



Title	第一アミンとカルボン酸との混合物を触媒にするケトンのモノシアノエチル化反応（第1報）：シクロヘキサノンのシアノエチル化反応
Author(s)	西村, 義司; Nishimura, Yoshiji; 谷津, 忠男 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 58, 109-116
Issue Date	1970-12-19
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41010
Type	departmental bulletin paper
File Information	58_109-116.pdf



第一アミンとカルボン酸との混合物を触媒にする ケトンのモノシアノエチル化反応 (第1報)

——シクロヘキサノンのシアノエチル化反応——

西村 義司 谷津 忠男
村瀬 一基 高田 善之

(昭和45年8月31日受理)

Monocyanäthylierungsreaktion der Ketone in Gegenwart von Katalysator des Gemisches von primärem Amin und Kabonsäure (I)

—— Monocyanäthylierungsreaktion des Cyclohexanons ——

Yoshiji NISHIMURA* Tadao YATU*
Itiki MURASE* Yoshiyuki TAKATA*
(Eingegangen am 31, August 1970)

Zusammenfassung

Es wurde unter Verwendung des Cyclohexanons als Keton, die katalytische Einwirkung des Gemisches von Amin und Karbonsäure auf eine Erzeugungsreaktion des Monocyanäthylketon aus Keton und Acrylnitril untersucht.

Monocyanäthylcyclohexanon entsteht bei der Umsetzung von Cyclohexanon mit Acrylnitril in Gegenwart des Gemisches von primärer Amin und Karbonsäure in höherer Ausbeute.

In Amine als Katalysator sind aliphatische primäre Amine wirkungsvoll, während aromatische primäre Amine, aliphatische und aromatische sekundäre Amine und tertiäre Amine keine katalytische Wirkung zeigen.

Primäre Amine selbst zeigen die schwache katalytische Einwirkung, während sie durch den Zusatz von Karbonsäure die stärkere katalytische Wirkung darstellen.

Gegenwart von Wasser oder Alkohol verhindert die Monocyanäthylierungsreaktion.

1. 緒 言

アクリルニトリルはケトンやアルデヒドのカルボニル基に隣接するメチル基, メチレン基, メチル基と反応して, シアノエチル化合物を生成する¹⁾。

ケトンとアクリルニトリル (以下 AN と略記する) との反応によるシアノエチルケトンの生成については多くの研究があるが, いずれも水酸化アルカリ, ナトリウムアルコキッド, 第四アンモニウム塩基等の強塩基性物質を触媒にしている。生成物はジ, トリ, テトラシアノエチルケトン等のポリシアノエチル化合物が主であり, モノシアノエチルケトンの収率は一般に可なり低い。

Bruson, Riener はトリトン B^{**} を触媒にしてシクロヘキサノンと AN とを反応させている

* 合成化学工学科 高分子化学講座

* Department of chemical Process Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University

** トリトン B: 水酸化ベンジルトリメチルアンモニウムの商品名

が、モノシアノエチルケトン〔I〕の収率は約 10% であった。

Terent'ev, Gurvich³⁾ はナトリウムエトキシドを触媒にして等モルの AN とシクロヘキサノンとを反応させたが、モノシアノエチルケトン〔I〕の収率は約 5% であった。AN に大過剰のシクロヘキサノンとを反応させた場合には、〔I〕の収率は 35% に上昇した⁴⁾。Nazarov, Shvekhgheimer, Rudenko⁵⁾ は 40% 水酸化カリウム水溶液を触媒にして、AN と過剰のシクロヘキサノンとを反応させて、〔I〕を収率 21% で得た。Baumgarten, Eifert⁶⁾ はトリトン B を触媒にして、AN に対して 5 モルのシクロヘキサノンを用い、〔I〕を収率 47% で得た。Korshak, Sosin, Morozova⁷⁾ は水酸化カリウムの含水メタノール溶液を触媒にして、大過剰のシクロヘキサノン中に AN 滴下して、〔I〕を 56-65% の収率で得た。

