HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ギ酸とトリアルキルアミンとの付加物によるカルボニル化合物の還元
Author(s)	片岡, 新治; Kataoka, Shinji; 田端, 昌祥 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 63, 145-151
Issue Date	1972-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41068
Type	departmental bulletin paper
File Information	63_145-152.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

ギ酸とトリアルキルアミンとの付加物によるカルボニル化合物の還元

片岡新治* 田端昌祥* 高田善之*

(昭和46年8月30日受理)

Ueber die Reduktion der Carbonylverbindungen mittels Additionsverbindungen von Ameisensäure an Trialkylamin

Shinji KATAOKA Masayoshi TABATA Yoshiyuki TAKATA

(Eingegangen am 31, August 1971)

Zusammenfassung

Es wurde über die Reduktion der Carbonylverbindungen mittels Additionsverbindungen [1] von Ameisensäure an Trialkylamin (Molverhältnis 3 : 1) untersucht.

Mit höheren Ausbeute wurden Benzylformat und Benzylalkohol aus BenzalBehyd und [1] durch Erhitzen auf 165°C erhielten.

Wurde Acetophenon zusammen mit [1] auf 180～175°C erhitzt, entstanden α-Phenyläthanol (Ausbeute 34% der Theorie) und auch geringere Styrol.

Die Reduktion mittels [1] verlief nicht nur mit den Carbonylverbindungen, die durch elektronegativen Atom oder Radikal ziemlich beeinflußt wurden, z.B. Chloral oder p-Nitrobenzaldehyd, sondern auch Benzaldehyd und Acetophenon wurden reduziert.

Bei alipeatischen Ketonen erfolgte nicht die Reduktion mittels [1].

1. 緒　　言

ギ酸に還元作用があることはよく知られており，その還元作用を利用した反応もいくつか知られている。カルボニル化合物，ギ酸，アンモニア又はアミンの混合物を加熱することにより，カルボニル化合物が還元アミノ化されてホルミルアミンを生成する Leuckart 反応[1] はその例である。又，Schiff 塩基の $ArCH=NCH_2\text{-}CH_2N=CHAr$ をギ酸と加熱すると $ArCH_2NHCH_2CH_2NH_2$ と $ArCH_2NHCH_2CH_2NHCH_2Ar$ とを生成する[2]。最近 K. Wagner はギ酸が第三アミンとモル比が 3 : 1 又は 2 : 1 の付加物を生成し，モル比が 3 : 1 の付加物は比較的還元力が強く，クローラールや p-ニトロベンズアルデヒドをそれぞれトリクロルエタノールと p-ニトロベンジルアルコールに還元する旨述べている[3),4)]。

ギ酸と第三アミンとの付加物によりカルボニル化合物が還元されてアルコールを生成する反応は合成上非常に興味があるが，K. Wagner によると還元はクロラールや p-ニトロベンズアルデヒドのように電子吸引性の原子又は原子団の影響を強く受けているカルボニル化合物と 1, 4-ベ

* 合成化学工学科高分子化学講座

ンゾヒノンに限定されているようである。

我々はギ酸-第三アミン付加物による還元の適用範囲の拡大を目的として，ギ酸-トリエチルアミン付加物と種々のカルボニル化合物との反応を検討した。その結果クロラールやp-ニトロベンズアルデヒドのみならず反応温度を高めることによりベンズアルデヒド，p-クロルベンズアルデヒド，更に収率は良くないがアセトフェノンも還元されて，それぞれ対応するアルコールを生成することを見出した。しかし脂肪族ケトンは還元を受けなかった。

ギ酸-第三アミン付加物の製造には，K. Wagner は水を殆んど含まない脱水ギ酸を使用しているが，脱水ギ酸の製造は可なりの手数を要し，80% ギ酸に比較すると非常に高価である。

K. Wagner は第三アミンとして主にトリメチルアミンを用いているが，我々は取扱いの容易なトリエチルアミンを用いて，80% ギ酸から第三アミンとの付加物を製造する方法を検討した。80% ギ酸とトリエチルアミンとを混合して減圧蒸留することにより約 80% の収率で付加物が得られることを見出した。

