

(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2011-190207

(P2011-190207A)

(43) 公開日 平成23年9月29日(2011.9.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07D 201/04</b> (2006.01)	C07D 201/04	4C034
<b>C07D 225/02</b> (2006.01)	C07D 225/02	4H039
<b>C07B 61/00</b> (2006.01)	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2010-56932(P2010-56932)  
 (22) 出願日 平成22年3月15日(2010.3.15)

(71) 出願人 304020177  
 国立大学法人山口大学  
 山口県山口市吉田1677-1  
 (71) 出願人 000000206  
 宇部興産株式会社  
 山口県宇部市大字小串1978番地の96  
 (74) 代理人 100092820  
 弁理士 伊丹 勝  
 (74) 代理人 100103274  
 弁理士 千且 和也  
 (72) 発明者 山本 豪紀  
 山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立  
 大学法人山口大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミド化合物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】オキシム化合物をベックマン転位反応させることによりアミド化合物を製造する方法において、副生成物の生成を抑制して高収率でアミド化合物を製造できるアミド化合物の製造方法を提供する。

【解決手段】オキシム化合物をベックマン転位反応させることによりアミド化合物を製造する方法において、トリフラート化合物及びトリフルオロメタンスルホンイミドの存在下で、又はハウフ化コバルト六水和物の存在下で、ベックマン転位反応させることを特徴とするアミド化合物の製造方法である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

オキシム化合物をベックマン転位反応させることによりアミド化合物を製造する方法において、

トリフラート化合物及びトリフルオロメタンスルホンイミドの存在下で、又はハウフツ化コバルト六水和物の存在下で、ベックマン転位反応させることを特徴とするアミド化合物の製造方法。

## 【請求項 2】

トリフラート化合物及びトリフルオロメタンスルホンイミドの存在下で、ベックマン転位反応させることを特徴とする請求項 1 記載のアミド化合物の製造方法。

10

## 【請求項 3】

前記トリフラート化合物が、イッテルビウムトリフラート、又はサマリウムトリフラートである請求項 1 又は 2 記載のアミド化合物の製造方法。

## 【請求項 4】

ハウフツ化コバルト六水和物の存在下で、ベックマン転位反応させることを特徴とする請求項 1 記載のアミド化合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、オキシム化合物のベックマン転位反応によるアミド化合物の製造方法に関する。

20

## 【背景技術】

## 【0002】

工業的なアミド化合物の製造方法として、オキシム化合物をベックマン転位反応させてアミド化合物に変換させる方法がある。例えば、液相中で濃硫酸や発煙硫酸などの強酸を使用して、シクロヘキサノンオキシムをベックマン転位反応させて  $\epsilon$ -カプロラクタムを製造する方法が知られている。しかしながら、この方法では、反応生成液から  $\epsilon$ -カプロラクタムを分離するときの中和工程で、アンモニア水溶液を用いるため、多量の硫酸アンモニウムが副生するという問題がある。

30

## 【0003】

その他にも、ベックマン転位反応に用いる触媒に関しては、種々、検討されている。例えば、N, N - ジメチルホルムアミドとクロルスルホン酸から生成するイオン対（ビルスマイヤー錯体）からなる触媒（非特許文献 1）、エポキシ化合物と強酸（三フッ化ホウ素・エーテラート等）から生成するアルキル化剤、及び N, N - ジアルキルホルムアミドからなる触媒（非特許文献 2）、リン酸若しくは縮合性リン酸化合物からなる触媒（特許文献 1）、N, N - ジアルキルホルムアミド等の化合物、五酸化リン、及び含フッ素強酸若しくはその誘導体からなる触媒（特許文献 2）、インジウムトリフラート（非特許文献 3）、イッテルビウムトリフラート（非特許文献 4）等の触媒などが知られている。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開昭 62 - 149665 号公報

