

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4101346号
(P4101346)

(45) 発行日 平成20年6月18日 (2008. 6. 18)

(24) 登録日 平成20年3月28日 (2008. 3. 28)

(51) Int. Cl.

F 1

B 0 1 J 31/26 (2006. 01)
C 0 7 B 41/06 (2006. 01)
C 0 7 C 45/38 (2006. 01)
C 0 7 C 47/02 (2006. 01)
C 0 7 C 47/115 (2006. 01)

B 0 1 J 31/26 Z
 C 0 7 B 41/06
 C 0 7 B 41/06 C
 C 0 7 C 45/38
 C 0 7 C 47/02

請求項の数 4 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-54443
 (22) 出願日 平成10年2月18日 (1998. 2. 18)
 (65) 公開番号 特開平11-226417
 (43) 公開日 平成11年8月24日 (1999. 8. 24)
 審査請求日 平成16年10月14日 (2004. 10. 14)

(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
 大阪府高槻市別所本町19-21
 (72) 発明者 中野 達也
 兵庫県姫路市新在家中の町6-20
 審査官 繁田 えい子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化触媒系及びそれを用いた酸化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルコールを酸化して対応するカルボニル化合物を得る反応に使用する触媒であって、
 (A) ルテニウム化合物と (B) ジオキシベンゼン類又はその酸化体と (C) 塩基とで構成された酸化触媒系。

【請求項 2】

請求項 1 記載の酸化触媒系の存在下、アルコールを分子状酸素で酸化する酸化方法。

【請求項 3】

請求項 1 記載の酸化触媒系の存在下、アルコールを分子状酸素で酸化して、対応するカルボニル化合物を生成させるカルボニル化合物の製造法。

【請求項 4】

第 1 級アルコールを酸化して、対応するアルデヒドを生成させる請求項 3 記載のカルボニル化合物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルコールからカルボニル化合物、特にアルデヒドを製造する上で有用な酸化触媒系、この酸化触媒系を用いてアルコールを酸化する方法、及びカルボニル化合物の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機化学工業において、分子状酸素を酸化剤として用いて有機基質を酸化する方法、特にアルコールを酸化して対応するカルボニル化合物を得る方法は、経済上及び環境保護の点から極めて重要である。

一方、ルテニウム化合物を触媒として用い、アルコールを酸化してカルボニル化合物を得る方法が種々検討されている。例えば、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1987, 1625には、触媒量のテトラプロピルアンモニウム過ルテニウム酸塩と、アルコールに対して1.5当量の4-メチルモルホリン-N-オキシドとを用いることにより、アルコールを酸化して対応するカルボニル化合物を得る方法が提案されている。また、Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 3607(1988)には、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)と、アルコールに対して2当量のビス(トリメチルシリル)ペルオキシドとを用いて、アリルアルコール及びベンジルアルコールを酸化する方法が提案されている。しかし、これらの方法では、過酸化剤等の共酸化剤を多量に用いる必要があり、取扱いに注意を要すると共に、経済的に不利である。

10

【0003】

J. Am. Chem. Soc., 1997, 12661には、触媒量のテトラプロピルアンモニウム過ルテニウム酸塩とモレキュラーシーブの存在下、アルコールを分子状酸素により酸化してカルボニル化合物を得る方法が開示されている。しかし、この方法では、モレキュラーシーブを比較的多量に用いる必要がある。また、一般に、アルコールの酸素酸化反応においては、第1級アルコールより第2級アルコールが酸化されやすく、第1級アルコールを選択的に酸化することは困難である(J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 1037参照)。

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、少量の触媒により、アルコールを分子状酸素で効率よく酸化できる酸化触媒系及び酸化方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、少量の触媒により、アルコールから対応するカルボニル化合物を収率よく得ることのできるカルボニル化合物の製造法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、第1級アルコールを選択的に酸化して対応するアルデヒドを高い収率で得る方法を提供することにある。