2. 実験と結果

1. ギ酸-トリエチルアミン付加物 (モル比 3:1)

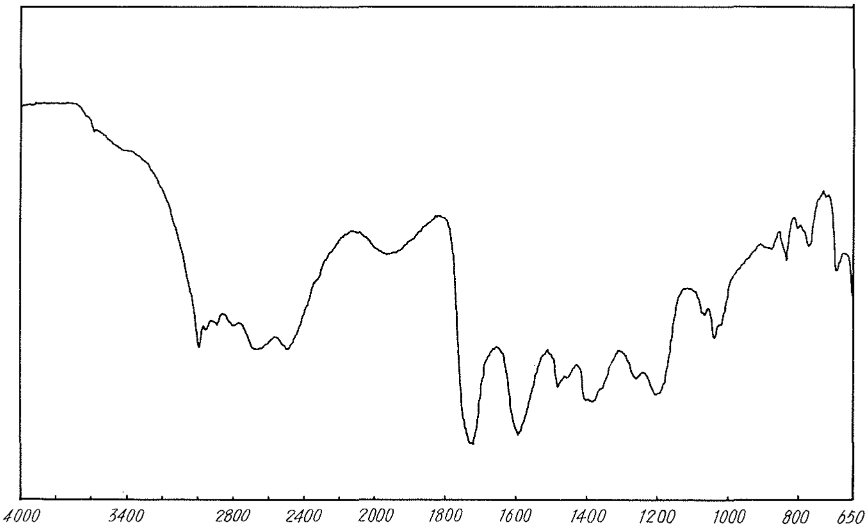
1.1 80% ギ酸とトリエチルアミンとから付加物の製造

攪拌器，滴下ロートを備えた 500 mℓ の三頸コルベン中に 207.0 g (3.6 モル) の 80% ギ酸をいれ，水冷下にトリエチルアミン 121.0 g (1.2 モル) を滴下した。一夜放置した後に減圧蒸留して Kp 90～91°C/12 mmHg の留分を集めた。収量約 230 g，計算量の 80%。

1.2 80% ギ酸，トリエチルアミン，無水酢酸から付加物の製造

K. Wagner は脱水ギ酸とトリメチルアミンとから定量的な収量で付加物を得ている。我々は付加物の収率の向上を期待して，80% ギ酸とトリエチルアミンとの混合物に脱水剤として無水酢酸を添加して反応させた。

攪拌器，滴下ロートを備えた 500 mℓ の三頸コルベンに 80% ギ酸 103.5 g (1.8 モル) をいれ，水冷下にトリエチルアミン 60.6 g (0.6 モル) を滴下した。次に無水酢酸 118 g (1.1 モル) を滴下



図—1　ギ酸とトリエチルアミン付加物 (3:1) の赤外線吸収スペクトル

して一夜放置した後に，減圧蒸留して Kp 90～94°C/14 mmHg の留分を集めた。収量 115 g，計算量の 80%。

1.3　結果のまとめ

80% ギ酸とトリエチルアミンとの反応は，脱水剤として無水酢酸を添加した場合と添加しない場合とで付加物の収率には差が認められなかった。無水酢酸の添加により，付加物中に少量の無水酢酸が混入することがあり，付加物による還元で得たアルコールの一部は酢酸エステルを生成した。無水酢酸を添加しない方が良いことが明らかになった。

