

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5000331号
(P5000331)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(51) Int.Cl.

F 1

C 0 7 C	29/136	(2006.01)	C O 7 C	29/136
C 0 7 C	33/24	(2006.01)	C O 7 C	33/24
C 0 7 C	41/18	(2006.01)	C O 7 C	41/18
C 0 7 C	43/20	(2006.01)	C O 7 C	43/20
C 0 7 C	253/30	(2006.01)	C O 7 C	253/30

A

請求項の数 9 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-56820 (P2007-56820)
(22) 出願日	平成19年3月7日(2007.3.7)
(65) 公開番号	特開2008-214302 (P2008-214302A)
(43) 公開日	平成20年9月18日(2008.9.18)
審査請求日	平成20年8月25日(2008.8.25)

(73) 特許権者	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(74) 代理人	100108671 弁理士 西 義之
(72) 発明者	細野 秀雄 神奈川県大和市下鶴間2786-4-南林 間パークホームズ2番館212
(72) 発明者	ブチャマガリ ハリタ 東京都町田市南つくし野3-1-3 CK -すずかけ台533号室
(72) 発明者	戸田 喜丈 埼玉県さいたま市大宮区大成町3-591 -5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ケトン化合物を用いた2級アルコール又はジケトン化合物の製法

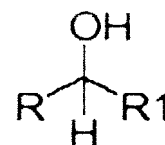
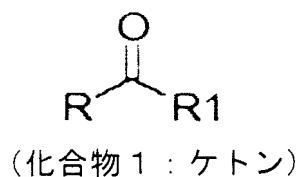
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ケージ内に、 $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の電子を含む $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドと下記反応式1の化合物1で示されるケトン化合物を、該ケトン化合物に対する該 $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの使用量 ($12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ / ケトン化合物) を重量比で2~20倍として、水、有機溶媒、又は水 有機溶媒の混合溶媒中において混合して反応溶液を形成し、該反応溶液中において該ケトン化合物を還元させて、該反応溶液から生成物を抽出することによって下記反応式1の化合物2で示される2級アルコールを合成することを特徴とする2級アルコールの製法。

(反応式1)

【化1】



(化合物2 : 2級アルコール)

ただし、R及びR¹は、アリアル基及びアルキル基から選ばれる官能基であり、R及びR¹

の少なくとも一方は、アリール基を含む。

【請求項2】

R 及び R¹は、メチル基、フェニル基、フェニルシアノ基、又はフェニルメトキシ基から選ばれる1種(ただし、R 及び R¹が、同時にメチル基であるケトン化合物を除く。)であることを特徴とする請求項1記載の2級アルコールの製法。

【請求項3】

該有機溶媒、又は該混合溶媒の有機溶媒が、ジオキサンであることを特徴とする請求項1記載の2級アルコールの製法。

【請求項4】

反応雰囲気は空气中であることを特徴とする請求項1記載の2級アルコールの製法。

10

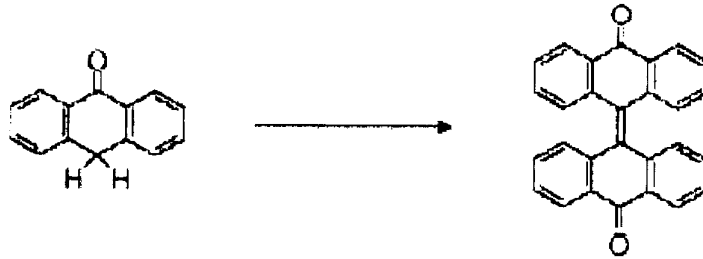
【請求項5】

ケージ内に、 10^{19} cm^{-3} 以上、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の電子を含む $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドと下記反応式2の化合物3で示されるアリールケトン化合物(アントロン)をアリールケトン化合物に対する $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの使用量 ($12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ /ケトン化合物)を重量比で2~20倍として、水 有機溶媒の混合溶媒中において混合して反応溶液を形成し、該反応溶液中において該アリールケトン化合物を2量化させて、該反応溶液から生成物を抽出することによって下記反応式2の化合物4で示されるジアントロンを合成することを特徴とするジアントロンの製法。

(反応式2)

【化2】

20



化合物3(アントロン)

化合物4(ジアントロン)

