



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C07C 45/32, 47/02, 47/54, 47/04, B01J 31/24</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/53554</p> <p>(43) 国際公開日 2000年9月14日(14.09.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00987</p> <p>(22) 国際出願日 2000年2月22日(22.02.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/62444 1999年3月9日(09.03.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(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] 〒670-0094 兵庫県姫路市新在家中の町6-20 Hyogo, (JP)</p> <p>(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)</p>	<p>(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING ALDEHYDES</p> <p>(54)発明の名称 アルデヒドの製造法</p> <p>(57) Abstract A process for producing an aldehyde which comprises reacting a 1,2-diol (vic-diol) with oxygen in the presence of a ruthenium catalyst carried on a support to thereby oxidatively cleave the bond between two carbon atoms each having a hydroxyl group attached thereto, thus forming the corresponding aldehyde. The support is exemplified by active carbon, etc. As the catalytic component to be carried on the support, use can be made of organic ruthenium complexes such as dichlorotris(triphenylphosphine) ruthenium (II). By using this process, a 1,2-diol is oxidatively cleaved and thus the corresponding aldehyde can be effectively obtained.</p>		

(57)要約

本発明のアルデヒドの製造法では、担体担持型ルテニウム触媒の存在下、1, 2-ジオール (vic-ジオール) を酸素と反応させて、ヒドロキシル基が結合している2つの炭素原子間を酸化的に開裂させ、対応するアルデヒドを生成させる。前記担体には、活性炭などが含まれる。また、担体に担持する触媒成分として、ジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (II) 等の有機ルテニウム錯体などを使用できる。本発明によれば、酸素により1, 2-ジオールを酸化開裂させて対応するアルデヒドを効率よく得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサオ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

アルデヒドの製造法

5 技術分野

本発明はアルデヒドの製造法、より詳細には、1, 2-ジオール (vic-ジオール) の酸化開裂により対応するアルデヒドを製造する方法に関する。

10 背景技術

1, 2-ジオールの酸化開裂により対応するアルデヒドを生成させる方法として、過ヨウ素酸や四酢酸鉛を用いる方法が知られている。しかし、過ヨウ素酸を用いる方法は、酸化剤が有機溶媒に不溶であるため適用範囲が狭い。また、上記方法では、ヨウ素又は鉛を含む化合物を多量
15 に用いるため、後処理が煩雑となるだけでなく、資源及び環境上の観点からも好ましくない。

一方、ハロゲン化合物や金属化合物を多量に用いることなく基質を酸化する方法として、酸素を酸化剤として利用する触媒的な酸化方法が行われている。しかし、1, 2-ジオールを酸素により酸化開裂させて対
20 応するアルデヒドを効率よく得る方法はほとんどない。

発明の開示

従って、本発明の目的は、酸素により1, 2-ジオールを酸化開裂させて対応するアルデヒドを効率よく得る方法を提供することにある。

25 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、ルテニウム化合物を担体に担持させた触媒を用いると、1, 2-ジオールが酸化

開裂して対応するアルデヒドが効率よく生成することを見だし、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、担体担持型ルテニウム触媒の存在下、1, 2-ジオールを酸素と反応させて、ヒドロキシル基が結合している2つの炭素原子間を酸化的に開裂させ、対応するアルデヒドを生成させるアルデヒドの製造法を提供する。前記担体には活性炭などが含まれる。また、活性炭に担持する触媒成分として有機ルテニウム錯体などが使用できる。

10 発明を実施するための最良の形態

[担体担持型ルテニウム触媒]

担体担持型ルテニウム触媒としては、ルテニウム化合物が担体に担持された触媒であれば特に限定されない。なお、本明細書では、ルテニウム単体もルテニウム化合物に含まれるものとする。前記ルテニウム化合物には、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。

好ましいルテニウム化合物には、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。これらの中でも、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。ルテニウム化合物は単独で又は 2 以上を混合して使用することができる。