脱水ギ酸に比較して 80% ギ酸は非常に安価であり入手し易いので，脱水ギ酸に較べると若干収率は低いが，付加物を製造するのに適当と考える。

2.　抱水クロラールの還元

K. wagner はクロラールとギ酸-トリエチルアミン付加物を加熱し，脱水ギ酸を滴下してトリクロルエタノールを収率 86% で得ている。我々は抱水クロラールとギ酸-トリエチルアミン付加物の混合物に 80% ギ酸と無水酢酸との混合物を滴下してトリクロルエタノールを 80% の収率で得た。

$$CCl_3CH(OH)_2+(HCO_2H)_3\cdot(C_2H_5)_3N \longrightarrow CCl_3CH_2OH$$

還流冷却器，滴下ロート，攪拌器，温度計を備えた四頸コルベンに所定量の抱水クロラール，ギ酸-トリエチルアミン付加物をいれ，油浴で 115°C に加熱した。還元が起ると炭酸ガスが発生するので，発生ガスを水酸化カルシウム水溶液中に導いて炭酸ガスの発生を確認した。炭酸ガスが発生すると同時に 80% ギ酸と無水酢酸（80% ギ酸中の水及び反応により生成する水の量に対応する量）の混合物を滴下した。所定の反応時間後に反応液を採取し，ガスクロマトグラフイーにより反応生成物の確認と定量を行なった。

その結果を 表-1 に示す。

ガスクロマトグラフ：島津製作所製，GC-3AH。カラム：直径 3 mm，長さ 3 m。充填剤：FFAP。温度：155°C。キャリアガス：水素。圧力：1 kg/cm^2。内部標準物質：テトラリン。

表—1　ギ酸-トリエチルアミン付加物による抱水クロラールの還元

	抱水クロラール (g)	(Mol)	付加物 (g)	(Mol)	ギ酸 (80%) (g)	(Mol)	無水酢酸 (g)	(Mol)	反応時間 (Std.)	収率 (%)
1	5.0	0.03	7.2	0.03	1.8	0.03	5.0	0.049	1/3	56
2	2.5	0.015	3.6	0.015	0.9	0.015	2.5	0.025	2/3	82
3	8.3	0.05	12.0	0.05	3.0	0.05	8.4	0.052	2	80
4	4.1	0.025	6.0	0.025	1.5	0.025	4.2	0.041	4	77

反応時間が約 40 分でトリクロルエタノールの収率は 82% に達した。反応時間が長くなるとともにトリクロルエタノールの収率は稍低下したが，トリクロルエタノールのギ酸及び酢酸エステルのクロマトグラムは増大した。反応時間が長いと系内に存在するギ酸や酢酸によるエステル化が起り，遊離のトリクロルエタノールの収率が低下することが明らかになった。

3.　p-ニトロベンズアルデヒドの還元

K. Wagner は p-ニトロベンズアルデヒドをギ酸-トリメチルアミン付加物で還元して p-ニトロベンズルアルコールを 48 %の収率で得ている。

我々は抱水クロラールの還元と同様にして p-ニトロベンズアルデヒドの還元を行ない，p-ニ

トロベンジルアルコールの酢酸エステルを得た。

還流冷却器，滴下ロート，攪拌器，温度計を備えた四頸コルベン中に p-ニトロベンズアルデヒド 3.0 g (0.02 モル)，ギ酸-トリエチルアミン付加物 9.6 g (0.04 モル) をいれ，130～140°C に加熱した。炭酸ガスが発生すると同時に 80% ギ酸 2.5 g (0.044 モル) と無水酢酸 2.9 g (0.0 28 モル) の混合物を 7 時間にわたって極めて徐々に滴下した。滴下後更に 1 時間熱して水を加え，析出物を濾別，水洗，希エタノールから再結晶した。Fp 76～77°C，p-ニトロベンジルアルコールの酢酸エステル Fp 78°C[4] との混融で融点が降下しなかった。収量 1.9 g，計算量の 49%。

4. ベンズアルデヒドの還元

ベンズアルデヒドについて還元を試み，反応条件を詳細に検討した。

ベンズアルデヒドとギ酸-トリエチルアミン付加物を混合して加熱した。反応温度が 140°C まではベンズアルデヒドの還元は起らなかったが 150°C 以上ではギ酸ベンジルと少量のベンジルアルコールを生成した。なお 80% ギ酸，トリエチルアミン，無水酢酸とから製造した付加物を用いた場合には生成物中に少量の酢酸ベンジルを含有していた。

$$C_6H_6CHO+(HCO_2H)_3\cdot(C_2H_5)_3N \longrightarrow C_6H_5CH_2OOCH+C_6H_5CH_2OH$$

