

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-166153

(P2016-166153A)

(43) 公開日 平成28年9月15日(2016.9.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 249/04 (2006.01)	C07C 249/04	4C037
C07C 251/48 (2006.01)	C07C 251/48	4H006
C07C 251/38 (2006.01)	C07C 251/38	4H039
C07C 251/40 (2006.01)	C07C 251/40	
C07D 307/52 (2006.01)	C07D 307/52	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-47290 (P2015-47290)
 (22) 出願日 平成27年3月10日 (2015.3.10)

(71) 出願人 597065329
 学校法人 龍谷大学
 京都府京都市伏見区深草塚本町67番地
 (74) 代理人 110000914
 特許業務法人 安富国際特許事務所
 (72) 発明者 兵藤 憲吾
 滋賀県大津市瀬田大江町横谷1-5 学校
 法人 龍谷大学内
 (72) 発明者 大石 尚輝
 滋賀県大津市瀬田大江町横谷1-5 学校
 法人 龍谷大学内
 Fターム(参考) 4C037 HA25
 4H006 AA02 AC59 BA05 BA06 BA07
 BA09 BA16 BA19 BA20 BA21
 BA37 BB12
 4H039 CA99 CL00

(54) 【発明の名称】 アルドキシム化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高価な触媒や試薬を用いることなく、過酷な反応条件も必要としないアルドキシム化合物の製造方法を提供する。

【解決手段】 アルデヒド化合物およびオキシム化合物を、有機溶媒および水中、過塩素酸および/または過塩素酸金属塩の存在下でトランスオキシム化反応させる工程を含むアルドキシム化合物の製造方法に関する。過塩素酸金属塩は、過塩素酸鉄、過塩素酸コバルト、過塩素酸ニッケル、過塩素酸亜鉛、過塩素酸アルミニウム、または、過塩素酸カルシウムであることが好ましい。また、有機溶媒は、塩化メチレンおよび/または二塩化エチレンであることが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルデヒド化合物およびオキシム化合物を、有機溶媒および水中、過塩素酸および/または過塩素酸金属塩の存在下でトランスオキシム化反応させる工程を含むアルドキシム化合物の製造方法。

【請求項 2】

過塩素酸金属塩が、過塩素酸鉄、過塩素酸コバルト、過塩素酸ニッケル、過塩素酸亜鉛、過塩素酸アルミニウム、または、過塩素酸カルシウムである請求項 1 に記載のアルドキシム化合物の製造方法。

【請求項 3】

過塩素酸金属塩が、過塩素酸鉄である請求項 2 に記載のアルドキシム化合物の製造方法。

【請求項 4】

有機溶媒が、塩化メチレンおよび/または二塩化エチレンである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のアルドキシム化合物の製造方法。

【請求項 5】

オキシム化合物が、アセトヒドロキサム酸エチルである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のアルドキシム化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

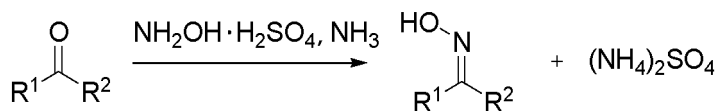
本発明は、医薬品、農薬、化粧品、香料及びそれらの原材料として有用なアルドキシム化合物の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般的なオキシム化合物の製造方法としては、ヒドロキシルアミンとカルボニル化合物との脱水縮合反応が知られているが、ヒドロキシルアミンは、吸湿性を有し、熱にも弱く分解するため、扱いにくい化合物である。そこで、ヒドロキシルアミンはヒドロキシルアミン酸塩として取り扱われることが多い（例えば、非特許文献 1 参照）。

【化 1】



【0003】

しかしながら、この方法では、化学量論の塩基とヒドロキシルアミン酸塩を使用する必要があるとともに、反応後には多量の塩が発生する。そのため、より効率性と経済性に優れたアルドキシム化合物の製造方法の開発が求められていた。

【0004】

他にも脂肪族ニトロ化合物の還元反応、ケトンの酸化的開裂、塩化ニトロシルのアルケンへのマルコフニコフ型の付加反応や、 Barton 反応による合成法が知られているが、実用化に耐えるものではなかった。また、トランスオキシム化反応を利用する方法も知られているが、非常に過酷な条件で反応させたり、高価な触媒を使用する必要があった（非特許文献 2 および 3 参照）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】 M. Cocivera, C. A. Fyfe, A. Effio, S. P. Vaish, H. E. Chen, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 1573 - 1578.

【非特許文献 2】 M. Juszkowiak, P. Krzyzanowski, J. P

10

20

30

40

50

r a k t . C h e m . , 1 9 8 9 , 3 3 1 , 8 7 0 - 8 7 2 .

