

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 5 月 23 日 (23.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/40154 A1

(51) 国際特許分類: **B01J 31/02**, C07C
27/12, 33/20, 49/78, 51/21, 51/265, 55/14, 63/04, 63/06,
63/26, 63/313, C07D 213/80, 215/54

671-1262 兵庫県姫路市余部区上余部 610-1 Hyogo
(JP). 平井成尚 (HIRAI, Naruhisa) [JP/JP]; 〒671-1226
兵庫県姫路市網干区高田 720 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/09767

(74) 代理人: 弁理士 後藤幸久 (GOTO, Yukihiisa); 〒530-
0044 大阪府大阪市北区東天満 2 丁目 7 番 16 号 マスダ
ビル 202 Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2001 年 11 月 8 日 (08.11.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ,
TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2000-348787
2000 年 11 月 15 日 (15.11.2000) JP
特願 2001-46986 2001 年 2 月 22 日 (22.02.2001) JP

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル
化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUS-
TRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町 1
番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

添付公開書類:

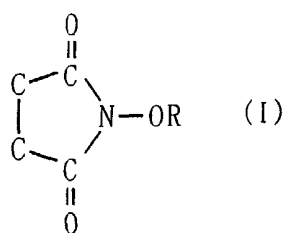
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石井康敬 (ISHII,
Yasutaka) [JP/JP]; 〒569-1112 大阪府高槻市別所本
町 19-21 Osaka (JP). 中野達也 (NAKANO, Tatsuya)
[JP/JP]; 〒670-0029 兵庫県姫路市嵐山町 22-4 Hyogo
(JP). 岩浜隆裕 (IWAHAMA, Takahiro) [JP/JP]; 〒

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイドランスノート」を参照。

(54) Title: CATALYSTS COMPRISING N-SUBSTITUTED CYCLIC IMIDES AND PROCESSES FOR PREPARING ORGANIC COMPOUNDS WITH THE CATALYSTS

(54) 発明の名称: N-置換環状イミド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) Abstract: Catalysts comprising imide compounds having N-substituted cyclic imide skeletons as represented by the general formula (I) [wherein R is a hydroxyl-protecting group]. R is preferably a hydrolyzable protective group, e.g., a group derived by removing OH from an acid such as carboxylic acid, sulfonic acid, carbonic acid, carbamic acid, sulfuric acid, nitric acid, phosphoric acid, or boric acid. The catalysts may be constituted of the imide compounds and metal compounds. The reaction of (A) a radical forming compound with (B) a radical scavenging compound in the presence of a catalyst described above can give a product of addition or substitution of the compound (A) with the compound (B) or a derivative thereof. The catalysts enable the production of organic compounds by addition, substitution, or the like under mild

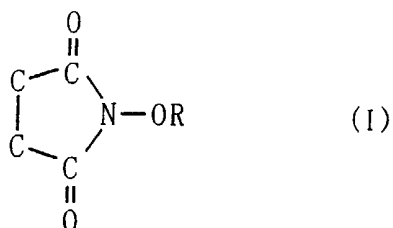
conditions with high selectivity in high yield.

[続葉有]



(57) 要約:

本発明の触媒は、下記式 (I)



(式中、R はヒドロキシ基の保護基を示す)

で表されるN-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物で構成されている。好ましいRは加水分解性保護基である。Rは、例えば、カルボン酸、スルホン酸、炭酸、カルバミン酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸などの酸からOH基を除いた基であってもよい。前記触媒は、上記イミド系化合物と金属化合物との組み合わせで構成されていてもよい。上記の触媒の存在下、(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。この触媒によれば、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することができる。

明 細 書

N-置換環状イミド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

5

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。

10

背景技術

15

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。

20

25

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。

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。

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。

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。

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。

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。

ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造法として、いくつかの方法が知られている。例えば、ヨーロッパ特許公開公報第2103686号には、グリオキシル酸とイソブチレンとを反応させてパントラクトンを合成する方法が開示されている。特開昭61-282373号公報には、グリオキシル酸水化物とt-ブチルアルコールとを反応させて同じくパントラクトンを製造する方法が開示されている。テトラヘドロン (Tetrahedron)、933 (1979) には、4-ヒドロキシ-2-メチル-5,5,5-トリクロロ-1-ペンテンを加水分解して2-ヒドロキシ-4-メチル-4-ペンテン酸とし、次いでこれを塩酸存在下で環化することによりパントラクトンを合成する方法が報告されている。さらに、日本化学会春期年会講演予講集II、第1015頁(1998年) には、 α -アセトキシ- α , β -不飽和カルボン酸エステルと2-プロパノールの混合液に光照射すると、対応する α -アセトキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン誘導体が生成することが報告されている。しかし、上記の各方法は、一般に原料の入手が容易でなかったり、反応に特殊な条件を必要とする。

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して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、WO 00/35835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。

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。

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。

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。

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。

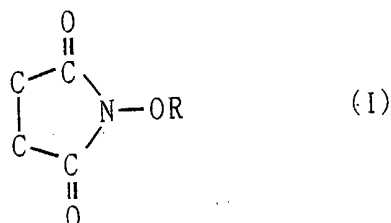
本発明のさらに他の目的は、高温でも安定性の高いラジカル反応触媒を提供することにある。

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、特定構造のイミド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見出され、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、下記式 (I)、

5



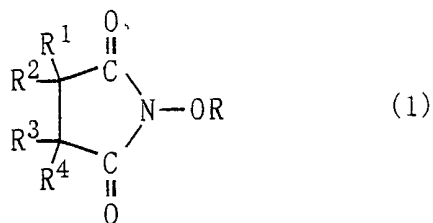
(式中、R はヒドロキシル基の保護基を示す)

10

で表される N-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物で構成された触媒を提供する。

前記イミド系化合物には、下記式 (1)、

15



20

(式中、R はヒドロキシル基の保護基を示す。R¹、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を示し、R¹、R²、R³及びR⁴のうち少なくとも2つが互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。前記R¹、R²、R³、R⁴、又はR¹、R²、R³及びR⁴のうち少なくとも2つが互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式 (1) 中に示される N-置換環状イミド基がさらに1又は2個以上形成されていてもよい)

25

で表される化合物が含まれる。

Rは加水分解性保護基であるのが好ましい。また、Rは酸からOH基を除いた基であってもよい。前記酸には、例えば、カルボン酸、スルホン酸、炭酸、カルバミン酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸などが含まれる。

前記触媒は、イミド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、(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を提供する。

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。

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。

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。

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。

5 発明を実施するための最良の形態

〔イミド系化合物〕

本発明の触媒は、前記式 (I) で表される N-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物で構成されている。このイミド系化合物は、分子中に、式 (I) で表される N-置換環状イミド骨格を複数個有していてもよい。また、このイミド系化合物は、式 (I) で表される N-置換環状イミド骨格のうち R を除く部分 (N-オキシ環状イミド骨格) が複数個、R を介して結合していてもよい。

式 (I) 中、R で示されるヒドロキシル基の保護基としては、有機合成の分野で慣用のヒドロキシル基の保護基を用いることができる。このような保護基として、例えば、アルキル基 (例えば、メチル、*t*-ブチル基などの C₁₋₄アルキル基など)、アルケニル基 (例えば、アリル基など)、シクロアルキル基 (例えば、シクロヘキシル基など)、アリール基 (例えば、2, 4-ジニトロフェニル基など)、アラルキル基 (例えば、ベンジル、2, 6-ジクロロベンジル、3-ブロモベンジル、2-ニトロベンジル、トリフェニルメチル基など) ; 置換メチル基 (例えば、メトキシメチル、メチルチオメチル、ベンジルオキシメチル、*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）等のヒドロキシ基とアセタール又は
5 ヘミアセタール基を形成可能な基など；アシル基（例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、ピバロイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル、オクタノイル、ノナノイル、デカノイル、ラウロイル、ミリストイル、パルミトイル、ステアロイル基などのC₁₋₂₀脂肪族アシル基等の脂肪族飽和又は不飽和アシル基；アセト
10 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
15 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C₁₋₄アルコキシカルボニル基など）、アラルキルオキシカルボニル基（例えば、ベンジルオキシカルボニル基、p-メトキシベンジルオキシカルボニル基など）、置換
20 又は無置換カルバモイル基（例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、フェニルカルバモイル基など）、無機酸（硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸など）からOH基を除いた基、ジアルキルホスフィノチオイル基（例えば、ジメチルホスフィノチオイル基など）、ジアリールホスフィ
25 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。

また、式（I）で表されるN-置換環状イミド骨格のうちRを除く部

分（N-オキシ環状イミド骨格）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
5 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。

Rとしては、アルキル基（メチル基など）以外の保護基がより好まし
い。特に好ましいRには、例えば、ヒドロキシル基とアセタール又はヘ
10 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が好ましい。

