アルカリ金属-液アンモニアによる芳香核の還元

荒井 富夫*・白井 喬彦*

Reduction of Aromatic Rings with Alkali Metal-Ammonia Solutions.

Tomio ARAI* and Takahiko SHIRAI*

I. はじめに

アルカリ金属-液アンモニアを用いる還元反応については、古くから知られており、多くの総説や成書がでている¹⁻⁷⁾。特に、最近の H. Smith⁸⁾ や小方⁷⁾の著書は、この反応の詳しい好著であり、また Birch⁹⁾のエッセイはこの反応の歴史を知る上で興味深い。

表1はアルカリ金属-液アンモニアを用いる還元反応を、反応形式によって分類したものであるが、本還元法では、特にベンゼン核の還元において、選択的な部分還元が可能であることが特長であり、古くから利用されている。そこで本稿では、試薬の物性、反応方法などについて簡単に述べたのち、「ベンゼン誘導体の核の還元反応」について、個々の反応例を紹介することにする。

表1 アルカリ金属液アンモニアによる還元反応の分類

(A) 還元的分裂反応	
(i)	C-O 結合の分裂
(ii)	C-X 結合の分裂
(iii)	その他の結合の分裂
(B) 不飽和結合の還元反応	
(i)	孤立した $>C=O$, $>C=CH_2$ の還元
(ii)	共役二重結合の還元
(iii)	三重結合の還元
(C) 芳香核の還元	
(i)	縮合した多核芳香族の核の還元
(ii)	線状に結合した多核芳香族の核の還元
(iii)	単核芳香族の核の還元

II. 試 薬

アルカリ金属が液アンモニアに溶解する事実は、100年あまり前に Weyl⁹⁾によって見いだされた。この溶液はきわめ

* 千代田化工建設株式会社技術総合研究所 ()

* Chiyoda Chemical Engineering and Construction Co., Ltd. ()

て特異な性質をもっており、これまでに多くの総説や成書がでている^{2,10-16)}。

図は¹⁷⁾、ナトリウム-液アンモニアの相図であるが、溶解度¹⁸⁾の温度勾配が小さく、また低温において共晶点^{21,22)}が存在することが特徴である。

図 ナトリウム-アンモニア系相図

溶液理論の面では、Kraus²³⁾の電気化学的理論が著名である。近年、格子欠陥理論の進歩にともない、この理論に類似の取扱ひも試みられている²⁴⁾。アルカリ金属-液アンモニア溶液は青色(希薄溶液のとき)または銅光沢(濃厚溶液のとき)を呈しているが、この呈色は食塩結晶にナトリウム蒸気を吸収させたときにみられる色中心(F中心)と対比させて論じられている。

電気伝導度、帯磁率、スペクトル、Knight シフトなどの測定結果から、液アンモニアに溶解したアルカリ金属はつぎのように解離していると考えられる。

$M^+(s)$, $e^-(s)$ はそれぞれ溶媒和したカチオンおよび電子をあらわす。帯磁率などから $e^-(s)$ が二量化して $e_2^-(s)$ になったものも存在すると予想される。Evers, Frank²⁵⁾ は中濃度域において解離定数 K_1 , K_2 (温度 -34°C) を実測し、つぎの値を得ている。

$$K_1 = \frac{[Na^+][e^-]}{[Na]} = 7.23 \times 10^{-3}, K_2 = \frac{[Na_2]}{[Na]} = 730$$

現在、この還元反応の反応機構として、 $e^-(s)$ が中心的役割を演じているとする考え方が有力である。すなわち、Birch^{1, 5)} はまず金属から生ずる電子が付加してラジカル陰イオン (1 電子付加) または 2 価陰イオン (2 電子付加) を生じ、ついでプロトンが付加して生成物ジヒドロ体を与えると考えた。多くの実験事実からこのような考え方は支持されており、Krapcho²⁶⁾ も、つぎのような機構を提案している。M は金属、S は溶媒、 e^- は電子をしめす。

しかし、Hückel ら²⁷⁾ は原子状水素が中心的役割を演ずるとする別の機構を提案している。本還元反応は複雑で、定量的データは少なく、反応機構については推定の域を脱していないように思われる。