【0005】

30

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、ルテニウム化合物と特定の化合物とを組み合わせると、触媒量の使用で、アルコールが効率よく酸化され、対応するカルボニル化合物が良好な収率で得られることを見だし、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、アルコールを酸化して対応するカルボニル化合物を得る反応に使用する触媒であって、(A)ルテニウム化合物と(B)ジオキシベンゼン類又はその酸化体と(C)塩基とで構成された酸化触媒系を提供する。

また、本発明は、上記の酸化触媒系の存在下、アルコールを分子状酸素で酸化する酸化方法を提供する。

さらに、本発明は、上記の酸化触媒系の存在下、アルコールを分子状酸素で酸化して、対応するカルボニル化合物を生成させるカルボニル化合物の製造法を提供する。

40

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の酸化触媒系は、触媒成分として(A)ルテニウム化合物と(B)ジオキシベンゼン類又はその酸化体とを含んでいる。

【0007】

[ルテニウム化合物(A)]

ルテニウム化合物(A)には、ルテニウム元素を含む化合物のほか、ルテニウム単体も含まれる。ルテニウム化合物(A)としては、例えば、金属ルテニウム、酸化ルテニウム、硫化ルテニウム、水酸化ルテニウム、フッ化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウ

50

ム、ヨウ化ルテニウム、硫酸ルテニウム、ルテニウム酸又はその塩（例えば、ルテニウム酸アンモニウムなど）、過ルテニウム酸又はその塩（例えば、過ルテニウム酸テトラプロピルアンモニウムなど）、無機ルテニウム錯体〔例えば、ヒドロキシハロゲン化ルテニウム（ヒドロキシ塩化ルテニウムなど）、ヘキサアンミンルテニウムハロゲン化物（ヘキサアンミンルテニウム塩化物など）、ルテニウムニトロシル、ヘキサハロルテニウム酸又はその塩（ヘキサクロロルテニウム酸ナトリウムなど）〕などの無機化合物；シアン化ルテニウム、有機ルテニウム錯体〔例えば、ドデカカルボニル三ルテニウム（0）、ジカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（II）、ジアセタトジカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（II）、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（II）、ジヒドリドテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（II）、ジクロロビス（アセトニトリル）ビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（II）、ルテノセンなど〕などの有機化合物が挙げられる。

ルテニウムの価数は0～8の何れであってもよい。好ましいルテニウムの価数は0～4価であり、特に2価が好ましい。

【0008】

好ましいルテニウム化合物（A）には、金属ルテニウム、過ルテニウム酸又はその塩及びルテニウム錯体が含まれる。これらのなかでも、金属ルテニウム及びルテニウム錯体が好ましい。さらに好ましくは、有機ルテニウム錯体、特に、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類を配位子として有する有機ルテニウム錯体〔例えば、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（II）など〕である。

ルテニウム化合物（A）は、単独で又は2以上を混合して使用することができる。

【0009】

〔ジオキシベンゼン類又はその酸化体（B）〕

ジオキシベンゼン類（B）には、置換基を有していてもよいジオキシベンゼン、及びジオキシベンゼン／ベンゾキノーンレドックス系における上記ジオキシベンゼンの等価体が含まれる。なお、ジオキシベンゼンには、2つのヒドロキシル基が1つのベンゼン環に結合した化合物のほか、2つのヒドロキシル基が異なるベンゼン環に結合したジオキシポリフェニル化合物も含まれる。前記ジオキシベンゼンとして、例えば、ヒドロキノン（p-ジオキシベンゼン）、カテコール（o-ジオキシベンゼン）、ジオキシビフェニルなどが挙げられる。