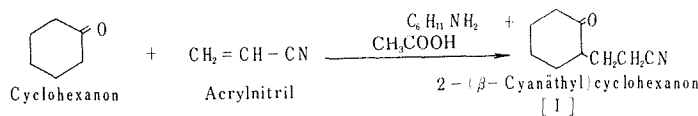
Baumgarten, Eifert⁶⁾ はトリトン B を触媒にして、AN に対して 10 モルのアセトンを用いてモノシアノエチルアセトンを収率 18% で得た。また Terent'ev, Gurvich³⁾ は水酸化ナトリウムを触媒にして、アセトン AN ととからモノシアノエチルアセトンを収率 8% で得た。

Baumgarten, Eifert⁶⁾ はトリトン B を触媒にして、AN に対して 10 モルのメチルエチルケトンを用い、モノシアノエチルケトンを収率 29% で得た。また Kost, Shchegoleba, Yudi⁹⁾ はナトリウムエトキシドを触媒にして、AN に対して 5 モルのメチルエチルケトンを用い、モノシアノエチルケトンを収率 27~30% で得た。

以上のように強塩基性物質を触媒にするとモノシアノエチルケトンの収率は一般に可なり低いが、Krimm はドイツ特許 100,2342 において、第一アミンとカルボン酸との混合物またはアミノ酸を触媒にしてケトンと AN とを反応させて、モノシアノエチルケトンを高収率で製造する方法について述べている。

我々は可塑剤、合成潤滑油、高分子化合物等の原料として有用なアセライン酸の合成法の研究中に、モノシアノエチルシクロヘキサノン〔I〕の必要を感じ、Krimm の方法に注目した。Krimm に従ってシクロヘキシルアミンと酢酸との混合物を触媒にして、シクロヘキサノンと AN とから比較的良い収率で〔I〕を得た。しかし特許のために反応の最適条件、その他不明確な点が可なりあったので、Krimm の方法について詳細な検討を行なった。

ケトンとしてシクロヘキサノンを用い、アミンとしてシクロヘキシルアミン、カルボン酸として酢酸を用いて、アミン-カルボン酸触媒の組成、触媒量、反応温度、水やアルコール等の影響、カルボン酸の種類とその共触媒作用、アミンの種類と触媒作用等について検討し、新知見を得たので報告する。



2. 実験と結果

触媒の第一アミンとしては、沸点が比較的高く、入手が容易であるシクロヘキシルアミンを用い、カルボン酸として酢酸を用いて、AN によるシクロヘキサノンのモノシアノエチル化反応の詳細な検討を行った。つぎにカルボン酸及びアミンの種類とシアノエチル化反応に対する触媒作用との関係を調べた。

2.1 触媒の組成とモノシアノエチルシクロヘキサノン〔I〕の収率

モノシアノエチル化反応の触媒はアミンとカルボン酸との混合物なので、その組成が触媒作用に大きな影響があると考えられる。酢酸とシクロヘキシルアミンとのモル比を変えた混合物を触

媒にして反応を行ない、触媒の組成と [I] の収率との関係を調べた。

還流冷却器、かきまぜ器、温度計をつけた内容 200 ml の三頸コルベンにシクロヘキサノン 24.5 g (0.25 モル), AN 13.3 g (0.25 モル), シクロヘキシルアミン 1.5 g (0.015 モル), 所定量の水酢酸, ハイドロキノン 0.05 g (AN の重合防止剤) をいれ, 油浴中で加熱した。AN がおだやかに還流するように浴温を徐々に上昇させて, 140-145° に 2 時間加熱した。反応の進行とともに AN の還流は弱る。加熱終了後にシクロヘキシルアミンを中和するために, 1N 塩酸 15 ml を加えて減圧蒸留した。初めに未反応のシクロヘキサノンが留出し, つぎに目的物が留出した。Kp 142-145°/11 mm 一の留分を集めた。