次に、Pleskov²⁸⁾ は -50°C において、溶液中における還元電位を測定し、Li; 2.99, Na; 2.73, Rb; 2.68, Ca; 2.39 (V) の値を得ている。本反応におけるアルカリ金属の還元力の強さもこの順序に等しく、 $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ であることが認められている。アルカリ土類金属 Ca, Sr, Ba は液安に溶解するが、これらの溶液からアンモニアを蒸発させても金属単体は得られず、不安定な錯化合物メタル・ヘキサミン $M(\text{NH}_3)_6$ が得られ、アルカリ金属とは異なる。カルシウムヘキサミン $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ によるベンゼン核の還元は Dumanskii²⁹⁾ によって試みられ、その後 Kazanskii^{30~32)} によって追求されたが、きわめて強い還元力を示す。Be, Mg, Zn は液安に溶けないので、均一溶液での還元はできないが、液安に金属末を懸濁させておこなう還元法が試みられている^{33, 34)}。

また液安の代りにメチルアミン、エチルアミンなどのような低分子量アミンを用いる方法³⁵⁾、およびエチレン

ジアミンを用いる方法³⁶⁾も試みられている。アルカリ金属-アミン溶液に関する研究は少なくない^{37~39)}が、電気伝導度などからみて、液安溶液に類似の状態であろうと思われる。アミン類は液安にくらべ塩基度が高く、アルカリ金属-アミン溶液の還元試薬としての作用は強力である。しかし金属の溶解度^{40, 41)}が小さく、反応の選択性が乏しいなどのため、実用的には、特殊な場合を除いて、かならずしも優れているとはいえない。エチレンジアミンに対するアルカリ金属の溶解度⁴²⁾はきわめて小さく、反応は実際上不均一相でおこなわれる。またモルフォリンを低分子量アミン類と混合して用いている例⁷⁰⁾もある。アルカリ金属-アミン溶液としては、主としてリチウムが用いられる。これはナトリウムでは反応生成物として重合物が生成しやすいためである。

III. 反 応 方 法

本還元法は、アルカリ金属-液安-プロトン源の三つの組合せによる反応と考えられ、プロトンの与え方によって、反応の進み方や生成物もかなり異なる。したがって、反応方法はプロトン源の加え方によって次のように大別して考えるのが便利である。

A 法 反応中に特別なプロトン源を与えないで還元する方法。この場合は、アルカリ金属、液安、試料を混合し、長時間放置する。通常反応後、過剰の金属の分解や生成物の塩の分解などの後処理剤としてプロトン源を加える。A 法はまた次の二つに区別される。

A-a 法; アンモニアの解離によって生成する NH_4^+ がプロトン源となり、 NH_3 が金属アミドとなる場合。この場合は、そのまま生成物を取り出すとき、後処理剤として酸 (プロトン源) を加えるときがある。

A-b 法; 反応生成物として金属塩ができる場合、この場合はのちに、プロトン源としてアンモニウム塩、水、アルコール類などを加えて分解し還元生成物を得る。

B 法 反応中、アルカリ金属-液安溶液にプロトン源を加え、これらの相互作用によって還元する方法。この場合は、後処理剤としてのプロトン源でなく、プロトン化の過程が反応の進行に大きな役割をもっている。プロトン源としては、通常アンモニウム塩、水、アルコール類が用いられるが、その酸性度は $\text{NH}_4\text{Cl} > \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} > \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ である。塩化アンモニウムはあまりに酸性が強く、金属と急激に反応して水素ガスを発生するので還元には有効でないことが多い²⁶⁾。液安中におけるアルカリ金属とエタノールの水素ガス発生反応は予想外に緩かで⁴³⁾、両物質は液安中では相当長い時間均一相で安定に存在し得る。それゆえ、本

還元反応にはエタノールを用いることが多い。B法では反応時間が短く、試薬の混合順序が反応結果にかなり重要な影響を与えるので、次の如く区別されている。

B-a 法；金属-液安溶液に試料-アルコール溶液を滴下する方法⁴⁴⁾。

B-b 法；試料-アルコール-液安溶液に金属細片を投入する方法^{45, 46)}。

B-c 法；金属-液安溶液に試料-エーテル溶液を加え、すこししてからアルコールをゆっくり滴下する方法⁴⁶⁾。

B-d 法；試料-液安溶液に金属細片および氷細片を同時に投入し、それらが徐々に溶解して反応する方法⁴⁷⁾。

B法は Wooster^{48, 49)} によってはじめられたが、その後 Birch⁴⁴⁾ によって広く研究され、応用の道が開かれた⁵⁾ので、現在 **Birch 還元法**とよばれている。B法は反応中に生ずる強塩基性のアミドイオン NH_2^- などによる生成物の二次的な転位反応や不均化反応、また金属塩の生成をさけ得るなどの利点をもっている。しかしA法にも特長があるので現在では両者とも広く用いられている。後述の反応例に明らかなように、A法またはB法のいずれか一方のみ可能な反応と、A法、B法のいずれでも可能な反応がある。後者の反応であっても、A法とB法で異なる生成物を得ることが多い。