【0010】

ジオキシベンゼンが有していてもよい置換基としては、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン原子；シアノ基；ニトロ基；メチル、エチル、イソプロピル、tert-ブチルなどのアルキル基（好ましくは、炭素数1～4程度のアルキル基）；トリフルオロメチルなどのハロアルキル基（好ましくは、炭素数1～4程度のハロアルキル基）；ヒドロキシル基；メトキシ、エトキシなどのアルコキシ基（好ましくは、炭素数1～4程度のアルコキシ基）；フェノキシなどのアリールオキシ基；メルカプト基；メチルチオ、エチルチオなどのアルキルチオ基（好ましくは、炭素数1～4程度のアルキルチオ基）；フェニルチオなどのアリールチオ基；アセチル、ベンゾイルなどのアシル基（好ましくは、炭素数1～10程度のアシル基）；カルボキシル基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、フェニルオキシカルボニルなどの置換オキシカルボニル基（好ましくは、炭素数2～11程度の置換オキシカルボニル基）；置換又は無置換アミノ基；フェニル、ナフチルなどのアリール基などが挙げられる。また、置換基を有するジオキシベンゼンには、ジオキシベンゼンのベンゼン環に、ベンゼン環などの炭素環又は複素環が縮合した縮合環化合物も含まれる。

【0011】

ジオキシベンゼン／ベンゾキノーンレドックス系におけるジオキシベンゼンの等価体とは、酸化反応条件下においてベンゾキノーンに変換可能なジオキシベンゼンの類縁体を意味する。このようなジオキシベンゼン類縁体として、ヒドロキノンモノメチルエーテルなどのジオキシベンゼンモノアルキルエーテル；ヒドロキノンジメチルエーテルなどのジオキシベンゼンジアルキルエーテル；アミノフェノール；ジアミノベンゼンなどが挙げられる。

これらの化合物も前記置換基を有していてもよい。これらのジオキシベンゼン類縁体は、通常酸性条件下での酸化によりベンゾキノンに変換される。

【0012】

好ましいジオキシベンゼン類には、ヒドロキノン、クロロヒドロキノンなどの、置換基（例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基など）を有していてもよいヒドロキノンなどが含まれる。

【0013】

前記ジオキシベンゼン類の酸化体とは、酸化反応条件下においてジオキシベンゼン／ベンゾキノーンレドックス系を構成する前記ジオキシベンゼン類に対応する酸化体を意味する。例えば、該酸化体として、p-ベンゾキノン（ヒドロキノンに対応）、o-ベンゾキノン（カテコールに対応）、クロロベンゾキノン（クロロヒドロキノンに対応）などが挙げられる。

ジオキシベンゼン類又はその酸化体（B）は、単独で又は2以上を混合して使用できる。

【0014】

ジオキシベンゼン類又はその酸化体（B）とルテニウム化合物（A）との比率は、例えば、前者（B）／後者（A）（モル比）＝0.01～100、好ましくは0.1～10、さらに好ましくは0.5～2、特に0.8～1.2程度である。

【0015】

ルテニウム化合物（A）及びジオキシベンゼン類又はその酸化体（B）のうち、少なくとも一方〔例えば、ルテニウム化合物（A）〕は担体に担持されていてもよい。特に、ルテニウム化合物（A）として金属ルテニウムを用いる場合には、担体に担持することにより触媒活性を大幅に向上できる。前記担体としては、触媒担持用の慣用の担体、例えば、活性炭、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、ゼオライトなどが挙げられる。ルテニウム化合物（A）の担持量は、例えば、担体に対して0.1～50重量%、好ましくは1～20重量%、さらに好ましくは2～10重量%程度である。

【0016】

〔塩基〕

本発明の酸化触媒系は、前記ルテニウム化合物（A）及びジオキシベンゼン類又はその酸化体（B）に加えて、（C）塩基を含んでいることを特徴とする。塩基を併用することにより、酸化反応が促進される場合が多い。このような塩基として、アルカリ金属（例えば、ナトリウム、カリウムなど）の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、アルカリ土類金属（例えば、マグネシウム、カルシウムなど）の水酸化物、炭酸塩などの無機塩基；トリエチルアミン、ピペリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N，N-ジメチルアニリンなどのアミン、ピリジン、キノリンなどの芳香族性含窒素複素環化合物などの有機塩基が挙げられる。好ましい塩基には、アルカリ金属の炭酸塩、炭酸水素塩、アルカリ土類金属の炭酸塩が含まれ、特に、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩が好ましい。