30

【請求項6】

有機溶媒は、 CH_3CN 、 Et-OH 、 t-Bu-OH 、又はジオキサン($\text{HO-CH}_2\text{C H}_2\text{-OH}$)のうちから選ばれることを特徴とする請求項5記載のジアントロンの製法。

【請求項7】

反応雰囲気が不活性ガス中であることを特徴とする請求項5記載のジアントロンの製法。

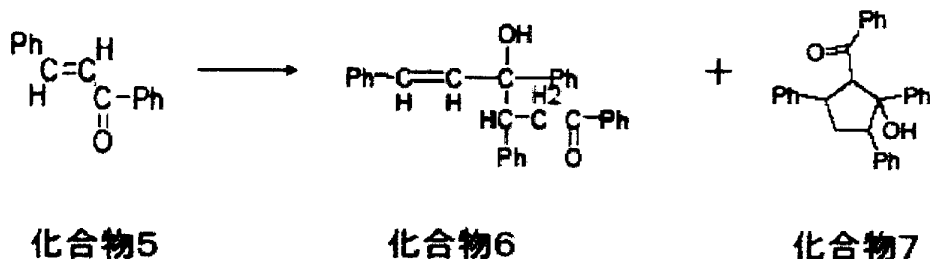
【請求項8】

ケージ内に、 10^{19} cm^{-3} 以上、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の電子を含む $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドと下記反応式3の化合物5で示される炭素2重結合を含むケトン化合物(カルコン)をケトン化合物に対する $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの使用量 ($12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ /ケトン化合物)を重量比で2~20倍として、水 有機溶媒の混合溶媒中において混合して反応溶液を形成し、該反応溶液中において該ケトン化合物を2量化させて、該反応溶液から生成物を抽出することによって下記反応式3の化合物6及び化合物7で示されるジカルコンを合成することを特徴とするジカルコン混合物の製法。

40

(反応式3)

【化3】



10

【請求項9】

有機溶媒がテトラヒドロフラン（THF）であることを特徴とする請求項8記載のジカルコンの製法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケトン化合物の還元反応による2級アルコール又はジケトン化合物の製法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

アリール基（または/ないし）アルキル基を含む2級アルコールおよびジケトンは、医薬品、色素などの中間化合物として広く使われており、それら化合物を、環境にやさしい安全な方法で合成することが必要である。

【0003】

ケトン化合物の還元反応による2級アルコールの合成には、 NaBH_4 、 LiBH_4 、 LiAlH_4 、および $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ などのホウ素、アルミニウムを含む金属水素化物が還元剤として機能することが知られている。しかし、該金属水素化物は、高価かつ有害であり、さらに、これらの金属水素化物は、水分の存在を極度に嫌い、乾燥雰囲気及び水分を含まない乾燥溶媒中でしか使用できないという欠点がある。他に、ポリメチルヒドロシロキサンを触媒量のフッ化テトラブチルアンモニウムの存在下で反応させてケトンのカルボニル基を還元してアルコール化合物を得る方法が知られている（特許文献1）。

30

【0004】

1970年にH. B. Bartlらは、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （以下、「C12A7」と記す）結晶が2分子を含む単位胞にある66個の酸素イオンの内の2個が、結晶中に存在するケージ（籠）内空間に「フリー酸素」として包接されているという、特異な結晶構造を持つことを示した（非特許文献1）。以降、このフリー酸素イオンが種々の陰イオンで置換できることが明らかにされた。特に、強い還元雰囲気にC12A7を保持すると、すべてのフリー酸素を電子で置き換えることができる。フリー酸素を電子で置き換えたC12A7: e⁻は、エレクトライドとみなすことができる。

【0005】

40

エレクトライド化合物は、J. L. Dyeがはじめて提案した概念であり（非特許文献2）、クラウンエーテルを陽イオンとして、電子を陰イオンとした化合物などではじめて実現した。エレクトライドは、陽イオンとして含まれる電子のホッピングにより電気伝導性を示すことが知られている。その後、いくつかの有機エレクトライドが見出されたが、これらの化合物は、いずれも、マイナス100程度以下の低温でのみ安定であり、空気や水と反応する著しく不安定な化合物である。

【0006】

本発明者らは、電気伝導性C12A7及び同型化合物とその製造法に関する発明を特許出願した（特許文献2）。また、C12A7単結晶をアルカリ金属又はアルカリ土類金属蒸気中で、高温でアニールすること、C12A7単結晶にArなどの不活性イオンをイオ