以上が基本的反応方法であるが、B法では、プロトン源の使用割合がアルカリ金属に対して、いずれも当量あるいは当量以上使用している。天竺、山口^{47, 50, 51)}はアルカリ金属に対し、当量より少量のプロトン源を使用することにより、一挙に、選択的に高次の還元物のみを得ることをみだした。この新しい反応方法は、従来のB法において見逃されてきたものであって、基礎的にも応用的にも重要な意義をもつものである。

IV. 反 応 例

一般に、大きな共役系を有する多核芳香族の核の還元はA法およびB法のいずれでも可能であるが、単核芳香族の核の還元にはB法を用いなければならない。しかし、高温ではA法でも可能であることが報告されている⁵²⁻⁵⁴⁾。

A法、B法のいかににかかわらず、ベンゼン核の還元ではまず、1次還元生成物としてジヒドロ化合物（非共役シクロヘキサジエン構造）が得られる。これは通常アルカリ金属-液安系では共役二重結合は還元されるが、孤立二重結合は還元されない（末端孤立二重結合は還元される）ことによる。したがって、生成したジヒドロ化合物が、なお他のベンゼン環と共役系であるとき、または転位反応により共役系が生ずるときは、さらに高次の

還元生成物が得られる。

1. 芳香族炭化水素 ベンゼンは通常A法では還元することはできない。高温（60～125℃）ではA法でシクロヘキセン、1,4-ジヒドロベンゼンが得られている⁵²⁻⁵⁴⁾。B法では高収率で1,4-ジヒドロベンゼンが得られる^{49, 55, 26, 47)}。天竺、山口^{47, 50)}はB法で、ナトリウムに対し当量以下のプロトン源を使用する条件で反応させ、一挙にシクロヘキセンを得ている。このほか、リチウム-エチルアミン法⁵⁵⁾、リチウム-エチレンジアミン法⁵⁶⁾ではシクロヘキセン、シクロヘキサンが得られ、溶媒としてアンモニア-アミン混合物を用いるとシクロヘキセンが得られる⁵⁶⁾。Benkeserら^{57, 58)}は塩化リチウム-メチルアミン溶液を電解浴とする電気化学的方法でシクロヘキセンまたは1,4-ジヒドロベンゼンを得ている。なお、B法などで得られた1,4-ジヒドロベンゼンをA法で還元するとシクロヘキセンになる^{47, 49)}。

ナフタリンはA法とB法どちらでも還元できる。低温（-75～-65℃）ではA-b法で1,4-ジヒドロナフタリンが得られ⁶⁰⁾、-30℃ではA-a法が可能で、テトラリンが得られる^{60, 61, 62)}。B法では両ベンゼン核が還元され、1,4,5,8-テトラヒドロナフタリンが得られる⁶³⁾。

アントラセンもA法とB法で還元できる。A法では9,10-ジヒドロアントラセンが得られ^{64, 65)}、B法では1,4,5,8,9,10-ヘキサヒドロアントラセンが得られる⁶⁾。

フェナントレンもA法とB法で還元できる。A法でナトリウムを2mol使用すると、9,10-ジヒドロフェナントレンが、4molでは1,2,3,4-テトラヒドロフェナントレンが得られている⁶⁶⁾。B法ではシス-およびトランス-1,2,3,4,4a,9,10,10a-オクタヒドロフェナントレンが得られるが、トランス体の方が多い⁶⁶⁾。カルシウム

シス

トランス

ヘキサミンによる還元では1,2,3,4,4a,9,10,10a-, および1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレンが得られる⁶⁷⁾。

ビレンはA-b法で還元でき、1,2-ジヒドロビレンが得られる⁶⁸⁾。

ビフェニルはA法でもB法でも還元できる。A法では一方の核だけが還元され、1,4-ジヒドロビフェニルになり⁶⁹⁾、高温ではA法でシクロヘキシルベンゼンになる⁵³⁾。B法では両核とも還元され、1,4,1',4'-, または1,4,2',5'-テトラヒドロビフェニルが得られる⁶⁹⁾。このほか、リチウム-メチルアミン-モルフォリン系を用いる

とシクロヘキシルシクロヘキセンが得られている⁷⁰⁾。

ターフェニルは A 法によって末端核のみが還元されジヒドロターフェニルが得られる⁶⁰⁾が、高温で A 法を用いると 1,4-ジシクロヘキシルベンゼンと 1-フェニル-4-シクロヘキシルシクロヘキサンが得られる⁵³⁾。