前記担体としては、触媒担持用の慣用の担体、例えば、シリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、ゼオライト、チタニア、マグネシアなどの無機の金属酸化物や活性炭などが挙げられる。なかでも、触媒活性の点で活性炭が好ましい。活性炭としては、種々の原料 (例えば、植物系、鉱物系、樹脂系等) から得られる活性炭を使用できる。活性炭はガス賦活性炭及び薬品賦活性炭の何れであってもよい。担体の比表面積は、例えば 10～3000 m^2/g 程度、好ましくは 50～3000 m^2/g 程度である。

ルテニウム化合物の担持量は、担体に対して、例えば 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。触媒の調製は、慣用の方法、例えば、含浸法、沈殿法、イオン交換法などにより行うことができる。

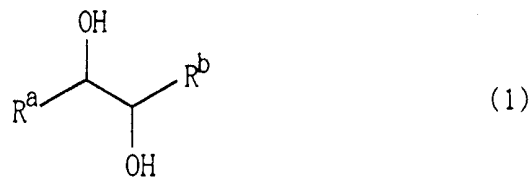
担体担持型ルテニウム触媒の使用量は、ルテニウム化合物として、基質である1, 2-ジオール1モルに対して、例えば0.001~1モル、好ましくは0.01~0.6モル、さらに好ましくは0.02~0.4モル程度である。

- 5 本発明では、助触媒として塩基を用いることができる。塩基を併用すると、反応速度や反応の選択性が向上する場合がある。特に、環状1, 2-ジオールを酸化する場合には、塩基により反応速度が著しく速くなる。前記塩基として、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；
10 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
15 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。

前記塩基の使用量は、基質である1, 2-ジオール1モルに対して、例えば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。

- 20 [1, 2-ジオール]

反応成分（基質）として用いる1, 2-ジオール（vic-ジオール）には、末端vic-ジオール、鎖状内部vic-ジオール、環状vic-ジオールが含まれる。このような1, 2-ジオールとして、例えば、下記式（1）



- 5 (式中、 R^a 、 R^b 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^a 及び R^b は、互いに結合して、隣接する2つの炭素原子と共に環を形成していてもよい)

で表される化合物が挙げられる。

- 前記式(1)中、 R^a 、 R^b における炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらの結合した基が含まれる。脂肪族炭化水素基としては、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、ペンチル、ヘキシル、デシル、ドデシル基などの炭素数1~20(好ましくは1~10)程度のアルキル基；ビニル、アリル、1-ブテニル基などの炭素数2~20(好ましくは2~10)程度のアルケニル基；エチニル、プロピニル基などの炭素数2~20(好ましくは2~10)程度の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、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などの3~20員(好ましくは3~15員、さらに好ましくは5~8員)程度のシクロアルキル基；シクロペンテニル、シクロヘキセニル基などの3~20員(好ましくは3~15員、さらに好ましくは5~8員)程度のシクロアルケニル基などが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、フェニル、ナフチル基などの炭素数6~14(好ましくは6~10)程度の芳香族炭化水素基が挙げられる。

脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した炭化水素基には、

シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル基などのシクロアルキル-アルキル基（例えば、C₃₋₂₀シクロアルキル-C₁₋₄アルキル基など）などが含まれる。また、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した炭化水素基には、アラルキル基（例
5 えば、C₇₋₁₈アラルキル基など）、アルキル置換アリアル基（例えば、1～4個程度のC₁₋₄アルキル基が置換したフェニル基又はナフチル基など）などが含まれる。

好ましい炭化水素基には、C₁₋₁₀アルキル基、C₂₋₁₀アルケニル基、C₂₋₁₀アルキニル基、C₃₋₁₅シクロアルキル基、C₆₋₁₀芳香族炭化水素
10 基、C₃₋₁₅シクロアルキル-C₁₋₄アルキル基、C₇₋₁₄アラルキル基等が含まれる。