反応温度を高くするとベンズアルデヒドも還元されることが明らかになったので，次に反応条件，即ち反応温度，反応時間，付加物とベンズアルデヒドとのモル比に対するベンズアルデヒドの転化率との関係を調べた。

還流冷却器，攪拌器，温度計を備えた三頸コルベンに所定量のベンズアルデヒドと付加物をいれ，油浴中で加熱した。約 155°C になった時に炭酸ガスが発生し始めた。所定の温度で所定時間加熱した後に反応液を採取し，ガスクロマトグラフィーにより生成物の組成を調べた。

反応したベンズアルデヒドは殆んど全部がギ酸ベンジルとベンジルアルコールになっていたので，ベンズアルデヒドの転化率を求めてベンジルアルコールの収率の目安にした。

ガスクロマトグラフ：島津製作所製 GC-3AH。カラム：長さ 3 m。充填剤：シリコン DC 550。キャリアガス：水素。圧力：1 kg/cm^2。温度：160°C。内部標準物質：カプロン酸エチル。

4.1 反応温度とベンズアルデヒドの転化率

ベンズアルデヒドと付加物との反応に対する反応温度の影響を調べた。

ベンズアルデヒド 2.1 g (0.02 モル)，付加物 9.6 g (0.04 モル) を 135°C から 175°C の範囲で反応温度を変えて 30 分間反応させ，ベンズアルデヒドの転化率を求めた。

その結果を 表-2 に示す。

表―2 反応国度とベンズアルデヒドの転化率

反応温度 (°C)	135	150	155	160	165	172
転化率 (%)	0	2	15	27	63	72

ベンズアルデヒド 0.02 モル，付加物 0.04 モル，反応時間 30 分間。

135°C ではベンズアルデヒドは反応しなかったが，反応温度の上昇とともに転化率が上昇し，175°C では 72% に達した。

4.2 反応時間とベンズアルデヒドの転化率

反応温度を 165°C に設定して，反応時間とベンズアルデヒドの転化率との関係を調べた。

その結果を 表-3 に示す。

表—3　反応時間とベンズアルデヒドの転化率

反応時間 (時間)	1/4	1/2	1	$2^2/_3$	3	5
転化率 (%)	44	72	88	97	99	100

ベンズアルデヒド 0.02 モル，付加物 0.04 モル，反応温度 165°C。

転化率は反応時間とともに上昇し，約 3 時間でベンズアルデヒドの転化率は約 99% に達した。

4.3　付加物とベンズアルデヒドとのモル比とベンズアルデヒドの転化率

付加物とベンズアルデヒドとのモル比とベンズアルデヒドの転化率との関係を調べた。

反応温度を 165°C に設定し，付加物とベンズアルデヒドとのモル比を 1.0～3.0 の範囲で変えて 30 分間反応させ転化率を求めた。

その結果を 表-4 に示す。

表—4　付加物とベンズアルデヒドとのモル比と
ベンズアルデヒドの転化率

	ベンズアルデヒド (モル)	付加物 (モル)	付加物/ベンズアルデヒド	転化率 (%)
1	0.04	0.04	1.0	32
2	0.04	0.06	1.5	42
3	0.02	0.04	2.0	72
4	0.02	0.044	2.2	72
5	0.02	0.05	2.5	61
6	0.02	0.06	3.0	31

反応温度 165°C，反応時間 30 分間。

ベンズアルデヒドと付加物とのモル比が 2.0～2.2 モルの場合に最高の転化率を示した。

4.4　ま　と　め

ベンズアルデヒドは反応温度が高くなると付加物により還元されてベンジルアルコールとギ酸ベンジルとを生成した。反応温度 165～175°C，反応時間 3 時間，付加物とベンズアルデヒドとのモル比が 2.0～2.2 の場合にベンズアルデヒドの転化率は 99% に達した。生成物はギ酸ベンジルが主であり，他に少量のベンジルアルコールを含有していた。