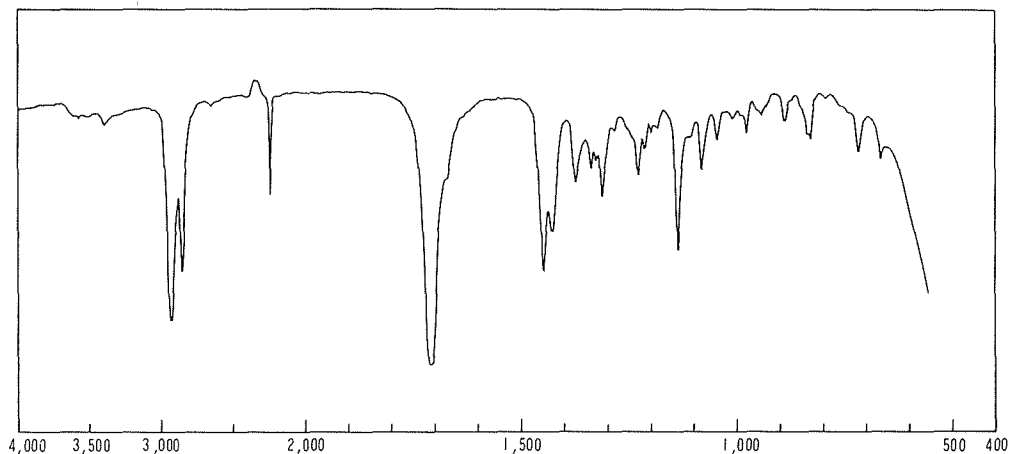


図 1 Monocyanäthylcyclohexanon の赤外吸収スペクトル

酢酸の量を 0-0.12 モルの間で変化させて, [I] の収率を求めたその結果を図 2 に示す。

シクロヘキシルアミンのみでも [I] が約 16% の収率で得られ, シクロヘキシルアミン単独でも弱い触媒作用を有することが明らかになった。しかし酢酸の添加により [I] の収率は著るしく増加し, 酢酸が共触媒作用を有することを確認した。

酢酸とシクロヘキシルアミンのモル比が 0.1 の場合には [I] の収率は 47%, モル比が 0.3-0.7 では [I] の収率は 67% を示した。

酢酸の量がこれより多くなる [I] との収率は低下し, モル比が 8 では [I] の収率は 6% に激減した。なお酢酸のみでは [I] を生成しなかった。

2.2 触媒量と [I] の収率

酢酸とシクロヘキシルアミンとの混合物がシクロヘキサノンと AN との反応による [I] の生成に対して有効な触媒であることを確認したので, つぎに触媒量と [I] の収率との関係を調べた。触媒の酢酸とシクロヘキシルアミンのモル比は 2.1 の実験で最高収率を示す範囲内の 0.6 を選んだ。

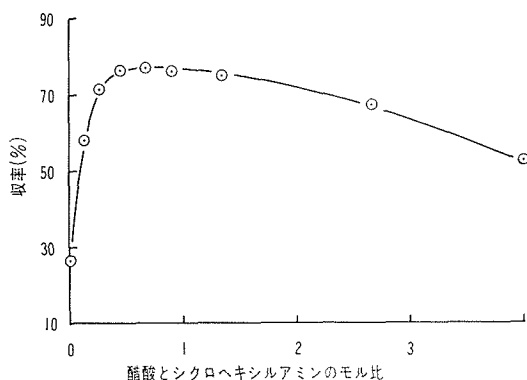


図 2 酢酸とシクロヘキシルアミンのモノシアノエチルシクロヘキサノンの収率

シクロヘキサノン 0.25 モル, AN 0.25 モル, シクロヘキシルアミンと酢酸の所定量, ハイドロキノン 0.05 g を 2.1 に従って反応させ, Kp 142-145°/11 mm の留分を集めた。

酢酸とシクロヘキシルアミンのモル比を 0.6 に保ち, その量を変えて反応させ [I] の収率を求めた。その結果を表 1 に示す。

シクロヘキサノン 1 モルに対してシクロヘキシルアミンが 0.024 モルの場合に [I] の収率は 50%, 0.05-0.2 モルの場合には収率 68% で [I] を得た。

触媒量が可なり少くても, [I] が比較的に良い収率で得られることが明らかになった。

2.3 反応温度と [I] の収率

酢酸とシクロヘキシルアミンの混合物を触媒にした場合の反応温度の影響を調べた。

シクロヘキサノン 0.25 モル, AN 0.25 モル, シクロヘキシルアミン 0.0125 モル, 酢酸 0.005 モル, ハイドロキノン 0.1 g を 2.1 に従って反応させた。反応温度を 100°-160° の間で変えて反応させて [I] の収率を求めた。その結果を表 2 に示す。