【特許文献 2】特開平 5 - 105654 号公報

## 【非特許文献】

## 【0005】

【非特許文献 1】M. A. Kira, et. al., Egypt. J. Chem., vol. 16, pp. 551 - 553 (1973)

【非特許文献 2】Y. Izumi, Chemistry Letters, pp. 2171 - 2174 (1990)

50

【非特許文献3】J. S. Sandhu, et. al., Indian Journal of Chemistry, pp. 154 - 156 (2002)

【非特許文献4】J. S. Yadav, et. al., Journal of Chemical Research (S), pp. 236 - 238 (2002)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特にシクロヘキサノンオキシムのベックマン転位反応は進行し難く、その解決方法が求められている。そこで本発明は、オキシム化合物をベックマン転位反応させることによりアミド化合物を製造する方法において、副生成物の生成を抑制して高収率でアミド化合物を製造できるアミド化合物の製造方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

以上の目的を達成するために、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、トリフラート化合物及びトリフルオロメタンスルホンイミドの存在下で、又はハウフッ化コバルト六水和物の存在下で、ベックマン転位反応させることにより、副生成物の生成を抑制して高収率でアミド化合物を製造できることを見出した。すなわち、本発明は、オキシム化合物をベックマン転位反応させることによりアミド化合物を製造する方法において、トリフラート化合物及びトリフルオロメタンスルホンイミドの存在下で、又はハウフッ化コバルト六水和物の存在下で、ベックマン転位反応させることを特徴とするアミド化合物の製造方法である。

20

【発明の効果】

【0008】

以上のように、本発明によれば、副生成物の生成を抑制して高収率でアミド化合物を製造できるアミド化合物の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

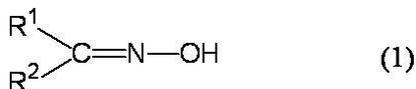
【0009】

本発明において用いられるオキシム化合物は、特に制限されず、製造目的とするアミド化合物に応じて適宜選択することができる。オキシム化合物としては、例えば、下記式(1)で表される化合物が挙げられる。

30

【0010】

【化1】



【0011】

式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ有機基を示す。また、 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに結合して環を形成した2価の有機基であってもよい。

【0012】

$R^1$ 、 $R^2$ における前記有機基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基、並びに複素環基が挙げられる。

40

【0013】

アルキル基としては、例えば、炭素原子数1~20のアルキル基が挙げられ、炭素原子数1~12のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数2~8のアルキル基であることがさらに好ましい。アルキル基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、及びペンタデシル基などが挙げられる。

【0014】

50

アルケニル基としては、例えば、炭素原子数 2 ~ 20 のアルケニル基が挙げられ、炭素原子数 2 ~ 12 のアルケニル基であることが好ましく、炭素原子数 2 ~ 8 のアルケニル基であることがさらに好ましい。アルケニル基として、具体的には、ビニル基、アリル基、1 - プロペニル基、1 - ブテニル基、1 - ペンテニル基、及び 1 - オクテニル基などが挙げられる。

【0015】

アルキニル基としては、例えば、炭素原子数 2 ~ 20 のアルキニル基が挙げられ、炭素原子数 2 ~ 12 のアルキニル基であることが好ましく、炭素原子数 2 ~ 8 のアルキニル基であることがさらに好ましい。アルキニル基として、具体的には、エチニル基、及び 1 - プロピニル基などが挙げられる。

10

【0016】

シクロアルキル基としては、例えば、炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルキル基が挙げられ、炭素原子数 3 ~ 15 のシクロアルキル基であることが好ましい。シクロアルキル基として、具体的には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、及びシクロドデシル基などが挙げられる。

【0017】

シクロアルケニル基としては、例えば、炭素原子数 3 ~ 20 のシクロアルケニル基が挙げられ、炭素原子数 3 ~ 15 のシクロアルケニル基であることが好ましい。シクロアルケニル基として、具体的には、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、及びシクロオクテニル基などが挙げられる。