前記イミド系化合物の代表的な例として、前記式（1）で表されるイ
15 ミド化合物が挙げられる。このイミド化合物において、置換基 R^1 、 R^2
、 R^3 及び R^4 のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ
素原子が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピ
ル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘ
キシル、デシル基などの炭素数1～10程度の直鎖状又は分岐鎖状アル
20 キル基が含まれる。好ましいアルキル基としては、例えば、炭素数1～
6程度、特に炭素数1～4程度の低級アルキル基が挙げられる。

アリール基には、フェニル、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。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
25 、t-ブトキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1～10程度、好まし
くは炭素数1～6程度、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基が含

まれる。

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、3～15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。

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、ミリスチル、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が例示できる。

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

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C₁₋₂₀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。

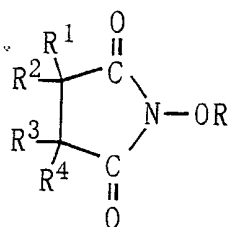
前記置換基R¹、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なってもよい。また、前記式(1)において、R¹、R²、R³及びR⁴のうち少なくとも2つが互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5～12員環、特に6～10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。このような環には、例えば、非芳香族性脂環式環（シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など）、非芳香族性橋かけ環（5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など）、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環（縮合環を含む）が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

前記R¹、R²、R³、R⁴、又はR¹、R²、R³及びR⁴のうち少なくとも2つが互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式(1)中に示されるN-置換環状イミド基がさ

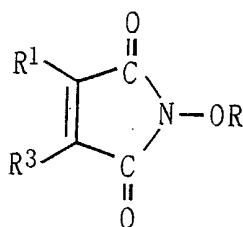
らに 1 又は 2 個以上形成されていてもよい。例えば、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 が炭素数 2 以上のアルキル基である場合、このアルキル基を構成する隣接する 2 つの炭素原子を含んで前記 N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうち少なくとも 2 つが互いに結合して二重結合を形成する場合、該二重結合を含んで前記 N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。さらに、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうち少なくとも 2 つが互いに結合して芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成する場合、該環を構成する隣接する 2 つの炭素原子を含んで前記 N-置換環状イミド基が形成されていてもよい。さらに、前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、又は R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうち少なくとも 2 つが互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式 (1) 中に示される N-置換環状イミド基の N-ヒドロキシ体 (N-ヒドロキシ環状イミド基) が形成されていてもよい。

好ましいイミド化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。

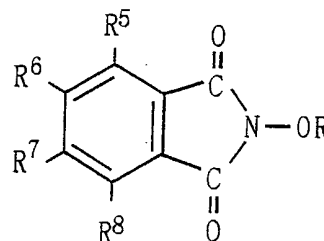
15



(1a)

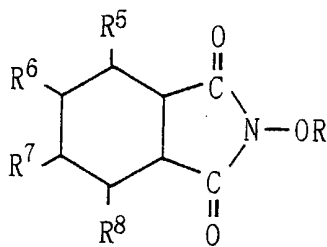


(1b)

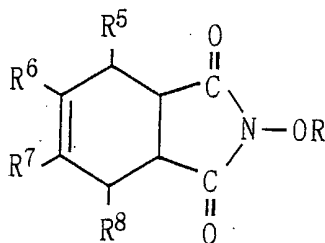


(1c)

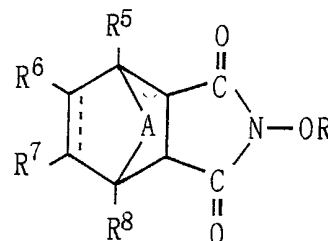
20



(1d)



(1e)



(1f)

25

(式中、 $R^5 \sim R^8$ は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、ハロ

アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子を示す。R⁵～R⁸は、隣接する基同士が互いに結合して芳香族性又は非芳香族性の環を形成していてもよい。式(1f)

5 中、Aはメチレン基又は酸素原子を示す。R¹、R²、R³、R⁴、Rは前記に同じ。式(1c)のベンゼン環には、式(1c)中に示されるN-置換環状イミド基又はそのN-ヒドロキシ体(N-ヒドロキシ環状イミド基)がさらに1又は2個形成されていてもよい)

置換基R⁵～R⁸において、アルキル基には、前記例示のアルキル基と同様のアルキル基、特に炭素数1～6程度のアルキル基が含まれ、ハロアルキル基には、トリフルオロメチル基などの炭素数1～4程度のハロアルキル基、アルコキシ基には、前記と同様のアルコキシ基、特に炭素数1～4程度の低級アルコキシ基、置換オキシカルボニル基には、前記と同様の置換オキシカルボニル基(アルコキシカルボニル基、シクロ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、アラルキルオキシカルボニル基など)が含まれる。また、アシル基としては前記と同様のアシル基(脂肪族飽和又は不飽和アシル基、アセトアセチル基、脂環式アシル基、芳香族アシル基等)などが例示され、アシルオキシ基としては前記と同様のアシルオキシ基(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、脂環式アシルオキシ基、芳香族アシルオキシ基等)などが例示される。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素原子が例示できる。置換基R⁵～R⁸は、通常、水素原子、炭素数1～4程度の低級アルキル基、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子である場合が多い。R⁵～R⁸が互いに結合して形成する環としては、前記R¹、R²、R³及びR⁴のうち少なくとも2つが互いに結合して形成する環と同様であり、特に芳香族性又は非

芳香族性の5～12員環が好ましい。

好ましいイミド化合物の代表的な例として、例えば、N-アセトキシ
コハク酸イミド（SP値：26.3）、N-アセトキシマレイン酸イミ
ド（SP値：26.7）、N-アセトキシヘキサヒドロフタル酸イミド
5、N, N'-ジアセトキシシクロヘキサントトラカルボン酸ジイミド（
SP値：28.0）、N-アセトキシフタル酸イミド（SP値：27.
5）、N-アセトキシテトラブロモフタル酸イミド（SP値：30.3
）、N-アセトキシテトラクロロフタル酸イミド（SP値：31.0）
、N-アセトキシヘット酸イミド（SP値：28.7）、N-アセトキ
10 シハイミック酸イミド（SP値：25.3）、N-アセトキシトリメリ
ット酸イミド（SP値：30.0）、N, N'-ジアセトキシピロメリ
ット酸ジイミド（SP値：31.1）、N, N'-ジアセトキシナフタ
レンテトラカルボン酸ジイミド（SP値：29.2）、N-プロピオニ
ルオキシフタル酸イミド（SP値：26.5）、N-ブチリルオキシフ
15 タル酸イミド（SP値：25.8）、N-イソブチリルオキシフタル酸
イミド、N-バレリルオキシフタル酸イミド（SP値：25.1）、N
-ピバロイルオキシフタル酸イミド、N-ヘキサノイルオキシフタル酸
イミド（SP値：24.1）、N-オクタノイルオキシフタル酸イミド
（SP値：23.4）、N-デカノイルオキシフタル酸イミド（SP値
20 : 22.8）、N-ラウロイルオキシフタル酸イミド（SP値：22.
3）、N-ミリストイルオキシフタル酸イミド、N-パルミトイルオキ
シフタル酸イミド、N-ステアロイルオキシフタル酸イミド、N-ベン
ゾイルオキシフタル酸イミドなどの式（1）におけるRがアセチル基等
のアシル基である化合物；N-メトキシメチルオキシフタル酸イミド（
25 SP値：25.3）、N-（2-メトキシエトキシメチルオキシ）フタ
ル酸イミド（SP値：24.1）、N-テトラヒドロピラニルオキシフ

タル酸イミド（SP値：24.7）などの式（1）におけるRがヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール結合を形成可能な基である化合物；N-メタンスルホンイルオキシフタル酸イミド（SP値：25.9）、N-（p-トルエンシルホンイルオキシ）フタル酸イミド（SP値：25.6）などの式（1）におけるRがスルホン基である化合物；N-ヒドロキシフタル酸イミドの硫酸エステル（SP値：29.8）、硝酸エステル（SP値：28.5）、リン酸エステル（SP値：29.6）又はホウ酸エステル（SP値：28.6）などの式（1）におけるRが無機酸からOH基を除いた基である化合物などが挙げられる。

- 10 また、好ましいイミド化合物の他の代表的な化合物として、例えば、N-アセトキシ- α -メチルコハク酸イミド、N-アセトキシ- α -エチルコハク酸イミド、N-アセトキシ- α , α -ジメチルコハク酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ジメチルコハク酸イミド、N-アセトキシ- α , α , β , β -テトラメチルコハク酸イミドなどの、式（1a）におけるR¹~R⁴のうち少なくとも1つがアルキル基（例えばC₁₋₆アルキル基）である化合物（好ましくはR¹~R⁴のうちアルキル基以外の基が水素原子である化合物）；N, α , β -トリスアセトキシコハク酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ビス（プロピオニルオキシ）コハク酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ビス（ブチリルオキシ）コハク酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ビス（イソブチリルオキシ）コハク酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ビス（バレリルオキシ）コハク酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ビス（ピバロイルオキシ）コハク酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ビス（ヘキサノイルオキシ）コハク酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ビス（オクタノイルオキシ）コハク酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ビス（デカノイルオキシ）コハク酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ビス（ラウロイルオキシ）コハク
- 15
- 20
- 25

酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ビス (ミリストイルオキシ) コハク酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ビス (パルミトイルオキシ) コハク酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ビス (ステアロイルオキシ) コハク酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ビス (シクロペンタンカルボニルオキシ) コハク酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ビス (シクロヘキサンカルボニルオキシ) コハク酸イミド、N-アセトキシ- α , β -ビス (ベンゾイルオキシ) コハク酸イミドなどの式 (1a) における R^1 及び R^3 がアシルオキシ基である化合物 (好ましくは R^2 及び R^4 が水素原子である化合物) ; N-アセトキシ-4-メトキシカルボニルフタル酸イミド (S P 値 : 27.9)、N-アセトキシ-4-エトキシカルボニルフタル酸イミド (S P 値 : 27.1)、N-アセトキシ-4-プロポキシカルボニルフタル酸イミド (S P 値 : 26.4)、N-アセトキシ-4-イソプロポキシカルボニルフタル酸イミド、N-アセトキシ-4-ブトキシカルボニルフタル酸イミド (S P 値 : 25.8)、N-アセトキシ-4-イソブトキシカルボニルフタル酸イミド、N-アセトキシ-4-t-ブトキシカルボニルフタル酸イミド、N-アセトキシ-4-ペンチルオキシカルボニルフタル酸イミド (S P 値 : 25.3)、N-アセトキシ-4-ヘキシルオキシカルボニルフタル酸イミド (S P 値 : 24.9)、N-アセトキシ-4-オクチルオキシカルボニルフタル酸イミド (S P 値 : 24.1)、N-アセトキシ-4-デシルオキシカルボニルフタル酸イミド (S P 値 : 23.5)、N-アセトキシ-4-ドデシルオキシカルボニルフタル酸イミド (S P 値 : 23.0)、N-アセトキシ-4-テトラデシルオキシカルボニルフタル酸イミド、N-アセトキシ-4-ヘキサデシルオキシカルボニルフタル酸イミド、N-アセトキシ-4-オクタデシルオキシカルボニルフタル酸イミド、N-アセトキシ-4-シクロペンチルオキシカルボニルフタル酸イミド、

N-アセトキシ-4-シクロヘキシルオキシカルボニルフタル酸イミド、N-アセトキシ-4-フェノキシカルボニルフタル酸イミド、N-アセトキシ-4-ベンジルオキシカルボニルフタル酸イミドなどの式 (1c) における R⁶ が置換オキシカルボニル基である化合物；

5 N-アセトキシ-4, 5-ビス (メトキシカルボニル) フタル酸イミド (S P 値 : 28. 1)、N-アセトキシ-4, 5-ビス (エトキシカルボニル) フタル酸イミド (S P 値 : 26. 8)、N-アセトキシ-4, 5-ビス (プロポキシカルボニル) フタル酸イミド (S P 値 : 25. 8)、N-アセトキシ-4, 5-ビス (イソプロポキシカルボニル) フタル酸イミド、

10 N-アセトキシ-4, 5-ビス (ブトキシカルボニル) フタル酸イミド (S P 値 : 25. 0)、N-アセトキシ-4, 5-ビス (イソブトキシカルボニル) フタル酸イミド、N-アセトキシ-4, 5-ビス (t-ブトキシカルボニル) フタル酸イミド、N-アセトキシ-4, 5-ビス (ペンチルオキシカルボニル) フタル酸イミド (S P 値 : 24. 4)、

15 N-アセトキシ-4, 5-ビス (ヘキシルオキシカルボニル) フタル酸イミド (S P 値 : 23. 8)、N-アセトキシ-4, 5-ビス (オクチルオキシカルボニル) フタル酸イミド (S P 値 : 22. 9)、N-アセトキシ-4, 5-ビス (デシルオキシカルボニル) フタル酸イミド (S P 値 : 22. 3)、N-アセトキシ-4, 5-ビス (ドデシルオキシカルボニル) フタル酸イミド (S P 値 : 21. 8)、

20 N-アセトキシ-4, 5-ビス (テトラデシルオキシカルボニル) フタル酸イミド、N-アセトキシ-4, 5-ビス (ヘキサデシルオキシカルボニル) フタル酸イミド、N-アセトキシ-4, 5-ビス (オクタデシルオキシカルボニル) フタル酸イミド、N-アセトキシ-4, 5-ビス (シクロペンチルオキシカルボニル) フタル酸イミド、

25 N-アセトキシ-4, 5-ビス (シクロヘキシルオキシカルボニル) フタル酸イミド、N-アセトキシ-4,

5-ビス(フェノキシカルボニル)フタル酸イミド、N-アセトキシ-4, 5-ビス(ベンジロキシカルボニル)フタル酸イミドなどの式(1c)におけるR⁶及びR⁷が置換オキシカルボニル基である化合物などが挙げられる。

- 5 上記の化合物名の後ろの括弧内の数値(S P値)は、F e d o r sの方法による溶解度パラメーター[R.F.Fedors, Polym. Eng. Sci., 14(2), 147(1974); E.A.Grulke, Polymer Handbook, VII/675; 原崎勇次、塗装技術、3、129(1987)参照]の値[単位: (MP a)^{1/2}]を示す。本発明の触媒を無溶媒下での反応や非極性溶媒中での反応に用いる場合
- 10 には、触媒の該反応系での溶解性、触媒活性及びその持続性などの点から、該S P値が30 (MP a)^{1/2}以下、特に26 (MP a)^{1/2}以下であるイミド系化合物が好適に使用される。

- 前記イミド化合物は、対応するRが水素原子である化合物(N-ヒドロキシ環状イミド化合物)に、慣用の保護基導入反応を利用して、所望
- 15 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、N-アセトキシフタル酸イミドは、N-ヒドロキシフタル酸イミドに無水酢酸を反応させたり、塩基の存在下でアセチルハライドを反応させることにより得ることができる。

- なお、前記Rが水素原子である化合物(N-ヒドロキシ環状イミド化合物)は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミンとを反応させ、酸無水物基の開環及び閉環を経てイミド化する方法により得ることができる。
- 20

- 特に好ましいイミド化合物は、脂環式多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物(例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸ジイミド)のヒドロ
- 25

キシル基に保護基を導入することにより得られる化合物などが含まれる。

式 (I) で表される N-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物は、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
5 イミド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 N-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物と従来の N-ヒドロキシ環状イミド化合物 (前記 R が水素原子である化合物) とを併用することもできる。

前記イミド系化合物の使用量は、広い範囲で選択でき、例えば、反応
10 成分 (基質) 1 モルに対して 0.0000001 ~ 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。

15 [助触媒]

本発明では、前記イミド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。

20 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 2 ~ 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 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、
25 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3～1
5 2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V、Mo、Mn、Coなどが好ましい。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。

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
10)、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(ヒドロキシ)、アルコキシ(メトキシ、
15 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、H₂O(アコ)、
20 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、NH₃(アンミン)、NO、NO₂(ニトロ)、NO₃(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。

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
25 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。他の金属元素の化合物としては、前記コバルト又はバナジ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と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）を組み合わせるのも好ましい。

前記金属化合物の使用量は、例えば、前記イミド系化合物1モルに対して、0.001～10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0.00001モル%～10モル%、好ましくは0.1モル%～5モル%程度である。

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。

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。

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、オキシ基、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C₁₋₄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。

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。

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。

前記有機塩の使用量は、例えば、前記イミド系化合物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。

本発明では、また、助触媒として、強酸（例えば、 $pK_a 2$ （ $25^{\circ}C$ ）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、前記イミド系化合物 1 モルに対して、例えば 0.001 ~ 3 モル程度である。

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。

また、本発明では、系内に、ラジカル発生剤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、 t -ブチルヒドロペルオキシド（TBHP）等のヒドロペルオキシドなど）、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、前記イミド系化合物 1 モルに対して、例えば 0.001 ~ 3 モル程度である。

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、前記式（I）において R に相当する基が水素原子である化合物（ N -ヒドロキシ環状イミド化合物）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）触媒活性が長時間維持される、（ii）少量で高い触

媒活性を示す、(iii) 高温でも触媒活性を維持できるという大きな効果が奏される。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。

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、
10 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、
15 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
20 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。

5 [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。

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、オキシ基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリーロキシ基、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。

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。

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

5 。

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。

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-
10 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
15 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
20 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。

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
25 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シ基を有する 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。

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-2 a-パー
ヒドロアセナフテンメタノール、 α -メチル-3 a-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
5 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。

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
10 族炭化水素基（例えば、C₁₋₄アルキル基、C₆₋₁₄アリール基など）と
非芳香族性炭素環式基（例えば、C₃₋₁₅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
15 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。

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。

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
20 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、ジブ
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
25 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。

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。

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。

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。

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)

- 5 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
- 10 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、
- 15 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
- 20 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、
- 25 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。

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。

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。

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。

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。

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、ツジヨン、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。

20 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

。

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
5 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。

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
10 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。