表 2 反応温度に [I] の収率

反応温度* (°C)	100	110	120	130	140	150	160
[I] の収率 (%)	45	55	60	65	68	70	70

* 反応系内の温度, 2 時間を要して所定温度に到達させ, 同温度で 2 時間反応させた。

反応温度の上昇とともに [I] の収率が增大することを認めた。しかし反応温度を上昇させた場合には減圧蒸留中, 特に蒸留の末期に冷却器に結晶が付着した。また蒸留した [I] の保存中にも屢々少量の結晶が析出した。この結晶は Fp 145°, 分子式は $C_9H_{13}NO$ であり, [I] の分子式に一致するから [I] の同分異性体である。

反応温度の上昇とともに [I] の収率は増加するが, [I] の異性体 Fp 145° の生成量も増加することが明らかになった。

2.4 水及びアルコールの影響

2.5 に示すように, カルボン酸として 85% ギ酸または結晶シュウ酸をシクロヘキシルアミンに添加した物を触媒とした場合には, [I] の生成を確認出来なかったが, 脱水した酸をアミンに添加した場合には, [I] を生成した。このことから, 酸の中に含有されている水がシアノエチル化反応を阻害するのではないかと考え, モノシアノエチル化反応における水の影響について検討した。

シクロヘキサノン 0.25 モル, AN 0.25 モル, シクロヘキシルアミン 0.0125 モル, 氷酢酸 0.005 モルに所定量の水を添加して, 2.1 に従って反応させ [I] の収率を求めた。その結果を表 3 に示す。

水の添加により [I] の収率は低下し, 水の量が増すと [I] の収率は可なりの傾斜で低下した。

水は酢酸-シクロヘキシルアミン触媒によるシクロヘキサノンのモノシアノエチル化反応を可なり強く阻害することを認めた。

つぎに水と同じように水酸基を有する化合物として, アルコールについて [I] の収率に対する影響を調べた。反応条件は 2.1 と同様であり, 反応系に所定量のアルコールを添加して反応させ

表 1 触媒量と [I] の収率

氷 酢 酸 (モル)	シクロヘキシルアミン (モル)	[I] の収率 (%)
0.004	0.006	50
0.008	0.0125	67
0.016	0.025	68
0.032	0.05	68
0.06	0.10	60

表 3 水の量と [I] の収率

添加した水の量 (g)	含 水 率 (%)	[I] の 収 率 (%)
0	0	63.0
0.2	0.5	51.0
0.4	1.0	43.5
0.8	2.0	20.7
1.2	3.0	5.8
2.0	5.0	0

[I] の収率を求めた。その結果を表 4 に示す。

アルコールの添加により [I] の収率は低下した。対照として非極性のベンゾールを添加した場合には、[I] の収率低下が僅少であるから、アルコールがモノシアノエチル化反応を阻害することは明らかである。特にメタノールの添加により [I] の収率は可なり低下した。メタノールの添加により系内の反応温度の上昇が妨げられるので、[I] の収率低下が著るしいのであろう。

2.5 カルボン酸の種類と共触媒作用

酢酸はシクロヘキシルアミンの触媒作用に対して強い共触媒作用を有することを認めたので、酢酸以外のカルボン酸についてシクロヘキシルアミンに対する共触媒作用を検討した。

脂肪酸として脱水ギ酸、85%ギ酸、プロピオン酸、n-酪酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、カプリン酸の8種について、ジカルボン酸として脱水シュウ酸、結晶シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、マレイン酸の6種について、芳香族カルボン酸として安息香酸、o-, m-, p-ニトロ安息香酸、o-及びm-クロル安息香酸、o-及びm-トルイル酸の8種について試験した。

Krimm によるとアミノ酸も第一アミン-カルボン酸混合物と同じように触媒作用を示すので、アミノ酸としてグリココール、 β -アラニン、 ω -アミノカプロン酸の3種について、触媒作用を試験した。