4.5　反応系内にギ酸-無水酢酸混合物を添加した場合

K. Wagner はカルボニア化合物と付加物との混合物に脱水ギ酸を添加して反応させている。我々は 80% ギ酸とその水を徐去するのに必要な無水酢酸との混合物を反応系内に添加する方法を試みた。

還流冷却器，撹拌器，温度計，滴下ロートを備えた四頸コルベンにベンズアルデヒド 2.1 g (0.02 モル) 及び付加物 9.6 g (0.04 モル) をいれて加熱した。約 155°C になった時に炭酸ガスの発生が始まったので，80% ギ酸 5.4 g (0.094 モル) と無水酢酸 7.8 g (0.076 モル) との混合物を滴下した。滴下終了後なお 30 分間加熱し，反応液を採取してガスクロマグラフィーにより生成物の組成を調べた。

その結果を表-5に示す。

ギ酸-無水酢酸混合物の添加は反応温度を低下させる為に，予期した転化率の向上は認められなかった。なお反応時間が短かくて滴下速度が速い場合には転化率は低下した。又生成したベンジルアルコールの一部が酢酸エステルを生成することを認めた。

ベンズアルデヒドの還元の場合にはギ酸-無水酢酸混合物を加えない方が良い結果が得られた。

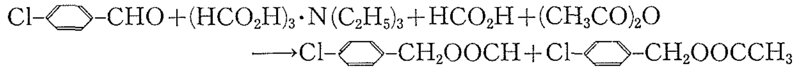
表—5 80% ギ酸-無水酢酸混合物を添加した場合のベンズアルデヒドの転化率

	反応温度* (°C)	反応時間 (時間)	転化率 (%)
1	165～141	3/4	26
2	165～141	1	37
3	165～141	$1^1/_2$	45
4	165～141	$1^2/_3$	55
5	165～141	2	63
6	165～142	3	78
7	165～145	4	87

* ギ酸-無水酢酸混合物の添加により反応温度は低下した。

5. p-クロルベンズアルデヒドの還元

p-クロルベンズアルデヒド 5.6 g (0.04 モル) に付加物 19.2 g (0.08 モル) を加えて 150°C に加熱して溶解し，80% ギ酸 5.0 g (0.088 モル) と無水酢酸 5.8 g (0.056 モル) の混合物を $3^1/_2$ 時間にわたって徐々に滴下した。滴下終了後更に 30 分間加熱した。反応終了後ガスクロマトグラフィーにより反応液の組成を調べた。その結果反応液は少量の未反応 p-クロルベンズアルデヒド，略等量の p-クロルベンジルアルコールのギ酸及び酢酸エステルの混合物であった。



6. アセトフェノンの還元

芳香族アルデヒドは付加物により還元されることを認めたので，次にケトンとしてアセトフェノンを用いて付加物による還元を試みた。アセトフェノンは収率は良くなかったが α-フェニルエタノールと少量のスチロールを生成したので，反応条件を検討した。なお反応温度を上昇させることによりアルコールの収率が上昇するのではないかと考えて，より高沸点のギ酸-トリ-*n*-ブチルアミン付加物による還元を試みたが，アセトフェノンの転化率及び α-フェニルエタノールの収率ともに低下した。

$$C_6H_5COCH_3+(HCO_2H)_3\cdot N(C_2H_5)_3 \longrightarrow C_6H_5CH(OH)CH_3+C_6H_5CH=CH_2$$

還流冷却器を備えたナス型コルベンにアセトフェノン 3.0 g (0.025 モル) 及び付加物 12.0 g (0.05 モル) をいれ油浴で加熱した。コルベン内の温度が 175°C に達した頃ガスが発生し始めた。温度を 180～175°C に保って所定時間加熱し，試料を採取してガスクロマトグラフィーにより反応液の組成を調べた。

