



Title	第一アミンとカルボン酸との混合物を触媒とするケトンのモノシアノエチル化反応（第2報）
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, 117-122
Issue Date	1970-12-19
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41014">https://hdl.handle.net/2115/41014</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	58_117-122.pdf



# 第一アミンとカルボン酸との混合物を触媒とする ケトンのモノシアノエチル化反応 (第2報)

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 primären Amin und Karbonsäure. II.

Yoshiji NISHIMUR\* Tadao YATU\*

Ichiki MURASE\* Yoshiyuki TAKATA\*

(Engegang am 31, August 1970)

### Zusammenfassung

Es wurde Cyanäthylierungsreaktion von Ketonen mit Acrylnitril in Gegenwart von Mischkatalysator [1], der bestand aus einem Gemisch von Cyclohexylamin und Eisessig, untersucht.

Aus Cyclopentanon, Cycloheptanon, Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Acetophenon entstand Monocyanäthylketone allein. Aber die Ausbeute an Monocyanäthylketonen waren weniger als Monocyanäthylcyclohexanon.

Aus Acetessigsäureäthylester und Acrylnitril in Gegenwart von Mischkatalysator [1] entstand Monocyanäthylverbindung nicht.

### 1. 緒 言

著者等はケトンとしクロヘキサノンを用いて、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<sup>1)</sup>の条件について詳細な検討を行った<sup>2)</sup>。

ケトンのシアノエチル化反応では、一般に強塩基触媒として用いられているが、強塩基触媒ではポリシアノエチル化合物が生成し易いために、モノシアノエチル化合物の収率は可なり低い。触媒として第一アミンとカルボン酸との混合物を用いる Krimm<sup>1)</sup>の方法では、モノシアノエチルケトンの段階で反応が停止するために、モノシアノエチルシクロヘキサノンの収率は可なり良いことを確認した。

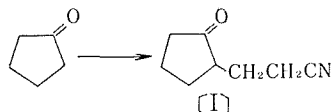
本報告では、シクロヘキシルアミン (以下 CHA と略称する) と酢酸との混合物を触媒にして、シクロペンタノン、シクロヘプタノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、アセト酢酸エチルについて、モノシアノエチル化反応を検討した結果について報告する。

シクロペンタノンは CHA-酢酸触媒 の存在下にアクリルニトリルと反応してモノシアノエチ

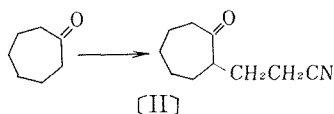
\* 合成化学工学科 高分子化学講座

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

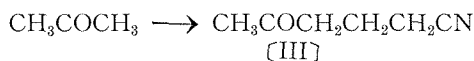
ル化合物, 2-(β-Cyanäthyl) cyclopentanon [I]<sup>1)</sup> を生成した。しかしシクロヘキサノンに比較するとモノシアノエチル化合物の収率は可なり低かった。一般にシクロペンタノンはシクロヘキサノンに比較すると反応性が弱い<sup>2)</sup>, シアノエチル化反応の場合も同様な傾向を示した。



シクロヘプタノンは CHA-酢酸触媒 の存在下にアクリルニトリルと反応してモノシアノエチル化合物, 2-(β-Cyanäthyl) cycloheptanon [II] を生成した。



アセトン は CHA-酢酸触媒 の存在下にアクリルニトリルと加圧下に加熱することによりモノシアノエチル化合物  $\gamma$ -Acetylbutyronitril [III]<sup>4), 5)</sup> を生成した。反応温度と [III] の収率との関係を調べたので, その結果を表 1 に示す。反応温度が高い程 [III] の収率は増加し, 180° では約 20% であった。しかし反応温度が 210° 超えると重合物を生成し, [III] の収率は激減した。

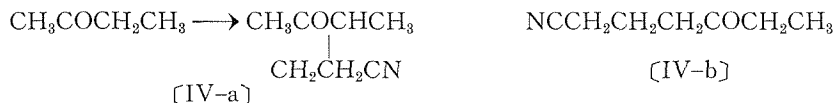


メチルエチルケトンは CHA-酢酸触媒の存在下, 加圧下にアクリルニトリルと加熱することによりモノシアノエチル化合物 [IV] を生成した。ケトンとアクリルニトリルのモル比が 1 及び 2 の場合について, 反応温度と [IV] の収率との関係を調べた。その結果を表 2 に示す。反応温度の上昇とともに [IV] の収率が增加することを認めた。

表 1 反応温度とモノシアノエチルアセトンの収率

反 応 温 度 (°C)	モノシアノエチルアセトン 取 量 (g)	収 率 (%)
130—140	3	5.4
150—160	8.9	16.0
170—180	11.4	20.6
210—220	重合物	0

メチルエチルケトンのモノシアノエチル化で生成するシアノエチルケトンには, [IV-a] と [IV-b] の 2 式が考えられる。



未精製のモノシアノエチル化合物 [IV] をガスクロマトグラフで調べたが, シアノエチルケ

表 2 反応温度とモノシアノエチルメチルエチルケトンの収率

アクリルニトリル (モル)	反 応 温 度 (°C)	シアノエチル化合物 取 量 (g)	収 率 (%)
0.5	150—160	13.8	22.0
0.5	160—170	12.5	20.0
0.25	160—170	14.7	47.0*
0.25	165—175	15.3	48.5*
0.25	180—190	18.2	58.2*