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、
15 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
20 、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
25 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。

- 5 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。

- 10 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、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-tert-ブチル-4-メチルベンゼン、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。
- 15
- 20

- 25 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、キサントエン等）などが例示できる。

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。

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。

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。

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。

- 5 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
- 10 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。

- 前記共役化合物 (A6) には、共役ジエン類 (A6-1)、 α , β -不飽和
- 15 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。

- 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
- 20 合物、例えば、ビニルアセチレンなども含めるものとする。

- 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
- 25 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。

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。

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фта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。

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。

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-ビニルチオフエ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、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、ビスクロ[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。

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。

[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。

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、オキシ基、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。

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。

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、メタクリロニトリルなどの 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。

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
5 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。

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
10 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
15 -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。

20 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。

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、
25 （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。

- 5 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°C 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
- 10 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。

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。

15

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。

- 20 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。

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

25 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。

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。

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。

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。

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。

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。

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。

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；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。

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。

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20～200℃程度である。反応は、常圧又は加圧下で行う
5 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。

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。前記イミド系触媒を系内に逐次的に添加すると、より高い転
10 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。

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。

15 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。

20 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
25 加又は置換反応生成物又はこれらの誘導体を与える。

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）
5、（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。

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
10置換反応生成物又はこれらの誘導体が生成する。

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。

15 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、オキシ基、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。

20 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
25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。

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、前記N-ヒドロキシ環状イミド化合物を触媒とした場合と同様の酸化活性種〔例えば、イミドN-オキシラジカル ($>NO\cdot$)〕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。

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する。

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1000 ppm以下、さらに好ましくは100 ppm以下である。上記重合禁止剤の量が1000 ppmを超えると反応速度が低下しやすく、前記イミド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

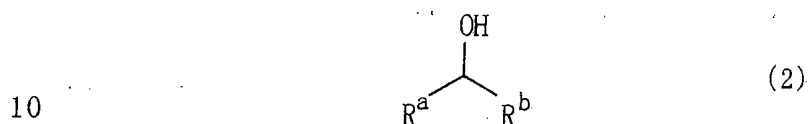
のが好ましい。このことは、化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）とを前記イミド系化合物の存在下で反応させる何れの反応についても当てはまる。

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

5 ような種々の有機化合物を得ることができる。

1. 1, 3-ジヒドロキシ化合物の製造

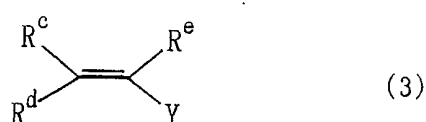
その第 1 の例を説明すると、前記イミド系化合物を触媒とし、下記式
(2)



(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)

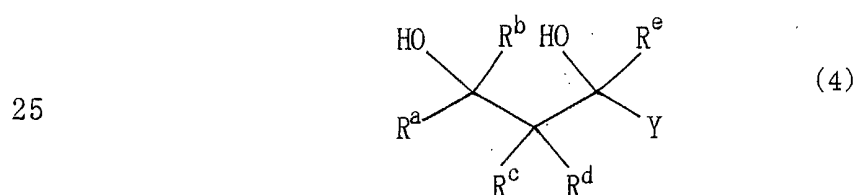
15 で表されるアルコールと、(B11) 下記式 (3)



(式中、 R^a 、 R^b 、 R^c は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を

20 示し、Yは電子吸引性基を示す。R^a、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 (B4-1) 酸素とを反応させることにより、下記式 (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、WO 00/35835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。

[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。

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。

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。

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。

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。

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。

[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。

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C₁₋₆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。

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C₁₋₄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C₁₋₄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、
5 プロピオニル基などの脂肪族アシル基（例えば、C₂₋₇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
10 ミノ、ピペリジノ基などが含まれる。

好ましいR^a、R^d、R^eには、水素原子、炭化水素基〔例えば、C₁₋₆脂肪族炭化水素基（特にC₁₋₄脂肪族炭化水素基など）、C₆₋₁₄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
15 のC₁₋₆ハロアルキル基、特にC₁₋₄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、C₁₋₆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
20 基、アシル基などが含まれる。R^a、R^dとして特に好ましい基は、水素原子、C₁₋₆脂肪族炭化水素基（特にC₁₋₄脂肪族炭化水素基など）、C₆₋₁₄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C₁₋₆ハロアルキル基、特にC₁₋₄ハロアルキル基）など〕
25 、置換オキシカルボニル基（例えば、C₁₋₆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。

R^e 、 R^d 、 R^e (R^e と R^d 、 R^e と R^e 、 R^d と R^e 、又は R^e 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。

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^e 、 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。

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。

[反応]

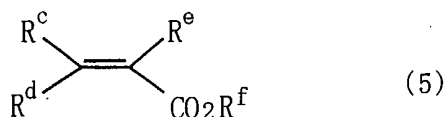
式（２）で表されるアルコールと式（３）で表される活性オレフィン及び酸素との反応は、前記化合物（Ａ）と化合物（Ｂ）との反応について記載した方法に従って行うことができる。

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。

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、アリア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。

2. α -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトン誘導体の製造

前記イミド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)

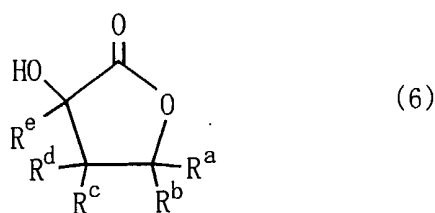


5

(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)

10



15 (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、WO 00/35835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。

[アルコール]

20 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。

[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、

25

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。

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。

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。

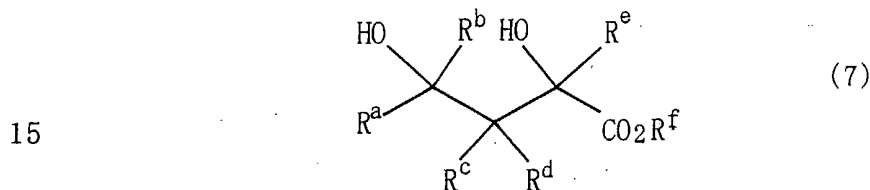
式(5)で表される α 、 β -不飽和カルボン酸誘導体の代表的な例として、例えば、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸フェニルなどの(メタ)アクリル酸エステル；クロトン酸；クロトン酸メチル、クロトン酸エチルなどのクロトン酸エステル；3-メチル-2-ブテン酸；3-メチル-2-ブテン酸メチル、3-メチル-2-ブテン酸エチルなどの3-メチル-2-ブテン酸エステル；2-ペンテン酸；2-ペンテン酸メチル、2-ペンテン酸エチルなどの2-ペンテン酸エステル；2-オクテン酸；2-オクテン酸メチル、2-オクテン酸エチルなどの2-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

ロー 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-
 5 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。

〔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）
 10 ）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。

本発明の方法では、反応中間生成物として、下記式（7）

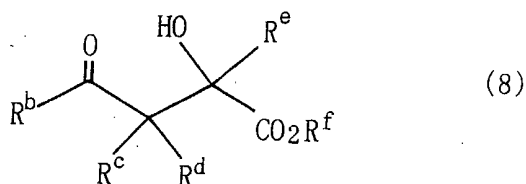


（式中、 R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は前記に同じ）

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
 20 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
 25 （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。

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 $[R^bC(=O)\cdot]$ 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)

5



(式中、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 、 R^f は前記に同じ)

10 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。

15 3. 共役不飽和化合物の製造

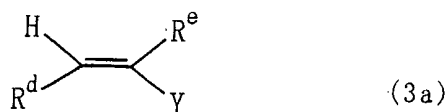
前記イミド系化合物を触媒とし、下記式(2a)



20 (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)

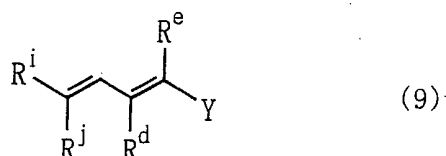
25



(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

5 (9)



(式中、 R^d 、 R^e 、 R^i 、 R^j 、 Y は前記に同じ)

10 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、WO 00/35835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。

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。

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。

20 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。

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、

25

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。

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。

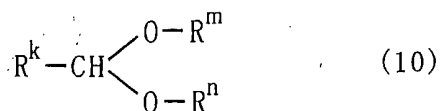
10 反応は前記1, 3-ジヒドロキシ化合物の製造に準じて行うことができる。なお、この反応では、前記式(9)で表される共役不飽和化合物のほか、前記式(4)に対応する化合物(式(4)において、 $R^a=R^i$ R^jCH 基、 $R^b=R^c=H$ である化合物)、及び式(3a)の化合物として $Y=CO_2R^f$ である化合物を用いる場合には、前記式(6)に対応す
15 る化合物(式(6)において、 $R^a=R^iR^jCH$ 基、 $R^b=R^c=H$ である化合物)が生成しうる。

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。
20

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
25 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。

