開平１１－１０６３７７号公報、特開平１１－２２６４１６号公報、特開平１１－２２８４８４号公報、特開平１１－２２８４８１号公報、特開平１１－３１５０３６号公報、特開平１１－３００２１２号公報、特開平１１－３３５３０４号公報、特開２０００－２１２１１６号公報、特開２０００－２１９６５０号公報、特開２０００－２１９６５２号公報、特開２０００－２５６３０４号公報、ＷＯ９９／５０２０４、ＷＯ００／３５８３５、ＷＯ００／４６１４５、ＷＯ００／６１６６５、特願平１１－１３６３３９号、特願平１１－２５４９７７号、特願平１１－３７２１７７号、特願２０００－６４８号、特願２０００－５８０５４号、特願２０００－６７６８２号、特願２０００－６７６７９号、特願２０００－６７６８０号、特願２０００－１５７３５６号、特願２０００－１７６４９４号、特願２０００－１７９１８５号、特願２０００－２０９２０５号、特願２０００－３４５８２２号、特願２０００－３４５８２３号、特願２０００－３４５８２４号。

より具体的には、本発明の触媒の存在下、例えば、（Ａ）ラジカルを生成可能な化合物と（Ｂ）ラジカル捕捉性化合物とを反応させることにより、前記化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との付加若しくは置換反応生成物又はそれらの誘導体を生成させることができる。

【００６２】
［ラジカルを生成可能な化合物（Ａ）］

ラジカルを生成可能な化合物（Ａ）としては、安定なラジカルを生成しうる化合物であれば特に限定されないが、その代表的な例として、（A1）ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有するヘテロ原子含有化合物、（A2）炭素－ヘテロ原子二重結合を有する化合物、（A3）メチン炭素原子を有する化合物、（A4）不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物、（A5）非芳香族性環状炭化水素、（A6）共役化合物、（A7）アミン類、（A8）芳香族化合物、（A9）直鎖状アルカン、及び（A10）オレフィン類などが挙げられる。

【００６３】
これらの化合物は、反応を阻害しない範囲で種々の置換基を有していてもよい。置換基として、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、オキソ基、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、スルホ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基などが挙げられる。

【００６４】

ラジカルを生成可能な化合物（Ａ）は、本反応においてラジカル供与性化合物として機能する。

【００６５】

ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有するヘテロ原子含有化合物（A1）としては、（A1-1）第１級若しくは第２級アルコール又は第１級若しくは第２級チオール、（A1-2）酸素原子の隣接位に炭素－水素結合を有するエーテル又は硫黄原子の隣接位に炭素－水素結合を有するスルフィド、（A1-3）酸素原子の隣接位に炭素－水素結合を有するアセタール（ヘミアセタールも含む）又は硫黄原子の隣接位に炭素－水素結合を有するチオアセタール（チオヘミアセタールも含む）などが例示できる。

【００６６】

前記（A1-1）における第１級若しくは第２級アルコールには、広範囲のアルコールが含まれる。アルコールは、１価、２価又は多価アルコールの何れであってもよい。

【００６７】

代表的な第１級アルコールとしては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、１－ペンタノール、１－ヘキサノール、１－オクタノール、１－デカノール、１－ヘキサデカノール、２－ブテン－１－オール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ペンタエリスリトールなどの炭素数１～３０（好ましくは１～２０、さらに好ましくは１～１５）程度の飽和又は不飽和脂肪族第１級アルコール；シクロペンチルメチルアルコール、シクロヘキシルメチルアルコール、２－シクロヘキシルエチルアルコールなどの飽和又は不飽和脂環式第１級アルコール；ベンジルアルコール、２－フェニルエチルアルコール、３－フェニルプロピルアルコール、桂皮アルコールなどの芳香族第１級アルコール；２－ヒドロキシメチルピリジンなどの複素環式アルコールが挙げられる。

【００６８】

代表的な第２級アルコールとしては、２－プロパノール、ｓ－ブチルアルコール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、３，３－ジメチル－２－ブタノール、２－オクタノール、４－デカノール、２－ヘキサデカノール、２－ペンテン－４－オール、１，２－プロパンジオール、２，３－ブタンジオールや２，３－ペンタンジオールなどのビシナルジオール類などの炭素数３～３０（好ましくは３～２０、さらに好ましくは３～１５）程度の飽和又は不飽和脂肪族第２級アルコール；１－シクロペンチルエタノール、１－シクロヘキシルエタノールなどの、ヒドロキシル基の結合した炭素原子に脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素（シクロアルキル基など）とが結合している第２級アルコール；シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、シクロドデカノール、２－シクロヘキセン－１－オール、２－アダマンタノール、橋頭位にヒドロキシル基を１～４個有する２－アダマンタノール、アダマンタン環にオキソ基を有する２－アダマンタノールなどの３～２０員（好ましくは３～１５員、さらに好ましくは５～１５員、特に５～８員）程度の飽和又は不飽和脂環式第２級アルコール（橋かけ環式第２級アルコールを含む）；１－フェニルエタノール、１－フェニルプロパノール、１－フェニルメチルエタノール、ジフェニルメタノールなどの芳香族第２級アルコール；１－（２－ピリジル）エタノールなどの複素環式第２級アルコールなどが含まれる。

【００６９】

さらに、代表的なアルコールには、１－アダマンタンメタノール、α－メチル－１－アダマンタンメタノール、α－エチル－１－アダマンタンメタノール、α－イソプロピル－１－アダマンタンメタノール、３－ヒドロキシ－α－メチル－１－アダマンタンメタノール、３－カルボキシ－α－メチル－１－アダマンタンメタノール、α－メチル－３ａ－パ

ーヒドロインデンメタノール、α－メチル－４ａ－デカリンメタノール、８ａ－ヒドロキシ－α－メチル－４ａ－デカリンメタノール、α－メチル－４ａ－パーヒドロフルオレンメタノール、α－メチル－４ａ－パーヒドロアントラセンメタノール、α－メチル－８ａ－パーヒドロフェナントレンメタノール、α－メチル－２－トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカンメタノール、６－ヒドロキシ－α－メチル－２－トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカンメタノール、α－メチル－２ａ－パーヒドロアセナフテンメタノール、α－メチル－３ａ－パーヒドロフェナレンメタノール、α－メチル－１－ノルボルナンメタノール、α－メチル－２－ノルボルネン－１－メタノールなどの橋かけ環炭化水素基を有するアルコール（ヒドロキシル基が結合している炭素原子に橋かけ環炭化水素基が結合している化合物など）も含まれる。

【００７０】

好ましいアルコールには、第２級アルコール（例えば、２－プロパノール、ｓ－ブチルアルコールなどの脂肪族第２級アルコール；１－シクロヘキシルエタノールなどのヒドロキシル基の結合した炭素原子に脂肪族炭化水素基（例えば、C_{1-4}アルキル基、C_{6-14}アリール基など）と非芳香族性炭素環式基（例えば、C_{3-15}シクロアルキル基又はシクロアルケニル基など）とが結合している第２級アルコール；シクロペンタノール、シクロヘキサノール、２－アダマンタノールなどの３～１５員程度の脂環式第２級アルコール；１－フェニルエタノールなどの芳香族第２級アルコール）、及び前記橋かけ環炭化水素基を有するアルコールが含まれる。

【００７１】

前記（A1-1）における第１級若しくは第２級チオールとしては、前記第１級若しくは第２級アルコールに対応するチオールが挙げられる。

【００７２】

前記（A1-2）における酸素原子の隣接位に炭素－水素結合を有するエーテルとしては、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルブチルエーテル、ジアリルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルアリルエーテルなどの脂肪族エーテル類；アニソール、フェネトール、ジベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル等の芳香族エーテル類；ジヒドロフラン、テトラヒドロフラン、ピラン、ジヒドロピラン、テトラヒドロピラン、モルホリン、クロマン、イソクロマンなどの環状エーテル類（芳香環又は非芳香環が縮合していてもよい）などが挙げられる。

【００７３】

前記（A1-2）における硫黄原子の隣接位に炭素－水素結合を有するスルフィドとしては、前記酸素原子の隣接位に炭素－水素結合を有するエーテルに対応するスルフィドが挙げられる。

【００７４】

前記（A1-3）における酸素原子の隣接位に炭素－水素結合を有するアセタールとしては、例えば、アルデヒドとアルコールや酸無水物などから誘導されるアセタールが挙げられ、該アセタールには環状アセタール及び非環状アセタールが含まれる。前記アルデヒドとして、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ペンタナール、ヘキサナール、デカナールなどの脂肪族アルデヒド；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などの脂環式アルデヒド；ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどが挙げられる。また、前記アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、ベンジルアルコールなどの一価アルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、２，２－ジブロモ－１，３－プロパンジオールなどの二価アルコールなどが挙げられる。代表的なアセタールとして、１，３－ジオキソラン、２－メチル－１，３－ジオキソラン、２－エチル－１，３－ジオキソランなどの１，３－ジオキソラン化合物；２－メチル－１，３－ジオキサンなどの１，３－ジオキサン化合物；アセトアルデヒドジメチルアセタールなどのジアルキ

ルアセタール化合物などが例示される。

【００７５】

前記（A1-3）における硫黄原子の隣接位に炭素－水素結合を有するチオアセタールとしては、前記酸素原子の隣接位に炭素－水素結合を有するアセタールに対応するチオアセタールが挙げられる。

【００７６】

前記炭素－ヘテロ原子二重結合を有する化合物（A2）としては、（A2-1）カルボニル基含有化合物、（A2-2）チオカルボニル基含有化合物、（A2-3）イミン類などが挙げられる。カルボニル基含有化合物（A2-1）には、ケトン及びアルデヒドが含まれ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルｓ－ブチルケトン、メチルｔ－ブチルケトン、３－ペンタノン、メチルデシルケトン、エチルイソプロピルケトン、イソプロピルブチルケトン、メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン、メチルシクロヘキシルケトン、アセトフェノン、メチル（２－メチルフェニル）ケトン、メチル（２－ピリジル）ケトン、シクロヘキシルフェニルケトンなどの鎖状ケトン類；シクロプロパノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、４－メチルシクロヘキサノン、４－クロロシクロヘキサノン、イソホロン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロデカノン、シクロドデカノン、シクロペンタデカノン、１，３－シクロヘキサンジオン、１，４－シクロヘキサンジオン、１，４－シクロオクタンジオン、２，２－ビス（４－オキソシクロヘキシル）プロパン、ビス（４－オキソシクロヘキシル）メタン、４－（４－オキソシクロヘキシル）シクロヘキサノン、２－アダマンタノンなどの環状ケトン類；ビアセチル（２，３－ブタンジオン）、２，３－ペンタンジオン、３，４－ヘキサンジオン、ビベンゾイル（ベンジル）、アセチルベンゾイル、シクロペンタン－１，２－ジオン、シクロヘキサン－１，２－ジオンなどの１，２－ジカルボニル化合物（α－ジケトン類など）；アセトイン、ベンゾインなどのα－ケトアルコール類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブタナール、ヘキサナール、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；シクロヘキシルアルデヒド、シトラール、シトロネラールなどの脂環式アルデヒド；ベンズアルデヒド、カルボキシベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、シンナムアルデヒド、サリチルアルデヒド、アニスアルデヒド、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどの芳香族アルデヒド；フルフラール、ニコチンアルデヒドなどの複素環アルデヒドなどが挙げられる。

【００７７】

チオカルボニル基含有化合物（A2-2）としては、前記カルボニル基含有化合物（A2-1）に対応するチオカルボニル基含有化合物が挙げられる。

【００７８】

イミン類（A2-3）には、前記カルボニル基含有化合物（A2-1）と、アンモニア又はアミン類（例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ベンジルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンなどのアミン；ヒドロキシルアミン、Ｏ－メチルヒドロキシルアミンなどのヒドロキシルアミン類；ヒドラジン、メチルヒドラジン、フェニルヒドラジンなどのヒドラジン類など）とから誘導されるイミン類（オキシムやヒドラゾンも含む）が含まれる。

【００７９】

前記メチン炭素原子を有する化合物（A3）には、（A3-1）環の構成単位としてメチン基（すなわち、メチン炭素－水素結合）を含む環状化合物、（A3-2）メチン炭素原子を有する鎖状化合物が含まれる。

【００８０】

環状化合物（A3-1）には、（A3-1a）少なくとも１つのメチン基を有する橋かけ環式化合物、（A3-1b）環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（脂環式炭化水素など）などが含まれる。なお、前記橋かけ環式化合物には、２つの環が２個の炭素原子を共有している化合物、例えば、縮合多環式芳香族炭化水素類の水素添加生成物なども含まれる

。

【００８１】

橋かけ環式化合物（A3-1a）としては、例えば、デカリン、ビシクロ［２．２．０］ヘキサン、ビシクロ［２．２．２］オクタン、ビシクロ［３．２．１］オクタン、ビシクロ［４．３．２］ウンデカン、ビシクロ［３．３．３］ウンデカン、ツジョン、カラン、ピナン、ピネン、ボルナン、ボルニレン、ノルボルナン、ノルボルネン、カンファー、ショウノウ酸、カンフェン、トリシクレン、トリシクロ［５．２．１．$0^{3,8}$］デカン、トリシクロ［４．２．１．$1^{2,5}$］デカン、エキソトリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、エンドトリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン、トリシクロ［４．３．１．$1^{2,5}$］ウンデカン、トリシクロ［４．２．２．$1^{2,5}$］ウンデカン、エンドトリシクロ［５．２．２．$0^{2,6}$］ウンデカン、アダマンタン、１－アダマンタノール、１－クロロアダマンタン、１－メチルアダマンタン、１，３－ジメチルアダマンタン、１－メトキシアダマンタン、１－カルボキシアダマンタン、１－メトキシカルボニルアダマンタン、１－ニトロアダマンタン、テトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカン、ペルヒドロアントラセン、ペルヒドロアセナフテン、ペルヒドロフェナントレン、ペルヒドロフェナレン、ペルヒドロインデン、キヌクリジンなどの２～４環式の橋かけ環式炭化水素又は橋かけ複素環化合物及びそれらの誘導体などが挙げられる。これらの橋かけ環式化合物は、橋頭位（２環が２個の原子を共有している場合には接合部位に相当）にメチン炭素原子を有する。

【００８２】

環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（A3-1b）としては、１－メチルシクロペンタン、１－メチルシクロヘキサン、リモネン、メンテン、メントール、カルボメントン、メントンなどの、炭素数１～２０（好ましくは１～１０）程度の炭化水素基（例えば、アルキル基など）が環に結合した３～１５員程度の脂環式炭化水素及びその誘導体などが挙げられる。環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（A3-1b）は、環と前記炭化水素基との結合部位にメチン炭素原子を有する。

【００８３】

メチン炭素原子を有する鎖状化合物（A3-2）としては、第３級炭素原子を有する鎖状炭化水素類、例えば、イソブタン、イソペンタン、イソヘキサン、３－メチルペンタン、２，３－ジメチルブタン、２－メチルヘキサン、３－メチルヘキサン、３，４－ジメチルヘキサン、３－メチルオクタンなどの炭素数４～２０（好ましくは、４～１０）程度の脂肪族炭化水素類およびその誘導体などが例示できる。