20

【0018】

アリール基としては、例えば、炭素原子数 6 ~ 24 のアリール基が挙げられる。アリール基として、具体的には、例えば、フェニル基、及びナフチル基などが挙げられる。

【0019】

アラルキル基としては、例えば、炭素原子数 7 ~ 25 のアラルキル基が挙げられる。アラルキル基として、具体的には、ベンジル基、2 - フェニルエチル基、及び 3 - フェニルプロピル基などが挙げられる。

【0020】

複素環基としては、例えば、芳香族性の複素環基及び非芳香族性の複素環基が挙げられ、炭素数 1 ~ 24 の複素環基であることが好ましい。複素環基として、具体的には、2 - ピリジル基、2 - キノリル基、2 - フリル基、2 - チエニル基、及び 4 - ピペリジニル基などが挙げられる。

30

【0021】

$R^1$  及び  $R^2$  が、互いに結合して環を形成した有機基である場合、2 価の有機基としては、例えば、直鎖若しくは分岐アルキレン基が挙げられ、直鎖アルキレン基であることが好ましい。アルキレン基は、式 (1) で表されるオキシム化合物の炭素原子を含めて、3 ~ 30 員環を形成していることが好ましく、4 ~ 20 員環を形成しているのがさらに好ましく、5 ~ 14 員環を形成しているのが特に好ましい。2 価のアルキレン基として、具体的には、エチレン基、トリメチレン基、及びプロピレン基などが挙げられる。

40

【0022】

有機基は、ベックマン転位反応を阻害しなければ特に限定されることなく、種々の置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、オキソ基、メルカプト基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、アミノアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、及び複素環基が挙げられる。

【0023】

式 (1) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  が、それぞれ有機基であるオキシム化合物としては、例えば、アセトンオキシム、2 - ブタノンオキシム、2 - ペンタノンオキシム、3 - ペンタノン

50

オキシム、1-シクロヘキシル-1-プロパノンオキシム、アセトフェノンオキシム、p-メトキシアセトフェノンオキシム、o-メトキシアセトフェノンオキシム、p-フルオロアセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム、及び4-ヒドロキシアセトフェノンオキシムが挙げられる。式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ が、互いに結合して環を形成した2価の有機基であるオキシム化合物としては、例えば、シクロプロパノンオキシム、シクロブタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、シクロヘプタノンオキシム、シクロオクタノンオキシム、シクロノナノンオキシム、シクロデカノンオキシム、シクロドデカノンオキシム、シクロトリデカノンオキシム、シクロテトラデカノンオキシム、シクロペンタデカノンオキシム、シクロヘキサデカノンオキシム、シクロオクタデカノンオキシム、及びシクロノナデカノンオキシムが挙げられる。これらのオキシム化合物の中では、シクロドデカノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、p-メトキシアセトフェノンオキシム、o-メトキシアセトフェノンオキシム、p-フルオロアセトフェノンオキシムであることが好ましく、シクロドデカノンオキシム又はシクロヘキサノンオキシムであることがさらに好ましい。オキシム化合物は、1種又は2種以上を選択して使用することができる。

10

20

30

40

50

**【0024】**

オキシム化合物は、式(1)で表されるオキシム化合物に対応するケトンとヒドロキシルアミンを反応させることによって得ることができる。例えば、シクロドデカノンオキシムは、特開2004-59553号公報の記載に従って、シクロドデカノンと硫酸ヒドロキシルアミンを反応させることによって得ることができる。

**【0025】**

また、オキシム化合物は、脂肪族多価カルボン酸無水物若しくは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、又はそのN-ヒドロキシイミド化合物のヒドロキシル基に保護基(例えば、アセチル基等のアシル基)を導入することにより得られる化合物の存在下、メチル基又はメチレン基を有する化合物と、亜硝酸エステル又は亜硝酸塩とを反応させることによっても得ることができる。脂肪族多価カルボン酸無水物若しくは芳香族多価カルボン酸無水物としては、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、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、N-ヒドロキシグルタル酸イミド、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸イミド、及びN,N'-ジヒドロキシ-1,3,4,5-ナフタレントトラカルボン酸ジイミドを挙げることができる(例えば、特開2009-298706号公報)。