4. β -ヒドロキシアセタール化合物の製造

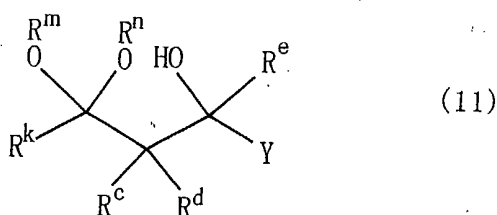
前記イミド系化合物を触媒とし、下記式 (10)



5

(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
10 酸素とを反応させることにより、下記式 (11)



15 (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、WO 00/35835 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。

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
20 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-ジオキサソラ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。

25 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) ; C₆₋₁₄アリール基などが含まれる。好ましいR^m、Rⁿとしては、水素原子、C₁₋₆脂肪族炭化水素基(特に、C₁₋₄アルキル基)、C₃₋₁₀程度の脂環式炭化水素基などが挙げられる。また、R^m、Rⁿ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。

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も前記と同様である。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。

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。

5. ヒドロキシ化合物の製造

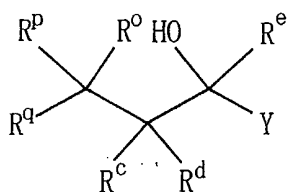
前記イミド系化合物を触媒とし、下記式(12)



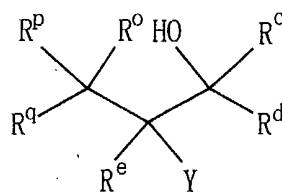
(式中、 R^o 、 R^p 、 R^q は、同一又は異なって、有機基を示す。 R^o 、 R^p 、 R^q は、互いに結合して、隣接する炭素原子とともに環を形成していてもよい)

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

- 5 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)



(13)



(14)

(式中、 R^o 、 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、WO 00/35835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。

- 15 式(12)中、 R^o 、 R^p 、 R^q における有機基としては、前記 R^o 、 R^p 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。

- 20 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antan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
- 25

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。

- 5 R^aとR^bとR^c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。

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(A3-1
10 a)、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(3)で表される活性オレフィンと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
15 成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

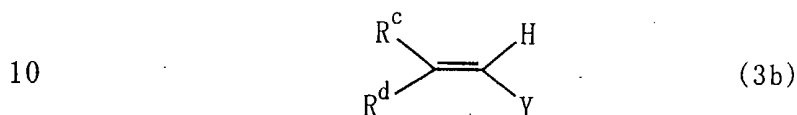
この反応では、式(12)で表される化合物の該メチン炭素部位にラジカルが生成し、これが式(3)で表される活性オレフィンの不飽和結合を構成する2つの炭素原子のうち基Yのβ位の炭素原子又はα位の炭素原子を攻撃して付加するとともに、付加によりα位又はβ位にそれぞれ
20 生成したラジカルに酸素が攻撃することにより、式(13)で表されるヒドロキシ化合物又は式(14)で表されるヒドロキシ化合物が生成するものと考えられる。

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^aとR^bとR^c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
25 し、R^a、R^d、R^eがそれぞれ水素原子又はC₁₋₄アルキル基であり、Y

がアルコキシカルボニル基（例えば、C₁₋₄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、C₁₋₄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。

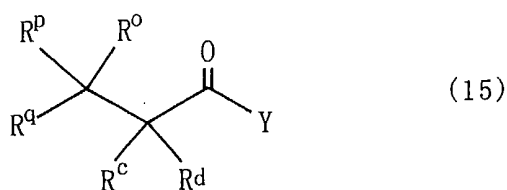
6. カルボニル化合物の製造 (1)

前記イミド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)



(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)

15 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)



20

(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、W O O 0 / 3 5 8 3 5 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。

25 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^o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 ($R^{\circ}=H$)
 及び／又は式 (14) に相当する化合物 ($R^{\circ}=H$) 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
 5 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。

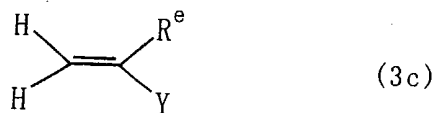
式 (15) で表されるカルボニル化合物は、式 (13) に相当する化合物
 ($R^{\circ}=H$) が系内でさらに酸化されて生成するものと考えられる。

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° と R^p と R^q が互いに結合して隣接する炭素原子
 10 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° 、 R^p 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
 15 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。

7. 電子吸引基含有化合物の製造

前記イミド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)

20

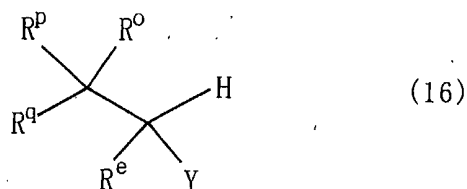


（式中、 R° は水素原子又は有機基を示し、 Y は電子吸引基を示す）

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

25

(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、W O O 0 / 3 5 8 3 5 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。

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 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 ($R^e = R^d = H$)、前記式 (14) に相当する化合物 ($R^e = R^d = H$)、前記式 (15) に相当する化合物 ($R^e = R^d = H$ 、 $R^o = H$ 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。

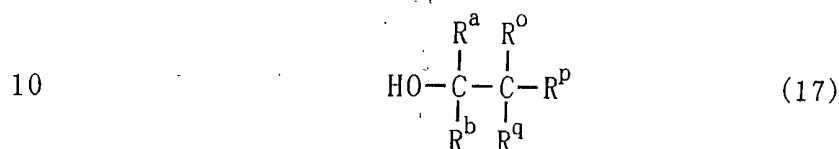
式 (16) で表される化合物は、式 (14) に相当する化合物 ($R^e = R^d = H$) のメチロール基が系内でさらに酸化されてカルボキシル基となり、これが脱炭酸することにより生成するものと考えられる。

こうして製造される式 (16) で表される電子吸引基含有化合物のうち、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)、アリアルオキシカ

ルボニル基、アシル基（例えば、C₁₋₄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。

5 8. アルコールの製造

前記イミド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）



（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、WO 00/35835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。

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。

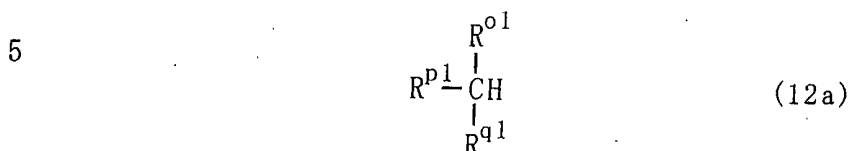
反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。また、反応生成物は前記と同様の分離手段により分離精製できる。

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。

9. カップリング生成物の製造

前記イミド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)



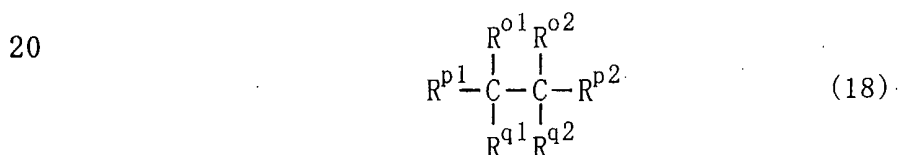
(式中、 $\text{R}^{\text{o}1}$ 、 $\text{R}^{\text{p}1}$ 、 $\text{R}^{\text{q}1}$ は、同一又は異なって、有機基を示す。 $\text{R}^{\text{o}1}$ 、 $\text{R}^{\text{p}1}$ 、 $\text{R}^{\text{q}1}$ は互いに結合して、隣接する炭素原子とともに環を形成していてもよい)

で表されるメチン炭素原子を有する化合物と、下記式 (12b)



(式中、 $\text{R}^{\text{o}2}$ 、 $\text{R}^{\text{p}2}$ 、 $\text{R}^{\text{q}2}$ は、同一又は異なって、有機基を示す。 $\text{R}^{\text{o}2}$ 、 $\text{R}^{\text{p}2}$ 、 $\text{R}^{\text{q}2}$ 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)



(式中、 $\text{R}^{\text{o}1}$ 、 $\text{R}^{\text{p}1}$ 、 $\text{R}^{\text{q}1}$ 、 $\text{R}^{\text{o}2}$ 、 $\text{R}^{\text{p}2}$ 、 $\text{R}^{\text{q}2}$ 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、WO 00/35835 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。

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。

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。

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。

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。

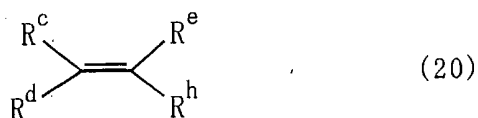
10. カルボニル化合物の製造 (2)

前記イミド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)



(式中、R^e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)

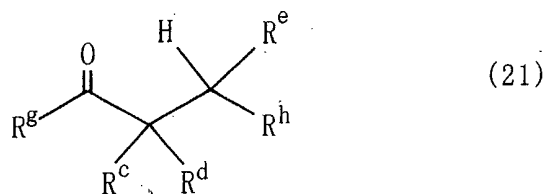


5

(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-炭素結合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)

10



(式中、R^c、R^d、R^e、R^h、R^gは前記に同じ)