50

ン打ち込みすること、または、還元雰囲気、融液から直接C12A7単結晶を固化することで、 10^3 S/cm 以下の電気伝導度を有するC12A7化合物が得られることを見出し、これらに関する発明を特許出願した(特許文献3)。さらに、C12A7単結晶をチタン金属(Ti)蒸気中でアニールし、金属電気伝導性を示すC12A7を得ることに成功し、その製法及び電子放出材料としてのその用途に関する発明を特許出願した(特許文献4)。

【0007】

これらの良電気伝導性を示すC12A7化合物は、該化合物中のフリー酸素イオンがほとんど全て電子で置換されたものであり、実質的に $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(4e^-)$ と記述され、無機エレクトライド化合物とみなすことができる(非特許文献3)。

10

【0008】

C12A7エレクトライドに包接される電子は、陽イオンと緩く結合しているために、電場印加または化学的な手段により、外部に取り出すことができる。外部に取り出された電子は、還元反応に用いることができると考えられるが、C12A7エレクトライドに包接される電子を直接、還元反応に応用した例は知られていない。

【0009】

【非特許文献1】H. B. Bartl, T. Scheller and N. Jarhrb Mineral Monatsh 1970, 35, 547-552

【非特許文献2】F. J. Tehan, B. L. Barrett, J. L. Dye J. Am. Chem. Society 96, 7203-7208 (1974)

20

【非特許文献3】S. Matsuiishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka and H. Hosono, Science, 301, 626-629 (2003)

【特許文献1】特開平10-87530号公報

【特許文献2】WO2005/000741

【特許文献3】特開2004-26608号公報

【特許文献4】特願2005-339538

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

30

本発明の課題は、合成反応に高価かつ有害な金属水素化物又は金属塩を用いることなく、かつ、従来法のように反応雰囲気が不活性ガス雰囲気下に制限されずに、ケトン化合物を原料として、2級アルコール又はジケトン化合物を合成する新規な還元反応を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、電気伝導性を示すC12A7エレクトライドを還元剤として用いると、空気下においても、水、有機溶媒、又は水-有機混合溶媒中でケトン化合物の還元反応が進行することを見出した。

【0012】

40

本発明は、ケージ内に、 10^{19} cm^{-3} 以上、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の電子を含む $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドと下記反応式1の化合物1で示されるケトン化合物を、該ケトン化合物に対する該 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの使用量($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ケトン化合物}$)を重量比で2~20倍として、水、有機溶媒、又は水

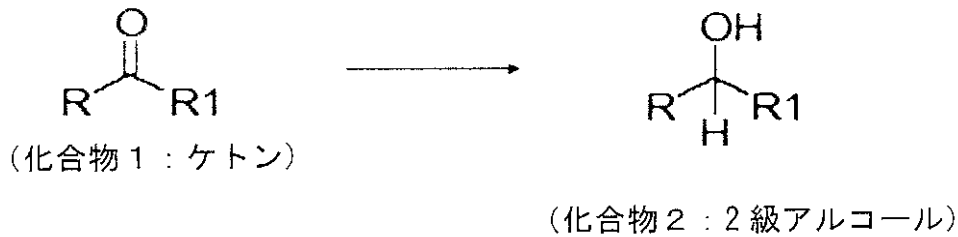
有機溶媒の混合溶媒中において混合して反応溶液を形成し、該反応溶液中において該ケトン化合物を還元させて、該反応溶液から生成物を抽出することによって下記反応式1の化合物2で示される2級アルコールを合成することを特徴とする2級アルコールの製法、である。

【0013】

(反応式1)