【００８４】

前記不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物（A4）としては、（A4-1）芳香族性環の隣接位（いわゆるベンジル位）にメチル基又はメチレン基を有する芳香族化合物、（A4-2）不飽和結合（例えば、炭素－炭素不飽和結合、炭素－酸素二重結合など）の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する非芳香族性化合物などが挙げられる。

【００８５】

前記芳香族性化合物（A4-1）において、芳香族性環は、芳香族炭化水素環、芳香族性複素環の何れであってもよい。芳香族炭化水素環には、ベンゼン環、縮合炭素環（例えば、ナフタレン、アズレン、インダセン、アントラセン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレンなどの２～１０個の４～７員炭素環が縮合した縮合炭素環など）などが含まれる。芳香族性複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、オキサゾール、イソオキサゾールなどの５員環、４－オキソ－４Ｈ－ピランなどの６員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、４－オキソ－４Ｈ－クロメンなどの縮合環など）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールなどの５員環、４－オキソ－４Ｈ－チオピランなどの６員環、ベンゾチオフェンなどの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾールなどの５員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンなどの６員環、インドール、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリンなどの縮合環など）などが挙げられる。

【００８６】
なお、芳香族性環の隣接位のメチレン基は、前記芳香族性環に縮合した非芳香族性環を構成するメチレン基であってもよい。また、前記（A4-1）において、芳香族性環と隣接する位置にメチル基とメチレン基の両方の基が存在していてもよい。
【００８７】
芳香族性環の隣接位にメチル基を有する芳香族化合物としては、例えば、芳香環に１～６個程度のメチル基が置換した芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、４－クロロトルエン、キシレン、１－エチル－４－メチルベンゼン、１－エチル－３－メチルベンゼン、１－イソプロピル－４－メチルベンゼン、１－ｔ－ブチル－４－メチルベンゼン（４－ｔ－ブチルトルエン）、１－メトキシ－４－メチルベンゼン、メシチレン、プソイドクメン、デュレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、メチルアントラセン、４，４′－ジメチルビフェニル、トルアルデヒド、ジメチルベンズアルデヒド、トリメチルベンズアルデヒド、トルイル酸、トリメチル安息香酸、ジメチル安息香酸、酢酸ｐ－トリル、酢酸ｍ－トリル、ｐ－トルニトリル、２－ニトロトルエン、４－ニトロトルエンなど）、複素環に１～６個程度のメチル基が置換した複素環化合物（例えば、２－メチルフラン、３－メチルフラン、３－メチルチオフェン、２－メチルピリジン、３－メチルピリジン、４－メチルピリジン、２，４－ジメチルピリジン、２，４，６－トリメチルピリジン、４－メチルインドール、２－メチルキノリン、３－メチルキノリンなど）などが例示できる。
【００８８】
芳香族性環の隣接位にメチレン基を有する芳香族化合物としては、例えば、炭素数２以上のアルキル基又は置換アルキル基を有する芳香族炭化水素類（例えば、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、１，４－ジエチルベンゼン、ジフェニルメタンなど）、炭素数２以上のアルキル基又は置換アルキル基を有する芳香族性複素環化合物（例えば、２－エチルフラン、３－プロピルチオフェン、４－エチルピリジン、４－ブチルキノリンなど）、芳香族性環に非芳香族性環が縮合した化合物であって、該非芳香族性環のうち芳香族性環に隣接する部位にメチレン基を有する化合物（ジヒドロナフタレン、インデン、インダン、テトラリン、フルオレン、アセナフテン、フェナレン、インダノン、キサンテン等）などが例示できる。
【００８９】
不飽和結合の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する非芳香族性化合物（A4-2）には、例えば、（A4-2a）いわゆるアリル位にメチル基又はメチレン基を有する鎖状不飽和炭化水素類、（A4-2b）カルボニル基の隣接位にメチル基又はメチレン基を有する化合物が例示できる。
【００９０】
前記鎖状不飽和炭化水素類（A4-2a）としては、例えば、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、２－ヘキセン、１，５－ヘキサジエン、１－オクテン、３－オクテン、ウンデカトリエンなどの炭素数３～２０程度の鎖状不飽和炭化水素類が例示できる。前記化合物（A4-2b）には、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、３－ペンタノン、アセトフェノンなどの鎖状ケトン類；シクロヘキサノンなどの環状ケトン類）、カルボン酸又はその誘導体（例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、フェニル酢酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、及びこれらのエステルなど）などが含まれる。
【００９１】
前記非芳香族性環状炭化水素（A5）には、（A5-1）シクロアルカン類及び（A5-2）シクロアルケン類が含まれる。
【００９２】
シクロアルカン類（A5-1）としては、３～３０員のシクロアルカン環を有する化合物、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、シクロテトラコサン、シクロトリアコンタン、及びこれらの

誘導体などが例示できる。好ましいシクロアルカン環には、５～３０員、特に５～２０員のシクロアルカン環が含まれる。

シクロアルケン類（A5-2）には、３～３０員のシクロアルケン環を有する化合物、例えば、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロヘキセン、１－メチル－シクロヘキセン、イソホロン、シクロヘプテン、シクロドデカエンなどのほか、シクロペンタジエン、１，３－シクロヘキサジエン、１，５－シクロオクタジエンなどのシクロアルカジエン類、シクロオクタトリエンなどのシクロアルカトリエン類、及びこれらの誘導体などが含まれる。好ましいシクロアルケン類には、３～２０員環、特に３～１２員環を有する化合物が含まれる。

【００９３】

前記共役化合物（A6）には、共役ジエン類（A6-1）、α，β－不飽和ニトリル（A6-2）、α，β－不飽和カルボン酸又はその誘導体（例えば、エステル、アミド、酸無水物等）（A6-3）などが挙げられる。

【００９４】

共役ジエン類（A6-1）としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、２－クロロブタジエン、２－エチルブタジエンなどが挙げられる。なお、共役ジエン類（A6-1）には、二重結合と三重結合とが共役している化合物、例えば、ビニルアセチレンなども含めるものとする。

【００９５】

α，β－不飽和ニトリル（A6-2）としては、例えば、（メタ）アクリロニトリルなどが挙げられる。α，β－不飽和カルボン酸又はその誘導体（A6-3）としては、（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸－２－ヒドロキシエチルなどの（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミドなど（メタ）アクリルアミド誘導体などが挙げられる。

【００９６】

前記アミン類（A7）としては、第１級または第２級アミン、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、エチレンジアミン、１，４－ブタンジアミン、ヒドロキシルアミン、エタノールアミンなどの脂肪族アミン；シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミンなどの脂環式アミン；ベンジルアミン、トルイジンなどの芳香族アミン；ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、インドリンなどの環状アミン（芳香族性又は非芳香族性環が縮合していてもよい）等が例示される。

【００９７】

前記芳香族炭化水素（A8）としては、ベンゼン、ナフタレン、アセナフチレン、フェナントレン、アントラセン、ナフタセン、アセアンスリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタセン、コロネン、ピランスレン、オバレンなどの、少なくともベンゼン環を１つ有する芳香族化合物、好ましくは少なくともベンゼン環が複数個（例えば、２～１０個）縮合している縮合多環式芳香族化合物などが挙げられる。これらの芳香族炭化水素は、１又は２以上の置換基を有していてもよい。置換基を有する芳香族炭化水素の具体例として、例えば、２－クロロナフタレン、２－メトキシナフタレン、１－メチルナフタレン、２－メチルナフタレン、２－メチルアントラセン、２－ｔ－ブチルアントラセン、２－カルボキシアントラセン、２－エトキシカルボニルアントラセン、２－シアノアントラセン、２－ニトロアントラセン、２－メチルペンタレンなどが挙げられる。また、前記ベンゼン環には、非芳香族性炭素環、芳香族性複素環、又は非芳香族性複素環が縮合していてもよい。

【００９８】

前記直鎖状アルカン（A9）としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン等の炭素数１～３０程度（好ましくは炭素数１～２０程度）の直鎖状アルカン

が挙げられる。

【００９９】

前記オレフィン類（A10）としては、置換基（例えば、ヒドロキシル基、アシルオキシ基等の前記例示の置換基など）を有していてもよいα－オレフィン及び内部オレフィンの何れであってもよく、ジエンなどの炭素－炭素二重結合を複数個有するオレフィン類も含まれる。例えば、オレフィン類（A10）として、エチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、１－ペンテン、２－ペンテン、２，４，４－トリメチル－２－ペンテン、１－ヘキセン、２－ヘキセン、２，３－ジメチル－２－ブテン、３－ヘキセン、３－ヘキセン－１－オール、２－ヘキセン－１－オール、１－オクテン－３－オール、１－ヘプテン、１－オクテン、２－オクテン、３－オクテン、４－オクテン、１－ノネン、２－ノネン、１－デセン、１－ウンデセン、１－ドデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、１，５－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエン、１，７－オクタジエン、１－アセトキシ－３，７－ジメチル－２，６－オクタジエン、スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン、３－ビニルピリジン、３－ビニルチオフェンなどの鎖状オレフィン類；シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデセン、シクロウンデセン、シクロドデセン、１，４－シクロヘキサジエン、１，４－シクロヘプタジエン、シクロデカジエン、シクロドデカジエン、リモネン、１－ｐ－メンテン、３－ｐ－メンテン、カルベオール、ビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－エン、ビシクロ［３．２．１］オクタ－２－エン、α－ピネン、２－ボルネンなどの環状オレフィン類などが挙げられる。

【０１００】

上記のラジカルを生成可能な化合物は単独で用いてもよく、同種又は異種のものを２種以上組み合わせて用いてもよい。これらの化合物を２種以上、特に異種の化合物を２種以上併用すると、例えば酸素などの酸素原子含有ガスと反応させる場合などには、一方の基質が他方の基質の共反応剤（共酸化剤など）として機能し、反応速度が著しく向上することがある。

【０１０１】

［ラジカル捕捉性化合物（Ｂ）］

ラジカル捕捉性化合物（Ｂ）としては、ラジカルと反応して安定な化合物を生成しうるものであればよく、その代表的な化合物として、（B1）不飽和化合物、（B2）メチン炭素原子を有する化合物、（B3）ヘテロ原子含有化合物、及び（B4）酸素原子含有反応剤（酸素原子含有ガス等）などが挙げられる。これらの化合物は単独で用いてもよく２種以上を併用してもよい。

【０１０２】

また、これらの化合物は、反応を阻害しない範囲で種々の置換基を有していてもよい。置換基として、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、オキソ基、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、スルホ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、複素環基などが挙げられる。

【０１０３】

不飽和化合物（B1）には、不飽和結合を有する広範囲の化合物が含まれる。このような化合物として、例えば、（B1-1）炭素－炭素不飽和結合の隣接位に電子吸引基を有する不飽和化合物［活性オレフィン（電子不足オレフィン）などの活性不飽和化合物］、（B1-2）炭素－炭素三重結合を有する化合物、（B1-3）芳香族性環を有する化合物、（B1-4）ケテン類、（B1-5）イソシアネート又はチオシアネート化合物、（B1-6）非活性オレフィンなどが例示できる。

【０１０４】

前記活性不飽和化合物（B1-1）としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸フェニル、

クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、３－メチル－２－ブテン酸メチル、３－メチル－２－ブテン酸エチル、２－ペンテン酸メチル、２－ペンテン酸エチル、２－オクテン酸メチル、２－オクテン酸エチル、桂皮酸メチル、桂皮酸エチル、４，４，４－トリフルオロ－２－ブタン酸メチル、４，４，４－トリフルオロ－２－ブタン酸エチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、３－シアノアクリル酸メチル、３－シアノアクリル酸エチルなどのα，β－不飽和エステル類；ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、メチル－１－プロペニルケトンなどのα，β－不飽和ケトン類；プロペナール、クロトンアルデヒドなどのα，β－不飽和アルデヒド類；アクリロニトリル、メタクリロニトニルなどのα，β－不飽和ニトリル類；（メタ）アクリル酸、クロトン酸などのα，β－不飽和カルボン酸類；（メタ）アクリルアミドなどのα，β－不飽和カルボン酸アミド類；Ｎ－（２－プロペニリデン）メチルアミン、Ｎ－（２－ブテニリデン）メチルアミンなどのα，β－不飽和イミン類；スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン、β－メチルスチレンなどのスチレン誘導体等の炭素－炭素不飽和結合の隣接位にアリール基が結合している化合物；ブタジエン、イソプレン、２－クロロブタジエン、２－エチルブタジエン、ビニルアセチレン、シクロペンタジエン誘導体などの共役ジエン類（二重結合と三重結合とが共役している化合物も含む）等が挙げられる。

【０１０５】

前記炭素－炭素三重結合を有する化合物（B1-2）としては、メチルアセチレン、１－ブチンなどが挙げられる。芳香族性環を有する化合物（B1-3）には、ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香族性炭素環を有する化合物；ピロール環、フラン環、チオフェン環などの芳香族性複素環を有する化合物などが含まれる。ケテン類（B1-4）には、ケテン、２－メチルケテンなどが含まれる。イソシアネート又はチオシアネート化合物（B1-5）には、メチルイソシアネート、エチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、メチルチオシアネート、エチルチオシアネート、フェニルチオシアネートなどが含まれる。

【０１０６】

非活性オレフィン（B1-6）としては、α－オレフィン及び内部オレフィンの何れであってもよく、また、ジエンなど炭素－炭素二重結合を複数個有するオレフィンも含まれる。非活性オレフィン（B1-6）の代表的な例として、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、１－ペンテン、２－ペンテン、１－ヘキセン、２－ヘキセン、３－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、２－オクテン、３－オクテン、４－オクテン、１－ノネン、１－デセン、１－ドデセン、１，５－ヘキサジエン、１，６－ヘプタジエン、１，７－オクタジエン等の鎖状オレフィン類（アルケン類）；シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセンなどの環状オレフィン類（シクロアルケン類）などが挙げられる。

【０１０７】

メチン炭素原子を有する化合物（B2）としては、前記（A3）として例示した化合物などが挙げられる。反応においては、化合物（A3）及び化合物（B2）として同一の化合物を用いてもよい。

【０１０８】

ヘテロ原子含有化合物（B3）には、（B3-1）イオウ原子を有する化合物、（B3-2）窒素原子を有する化合物、（B3-3）リン原子を有する化合物、（B3-4）酸素原子を有する化合物などが含まれる。イオウ原子を有する化合物（B3-1）としては、例えば、スルフィド類、チオール類などが挙げられる。窒素原子を有する化合物（B3-2）としては、例えば、アミン類などが挙げられる。リン原子を有する化合物（B3-3）としては、例えば、ホスファイト類などが挙げられる。また、酸素原子を有する化合物（B3-4）としては、例えば、Ｎ－オキシド類などが挙げられる。

【０１０９】

酸素原子含有反応剤（B4）には、酸素原子含有ガス、硝酸若しくは亜硝酸又はこれらの塩（以下、硝酸類と称する場合がある）などが含まれる。前記酸素原子含有ガスには、沸点（又は昇華点）が４５℃以下のものが含まれ、その代表的な例として、例えば、（B4-1

）酸素、（B4-2）一酸化炭素、（B4-3）窒素酸化物、（B4-4）硫黄酸化物などが挙げられる。の酸素原子含有反応剤は、単独で又は２種以上組み合わせて使用できる。