【非特許文献3】C . I s a r t , D . B a s t i d a , J . B u r e s , J . V i l a r r a s a , A n g e w . C h e m . I n t . E d . , 2 0 1 1 , 5 0 , 3 2 7 5 - 3 2 7 9 .

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、高価な触媒や試薬を用いることなく、過酷な反応条件も必要としないアルドキシム化合物の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、温和な条件下での触媒的トランスオキシム化反応について詳細に検討したところ、過塩素酸および/または過塩素酸金属塩の存在下でトランスオキシム化反応させると、触媒と水によってオキシム化合物であるアセトヒドロキサム酸エチルが加水分解され、逐次的にヒドロキシルアミンが発生し、アルデヒドと反応することでアルドキシム化合物が生成し、高価な触媒や試薬を用いることなく、過酷な反応条件も必要なく、アルドキシム化合物を製造できることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明は、アルデヒド化合物およびオキシム化合物を、有機溶媒および水中、過塩素酸および/または過塩素酸金属塩の存在下でトランスオキシム化反応させる工程を含むアルドキシム化合物の製造方法に関する。

【0009】

過塩素酸金属塩が、過塩素酸鉄、過塩素酸コバルト、過塩素酸ニッケル、過塩素酸亜鉛、過塩素酸アルミニウム、または、過塩素酸カルシウムであることが好ましい。

【0010】

過塩素酸金属塩が、過塩素酸鉄であることが好ましい。

【0011】

有機溶媒が、塩化メチレンおよび/または二塩化エチレンであることが好ましい。

【0012】

オキシム化合物が、アセトヒドロキサム酸エチルであることが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、高価な触媒や試薬を用いることなく、過酷な反応条件も必要せずに、温和な反応条件で、かつ、高収率でアルドキシム化合物を得ることができる。また、ヒドロキシルアミン等価体としてオキシム化合物を扱うことが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明のアルドキシム化合物の製造方法は、アルデヒド化合物およびオキシム化合物を、有機溶媒および水中、過塩素酸および/または過塩素酸金属塩の存在下でトランスオキシム化反応させる工程を含むことを特徴とする。

【0015】

アルドキシム化合物としては、 $>C=N-OH$ で表される化学構造を有する限り、特に限定されないが、たとえば以下に列挙する化合物が挙げられる。なかでも2-ナフトアルドキシム、1-ナフトアルドキシム、ベンズアルドキシム、4-メトキシベンズアルドキシム、1-デカナルアルドキシムなどが好ましい。