**【0026】**

本発明において用いられるトリフラート化合物としては、例えば、イッテルビウムトリフラート、サマリウムトリフラート、ランタントリフラート、及びイットリウムトリフラート等が挙げられ、イッテルビウムトリフラート、サマリウムトリフラートが好ましく、イッテルビウムトリフラートであることが特に好ましい。これらは、市販品を用いることができる。

**【0027】**

本発明において、トリフルオロメタンスルホンイミド、及びホウフッ化コバルト六水和物は、市販品を用いることができる。

**【0028】**

トリフラート化合物の使用量は、オキシム化合物1モルあたり、0.001~100モルであることが好ましく、0.001~1.0モルであることがさらに好ましい。

**【0029】**

トリフルオロメタンスルホンイミドの使用量は、オキシム化合物1モルあたり、0.001~100モルであることが好ましく、0.001~1.0モルであることがさらに好ましい。

**【0030】**

ホウフッ化コバルト六水和物の使用量は、オキシム化合物1モルあたり、0.001~100モルであることが好ましく、0.25~10モルであることがさらに好ましい。

## 【0031】

本発明において、ベックマン転位反応は、無溶媒又は溶媒の存在下で行うことができる。溶媒を使用する場合、溶媒としては、反応を阻害しないものであれば特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、及びクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカン、及びヒドロクメン等の脂肪族炭化水素類；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、シクロヘキサノン、及びシクロドデカノン等のケトン類；アセトニトリル、プロピオニトリル、及びベンゾニトリル等のニトリル類；ホルムアミド、アセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン、及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン等のアミド類；ジメチルスルホキシド、及びスルホラン等のスルホキシド、スルホン類；蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、及びブタン酸エチル等のエステル類；蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、及びトリフルオロ酢酸等のカルボン酸類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、及びジオキサン等のエーテル類；ヘキサメチルリン酸トリアミド等のリン酸アミド類；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、及びトリフルオロメチルベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ニトロベンゼン、ニトロメタン、及びニトロエタン等のニトロ化合物；並びに、ヘキサフルオロイソプロピルアルコール、及びトリフルオロエタノール等のフッ素系アルコールを挙げることができる。これらの中では、ニトリル類であることが好ましく、アセトニトリルであることがさらに好ましい。溶媒は、単独で用いることもできるし、2種以上の溶媒を混合してもよい。

10

20

## 【0032】

溶媒の使用量は、特に限定されないが、オキシム化合物の0~100重量倍であることが好ましく、1~50重量倍であることがさらに好ましい。

## 【0033】

ベックマン転位反応条件は、使用するオキシム化合物、トリフラート化合物、トリフルオロメタンスルホンイミド、ハウフツ化コバルト六水和物、及び溶媒等の種類や量により適宜選択でき、特に制限はない。一般的には、反応温度は、20~120であることが好ましい。触媒が、トリフラート化合物及びトリフルオロメタンスルホンイミドの場合は、反応温度は、20~100であることがさらに好ましく、50~90であることが特に好ましい。トリフラート化合物のみを触媒として用いる場合は、一般的に反応温度は、110程度であるが、トリフラート化合物及びトリフルオロメタンスルホンイミドを触媒として用いると、比較的低温でも反応を進めることができる。反応圧力は、常圧又は加圧条件下で行うことができる。反応は、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行ってもよく、空気や酸素雰囲気下で行ってもよい。反応時間は、一般的には、0.01~24時間であることが好ましく、0.05~20時間であることがさらに好ましい。反応装置は、通常の攪拌装置を備えた反応器を用いることができる。