上記炭化水素基は、種々の置換基、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、アリアルオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基など）、カルボキシル基
15 、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、複素環式基など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
20 、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、テトラヒドロフラン、オキサゾール、イソオキサゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-ピラン、テトラヒドロピラン、モルホリンなどの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、クロマン、イソクロマンなどの縮合環など）、ヘテロ原子としてイオウ原子を
25 含む複素環（例えば、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-チオピランなどの6員環

、ベンゾチオフェンなどの縮合環など)、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環(例えば、ピロール、ピロリジン、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、ピペリジン、ピペラジンなどの6員環、インドール、インドリン、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。上記複素環式基には、前記炭化水素基が有していてもよい置換基のほか、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、アリアル基(例えば、フェニル、ナフチル基など)などの置換基を有していてもよい。

R^a及びR^bが互いに結合して隣接する2つの炭素原子と共に形成してもよい環としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、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(好ましくは3~15員、さらに好ましくは5~12員)程度の非芳香族性炭素環(シクロアルカン環又はシクロアルケン環);オキサラン、オキササン、アゾリジン、ペルヒドロアジン、チオラン、チアン環などの3~20員(好ましくは3~12員、さらに好ましくは3~8員)程度の非芳香族性複素環(特に、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を含む非芳香族性複素環)が挙げられる。これらの環は前記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、R^bには、水素原子、C₁₋₁₀アルキル基、C₂₋₁₀アルケニル基、C₂₋₁₀アルキニル基、C₃₋₁₅シクロアルキル基、C₆₋₁₀芳香族炭化水素基、C₃₋₁₂シクロアルキル-C₁₋₄アルキル基、C₇₋₁₄アラルキル基などが含まれる。また、R^a、R^bが互いに結合して隣接する2つの炭素原子と共に3~20員程度の非芳香族性炭素環又は非芳香族性複

素環を形成するのも好ましい。

式(1)で表される1, 2-ジオールの代表的な例として、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、2, 3-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、2, 3-ヘキサジオール、3, 4-ヘキサジオール、1, 2-ヘプタンジオール、1, 2-オクタンジオール、2, 3-オクタンジオール、3, 4-オクタンジオール、1, 2-ノナンジオール、1, 2-デカンジオール、1-フェニル-1, 2-エタンジオール、3-フェニル-1, 2-プロパンジオール、1-(2-ピリジル)-1, 2-エタンジオール、1-シクロヘキシル-1, 2-エタンジオール、多価アルコール(例えば、キシリトール、ソルビトール、マンニトールなどのアルジトール類など、又はそれらの誘導体)などの鎖状1, 2-ジオール; 1, 2-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロオクタンジオール、シクリトール類(例えば、イノシトールなど、又はそれらの誘導体)、糖類(例えば、リボース、キシロース、グルコース、マンノース、フルクトース、セルロース、デンプン、アミノ糖など、又はそれらの誘導体)などの環状1, 2-ジオールが挙げられる。

[酸素]

20 酸素は分子状の酸素及び発生機の酸素の何れであってもよい。分子状酸素としては、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を使用してもよい。操作性及び安全性のみならず経済性などの点から、空気を使用するのが好ましい。

25 酸素の使用量は、基質の種類に応じて適宜選択できるが、通常、基質1モルに対して、0.5モル以上(例えば、1モル以上)、好ましくは

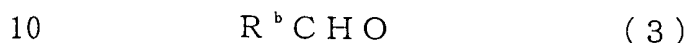
1～100モル、さらに好ましくは2～50モル程度である。基質に対して過剰モルの酸素を使用するが多い。

[反応]

- 反応は液相及び気相の何れで行うこともできる。液相反応の場合、反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、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（トリフルオロトルエン）、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；酢酸などの有機酸などが挙げられる。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。
- 反応温度は、1，2-ジオ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10～150℃、さらに好ましくは3

0～120℃程度である。反応は常圧で行ってもよく、加圧下（例えば、1～100 atm）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。