【０１１０】

酸素（B4-1）は、分子状酸素、活性酸素の何れであってもよい。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。酸素として分子状酸素を用いる場合が多い。

【０１１１】

一酸化炭素（B4-2）としては、純粋な一酸化炭素を用いてもよく、不活性ガスで希釈したものを用いてもよい。一酸化炭素と酸素とを併用すると、前記化合物（Ａ）との反応により高い収率でカルボン酸を得ることができる。

【０１１２】

窒素酸化物（B4-3）には、N_xO_y（式中、ｘは１又は２、ｙは１～６の整数を示す）で表される化合物が含まれる。この化合物において、ｘが１である場合、ｙは通常１～３の整数であり、ｘが２である場合、ｙは通常１～６の整数である。

【０１１３】

窒素酸化物の代表的な例として、N_2O、ＮＯ、N_2O_3、NO_2、N_2O_4、N_2O_5、NO_3、N_2O_6などが挙げられる。これらの窒素酸化物は単独で又は２種以上組み合わせて使用できる。窒素酸化物は純粋なものであってもよく、窒素酸化物を主成分として含む混合物であってもよい。窒素酸化物を主成分として含む混合物として、例えば、硝酸酸化プロセスの排ガスなどを利用できる。

【０１１４】

好ましい窒素酸化物には、ＮＯ、N_2O_3、NO_2、N_2O_5などが含まれる。N_2O_3は酸化二窒素（N_2O）及び／又は一酸化窒素（ＮＯ）と酸素との反応で容易に得ることができる。より具体的には、冷却した反応器内に一酸化窒素（又は酸化二窒素）と酸素とを導入して、青色の液体N_2O_3を生成させることにより調製できる。したがって、N_2O_3を予め生成させることなく、酸化二窒素（N_2O）及び／又は一酸化窒素（ＮＯ）と酸素とを反応系に導入することにより本発明の反応を行ってもよい。窒素酸化物は酸素とともに用いることができる。例えば、NO_2と酸素とを併用することにより、生成物（例えばニトロ化合物）の収率をより向上させることができる。

【０１１５】

硫黄酸化物（B4-4）には、S_pO_q（式中、ｐは１又は２、ｑは１～７の整数を示す）で表される化合物が含まれる。この化合物において、ｐが１である場合、ｑは通常１～４の整数であり、ｐが２である場合、ｑは通常３又は７である。

【０１１６】

硫黄酸化物の代表的な例として、例えば、ＳＯ、S_2O_3、SO_2、SO_3、S_2O_7、SO_4などが挙げられる。これらの硫黄酸化物は単独で又は２種以上を組み合わせて使用できる。なお、三酸化硫黄として三酸化硫黄を含む発煙硫酸を用いてもよい。

【０１１７】

好ましい硫黄酸化物には、二酸化硫黄（SO_2）及び三酸化硫黄（SO_3）から選択された少なくとも１種を主成分として含む硫黄酸化物が含まれる。硫黄酸化物は酸素とともに用いることもできる。例えば、二酸化硫黄（SO_2）と酸素とを併用すると、前記化合物（Ａ）との反応により高い収率で対応するスルホン酸を得ることができる。

【０１１８】

硝酸や亜硝酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩；マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩などのアルカリ土類金属塩；銀塩、アルミニウム塩、亜鉛塩などのその他の金属塩などが挙げられる。好ましい塩には、硝酸又は亜硝酸のアルカリ金属塩等が含まれる。

【０１１９】

硝酸類は、そのまま反応系に供給してもよいが、水溶液などの溶液の形態で反応系に供

給することができる。また、これらは反応系中で生成させて反応に用いることもできる。

【０１２０】

ラジカルを生成可能な化合物（Ａ）とラジカル捕捉性化合物（Ｂ）との反応は、溶媒の存在下又は不存在下で行われる。溶媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸などの有機酸；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；水；これらの混合溶媒など挙げられる。溶媒として、酢酸などの有機酸類、アセトニトリルやベンゾニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類などを用いる場合が多い。

【０１２１】

ラジカルを生成可能な化合物（Ａ）とラジカル捕捉性化合物（Ｂ）との比率は、両化合物の種類（価格、反応性）や組み合わせなどにより適宜選択できる。例えば、化合物（Ａ）を化合物（Ｂ）に対して過剰（例えば、２～５０モル倍程度）に用いてもよく、逆に、化合物（Ｂ）を化合物（Ａ）に対して過剰に用いてもよい。

【０１２２】

本発明の方法は温和な条件において円滑に反応が進行するという特徴を有する。反応温度は、前記化合物（Ａ）及び化合物（Ｂ）の種類や目的生成物の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、０～３００℃、好ましくは２０～２５０℃、さらに好ましくは２０～２００℃程度である。反応は、常圧又は加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、０．１～１０ＭＰａ（例えば、０．１５～８ＭＰａ、特に１～８ＭＰａ）程度である。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、１０分～４８時間程度の範囲から適当に選択できる。

【０１２３】

反応は、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。前記環状アシルウレア系化合物触媒を系内に逐次的に添加すると、より高い転化率や選択率で目的化合物を得ることができる場合が多い。

【０１２４】

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、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。

【０１２５】

本発明の方法によれば、ラジカルを生成可能な化合物（Ａ）とラジカル捕捉性化合物（Ｂ）の組み合わせに応じて付加又は置換反応生成物［炭素－炭素結合生成物（カップリング反応生成物等）、酸化生成物、カルボキシル化生成物、ニトロ化生成物、スルホン化生成物など］又はこれらの誘導体が生成する。

【０１２６】

例えば、前記化合物（Ａ）として、ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有するヘテロ原子含有化合物（A1）を用いる場合には、該ヘテロ原子の隣接位が、不飽和化合物（B1）の不飽和結合を形成する原子（例えば、炭素原子）、メチン炭素原子を有する化合物（B2）の該メチン炭素原子、又はヘテロ原子含有化合物（B3）の該ヘテロ原子に結合して付加又は置換反応生成物又はこれらの誘導体を与える。

【０１２７】

また、前記化合物（Ａ）として、炭素－ヘテロ原子二重結合を有する化合物（例えばカルボニル基含有化合物）（A2）を用いる場合には、炭素－ヘテロ原子二重結合に係る炭素原子（例えばカルボニル炭素原子）とこの炭素原子に隣接する原子との間の結合が切断され、該炭素－ヘテロ原子二重結合を含む原子団（例えばアシル基）が、前記化合物（B1）

、（B2）又は（B3）の上記部位に結合して付加又は置換反応生成物又はこれらの誘導体を与える。

【０１２８】

さらに、ラジカルを生成可能な化合物（Ａ）として、メチン炭素原子を有する化合物（A3）を用いる場合には、該メチン炭素原子が、前記化合物（B1）、（B2）又は（B3）の上記部位に結合して対応する付加又は置換反応生成物又はこれらの誘導体が生成する。

【０１２９】

通常、ラジカル捕捉性化合物（Ｂ）として、不飽和化合物（B1）を用いる場合には付加反応生成物が、メチン炭素原子を有する化合物（B2）を用いる場合には置換反応生成物（例えば、カップリング生成物）が生成する。

【０１３０】

また、ラジカル捕捉性化合物（Ｂ）として酸素原子含有反応剤（B4）を用いて、ラジカルを生成可能な化合物（Ａ）と反応させると、酸素原子含有反応剤の種類に応じた酸素原子含有基（例えば、ヒドロキシル基、オキソ基、カルボキシル基、ニトロ基、硫黄酸基など）を含む有機化合物が生成する。

【０１３１】

さらに、本発明の方法では、ラジカルを生成可能な化合物（Ａ）やラジカル捕捉性化合物（Ｂ）を２種以上用いることにより、置換又は付加反応が逐次的に起こり、複雑な有機化合物をワンステップで得ることが可能である。例えば、ラジカル捕捉性化合物（Ｂ）として不飽和化合物（B1）と酸素（B4-1）とを用いて前記化合物（Ａ）と反応させると、不飽和結合を形成する２つの炭素原子のうち、一方の炭素原子に、前記のように化合物（Ａ）に由来する基が結合するとともに、他方の炭素原子に酸素由来のヒドロキシル基が導入され得る。

【０１３２】

本発明の方法において、反応機構の詳細は必ずしも明らかではないが、反応の過程で、酸化活性種［例えば、Ｎ－オキシラジカル（＞ＮＯ・）］が生成し、これが前記化合物（Ａ）から水素を引き抜いて、例えば化合物（A1）ではヘテロ原子の隣接位の炭素原子に、化合物（A2）では炭素－ヘテロ原子二重結合に係る炭素原子に、化合物（A3）ではメチン炭素原子に、化合物（A4）では不飽和結合の隣接位の炭素原子に、それぞれラジカルを生成させ、このようにして生成したラジカルが前記化合物（Ｂ）と反応して、対応する置換又は付加反応生成物が生成するものと推測される。

【０１３３】

また、上記反応で生成した付加又は置換反応生成物は、その構造や反応条件により、反応系内において、さらに脱水反応、環化反応、脱炭酸反応、転位反応、異性化反応などが進行して対応する誘導体が生成しうる。

【０１３４】

なお、ラジカルを生成可能な化合物（Ａ）とラジカル捕捉性化合物（Ｂ）との反応は、いわゆる重合禁止剤（ハイドロキノンなど）ができるだけ少ない条件下で行うのが好ましい。例えば、反応系内における重合禁止剤の量は、好ましくは１０００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１００ｐｐｍ以下である。上記重合禁止剤の量が１０００ｐｐｍを超えると反応速度が低下しやすく、前記環状アシルウレア系化合物や助触媒の量を多量に使用する必要性が生じる場合がある。逆に、反応系内における重合禁止剤の量が少ない場合には、反応速度が速くなり収率が向上するとともに、反応成績の再現性が高く、目的化合物を安定して製造できるという利点がある。従って、重合禁止剤が添加されて販売されている（B1）不飽和化合物などは、蒸留などにより重合禁止剤を除去した後、反応に供するのが好ましい。このことは、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）とを前記環状アシルウレア系化合物の存在下で反応させる何れの反応についても当てはまる。

【０１３５】

本発明では、ラジカルを生成可能な化合物（Ａ）とラジカル捕捉性化合物（Ｂ）とを適当に組み合わせて反応させることにより、下記に示すような種々の有機化合物を得ること

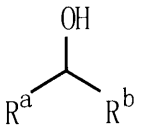
ができる。

【０１３６】

１．１，３－ジヒドロキシ化合物の製造

その第１の例を説明すると、前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、下記式（２）

【化７】

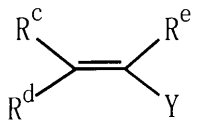


(2)

（式中、R^a、R^bは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^a、R^bは、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい）

で表されるアルコールと、（B11）下記式（３）

【化８】

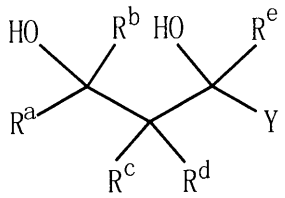


(3)

（式中、R^c、R^d、R^eは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、Ｙは電子吸引性基を示す。R^c、R^d、R^e、Ｙは互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合とともに環を形成してもよい）

で表される活性オレフィン及び（B41）酸素とを反応させることにより、下記式（４）

【化９】



(4)

（式中、R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、Ｙは前記に同じ）

で表される１，３－ジヒドロキシ化合物を得ることができる。この反応は、ＷＯ００／３５８３５記載の方法（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法）に準じて行うことができる。

【０１３７】

［アルコール］

前記式（２）中、R^a、R^bにおける有機基としては、本反応を阻害しないような有機基（例えば、本方法における反応条件下で非反応性の有機基）であればよく、例えば、炭化水素基、複素環式基などが挙げられる。

【０１３８】

前記炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、炭素数１～２０程度の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基）などが挙げられる。脂環式炭化水素基としては、例えば、炭素数３～２０（好ましくは炭素数３～１５）程度の単環の脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基等）；橋かけ環炭化水素基などが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、例えば、炭素数６～１４程度の芳香族炭化水素基などが挙げられる。これらの炭化水素基は、種々の置換基を有していてもよ

い。

【０１３９】

R^a、R^bにおける複素環式基を構成する複素環には、芳香族性複素環及び非芳香族性複素環が含まれる。このような複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環などが挙げられる。これらの複素環式基は、置換基を有していてもよい。

【０１４０】

R^a、R^bが、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に形成する環としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロドデカン、デカリン、アダマンタン環などの３～２０員（好ましくは３～１５員、さらに好ましくは５～１５員、特に５～８員）程度の非芳香族性炭素環（シクロアルカン環、シクロアルケン環、橋かけ炭素環）などが挙げられる。これらの環は、置換基を有していてもよく、また他の環（非芳香族性環又は芳香族性環）が縮合していてもよい。

【０１４１】

好ましいR^aには、水素原子、C_{1-4}アルキル基、C_{6-14}アリール基などが含まれる。好ましいR^bには、水素原子、C_{1-10}脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基などが含まれる。また、R^a、R^bが互いに結合して隣接する炭素原子と共に３～１５員（特に５～８員）程度の非芳香族性炭素環を形成するのも好ましい。

前記式（２）で表されるアルコールとしては、前記（A1-1）における第１級若しくは第２級アルコールとして例示したアルコールなどが挙げられる。

【０１４２】

好ましいアルコールには、第２級アルコール（例えば、２－プロパノール、ｓ－ブチルアルコールなどの脂肪族第２級アルコール；１－シクロヘキシルエタノールなどのヒドロキシル基の結合した炭素原子に脂肪族炭化水素基（例えば、C_{1-4}アルキル基、C_{6-14}アリール基など）と非芳香族性炭素環式基（例えば、C_{3-15}シクロアルキル基又はシクロアルケニル基など）とが結合している第２級アルコール；シクロペンタノール、シクロヘキサノール、２－アダマンタノールなどの３～１５員程度の脂環式第２級アルコール；１－フェニルエタノールなどの芳香族第２級アルコール）、及び前記R^bが橋かけ環炭化水素基であるアルコールが含まれる。

【０１４３】

［活性オレフィン］

前記式（３）で表される活性オレフィンにおいて、R^c、R^d、R^eにおける有機基としては、本反応を阻害しないような有機基（例えば、本方法における反応条件下で非反応性の有機基）であればよく、例えば、ハロゲン原子、炭化水素基、複素環式基、置換オキシカルボニル基（アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など）、カルボキシル基、置換又は無置換カルバモイル基（Ｎ－置換又は無置換アミド基）、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基（スルホン酸基、スルフィン酸基）、硫黄酸エステル基（スルホン酸エステル基、スルフィン酸エステル基）、アシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、Ｎ－置換又は無置換アミノ基などが例示できる。前記カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基は慣用の保護基で保護されていてもよい。

【０１４４】

前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が挙げられる。炭化水素基としては、前記R^a、R^bにおける炭化水素基として例示した基などが挙げられ、これらの炭化水素基は置換基を有していてもよい。前記複素環式基としては、前記R^a、R^bにおける複素環式基として例示した基などが挙げられ、これらの複素環式基は置換基を有していてもよい。アルコ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、プロポキシカルボニル、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C_{1-6}アルコキシ－カルボニル基などが含まれる。アリールオキシカルボニル基には、例えば、フェニルオキシカルボニル基などが含まれ、アラル