50

【化4】



ただし、R及びR¹は、アリアル基及びアルキル基から選ばれる官能基であり、R及びR¹の少なくとも一方は、アリアル基を含む。 10

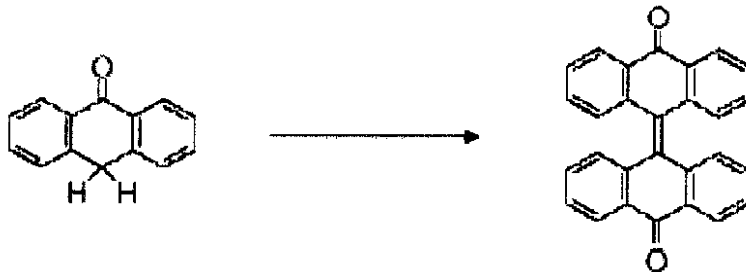
【0014】

また、本発明は、ケージ内に、 10^{19} cm^{-3} 以上、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の電子を含む $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドと下記反応式2の化合物3で示されるアリアルケトン化合物(アントロン)をアリアルケトン化合物に対する $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの使用量($12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ /ケトン化合物)を重量比で2~20倍として、水 有機溶媒の混合溶媒中において混合して反応溶液を形成し、該反応溶液中において該アリアルケトン化合物を2量化させて、該反応溶液から生成物を抽出することによって下記反応式2の化合物4で示されるジアントロンを合成することを特徴とするジアントロンの製法、である。 20

【0015】

(反応式2)

【化5】



化合物3(アントロン)

化合物4(ジアントロン)

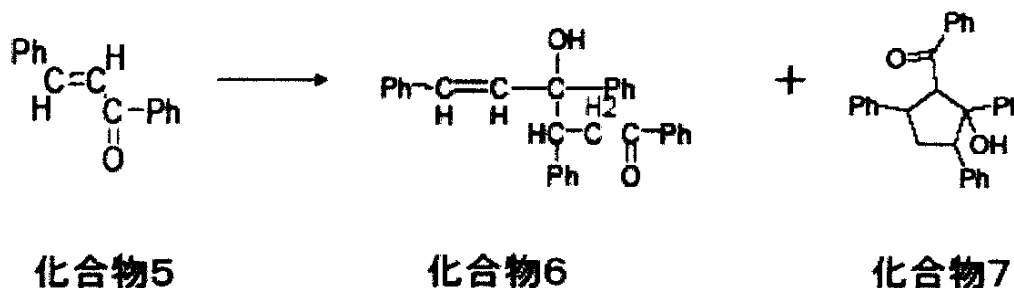
【0016】

さらに、本発明は、ケージ内に、 10^{19} cm^{-3} 以上、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の電子を含む $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドと下記反応式3の化合物5で示される炭素2重結合を含むケトン化合物(カルコン)をケトン化合物に対する $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドの使用量($12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ /ケトン化合物)を重量比で2~20倍として、水 有機溶媒の混合溶媒中において混合して反応溶液を形成し、該反応溶液中において該ケトン化合物を2量化させて、該反応溶液から生成物を抽出することによって下記反応式3の化合物6及び化合物7で示されるジカルコンを合成することを特徴とするジカルコン混合物の製法、である。 40

【0017】

(反応式3)

【化6】



10

【0018】

[1 2 C a O · 7 A l ₂ O ₃ (C 1 2 A 7) エレクトライドの定義]

C 1 2 A 7 の結晶構造には、2分子から構成される単位胞当たり、12個のケージ（籠）が存在し、そのうちの2個のケージに酸素イオン（O²⁻）が包接されている。該酸素イオンは、電子で部分的又は完全に置換することができる。完全に置換した場合の電子濃度は、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である。本発明において、包接された酸素イオンを、電子で部分的（ 1×10^{19} 個電子 cm^{-3} 以上 2.3×10^{21} 個電子 cm^{-3} 未満）又は完全（ 2.3×10^{21} 個電子 cm^{-3} ）に置換した化合物を C 1 2 A 7 エレクトライド（C 1 2 A 7 : e⁻）と定義する。

20

【0019】

C 1 2 A 7 エレクトライドは、化学当量組成の C 1 2 A 7 を、Ca 金属蒸気中で、700 付近でアニールする、あるいは、Ti 金属蒸気中で、1100 付近でアニールすることで、得ることができる。アニール時間により、C 1 2 A 7 中の電子濃度は多くなる。Ti 金属蒸気処理の場合は、24時間程度アニールすれば、3mm厚の単結晶 C 1 2 A 7 でも、理論的最大電子濃度（ $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ）を有する C 1 2 A 7 エレクトライドを得ることができる。また、化学当量組成の C 1 2 A 7 融液を還元雰囲気中で固化しても良い。還元雰囲気中の固化で得られた C 1 2 A 7 エレクトライドの濃度は、 10^{21} cm^{-3} 未満である。また、Ar⁺イオンを C 1 2 A 7 に高濃度にイオン打ち込みすることによっても C 1 2 A 7 エレクトライドを作成できる。得られた C 1 2 A 7 エレクトライド中の電子濃度は、2.8 eV にピークを有する光吸収帯の強度から求めることができる。電子濃度が小さいときは、電子スピン共鳴吸収帯の強度からも、電子濃度を求めることができる。