本発明の方法では、反応により、温和な条件であっても、1, 2-ジオールにおいてヒドロキシル基が結合している2つの炭素原子間が酸化5 的に開裂し、対応するアルデヒドが生成する。例えば、前記式(1)で表される1, 2-ジオールを反応に付すと、下記式(2)及び/又は式(3)



(式中、 R^a 、 R^b は前記に同じ)

で表されるアルデヒドが生成する。なお、式(1)で表される化合物において、 R^a 及び R^b が、互いに結合して、隣接する2つの炭素原子と共に環を形成している場合には、反応により、前記2つの炭素原子間の結15 合が酸化的に開裂し、末端に2つのホルミル基を有する対応するジアルデヒドが生成する。

反応終了後、反応生成物は、慣用の方法、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、容易に分離精製できる。

20 本発明の方法によれば、特定の触媒を用いるため、酸素により1, 2-ジオールが酸化開裂し、対応するアルデヒドが効率よく生成する。

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。

実施例 1

25 4重量% Ru(PPh_3)₃Cl₂ [ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II)] / C 0.1ミリモル(ルテニウム化合

物として)、1, 2-オクタジオール5ミリモル及びトリフルオロメチルベンゼン25mlからなる混合液を、酸素雰囲気下(1気圧)、60℃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に付して分離したところ、ヘプタナールが収率71%で得られた。なお、4-ヘプチル-2-ヘキシルジオキソランが収率9%で生成していたが、対応するカルボン酸は全く生成していなかった。

比較例 1

4重量% Ru (PPh₃)₃Cl₂/C に代えて、担体無担持の Ru (PPh₃)₃Cl₂を0.1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、ヘプタナールが収率13%で得られた。

実施例 2

4重量% Ru (PPh₃)₃Cl₂/C 0.1ミリモル (ルテニウム化合物として)、1-フェニル-1, 2-エタンジオール5ミリモル及びトリフルオロメチルベンゼン25mlからなる混合液を、酸素雰囲気下(1気圧)、60℃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に付して分離したところ、ベンズアルデヒドが収率85%で得られた。

実施例 3

4重量% Ru (PPh₃)₃Cl₂/C 0.1ミリモル (ルテニウム化合物として)、2, 3-オクタジオール5ミリモル及びトリフルオロメチルベンゼン25mlからなる混合液を、酸素雰囲気下(1気圧)、60℃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に付して分離したところ、ヘキサナールが収率61%で得られた。

25 実施例 4

4重量% Ru (PPh₃)₃Cl₂/C 0.1ミリモル (ルテニウム

化合物として)、炭酸カリウム0.15ミリモル、*trans*-1,2-シクロオクタジオール5ミリモル及びトリフルオロメチルベンゼン25mlからなる混合液を、酸素雰囲気下(1気圧)、60℃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に付して分離したところ、オクタジオールが収率62%で得られた。

請 求 の 範 囲

1. 担体担持型ルテニウム触媒の存在下、1, 2-ジオールを酸素と反応させて、ヒドロキシル基が結合している2つの炭素原子間を酸化的に開裂させ、対応するアルデヒドを生成させるアルデヒドの製造法。
- 5 2. 担体が活性炭である請求の範囲第1項記載のアルデヒドの製造法。
3. 担体に担持する触媒成分が有機ルテニウム錯体である請求の範囲第1項又は第2項記載のアルデヒドの製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00987