15 で表されるカルボニル化合物を得ることができる。

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。

20 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。

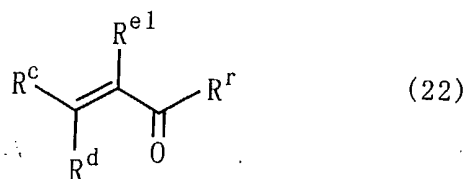
反応は前記本発明の有機化合物の製造法に従って行うことができる。

25 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。

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

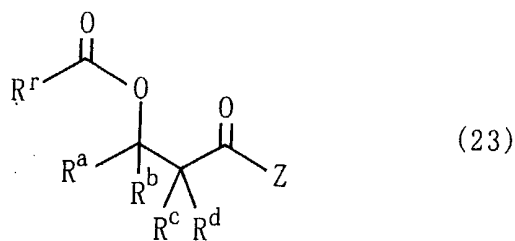
ルが生成し、これが式 (20) で表される化合物の二重結合を構成する炭素原子を攻撃することにより、前記式 (21) で表されるカルボニル化合物が生成するものと考えられる。

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
 5 前記イミド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)



- 10 (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、 $\text{R}^{\text{e}1}$ 、 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)

- 15 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)



- 20 (式中、 Z は、前記式 (22) において $\text{R}^{\text{e}1}$ が水素原子である場合にはヒドロキシル基を示し、 $\text{R}^{\text{e}1}$ が炭化水素基又は複素環式基である場合には該 $\text{R}^{\text{e}1}$ を示す。 R^{a} 、 R^{b} 、 R^{c} 、 R^{d} 、 R^{r} は前記に同じ)

- 25 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]。

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。

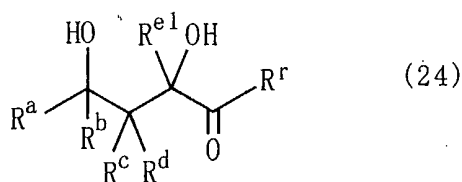
この反応では、例えば、2-プロパノールとメチルビニルケトンとを反応させることにより、3-アセトキシ-3-メチルブタン酸が得られる。また、2-プロパノールとアクロレインとを反応させることにより、

5、3-ホルミルオキシ-3-メチルブタン酸が得られる。

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。

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)

10



(式中、 R^{a} 、 R^{b} 、 R^{c} 、 R^{d} 、 $\text{R}^{\text{e}1}$ 、 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($\text{R}^{\text{r}}\text{C}=\text{O}$ 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 $\text{R}^{\text{e}1}$ 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、 $\text{R}^{\text{e}1}$ 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。

20

25

12. ポリアクリルアミド系重合体の製造

前記イミド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を得られる〔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）

5 参照〕。

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。

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。

13. 酸素原子含有基を含む有機化合物の製造

前記イミド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。

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。前記イミド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0.0000001～1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。

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、
5 例えば、ヒドロキシ基、オキソ基、カルボキシ基、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。

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。

15 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) = $1 / 99 \sim 99.99 / 0.01$ 、好ましくは $10 / 90 \sim 99 / 1$ 程度である。

20 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。

二酸化窒素 (NO_2) と酸素とを組み合わせると、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。

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。

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、酸素原子含有反応剤として酸素 (B4-1) を用いる場合には、反応温度は 0 ~ 300 °C、好ましくは 20 ~ 250 °C 程度である。

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 °C 程度、好ましくは 10 ~ 150 °C 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 °C 程度、好ましくは 10 ~ 125 °C 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 ~ 10 MPa、好ましくは 0.2 ~ 7 MPa 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。

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。

- 5 この方法によれば、温和な条件下、酸素原子含有反応剤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。

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、
10 86467 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
15 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
20 、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ができる〔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〔WO 00/46145（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。

- 25 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〔WO 99/50204（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。

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〕。

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。

- 5 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、又はオキシ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
- 10 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、これらの混合物からは
- 15 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。
- 20 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 pK_a 8.0 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シ基が導入された対応する共役不飽和カルボニル化合物
- 25 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。

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シ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、シクロヘキシルヒドロペルオキシド、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〕。

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）に変換される化合物が得られる。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。

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。

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。

また、前記イミド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。

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 1 1 - 2 3 9 7 3 0 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。

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 1 1 - 2 3 9 7 3 0 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 1 1 - 1 3 6 3 3 9 号（N-ヒドロキシ環状イミド化合物触媒を用いた例）参照〕。

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）が生成する。

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。

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 1 1 - 3 1 5 0 3 6 号公報、特願平 1 1 - 2 5 4 9 7 7 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 2 0 0 0 - 1 5 7 3 5 6 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。

前記イミド系化合物触媒とハロゲン（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 1 1 - 3 7 2 1 7 7 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。

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 2 0 0 0 - 5 8 0 5 4 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。

この反応では、前記イミド系化合物と硝酸類とが反応してイミド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。

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。

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、ヒドロキシ基、オキシ基、カルボキシ基、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。

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とともに、高温反応においても安定性が高い。

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。

実施例 1

p-キシレン 2 ミリモル、N-アセトキシフタルイミド 0.4 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.01 ミリモル、酢酸マンガン (II) 0.01 ミリモル、及び酢酸 5 ml の混合物を、酸素雰囲気下（1 気圧 = 0.1 MPa）、100℃で14時間攪拌した。その結果、テレフタル酸が収率 92%、p-トルイル酸が収率 1% で得られた。

実施例 2

p-キシレン 2 ミリモル、N-アセトキシフタルイミド 0.4 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.01 ミリモル、及び酢酸 5 ml の混合物を、酸素雰囲気下（1 気圧 = 0.1 MPa）、100℃で14時間攪拌した。その結果、テレフタル酸が収率 91%、p-トルイル酸が収率 1%

で得られた。

実施例 3

p-キシレン 2 ミリモル、N-アセトキシフタルイミド 0. 2 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0. 0 1 ミリモル、及び酢酸 2 m l の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧 = 0. 1 MP a)、1 0 0 °C で 1 4 時間攪拌した。その結果、テレフタル酸が収率 8 9 %、p-トルイル酸が収率 1 % で得られた。

実施例 4

p-キシレン 2 ミリモル、N-アセトキシフタルイミド 0. 1 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0. 0 1 ミリモル、及び酢酸 3 m l の混合物を、空気雰囲気下 (3 0 気圧 = 3 MP a)、1 5 0 °C で 3 時間攪拌した。その結果、テレフタル酸が収率 9 0 % で得られた。p-トルイル酸の収率は 1 % 未満であった。

実施例 5

3-メチルキノリン 1 ミリモル、N-アセトキシフタルイミド 0. 1 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0. 0 2 ミリモル、酢酸マンガン (II) 0. 0 0 1 ミリモル、二酸化窒素 0. 1 ミリモル、及び酢酸 5 m l の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧 = 0. 1 MP a)、1 1 0 °C で 1 5 時間攪拌した。その結果、3-キノリンカルボン酸が収率 7 6 % で得られた。3-メチルキノリンの転化率は 8 9 % であった。

なお、N-アセトキシフタルイミドの代わりにN-ヒドロキシフタルイミドを用いた以外は上記と同様の操作を行ったところ、3-キノリンカルボン酸の収率は 6 3 % であった。また、3-メチルキノリンの転化率は 7 6 % であった。

25 実施例 6

内容積 5 0 0 m l のチタン製オートクレーブに、p-トルイル酸 1 5

． 3 6 g (0 . 1 1 3 モル) 、 N - アセトキシフタルイミド 1 . 1 6 g
(5 . 6 5 ミリモル) 、 酢酸コバルト (II) 4 水塩 0 . 1 1 2 g (0 .
4 5 ミリモル) 、 酢酸マンガン (II) 4 水塩 0 . 2 7 7 g (1 . 1 3 ミ
リモル) 、 及び酢酸 1 0 7 g を入れ、酸素と窒素の 1 : 1 混合ガス雰
5 気下 [4 M P a (ゲージ圧)] 、 1 5 0 ° C で 1 時間攪拌した。その結果
、テレフタル酸が収率 9 5 . 6 % で得られた。なお、4 - カルボキシベン
ズアルデヒドが少量副生していた。p - トルイル酸の転化率は 9 7 .
4 % であった。

実施例 7

10 内容積 5 0 0 m l のチタン製オートクレーブに、p - トルイル酸 1 5
． 3 6 g (0 . 1 1 3 モル) 、 N - アセトキシフタルイミド 0 . 2 3 2
g (1 . 1 3 ミリモル) 、 酢酸コバルト (II) 4 水塩 0 . 1 1 2 g (0
． 4 5 ミリモル) 、 酢酸マンガン (II) 4 水塩 0 . 2 7 7 g (1 . 1 3
ミリモル) 、 及び酢酸 1 0 7 g を入れ、酸素と窒素の 1 : 1 混合ガス雰
15 囲気下 [4 M P a (ゲージ圧)] 、 1 7 0 ° C で 1 時間攪拌した。その結
果、テレフタル酸が収率 7 4 . 4 % で得られた。なお、4 - カルボキシ
ベンズアルデヒドが少量副生していた。p - トルイル酸の転化率は 7 7
． 5 % であった。