9,10-ジフェニルアントラセンは A 法によって 9,10-ジヒドロ-9,10-ジフェニルアントラセンになる⁶⁰⁾。

2. アルキルベンゼン類 アルキルベンゼン類の核は A 法では還元できず、B 法でのみ還元できる。ただし高温では A 法でも可能である⁵³⁾。ベンゼンの場合と同様に、B 法によってジヒドロ化合物が得られるが、二重結合はすべて孤立二重結合となっており、また水素化される位置はアルキル基に対し、 α および δ 位である。したがって、モノアルキルベンゼンからは選択的に 2,5-ジヒドロモノアルキルベンゼンが得られる。すなわち、トルエンから 2,5-ジヒドロトルエンが、エチルベンゼンから 2,5-ジヒドロエチルベンゼンが得られる²⁶⁾。

キシレンの場合にもこの規則はなりたつが、*o*-キシレンのように α, δ の数え方が二通りある場合には二種のジヒドロ化合物が得られる²⁶⁾。ただし、アルキル置換さ

れた位置は還元されにくく、*o*-キシレンの場合には 3,6-ジヒドロ-*o*-キシレンが主生成物になる。

一般に、アルキル基の数が多く、アルキル基の炭素数が多いほど還元しにくくなる。メシチレンの還元速度はベンゼンの 1.7% しかなく、*p*-ジブチルベンゼンはほとんど還元されない²⁶⁾。また、*p*-キシレンと *m*-キシレンの還元速度はほとんど等しいが *o*-キシレンの還元速度はおそい²⁶⁾。

天笠、山口ら^{47,50,51,71)}は B 法で、ナトリウムに対し当量以下のプロトン源を用いる条件でアルキルベンゼン類を還元し、種々のアルキルシクロヘキセン類を得ている。

スチレン、インデン、1,4-ジヒドロナフタリンなどのように不飽和側鎖をもつ炭化水素は、A 法によって側鎖のみ還元される。表 2 にアルキルベンゼン類の還元例について示した。

表 2 アルキルベンゼン類の還元

原料アルキルベンゼン	一 次 還 元 物	二 次 還 元 物	文 献
ベ ン ゼ ン	1,4-ジヒドロベンゼン	シクロヘキセン	26, 35, 36, 49, 50, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58
ト ル エ ン	2,5-ジヒドロトルエン	1-メチルシクロヘキセン 3-メチルシクロヘキセン 4-メチルシクロヘキセン	26, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 56, 70, 72, 73
エ チ ル ベ ン ゼ ン	2,5-ジヒドロエチルベンゼン	1-エチルシクロヘキセン (3-エチルシクロヘキセン) (4-エチルシクロヘキセン)	26, 53
イソプロピルベンゼン	2,5-ジヒドロイソプロピルベンゼン	1-イソプロピルシクロヘキセン (3-イソプロピルシクロヘキセン) (4-イソプロピルシクロヘキセン)	26, 70, 73
<i>t</i> -ブチルベンゼン	2,5-ジヒドロ- <i>t</i> -ブチルベンゼン	1- <i>t</i> -ブチルシクロヘキセン (3- <i>t</i> -ブチルシクロヘキセン) (4- <i>t</i> -ブチルシクロヘキセン)	26, 53, 70, 73
<i>o</i> -キ シ レ ン	3,6-ジヒドロ- <i>o</i> -キシレン (1,4-ジヒドロ- <i>o</i> -キシレン)	2,3-ジメチルシクロヘキセン	26, 53, 74
<i>m</i> -キ シ レ ン	2,5-ジヒドロ- <i>m</i> -キシレン (1,4-ジヒドロ- <i>m</i> -キシレン)	1,3-ジメチルシクロヘキセン 2,4-ジメチルシクロヘキセン	26, 44, 47, 53
<i>p</i> -キ シ レ ン	2,5-ジヒドロ- <i>p</i> -キシレン	1,4-ジメチルシクロヘキセン	26, 44, 47, 53
<i>p</i> -シ メ ン	2,5-ジヒドロ- <i>p</i> -シメン	1-メンテン 3-メンテン	44, 71
メ シ チ レ ン	1,4-ジヒドロメシチレン	<i>cis</i> -テトラヒドロメシチレン	26
イ ン ダ ン	4,7-ジヒドロインダン	—	26, 75
テ ト ラ リ ン	1,2,3,4,5,8-ヘキサヒドロナフタリン	—	26, 44, 49