30

【発明の効果】

【0020】

本発明の方法により、合成反応に高価かつ有害な金属水素化物又は金属塩を用いることなく、かつ、従来法のように反応雰囲気が不活性ガス雰囲気下に制限されずに、短時間かつ容易な操作でケトン化合物を原料として、2級アルコール又はジケトン化合物を合成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

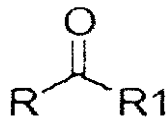
【0021】

以下、本発明のケトン化合物の還元方法（以下、「本発明の方法」という）について詳細に説明する。本発明の方法は、ケージ内に、 10^{19} cm^{-3} 以上、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の電子を含む 1 2 C a O · 7 A l ₂ O ₃ エレクトライドを還元剤として用い、ケトン化合物を水、有機溶媒、又は水-有機溶媒の混合溶媒中において、ケトン化合物のカルボニル基 C = O を C H - O H に変換して2級アルコールを合成する方法である。

ケトン化合物は下記の式で示される化合物 1 を用いる。

【0022】

【化7】



(化合物1：ケトン)

R及びR¹が、アリール基及びアルキル基から選ばれる官能基であり、少なくともR及びR¹の少なくとも一方は、アリール基である。好ましくは、R及びR¹は、メチル基、フェニル基、フェニルシアノ基、又はフェニルメトキシ基から選ばれる1種である。ただし、R及びR¹が、同時にメチル基であるケトン化合物を除く。具体的には、p-シアノ・メチル・ケトン、ジp-メトキシ・ケトン、ジフェニル・ケトンなどが挙げられる。例えば、ケトン化合物としてp-シアノフェニル・メチル・ケトンを用いた場合は、還元反応により、p-シアノフェニル・メチル・アルコールを生成することができる。

10

【0023】

また、本発明は、ケージ内に、 10^{19} cm^{-3} 以上、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下の電子を含む $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライドを還元剤として用い、ケトン基以外に他の活性基(炭素2重結合など)を含むケトン化合物を溶媒中において2量化してジケトン合成する方法である。

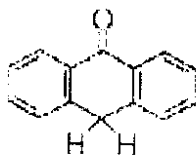
20

【0024】

ケトン基以外に他の活性基を含むケトン化合物としては、下記の式で示されるアリールケトン化合物3(アントロン; 9,10-ジヒドロアントラセン-9-オン)又は炭素2重結合を含むケトン化合物5(カルコン; ベンジリデンアセトフェノン)を用いる。活性基を含むケトン化合物として、アントロン又はカルコンを用いた場合には、ジアントロン又はジカルコンを生成することができる。

【0025】

【化8】

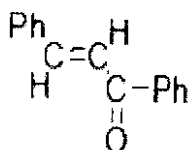


化合物3(アントロン)

30

【0026】

【化9】



化合物5

40

【0027】

還元剤として用いる C_{12}A_7 エレクトライドは、粉末、固体焼結体、固体結晶など、その形状はいずれでもよい。粉末の C_{12}A_7 エレクトライドは、化学当量組成の C_{12}A_7 粉末をCa金属蒸気中又はTi金属蒸気中でアニールすればよい。また、固体焼結体

50

のC12A7エレクトライドは、化学当量組成のC12A7融液を還元雰囲気中で固化すれば良い。また、固体単結晶のC12A7エレクトライドは、C12A7単結晶をCa金属蒸気中又はTi金属蒸気中でアニールすればよい。還元反応速度を大きくするために、固体試料は粉末に加工することが最適である。粉末加工は、乳鉢中での粉碎、ジェットミルによる粉碎などを用いることができる。