【0016】

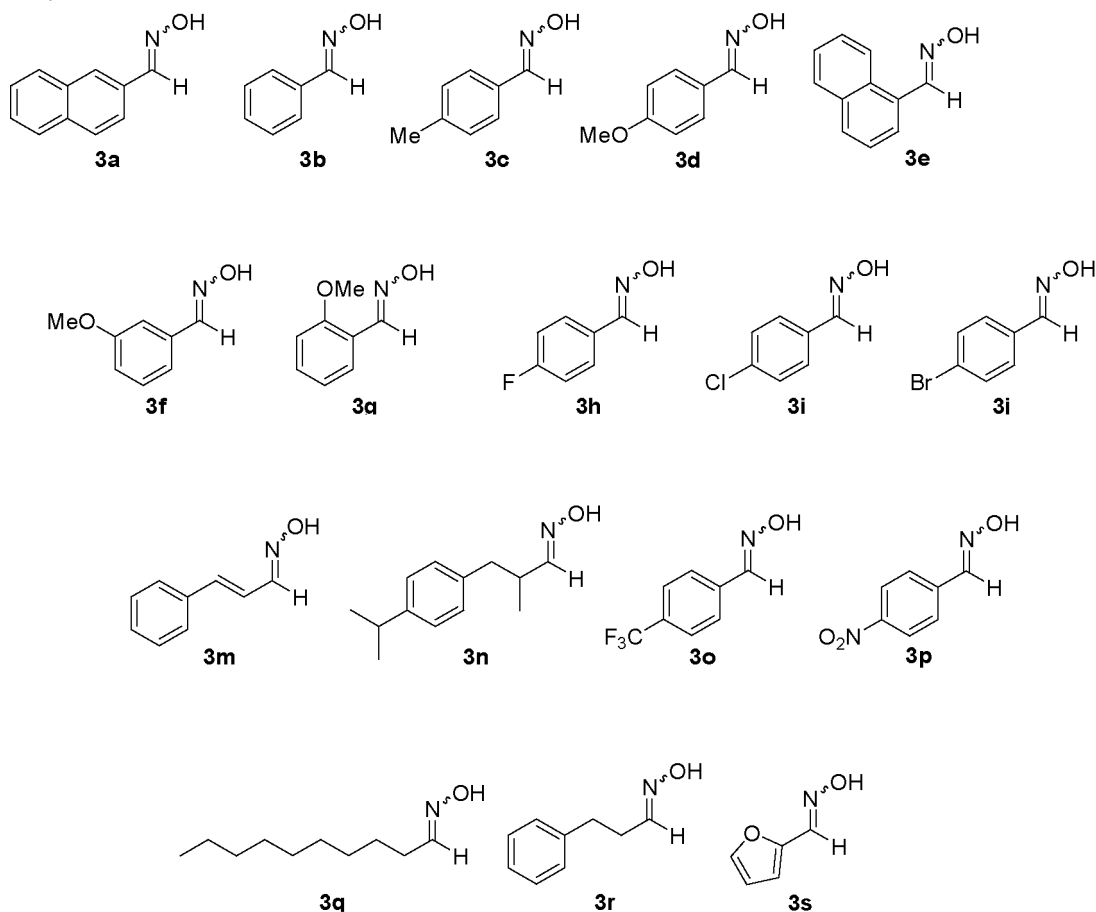
10

20

30

40

【化 2】



10

20

【0017】

アルデヒド化合物とは、アルデヒド基を有する限り特に限定されないが、たとえば、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、アニスアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、フルオロベンズアルデヒド、クロロベンズアルデヒド、プロモベンズアルデヒド、シナムアルデヒド、イソプロピルフェニル-イソブチルアルデヒド、トリフルオロトルアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、デカナル、フェニルプロピオアルデヒド、フルフラールなどが挙げられる。中でも、アルドキシム化合物の収率の点で、2-ナフトアルデヒド、4-トルエンアルドキシムが好ましい。

30

【0018】

オキシム化合物とは、 $>C=N-OH$ で表される構造を有する限り特に限定されないが、たとえばアセトヒドロキサム酸エチル、アセトンオキシム、アセトアルドキシム、シクロヘキサノンオキシム、メチルエチルケトキシムなどが挙げられる。中でも、アルドキシム化合物の収率の点で、アセトヒドロキサム酸エチルが好ましい。

40

【0019】

有機溶媒としては、特に限定されないが、たとえば塩化メチレン、二塩化エチレン、クロロホルム、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エタノール、アセトニトリル、酢酸エチルなどが挙げられる。中でも、アルドキシム化合物の収率の点で、塩化メチレン、二塩化エチレンが好ましい。

【0020】

過塩素酸とは、 $HClO_4$ で表される過ハロゲン酸であり、過塩素酸金属塩とは過ハロゲン酸の金属塩である。金属塩の金属としては、特に限定されないが、過塩素酸鉄(Fe(II)、Fe(III))、Co、Ni、Zn、Al、Ca、Cu、Mn、Agなどが挙げられる。中でも、アルドキシム化合物の収率の点で、Fe(II)、Fe(III)、

50

Co、Ni、Zn、Al、Caが好ましい。

【0021】

アルデヒド化合物に対するオキシム化合物の添加量は、アルデヒド化合物1モルに対して1~2モルが好ましく、1~1.5モルがより好ましい。1モル未満では、反応は完結しない。

【0022】

水の添加量は、アルデヒド化合物1モルに対して0.1~5モルが好ましく、0.2~3モルがより好ましい。5モルを超えると、有機相と水相が分離し、反応が完結しない傾向がある。ここで、水の添加量とは、反応系中に存在する水の量を意味し、過塩素酸、過塩素酸が水和物である場合には、水和物に由来する水を含むものである。よって、水和物の場合には、別途、水を添加する必要が無い場合がある。

10

【0023】

過塩素酸および/または過塩素酸金属塩の添加量は、アルデヒド化合物1モルに対して0.001~10モルが好ましく、1~5モルがより好ましい。0.001モル未満では、反応が完結しない傾向がある。

【0024】

反応温度は特に限定されないが、10~40℃が好ましく、20~30℃がより好ましい。40℃を超えると、溶媒が揮発する傾向がある。また、反応時間も特に限定されないが、12~72時間が好ましく、24~72時間がより好ましい。12時間未満では、反応が完結しない傾向がある。

20

【0025】

本発明の製造方法によって得られたアルドキシム化合物は、医薬品、農薬、化粧品、香料およびそれらの原材料として有用である。

【実施例】

【0026】

以下、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明は、以下の実施例に限定されない。

【0027】

実施例5((E/Z)-2-ナフトアルドキシムの合成)