シクロヘキサノン 0.25 モル、AN 0.25 モル、シクロヘキシルアミン 0.015 モル、カルボン酸 0.005 モル、ヒドロキノン 0.1 g を 2.1 に従って反応させ、[I] の収率を求めた。アミノ酸はアミノ基を有しているため、単独で使用し、0.015 モルを加えた。その結果を表 5, 6, 7, 8 に示す。

表 5 脂肪酸を共触媒にした時の [I] の収率

脂 肪 酸	[I] の 収 率 (%)
ギ 酸 (脱水)	20
ク (85%)	0
プ ロ ピ オ ン 酸	63
n - 酪 酸	60
カ プ ロ ン 酸	62
エ ナ ン ト 酸	61
カ プ リ ル 酸	63
カ プ リ ン 酸	62

表 7 芳香族カルボン酸を共触媒にした時の [I] の収率

カ ル ボ ン 酸	[I] の 収 率 (%)
安 息 香 酸	65
o - ニ ト ロ 安 息 香 酸	61
m - 〃	62
p - 〃	60
o - ク ロ ル 安 息 香 酸	64
m - 〃	65
o - ト ル イ ル 酸	63
m - 〃	65

表 4 アルコールの量と [I] の収率

ア ル コ ー ル	添 加 量 (g) (モル)	[I] の 収 率 (%)
メ タ ノ ー ル	13.3 0.28	23.8
イ ソ プ タ ノ ー ル	13.3 0.18	42.7
イ ソ ア ミ ル ア ル コ ー ル	22.0 0.25	40.0
ベ ン ゾ ー ル	13.3 —	60.8
無 添 加 (対 照)	— —	67.0

表 6 脂肪族ジカルボン酸を共触媒にした時の [I] の収率

ジ カ ル ボ ン 酸	[I] の 収 率 (%)
シ ュ ウ 酸 (脱水)	8
〃 (結晶)	0
コ ハ ク 酸	63
ア ジ ピ ン 酸	63
ア ゼ ラ イ ン 酸	62
マ レ イ ン 酸	38

表 8 アミノ酸を触媒にした時の [I] の収率

ア ミ ノ 酸	[I] の 収 率 (%)
グ リ コ コ ー ル	0
β - ア ラ ニ ン	20
ω -アミノカプロン酸	38

脂肪酸の中で、ギ酸は共触媒作用が弱く、脱水ギ酸では〔I〕の収率が約 20% であり、85%ギ酸では〔I〕を捕足出来なかった。他の脂肪酸はいずれも 60-63% の収率で〔I〕を生成した。

ジカルボン酸では、シュウ酸とシクロヘキシルアミンとの混合物は触媒作用が非常に弱く、〔I〕の収率は 8% であった。シクロヘキシルアミンのみでも〔I〕の収率は 16% であるから、シュウ酸はシクロヘキシルアミンの触媒作用を阻害することが明らかである。

マレイン酸も他のジカルボン酸に比較すると共触媒作用が弱く、〔I〕の収率は 38% であった。この理由は、マレイン酸が反応系内で二次的な変化を起すためと考えられる。他のジカルボン酸はいずれも約 63% の収率で〔I〕を生成した。

芳香族カルボン酸はいずれも 60-65% の収率で〔I〕を生成した。

アミノ酸では、グリコロールを用いた場合には〔I〕の生成を確認出来なかった。 β -アラニンでは約 20%、 ω -アミノカプロン酸では 38% の収率で〔I〕を得た。

以上よりカルボン酸はシクロヘキシルアミンに対して強い共触媒作用を有することを確認した。しかしギ酸は共触媒作用が弱く、シュウ酸はシクロヘキシルアミンの触媒作用を阻害することを認めた。ギ酸とシュウ酸の酸性が強いためと考えられる。

