



Title	ギ酸塩と第三アミン塩酸塩との混合物によるカルボニル化合物の還元
Author(s)	田畑, 昌祥; Tabata, Masashizu; 森田, 雄介 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 67, 165-169
Issue Date	1973-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41128
Type	departmental bulletin paper
File Information	67_165-170.pdf



ギ酸塩と第三アミン塩酸塩との混合物による カルボニル化合物の還元

田畑昌祥 森田雄介 川村真一 高田善之
(昭和46年11月30日受理)

Reduktion der Carbonylverbindungen mit dem Gemisch von Alkaliformiat und tertiärem Aminhydrochlorid

Masashizu TABATA, Yusuke MORITA,
Shiniti KAWAMURA, Yoshiyuki TAKATA
(Eingegangen am 30. November 1972)

Zusammenfassung

Wir fanden, daß Carbonylverbindung beim Erhitzen mit dem Gemisch von Alkaliformiat, tertiärem Aminhydrochlorid und Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel unter Rückfluss in Alkohol reduzieren.

Als Benzaldehyd entstand Benzylalkohol mit guter Ausbeute. Acetophenon wurde zu α -Phenyläthanol reduziert.

Benzylalkohol wurde mit 97% Ausbeute gewonnen, wenn das Gemisch von 0.02 Mol Benzaldehyd, 0.06 Mol Alkaliformiat, 0.03 Mol Triäthylaminhydrochlorid und 20g Dimethylsulfoxid 3 Stunden auf 170°C erhitzt wurde. Aus Acetophenon wurde α -Phenyläthanol mit 42% Ausbeute gewonnen, wenn Acetophenon, Kaliumformiat, Trimethylaminhydrochlorid und Dimethylsulfoxid 15 Stunden auf 190°C erhitzt wurde.

I. 緒 言

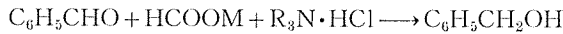
ギ酸が還元作用を有することは、よく知られているが K. Wagner¹⁾ はギ酸3分子と第三アミン1分子との付加物がカルボニル化合物に対して還元作用を有することを発見し、この付加物によりクロラルを還元してトリクロルエタノールを高収率で得ている。

著者等は先に、反応温度を高めるとベンズアルデヒドやアセトフェノンもギ酸-トリエチルアミン付加物により還元されて、対応するアルコール又はそのギ酸エステルを生成することを報告した²⁾。

Wagnerの方法では、ギ酸と第三アミンの付加物を別に調製する必要がある。著者等はこの方法の簡易化を計り、ギ酸アルカリ、第三アミン塩酸塩、カルボニル化合物の混合物をジメチルスルフォキシド中で加熱することによりカルボニル化合物が還元されて、対応するアルコールを生成することを見出したので報告する。

ギ酸アルカリを溶解する為の溶剤としてジメチルスルフォキシドを使用し、ギ酸アルカリ、第三アミン塩酸塩、ベンズアルデヒドを加熱したところベンジルアルコールが高い生成率で得られた。又アセトフェノンも α -フェニルエタノールを生成した。この反応では、ギ酸アルカリと第三

アミン塩酸塩の等モルが反応して第三アミンのギ酸塩が生成し、Wagner 法の還元剤であるギ酸と第三アミンの付加物 (3:1) は生成しないと考えられるにも拘らずかなり良い生成率でベンジルアルコールを生成している。このような還元反応は知られていないので、反応条件の詳細な検討を行ない、若干の知見を得た。



II. 実験と結果

ギ酸塩として、リチウム、ナトリウム、カリウムの3種のギ酸塩について検討したが、ナトリウム塩に他の塩よりもジメチルスルフォキシドに溶解し難いので、リチウム塩とカリウム塩を主に使用した。第三アミン塩酸塩としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、*n*-ピリジン、ピコリンの塩酸塩について検討した⁹

カルボニル化合物としては、主にベンズアルデヒドを用いて反応条件の検討を行なったが、アセトフェノンとクロラルについて還元を試みた。

2.1 ベンズアルデヒドの還元

空気冷却器と温度計を備えたナス型コルベンにジメチルスルフォキシド 20g、ギ酸リチウム 0.52 g (0.01 モル)、塩酸トリエチルアミン 1.47 g (0.01モル)、ベンズアルデヒド 1.06 g (0.01モル)をいれ、油浴中で 150°C に5時間加熱した。加熱終了後に水を加えてクロロホルムで抽出した。クロロホルム溶液からクロロホルムを留去し、残留物をガスクロマトグラフィにより分析してベンジルアルコールの生成を認めた。又反応量を多くして生成物を蒸留して、ベンジルアルコールを単離し、赤外吸収スペクトルの比較によってもベンジルアルコールの生成を確認した。