30

## 【0034】

本発明に係るアミド化合物の製造方法において、式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ が、それぞれ有機基であるオキシム化合物をベックマン転位させた場合には、アミド結合部分が環状に含まれていないアミド化合物が得られる。例えば、アセトフェノンオキシムからは、アセトアニリドが得られる。 $R^1$ 及び $R^2$ が、互いに結合して環を形成した2価の有機基であるオキシム化合物をベックマン転位させた場合には、ラクタムが得られる。例えば、シクロアルカノンオキシムからは、員環数の1つ多いラクタムが得られる。具体的には、シクロヘキサノンオキシムからは、 $\epsilon$ -カプロラクタムが、シクロヘプタノンオキシムからは、7-ヘプタンラクタムが、シクロオクタノンオキシムからは、8-オクタンラクタムが、シクロドデカノンオキシムからは、ラウロラクタムが得られる。

40

## 【0035】

ベックマン転位反応終了後、得られたアミド化合物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽

50

出、晶析、再結晶、吸着、又はカラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらの組み合わせにより分離精製してもよい。

【0036】

例えば、シクロドデカノンオキシムのベックマン転位反応後の分離精製としては、得られたラウロラクタム含有物に、水を添加し、有機溶媒で抽出した後、溶媒を留去することにより、ラウロラクタムを得ることができる。さらに、蒸留・結晶化等により分離精製してもよい。

【実施例】

【0037】

実験例 1

10

(実施例 1)

ネジ付き試験管にシクロドデカノンオキシム(98.7 mg、0.5 mmol)、イッテルビウムトリフラート(8.4 mg、0.025 mmol)、トリフルオロメタンスルホンイミド(3.4 mg、0.025 mmol)、及びアセトニトリル(1 ml)を入れて、80 のオイルバスで2時間攪拌した。得られた反応混合物をセライトを通じて固体を濾別した後、溶媒を留去して白色の固体(90.0 mg)を得た。<sup>1</sup>H-NMR分析を行なった結果、ラウロラクタムが78.5モル%、シクロドデカノンオキシムが21.5モル%であった。

【0038】

(実施例 2)

20

ネジ付き試験管にシクロドデカノンオキシム(98.7 mg、0.5 mmol)、イッテルビウムトリフラート(31.0 mg、0.05 mmol)、トリフルオロメタンスルホンイミド(8.8 mg、0.05 mmol)、及びアセトニトリル(1 ml)を入れて、80 のオイルバスで20時間攪拌した。得られた反応混合物をセライトを通じて固体を濾別した後、溶媒を留去して白色の固体(101.8 mg)を得た。<sup>1</sup>H-NMR分析を行なった結果、ラウロラクタムが96.3モル%、シクロドデカノンオキシムが3.7モル%であった。

【0039】

(実施例 3)

30

ネジ付き試験管にシクロドデカノンオキシム(98.5 mg、0.5 mmol)、サマリウムトリフラート(22.9 mg、0.05 mmol)、トリフルオロメタンスルホンイミド(16.5 mg、0.06 mmol)、及びアセトニトリル(0.5 ml)を入れて、80 のオイルバスで20時間攪拌した。得られた反応混合物をセライトを通じて固体を濾別した後、溶媒を留去して白色の固体(86.3 mg)を得た。<sup>1</sup>H-NMR分析を行なった結果、ラウロラクタムが68.4モル%、シクロドデカノンオキシムが31.6モル%であった。

【0040】

実験例 2

(実施例 4)

40

ネジ付き試験管にシクロヘキサノンオキシム(56.6 mg、0.5 mmol)、ホウフッ化コバルト六水和物(17.0 mg、0.05 mmol)、及びアセトニトリル(1 ml)を入れて80 のオイルバスで2時間攪拌した。得られた反応混合物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(2 ml)を加えた後、ジクロロメタン(10 ml × 3)で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧下で除去して褐色油状物質(39.0 mg)を得た。<sup>1</sup>H-NMR分析により、その組成比を求めた。結果を表1に示す。

