

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4234262号
(P4234262)

(45) 発行日 平成21年3月4日(2009.3.4)

(24) 登録日 平成20年12月19日(2008.12.19)

(51) Int. Cl.		F I	
BO1J	31/12	(2006.01)	BO1J 31/12 Z
CO7B	61/00	(2006.01)	CO7B 61/00 300
CO7C	29/136	(2006.01)	CO7C 29/136
CO7C	29/14	(2006.01)	CO7C 29/14
CO7C	37/20	(2006.01)	CO7C 37/20

請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平11-165927	(73) 特許権者	000000033
(22) 出願日	平成11年6月11日(1999.6.11)		旭化成株式会社
(65) 公開番号	特開2000-354767(P2000-354767A)		大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(43) 公開日	平成12年12月26日(2000.12.26)	(73) 特許権者	000173924
審査請求日	平成17年7月6日(2005.7.6)		財団法人野口研究所
			東京都板橋区加賀1-8-1
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100108903
			弁理士 中村 和広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ルイス酸触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

2級アルコール存在下に、アルデヒド化合物を1級アルコールに、又はケトン化合物を2級アルコールに還元するメルワイン - ポンドルフ - バーレイ型還元反応に用いる下記(1)又は(2)式で示されるルイス酸触媒。



(ここで、Rf1、Rf2は炭素数1以上のパーフルオロアルキル基を示し、M1、M2は希土類元素を示し、n1、n2はそれぞれM1、M2の原子価に等しい整数値を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルデヒド化合物、ケトン化合物を2級アルコール存在下に還元する反応に用いるルイス酸触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

アルデヒド化合物、ケトン化合物を2級アルコール存在下に、アルミニウムアルコキシドを用いて還元する、いわゆるMeerwein-Ponndorf-Verley還元はよく知られた反応である。

しかしながらアルミニウムアルコキシドは活性が低く、化学量論量もしくはその数倍を必要とする。最近、希土類アルコキシドがアルミニウムアルコキシドより、反応活性が高いことが見いだされている。しかし、希土類アルコキシドは湿気に対して敏感であり、失活し易く、取り扱いに問題があった。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はアルデヒド化合物、ケトン化合物を2級アルコール存在下での還元反応に用いる、取り扱いが容易で、高活性なルイス酸触媒を提供することを目的とする。

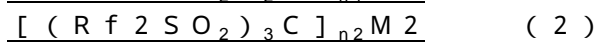
【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、Meerwein-Ponndorf-Verley型還元反応について高効率で、かつ取り扱いの容易な触媒を鋭意検討した結果、ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミドの希土類塩、トリスパーフルオロアルキルスルホニルメチドの希土類塩を見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 5 】

すなわち、本発明は、2級アルコール存在下に、アルデヒド化合物を1級アルコールに、又はケトン化合物を2級アルコールに還元する反応に用いる下記(1)又は(2)式で示されるルイス酸触媒である。



(ここで、Rf1、Rf2は炭素数1以上のパーフルオロアルキル基を示し、M1、M2は希土類元素を示し、n1、n2はそれぞれM1、M2の原子価に等しい整数値を示す。)

【 0 0 0 6 】

本発明において、Rf1及びRf2は、それぞれ炭素数1以上のパーフルオロアルキル基を示すが、好ましくは炭素数1~20のパーフルオロアルキル基である。例えばトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ウンデカフルオロペンチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペンタデカフルオロヘプチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基等が挙げられる。

また、M1、M2は希土類元素を示し、ランタン系列元素、スカンジウム及びイットリウムが挙げられる。

【 0 0 0 7 】

本発明で用いられる反応基質のアルデヒド化合物およびケトン化合物としては、Meerwein-Ponndorf-Verley型還元反応において適用される化合物が主に使用できる。アルデヒド化合物およびケトン化合物としては、芳香族アルデヒド、脂肪族アルデヒド、芳香族ケトン、脂肪族ケトンであり、具体的には、アルデヒド化合物としては、ベンズアルデヒド、核置換ベンズアルデヒド、ナフタレンカルボキシアルデヒド、核置換ナフタレンカルボキシアルデヒド、プロピルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、n-バレルアルデヒド、n-ヘプチルアルデヒド、n-オクチルアルデヒド、シクロヘキサンカルボキシアルデヒド等が挙げられる。ケトン化合物としては、ベンゾフェノン、核置換ベンゾフェノン、アセトン、メチルエチルケトン、ブタノン、ペンタノン、アセトフェノン、核置換アセトフェノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン等が挙げられる。その他には天然物およびその誘導体、例えばテルペン、ステロイド構造等のアルデヒド化合物、ケトン化合物も本発明のアルデヒド化合物、ケトン化合物に含まれる。さらに上述のアルデヒド化合物のアセタール誘導体、ケトン化合物のケタール誘導体も各々1級アルコール、2級アルコールに還元されることから本発明のアルデヒド化合物、ケトン化合物に含まれるものとする。

【 0 0 0 8 】

本発明の還元反応での水素源となり、結果として酸化生成物となる2級アルコールは、脂肪族2級アルコールであれば良く、例えばイソプロパノール、2-ブタノール等が汎用さ

10

20

30

40

50

れる。同一分子内にアルデヒド基もしくはケトン基と2級アルコールが存在する場合に起こる分子内での酸化、還元反応にも本触媒は適用可能である。

本発明のルイス酸触媒の添加量は、反応基質に対して0.0001倍モルから10倍モルを使用することができる。好ましくは0.001倍モルから5倍モルである。

本発明の触媒使用温度は200以下が多用される。好ましくは-10~170である。反応時間は本発明使用ルイス酸の反応基質に対する添加量および反応温度により異なるが、数分から72時間が好ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