ガスクロマトグラフ：島津製作所製、GC-3AH. カラム：径3mm、長さ3m、充填剤：シリコン DC 550、温度：160°C。

ベンジルアルコールの定量には内部標準法を用い、内部標準物質として安息香酸イソプロピルエステルを使用した。

2.1.1. ギ酸塩及び第三アミン塩酸塩の量とベンジルアルコールの生成率：ジメチルスルフォキシド 20 g、ベンズアルデヒド 1.06 g (0.01モル)、ギ酸リチウムと塩酸トリエチルアミンとのモル比を 1:1 にして、ギ酸リチウムを塩酸トリエチルアミンの量を 0.01 モルから 0.05 モルの範囲で変えて、150°C で5時間反応させ、ベンジルアルコールの生成率を求めたその結果を表に示す。

表1 ギ酸リチウム及び塩酸トリエチルアミンの量とベンジルアルコールの生成率

ベンズアルデヒド (モル)		HCOOLi (モル)	(g)	(C ₂ H ₅) ₃ N·HCl (モル)	(g)	ベンジルアルコール の生成率 (%)
0.01	1.06	0.01	0.52	0.01	1.37	37
〃	〃	0.02	1.04	0.02	2.74	50
〃	〃	0.03	1.56	0.03	4.11	58
〃	〃	0.04	2.08	0.04	5.48	57
〃	〃	0.05	2.60	0.05	6.65	30

反応温度 150°C, 反応時間5時間, ジメチルスルフォキシド 20 g

ベンズアルデヒド 1 モルに対してギ酸リチウムと塩酸トリエチルアミンとが、それぞれ 3 モルの場合に 58%、4 モルの場合には 57%の生成率でベンジルアルコールを生成した。ギ酸リチウムと塩酸トリエチルアミンがそれ以上に多くなると生成率は低下した。

2.1.2の実験から、ギ酸リチウムと塩酸トリメチルアミンとのモル比が2:1の場合にベンジルアルコールの生成率が高いことが明らかになったので、次にギ酸カリウムと塩酸トリメチルアミンとを2:1のモル比にして反応させた。即ちジメチルスルフォキシド 20 g, ベンズアルデヒド 0.02 モル (1例のみ 0.03 モル), ギ酸カリウムを 0.01 から 0.10 モルの範囲で変えて、170°C で 2時間反応させベンジルアルコールの生成率を求めた。その結果を表2に示す。

表2 ギ酸カリウム及び塩酸トリメチルアミンの量とベンジルアルコールの生成率

ベンズアルデヒド (モル)	(g)	HCOOK (モル)	(g)	(CH ₃) ₃ N·HCl (モル)	(g)	ベンジルアルコー ルの生成率 (%)
0.02	2.12	0.01	0.84	0.005	0.48	19
〃	〃	0.02	1.68	0.01	0.96	42
〃	〃	0.04	3.36	0.02	1.92	63
〃	〃	0.06	5.05	0.03	2.88	76
0.03	2.73	0.10	8.41	0.05	4.80	86
0.02	〃	0.10	8.41	0.05	4.80	70

反応温度 170°C, 応時時間 2時間, ジメチルスルフォキシド 20 g

ベンズアルデヒドに対してギ酸カリウムと塩酸トリメチルアミンの量が増加するとともにベンジルアルコールの生成率が増加し、ベンズアルデヒド 0.03 モルに対してギ酸カリウム 0.10 モル, 塩酸トリメチルアミン 0.05 モルの場合に 87% の最高の生成率を示した。これよりもギ酸カリウムと塩酸トリメチルアミンの量が増加するとともにベンジルアルコールの生成量は減少した。

2.1.2 ギ酸塩と第三アミン塩酸塩とのモル比とベンジルアルコールの生成率: ギ酸リチウムと塩酸トリエチルアミンとを用いて、ギ酸塩と第三アミン塩酸塩とのモル比とベンジルアルコールの生成率との関係を調べた。