実施例 8

20 内容積 5 0 0 m l のチタン製オートクレーブに、p - トルイル酸 1 5
． 3 6 g (0 . 1 1 3 モル) 、 N - アセトキシフタルイミド 0 . 2 3 2
g (1 . 1 3 ミリモル) 、 酢酸コバルト (II) 4 水塩 (0 . 7 9 ミリモ
ル) 、 酢酸マンガン (II) 4 水塩 (0 . 7 9 ミリモル) 、 及び酢酸 1 0
7 g を入れ、酸素と窒素の 1 : 1 混合ガス雰
25 気下 [4 M P a (ゲージ
圧)] 、 1 5 0 ° C で 1 時間攪拌した。その結果、テレフタル酸が収率 7
0 . 6 % で得られた。なお、4 - カルボキシベンズアルデヒドが少量副

生していた。p-トルイル酸の転化率は74.3%であった。

実施例 9

内容積350mlの316ステンレス製反応器に、デュレン3.50g (26.1ミリモル; 系中濃度5重量%)、N-アセトキシフタルイ
ミド1.07g (5.22ミリモル)、酢酸コバルト(II) 4水塩0.025g (0.10ミリモル)、酢酸マンガン(II) 4水塩0.065g (0.26ミリモル)、及び酢酸を入れ、反応器を密閉し、酸素50%及び窒素50%の混合ガスにより4MPa (ゲージ圧) まで加圧した。その後、オイルバスにて昇温し、液温を150℃に保持した。4時間
後に冷却して反応を停止させた。その結果、ピロメリット酸が収率49.4%で得られた。デュレンの転化率は100%であった。なお、メチルトリカルボキシベンゼン (収率20.5%)、ジメチルテレフタル酸 (収率2.2%)、トリメチル安息香酸 (収率1.6%) が副生していた。

15 なお、N-アセトキシフタルイミドの代わりにN-ヒドロキシフタルイミドを用いた以外は上記と同様の操作を行ったところ、ピロメリット酸が収率20.9%で得られた。デュレンの転化率は100%であった。なお、メチルトリカルボキシベンゼン (収率34.7%)、ジメチルテレフタル酸 (収率3.3%)、トリメチル安息香酸 (収率1.5%) が副生していた。

実施例 10

内容積350mlの316ステンレス製反応器に、デュレン0.5モル (系中濃度5重量%)、N-アセトキシフタルイミド0.1モル、酢酸コバルト(II) 4水塩0.002モル、酢酸マンガン(II) 4水塩0.005モル、及び酢酸を入れ、反応器を密閉し、酸素50%及び窒素50%の混合ガスにより4MPa (ゲージ圧) まで加圧し、100℃で

1 時間攪拌し、その後、150℃で3時間攪拌した。その結果、ピロメリット酸が収率52.5%で得られた。デュレンの転化率は100%であった。なお、メチルトリカルボキシベンゼン（収率26.1%）、ジメチルテレフタル酸（収率1.1%）、トリメチル安息香酸（収率0.6%）が副生していた。

実施例 1 1

内容積300mlの316ステンレス製反応器に、シクロヘキサン36g（427.7ミリモル）、N-アセトキシフタルイミド175.3mg（0.855ミリモル）、酢酸コバルト（II）4水塩31.98mg（0.128ミリモル）、コバルト（II）アセチルアセトナート45.72mg（0.128ミリモル）、及び酢酸44gを入れ、反応器を密閉し、酸素50%及び窒素50%の混合ガスにより5MPaまで加圧した。その後、オイルバスにて昇温し、液温を125℃に保持した。液温が125℃に到達後、直ぐにガスの吸収が開始し、60分後に冷却して反応を停止させた。反応液に120gの酢酸を加え、固形物をすべて溶解して分析を行ったところ、シクロヘキサンの転化率18.2%で、アジピン酸が選択率60.4%で生成していた。なお、グルタル酸（選択率7.7%）、コハク酸（選択率2.9%）、シクロヘキサノン（選択率17.5%）、シクロヘキサノール（選択率10.3%）及び酢酸シクロヘキシル（選択率1.2%）が副生していた。

実施例 1 2

内容積300mlの316ステンレス製反応器に、シクロヘキサン36g（427.7ミリモル）、N-アセトキシフタルイミド175.3mg（0.855ミリモル）、酢酸コバルト（II）4水塩42.64mg（0.511ミリモル）、コバルト（III）アセチルアセトナート60.96mg（0.511ミリモル）、及び酢酸44gを入れ、反応器

を密閉し、酸素 50% 及び窒素 50% の混合ガスにより 5 MPa まで加圧した。その後、オイルバスにて昇温し、液温を 125℃ に保持した。液温が 125℃ に到達後、直ぐにガスの吸収が開始し、20 分後に冷却して反応を停止させた。反応液に 120 g の酢酸を加え、固形物をすべて溶解して分析を行ったところ、シクロヘキサンの転化率 23.0% で、アジピン酸が選択率 61.2% で生成していた。なお、グルタル酸（選択率 9.7%）、コハク酸（選択率 4.1%）、シクロヘキサノン（選択率 15.7%）、シクロヘキサノール（選択率 8.6%）及び酢酸シクロヘキシル（選択率 0.7%）が副生していた。

10 実施例 13

p-キシレン 2 ミリモル、N-アセトキシフタルイミド 0.1 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.01 ミリモル、酢酸マンガン (II) 0.01 ミリモル、及び酢酸 2 ml の混合物を、酸素雰囲気下（1 気圧 = 0.1 MPa）、100℃ で 14 時間攪拌した。その結果、テレフタル酸が
15 収率 79%、p-トルイル酸が収率 8%、p-カルボキシベンズアルデヒドが収率 5% で得られた。

実施例 14

p-キシレン 2 ミリモル、N, N'-ジアセトキシピロメリット酸ジイミド 0.05 ミリモル、酢酸コバルト (II) 0.01 ミリモル、酢酸
20 マンガン (II) 0.01 ミリモル、及び酢酸 2 ml の混合物を、酸素雰囲気下（1 気圧 = 0.1 MPa）、100℃ で 14 時間攪拌した。その結果、テレフタル酸が収率 78%、p-トルイル酸が収率 14%、p-カルボキシベンズアルデヒドが収率 5% で得られた。

調製例 1（N-ベンゾイルオキシフタルイミドの合成）

25 攪拌機、温度計を備えた 3 L フラスコに、N-ヒドロキシフタルイミド 100 g（613 ミリモル）、ピリジン 53.3 g（674 ミリモル

)、1,4-ジオキサン1100gを入れ、室温で攪拌した。これにベンゾイルクロライド94.8g(674ミリモル)を1時間かけて滴下し、さらに室温で2時間攪拌した。次いで、純水1100gを30分間かけて滴下したところ、副生した塩は溶解し、目的物であるN-ベンゾイルオキシフタルイミドの結晶が析出した。さらに1時間攪拌、熟成した後、結晶をヌッチェにて濾過し、適量の水で洗浄し、減圧下60℃で乾燥することにより、N-ベンゾイルオキシフタルイミドを162g(604ミリモル)得た。N-ベンゾイルオキシフタルイミドの収率はN-ヒドロキシフタルイミド基準で98.6%であった。

10 実施例15

内容積500mlのチタン製オートクレーブに、p-トルイル酸15.36g(0.113モル)、N-ベンゾイルオキシフタルイミド0.301g(1.13ミリモル)、酢酸コバルト(II)4水塩0.112g(0.45ミリモル)、酢酸マンガン(II)4水塩0.277g(1.13ミリモル)、及び酢酸104gを入れ、酸素と窒素の1:1混合ガス雰囲気下[4MPa(ゲージ圧)]、190℃で1時間攪拌した。その結果、テレフタル酸が収率63.2%で得られた。なお、4-カルボキシベンズアルデヒドが少量副生していた。p-トルイル酸の転化率は67.4%であった。

20 実施例16

エチルベンゼン1.062g(10ミリモル)、N-アセトキシフタルイミド0.205g(1ミリモル)、酢酸コバルト(II)四水和物0.025g(0.1ミリモル)、酢酸マンガン(II)四水和物0.025g(0.1ミリモル)、及び酢酸15mlの混合物を、酸素雰囲気下(1気圧=0.1MPa)、100℃で8時間攪拌した。その結果、安息香酸が収率86%、アセトフェノンが収率5%で得られた(ガスクロ

マトグラフィー分析)。エチルベンゼンの転化率は99%であった。

実施例 17

エチルベンゼン 1.062 g (10ミリモル)、N-アセトキシフタルイミド 0.205 g (1ミリモル)、酢酸コバルト (II) 四水和物 0.025 g (0.1ミリモル)、酢酸マンガン (II) 四水和物 0.025 g (0.1ミリモル)、及び酢酸 15 ml の混合物を、空気雰囲気下 [2 MPa (ゲージ圧)]、130℃で8時間攪拌した。その結果、安息香酸が収率85%で得られた (ガスクロマトグラフィー分析)。アセトフェノンは生成していなかった。エチルベンゼンの転化率は96%であった。