室温、アルゴン雰囲気下、試験管(攪拌子入)に2-ナフトアルデヒド(26mg、0.170mmol、1.0eq.)、過塩素酸鉄六水和物(6.1mg、0.0170mmol、10mol%)、塩化メチレン(1.7ml、0.10M)、アセトヒドロキサム酸エチル(26.3mg、0.255mmol、1.5eq.)を加え、室温で24時間攪拌した。その後、酢酸エチル20mlを加え、反応液をシリカゲルパッドに通して減圧濾過し、溶媒を留去してNMRを測定した。ヘキサン/酢酸エチル=9/1~8/2をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(関東化学 silica gel 60(40-50μm))で精製し、白色の(E/Z)-2-ナフトアルドキシムを28.8mg(収率99%)得た。化合物3のNMRデータは、以下の通りである。

30

【0028】

(E)-3:

40

¹H-NMR(CDCl₃, 400MHz, ppm) 7.50-7.52(m, 2H), 7.83-7.89(m, 5H), 7.95(s, 1H), 8.31(s, 1H);
¹³C-NMR(CD₃OD, 100MHz, ppm) 123.69, 127.57, 127.77, 128.80, 129.02, 129.25, 129.41, 132.09, 134.72, 135.36, 150.38

(Z)-3:

¹H-NMR(CDCl₃, 400MHz, ppm) 7.50-7.57(m, 3H), 7.84-7.92(m, 3H), 8.01(d, J=8.4Hz, 1H), 8.47(s, 1H);

¹³C-NMR(CD₃OD, 100MHz, ppm) 127.47, 128.37,

50

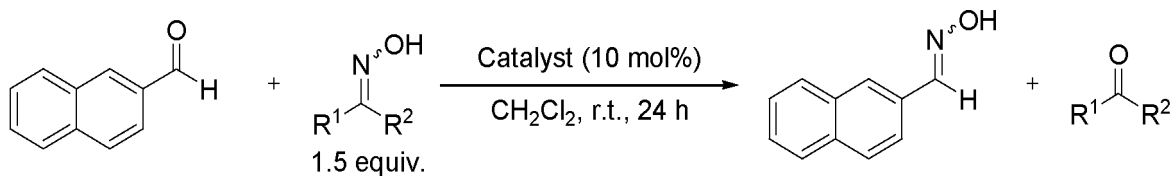
1 2 8 . 5 9 , 1 2 8 . 6 5 , 1 2 8 . 8 6 , 1 2 9 . 8 9 , 1 2 9 . 9 5 , 1 3 2 . 3
2 , 1 3 4 . 5 1 , 1 3 5 . 1 2 , 1 4 6 . 9 0

【 0 0 2 9 】

実施例 1 ~ 4、6 ~ 13 および比較例 1 ~ 14

触媒およびオキシム化合物として表 1 に記載した化合物を使用したこと以外は、実施例 5
と同様にして、アルドキシム化合物を合成した。表 1 に、アルドキシム化合物の E / Z と
収率を示す。なお、E / Z は混合物の ^1H -NMR チャートをもとにして決定した。

【 化 3 】



10

【 0 0 3 0 】

【表 1】

実施例番号	触媒	オキシム化合物		アルドキシム化合物		
		R ¹	R ²	E/Z ^a	Yield (%) ^b	
比較例	1	–	Me	Me	–	0
	2	HCOOH	Me	Me	–	3
	3	AcOH	Me	Me	–	0
	4	TFA	Me	Me	94/6	12
	5	MsOH	Me	Me	99/1	16
	6	H ₂ SO ₄	Me	Me	95/5	25
	7	TfOH	Me	Me	95/5	20
	8	TsOH	Me	Me	98/2	15
	9	38wt% HCl aq.	Me	Me	98/2	7
	10	Fe(OTf) ₂	Me	Me	67/33	18
	11	Fe(OAc) ₂	Me	Me	–	0
	12	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Me	Me	–	0
	13	FeCl ₃	Me	Me	80/20	15
	14	Fe(BF ₄) ₂ ·6H ₂ O	Me	Me	82/18	33
実施例	1	Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Me	Me	91/9	43
	2	Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Me	Et	96/4	57
	3	Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	–(CH ₂) ₅ –		94/6	68
	4	Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Me	H	83/7	41
	5	Fe(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Me	OEt	96/4	99
	6	Mn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Me	OEt	89/11	20
	7	Co(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Me	OEt	99/1	83
	8	Ni(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Me	OEt	>99/<1	62
	9	Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Me	OEt	86/14	36
	10	Zn(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Me	OEt	99/1	70
	11	Al(ClO ₄) ₃ ·9H ₂ O	Me	OEt	96/4	90
	12	Ca(ClO ₄) ₂ ·4H ₂ O	Me	OEt	93/7	65
	13	70 wt% HClO ₄ aq.	Me	OEt	97/3	96

a) E/Z ratio was determined by ¹H NMR from crude mixtures. b) Isolated yield.