【0028】

還元が容易なケトン化合物に対しては、C12A7中の電子の50%ほどが還元反応に使われるので、電子濃度の高いC12A7エレクトライドほど望ましい。しかし、電子濃度の少ないエレクトライドでも、投入量を増加すれば、ケトンの還元反応をすることができる。電子濃度は $10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であるが、より好ましくは $10^{20} \text{ cm}^{-3} \sim 2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である。融液を還元雰囲気中で固化して、直接得られるC12A7エレクトライドの電子濃度は 10^{19} cm^{-3} 以上であり、該低電子濃度エレクトライドもケトンの還元剤として有効である。

10

【0029】

ケトンの還元による2級アルコールの生成反応では、溶媒に水、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類やテトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル類、クロロホルムや塩化メチレン、ベンゼン、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの有機溶媒や、これらの混合有機溶媒又は水-有機溶媒の混合溶媒が用いることができるが、環境面からは、水のみ、又は水を含む有機溶媒の混合溶媒が好ましい。有機溶媒の容量割合(有機溶媒/水+有機溶媒)が増加すると還元反応速度が小さくなり、該割合は、0以上80以下が望ましい。

20

【0030】

一方、ケトン化合物の2量化反応では、水のみ溶媒では、反応が進行しないので、水-有機溶媒の混合溶媒を用いる。有機溶媒としては、 CH_3CN 、Et-OH、t-Bu-OH、ジオキサン($\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$)、テトラヒドロフラン(THF)などを用いることができる。アントロンの2量化反応においては、副産物を生じない点で、 CH_3CN が適している。また、カルコンの2量化反応においては、収率が高い点で、テトラヒドロフラン(THF)が適している。

【0031】

ケトンの還元反応及び2量化反応のいずれにおいても、ケトン化合物に対するC12A7エレクトライドの使用量(C12A7/ケトン化合物)は、重量比で2~20倍程度であることが好ましい。2倍未満では、還元反応速度が小さくなり、また、20倍超では、溶液の粘度が増加して、スムーズな攪拌がしにくくなる。より好ましくは、5~15倍程度である。本発明の方法においては、C12A7エレクトライドに含まれる電子は還元反応において放出されてその電子がケトン化合物と反応するので、触媒は、特に必要としない。

30

【0032】

還元反応の圧力は、常圧、加圧、減圧の何れであってもよく、空気中、不活性雰囲気いずれでもよいが、生産性の点からは1気圧の空気雰囲気下が好ましい。反応温度については、反応温度の上昇と共に還元反応速度は速くなるので、生産性の点では高温が望ましいが、100を超えると副反応などにより収率が低下するので100以下が好ましい。一方、反応操作が簡便に行える面では、室温が望ましい。0未満では、水が凍ってしまう。好ましくは、25以上、100以下、より好ましくは50以上、100以下である。還元反応時間は、ケトン化合物の種類及び反応温度などに依存するが、15時間から96時間程度で還元反応は完結する。

40

【0033】

他の活性基を含むケトンの2量化反応では、酸素ガスを含む大気中でもジケトンの生成は可能である。しかし、大気中では、該活性基が酸化された副産物が生成するので、ジケトン化合物を選択的に合成するためには、不活性ガス雰囲気がより好ましい。不活性ガス雰囲気としては、経済的な面で窒素ガス雰囲気が適している。

50

【0034】

好ましくは、単結晶C12A7エレクトライド又は多結晶エレクトライドを乳鉢で粉碎し、平均粒径約10 μ mの粉末にして還元剤とする。該粉末をケトン化合物に加え、上記のような条件で、溶媒中で攪拌混合する。次いで、後処理として反応溶液から生成物を抽出する。抽出方法は、反応溶液からの抽出方法として採用される公知の方法でよい。

【0035】

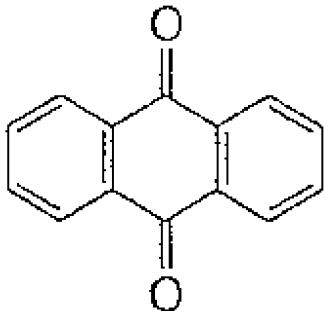
すなわち、例えば、反応溶液に塩酸を加えた後、例えば、酢酸エチルを加えて、生成物を抽出する。該抽出プロセスを3回程度繰り返した後、重曹水及び食塩水で生成物を洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて、水を吸着させ、水分を除く。次に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル）で精製する。最終生成化合物は、化学的前処理とカラムクロマトグラフィーにより分離できる。該化合物の同定及び原料からの変換率は、 H^1 の核磁気共鳴スペクトルから求めることができる。