() は少量生成物

3. アルキルナフタリン, その他 メチルナフタリンの場合に, どちらの核が優先的に還元されるか興味があるが, アルキルベンゼンの還元速度がベンゼンの還元速度より小さいことから, 置換されていない核の還元が優先すると考えられる。事実, 1-メチルナフタリンからは 5,8-ジヒドロ-1-メチルナフタリンが得られている⁷⁶⁾ アセナフテンは A 法によって 2a,3,4,5-テトラヒドロアセナフテンになり⁷⁷⁾, フルオレンは A 法によってジヒドロフルオレンを生ずるが, このものは不安定で, 不均化反応が起りフルオレンと, 1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレンになる⁷⁸⁾。

4. フェノール類・ナフトール類 フェノール, クレゾールなどは, アルカリ金属-液安系によって塩を生成し, A 法, B 法のいずれによっても還元できない⁷⁹⁾。

しかし, ナフトール類の場合は還元可能で, α -ナフトールは A 法と B 法で 5,8-ジヒドロ-1-ヒドロキシナフタリンを与え, 収率は A 法<B 法である⁴⁴⁾。 β -ナフトールからは A 法によってこん跡の 5,8-ジヒドロ-2-ヒドロキシナフタリンとこん跡の β -テトラロンが得られるにすぎない⁴⁴⁾が, B 法では収率 50% 以上で β -テトラロンが得られる⁴⁴⁾。

5. ベンジルアルコール類 ベンジルアルコールはアルコールをつくって安定化するため, A 法では還元することはできない。B 法では加える低級アルコールの方が強酸であるため, 塩の生成を防ぎ還元が起る。しかし, C-O 結合の還元的分裂が優先し, OH 基が脱離してトルエンが得られる⁷⁹⁾。

2-, および 3-メトキシベンジルアルコールは B 法によって核が還元されず, C-O 結合の分裂が起り, 2-, および 3-メチルアニソールが得られる⁸⁰⁾が, 4-メトキシベンジルアルコールでは核が還元され, 4-メトキシ-2,5-ジヒドロベンジルアルコールになる⁸⁰⁾。

6. フェニルアルキルエーテル類 この分野は, ステロイドの全合成などに応用されたことなどもあって, この方面での研究例がきわめて多い。ここでは基本的物質について述べるにとどめる。一般に, A 法では C-O 結合の分裂が起り, アルキル基がメチルである場合はフェノール類が高収率で得られ, アルキル基の炭素数が増すと起りにくくなる⁸³⁾。また, 種々の置換基をもつアニソール類の相対的な反応性についても調べられている^{82,83)}。B 法ではベンゼン核の還元が起り, アルキルベンゼンの場合と同様に 2,5-ジヒドロ化合物が得られる。この物質は単離できるが, 酸で処理するとただちに α, β -不飽和ケトン (シクロヘキセノン類) に変化する。

アニソールは A 法では C-O 結合の還元分裂が起りフェノールになる^{81~83)}。B 法ではベンゼンの約 3 倍の速度で核の還元が起り, 2,5-ジヒドロアニソールになり, 酸で処理すると 2-シクロヘキセノンになる^{26,44,84~86)}。しかし, 条件によってはシクロヘキサノンも得られる⁸⁶⁾。1,2-ジメトキシベンゼン (ペラトロール) は A 法では C-O の分裂のみ起り, 2-メトキシフェノール (グアヤコール) とカテコールが得られる^{81~83)}。B 法では核の還元と C-O 結合の分裂が起り, 3,6-ジヒドロペラトロールとメトキシ基の脱離した 2,5-ジヒドロアニソールが得られる⁸³⁾。1,3- および 1,4-ジメトキシベンゼンは A 法では C-O 結合の分裂のみ起り, 3-, および 4-メトキシフェノールが得られる⁸³⁾。B 法では 2,5-ジヒドロ化合物が得られ, 酸処理によって 1,3- および 1,4-ジケトシクロヘキサンが得られている⁸³⁾。1,2,3-トリメトキシベンゼン (ピロガロールトリメチルエーテル) は B 法によって核の還元と C-O 結合の分裂が同時に起り, 2,5-ジヒドロペラトロールジメチルエーテルが得られる⁸³⁾。一般に隣接して 3 個並んだメトキシ基では, はさまれた基が脱離しやすい。2-メチルアニソールは A 法では *o*-クレゾールになる⁸³⁾。B 法では 2-メチル-3,6-ジヒドロアニソールになり, 酸処理によって 6-メチル-2-シクロヘキセノンと少量の 2-メチル-2-シクロヘキセノンになる^{44,79,86)}。3-メチルアニソールは A 法では *m*-クレゾール⁸³⁾, B 法では酸処理によって, 3-メチル-2-シクロヘキセノンと少量の 1-メチルシクロヘキセンが得られる⁴⁴⁾。4-メチルアニソールは A 法では *p*-クレゾール⁸³⁾, B 法では酸処理によって 4-メチル-2-シクロヘキセノンが得られる⁴⁴⁾。

