

Ni-Zn 複塩基性塩を固体塩基触媒とする液相流通式 Aza-Henry 反応

(千葉大院工¹⁾) ○逆井佑介¹・原孝佳¹・一國伸之¹・島津省吾¹

Ni-Zn Hydroxy Double Salt Catalyzed Aza-Henry Reaction by Use of Continuous-Flow System

(¹Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Yusuke Sakasai¹, Takayoshi Hara¹, Nobuyuki Ichikuni¹, Shogo Shimazu¹

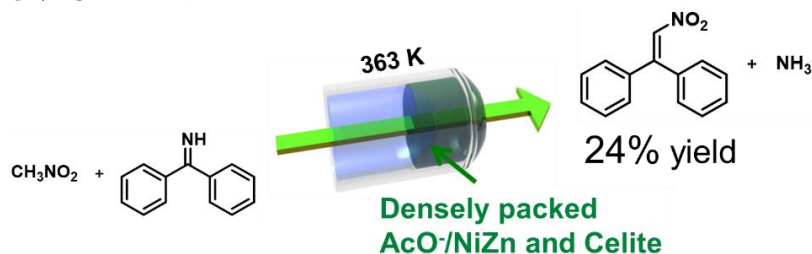
The base-catalyzed condensation of nitroalkanes with carbonyl compounds (Aza-Henry reaction) is one of the common methods for the synthesis of nitroalkenes, which are useful as intermediates for pharmaceuticals and agrochemicals. We have already designed the “intercalation catalysts” by use of the unique characteristics of the acetate anion-intercalated Ni-Zn hydroxy double salt (AcO⁻/NiZn) as a solid base catalyst. In this study, we applied AcO⁻/NiZn catalyst as a fixed bed for the continuous flow reaction system toward the efficient nitroalkene synthesis.

When only AcO⁻/NiZn catalyst was filled in the reactor as a fixed bed, the reaction eluent could not be flowed by the fouling. The celite as a packing diluent with AcO⁻/NiZn catalyst, however, effective liquid-flow reaction system was able to be created. When nitromethane and benzophenone imines were reacted at 363 K in this flow system, the 24% yield of nitroalkenes was obtained continuously at the steady state. Furthermore, side-produced benzophenone due to imine hydrolysis were inhibited.

Keywords : Ni-Zn Hydroxy Double Salt, Solid Base Catalyst, Aza-Henry Reaction, Continuous-Flow System

塩基触媒存在下、ニトロアルカンとカルボニル化合物を縮合させる Aza-Henry 反応は、医薬品中間体として有用なニトロアルケンを合成する一般的な方法のひとつである。当研究室では、アニオン交換性層状複塩基性塩である酢酸アニオン導入型 Ni-Zn 複塩基性塩 (AcO⁻/NiZn) の特性を利用し、固体塩基触媒として応用してきた¹⁾。本研究では、AcO⁻/NiZn 触媒を触媒固定床に用い、回分式反応と比較して高い生産能が期待される液相流通式反応系を構築し、効率的なニトロアルケンの合成を目指した。

AcO⁻/NiZn のみを固定床に充填した場合、ファウリングを起こし送液できなかった。そこで、セライトを充填希釈剤として加えて AcO⁻/NiZn を反応層に充填し、363 K にてニトロメタンとベンゾフェノンイミンを反応させたところ、イミンの加水分解反応によるベンゾフェノンの副生が抑制でき、定常状態においてニトロアルケンが 24% 収率で得られることがわかった。



1) T. Hara, J. Kurihara, N. Ichikuni, S. Shimazu, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 578.