\* アクリルニトリルに基く計算量に対する収率

ンによるピークは 2 本存在した。その中の一本は非常に小さなピークであった。強塩基触媒によるメチルエチルケトンのモノシアノエチル化では [IV-a] を生成するので<sup>4), 6)</sup>, 強塩基触媒で得たモノシアノエチル化合物 [IV] とガスクロマトグラムを比較した。CHA-酢酸触媒で得た [IV] の大きなピークが強塩基触媒により得た



に加熱した。8時間加熱した後に水流ポンプ減圧下に未反応物原料を留去し、減圧蒸留して Kp 111-114°/4 mmHg の留分を集めた。収量 3.5 g, 計算量の 34%。

元素分析

	C	H	N
分 析 値	72.52	9.03	8.35
C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NO としての計算値	72.69	9.15	8.48

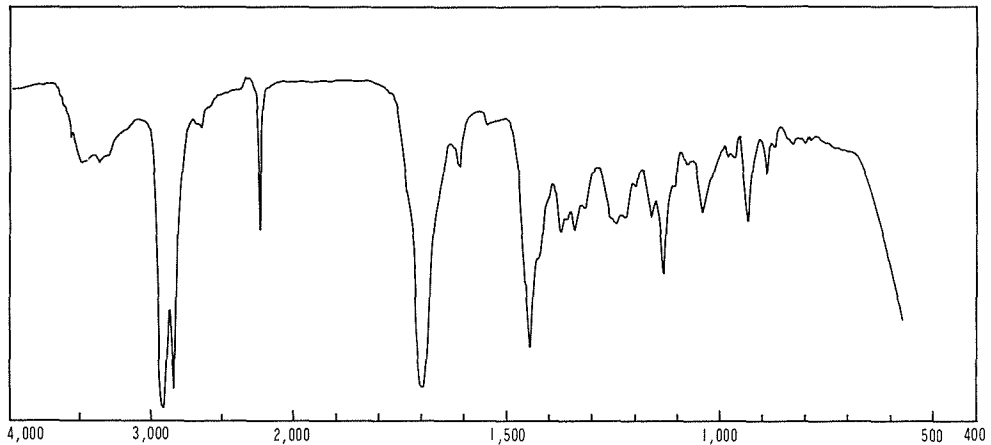


図 2 Monocyanäthylcycloheptanon の赤外吸収スペクトル

### 2.3 アセトンのシアノエチル化

アセトン 29.0 g (0.5 モル), アクリルニトリル 26.5 g (0.5 モル), CHA 2.0 g (0.02 モル), 氷酢酸 0.6 g (0.01 モル), ハイドロキノン 0.1 g を電磁攪拌式のオートクレーブにいれ、所定温度に加熱した。3時間後に冷却し、生成物に IN-塩酸 20 ml を加えて CHA を中和した。蒸留して未反応の原料を除き、減圧蒸留して Kp 118-124°/18 mmHg の留分を集めた。反応温度を変えて〔III〕の収率を求めた。その結果を表 1 に示した。

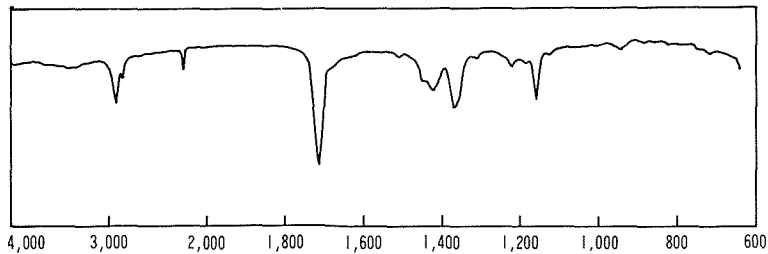


図 3 Monocyanäthylacetone の赤外吸収スペクトル

### 2.4 メチルエチルケトンのシアノエチル化

メチルエチルケトン 36 g (0.5 モル), アクリルニトリルの所定量, CHA 2.0 g (0.02 モル), 氷酢酸 0.6 g (0.01 モル), ハイドロキノン 0.1 g をオートクレーブにいれ、所定温度で 3 時間反応させた。生成物に IN-塩酸 20 ml を加えてから蒸留し、未反応の原料を除いた後に減圧蒸留して Kp 113-116°/15 mmHg の留分を集めた。反応温度を変えて〔III〕の収率を求めた。その結果を表 2 に示した。