5-メトキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリンから Birch⁴⁴⁾ は B-a 法, 酸処理によってこん跡の $\Delta^{9,10}$ -1-オクタロンを得ているが, Wild, Nelson⁴⁶⁾ は B-c 法, 酸処理によって収率 55~58% で $\Delta^{9,10}$ -1-オクタロンを得ている。6-メトキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタリンからは, Birch⁴⁴⁾ は B-a 法, 酸処理によって収率 44% で $\Delta^{1,9}$ -2-オクタロンを得ている。しかし, Wild, Nelson⁴⁶⁾ は B-c 法, 酸処理で $\Delta^{9,10}$ -2-オクタロンを得ている。

7. ナフチルアルキルエーテル類, その他 α -メトキシナフタリンはA法ではメトキシ基が脱離し, ナフタリンと1,4-ジヒドロナフタリンになり⁸⁸⁾, B法では5,8-ジヒドロ-1-メトキシナフタリンになる⁸⁹⁾。 β -メトキシナフタリンはA法ではテトラリンと1,2-ジヒドロ-3-メトキシナフタリンになり⁸⁸⁾, B法では, 恐らく1,4,5,8-テトラヒドロ-2-メトキシナフタリンを経由して, 酸処理によって2,3,4,5-6,10-ヘキサヒドロ-2-ケトナフタリンが得られている⁸⁹⁾。

ジフェニルエーテルはA法でフェノールを生成する⁸⁸⁾。また置換ジフェニルエーテル類のエーテル結合の分裂がどちら側で起るかが, 置換基の種類, 位置について検討されている⁹⁸⁻¹⁰⁰⁾。ジフェニルエーテル類のB法による還元例は見あたらない。

4-メトキシビフェニルはB法で一方の核が還元され, 4-シクロヘキシルアニソールが得られているが⁸⁵⁾, 2-(4-ビフェニルオキシ)エタノールの場合には, C-O結合の分裂も起り, シクロヘキシルベンゼンになる⁸⁵⁾。

8. アニリン類 アニリン類はB法で核の還元が起り, 2,5-ジヒドロ化合物となるが, これはエナミン構造であるため, プロトン源として加えた水, アルコールによってアミノ基が置換され, フェノールエーテルの場合と同様に, α, β -不飽和ケトンが得られる。すなわち, アニリンはベンゼンの1/10の速度で還元され²⁶⁾, プロトン源が多いと2-シクロヘキセノンが得られる。プロトン源が少ないとイミノ化合物が生成し, アミノ基は置換されず, 3-シクロヘキセニルアミンになる^{86, 90)}。

N,N-ジメチルアニリンもB法によって同様に2-シクロヘキセノンになる⁹¹⁾。しかし, ジメチルアミノ基はイミノ基に変れないため, アミノ化合物は得られない。

α -アニシジン はB法によって2-シクロヘキセノンになる⁹²⁾が, p -アニシジンではB法でシクロヘキサノール-1,4-ジオンが得られている⁹¹⁾。

9. 安息香酸類, ナフトエ酸類 カルボキシル基はアルカリ金属-液安-アルコール系で塩を生成し, 変化を受けない。しかし, カルボキシル基によりベンゼン核の還元は容易になり, 安息香酸ナトリウムの核の還元速度はベンゼンの200倍以上である²⁶⁾。また, カルボキシル基のついている位置が還元され, すなわち, 1,4-ジヒド

ロ化合物が得られることが, 前述のアルキル, アルコキシ, アミノ基などと異なる。

安息香酸はB法で1,4-ジヒドロ安息香酸になる^{93, 94)}。 α -トルイル酸はB法で1,4-ジヒドロ-2-メチル安息香酸になり⁹⁵⁾, p -トルイル酸はB法で1,4-ジヒドロ-4-メチル安息香酸と1,2,3,4-テトラヒドロ-4-メチル安息香酸になる⁹³⁾。