2.6 アミンの種類と触媒作用

シクロヘキシルアミンとカルボン酸の混合物が強い触媒作用を有することを認めたので、他のアミンについて触媒作用を試験した。

第一アミンとして、*n*-ブチルアミン、ヘキサデシルアミン、ベンジルアミン、ヘキサメチレンジアミン、エタノールアミン、アニリン、*o*-トルイジン、*p*-トルイジンの 8 種について、第二アミンとしてジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、*N*-シアノエチルシクロヘキシルアミン、*N*-モノメチルアニリンの 4 種について、第三アミンとしてトリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリエタノールアミン、*N*-ジメチルアニリンの 4 種について、酢酸を共触媒にしてシクロヘキサノンのモノシアノエチル化反応を行った場合の触媒作用を調べた。

シクロヘキサノン 0.25 モル、AN 0.25 モル、アミン 0.015 モル、酢酸 0.075 モルを 2.1 に従って反応させて、〔I〕の収率を求めた。その結果を表 9 に示す。

脂肪族第一アミンは酢酸の存在下にいずれも強い触媒作用を示した。しかしエタノールアミンは触媒作用が弱く、〔I〕の収率は 22% であった。これは第一アミン-カルボン酸触媒に水やアルコールを添加すると〔I〕の収率が減少するのに対応している。

芳香族第一アミンについては、触媒作用を確認することは出来なかった。

第二アミンと第三アミンは、いずれも触媒作用を示さなかった。

2.7 ジシアノエチルシクロヘキサノンの生成

第一アミンとカルボン酸の混合物の触媒作用はモノシアノエチル化反応に対して選択性が非常に強く、モノシアノエチルケトンが高収率で生成することを確認したが、なお少量の α, α' -ジシアノエチルシクロヘキサノン〔II〕をも生成することを見出した。

シクロヘキサノン 100 g (0.12 モル)、AN 60 g (1.13 モル)、シクロヘキシルアミン 4 g、氷酢酸 1 ml をかきまぜながら還流下に 120-130°C で 3 時間反応させた。10%塩酸、水で洗浄、減圧蒸留した。160°C/14 mmHg までに留出する物を除き、残留物をメタノールに溶解してメタノール

表 9 第一アミン 酢酸触媒と〔I〕の収率

第一アミン	〔I〕の収率 (%)
<i>n</i> -ブチルアミン	55
ベンジルアミン	43
ヘキサデシルアミン	50
ヘキサメチレンジアミン	53
エタノールアミン	22

を自然蒸発させた。数日後に析出した結晶を濾別，少量のメタノールで洗浄，メタノールから再結晶した。Fp 71-72°C，収量 1-1.5 g。

この化合物の元素分析値と分子量はジシアノエチルシクロヘキサノンの計算値に一致しており，NMR-スペクトルは $\tau = 6.53$ のメチル基の吸収を示したので， α, α' -ジシアノエチルシクロヘキサノン〔II〕と推定した。

元素分析

	C	H	N
分析値	70.41	7.82	13.46
$C_{12}H_{16}N_2O$ としての計算値	70.56	7.80	13.72

分子量

測定値* (溶媒ベンゼール)	202
$C_{12}H_{16}N_2O$ としての計算値	204.3

NMR の測定値， $\tau = 6.53$ (メチル基の吸収)，7.4-7.8，8-8.3 (メチレン基の吸収)