【 0 0 3 1 】

表 1 の結果から、触媒には過塩素酸鉄六水和物もしくは 70 wt % 過塩素酸水溶液、オキシムにはアセトヒドロキサム酸エチルを組み合わせたときが最も優れた結果を示すことが分かる。過塩素酸金属塩の触媒活性は、

10

20

30

40

50

Fe(II), Fe(III) > Al > Co > Zn > Ca > Ni > Cu > Mn
 という結果になった。

【0032】

実施例14および15

有機溶媒を表2に記載した有機溶媒に変更したこと以外は、実施例5と同様にして、アルドキシム化合物を合成した。表2に、アルドキシム化合物のE/Zと収率を示す。

【0033】

【表2】

実施例	有機溶媒	Ratio (-) ^{a)}	Yield (%) ^{b)}
5	CH ₂ Cl ₂	96/4	99
14	ClCH ₂ CH ₂ Cl	97/3	91
15	CHCl ₃	>99/<1	55

10

a) Determined by ¹H NMR from crude mixtures. b) Isolated yield.

【0034】

クロホルムCHCl₃だけ原料が残っており、塩化メチレンCH₂Cl₂と二塩化エチレンClCH₂CH₂Clが最適であることが分かった。

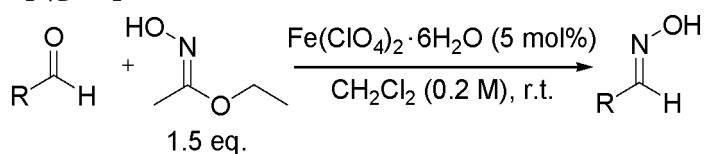
【0035】

実施例16~28

触媒として過塩素酸鉄を、オキシム化合物としてアセトヒドロキサム酸エチルを使用したこと以外は実施例5と同様にして、各種アルデヒド化合物をトランスオキシム化させ、アルドキシム化合物を合成した。

20

【化4】



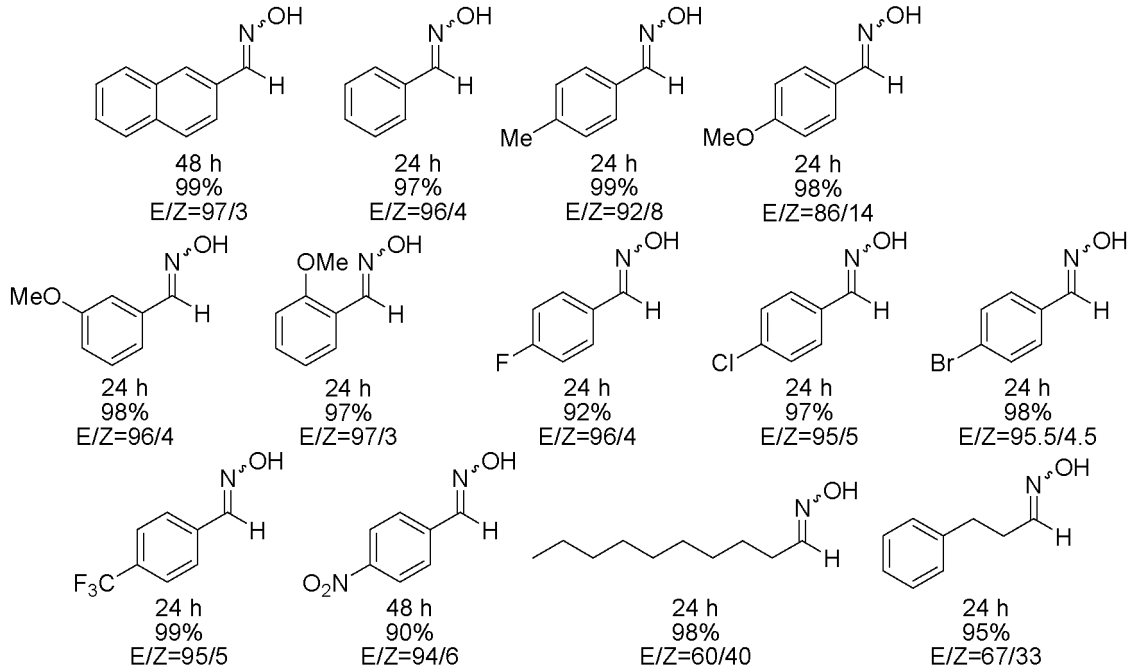
【0036】

以下にその結果を示す。ここで、化学式下に記載した時間は下記の合成方法で合成した際の反応時間、百分率は反応収率、E/ZはE体とZ体の生成割合を表す。

30

【0037】

【化5】



10

【0038】

20

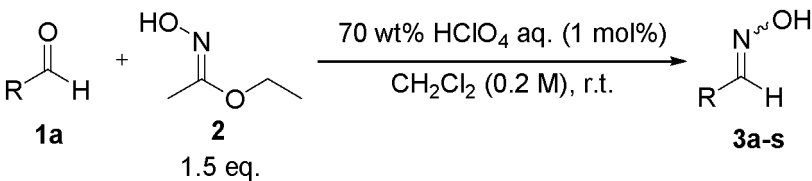
これらの実験結果から、芳香族アルデヒドは、電子供与性・ハロゲン系・電子求引性置換基を問わず、対応するアルドオキシムが高収率で得られた。置換基の位置が異なっても高収率を得られた。脂肪族アルデヒドもまた、高収率で得られた。