キルオキシカルボニル基には、例えば、ベンジルオキシカルボニル基などが含まれる。また、シクロアルキルオキシカルボニル基としては、例えば、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が挙げられる。

【０１４５】

置換カルバモイル基には、例えば、Ｎ－メチルカルバモイル、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル基などが含まれる。スルホン酸エステル基には、スルホン酸メチル、スルホン酸エチル基などのスルホン酸C_{1-4}アルキルエステル基などが含まれる。スルフィン酸エステル基には、スルフィン酸メチル、スルフィン酸エチル基などのスルフィン酸C_{1-4}アルキルエステル基などが含まれる。アシル基としては、例えば、アセチル、プロピオニル基などの脂肪族アシル基（例えば、C_{2-7}脂肪族アシル基など）、ベンゾイル基などの芳香族アシル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ基などの炭素数１～６程度のアルコキシ基などが挙げられる。Ｎ－置換アミノ基には、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ、ピペリジノ基などが含まれる。

【０１４６】

好ましいR^c、R^d、R^eには、水素原子、炭化水素基［例えば、C_{1-6}脂肪族炭化水素基（特にC_{1-4}脂肪族炭化水素基など）、C_{6-14}アリール基（フェニル基など）、シクロアルキル基（３～８員程度のシクロアルキル基など）、ハロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基などのC_{1-6}ハロアルキル基、特にC_{1-4}ハロアルキル基）など］、複素環式基、置換オキシカルボニル基（例えば、C_{1-6}アルコキシ－カルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など）、カルボキシル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基、硫黄酸エステル基、アシル基などが含まれる。R^c、R^dとして特に好ましい基は、水素原子、C_{1-6}脂肪族炭化水素基（特にC_{1-4}脂肪族炭化水素基など）、C_{6-14}アリール基（フェニル基など）、シクロアルキル基（３～８員程度のシクロアルキル基など）、ハロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基などのC_{1-6}ハロアルキル基、特にC_{1-4}ハロアルキル基）など］、置換オキシカルボニル基（例えば、C_{1-6}アルコキシ－カルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など）、シアノ基などである。また、特に好ましいR^eには、水素原子、C_{1-6}脂肪族炭化水素基（特にC_{1-4}脂肪族炭化水素基など）などが挙げられる。

【０１４７】

R^c、R^d、R^e（R^cとR^d、R^cとR^e、R^dとR^e、又はR^cとR^dとR^e）が互いに結合して隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合とともに形成する環としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロドデカン環などの３～２０員程度の脂環式炭素環（シクロアルカン環、シクロアルケン環等）などが挙げられる。これらの環は置換基を有していてもよく、また他の環（非芳香族性環又は芳香族性環）が縮合していてもよい。

【０１４８】

電子吸引基Ｙとしては、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基などのアリールオキシカルボニル基；ホルミル、アセチル、プロピオニル、ベンゾイル基などのアシル基；シアノ基；カルボキシル基；カルバモイル、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル基などの置換又は無置換カルバモイル基；－ＣＨ＝Ｎ－Ｒ（Ｒは、アルキル基など）；フェニル、ナフチル基などのアリール基；ビニル、１－プロペニル、エチニル基などの１－アルケニル基又は１－アルキニル基などが挙げられる。

R^c、R^d、R^eの少なくとも１つとＹとが互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合とともに形成してもよい環には、例えば、シクロペンタジエン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環などが挙げられる。

【０１４９】

式（３）で表される活性オレフィンの代表的な例としては、前記活性不飽和化合物（B1

-1）として例示した化合物などが挙げられる。

【０１５０】

［反応］

式（２）で表されるアルコールと式（３）で表される活性オレフィン及び酸素との反応は、前記化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との反応について記載した方法に従って行うことができる。

【０１５１】

この反応では、系内で生成した式（２）で表されるアルコールに対応する１－ヒドロキシアルキルラジカルが、式（３）で表される活性オレフィンの不飽和結合を構成する２つの炭素原子のうち基Ｙのβ位の炭素原子を攻撃して付加するとともに、付加によりα位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、式（４）で表される１，３－ジヒドロキシ化合物が生成するものと推測される。

【０１５２】

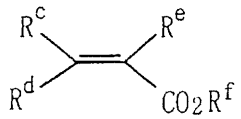
なお、反応で生成した前記式（４）で表される化合物において、Ｙがアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基などのエステル基やカルボキシル基などの場合には、後述するように、系内でさらに環化反応が進行して、前記式（６）で表されるフラノン誘導体（α－ヒドロキシ－γ－ブチロラクトン誘導体）が生成しうる。上記フラノン誘導体の収率は、例えば、前記助触媒の種類や量を調整したり、前記付加反応（又は、その後の酸化）の後、さらに熟成することにより向上できる。この熟成期の反応温度は付加反応の反応温度より高く設定してもよい。また、前記フラノン誘導体は、式（４）で表される化合物を単離し、例えば、溶媒に溶解させ、必要に応じて加熱することにより製造することもできる。溶媒としては、特に限定されず、後述の溶媒のほか、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；アセトン、シクロヘキサノンなどのケトン；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル；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等を使用できる。この場合の反応温度は、例えば０～１５０℃、好ましくは３０～１００℃程度である。

【０１５３】

２．α－ヒドロキシ－γ－ブチロラクトン誘導体の製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、前記式（２）で表されるアルコールと、下記式（５）

【化１０】

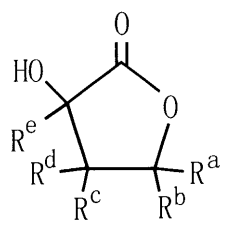


(5)

（式中、R^c、R^d、R^e、R^fは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^c、R^d、R^eは互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合とともに環を形成してもよい）

で表されるα，β－不飽和カルボン酸誘導体及び（B41）酸素とを反応させることにより、下記式（６）

【化１１】



(6)

（式中、R^a、R^b、R^c、R^d、R^eは前記に同じ）

で表されるα－ヒドロキシ－γ－ブチロラクトン誘導体を得ることができる。この反応は、ＷＯ００／３５８３５記載の方法（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法）に準じて行うことができる。

【０１５４】

［アルコール］

式（２）で表されるアルコールとしては、前記１，３－ジヒドロキシ化合物の製造の場合と同様のものを使用できる。

【０１５５】

［α，β－不飽和カルボン酸誘導体］

前記式（５）におけるR^c、R^d、R^eとしては、前記式（３）におけるR^c、R^d、R^eと同様である。R^fにおける有機基としては、反応を阻害しないような有機基（例えば、本方法における反応条件下で非反応性の有機基）、例えば、炭化水素基、複素環式基などが例示できる。なお、式（５）で表される化合物が式（５）中に示されている$-CO_2R^f$基の他に置換オキシカルボニル基を有している場合、前記$-CO_2R^f$基は環化反応に関与するものの、他の置換オキシカルボニル基はそのままの形で生成物中に残存しうるので、該他の置換オキシカルボニル基は非反応性の有機基に含まれる。

【０１５６】

R^c及びR^dのうち少なくとも一方が、ハロアルキル基、置換オキシカルボニル基、カルボキシル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基、硫黄酸エステル基などの電子吸引性有機基である場合には、特に高い収率で目的物であるα－ヒドロキシ－γ－ブチロラクトン誘導体を得ることができる。

【０１５７】

前記R^fは、水素原子又は炭化水素基である場合が多く、例えばC_{1-6}アルキル基（特にC_{1-4}アルキル基）、C_{2-6}アルケニル基（特にC_{2-4}アルケニル基）、C_{6-10}アリール基などであるのが好ましい。

【０１５８】

式（５）で表されるα，β－不飽和カルボン酸誘導体の代表的な例として、例えば、（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸フェニルなどの（メタ）アクリル酸エステル；クロトン酸；クロトン酸メチル、クロトン酸エチルなどのクロトン酸エステル；３－メチル－２－ブテン酸；３－メチル－２－ブテン酸メチル、３－メチル－２－ブテン酸エチルなどの３－メチル－２－ブテン酸エステル；２－ペンテン酸：２－ペンテン酸メチル、２－ペンテン酸エチルなどの２－ペンテン酸エステル；２－オクテン酸；２－オクテン酸メチル、２－オクテン酸エチルなどの２－オクテン酸エステル；桂皮酸；桂皮酸メチル、桂皮酸エチルなどの桂皮酸エステル；４，４，４－トリフルオロ－２－ブテン酸；４，４，４－トリフルオロ－２－ブテン酸メチル、４，４，４－トリフルオロ－２－ブテン酸エチルなどの４，４，４－トリフルオロ－２－ブテン酸エステル；マレイン酸；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルなどのマレイン酸エステル；フマル酸；フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチルなどのフマル酸エステル；３－シアノアクリル酸；３－シアノアクリル酸メチル、３－シアノアクリル酸エチルなどの３－シアノアクリル酸エステルなどの炭素数２～１５程度のα，β－不飽和カルボン酸又はそのエステル（C_{1-6}アルキルエステル、C_{2-6}アルケニルエステル、アリールエステルなど）などが挙げられる。

【０１５９】

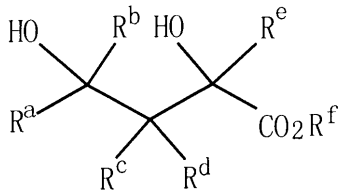
［反応］

式（２）で表されるアルコールと式（５）で表されるα，β－不飽和カルボン酸誘導体及び酸素との反応は、前記化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との反応について記載した方法に従って行うことができる。

【０１６０】

本発明の方法では、反応中間生成物として、下記式（７）

【化１２】



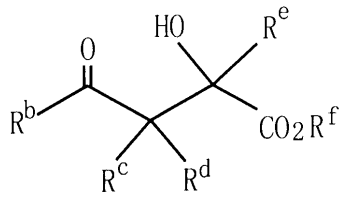
(7)

（式中、R^a、R^b、R^c、R^d、R^e、R^fは前記に同じ）
で表されるα，γ－ジヒドロキシカルボン酸誘導体（前記式（４）で表される化合物の１種）が生成する。この化合物は、系内で生成した前記式（２）で表されるアルコールに対応する１－ヒドロキシアルキルラジカルが、式（５）で表されるα，β－不飽和カルボン酸誘導体のβ位を攻撃して付加するとともに、付加によりα位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより生成するものと推測される。そして、生成した式（７）で表されるα，γ－ジヒドロキシカルボン酸誘導体が反応条件下で閉環することにより目的物である式（６）で表されるα－ヒドロキシ－γ－ブチロラクトン誘導体が生成する。

【０１６１】

なお、式（２）で表されるアルコールとして、第１級アルコールを用いた場合（R^a＝水素原子の場合）には、系内でアシルラジカル［R^bC（＝Ｏ）・］が生成するためか、前記式（６）で表される化合物のほか、下記式（８）

【化１３】



(8)

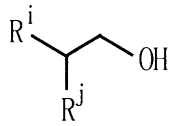
（式中、R^b、R^c、R^d、R^e、R^fは前記に同じ）
で表されるβ－アシル－α－ヒドロキシカルボン酸誘導体が生成する場合がある。なお、α－ヒドロキシ－γ－ブチロラクトン誘導体は、前記のように、式（７）で表されるα，γ－ジヒドロキシカルボン酸誘導体を単離し、例えば、溶媒に溶解させ、必要に応じて加熱することにより製造することもできる。

【０１６２】

３．共役不飽和化合物の製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、下記式（2a）

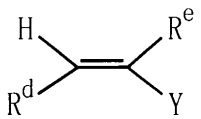
【化１４】



(2a)

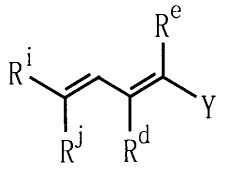
（式中、R^i、R^jは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^i、R^jは、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい）
で表されるアルコールと、下記式（3a）

【化１５】



(3a)

（式中、R^d、R^eは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、Ｙは電子吸引基を示す。R^d、R^e、Ｙは、互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合とともに環を形成してもよい）
で表される活性オレフィン及び酸素とを反応させることにより、下記式（９）
【化１６】



(9)

（式中、R^d、R^e、R^i、R^j、Ｙは前記に同じ）
で表される共役不飽和化合物を得ることができる。この反応は、ＷＯ００／３５８３５記載の方法（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法）に準じて行うことができる。
【０１６３】
前記式（2a）中、R^i、R^jにおける有機基としては、前記R^a、R^bにおける有機基と同様であり、R^i、R^jが互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環としては、R^a、R^bが互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環と同様のものが挙げられる。
【０１６４】
好ましいR^iには、水素原子、C_{1-4}アルキル基、C_{6-14}アリール基などが含まれる。好ましいR^jには、水素原子、C_{1-10}脂肪族炭化水素基（特にC_{1-10}アルキル基）、脂環式炭化水素基（C_{3-15}シクロアルキル基又はシクロアルケニル基；橋かけ環炭化水素基等）などが含まれる。また、R^i、R^jが互いに結合して隣接する炭素原子と共に３～１５員（特に５～８員）程度の非芳香族性炭素環を形成するのも好ましい。
【０１６５】
前記式（2a）で表されるアルコールとしては、広範囲の第１級アルコールが挙げられる。その代表的な例として、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、１－ペンタノール、１－ヘキサノールなどの炭素数２～３０（好ましくは２～２０、さらに好ましくは２～１５）程度の飽和又は不飽和脂肪族第１級アルコール；シクロペンチルメチルアルコール、シクロヘキシルメチルアルコールなどの飽和又は不飽和脂環式第１級アルコール；２－フェニルエチルアルコール、３－フェニルプロピルアルコール、桂皮アルコールなどの芳香族第１級アルコール；２－（２－ヒドロキシエチル）ピリジンなどの複素環式アルコールが挙げられる。
【０１６６】
前記式（3a）で表される化合物は、前記式（３）で表される化合物のうちR^cが水素原子である化合物に相当する。式（3a）中のR^d、R^e、Ｙは前記式（３）と同様である。
【０１６７】
反応は前記１，３－ジヒドロキシ化合物の製造に準じて行うことができる。なお、この反応では、前記式（９）で表される共役不飽和化合物のほか、前記式（４）に対応する化合物（式（４）において、R^a＝R^iR^jＣＨ基、R^b＝R^c＝Ｈである化合物）、及び式（3a）の化合物として$Y=CO_2R^f$である化合物を用いる場合には、前記式（６）に対応する化合物（式（６）において、R^a＝R^iR^jＣＨ基、R^b＝R^c＝Ｈである化合物）が生成しうる。
【０１６８】
例えば、ｎ－プロピルアルコールとアクリル酸エチルとを反応させた場合には、目的物であるソルビン酸エチルが生成するほか、条件により、式（４）に対応する２，４－ジヒドロキシヘキサン酸エチル及び式（６）に対応する４－エチル－２－ヒドロキシ－γ－ブチロラクトンが生成する。
【０１６９】