【0041】

(実施例 5)

ホウフッ化コバルト六水和物を42.5 mg(0.125 mmol)とした以外は、実施例4と同様にして褐色油状物質(34.3 mg)を得た。<sup>1</sup>H-NMR分析により、そ

50

の組成比を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 2 】

( 実施例 6 )

ホウフッ化コバルト六水和物を 85.2 mg ( 0.25 mmol ) とした以外は、実施例 4 と同様にして褐色油状物質 ( 37.0 mg ) を得た。<sup>1</sup>H-NMR 分析により、その組成比を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 3 】

( 実施例 7 )

ホウフッ化コバルト六水和物を 127.7 mg ( 0.375 mmol ) とした以外は、実施例 4 と同様にして褐色油状物質 ( 36.8 mg ) を得た。<sup>1</sup>H-NMR 分析により、その組成比を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 4 】

( 実施例 8 )

ホウフッ化コバルト六水和物を 170.3 mg ( 0.5 mmol ) とした以外は、実施例 4 と同様にして褐色油状物質 ( 35.9 mg ) を得た。<sup>1</sup>H-NMR 分析により、その組成比を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 5 】

( 実施例 9 )

ネジ付き試験管にシクロヘキサノンオキシム ( 56.6 mg、0.5 mmol )、ホウフッ化コバルト六水和物 ( 170.3 mg、0.5 mmol )、及びアセトニトリル ( 1 ml ) を入れて 80 のオイルバスで 2 時間攪拌した。得られた反応混合物に、食塩を飽和させた 0.4 M 水酸化ナトリウム水溶液 ( 2 ml ) を加えた後、ジクロロメタン ( 10 ml × 3 ) で抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に、溶媒を減圧下で除去して褐色油状物質 ( 35.2 mg ) を得た。<sup>1</sup>H-NMR 分析により、その組成比を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

( 実施例 10 )

ネジ付き試験管にシクロヘキサノンオキシム ( 56.6 mg、0.5 mmol )、ホウフッ化コバルト六水和物 ( 170.3 mg、0.5 mmol )、及びアセトニトリル ( 1 ml ) を入れて 80 のオイルバスで 2 時間攪拌した。得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、酢酸エチル溶出分を集めて減圧下で濃縮した。残渣を酢酸エチル ( 10 ml ) で希釈し、食塩を飽和させた 0.4 M 水酸化ナトリウム水溶液 ( 2 ml ) を加えてよく攪拌した後、乾固するまで減圧下で濃縮した。残渣にジクロロメタン ( 50 ml ) を加えてよく攪拌し、不溶分を濾別・洗浄 ( ジクロロメタン、50 ml ) した。濾液と洗液とを併せて減圧下で濃縮して褐色油状物質 ( 41.5 mg ) を得た。<sup>1</sup>H-NMR 分析により、その組成比を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 7 】

( 実施例 11 )

ネジ付き試験管にシクロヘキサノンオキシム ( 56.6 mg、0.5 mmol )、ホウフッ化コバルト六水和物 ( 170.3 mg、0.5 mmol )、及びアセトニトリル ( 1 ml ) を入れて 80 のオイルバスで 2 時間攪拌した。得られた反応混合物を酢酸エチル ( 10 ml ) で希釈し、食塩を飽和させた 0.4 M 水酸化ナトリウム水溶液 ( 2 ml ) を加えてよく攪拌した後、乾固するまで減圧下で濃縮した。残渣にジクロロメタン ( 50 ml ) を加えてよく攪拌し、不溶分を濾別・洗浄 ( ジクロロメタン、50 ml ) した。濾液と洗液とを併せて減圧下で濃縮して褐色油状物質 ( 53.2 mg ) を得た。<sup>1</sup>H-NMR 分析により、その組成比を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

( 比較例 1 )