ジメチルスルフォキシド 20 g, ベンズアルデヒド 2.12 g (0.02 モル), ギ酸リチウム 3.12 g (0.06 モル), 塩酸トリエチルアミンの量を 0.01 から 0.08 モルの範囲で変えて 170°C に 5時間加熱し、ベンジルアルコールの生成率を求めた。その結果を表3に示す。

表3 ギ酸リチウムに対する塩酸トリエチルアミンの量とベンジルアルコールの生成率

ベンズアルデヒド (モル)	(g)	HCOOLi (モル)	(g)	(CH ₂ CH ₂) ₃ NHCl (モル)	(g)	ベンジルアルコー ルの生成率 (%)
0.02	2.12	0.06	3.12	0.01	1.47	88
〃	〃	〃	〃	0.03	4.41	92
〃	〃	〃	〃	0.04	5.88	72
〃	〃	〃	〃	0.06	8.82	62
〃	〃	〃	〃	0.08	11.76	38

反応温度 170°C, 反応時間 5時間, ジメチルスルフォキシド 20 g

ギ酸リチウムノモルに対して塩酸トリエチルアミンが 0.5 モルの場合に 92% の最高生成率を示した。塩酸トリエチルアミンの量が 0.5 モル以上に増加するとベンジルアルコールの生成率は低下した。

ギ酸リチウム 1モルと塩酸トリエチルアミン 0.5モルとの反応では、0.5モルのトリエチルアミン-ギ酸塩, 0.5モルの塩化リチウム, 未反応のギ酸リチウム 0.5モルの混合物が生成する管であり、この組成が還元に適当な理由については研究中である。

2.1.3 反応時間とベンジルアルコールの生成率: ジメチルスルフォキシド 20 g, ベンズアルデヒド 2.12 g (0.02 モル), ギ酸カリウム 5.05 g (0.06 モル), 塩酸トリエチルアミン 4.41 g (0.03

モル)を 170°C で所定時間加熱した。反応時間を0.5—5時間の範囲で変えて反応させ、ベンジルアルコールの生成率を求めた。その結果を図1に示す。

反応温度が 170°C では3時間で反応が終了することが明らかになった。

2.1.4 反応温度とベンジルアルコールの生成率：ジメチルスルフォキシド 20 g, ベンズアルデヒド 2.12 g (0.02 モル), ギ酸カリウム 5.05 g (0.06 モル), 塩酸トリエチルアミン 4.41 g (0.03 モル) を所定温度で2時間加熱してベンジルアルコールの生成率を求めた。その結果を図2に示す。

反応温度が 130°C 以下では還元反応は起きなかったが、 140°C では25%、 160°C と 170°C とではともに生成率86%を示した。この還元反応では、 160°C 以上の反応温度が適当であることが明らかになった。

2.1.5 第三アミン塩酸塩の種類とベンジルアルコールの生成率：2.1.1—2.1.4 までの実験では、第三アミン塩酸塩として主に塩酸トリエチルアミンを用いたが、他の第三アミン塩酸塩についてもギ酸塩に対する協力作用を検討した。

第三アミン塩酸塩として、トリメチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、ピリジン、 α -ピコリンの塩酸塩について試験した。

ジメチルスルフォキシド 20 g, ベンズアルデヒド 2.12 g (0.02 モル), ギ酸カリウム 5.05 g (0.06 モル), 第三アミン塩酸塩 0.03 モルを 170°C に2時間加熱した。以下2.1と同じように処理してベンジルアルコールの生成率を求めた。その結果を表4に示す。

いずれの第三アミン塩酸塩も塩酸トリエチルアミンと同じような結果を示した。脂肪族第三アミン塩酸塩のみならずピリジンやピコリンの塩酸塩もギ酸塩と混合することによりカルボニル化合物を還元することが明らかになった。

なお比較の為に、第二アミンであるモルフォリンについても試験したが、ベンジルアルコールは得られなかった。ベンズアルデヒドがモルフォリンと反応する為であろう。

2.2 アセトフェノンの還元

アセトフェノン 2.40 g (0.02 モル), ギ酸カリウム 5.05 g (0.06 モル), 塩酸トリメチルアミン 2.88 g (0.03 モル), ジメチルスルフォキシド 20 g を 190°C に加熱した。加熱時間を4, 15, 30時間と変えて反応させて、 α -フェニルエタノールの生成率を求めた。