【0039】

実施例29~45

触媒として1モル%の過塩素酸を、オキシム化合物としてアセトヒドロキサム酸エチルを使用したこと以外は実施例5と同様にして、各種アルデヒド化合物をトランスオキシム化させ、アルドオキシム化合物を合成した。

【化6】

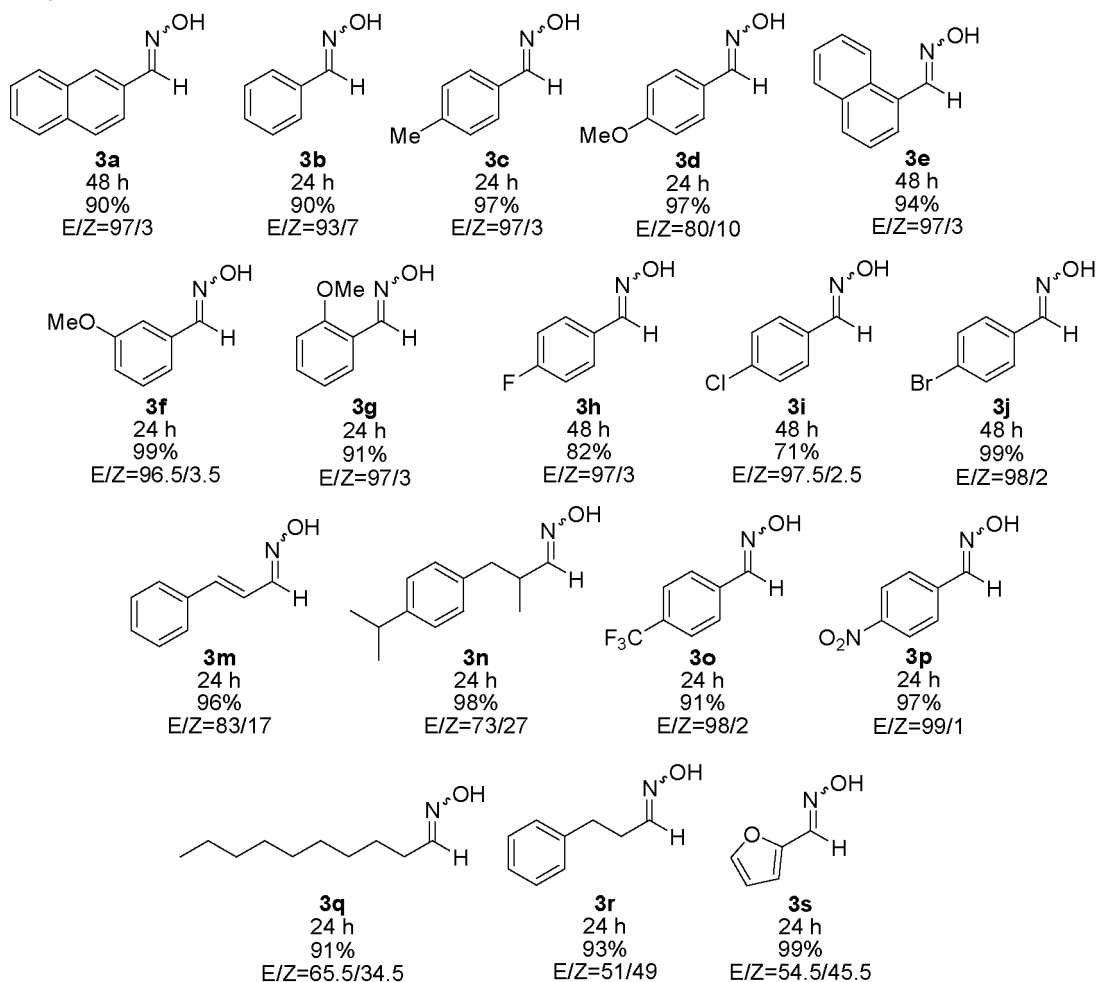


30

【0040】

以下にその結果を示す。ここで、化学式下に記載した時間は下記の合成方法で合成した際の反応時間、百分率は反応収率、E/ZはE体とZ体の生成割合を表す。

【化7】



10

20

【0041】

実施例29～45で合成した各種アルドキシム化合物の¹H-NMR(400MHz, CDCl₃)のスペクトルを以下に示す。

30

【0042】

2-Naphthaldehyde oxime (3a)

(E)-3a: 7.48-7.52(m, 2H), 7.84-7.86(m, 4H), 7.87(s, 1H), 8.29(s, 1H);

(Z)-3a: 7.49-7.57(m, 3H), 7.84-7.92(m, 3H), 8.02(d, J=8.6Hz, 1H), 8.49, (s, 1H).