ホウフッ化コバルト六水和物 ( 17.0 mg、0.05 mmol ) の代わりに過塩素酸コバルト六水和物 ( 18.3 mg、0.05 mmol ) を用いた以外は、実施例 4 と同様

10

20

30

40

50

にして褐色油状物質 (23.8 mg) を得た。<sup>1</sup>H-NMR 分析により、その組成比を求めた。結果を表 1 に示す。

【0049】

(比較例 2)

ホウフッ化コバルト六水和物 (170.3 mg、0.5 mmol) の代わりに過塩素酸コバルト六水和物 (183.0 mg、0.5 mmol) を用いた以外は、実施例 8 と同様にして褐色油状物質 (18.4 mg) を得た。<sup>1</sup>H-NMR 分析により、その組成比を求めた。結果を表 1 に示す。

【0050】

(比較例 3)

ホウフッ化コバルト六水和物 (170.3 mg、0.5 mmol) の代わりに硝酸コバルト六水和物 (145.5 mg、0.5 mmol) を用いた以外は、実施例 8 と同様にして褐色油状物質 (37.9 mg) を得た。<sup>1</sup>H-NMR 分析により、その組成比を求めた。結果を表 1 に示す。

10

【0051】

(比較例 4)

ホウフッ化コバルト六水和物 (170.3 mg、0.5 mmol) の代わりに塩化コバルト (64.9 mg、0.5 mmol) を用いた以外は、実施例 8 と同様にして褐色油状物質 (30.8 mg) を得た。<sup>1</sup>H-NMR 分析により、その組成比を求めた。結果を表 1 に示す。

20

【0052】

(比較例 5)

ホウフッ化コバルト六水和物 (170.3 mg、0.5 mmol) の代わりに塩化コバルト六水和物 (119.0 mg、0.5 mmol) を用いた以外は、実施例 8 と同様にして褐色油状物質 (38.5 mg) を得た。<sup>1</sup>H-NMR 分析により、その組成比を求めた。結果を表 1 に示す。

【0053】

(比較例 6)

ホウフッ化コバルト六水和物 (170.3 mg、0.5 mmol) の代わりに炭酸コバルト (59.5 mg、0.5 mmol) を用いた以外は、実施例 8 と同様にして褐色油状物質 (48.2 mg) を得た。<sup>1</sup>H-NMR 分析により、その組成比を求めた。結果を表 1 に示す。

30

【0054】

【表 1】

	触媒	シクロヘキサノン/触媒 (mol/mol)	(lactam/ketone/oxime)% *	取得量 (mg)
実施例4	Co(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10	6.0 / 22.8 / 71.2	39.0
実施例5	Co(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	25	21.3 / 20.1 / 58.6	34.3
実施例6	Co(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	50	36.5 / 21.1 / 42.4	37.0
実施例7	Co(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	75	41.2 / 17.2 / 41.6	36.8
実施例8	Co(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100	67.1 / 11.1 / 21.8	35.9
実施例9	Co(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100	69.3 / 10.6 / 20.1	35.2
実施例10	Co(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100	73.6 / 4.6 / 21.8	41.5
実施例11	Co(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100	91.8 / 1.1 / 7.1	53.2
比較例1	Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10	2.1 / 37.8 / 60.1	23.8
比較例2	Co(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100	60.9 / 2.2 / 36.9	18.4
比較例3	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100	16.3 / 28.7 / 55.0	37.9
比較例4	CoCl <sub>2</sub>	100	26.7 / 35.1 / 38.2	30.8
比較例5	CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	100	48.9 / 10.9 / 40.2	38.5
比較例6	CoCO <sub>3</sub>	100	0.0 / 0.7 / 99.3	48.2

10

20

\* : lactam : -カプロラクタム、ketone : シクロヘキサノン、oxime : シクロヘキサノン  
オキシム

フロントページの続き

(72)発明者 杉本 常実

山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内

Fターム(参考) 4C034 EA07

4H039 CA42 CA71 CJ10