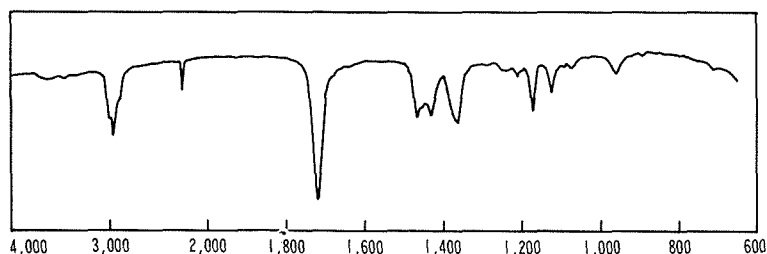


図 4 Monocyanäthylmethyläthylketon の赤外吸収スペクトル

## 2.5 メチルイソブチルケトンのシアノエチル化

メチルイソブチルケトン 50.0 g (0.5 モル), アクリルニトリルの所定量, CHA 2.0 g, 氷酢酸 0.6 g, ハイドロキノン 0.1 g をオートクレーブにいれ, 加熱反応させた。以後の処理は 2.3 に従った。Kp 135–140°/17 mmHg の留分を集めた。その結果を表 3 に示した。

表 3 反応温度とモノシアノエチルメチルイソブチルケトンの収率

アクリルニトリル (モル)	反応温度 (°C)	モノシアノエチルケトン 収量 (g)	収率 (%)
0.5	150–160	0.3	0.8
0.25	210–220	12.5	33.1*
0.25	230	※重合	0

\* 物※アクリルニトリルに基づく計算量に対する収率

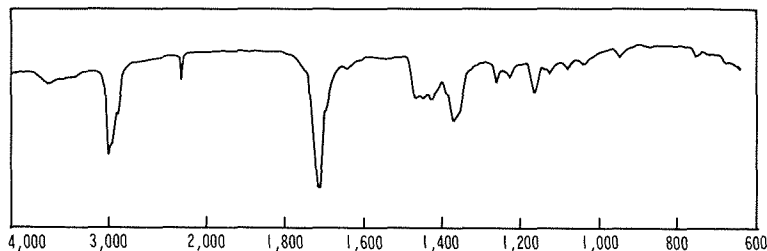


図 5 Monocyanäthylmethylisobutylketon の赤外吸収スペクトル

## 2.6 アセトフェノンのシアノエチル化

アセトフェノン 60 g (0.5 モル), アクリルニトリル 13.3 g (0.25 モル), CHA 2.0 g (0.02 モル), 氷酢酸 0.6 g (0.01 モル), ハイドロキノン 0.1 g をオートクレーブにいれ, 140–150° で 8 時間反応させた。以後の処理は 2.3 に従った。Kp 138–143°/4 mmHg の留分を集めた。収量 11 g, アクリルニトリルを基にした計算量の 25.4%。

アセトフェノンとアクリルニトリルの等モルを常圧下に CHA-酢酸触媒存在のもとで 10 時間還流させたが, [VI] を分離することは出来なかった。

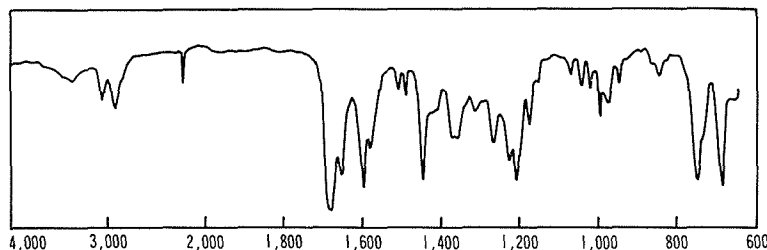


図 6 Monocyanäthylacetophenon の赤外吸収スペクトル

## 2.7 アセト酢酸エチルのシアノエチル化

アセト酢酸エチル 26 g (0.2 モル), アクリルニトリル 11 g (0.207 モル), CHA 0.5 g, 氷酢酸 0.2 g, ハイドロキノン 0.1 g を 2.1 と同様に処理したが, 目的物を分離出来なかった。

## 3. ま と め

1. 第一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, 第一アミン-カルボン酸触媒によるケトンとアクリルニトリルからのモノシアノエチルケトンの生成について検討した。

2. シクロペンタノン, シクロヘプタノン, アセトン, メチルエチルケトン, メチルイソブチルケトン, アセトフェノンはいずれも選択的にモノシアノエチルケトンを生成した。その収率はシクロヘキサノンの場合に比較すると可なり低収率であった。

本研究に際し, 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に御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) Krimm, H.: ドイツ特許 1,002,342.
- 2) 西村, 谷津, 村瀬, 高田: 北大工学部研究報告, 57号 (1970) p.
- 3) Fuson, R. C.: *Reactions of Organic Compounds* (1962) p. 392, John Willey & Sons, Inc.
- 4) Baumgarten, H. E., Eifert, R. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) p. 3015.
- 5) Terent'ev, A. P., Gurvich, S. M.: *Chem. Abst.* 45 (1951) p. 7005.
- 6) Kost, A. N., Shchegoleva, T. A., Yudin, L. G.: *Zhur Obschchei Khim.* 25 (1955) p. 2464.; *Chem. Abst.*, 50 (1956) p. 9410.
- 7) Blatt, A. H.: *Organic Syntheses Vol. 1* (1956) p. 192; John Willei & Sons, Inc.
- 8) Rabjohn, N.: *Organic Syntheses Vol. 4* (1963) p. 221; John Willey & Sons, Inc.