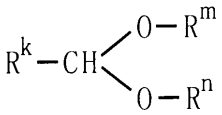
式（９）で表される共役不飽和化合物は、先ず前記式（４）に対応するジヒドロキシ化合物（式（４）において、R^a＝R^iR^jCH基、R^b＝R^c＝Ｈである化合物）が生成し、次いでこの化合物から２分子の水が脱離することにより生成するものと推測される。反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

【０１７０】

４．β－ヒドロキシアセタール化合物の製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、下記式（10）

【化１７】

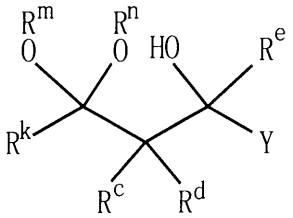


（10）

（式中、R^k、R^m、R^nは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^m、R^nは、互いに結合して、式中に示される隣接する２個の酸素原子及び炭素原子とともに環を形成していてもよい）

で表されるアセタールと、前記式（３）で表される活性オレフィン及び酸素とを反応させることにより、下記式（11）

【化１８】



（11）

（式中、R^c、R^d、R^e、R^k、R^m、R^n、Ｙは前記に同じ）

で表されるβ－ヒドロキシアセタール化合物を製造できる。この反応は、ＷＯ００／３５８３５記載の方法（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法）に準じて行うことができる。

【０１７１】

式（10）中、R^k、R^m、R^nにおける有機基としては、前記R^a、R^bにおける有機基と同様のものが挙げられる。R^m、R^nが互いに結合して隣接する２個の酸素原子及び炭素原子と共に形成する環としては、１，３－ジオキソラン環、１，３－ジオキサン環などが挙げられる。これらの環にはアルキル基やハロゲン原子などの置換基が結合していてもよい。

【０１７２】

好ましいR^kには、水素原子；C_{1-10}脂肪族炭化水素基（特に、C_{1-4}アルキル基）；C_{3-15}程度の脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基、橋かけ環炭化水素基）；C_{6-14}アリール基などが含まれる。好ましいR^m、R^nとしては、水素原子、C_{1-6}脂肪族炭化水素基（特に、C_{1-4}アルキル基）、C_{3-10}程度の脂環式炭化水素基などが挙げられる。また、R^m、R^nが互いに結合して隣接する２個の酸素原子及び炭素原子と共に環を形成するのも好ましい。

【０１７３】

式（10）で表されるアセタールとしては、前記（A1-3）において酸素原子の隣接位に炭素－水素結合を有するアセタールとして例示された化合物が挙げられる。その代表的な例には、１，３－ジオキソラン、２－メチル－１，３－ジオキソラン、２－エチル－１，３－ジオキソランなどの１，３－ジオキソラン化合物；２－メチル－１，３－ジオキサンなどの１，３－ジオキサン化合物；アセトアルデヒドジメチルアセタールなどのジアルキルアセタール化合物等が含まれる。

式（３）で表される活性オレフィンは前記と同様である。反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

【０１７４】

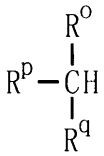
なお、この反応では、先ず式（10）で表されるアセタールに対応する１，１－ジ置換オキシアルキルラジカルが生成し、これが式（３）で表される活性オレフィンの不飽和結合を構成する２つの炭素原子のうち基Ｙのβ位の炭素原子を攻撃して付加するとともに、付加によりα位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、式（11）で表されるβ－ヒドロキシアセタール化合物が生成するものと推測される。

【０１７５】

５．ヒドロキシ化合物の製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、下記式（12）

【化１９】

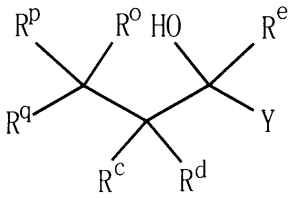


（12）

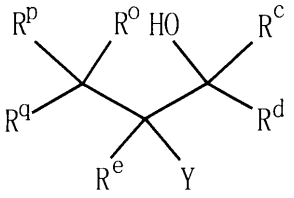
（式中、R^o、R^p、R^qは、同一又は異なって、有機基を示す。R^o、R^p、R^qは、互いに結合して、隣接する炭素原子とともに環を形成していてもよい）

で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、前記式（３）で表される活性オレフィン及び酸素とを反応させることにより、下記式（13）及び（14）

【化２０】



（13）



（14）

（式中、R^c、R^d、R^e、R^o、R^p、R^q、Ｙは前記に同じ）

から選択された少なくとも１種のヒドロキシ化合物を得ることができる。この反応は、ＷＯ００／３５８３５記載の方法（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法）に準じて行うことができる。

【０１７６】

式（12）中、R^o、R^p、R^qにおける有機基としては、前記R^a、R^bにおける有機基と同様のものが挙げられる。好ましい有機基には、C_{1-10}脂肪族炭化水素基（特に、C_{1-4}アルキル基）、C_{3-15}程度の脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基、橋かけ環炭化水素基）；C_{6-14}アリール基などが含まれる。

【０１７７】

R^o、R^p、R^q（R^oとR^p、R^pとR^q、R^oとR^q、又はR^oとR^pとR^q）が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン環などの３～２０員（好ましくは３～１５員、さらに好ましくは５～１５員、特に５～８員）程度の単環の脂環式炭素環（シクロアルカン環、シクロアルケン環）；例えば、アダマンタン環、パーヒドロインデン環、デカリン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロアントラセン環、パーヒドロフェナントレン環、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン環、パーヒドロアセナフテン環、パーヒドロフェナレン環、ノルボルナン環、ノルボ

ルネン環など２～４環程度の橋かけ環式炭素環が挙げられる。これらの環は、置換基を有していてもよい。

【０１７８】

R^oとR^pとR^qが互いに結合して隣接する炭素原子と共に橋かけ環式炭素環を形成する場合、式（12）に示されるメチン炭素原子は橋頭位の炭素原子であるのが好ましい。

【０１７９】

式（12）で表されるメチン炭素原子を有する化合物としては、前記メチン炭素原子を有する化合物（A3）、例えば、橋かけ環式化合物（A3-1a）、環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（A3-1b）、メチン炭素原子を有する鎖状化合物（A3-2）として例示された化合物が挙げられる。

【０１８０】

式（３）で表される活性オレフィンは前記と同様である。反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

【０１８１】

この反応では、式（12）で表される化合物の該メチン炭素部位にラジカルが生成し、これが式（３）で表される活性オレフィンの不飽和結合を構成する２つの炭素原子のうち基Ｙのβ位の炭素原子又はα位の炭素原子を攻撃して付加するとともに、付加によりα位又はβ位にそれぞれ生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、式（13）で表されるヒドロキシ化合物又は式（14）で表されるヒドロキシ化合物が生成するものと考えられる。

【０１８２】

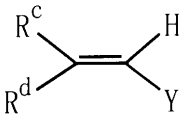
このようにして製造される式（13）で表されるヒドロキシ化合物のうち、好ましい化合物には、R^oとR^pとR^qが互いに結合して隣接する炭素原子と共に橋かけ環式炭素環（例えば、アダマンタン環など）を形成し、R^c、R^d、R^eがそれぞれ水素原子又はC_{1-4}アルキル基であり、Ｙがアルコキシカルボニル基（例えば、C_{1-4}アルコキシ－カルボニル基）、アリールオキシカルボニル基、アシル基（例えば、C_{1-4}アシル基、ベンゾイル基など）又はカルボキシル基である化合物が含まれる。このような化合物は、医薬、農薬などの精密化学品の原料や機能性高分子の原料等として有用である。

【０１８３】

６．カルボニル化合物の製造（１）

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、前記式（12）で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、下記式（3b）

【化２１】

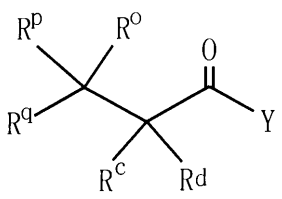


（3b）

（式中、R^c、R^dは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、Ｙは電子吸引基を示す。R^c、R^d、Ｙは、互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素結合とともに環を形成していてもよい）

で表される活性オレフィン及び酸素とを反応させることにより、下記式（15）

【化２２】



（15）

（式中、R^c、R^d、R^o、R^p、R^q、Ｙは前記に同じ）

で表されるカルボニル化合物を得ることができる。この反応は、ＷＯ００／３５８３５記載の方法（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法）に準じて行うことができる。

【０１８４】

この方法は、前記ヒドロキシ化合物の製造において、式（３）で表される活性オレフィンとしてR^eが水素原子である化合物を用いた場合に相当する。この場合には、前記式（13）に相当する化合物（R^e＝Ｈ）及び／又は式（14）に相当する化合物（R^e＝Ｈ）の代わりに、又は前記化合物に加えて、式（15）で表されるカルボニル化合物が生成する。両化合物の生成比率は、例えば、反応温度、触媒量、助触媒（金属化合物）の種類などの反応条件を適宜選択することにより調整できる。

【０１８５】

式（15）で表されるカルボニル化合物は、式（13）に相当する化合物（R^e＝Ｈ）が系内でさらに酸化されて生成するものと考えられる。

【０１８６】

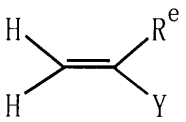
こうして製造される式（15）で表されるカルボニル化合物のうち、好ましい化合物には、R^oとR^pとR^qが互いに結合して隣接する炭素原子と共に橋かけ環式炭素環（例えば、アダマンタン環など）を形成し、R^c、R^dがそれぞれ水素原子又はC_{1-4}アルキル基であり、Ｙがアルコキシカルボニル基（例えば、C_{1-4}アルコキシ－カルボニル基）、アリールオキシカルボニル基、アシル基（例えば、C_{1-4}アシル基、ベンゾイル基など）又はカルボキシル基である化合物が含まれる。このような化合物は、医薬、農薬などの精密化学品の原料や機能性高分子の原料等として有用である。

【０１８７】

７．電子吸引基含有化合物の製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、前記式（12）で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、下記式（3c）

【化２３】

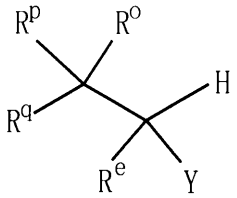


（3c）

（式中、R^eは水素原子又は有機基を示し、Ｙは電子吸引基を示す）

で表される活性オレフィン及び酸素とを反応させることにより、下記式（16）

【化２４】



（16）

（式中、R^e、R^o、R^p、R^q、Ｙは前記に同じ）

で表される電子吸引基含有化合物を得ることができる。この反応は、ＷＯ００／３５８３５記載の方法（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法）に準じて行うことができる。

【０１８８】

この方法は、前記ヒドロキシ化合物の製造において、式（３）で表される活性オレフィンとしてR^c及びR^dが水素原子である化合物を用いた場合に相当する。この場合には、前記式（13）に相当する化合物（R^c＝R^d＝Ｈ）、前記式（14）に相当する化合物（R^c＝R^d＝Ｈ）、前記式（15）に相当する化合物（R^c＝R^d＝Ｈ、R^e＝Ｈの場合のみ）の代わりに、又は前記化合物に加えて、式（16）で表される化合物が生成する。前記各化合物の

生成比率は、例えば、反応温度、触媒量、助触媒（金属化合物）の種類などの反応条件を適宜選択することにより調整できる。

【０１８９】

式（16）で表される化合物は、式（14）に相当する化合物（$R^c=R^d=H$）のメチロール基が系内でさらに酸化されてカルボキシル基となり、これが脱炭酸することにより生成するものと考えられる。

【０１９０】

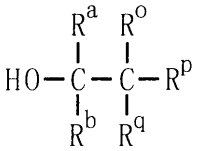
こうして製造される式（16）で表されるカルボニル化合物のうち、好ましい化合物には、R^oとR^pとR^qが互いに結合して隣接する炭素原子と共に橋かけ環式炭素環（例えば、アダマンタン環など）を形成し、R^eが水素原子又はC_{1-4}アルキル基であり、Ｙがアルコキシカルボニル基（例えば、C_{1-4}アルコキシ－カルボニル基）、アリールオキシカルボニル基、アシル基（例えば、C_{1-4}アシル基、ベンゾイル基など）又はカルボキシル基である化合物が含まれる。このような化合物は、医薬、農薬などの精密化学品の原料や機能性高分子の原料等として有用である。

【０１９１】

８．アルコールの製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、必要に応じて酸素の存在下、前記式（２）で表されるアルコールと前記式（12）で表されるメチン炭素原子を有する化合物とを反応させることにより、下記式（17）

【化２５】



（17）

（式中、R^a、R^b、R^o、R^p、R^q、Ｙは前記に同じ）

で表されるアルコールを得ることができる。この反応は、ＷＯ００／３５８３５記載の方法（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法）に準じて行うことができる。

【０１９２】

式（２）で表されるアルコールとしては、前記１，３－ジヒドロキシ化合物の製造の場合と同様のものを使用できる。また、式（12）で表されるメチン炭素原子を有する化合物としては、前記ヒドロキシ化合物の製造の場合と同様の化合物を用いることができる。なお、この方法では、式（12）で表されるメチン炭素原子を有する化合物は、ラジカル捕捉性化合物（B2）として機能すると考えられる。

【０１９３】

反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

【０１９４】

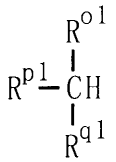
この反応では、系内で生成した式（２）のアルコールに対応する１－ヒドロキシアルキルラジカルが、式（12）で表される化合物のメチン炭素原子を攻撃することにより、式（17）で表されるアルコールが生成するものと考えられる。

【０１９５】

９．カップリング生成物の製造

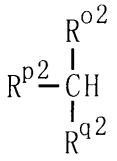
前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、必要に応じて酸素の存在下、下記式（12a）

【化２６】



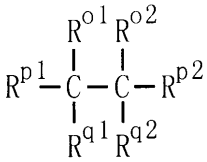
(12a)

（式中、R^{o1}、R^{p1}、R^{q1}は、同一又は異なって、有機基を示す。R^{o1}、R^{p1}、R^{q1}は互いに結合して、隣接する炭素原子とともに環を形成していてもよい）
で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、下記式（12b）
【化２７】



(12b)

（式中、R^{o2}、R^{p2}、R^{q2}は、同一又は異なって、有機基を示す。R^{o2}、R^{p2}、R^{q2}は互いに結合して、隣接する炭素原子とともに環を形成していてもよい）
で表されるメチン炭素原子を有する化合物とを反応させることにより、下記式（18）
【化２８】



(18)

（式中、R^{o1}、R^{p1}、R^{q1}、R^{o2}、R^{p2}、R^{q2}は前記に同じ）
で表されるカップリング生成物（炭化水素類）を得ることができる。この反応は、ＷＯ００／３５８３５記載の方法（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた方法）に準じて行うことができる。

【０１９６】

式（12a）及び式（12b）中、R^{o1}、R^{p1}、R^{q1}、R^{o2}、R^{p2}、R^{q2}における有機基及び好ましい有機基としては、前記R^{o}、R^{p}、R^{q}の場合と同様のものが挙げられる。また、R^{o1}、R^{p1}、R^{q1}（R^{o1}とR^{p1}、R^{p1}とR^{q1}、R^{o1}とR^{q1}、又はR^{o1}とR^{p1}とR^{q1}）が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環、R^{o2}、R^{p2}、R^{q2}（R^{o2}とR^{p2}、R^{p2}とR^{q2}、R^{o2}とR^{q2}、又はR^{o2}とR^{p2}とR^{q2}）が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環としては、前記R^{o}、R^{p}、R^{q}が互いに結合して隣接する炭素原子と共に形成する環と同様のものが挙げられる。