α -メトキシ安息香酸はB法で1,4-ジヒドロ-2-メトキシ安息香酸となり⁹⁶⁾, m -メトキシ安息香酸はB法で1,2,3,4-テトラヒドロ-3-メトキシ安息香酸が得られ⁹³⁾, 酸処理によりシクロヘキサノン-3-カルボン酸となる⁹⁶⁾。

3,4,5-トリメトキシ安息香酸はB法によって, 4位のメトキシ基が脱離し, 3,5-ジメトキシ-1,4-ジヒドロ安息香酸になり, 酸処理により3,5-ジオキソシクロヘキサン-1-カルボン酸になる⁹³⁾。

1-ナフトエ酸はA法で1,4-ジヒドロ-1-ナフトエ酸になり, これをアルカリ処理すると3,4-ジヒドロ-1-ナフトエ酸になる⁴⁴⁾。2-ナフトエ酸はB法で還元され, 1,2,3,4-テトラヒドロ-2-ナフトエ酸または1,2,3,4,5,8-ヘキサヒドロナフトエ酸になる⁹⁷⁾。

V. おわりに

アルカリ金属-液安溶液による還元について, 主としてベンゼン核の還元例を述べた。この他, 芳香族のハロゲン化合物, アルデヒド, ケトン, エステル, 酸アミド, ニトロ, ニトロソ化合物などの例もあるが省略した。また, 複素環化合物の還元についても興味ある結果を得られているが, 紙面の都合で割愛する。

本還元方法はこれまで有機合成の研究手段として用いられてきたが, 金属ナトリウムがしだいに安価となりつつあることから, 工業的な還元方法としてもその応用が期待される。

(昭和42年7月18日受理)

文 献

- 1) A.J. Birch, *Quart. Revs.* **4** 69 (1950)
- 2) G.W. Watt, *Chem. Revs.* **46** 317 (1950)
- 3) L.F. Audrich, J. Kleinberg, "Non-Aqueous Solvents" Chap. 6, p. 94 (1953) John Wiley
- 4) 下光太郎, 液安有機化学 p. 229, 258 (1957) 技報堂
- 5) A.J. Birch, H. Smith, *Quart. Revs.* **12** 17 (1958)
- 6) H. Smith, "Organic Reactions in Liquid Ammonia" p. 151 (1963) Interscience
- 7) 小方芳郎 (編), 有機化合物の酸化と還元 p. 697 (1963) 南江堂
- 8) A.J. Birch, *Chem. & Ind.* 594 (1965)
- 9) W. Weyl, *Pogg. Ann.* **121** 601, 607 (1863)