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C07C45/32, C07C47/02, C07C47/54, C07C47/04, B01J31/24		
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.Cl. ⁷ C07C45/29-45/39		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN) CASREACT (STN) REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 55-102528, A (Mitsui Petrochemical Ind. Ltd.), 05 August, 1980 (05.08.80),	1-2
Y	page 3, upper right column, lines 2 to 10; page 4, upper left column, lines 5 to 15 (Family: none)	3
Y	JP, 57-192326, A (Sagami Chemical Research Center), 26 November, 1982 (26.11.82),	3
	page 2, lower left column, line 14 to lower right column, line 17 (Family: none)	
Y	FR, 2460908, A2 (INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE), 30 January, 1981 (30.01.81),	3
	page 1, lines 1 to 19 (Family: none)	
Y	GB, 2312209, A (Zeneca Limited), 22 October, 1997 (22.10.97), page 1, lines 5-25 (Family: none)	3
PY	JP, 11-226417, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 24 August, 1999 (24.08.99) Page 5, column 7, line 44 to page 6, column 10, line 21 & WO, 99/04221, A1 & EP, 980706, A1	3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&"	document member of the same patent family
"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		
Date of the actual completion of the international search 27 April, 2000 (27.04.00)	Date of mailing of the international search report 16.05.00	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00987

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	COLEMAN, K. S., et al., "Selective Catalytic Oxidation of Alcohols by Ruthenium-Copper bifunctional System Using Molecular Oxygen", Eur. J. Inorg. Chem., 1998, Vol. 11, pp.1673-1675	3
Y	Lenz, R., et al., "Tetra- <i>n</i> -propylammonium perruthenate (TPAP) - catalysed oxidations of alcohols using molecular oxygen as a co-oxidant", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1., 1997, Vol.22, pp.3291-3292	3
Y	MARKO, I. E., et. al., "Efficient, Aerobic, Ruthenium-Catalyzed Oxidation of Alcohols into Aldehydes and Ketones", J. Am. Chem. Soc., 1997, Vol. 119, No. 51, pp. 12661-12662	3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ C07C45/32, C07C47/02, C07C47/54, C07C47/04,
 B01J31/24

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. Cl⁷ C07C45/29-45/39

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

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)
 CA (STN)
 CASREACT (STN)
 REGISTRY (STN)

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	JP, 55-102528, A (三井石油化学工業株式会社), 5. 8月. 1980 (05.08.80)第3頁右上欄第2-10行、第4頁左上欄第5-15行 (ファミリーなし)	1-2
Y	JP, 57-192326, A (財団法人相模中央化学研究所), 26. 11月. 1982 (26.11.82)第2頁左下欄第14行-右下欄第17行 (ファミリーなし)	3
Y	JP, 57-192326, A (財団法人相模中央化学研究所), 26. 11月. 1982 (26.11.82)第2頁左下欄第14行-右下欄第17行 (ファミリーなし)	3
Y	FR, 2460908, A2 (INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE), 30. 1月. 1981 (30.01.81)第1頁第1-19行 (ファミリーなし)	3

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 27.04.00	国際調査報告の発送日 16.05.00
------------------------	------------------------

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) 原 健司 電話番号 03-3581-1101 内線 3443
--	---

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	GB, 2312209, A (Zeneca Limited), 22. 10月. 1997 (22. 10.97)第1頁第5-25行 (ファミリーなし)	3
PY	JP, 11-226417, A(ダイセル化学工業株式会社), 24. 8月. 1999 (24.08.99)第5頁第7欄第44行-第6頁第10欄第21行 & WO, 99/04221, A1 & EP, 980706, A1	3
Y	COLEMAN, K. S., et. al., "Selective Catalytic Oxidation of Alcohols by Ruthenium-Copper bifunctional System Using Molecular Oxygen", Eur. J. Inorg. Chem., 1998, Vol.11, p.1673-1675	3
Y	LENZ, R., et. al., "Tetra- <i>n</i> -propylammonium perruthenate (TPAP)-catalysed oxidations of alcohols using molecular oxygen as a co-oxidant", J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1., 1997, Vol.22, p.3291-3292	3
Y	MARKO, I. E., et. al., "Efficient, Aerobic, Ruthenium-Catalyzed Oxidation of Alcohols into Aldehydes and Ketones", J. Am. Chem. Soc., 1997, Vol.119, No.51, p.12661-12662	3