【０１９７】

式（12a）、式（12b）で表されるメチン炭素原子を有する化合物としては、前記メチン炭素原子を有する化合物（A3）、例えば、橋かけ環式化合物（A3-1a）、環に炭化水素基が結合した非芳香族性環状化合物（A3-1b）、メチン炭素原子を有する鎖状化合物（A3-2）として例示された化合物が挙げられる。式（12a）で表される化合物と式（12b）で表される化合物は同一の化合物であってもよく、異なる化合物であってもよい。

【０１９８】

反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

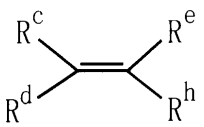
【０１９９】

この反応では、式（12a）で表される化合物の該メチン炭素部位にラジカルが生成し、これが式（12b）で表される化合物のメチン炭素原子を攻撃することにより、前記式（18）で表されるカップリング生成物が生成するものと考えられる。

【０２００】
10．カルボニル化合物の製造（２）
前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、必要に応じて酸素の存在下、下記式（19）
【化２９】

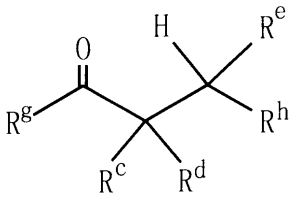
（19）

（式中、R^gは水素原子又は有機基を示す）
で表されるアルデヒドと、下記式（20）
【化３０】



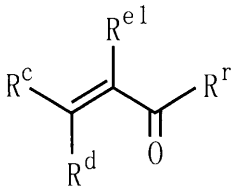
（20）

（式中、R^c、R^d、R^e、R^hは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R^c、R^d、R^e、R^hは、互いに結合して、隣接する炭素原子又は炭素－炭素とともに環を形成していてもよい）
で表されるオレフィン類とを反応させることにより、下記式（21）
【化３１】



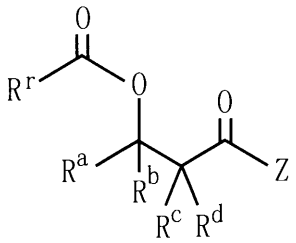
（21）

（式中、R^c、R^d、R^e、R^h、R^gは前記に同じ）
で表されるカルボニル化合物を得ることができる。
【０２０１】
式（19）中、R^gにおける有機基としては、前記R^a、R^bにおける有機基と同様のものが挙げられる。式（19）で表されるアルデヒドとしては、前記カルボニル基含有化合物（A2-1）において例示したアルデヒドなどを使用できる。
【０２０２】
式（20）中、R^c、R^d、R^eは前記と同様であり、R^hにおける有機基は、前記R^c、R^d、R^eと同様である。式（20）で表されるオレフィン類としては、例えば、前記非活性オレフィン（B1-6）、活性不飽和化合物（B1-1）として例示した化合物などを使用できる。
【０２０３】
反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。
【０２０４】
この反応では、式（19）で表される化合物から対応するアシルラジカルが生成し、これが式（20）で表される化合物の二重結合を構成する炭素原子を攻撃することにより、前記式（21）で表されるカルボニル化合物が生成するものと考えられる。
【０２０５】
11．β－アシルオキシカルボン酸又はβ－アシルオキシケトンの製造
前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、酸素の存在下、前記式（２）
で表されるアルコールと、下記式（22）
【化３２】



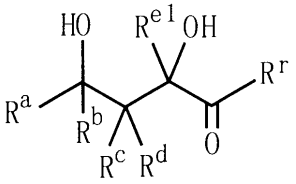
(22)

（式中、R^c、R^dは、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、R^{el}、R^rは、同一又は異なって、水素原子、炭化水素基又は複素環式基を示す。R^c、R^dは、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成していてもよい）
で表されるα，β－不飽和カルボニル化合物とを反応させることにより、下記式（23）
【化３３】



(23)

（式中、Ｚは、前記式（22）においてR^{el}が水素原子である場合にはヒドロキシル基を示し、R^{el}が炭化水素基又は複素環式基である場合には該R^{el}を示す。R^a、R^b、R^c、R^d、R^rは前記に同じ）
で表されるβ－アシルオキシカルボン酸又はβ－アシルオキシケトンが生成する［特願２０００－６４８号（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。
【０２０６】
有機基、炭化水素基、複素環式基、R^c及びR^dが隣接する炭素原子と共に形成する環としては、前記と同様の基が挙げられる。
【０２０７】
この反応では、例えば、２－プロパノールとメチルビニルケトンとを反応させることにより、３－アセトキシ－３－メチルブタン酸が得られる。また、２－プロパノールとアクロレインとを反応させることにより、３－ホルミルオキシ－３－メチルブタン酸が得られる。
【０２０８】
反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。
【０２０９】
この反応では、系内で生成した前記式（２）で表されるアルコールに対応する１－ヒドロキシアルキルラジカルが、式（22）で表されるα，β－不飽和カルボニル化合物のβ位を攻撃して付加するとともに、付加によりα位に生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、下記式（24）
【化３４】



(24)

（式中、R^a、R^b、R^c、R^d、R^{el}、R^rは前記に同じ）
で表されるα，γ－ジヒドロキシカルボニル化合物が生成し、さらにアシル基（R^rC＝

Ｏ基）の転位と該アシル基が結合していた炭素原子の酸化とを伴って、目的物である式（23）で表されるβ－アシルオキシカルボン酸又はβ－アシルオキシケトンが生成するものと推測される。なお、前記式（22）においてR^{e1}が水素原子であるα，β－不飽和カルボニル化合物を原料として用いた場合には、対応するβ－アシルオキシカルボン酸が生成し、R^{e1}が炭化水素基又は複素環式基であるα，β－不飽和カルボニル化合物を原料として用いた場合には、対応するβ－アシルオキシケトンが生成する。

【０２１０】

12．ポリアクリルアミド系重合体の製造

前記環状アシルウレア系化合物触媒と前記ラジカルを生成可能な化合物（Ａ）の存在下では、α，β－不飽和カルボン酸アミド類が温和な条件下で重合して、対応するポリアクリルアミド系重合体が得られる［特願２０００－３４５８２２号（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。

【０２１１】

前記α，β－不飽和カルボン酸アミド類の代表的な例として、例えば、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－フェニル（メタ）アクリルアミド、クロトン酸アミド等が挙げられる。

【０２１２】

反応温度は、原料の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、０～１５０℃、好ましくは１０～１００℃程度である。反応温度を調整することにより、ポリマーの分子量をコントロールすることができる。反応生成物は、例えば、沈殿、再沈殿等により分離精製できる。

【０２１３】

13．酸素原子含有基を含む有機化合物の製造

前記環状アシルウレア系化合物を触媒とし、前記ラジカルを生成可能な化合物（Ａ）と、酸素原子含有反応剤（B4）とを反応させることにより、酸素原子含有基を含む有機化合物を製造することができる。

【０２１４】

この反応は溶媒の存在下又は不存在下で行われる。溶媒としては前記の溶媒を使用できる。前記環状アシルウレア系化合物触媒の使用量は、化合物（Ａ）１モルに対して、例えば０．０００００１～１モル、好ましくは０．０００００１～０．５モル、さらに好ましくは０．００００１～０．４モルであり、０．０００１～０．３モル程度である場合が多い。この反応では、前記金属化合物（例えば、バナジウム化合物、モリブデン化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、ジルコニウム化合物など）等の助触媒を併用すると、反応が著しく促進される場合が多い。

【０２１５】

酸素原子含有反応剤（B4）は、ガス状の場合、例えば、窒素やアルゴンなどの不活性ガスで希釈して用いてもよい。また、酸素原子含有反応剤（B4）は単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。２種以上の酸素原子含有反応剤（B4）を併用することにより、分子内に、例えば、ヒドロキシル基、オキソ基、カルボキシル基、ニトロ基、スルホン酸基などから選択された２種以上の異種官能基を導入することができる。なお、この場合、２種以上の酸素原子含有反応剤（B4）を同時に用いてもよく、逐次的に用いてもよい。

【０２１６】

酸素原子含有反応剤（B4）の使用量は、その種類により異なり、反応性や操作性等を考慮して適宜選択できる。例えば、酸素原子含有反応剤（B4）として酸素（B4-1）を用いる場合、酸素の使用量は、化合物（Ａ）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。化合物（Ａ）に対して過剰モルの酸素を使用する場合が多い。

【０２１７】

酸素原子含有反応剤（B4）として一酸化炭素（B4-2）と酸素（B4-1）を併用する場合、化合物（Ａ）１モルに対して１モル以上（例えば、１～１００モル程度）の一酸化炭素と０．５モル以上（例えば、０．５～５０モル程度）の酸素を用いることが多い。この場合、一酸化炭素と酸素の割合は、一酸化炭素／酸素（モル比）＝１／９９～９９．９９／０．０１、好ましくは１０／９０～９９／１程度である。

【０２１８】

酸素原子含有反応剤（B4）として窒素酸化物（B4-3）を用いる場合、該窒素酸化物の使用量は、窒素酸化物の種類や化合物（Ａ）の種類等に応じて適宜選択でき、化合物（Ａ）１モルに対して１モル以上であってもよく、１モル未満であってもよい。なお、窒素酸化物（例えば、二酸化窒素等）の使用量を、化合物（Ａ）１モルに対して１モル未満（例えば、０．０００１モル以上１モル未満）、好ましくは０．００１～０．８モル、さらに好ましくは０．００５～０．２５モル程度とすると、窒素酸化物の転化率及び反応の選択性が大幅に向上する。

【０２１９】

二酸化窒素（NO_2）と酸素とを組み合わせて使用すると、ニトロ化反応などの反応速度が大きく向上する。この場合、酸素の使用量は、二酸化窒素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。

【０２２０】

酸素原子含有反応剤として硫黄酸化物（B4-4）を用いる場合、該硫黄酸化物の使用量は、硫黄酸化物の種類や化合物（Ａ）の種類等に応じて適宜選択できるが、一般には、化合物（Ａ）１モルに対して１～５０モル、好ましくは１．５～３０モル程度の範囲から選択できる。硫黄酸化物の大過剰雰囲気下で反応を行ってもよい。また、硫黄酸化物（例えば、二酸化硫黄）と酸素とを併用する場合、その割合は、例えば、前者／後者（モル比）＝１０／９０～９０／１０、さらに好ましくは前者／後者（モル比）＝３０／７０～７０／３０程度である。

【０２２１】

反応温度は、化合物（Ａ）や酸素原子含有反応剤の種類等に応じて適当に選択できる。例えば、酸素原子含有ガスとして酸素（B4-1）を用いる場合には、反応温度は０～３００℃、好ましくは２０～２５０℃、さらに好ましくは２０～２００℃程度である。

【０２２２】

酸素原子含有反応剤として一酸化炭素（B4-2）と酸素（B4-1）とを用いる場合には、反応温度は、例えば０～２００℃程度、好ましくは１０～１５０℃程度である。また、酸素原子含有反応剤として窒素酸化物（B4-3）又は硫黄酸化物（B4-4）を用いる場合（酸素を併用する場合も含む）の反応温度は、例えば０～１５０℃程度、好ましくは１０～１２５℃程度である。反応圧力は、常圧、加圧下の何れであってもよい。加圧下で行う場合には、通常、０．１～１０ＭＰａ、好ましくは０．２～７ＭＰａ程度である。反応は、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。

【０２２３】

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ることにより分離精製できる。

【０２２４】

この方法によれば、温和な条件下、酸素原子含有ガスの種類に応じた反応生成物を収率よく得ることができる。

【０２２５】

より具体的には、酸素原子含有反応剤として酸素（B4-1）を用いた場合には、酸化反応が進行して対応する酸化生成物が得られる［特開平８－３８９０９号公報、特開平９－３２７６２６号公報、特開平１０－２８６４６７号公報、特開２０００－２１９６５０号公報（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。例えば、化合物（Ａ）と

して前記ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有するヘテロ原子含有化合物（A1）を用いると、該ヘテロ原子の隣接位の炭素原子が酸化される。例えば、第１級アルコールからは対応するアルデヒド又はカルボン酸が生成し、第２級アルコールからは対応するケトンなどが生成する。また、１，３－ジオールからは対応するヒドロキシケトン、１，２－ジオールからは酸化開裂により対応するカルボン酸を得ることができる［特開２０００－２１２１１６号公報、特開２０００－２１９６５２号公報（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。さらに、エーテルから対応するエステル又は酸無水物を得ることできる［特開平１０－３１６６１０号公報（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。さらにまた、第１級又は第２級アルコールから過酸化水素を生成させることもできる［ＷＯ００／４６１４５（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。

【０２２６】

化合物（Ａ）として炭素－ヘテロ原子二重結合を有する化合物（A2）を用いた場合には、ヘテロ原子の種類等に応じた酸化反応生成物が得られる。例えば、ケトン類を酸化すると、開裂してカルボン酸等が生成し、例えばシクロヘキサノンなどの環状ケトン類からは、アジピン酸などのジカルボン酸が得られる。また、第２級アルコール（例えばベンズヒドロール等）などのヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有するヘテロ原子含有化合物（A1）等を共反応剤（共酸化剤）として用いると、温和な条件下でバイヤービリガー型の反応が進行して、環状ケトン類からは対応するラクトン類を、鎖状ケトン類からは対応するエステルをそれぞれ収率よく得ることができる［ＷＯ９９／５０２０４（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。また、アルデヒド類からは対応するカルボン酸が生成する。

【０２２７】

また、化合物（Ａ）としてメチン炭素原子を有する化合物（A3）を用いると、メチン炭素にヒドロキシル基が導入されたアルコール誘導体を高い収率で得ることができる。例えば、アダマンタンなどの橋かけ環式炭化水素類（A3-1a）を酸化すると、橋頭位にヒドロキシル基が導入されたアルコール誘導体、例えば、１－アダマンタノール、１，３－アダマンタンジオール及び１，３，５－アダマンタントリオールを高い選択率で得ることができる。イソブタンなどのメチン炭素原子を有する鎖状化合物（A3-2）からは、ｔ－ブタノールなどの第３級アルコールを高い収率で得ることができる［特開平１０－３１０５４３号公報（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。

【０２２８】

化合物（Ａ）として不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物（A4）を用いると、不飽和結合の隣接位が効率よく酸化されて、アルコールやカルボン酸、ケトンなどが生成する。例えば、不飽和結合の隣接位にメチル基を有する化合物からは、第１級アルコール類又はカルボン酸類を高い収率で得ることができる［特開平８－３８９０９号公報、特開平９－３２７６２６号公報、特開平１１－１０６３７７号公報（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。また、不飽和結合の隣接位にメチレン基やメチン基を有する化合物からは、反応条件に応じて、第２級若しくは第３級アルコール、ケトン又はカルボン酸を収率よく得ることができる。

