

2,5-ビスヒドロキシメチルフランのシクロペンテノン化合物への水中変換

(コンボン研¹・東北大多元研²) ○中辻 博貴¹・神島 堯明¹・野中 利之¹・小関 良卓・笠井 均²

Catalyst-free conversion of 2,5-bis (hydroxymethyl) furan into cyclopentenone derivatives in water (¹Genesis Research Institute, Incorporated ²Tohoku University) Hirotaka Nakatsuji, Takaaki Kamishima, Toshiyuki Nonaka, Yoshitaka Koseki, Hitoshi Kasai

Cyclopentenones have a potential for precursor of chemical products such as pharmacologically active compounds. In this study, we developed catalyst free conversion method of 2,5-dihydroxymethyl furan into highly oxidized cyclopentenones in water. The 2,5-dihydroxymethyl furan were easily obtained by reducing 5-hydroxymethyl furfural, which is presentative biomass derived materials. The ratio of the converted cyclopentenones 1 and 2 were controllable by adjusting reaction temperature (100-160°C) and time. The compound 1 were mainly obtained at 100°C with highest yield (54%). On the other hand, the isomerization from compound 1 to 2 were promoted at higher reaction temperature. This method can convert furfural alcohol to cyclopentenones without any additive and adjustment of pH and it would be greener method for production of cyclopentenones.

Keywords : cyclopentenone, furan, Piancatelli reaction

シクロペンテノンは、薬剤や香料など様々な化学製品の間体として有用である。我々は、過去にデオキシ糖を密閉容器中で加熱することで触媒などの添加物なしに one-pot でシクロペンテノンが得られることを報告した¹。本研究では、コスト面で優れたバイオマスから得られる代表的な物質の一つである 5-ヒドロキシメチルフラールを還元した 2,5-ビスヒドロキシメチルフランを水と共に 100~160°C 条件で反応させることで、触媒などの添加物なくシクロペンテノン化合物が得られることを確認した。100°C の条件では主に化合物 1 が得られ、より高温の反応条件では異性化反応が進行し、140°C で最も高い化合物 2 の比率が得られた。一方で、それ以上の高温の条件では不溶性の固形物が増加し、全体の収率が低下した。本反応は、従来の水熱反応などに比べて低温低圧化で進行し、環境負荷の少ない手法として期待できる。

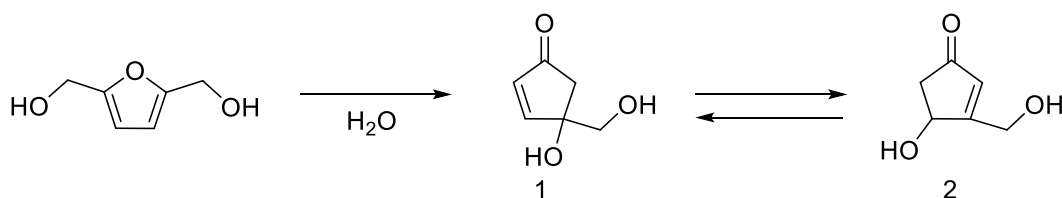


Fig. 1. Schematic illustration of conversion from furfuryl alcohol to cyclopentenone

1) T. Kamishima, T. Nonaka, T. Watanabe, Y. Koseki and H. Kasai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2018, 91, 1691-1696.