10

【0010】

【実施例1】

ベンズアルデヒド100 μ lと2-ブタノール3mlの溶液中にトリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]イッテリビウム塩をベンズアルデヒドに対して10mol%添加し、50にて3時間反応させた。反応終了後、反応生成物であるベンジルアルコールをガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応収率は86%であった。

【0011】

【実施例2】

ベンズアルデヒド100 μ lとイソプロパノール3mlの溶液中にトリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]スカンジウム塩をベンズアルデヒドに対して5mol%添加し、50にて3時間反応させた。反応終了後、反応生成物であるベンジルアルコールをガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応収率は85%であった。

20

【0012】

【実施例3】

ベンズアルデヒド100 μ lとイソプロパノール3mlの溶液中にトリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]イットリウム塩をベンズアルデヒドに対して10mol%添加し、50にて6時間反応させた。反応終了後、反応生成物であるベンジルアルコールをガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応収率は83%であった。

【0013】

【実施例4】

シクロヘキサノン110 μ lとイソプロパノール3mlの溶液中にトリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]イッテリビウム塩をシクロヘキサノンに対して10mol%添加し、30にて5時間反応させた。反応終了後、反応生成物であるシクロヘキサノールをガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応収率は96%であった。

30

【0014】

【実施例5】

シクロヘキサノン110 μ lとイソプロパノール3mlの溶液中にトリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]ランタン塩をシクロヘキサノンに対して10mol%添加し、30にて5時間反応させた。反応終了後、反応生成物であるシクロヘキサノールをガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応収率は90%であった。

40

【0015】

【実施例6】

アセトフェノン130 μ lとイソプロパノール3mlの溶液中にトリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)イミド]イッテリビウム塩をアセトフェノンに対して10mol%添加し、50にて5時間反応させた。反応終了後、反応生成物である1-フェニルエチルアルコールをガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応収率は87%であった。

【0016】

【実施例7】

ベンズアルデヒドジメチルアセタール130 μ lと2-ブタノール4mlの溶液中にトリ

50

ス[ビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド]イッテリビウム塩をベンズアルデヒドジメチルアセタールに対して10mol%添加し、50℃にて3時間反応させた。反応終了後、反応生成物であるベンジルアルコールをガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応率は88%であった。

【0017】

【実施例8】

ベンズアルデヒド100 μ lと2-ブタノール3mlの溶液中にトリス[トリス(パーフルオロブタンスルホニル)メチド]イッテリビウム塩をベンズアルデヒドに対して7mol%添加し、50℃にて3時間反応させた。反応終了後、反応生成物であるベンジルアルコールをガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応率は85%であった。

10

【0018】

【実施例9】

シクロヘキサノン110 μ lとイソプロパノール3mlの溶液中にトリス[ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド]イッテリビウム塩をシクロヘキサノンに対して10mol%添加し、30℃にて5時間反応させた。反応終了後、反応生成物であるシクロヘキサノールをガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応率は93%であった。

【0019】

【実施例10】

ベンズアルデヒド100 μ lと2-ブタノール3mlの溶液中にトリス[トリス(パーフルオロブタンスルホニル)メチド]ランタン塩をベンズアルデヒドに対して7mol%添加し、50℃にて3時間反応させた。反応終了後、反応生成物であるベンジルアルコールをガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応率は86%であった。

20

【0020】

【実施例11】

アセトフェノン130 μ lとイソプロパノール3mlの溶液中にトリス[ビス(パーフルオロオクタンスルホニル)メチド]イッテリビウム塩をアセトフェノンに対して7mol%添加し、50℃にて5時間反応させた。反応終了後、反応生成物である1-フェニルエチルアルコールをガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応率は86%であった。

【0021】

【比較例1】

ベンズアルデヒド100 μ lと2-ブタノール3mlの溶液中にベンズアルデヒドに対して塩化アルミニウムを10mol%添加し、50℃にて5時間反応させた。反応終了後、反応生成物であるベンジルアルコールをガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応率は1%以下であった。

30

【0022】

【比較例2】

ベンズアルデヒド100 μ lとイソプロパノール3mlの溶液中にベンズアルデヒドに対してアルミニウムイソプロパキサイドを10mol%添加し、50℃にて5時間反応させた。反応終了後、反応生成物であるベンジルアルコールをガスクロマトグラフィーで分析した結果、反応率は1%以下であった。

40

【0023】

【発明の効果】

ビスパーフルオロアルキルスルホニルイミドの希土類塩、トリスパーフルオロアルキルスルホニルメチドの希土類塩は、Meerwein-Ponndorf-Verley型還元反応において高効率で、かつ取り扱いの容易な触媒であり、産業上、大いに有用である。

。

フロントページの続き

- (74)代理人 100139022
弁理士 小野田 浩之
- (74)代理人 100142387
弁理士 齋藤 都子
- (72)発明者 錦戸 條二
東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成工業株式会社内
- (72)発明者 中嶋 斉
神奈川県横浜市旭区川島町 2950-25

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特開平09-002986(JP,A)
特開平07-246338(JP,A)
特開昭59-044359(JP,A)
特開平06-040972(JP,A)
特開昭59-186964(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74
C07B 31/00-63/04
C07C 1/00-409/44
JST7580(JDream2)
JSTPlus(JDream2)
Science Direct