【０２２９】

より具体的には、芳香環にアルキル基又はその低次酸化基（ヒドロキシアルキル基、ホルミル基、ホルミルアルキル基、又はオキソ基を有するアルキル基）が結合している芳香族化合物からは、前記アルキル基又はその低次酸化基が酸化され、芳香環にカルボキシル基が結合した芳香族カルボン酸が生成する。例えば、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ベンズアルデヒド、これらの混合物からは安息香酸；ｐ－キシレン、ｐ－イソプロピルトルエン、ｐ－ジイソプロピルベンゼン、ｐ－トルアルデヒド、ｐ－トルイル酸、ｐ－カルボキシベンズアルデヒド、これらの混合物からはテレフタル酸；ｍ－キシレン、ｍ－トルアルデヒド、ｍ－カルボキシベンズアルデヒド、これらの混合物などからはイソフタル酸；プソイドクメン、ジメチルベンズアルデヒド、ジメチル安息香酸、こ

れらの混合物からはトリメリット酸；デュレン、トリメチルベンズアルデヒド、トリメチル安息香酸、これらの混合物からはピロメリット酸；３－メチルキノリン等からは３－キノリンカルボン酸がそれぞれ収率よく得られる。β－ピコリンからはニコチン酸が得られる。酢酸トリルからはアセトキシ安息香酸が得られ、トルニトリルからはシアノ安息香酸、シアノベンズアルデヒドが得られ、４－ｔ－ブチルトルエンからは４－ｔ－ブチル安息香酸、４－ｔ－ブチルベンズアルデヒドが得られる。クロロトルエンからはクロロ安息香酸が得られ、ニトロトルエンからはニトロ安息香酸が得られる。

【０２３０】

また、条件を選択することにより、芳香環にアルキル基が結合している芳香族化合物からは、対応するアリールアルキルヒドロペルオキシドが生成する。例えば、クメンからはクメンヒドロペルオキシドが得られ、ｐ－ジイソプロピルベンゼンからはｐ－ジイソプロピルベンゼンジヒドロペルオキシド、ｐ－ジイソプロピルベンゼンモノヒドロペルオキシドが得られ、１，３，５－トリイソプロピルベンゼンからは、１，３，５－トリイソプロピルベンゼントリヒドロペルオキシド、１，３，５－トリイソプロピルベンゼンジヒドロペルオキシド、１，３，５－トリイソプロピルベンゼンモノヒドロペルオキシドが得られる。

【０２３１】

また、例えば、炭素－炭素二重結合の隣接位にメチレン基を有する化合物からは、第２級アルコール類又はケトン類を得ることができる。この場合、酢酸コバルト（II）や硝酸コバルト（II）などのｐＫａ８．０以下の酸のコバルト（II）塩を助触媒として用いると、前記メチレン基の炭素原子にオキソ基が導入された対応する共役不飽和カルボニル化合物が高い収率で得られる。より具体的には、バレンセンからヌートカトンを高収率で得ることができる。

【０２３２】

化合物（Ａ）として非芳香族性環状炭化水素（A5）を用いると、環を構成する炭素原子にヒドロキシ基、ヒドロペルオキシ基又はオキソ基が導入されたアルコール、ヒドロペルオキシド又はケトン、又は反応条件により、環が酸化的に開裂して対応するジカルボン酸が生成する。例えば、シクロヘキサンからは、条件を適宜選択することにより、シクロヘキシルアルコール、シクロヘキシルペルオキシド、シクロヘキサノン又はアジピン酸を選択性良く得ることができる。また、シクロヘキサン等のシクロアルカンから、ビス（１－ヒドロキシシクロヘキシル）ペルオキシド等のビス（１－ヒドロキシシクロアルキル）ペルオキシドが得られる［特願２０００－３４５８２４号（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。さらに、強酸を助触媒として用いることにより、アダマンタンからアダマンタノンを収率良く得ることができる［特開平１０－３０９４６９号公報（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。

【０２３３】

化合物（Ａ）として共役化合物（A6）を用いると、その構造により各種化合物が生成する。例えば、共役ジエン類の酸化によりアルケンジオールなどが生成する。具体的には、ブタジエンを酸化すると、２－ブテン－１，４－ジオール、１－ブテン－３，４－ジオールなどが得られる。α，β－不飽和ニトリルやα，β－不飽和カルボン酸又はその誘導体を酸化すると、α，β－不飽和結合部位が選択的に酸化されて、前記不飽和結合が単結合となり、且つβ位が、ホルミル基、アセタール基（アルコール存在下で反応させた場合）又はアシルオキシ基（カルボン酸存在下で反応させた場合）に変換された化合物が得られる。より具体的には、例えば、メタノールの存在下で、アクリロニトリル及びアクリル酸メチルを酸化すると、それぞれ、３，３－ジメトキシプロピオニトリル及び３，３－ジメトキシプロピオン酸メチルが生成する。

【０２３４】

化合物（Ａ）としてアミン類（A7）を用いると、対応するシッフ塩基、オキシムなどが生成する。また、化合物（Ａ）として芳香族化合物（A8）を用いる場合、不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物（例えばフルオレン等）（A4）などを共反応剤（共

酸化剤）として共存させると、対応するキノン類が収率良く生成する［特開平１１－２２６４１６号公報、特開平１１－２２８４８４号公報（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。また、直鎖状アルカン（A9）からはアルコール、ケトン、カルボン酸などが生成する。

【０２３５】

さらに、化合物（Ａ）としてオレフィン類（A10）を用いる場合、対応するエポキシ化合物を得ることができる［特開平１１－４９７６４号公報、ＷＯ９９／５０２０４（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。特に、第２級アルコールなどのヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有するヘテロ原子含有化合物（A1）や不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物（A4）などを共反応剤（共酸化剤）として共存させると、温和な条件下でエポキシ化反応が進行して、対応するエポキシドを収率よく得ることができる。

【０２３６】

また、前記環状アシルウレア系化合物触媒の存在下、シクロアルカン、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種の化合物と酸素原子含有反応剤としての酸素（B4-1）とアンモニアとを反応させると、対応するラクタムが生成する［特願２０００－３４５８２３号（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。より具体的には、前記触媒の存在下、シクロヘキサン、シクロヘキサノール及びシクロヘキサノンから選択された少なくとも１種の化合物と酸素とアンモニアとを反応させると、ε－カプロラクタムが得られる。

【０２３７】

酸素原子含有反応剤として一酸化炭素（B4-2）と酸素（B4-1）とを用いた場合には、カルボキシル化反応が円滑に進行し、対応するカルボン酸を収率よく得ることができる［特開平１１－２３９７３０号公報（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。例えば、化合物（Ａ）としてメチン炭素原子を有する化合物（A3）を用いた場合には、該メチン炭素原子にカルボキシル基が導入され、不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物（A4）では、該炭素－水素結合に係る炭素原子にカルボキシル基が導入される。また、シクロヘキサンなどの非芳香族性環状炭化水素（A5）からは、環を構成する炭素原子にカルボキシル基が結合したカルボン酸が生成する。

【０２３８】

酸素原子含有反応剤として窒素酸化物（B4-3）を用いた場合には、主にニトロ化反応が進行し、対応するニトロ化合物等が得られる［特開平１１－２３９７３０号公報（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。例えば、化合物（Ａ）としてメチン炭素原子を有する化合物（A3）を用いると、該メチン炭素原子がニトロ化され、不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物（A4）を用いると、該炭素－水素結合に係る炭素原子がニトロ化される。また、シクロヘキサンなどの非芳香族性環状炭化水素（A5）からは、環を構成する炭素原子にニトロ基が結合した対応する環状ニトロ化合物が生成し、さらにはヘキサンなどの直鎖状アルカン（A9）であっても、対応するニトロアルカンが生成する。酸素原子含有反応剤として二酸化窒素を用いる場合、基質を二酸化窒素に対して過剰量用いると、ニトロ化反応が効率よく進行する［特願平１１－１３６３３９号（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。

【０２３９】

なお、化合物（Ａ）として芳香族性環の隣接位（いわゆるベンジル位）にメチル基を有する化合物（例えば、トルエン）を用いると、該メチル基の炭素原子にニトロ基が導入されるが、条件により、該メチル基がホルミル化された対応する芳香族アルデヒド（例えば、ベンズアルデヒド）や、芳香族性環にニトロ基が導入された化合物が生成する場合がある。さらに、芳香族性環の隣接位にメチレン基を有する化合物（例えば、エチルベンゼン）を基質として用いると、該メチレン基がニトロ化されたニトロ化合物（例えば、α－ニトロエチルベンゼン）が生成するとともに、反応条件により、該メチレン基がオキシム化されたオキシム化合物（例えば、アセトフェノンオキシム）が生成する場合がある。

【０２４０】
酸素原子含有反応剤として一酸化窒素を用いると、エーテルから、エーテル結合が開裂して生成した、対応するアルデヒドなどを得ることができる［特開平１１－３１５０３６号公報、特願平１１－２５４９７７号（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。例えば、フタランからフタルアルデヒドを高い収率で得ることができる。また、酸素原子含有反応剤として一酸化窒素を用いると、シクロアルカンから対応するシクロアルカノンオキシムが得られる［特願２０００－１５７３５６号（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。例えば、シクロヘキサンからシクロヘキサノンオキシムが生成する。

【０２４１】
前記環状アシルウレア系化合物とハロゲン（塩素等）又はベックマン転位触媒の存在下で、メチレン基を有する鎖状又は環状化合物と一酸化窒素等の窒素酸化物とを反応させると、対応するアミド又はラクタムが生成する［特願平１１－３７２１７７号（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。例えば、シクロヘキサンからε－カプロラクタムが得られる。

【０２４２】
酸素原子含有反応剤として前記硝酸類を用いると、前記窒素酸化物（B4-3）を用いた場合と同様、主にニトロ化反応が進行し、対応するニトロ化合物等が得られる［特願２０００－５８０５４号（Ｎ－ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照］。例えば、基質として前記不飽和結合に隣接する部位に炭素－水素結合を有する化合物（A4）を用いると、該炭素－水素結合に係る炭素原子がニトロ化される。また、基質としてメチン炭素原子を有する化合物（A3）を用いると、該メチン炭素原子がニトロ化される。さらに、基質として非芳香族性環状炭化水素（A5）を用いると、環を構成する炭素原子にニトロ基が導入され、例えば、シクロヘキサンなどのシクロアルカン類からは対応するニトロシクロアルカン類が生成する。また、ヘテロ原子の隣接位に炭素－水素結合を有する非芳香族性複素環化合物では、該炭素－水素結合に係る炭素原子がニトロ化され、ヘキサンなどの直鎖状アルカン（A9）からは対応するニトロアルカンが生成する。

【０２４３】
この反応では、前記環状アシルウレア系化合物と硝酸類とが反応してＮ－オキシラジカルが生成し、これが基質から水素原子を引き抜いてラジカルを生成させ、このラジカルに、系中で生成した二酸化窒素が付加して、対応するニトロ化合物が生成するものと考えられる。

【０２４４】
酸素原子含有反応剤として硫黄酸化物（B4-4）を用いた場合には、スルホン化やスルフィン化反応が進行し、対応する有機硫黄酸又はその塩が得られる。例えば、化合物（Ａ）としてメチン炭素原子を有する化合物（A3）を用いると、該メチン炭素原子に硫黄酸基が導入され、不飽和結合の隣接位に炭素－水素結合を有する化合物（A4）を用いると、該炭素－水素結合に係る炭素原子に硫黄酸基（スルホン酸基、スルフィン酸基等）が導入される。また、シクロヘキサンなどの非芳香族性環状炭化水素（A5）からは、環を構成する炭素原子に硫黄酸基が結合した有機硫黄酸が生成する。生成した有機硫黄酸は、慣用の方法、例えば、水などの適当な溶媒中で、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属炭酸塩、アミン類、チオ尿素類、イソチオ尿素類などと反応させることにより、対応する有機硫黄酸塩に変換できる。

【０２４５】
産業上の利用可能性
本発明によれば、温和な条件下、付加又は置換反応等により、ヒドロキシル基、オキソ基、カルボキシル基、ニトロ基、スルホン酸基などの酸素原子含有基を有する有機化合物や、炭素－炭素結合生成物、又はそれらの誘導体（環化誘導体など）を高い選択率及び収率で製造できる。また、有機基質に温和な条件下で酸素原子含有基を導入できる。

【０２４６】
本発明の触媒は、安定性に優れ、触媒活性を長時間維持できる。また、ラジカル反応において、少量で高い触媒活性を示す。
【０２４７】
実施例
以下に、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何ら限定されるものではない。なお、反応生成物の同定は、ＮＭＲ、ＩＲ、ＧＣ－ＭＳにより行った。なお、「Ａｒ」はアリール基を示す。
【０２４８】
製造例１（１，３，５－トリベンジルオキシ－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリオンの製造）
Ｏ－ベンジルヒドロキシルアミン塩酸塩２３．９４ｇ（１５０ミリモル）、ピリジン２５０ｍｌ、及びカルボジイミダゾール２６．７６ｇ（１６５ミリモル）の混合物を、窒素雰囲気下、１時間攪拌した。その後、６０℃に昇温し、６時間攪拌し、さらに９０℃に昇温し、５時間攪拌した。反応混合液を１００ｇになるまで濃縮した。濃縮液を室温まで冷却した後、攪拌しながら水５００ｍｌをゆっくり加え、１時間攪拌した。析出した結晶を濾過し、水５０ｍｌ、酢酸３０ｍｌ、ヘキサン２０ｍｌで順次洗浄し、吸引乾燥を１時間行った。得られたオレンジ色の粗結晶（１１．２５ｇ）に、酢酸８０ｍｌ及び酢酸エチル７０ｍｌを加え、１００℃で溶解した。３０分攪拌した後、室温まで冷却した。結晶を濾過し、酢酸４０ｍｌ、ヘキサン４０ｍｌで順次洗浄した後、結晶を減圧下、８０℃で１２時間加熱乾燥することにより、白色の標記化合物を４．２７ｇ（収率１９％）得た。
［標記化合物のスペクトルデータ］
^{1}H-NMR (DMSO-d6, 500MHz) δ: 5.11(s, 6H, CH_2), 7.4-7.5(m, 6H, ArH), 7.5-7.6(m, 6H, ArH)
^{13}C-NMR(DMSO-d6, 125MHz) δ: 145.0, 133.7, 129.7, 129.2, 128.5, 78.6
MS(FAB^{+}) m/z 448($(M+H)^{+}$, 21), 371(16), 181(22), 129(12), 91(100), 57(11)
【０２４９】
製造例２（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－トリオンの製造）
製造例１で得られた１，３，５－トリベンジルオキシ－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリオン２．５０ｇ（５．５９ミリモル）を酢酸エチルに溶解した後、５重量％Ｐｄ／Ｃ（wet）５ｇを加え、水素雰囲気下、室温で２時間激しく攪拌した。反応混合液をセライトで濾過して触媒を除き、濃縮した。濃縮残渣にジイソプロピルエーテル２０ｍｌを加え、濾過し、ジイソプロピルエーテル３０ｍｌ、ヘキサン５ｍｌで順次洗浄した。結晶を減圧下、８０℃で１２時間加熱乾燥することにより、薄オレンジ色の標記化合物１．８３ｇ（収率９２％）を得た。
［標記化合物のスペクトルデータ］
^{1}H-NMR (DMSO-d6, 500MHz) δ: 11.03(brs, 3H, OH)
^{13}C-NMR(DMSO-d6, 125MHz) δ: 146.8,
MS(FAB^{-}) m/z 176($(M-H)^{-}$, 100), 160(56), 117(9), 101(9)
【０２５０】
製造例３（１，３，５－トリアセトキシ－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリオンの製造）
製造例２で得られたヘキサヒドロ－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１．００ｇ（５．６５ミリモル）、酢酸１０ｇ及び無水酢酸２．８８ｇ（２８．２４ミリモル）の混合物を、窒素雰囲気下、６０℃で３時間攪拌した。反応混合液を５０℃で、結晶が析出するまで濃縮した。メタノールを１０ｍｌ加え、結晶を濾過し、メタノール２０ｍｌで洗浄した。得られた粗結晶（１．２５ｇ）に酢酸エチル１０ｍｌ及び酢酸１ｍｌを順次加え、８０℃で溶解させた後、３０分攪拌した。室温まで冷却し、析出した結晶を濾過し、酢酸エチル５ｍｌで洗浄した後、減圧下、８０℃で１