【0043】

Benzaldehyde oxime (3b)

(E)-3b: 7.37-7.41(m, 3H), 7.57-7.59(m, 2H), 8.16(s, 1H), 8.38(br, 1H);

(Z)-3b: 7.39(s, 1H), 7.41-7.47(m, 3H), 7.92-7.95(m, 2H).

40

【0044】

4-Tolualdehyde oxime (3c)

(E)-3c: 2.37(s, 3H), 7.19(d, J=8.1Hz, 2H), 7.47(d, J=8.1Hz, 2H), 8.13(s, 1H), 8.56(br, 1H);

(Z)-3c: 2.39(s, 3H), 7.24(d, J=8.1Hz, 2H), 7.34(s, 1H), 7.83(d, J=8.1Hz, 2H).

【0045】

50

4 - Anisaldehyde oxime (3 d)
(E) - 3 d: 3.83 (s, 3H), 6.91 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.52 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.11 (s, 1H), 8.66 (br, 1H);
(Z) - 3 d: 3.07 (s, 3H), 6.94 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.30 (s, 1H), 7.93 (d, J = 9.0 Hz, 2H).

【0046】

1 - Naphthaldehyde oxime (3 e)
(E) - 3 e: 7.48 - 7.59 (m, 3H), 7.78 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.89 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 8.25 (br, 1H), 8.45 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.83 (s, 1H);
(Z) - 3 e: 7.51 - 7.59 (m, 3H), 7.90 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.99 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.10 (s, 1H).

10

【0047】

3 - Anisaldehyde oxime (3 f)
(E) - 3 f: 3.83 (s, 3H), 6.94 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.12 - 7.16 (m, 2H), 7.30 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.41 (br, 1H);
(Z) - 3 f: 3.84 (s, 3H), 6.98 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.32 - 7.37 (m, 2H), 7.43 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.58 (s, 1H).

20

【0048】

2 - Anisaldehyde oxime (3 g)
(E) - 3 g: 3.87 (s, 3H), 6.91 - 6.98 (m, 2H), 7.35 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.64 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.47 (s, 1H), 9.25 (br, 1H);
(Z) - 3 g: 3.87 (s, 3H), 6.90 - 7.02 (m, 2H), 7.37 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.81 (s, 1H), 8.30 (d, J = 7.8 Hz, 1H).

【0049】

4 - Fluorobenzaldehyde oxime (3 h)
(E) - 3 h: 7.08 (m, J = 7.9 Hz, 2H), 7.57 (m, J = 7.9 Hz, 2H), 8.13 (s, 1H), 8.29 (br, 1H); ^{19}F -NMR (94.1 MHz, CDCl₃) - 113.23 (s, 1F);
(Z) - 3 h: 7.12 (m, J = 7.9 Hz, 2H), 7.34 (s, 1H), 7.96 (m, J = 7.9 Hz, 2H); ^{19}F -NMR (94.1 MHz, CDCl₃) - 112.23 (s, 1F).

30

【0050】

4 - Chlorobenzaldehyde oxime (3 i)
(E) - 3 i: 7.36 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.12 (s, 1H), 8.40 (br, 1H);
(Z) - 3 i: 7.35 (s, 1H), 7.41 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.88 (d, J = 8.6 Hz, 2H).

40

【0051】

4 - Bromobenzaldehyde oxime (3 j)
(E) - 3 j: 7.44 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.52 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.10 (s, 1H), 8.35 (br, 1H);
(Z) - 3 j: 7.33 (s, 1H), 7.57 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.81 (d, J = 8.6 Hz, 2H).

【0052】

3 - Chlorobenzaldehyde oxime (3 k)

50

(E) - 3 k : 7.30 - 7.38 (m, 2H), 7.44 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.59 (s, 1H), 8.10 (s, 1H), 8.24 (br, 1H);
 (Z) - 3 k : 7.35 - 7.42 (m, 3H), 7.75 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 8.02 (s, 1H).

【0053】

2 - Chlorobenzaldehyde oxime (3 l)

(E) - 3 l : 7.25 - 7.34 (m, 2H), 7.39 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.82 (dd, J = 1.8, 7.7 Hz, 1H), 8.42 (br, 1H), 8.58 (s, 1H);

(Z) - 3 l : 7.43 - 7.46 (m, 2H), 8.25 - 8.28 (m, 2H), 8.54 (s, 1H).