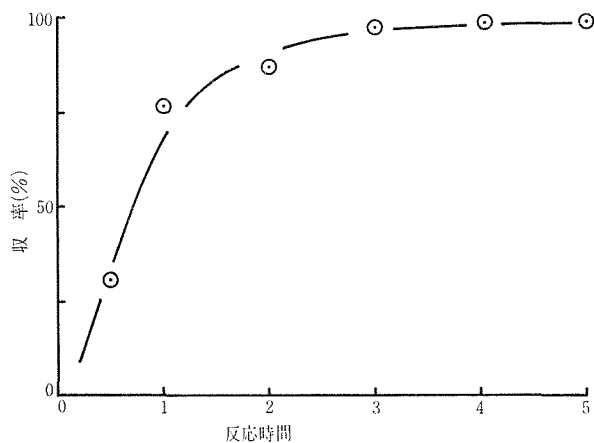


図1 反応時間とベンジルアルコールの生成率

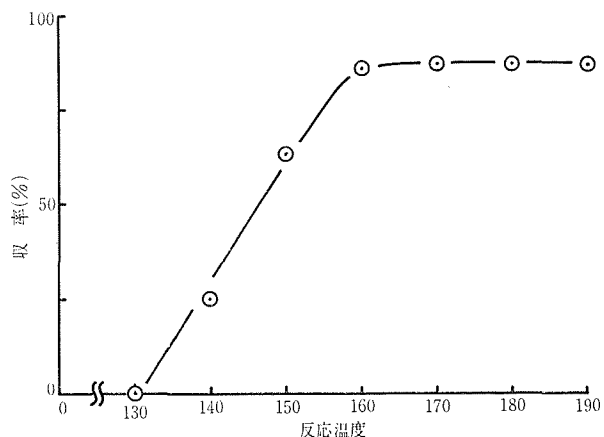


図2 反応温度とベンジルアルコールの生成率

α -フェニルエタノールの生成率は、反応時間が4時間で20%、15時間で42%、30時間で45%を示し、15時間で略一定になった。なお痕跡のステロールの生成を認めた。ギ酸リチウムを用いた場合にはかなりの量のステロールが副生した。このようなステロールの生成量の差は、カリウムとリチウムの塩基性の差によるものであろう。

ギ酸塩と第三アミン塩酸塩の混合物はアセトフェノンに対しては還元作用が弱く、 α -フェニルエタノールの収率に約40%であった。

生成物の確認と定量はガスクロマトグラフィによった。条件は2.1の場合と同様であるが、内部標準にはキユメンを用いた。

2.3 クロラルの還元

抱水クロラル 3.31 g (0.02 モル), ギ酸カリウム 5.05 g (0.06 モル), 塩酸トリエチルアミン 2.88 g (0.03 モル), ジメチルスルフォキシド 20 g を 2.1 に従って反応させたが、トリクロルエタノールは得られなかった。クロラル又は生成したトリクロルエタノールの塩素がギ酸カリウムと反応する為と考えられるが、生成物の確認は行わなかった。

III. ま と め

1. ジメチルスルフォキシドを溶剤として、ギ酸アルカリ、第三アミン塩酸塩、カルボニル化合物の混合物を加熱すると、カルボニル化合物が還元されて対応するアルコールを生成することを発見した。

ベンズアルデヒドはベンジルアルコールを、アセトフェノンはフェニルエタノールを生成した。

2. ベンズアルデヒドの還元では、ベンズアルデヒド 0.02 モル、ギ酸アルカリ 0.06 モル、第三アミン塩酸塩 0.03 モル、ジメチルスルフォキシド 20 g を 170°C に3時間加熱した時に97%の生成率でベンジルアルコールを生成した。

第三アミン塩酸塩としては、脂肪族第三アミン塩酸塩のみならずピリジンや α -ピコリンの塩酸塩も同じように作用した。

3. アセトフェノンは、アセトフェノン 0.02 モル、ギ酸カリウム 0.06 モル、塩酸トリエチルアミン 0.03 モル、ジメチルスルフォキシド 20 g を 190°C に15時間加熱した時に生成率42%で α -フェニルエタノールを生成した。

4. ギ酸塩と第三アミン塩酸塩との混合物によるカルボニル化合物の還元は、ギ酸-第三アミン付加物(3:1)によるのではなく、中間に生成する第三アミンのギ酸塩によるものと考えられる。

文 献

- 1) Wagner, K.: *Angew. Chem.*, 82 73 (1970). Wagner, K.: 米国特許 3,397,963.
- 2) 片岡新治, 田畑昌祥, 高田善之: 北大工学部研究報告, No.63, 145 (1972).