実施例 18

酢酸 p-トリル 1.502 g (10ミリモル)、N-アセトキシフタルイミド 0.410 g (2ミリモル)、酢酸コバルト (II) 四水和物 0.025 g (0.1ミリモル)、酢酸マンガン (II) 四水和物 0.025 g (0.1ミリモル)、及び酢酸 13 g の混合物を、酸素雰囲気下 (1気圧 = 0.1 MPa)、100℃で6時間攪拌した。その結果、4-アセトキシ安息香酸が収率77%で得られた (高速液体クロマトグラフィー分析)。酢酸 p-トリルの転化率は86%であった。

実施例 19

β -ピコリン 20.00 g (215ミリモル)、N-アセトキシフタルイミド 8.82 g (43ミリモル)、酢酸コバルト (II) 四水和物 0.535 g (1ミリモル)、酢酸マンガン (II) 四水和物 0.527 g (1ミリモル)、及び酢酸 282.62 g の混合物を、空気を流通させながら [1 MPa (ゲージ圧)]、140℃で3時間攪拌した。その結果、ニコチン酸が収率58%で得られた (ガスクロマトグラフィー分析)。 β -ピコリンの転化率は72%であった。

実施例 2 0

イソプロピルベンゼン 1. 2 0 2 g (1 0 ミリモル)、N-アセトキシフタルイミド 0. 2 0 5 g (1 ミリモル)、酢酸コバルト (II) 四水和物 0. 0 2 5 g (0. 1 ミリモル)、酢酸マンガン (II) 四水和物 0. 0 2 5 g (0. 1 ミリモル)、及び酢酸 1 5 m l の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧 = 0. 1 M P a)、1 0 0 °C で 8 時間攪拌した。その結果、安息香酸が収率 3 0 %、アセトフェノンが収率 9 %、2-フェニル-2-プロパノールが収率 2 % で得られた (ガスクロマトグラフィー分析)。イソプロピルベンゼンの転化率は 6 5 % であった。

10 実施例 2 1

イソプロピルベンゼン 1. 2 0 2 g (1 0 ミリモル)、N-アセトキシフタルイミド 0. 2 0 5 g (1 ミリモル)、酢酸コバルト (II) 四水和物 0. 0 2 5 g (0. 1 ミリモル)、酢酸マンガン (II) 四水和物 0. 0 2 5 g (0. 1 ミリモル)、及び酢酸 1 5 m l の混合物を、酸素雰囲気下 (1 気圧 = 0. 1 M P a)、1 0 0 °C で 2 時間攪拌した。その結果、安息香酸が収率 5 %、アセトフェノンが収率 3 0 %、2-フェニル-2-プロパノールが収率 1 2 % で得られた (ガスクロマトグラフィー分析)。イソプロピルベンゼンの転化率は 5 9 % であった。

実施例 2 2

20 イソプロピルベンゼン 1. 2 0 2 g (1 0 ミリモル)、N-アセトキシフタルイミド 0. 2 0 5 g (1 ミリモル)、酢酸コバルト (II) 四水和物 0. 0 2 5 g (0. 1 ミリモル)、酢酸マンガン (II) 四水和物 0. 0 2 5 g (0. 1 ミリモル)、及び酢酸 1 5 m l の混合物を、空気雰囲気下 (2 M P a)、1 3 0 °C で 8 時間攪拌した。その結果、安息香酸
25 が収率 5 2 %、アセトフェノンが収率 6 %、2-フェニル-2-プロパノールが収率 2 % で得られた (ガスクロマトグラフィー分析)。イソプ

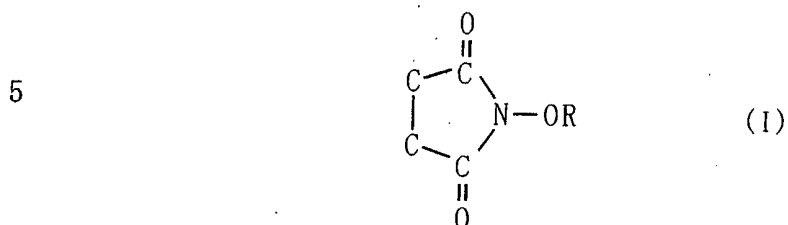
ロピルベンゼンの転化率は68%であった。

実施例 23

p-キシレン50ミリモル、N-アセトキシ- α , α -ジメチルコハク酸イミド (α , α -ジメチルコハク酸イミドアセテート) 1ミリモル、
5、酢酸コバルト (II) 四水和物0.05ミリモル、及び酢酸60mlの混合物を、酸素雰囲気下（風船で供給）、150℃で4時間攪拌した。その結果、テレフタル酸が収率89%、p-トルイル酸が収率3%、p-カルボキシベンズアルデヒドが収率2%で得られた。p-キシレンの転化率は95%であった。

請 求 の 範 囲

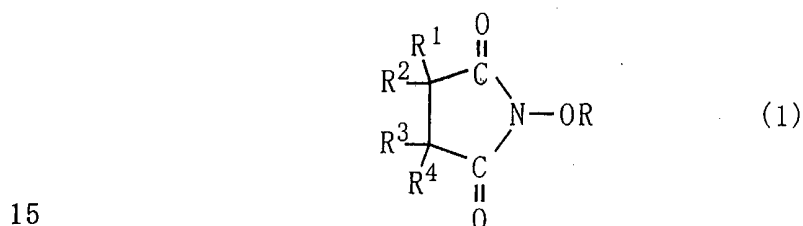
1. 下記式 (I)



(式中、R はヒドロキシル基の保護基を示す)

で表される N-置換環状イミド骨格を有するイミド系化合物で構成され
 10 た触媒。

2. イミド系化合物が、下記式 (1)



(式中、R はヒドロキシル基の保護基を示す。R¹、R²、R³及びR⁴は
 、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール
 基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ
 基、置換オキシカルボニル基、アシル基又はアシルオキシ基を示し、R
 20 ¹、R²、R³及びR⁴のうち少なくとも2つが互いに結合して二重結合、
 又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。前記R¹、R²
 、R³、R⁴、又はR¹、R²、R³及びR⁴のうち少なくとも2つが互いに
 結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には
 、上記式 (1) 中に示される N-置換環状イミド基がさらに1又は2個
 25 以上形成されていてもよい)

で表される化合物である請求の範囲第1項記載の触媒。

3. Rが加水分解性保護基である請求の範囲第1項又は第2項記載の触媒。

4. Rが酸からOH基を除いた基である請求の範囲第1項又は第2項記載の触媒。

5. 5. 酸が、カルボン酸、スルホン酸、炭酸、カルバミン酸、硫酸、硝酸、リン酸又はホウ酸である請求の範囲第4項記載の触媒。

6. イミド系化合物と金属化合物との組み合わせからなる請求の範囲第1項又は第2項記載の触媒。

7. 請求の範囲第1項～第6項の何れかの項に記載の触媒の存在下、
10 (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。

8. ラジカルを生成可能な化合物(A)が、(A1) ヘテロ原子の隣接
15 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
20 選択された化合物である請求の範囲第7項記載の有機化合物の製造法。

9. ラジカル捕捉性化合物(B)が、(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である請求の範囲第7項記載の有機化合物の製造法。

25 10. 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種である請求の範囲第9項記載の有機化合物の製造法。

11. 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)との反応が酸化反応、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である請求の範囲

5 第7項記載の有機化合物の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J31/02, C07C27/12, 33/20, 49/78, 51/21, 51/265, 55/14, 63/04, 63/06, 63/26, 63/313, C07D213/80, 215/54

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-37/36

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

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

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-57814 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 03 March, 1998 (03.03.1998), Claims; Par. Nos. [0017], [0032], [0045] to [0048], [0061] to [0063] (Family: none)	1, 2, 6-11 3-5
A	JP 11-226416 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 24 August, 1999 (24.08.1999), (Family: none)	1-11
A	JP 9-872145 A (Ube Industries, Ltd.), 31 March, 1997 (31.03.1997), (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 January, 2002 (24.01.02)

Date of mailing of the international search report
05 February, 2002 (05.02.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B01J31/02, C07C27/12, 33/20, 49/78, 51/21, 51/265, 55/14, 63/04, 63/06, 63/26, 63/313, C07D213/80, 215/54

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ B01J21/00-37/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

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

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 10-57814 A (ダイセル化学工業株式会社) 1998.03.03、請求の範囲, 【0017】, 【0032】, 【0045】 - 【0048】, 【0061】 - 【0063】 ファミリーなし	1, 2, 6-11 3-5
A	JP 11-226416 A (ダイセル化学工業株式会社) 1999.08.24 ファミリーなし	1-11
A	JP 9-872145 A (宇部興産株式会社) 1997.03.31 ファミリーなし	1-11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

24.01.02

国際調査報告の発送日

05.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

4G

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3416