【0036】

ケトンの2量化反応の変換率は、溶媒の種類及び反応雰囲気ガスの種類に依存するが、40～60%程度の範囲である。また、副生成物の生成の有無、化学構造も溶媒の種類及び反応雰囲気ガスの種類に依存する。例えば、アントロンを2量化して、ジアントロンを生成する反応では、シアノメタンを溶媒として、乾燥窒素雰囲気で反応させると、副生成物は生成されず、ジアントロンのみが生成される。しかし、空気中で反応させると、アントロンが酸化された下記の式[化10]で示すアントラキノンが、変換率30%程度で生成される。また、溶媒として、ジオキサンをを用いると、アントロンとジオキサンが結合した下記の式[化11]で示す副生成物が、変換率20%程度で、生成する。

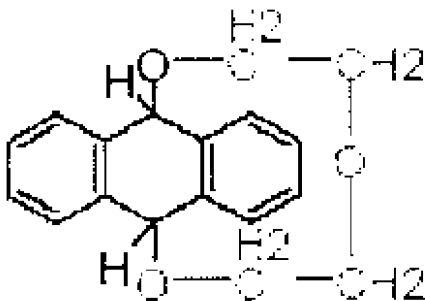
【0037】

【化10】



【0038】

【化11】



【0039】

以下に、実施例により、本発明をより詳細に説明する。

(C12A7エレクトライドの調製)

電子濃度が約 $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のC12A7エレクトライドを準備した。このC12A7エレクトライドは以下の方法で製造した。チョコラルスキー法で作成したC12A7単結晶インゴットから、10mm \times 10mm \times 3mmの板を切り出し、Ti金属と共に、石英管中に真空封入した。該石英管を、電気炉に入れ、1100 $^{\circ}$ Cに24時間保持した

後空冷した。得られたC12A7エレクトライドの電子濃度は、該エレクトライドの光反射スペクトルを光吸収スペクトルに変換し、2.8 eVの吸収バンドの強度から求めた。この単結晶C12A7エレクトライドを乳鉢で粉砕し、平均粒径約10 μmの粉末を得た。

【実施例1】


【0040】

(2級アルコールの合成)

表1に記載した原料(化合物1)として、No.1のR及びR¹基を有するケトン化合物10mgと、C12A7エレクトライド196mgと、溶媒(水:ジオキサン=1:4)5mLとを容量10mLのナスフラスコに入れ、大気中開放状態で、表1に記載した反応時間、反応温度で攪拌混合しながら反応させて反応溶液を形成した。


【0041】

【表1】

	原料(化合物1)		エレクトライド (mg)	溶媒	反応時間	反応温度
						
	R	R1				
1	Ph-p-CN(パラシアノフェニル)	CH3(メチル)	196	H2O/ジオキサン	9時間	100°C
2	Ph-p-OMe(パラメキシフェニル)	Ph-p-OMe(パラメキシフェニル)	229	H2O/ジオキサン	17時間	100°C
3	Ph(フェニル)	Ph(フェニル)	164	H2O/ジオキサン	10時間	100°C

【0042】

【表2】

	生成物(化合物2)		収率
			
	R	R1	
1	Ph-p-CN(パラシアノフェニル)	CH3(メチル)	59%
2	Ph-p-OMe(パラメキシフェニル)	Ph-p-OMe(パラメキシフェニル)	3%
3	Ph(フェニル)	Ph(フェニル)	57%

【0043】

次に、反応溶液を容量50mLのナスフラスコに移し、塩酸(1N、7mL)を加えた後、酢酸エチル(20mL)を加えて、生成物を抽出した。該抽出プロセスを3回繰り返した後、重曹水及び食塩水で生成物を洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて、水を吸着させ、水分を除いた。次に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィ(シリカゲル)で精製し、純度98%超の化合物を得た。化合物の同定は、H¹の

核磁気共鳴スペクトルで行った。生成物（化合物 2）を表 2 に示す。化合物は、表 2 にの RR^1HC-OH で示される 2 級アルコールであった。精製した 2 級アルコールの収率は 59% であった。