塩基の使用量は、例えば、前記ルテニウム化合物（A）1モルに対して、0.0001～10モル、好ましくは0.001～5モル、さらに好ましくは0.01～1モル、特に0.1～0.6モル程度である。

【0017】

〔酸化方法、及びカルボニル化合物の製造法〕

本発明の方法では、前記酸化触媒系の存在下、アルコールを分子状酸素で酸化し、対応するカルボニル化合物を生成させる。

アルコールには、脂肪族アルコール、脂環式アルコール、芳香族アルコール及び複素環式アルコールが含まれる。これらのアルコールは、分子内に複数のヒドロキシル基を有していてもよい。

【0018】

前記脂肪族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、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチルプロパノール、1-ペンタノール、1-

ヘキサノール、1-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-ヘキサドデカノール、1-オクタデカノール、アリルアルコール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、3,7-ジメチル-2,6-オクタジエン-1-オール（ゲラニオール）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、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールなどの二価アルコール；グリセリンなどの多価アルコールなどの炭素数1～30（好ましくは1～20）程度の飽和又は不飽和脂肪族アルコールが例示できる。

【0019】

脂環式アルコールとしては、例えば、シクロヘキサノール、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、10-ピナノール、 α -ピネン-10-オール、1-ヒドロキシメチルアダマンタンなどの単環又は多環の脂環式アルコールなどが挙げられる。芳香族アルコールとしては、例えば、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、3-フェニル-2-プロペン-1-オールなどの炭素数7～30（好ましくは7～18）程度の芳香族アルコールなどが挙げられる。複素環式アルコールとしては、例えば、フルフリルアルコール、2-ヒドロキシメチルチオフェン、2-ヒドロキシメチルピリジン、3-ヒドロキシメチルピリジン、4-ヒドロキシメチルピリジン、2-ヒドロキシメチルキノリン、1-（3-ヒドロキシプロピル）ピペリジン、2-ヒドロキシメチルモルホリンなどの、酸素原子、イオウ原子及び窒素原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を1～3個程度含む複素環を有するアルコールなどが例示できる。

【0020】

これらのアルコールは、分子内に種々の置換基を有していてもよい。このような置換基として、例えば、ハロゲン原子、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、シリルオキシ基など）、メルカプト基、置換チオ基（例えば、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基など）、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基（例えば、アルキルオキシカルボニル基、アリー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、シアノ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、複素環基などが挙げられる。

【0021】

アルコールの酸化に用いられる分子状酸素は、特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン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。分子状酸素の使用量は、通常、アルコール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1～50モル程度である。アルコールに対して過剰モルの分子状酸素を用いる場合が多い。

【0022】

ルテニウム化合物（A）の使用量は、例えば、アルコール1モルに対して、0.001～1モル、好ましくは0.01～0.6モル、さらに好ましくは0.02～0.4モル程度である。ジオキシベンゼン類又はその酸化体（B）の使用量は、例えば、アルコール1モルに対して、0.001～1モル、好ましくは0.01～0.6モル、さらに好ましくは0.02～0.4モル程度である。塩基を用いる場合、その使用量は、例えば、アルコール1モルに対して、0.001～1モル、好ましくは0.005～0.2モル、さらに好ましくは0.01～0.1モル程度である。

【0023】

反応は、溶媒の存在下または非存在下の何れで行ってもよい。溶媒は、アルコール及び目的生成物の種類等により適当に選択できる。前記溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、クロロベンゼン、アニソール、ベンゾニトリル、ニトロベンゼン、安息香酸エチルなどの、ベンゼン環がハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、置換オキシカルボニル基などで置換されていてもよいベンゼン誘導体；ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂

肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、1，2-ジクロロエタンなどのハロアルカン；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドなどのアミド；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの鎖状または環状エーテルなどが挙げられる。好ましい溶媒には、ベンゼン、トルエン、トリフルオロメチルベンゼンなどの前記ベンゼン誘導体、1，2-ジクロロエタンなどのハロアルカン、酢酸エチルなどのエステルなどが含まれる。なかでも、トリフルオロメチルベンゼンなどのベンゼン環がハロアルキル基で置換されたベンゼン誘導体が好ましい。これらの溶媒は一種で又は二種以上混合して用いられる。

10

【0024】

反応温度は、アルコールの種類などに応じて適宜選択でき、例えば、0～200℃、好ましくは10～100℃、さらに好ましくは30～80℃程度である。反応は常圧で行ってもよく、加圧下に行ってもよい。また、反応はバッチ式、セミバッチ式、連続式などの何れの方法で行ってもよい。

【0025】

本発明の方法によれば、少量の触媒存在下であっても、温和な条件下で酸化反応が円滑に進行し、対応するカルボニル化合物が良好な収率で得られる。また、本発明は、第1級アルコールが選択的に酸化されるという大きな特徴を有する。そのため、第1級アルコール及び第2級アルコールの混合物から、第1級アルコールに対応するアルデヒドを高い選択率で得ることができる。また、分子内に第1級アルコールと第2級アルコールに対応するヒドロキシル基を何れも有する化合物を酸化すると、第1級アルコールに対応するヒドロキシル基が選択的に酸化されて、対応するアルデヒドが高収率で得られる。さらに、本発明では、いわゆるアリル位やベンジル位にヒドロキシル基を有するアルコールを酸化する場合でも、分子内水素移動による飽和化合物の副生がなく、対応する不飽和アルデヒド又は芳香族アルデヒドが収率よく生成する。

20

【0026】

反応により生成したカルボニル化合物は、慣用の分離手段、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により、又はこれらを組み合わせることににより容易に分離精製できる。

30

【0027】

【発明の効果】

本発明の酸化触媒系及び酸化方法によれば、少量の触媒により、アルコールを分子状酸素で効率よく酸化できる。

また、本発明の製造法によれば、少量の触媒により、アルコールから対応するカルボニル化合物を収率よく得ることができる。また、第1級アルコールが選択的に酸化され、対応するアルデヒドを高い収率で得ることができる。

【0028】

【実施例】

40

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限定されるものではない。

【0029】

実施例1

$\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ [ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)] 0.2ミリモル、ヒドロキノン0.2ミリモル、炭酸カリウム0.03ミリモル及びトリフルオロメチルベンゼン6mlの混合液に、1-デカノール1ミリモルを加え、酸素雰囲気下(1気圧)、60℃で20時間攪拌した。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液：ヘキサン/酢酸エチル=10/1)に付して分離したところ、1-デカノールの転化率90%で、1-デカナールが得られた(収率90%)。

50

【0030】

実施例2

トリフルオロメチルベンゼンに代えて、ベンゼンを6ml用いた以外は実施例1と同様の操作を行ったところ、1-デカノールの転化率86%で、1-デカナールが得られた(収率78%)。

【0031】

実施例3

トリフルオロメチルベンゼンに代えて、1,2-ジクロロエタンを6ml用いた以外は実施例1と同様の操作を行ったところ、1-デカノールの転化率70%で、1-デカナールが得られた(収率65%)。

10

【0032】

実施例4

トリフルオロメチルベンゼンに代えて、酢酸エチルを6ml用いた以外は実施例1と同様の操作を行ったところ、1-デカノールの転化率60%で、1-デカナールが得られた(収率59%)。

【0033】

実施例5

$\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ に代えて、 $\text{Pr}_4\text{N}^+\text{RuO}_4^-$ [テトラプロピルアンモニウム過ルテニウム酸塩(TPAP)]を0.2ミリモル用いた以外は実施例1と同様の操作を行ったところ、1-デカノールの転化率98%で、1-デカナールが得られた(収率40%)。

20

【0034】

実施例6

$\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ に代えて、5重量% Ru/C を0.2ミリモル(Ru として)用いた以外は実施例1と同様の操作を行ったところ、1-デカノールの転化率93%で、1-デカナールが得られた(収率68%)。