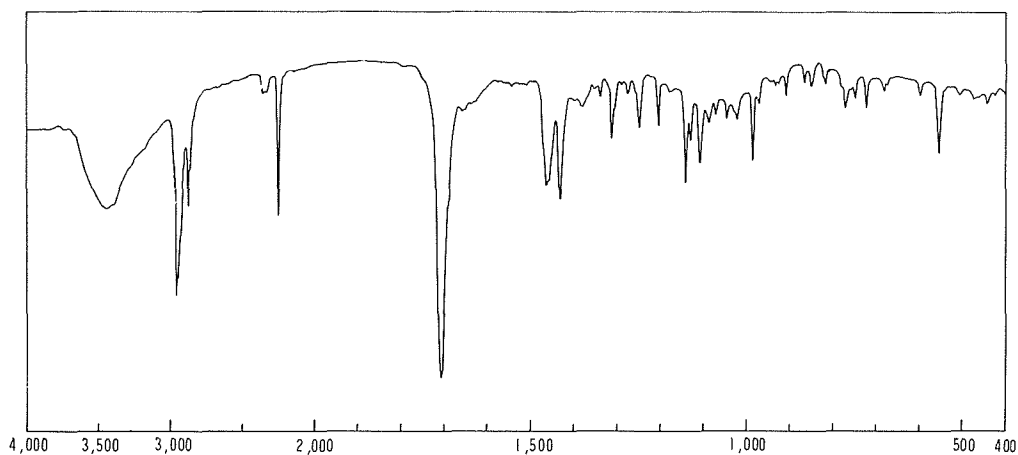


図 3 α, α' -Dicyanäthylcyclohexanon の赤外吸収スペクトル

Fp 72°C の化合物を加水分解したところ Fp 145°-146°C の結晶を得た。2,6-ジ-(β -カルボキシエチル)シクロヘキサノン Fp 145°C¹⁰⁾〔III〕に融点が一致した。Fp 72°C の化合物は〔II〕式を有することを確認した。



強塩基触媒の存在下では α, α' -ジシアノエチルシクロヘキサノンを生成するが²⁾，第一アミンとカルボン酸との混合物を触媒にした時には α, α' -ジシアノエチル化合物を生成することが明らかになった。

* 日立製作所製分子量測定装置 115 (蒸気圧方式) にて測定した。

3. ま と め

(1) シクロヘキサノンを用いて、ケトンとアクリルニトリルの反応によるモノシアノエチルケトンの生成に対するアミンとカルボン酸の混合物の触媒作用を検討した。

(2) モノシアノエチル化反応に対して、シクロヘキシルアミンのみでも弱い触媒作用を示したが、酢酸の添加により強い触媒作用を示した。

(3) 触媒としては脂肪族第一アミンのみが有効であり、芳香族第一アミン、脂肪族及び芳香族の第二アミンと第三アミンは触媒作用を示さなかった。

(4) カルボン酸としては、脂肪族及び芳香族のカルボン酸のいずれも有効であり、その共触媒作用には大差がなかった。酸性の強いギ酸は共触媒作用が弱く、シュウ酸はアミンの触媒作用は阻害した。

(5) 水及びアルコールはモノシアノエチル化反応を阻害した。

(6) モノシアノエチルシクロヘキサノンの他に微量の α, α' -ジシアノエチルシクロヘキサノンを生成した。

本研究にあたり、元素分析を実施して下さった三井東圧化学株式会社大船中央研究所ならびに核磁気共鳴吸収スペクトルを測定して下さった旭化成工業株式会社技術研究所に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Bruson, H. A. : Organic Reaction Vol. 5 (1949) p. 99; John Willy & Sons, Inc.
Bayer, O. : Ang. Chem., 61 (1949) p. 229.
- 2) Bruson, H. A., Riener, Th. : J. Am. Chem. Soc., 69 (1942) p. 2850.
- 3) Terent'ev, A. P., Gurvich, S. M. : Sobornik Statei Obschchei Khim. Akad. Nauk S.S.S.R. 1 (1953) p. 404; Chem. Abst., 49 (1955) p. 1047.
- 4) Terent'ev, A. P., Kost, A. N., Saltykova, Yv. V., Ershov, V. V. : Zhur Obschchei Khim. 26 (1956) p. 2925; Chem. Abst., 51 (1957) p. 8010.
- 5) Nazarov, I. N., Shvekhgeimer, G. A., Rudenko, V. A. : Zhur Obschchei Khim., 24 (1954) p. 319; Chem. Abst., 49 (1955) 4671.
- 6) Baumgarten, H.E., Eifert, R. L. : J. Am. Chem. Soc., 75 (1953) p. 3015.
- 7) Korshak, V. V., Sosin, S. L., Morozova, E. M. : Zhur Obschchei Khim. 30 (1960) p. 907.
- 8) Terent'ev, A. P., Gurvich, S. M. : Chem. Abst., 45 (1951) p. 7005.
- 9) Kost, A. N., Shchegoleva, T. A., Yudin, L. G. : Zhur Obschchei Khim. 25 (1955) p. 2464; Chem. Abst., 50 (1956) p. 9410.
- 10) Openshaw, M. T., Robinson, R. : J. Chem. Soc. (1937) p. 941.