カラム：3 m。充填剤：FFAP。温度：185 °C，キャリアガス：水素。圧力：1 kg/cm²。内部標準物質：p-ニトロトルオール。

表—6 反応時間とアセトフェノンの転化率及び α-フェニルエタノールの収率

	反応時間 (時間)	転化率 (%)	収率 (%)
1	1	7	6
2	2	23	19
3	3	27	25
4	4	32	27
5	5	35	29
6	8	45	34

付加物：ギ酸-トリエチルアミン付加物
反応温度 180～175°C

6.1 反応時間とアセトフェノンの転化率及び α-フェニルエタノールの収率

反応時間とアセトフェノンの転化率及び α-フェニルエタノールの収率との関係を調べた。

その結果を 表-6 に示す。

アセトフェノンの転化率，α-フェニルエタノールの収率ともに反応時間が増すと増加し，8時間で転化率は 45%，収率は 34% を示した。

アセトフェノン 0.025 モルに対して付加物の量を 0.1 モルに増加した場合も収率に差は認められなかった。

6.2 ギ酸-トリ-n-ブチルルアミン付加物による還元

6.2.1 ギ酸-トリ-n-ブチルルアミン付加物の製造

80% ギ酸 86.3 g (1.5 モル) を水冷し，トリ-n-ブチルアミン 92.5 g (0.5 モル) を滴下した。一夜放置した後に減圧蒸留して Kp 97～99°C/13 mmHg の留分を集めた。収量 133 g, 計算量の82%。

6.2.2 ギ酸-トリ-n-ブチルアミン付加物による還元

アセトフェノン 3.0 g (0.025 モル)，ギ酸-トリ-n-ブチルアミン付加物 16.2 g (0.05 モル) を 190～185°C に所定時間加熱し，ガスクロマトグラフィーにより反応液の組成を調べた。

その結果を 表-7 に示す。

表—7 反応時間とアセトフェノンの転化率及び α-フェニルエタノールの収率

	反応時間 (時間)	転化率 (%)	収率 (%)
1	2	13	9
2	3	21	14
3	5	27	20
4	$7^1/_2$	30	24

付加物：ギ酸-トリ-n-ブチルアミン添加物
反応温度 190～185°C

反応時間が増すとともに転化率及び収率ともに増加し，$7^1/_2$ 時間では収率 24% を示した。しかしギ酸-トリエチルアミン付加物によるよりも転化率，ともに低かった。

ベンズアルデヒドのギ酸-トリエチルアミン付加物による還元では反応温度が高いと還元生成物の収率が増加しているが，アセトフェノンはギ酸-トリ-n-ブチルアミン付加物を用いて反応温度を高めると転化率，収率ともに低下した。この理由については研究中である。

3. まとめ

1. ギ酸とトリエチルアミンとの付加物 (モル比 3:1) によるカルボニル化合物の還元について調べた。

2. 計算量の 80% ギ酸とトリエチルアミンとを混合し，減圧蒸留することにより収率 80% で付加物を得た。

3. クロラールや p-ニトロベンズアルデヒドのみならずベンズアルデヒドも反応温度を 165°C 付近に高めることによりギ酸ベンジルを高収率で生成した。

4. アセトフェノンはギ酸-トリエチルアミン付加物により最高 34% の収率で α-フェニルエタノールを生成した。反応温度を高める為にギ酸-トリ-n-ブチルアミン付加物を用いて 190～185°C で反応させたが，アセフェノンの転化率，アルコールの収率ともに低下した。

5. 脂肪族ケトンはギ酸-トリエチルアミン付加物により還元されなかった。

文献

1) Moore M. L.: Organic Reactions Vol. 5 (1949), p. 301. John Wiley & Sons, Inc.
2) Eckstein Z., Lukasiewicz A.: Bull. acad. polon. sci. Sér. sci. chim., géol. et géograph., 7 (1959) p. 789. Chem. Abst., 54 (1960), p. 24679.
3) Wagner K.: Ang. Chem., 82 (1970), p. 73.
4) Wagner K.: U. S. Pat. 3397963, Farbenfabriken Baeyer.