【0035】

実施例7

1-デカノールに代えて、1-デカノール0.5ミリモルと4-デカノール0.5ミリモルとの混合物を用いた以外は実施例1と同様の操作を行ったところ、1-デカナール(収率83%)、及び4-デカノン(収率3%)が得られた。

30

【0036】

実施例8

1-デカノールに代えて、1-オクタノール1ミリモルを用いた以外は実施例1と同様の操作を行ったところ、1-オクタノールの転化率89%で、1-オクタナールが得られた(収率89%)。

【0037】

実施例9

1-デカノールに代えて、シクロヘキシルメチルアルコール1ミリモルを用いた以外は実施例1と同様の操作を行ったところ、シクロヘキシルメチルアルコールの転化率58%で、シクロヘキサノールが得られた(収率48%)。

40

【0038】

実施例10

1-デカノールに代えて、10-ピナノール1ミリモルを用いた以外は実施例1と同様の操作を行ったところ、10-ピナノールの転化率80%で、10-ピナナールが得られた(収率76%)。

【0039】

実施例11

1-デカノールに代えて1-ヒドロキシメチルアダマンタン1ミリモルを用い、トリフルオロメチルベンゼンに代えて1,2-ジクロロエタン6mlを用いた以外は実施例1と同

50

様の操作を行ったところ、1-ヒドロキシメチルアダマンタンの転化率76%で、1-アダマンタンカルバルデヒドが得られた(収率58%)。

【0040】

実施例12

$\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ [ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)] 0.1ミリモル、ヒドロキノン0.1ミリモル、炭酸カリウム0.03ミリモル及びトリフルオロメチルベンゼン6mlの混合液に、ベンジルアルコール1ミリモルを加え、酸素雰囲気下(1気圧)、50℃で15時間攪拌した。生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:ヘキサン/酢酸エチル=10/1)に付して分離したところ、ベンジルアルコールの転化率80%で、ベンズアルデヒドが得られた(収率80%)。

10

【0041】

実施例13

ベンジルアルコールに代えて、3-メチル-2-ブテン-1-オール1ミリモルを用いた以外は実施例12と同様の操作を行ったところ、3-メチル-2-ブテン-1-オールの転化率94%で、3-メチル-2-ブテナールが得られた(収率81%)。

【0042】

実施例14

ベンジルアルコールに代えて、ゲラニオール1ミリモルを用いた以外は実施例12と同様の操作を行ったところ、ゲラニオールの転化率99%以上で、ゲラニールが得られた(収率98%)。

20

【0043】

実施例15

ベンジルアルコールに代えて、 α -ピネン-10-オール1ミリモルを用いた以外は実施例12と同様の操作を行ったところ、 α -ピネン-10-オールの転化率92%で、 α -ピネン-10-ールが得られた(収率90%)。

【0044】

実施例16

ベンジルアルコールに代えて、3-フェニル-2-プロペン-1-オール1ミリモルを用いた以外は実施例12と同様の操作を行ったところ、3-フェニル-2-プロペン-1-オールの転化率100%で、3-フェニル-2-プロペナールが得られた(収率99%)

30

。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 47/21 (2006.01) C 0 7 C 47/115
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 C 47/21
 C 0 7 B 61/00 3 0 0

(56)参考文献 特開昭62-223145 (JP, A)
 Jan-E. Backvall, Ruthenium-catalysed Aerobic Oxidation of Alcohols via Multistep Electron Transfer, Journal of the Chemical Society. Chemical Communications, 1991年, Issue 7, p.473-475
 Guo-Zhi Wang, Aerobic Oxidation of Secondary Alcohols via Ruthenium-catalysed Hydrogen Transfer Involving a New Triple Catalytic System, Journal of the Chemical Society. Chemical Communications, 1994年, 9, p.1037-1038

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 B01J 21/00-38/74
 JSTPLUS
 CA(STN)