10

【0054】

trans - Cinnamaldehyde oxime (3 m)

(E) - 3 m : 6.84 (d, J = 5.4 Hz, 2H), 7.28 - 7.38 (m, 3H), 7.46 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 7.95 (t, J = 4.6 Hz, 1H), 8.50 (br, 1H);

(Z) - 3 m : 6.88 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 7.27 - 7.47 (m, 5H), 7.50 - 7.54 (m, 2H), 8.52 (br, 1H).

【0055】

3 - (4 - Isopropylphenyl) - isobutylaldehyde oxime (3 n)

20

(E) - 3 n : 1.07 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 1.24 (d, J = 6.9 Hz, 6H), 2.55 - 2.60 (m, 1H), 2.63 - 2.71 (m, 1H), 2.78 - 2.83 (m, 1H), 2.87 (sept, J = 6.9 Hz, 1H), 7.08 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.15 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.39 (d, J = 6.1 Hz, 1H), 7.88 (br, 1H);

(Z) - 3 n : 1.07 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 1.24 (d, J = 6.9 Hz, 6H), 2.55 - 2.60 (m, 1H), 2.63 - 2.71 (m, 1H), 2.78 - 2.83 (m, 1H), 2.87 (sept, J = 6.9 Hz, 1H), 6.59 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.07 - 7.16 (m, 4H).

30

【0056】

, , - Trifluoro - p - tolualdehyde oxime (3 o)

(E) - 3 o : 7.65 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.70 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.18 (br, 1H), 8.19 (s, 1H); ¹⁹F - NMR (94.1 MHz, CDCl₃) - 66.0 (s, 3F);

(Z) - 3 o : 7.70 (d, J = 8.1 Hz, 3H), 8.06 (d, J = 8.1 Hz, 2H); ¹⁹F - NMR (94.1 MHz, CDCl₃) - 66.2 (s, 3F).

40

【0057】

4 - Nitrobenzaldehyde oxime (3 p)

(E) - 3 p : 7.75 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.19 (s, 1H), 8.24 (d, J = 8.8 Hz, 2H);

(Z) - 3 p : 7.45 (s, 1H), 8.12 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 8.27 (d, J = 8.8 Hz, 2H).

【0058】

1 - Decanal oxime (3 q)

(E) - 3 q : 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H), 1.22 - 1.39 (m, 12H), 1.49 (quin, J = 7.4 Hz, 2H), 2.20 (td, J = 7.4, 6.3 Hz, 2H), 7.42 (t, J = 6.3 Hz, 1H), 8.38 (br, 1H)

50

);
 (Z) - 3q: 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H), 1.22 - 1.39 (m, 1
 2H), 1.49 (quin, J = 7.4 Hz, 2H), 2.38 (td, J = 7.4
 Hz, 5.5 Hz, 2H), 6.72 (t, J = 5.5 Hz, 1H), 8.81 (br,
 1H).

【0059】

3 - Phenylpropionaldehyde oxime (3r)
 (E) - 3r: 2.50 - 2.56 (m, 2H), 2.80 - 2.84 (m, 2H),
 7.19 - 7.32 (m, 5H), 7.47 (t, J = 5.9 Hz, 1H);
 (Z) - 3r: 2.69 - 2.74 (m, 2H), 2.80 - 2.84 (m, 2H),
 6.76 (t, J = 5.3 Hz, 1H), 7.19 - 7.32 (m, 5H).

10

【0060】

2 - Furfural oxime (3s)
 (E) - 3s: 6.54 (q, J = 1.8 Hz, 1.8 Hz, 1H), 7.31 (d,
 J = 3.4 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.51 (s, 1H
), 8.53 (br, 1H);
 (Z) - 3s: 6.47 (q, J = 1.8 Hz, 1.8 Hz, 1H), 6.63 (d,
 J = 3.4 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 7.64 (br, 1
 H), 8.01 (s, 1H).

20

【0061】

これらの実験結果から、実施例16～28と同様に、過塩素酸を触媒として使用した場合
 であっても、芳香族アルデヒドは、電子供与性・ハロゲン系・電子求引性置換基を問わず
 、対応するアルドオキシムが高収率で得られた。置換基の位置が異なっても高収率を
 得られた。脂肪族アルデヒドもまた、高収率で得られた。

【産業上の利用可能性】

【0062】

本発明によれば、温和な反応条件で、高収率でアルデヒドからアルドキシム化合物を得る
 ことができるとともに、塩基性条件に弱い化合物のアルドオキシム合成反応への展開が期
 待できる。よって、得られたトランスオキシム化合物は、医薬品、農薬、化粧品、香料お
 よびそれらの原材料として有用である。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0	