【実施例 2】

【0044】

原料（化合物 1）として、表 1 の No. 2 の R 及び R^1 基を有するケトン化合物を用い、エレクトライドの量及び反応時間を表 1 に示すとおりとした以外は実施例 1 と同じ条件で反応させ、表 2 の RR^1HC-OH で示される 2 級アルコールが得られた。収率は 3% であった。

【実施例 3】

【0045】

原料（化合物 1）として、表 1 の No. 3 の R 及び R^1 基を有するケトン化合物を用い、エレクトライドの量及び反応時間を表 1 に示すとおりとした以外は実施例 1 と同じ条件で反応させ、表 2 の RR^1HC-OH で示される 2 級アルコールが得られた。収率は 57% であった。

【実施例 4】

【0046】

（ジアントロンの合成）

アントロン 10 mg と、C12A7 エレクトライド 164 mg を水とシアノメタン（1 : 4）混合溶媒に入れ、容量 10 mL のナスフラスコに入れ、窒素ガス雰囲気、12 時間、100 で攪拌しながら反応させて反応溶液を形成した。

【0047】

次に、反応溶液を容量 50 ミリリットラ（mL）のナスフラスコに移し、塩酸（1 N、7 mL）を加えた後、酢酸エチル（20 mL）を加えて、生成物を抽出した。該抽出プロセスを 3 回繰り返した後、重曹水及び食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて、水を吸着させ、水分を除いた。次に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル）で精製し、純度 98% 超の化合物を得た。化合物の同定は、 H^1 の核磁気共鳴スペクトルで行った。化合物は、ジアントロンであった。生成物の重量から求めた収率は、45% であった。

【実施例 5】

【0048】

（ジカルコンの合成）

カルコン 100 mg と、C12A7 エレクトライド 1200 mg を水と THF（1 : 4）混合溶媒に入れ、容量 10 mL のナスフラスコ中で、窒素ガス雰囲気、18 時間、25 の条件で攪拌しながら反応させて反応溶液を形成した。

【0049】

次に、反応溶液を容量 50 mL のナスフラスコに移し、塩酸（1 N、7 mL）を加えた後、酢酸エチル（20 mL）を加えて、生成物を抽出した。該抽出プロセスを 3 回繰り返した後、重曹水及び食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムを加えて、水を吸着させ、水分を除いた。次に、硫酸マグネシウムをろ別し、溶媒を留去し、カラムクロマトグラフィー（シリカゲル）で精製し、化合物を得た。化合物の同定は、 H^1 の核磁気共鳴スペクトルで行った。化合物は、化合物 6 及び化合物 7 で示されるジカルコン混合物であった。生成物の重量から求めたそれぞれの収率は、化合物 6 は、5%、化合物 7 は、23% であった。

〔比較例 1〕

【0050】

C12A7 エレクトライドの代わりに、電子を含まない化学当量組成の C12A7 粉末を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で反応させた。反応後もケトン化合物のみが検出され、還元反応は生じなかった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 1 】

本発明は、薬剤の中間化合物などとして使用される2級アルコールまたはジケトンを高効率、短時間で合成する方法を提供するものである。また、重金属などの触媒を必要としない水溶媒中または、水と有機溶媒との混合溶媒中での反応であり、有害な物質を必要としない環境性に優れた、安全な合成法を提供する。また、大気中、室温での反応が可能であることから、安価な合成法を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 255/53	(2006.01)	C 0 7 C 255/53	
C 0 7 C 45/68	(2006.01)	C 0 7 C 45/68	
C 0 7 C 49/675	(2006.01)	C 0 7 C 49/675	
C 0 7 C 49/83	(2006.01)	C 0 7 C 49/83	Z
C 0 7 B 41/02	(2006.01)	C 0 7 B 41/02	

(72)発明者 平野 正浩
東京都世田谷区松原5 - 5 - 6

(72)発明者 小坂田 耕太郎
神奈川県横浜市神奈川区三ツ沢下町20 - 23 - 808

(72)発明者 竹内 大介
神奈川県横浜市緑区長津田町3014和幸ハイツ105

審査官 今井 周一郎

(56)参考文献 国際公開第2005/000741(WO, A1)
特開2002-265391(JP, A)
特開2002-332252(JP, A)
特開平04-300971(JP, A)
萩庭丈寿ら, 薬学雑誌, 1983年, 第103巻第3号, 第273-278頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 7 C 2 9 / 1 3 6
C 0 7 B 4 1 / 0 2