２時加熱乾燥することにより白色の標記化合物０．７５１ｇ（収率４４％）を得た。
［標記化合物のスペクトルデータ］
^{1}H-NMR (DMSO-d6, 500MHz) δ: 2.42(s, 9H, CH_3)
^{13}C-NMR(DMSO-d6, 125MHz) δ: 166.3, 142.4, 16.9
MS(FAB^{+}) m/z 304((M+H)$^{+}$, 85), 262(20), 129(10), 57(15), 43(100)

【０２５１】
実施例１
攪拌機及び圧力計を備えた５００ｍｌのチタン製オートクレーブに、ｐ－トルイル酸１５．３６ｇ、酢酸１０４．０ｇ、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）０．０６６ｇ（ｐ－トルイル酸に対して０．３３モル％）、酢酸コバルト（II）四水和物０．１１２ｇ、及び酢酸マンガン（II）四水和物０．２７７ｇを仕込んだ。オートクレーブ内を酸素２ＭＰａ、窒素２ＭＰａで加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を１５０℃に保ち１時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。得られた生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、テレフタル酸が６３％の収率で得られた。ｐ－トルイル酸の転化率は６８％であった。

【０２５２】
実施例２
反応温度を１７０℃とした以外は実施例１と同様の操作を行った。その結果、テレフタル酸が６７％の収率で得られた。ｐ－トルイル酸の転化率は７１％であった。

【０２５３】
実施例３
攪拌機及び圧力計を備えた５００ｍｌのチタン製オートクレーブに、ｐ－トルイル酸１５．３６ｇ、酢酸１０４．０ｇ、１，３，５－トリアセトキシ－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリオン（＝１，３，５－トリアセトキシイソシアヌル酸）０．１１４ｇ（ｐ－トルイル酸に対して０．３３モル％）、酢酸コバルト（II）四水和物０．１１２ｇ、及び酢酸マンガン（II）四水和物０．２７７ｇを仕込んだ。オートクレーブ内を酸素２ＭＰａ、窒素２ＭＰａで加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を１５０℃に保ち１時間攪拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。得られた生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、テレフタル酸が９０％の収率で得られた。ｐ－トルイル酸の転化率は９３％であった。

【０２５４】
実施例４
反応温度を１７０℃とした以外は実施例３と同様の操作を行った。その結果、テレフタル酸が８９％の収率で得られた。ｐ－トルイル酸の転化率は９１％であった。

【０２５５】
比較例１
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－トリオンの代わりに、Ｎ－ヒドロキシフタルイミドを０．１８４ｇ（ｐ－トルイル酸に対して１モル％）用いた以外は実施例１と同様の操作を行った。その結果、テレフタル酸が５４％の収率で得られた。ｐ－トルイル酸の転化率は６０％であった。

【０２５６】
実施例５
フルオレン１．００ｇ、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０．０３６ｇ（フルオレンに対して３モル％）、プロピオン酸９．０ｇ、酢酸コバルト（II）四水和物０．００８ｇ、及び酢酸マンガン（II）四水和物０．００８ｇの混合物を、１気圧（０．１ＭＰａ）の酸素雰囲気下、１２０℃で５時間攪拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、フルオレノンが８６％の収率、フルオレノールが１％の収率で得られた。フルオレンの転化率は９９％であった。

【０２５７】
実施例６
アダマンタン１．００ｇ、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０．０２６ｇ（アダマンタンに対して２モル％）、酢酸９．０ｇ、バナジウム（III）アセチルアセトナート０．００３ｇの混合物を、１気圧（０．１ＭＰａ）の酸素雰囲気下、８５℃で６時間攪拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、２－アダマンタノンが収率３％、１－アダマンタノールが収率２７％、１，３－アダマンタンジオールが収率４％で得られた。アダマンタンの転化率は４１％であった。
【０２５８】
実施例７
フルオレン１．００ｇ、１，３，５－トリアセトキシ－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリオン０．０５５ｇ（フルオレンに対して３モル％）、酢酸９．０ｇ、酢酸コバルト（II）四水和物０．００８ｇ、及び酢酸マンガン（II）四水和物０．００７ｇの混合物を、１気圧（０．１ＭＰａ）の酸素雰囲気下、１２０℃で６時間攪拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、フルオレノンが９３％の収率で得られた。フルオレンの転化率は９９％であった。
【０２５９】
実施例８
攪拌機及び圧力計を備えた５００ｍｌのチタン製オートクレーブに、ｐ－キシレン１２．００ｇ、酢酸１０７．０３ｇ、１，３，５－トリアセトキシ－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリオン０．１１４ｇ（ｐ－キシレンに対して０．３３モル％）、酢酸コバルト（II）四水和物０．１１２ｇ、及び酢酸マンガン（II）四水和物０．２７７ｇを仕込んだ。オートクレーブ内を酸素２ＭＰａ、窒素２ＭＰａで加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を１５０℃に保ち１時間攪拌した後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。オートクレーブ内に１，３，５－トリアセトキシ－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリオン０．１１４ｇ（ｐ－キシレンに対して０．３３モル％）を加え、酸素２ＭＰａ、窒素２ＭＰａで加圧し、加熱したオイルバスにつけ、反応温度を１５０℃に保ち１時間攪拌した後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。同様の操作を更に１回繰り返した。得られた生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、テレフタル酸が９２％の収率で得られた。ｐ－キシレンの転化率は１００％であった。
【０２６０】
実施例９
シクロヘキサン１．００ｇ、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０．０６３ｇ（シクロヘキサンに対して３モル％）、酢酸２９．０ｇ、酢酸コバルト（II）四水和物０．０１５ｇ、及び酢酸マンガン（II）四水和物０．０１５ｇの混合物を、１気圧（０．１ＭＰａ）の酸素雰囲気下、１００℃で８時間攪拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、シクロヘキサノンが収率１％、アジピン酸が収率４２％、グルタル酸が収率１３％で得られた。シクロヘキサンの転化率は７９％であった。
【０２６１】
実施例１０
酢酸ｐ－トリル（p-tolyl acetate）０．３００ｇ、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０．０１８ｇ（酢酸ｐ－トリルに対して５モル％）、酢酸５ｇ、酢酸コバルト（II）四水和物０．００３ｇ、酢酸マンガン（II）四水和物０．００１ｇ、及び２，２’－アゾビスイソブチロニトリル０．００３ｇの混合物を、１気圧（０．１ＭＰａ）の酸素雰囲気下、１００℃で６時間撹拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、４－アセトキシ安息香酸が収率８２％で得られた。酢酸ｐ－トリルの転化率は８５％であった。

【０２６２】
実施例１１
酢酸ｍ－トリル（m-tolyl acetate）０．３００ｇ、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０．０１８ｇ（酢酸ｍ－トリルに対して５モル％）、酢酸５ｇ、酢酸コバルト（II）四水和物０．００３ｇ、及び２，２’－アゾビスイソブチロニトリル０．００３ｇの混合物を、１気圧（０．１ＭＰａ）の酸素雰囲気下、１００℃で１４時間撹拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、３－アセトキシ安息香酸が収率７５％で得られた。酢酸ｍ－トリルの転化率は７８％であった。
【０２６３】
実施例１２
ｐ－トルニトリル０．３５１ｇ、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０．００５ｇ（ｐ－トルニトリルに対して１モル％）、酢酸５ｇ、及び酢酸コバルト（II）四水和物０．００４ｇの混合物を、１気圧（０．１ＭＰａ）の酸素雰囲気下、１００℃で１４時間撹拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、４－シアノ安息香酸が収率７４％、４－シアノベンズアルデヒドが収率１％で得られた。ｐ－トルニトリルの転化率は８１％であった。
【０２６４】
実施例１３
４－ｔ－ブチルトルエン０．４４５ｇ、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０．０１６ｇ（４－ｔ－ブチルトルエンに対して３モル％）、酢酸５ｇ、及び酢酸コバルト（II）四水和物０．００４ｇの混合物を、１気圧（０．１ＭＰａ）の酸素雰囲気下、１００℃で２時間撹拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、４－ｔ－ブチル安息香酸が収率９７％、４－ｔ－ブチルベンズアルデヒドが収率１％で得られた。４－ｔ－ブチルトルエンの転化率は１００％であった。
【０２６５】
実施例１４
４－クロロトルエン０．３８０ｇ、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０．０２７ｇ（４－クロロトルエンに対して５モル％）、酢酸５ｇ、及び酢酸コバルト（II）四水和物０．００４ｇの混合物を、１気圧（０．１ＭＰａ）の酸素雰囲気下、１００℃で１４時間撹拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、４－クロロ安息香酸が収率９９％で得られた。４－クロロトルエンの転化率は１００％であった。
【０２６６】
実施例１５
トルエン０．２７６ｇ、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０．００５ｇ（トルエンに対して１モル％）、酢酸５ｇ、及び酢酸コバルト（II）四水和物０．００４ｇの混合物を、１気圧（０．１ＭＰａ）の酸素雰囲気下、６０℃で６時間撹拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、安息香酸が収率４９％、ベンズアルデヒドが収率３％で得られた。トルエンの転化率は５３％であった。
【０２６７】
実施例１６
オートクレーブに、２－ニトロトルエン０．２７４ｇ、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０．０１８ｇ（２－ニトロトルエンに対して５モル％）、酢酸５ｇ、酢酸コバルト（II）四水和物０．００３ｇ、酢酸マンガン（II）四水和物０．００１ｇ、及び$NO_2$０．０１８ｇを仕込んだ。オートクレーブ内を空気１ＭＰａで加圧し、１５０℃のオイルバスにつけ１４時間撹拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。反応混合物中の生成物をガスクロマ

トグラフィーで分析した結果、２－ニトロ安息香酸が収率６２％で得られた。２－ニトロトルエンの転化率は６７％であった。

【０２６８】

実施例１７

オートクレーブに、４－ニトロトルエン０．２７４ｇ、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０．０１１ｇ（４－ニトロトルエンに対して３モル％）、酢酸５ｇ、酢酸コバルト（II）四水和物０．００３ｇ、及び酢酸マンガン（II）四水和物０．００１ｇを仕込んだ。オートクレーブ内を空気１ＭＰａで加圧し、１３０℃のオイルバスにつけ１４時間撹拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、４－ニトロ安息香酸が収率８５％、４－ニトロベンズアルデヒドが収率１％で得られた。４－ニトロトルエンの転化率は９１％であった。

【０２６９】

実施例１８

シクロヘキサン０．２５２ｇ、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０．０３５ｇ（シクロヘキサンに対して７モル％）、トリフルオロトルエン１０ｍＬ、及び$NO_2$０．１ｍＬの混合物を、１気圧（０．１ＭＰａ）の空気雰囲気下、７０℃で１４時間撹拌した。反応混合物中の生成物をガスクロマトグラフィーで分析した結果、ニトロシクロヘキサンが収率５０％、硝酸シクロヘキシルが収率４％で得られた。シクロヘキサンの転化率は６８％であった。

【０２７０】

実施例１９

ｐ－キシレン０．２１２ｇ、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０．０１８ｇ（ｐ－キシレンに対して５モル％）、酢酸５ｇ、酢酸コバルト（II）四水和物０．００３ｇ、及び酢酸マンガン（II）四水和物０．００３ｇの混合物を、１気圧（０．１ＭＰａ）の酸素雰囲気下、１００℃で１４時間撹拌した。反応混合物中の生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、テレフタル酸が収率９５％で得られた。ｐ－キシレンの転化率は１００％であった。

【０２７１】

実施例２０

ｐ－キシレン０．２１２ｇ、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０．０１１ｇ（ｐ－キシレンに対して３モル％）、Ｎ，Ｎ’－ジアセトキシピロメリット酸ジイミド０．０１３ｇ（ｐ－キシレンに対して２モル％）、酢酸５ｇ、酢酸コバルト（II）四水和物０．００３ｇ、及び酢酸マンガン（II）四水和物０．００３ｇの混合物を、１気圧（０．１ＭＰａ）の酸素雰囲気下、１００℃で１４時間撹拌した。反応混合物中の生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、テレフタル酸が収率９７％で得られた。ｐ－キシレンの転化率は１００％であった。

【０２７２】

実施例２１

オートクレーブに、ｐ－キシレン０．２１２ｇ、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０．０１１ｇ（ｐ－キシレンに対して３モル％）、酢酸５ｇ、酢酸コバルト（II）四水和物０．００３ｇ、酢酸マンガン（II）四水和物０．００３ｇ、及びオキシ酢酸ジルコニウム０．００１ｇを仕込んだ。オートクレーブ内を空気２ＭＰａで加圧し、１５０℃のオイルバスにつけ１２時間撹拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。反応混合物中の生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、テレフタル酸が収率９９％で得られた。ｐ－キシレンの転化率は１００％であった。

【０２７３】

実施例２２

オートクレーブに、デュレン０．２６８ｇ、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０．０３５ｇ（デュレンに対して１０モル％）、酢酸４ｇ、無水酢酸１ｇ、酢酸コバルト（II）四水和物０．０１０ｇ、酢酸マンガン（II）四水和物０．００３ｇ、及びオキシ酢酸ジルコニウム０．００３ｇを仕込んだ。オートクレーブ内を空気３ＭＰａで加圧し、１５０℃のオイルバスにつけ１４時間撹拌した。反応終了後、オートクレーブを冷水につけて急冷した。反応混合物中の生成物を高速液体クロマトグラフィーで分析した結果、ピロメリット酸が収率９０％で得られた。デュレンの転化率は１００％であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
C07C 51/265	***(2006.01)***	C07C	51/265	
C07C 55/12	***(2006.01)***	C07C	55/12	
C07C 55/14	***(2006.01)***	C07C	55/14	
C07C 63/06	***(2006.01)***	C07C	63/06	
C07C 63/10	***(2006.01)***	C07C	63/10	
C07C 63/26	***(2006.01)***	C07C	63/26	E
C07C 63/313	***(2006.01)***	C07C	63/313	
C07C 69/145	***(2006.01)***	C07C	69/145	
C07C 201/12	***(2006.01)***	C07C	201/12	
C07C 205/57	***(2006.01)***	C07C	205/57	
C07C 253/30	***(2006.01)***	C07C	253/30	
C07C 255/57	***(2006.01)***	C07C	255/57	
C07B 61/00	*(2006.01)*	C07B	61/00	300

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74