- 10) C.A. Kraus, *J. Chem. Educ.* **30** 83 (1953)
- 11) M.C.R. Symons, *Quart. Revs.* **13** 99 (1959)
- 12) 黒沢達美, 物理学会誌 **15** 435 (1960)
- 13) T.P. Das, "Advances in Chem. Phys." Vol. IV p. 303 (1962) Interscience
- 14) G. Lepoutre, M.J. Sienko, (Ed.), "Metal-Ammonia Solutions" (1964) W.A. Benjamin
- 15) 黒沢達美, 液体の電気物性, 第5編 p. 242 (1964) 押田勇雄編, 槇書店
- 16) T.C. Waddington, (Ed.) "Non Aqueous Solvent Systems" Chap. 1 p. 10 p. 34 (1965) Academic Press
- 17) M.J. Sienko, "Metal-Ammonia Solutions" p. 23 (1964) Ed. by G. Lepoutre et al., W.A. Benjamin
- 18) T.C. Waddington, (Ed.) "Non-Aqueous Solvent Systems" Chap. 1 p. 12 (1965)
- 19) C.A. Kraus, W.W. Lucasse, *J. Am. Chem. Soc.* **44** 1949 (1922)
- 20) P.D. Schettler, A. Patterson, *J. Phys. Chem.* **68** 2865 (1964)
- 21) A.J. Birch, D.K.C. MacDonald, *Nature* **159** 811 (1947)
- 22) A.J. Birch, D.K.C. MacDonald, *Trans. Faraday Soc.* **44** 735 (1948)
- 23) C.A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **30** 1197 (1908)
- 24) J. Jortner, S.A. Rice, E.G. Wilson, "Metal-Ammonia Solutions" p. 222 (1964) Ed. by G. Lepoutre et al., W.A. Benjamin
- 25) E.C. Evers, P.W. Frank, *J. Chem. Phys.* **30** 61 (1959)
- 26) A.P. Krapcho, A.A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 3658 (1959)
- 27) W. Hückel, B. Graf, D. Münkner, *Ann.* **614** 47 (1958)
- 28) V.A. Pleskov, *J. Phys. Chem. (U.S.S.R.)* **9** 12 (1937); *C.A.* **31** 4214^r (1937)
- 29) Dumanskii, Zvyereva, *C.A.* **11** 737 (1917)
- 30) B.A. Kazanskii, N.V. Smirnova, *Bull. acad. sci. U.R.S.S., Classe sci. math. nat., Sér. Chim.* **1937** 547; *C.A.* **32** 2090^r (1938)
- 31) B.A. Kazanskii, N.F. Glushnev, *J. Gen. Chem. (U.S.S.R.)* **8** 642 (1938); *C.A.* **33** 1279^s (1939)
- 32) B.A. Kazanskii, N.F. Glushnev, *Bull. acad. sci. U.R.S.S., Classe sci. math. nat., Sér. chim.* **1938** 1065; *C.A.* **33** 6233^r (1939)
- 33) Chr. Ivanov, P. Markov, *Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci.* **15** 49 (1962)
- 34) P. Markov, Chr. Ivanov, *Tetrahedron Letters* **1962** 1139
- 35) R.A. Benkeser, R.E. Robinson, D.M. Sauve, O.H. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 3230 (1955)
- 36) L. Reggel, R.A. Friedel, I. Wenden, *J. Org. Chem.* **22** 891 (1957)
- 37) C.A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **36** 864 (1914)
- 38) G.E. Gibson, J. Phipps, *J. Am. Chem. Soc.* **43** 318 (1926)
- 39) E.C. Evers, A.E. Young, A.J. Panson, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 5118 (1957)
- 40) J.L. Down, J. Lewis, B. Moore, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1957** 209
- 41) F.A. Catasso, B.R. Sundheim, *J. Chem. Phys.* **31** 809 (1959)
- 42) R. Catterall "Metal-Ammonia Solutions" p. 58 (1964) Ed. by G. Lepoutre, W.A. Benjamin
- 43) E.J. Kelly, H.V. Secor, C.W. Keenan, J.F. Eastham, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 3611 (1962)
- 44) A.J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1944** 430
- 45) A.J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1946** 593
- 46) A.L. Wilds, N.A. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 5360 (1953)
- 47) 天笠正孝, 山口格, 田中盛久, 小松聡, 石油学会第6回研究発表会報告 (1963年9月26日)
- 48) C.B. Wooster, K.L. Godfrey, *J. Am. Chem. Soc.* **59** 596 (1937)
- 49) duPont, *USP* 2,182,242 (1939)
- 50) 天笠正孝, 山口格, 日特公, 昭 40-6864 (1965)
- 51) 天笠正孝, 山口格, 日特公, 昭 40-6865 (1965)
- 52) M. Amagasa, T. Yamaguchi, *USP* 3,274,272 (1966)
- 53) L.H. Slaugh, J.H. Raley, *J. Org. Chem.* **32** 369 (1967)
- 54) Shell, *USP* 3,294,855 (1966)
- 55) J.P. Wibaut, F.A. Haak, *Rec. trav. chim.* **67** 85 (1948)
- 56) Shell, *USP* 3,308,178 (1967)
- 57) R.A. Benkeser, E.M. Kaiser, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2858 (1963)
- 58) R.A. Benkeser, E.M. Kaiser, R.F. Lambert *J. Am. Chem. Soc.* **86** 5272 (1964)
- 59) 天笠正孝, 山口格, 日特公, 昭 40-14134 (1965)
- 60) W. Hückel, H. Bretschneider, *Ann.* **540** 157 (1939)
- 61) P. Lebeau, M. Picon, *Compt. rend.* **158** 1514 (1914)
- 62) C.B. Wooster, F.B. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **53** 179 (1931)
- 63) W. Hückel, H. Schlee, *Ber.* **88** 346 (1955)
- 64) P. Lebeau, M. Picon, *Compt. rend.* **159** 70 (1914)
- 65) H.F. Miller, G.B. Bachman, *J. Am. Chem. Soc.* **57** 766 (1935)
- 66) S. Mejer, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* **9** 773 (1961)
- 67) H. Boer, P.M. Duinker, *Rec. trav. chim.* **77** 346 (1958)
- 68) O. Neunhoeffer, H. Woggon, *Ann.* **600** 34 (1956)
- 69) W. Hückel, R. Schwen, *Ber.* **89** 150 (1956)
- 70) R.A. Benkeser, R.K. Agnihotri, M.L. Burrous, E.M. Kaiser, J.M. Mallan, P.W. Ryan, *J. Org.*

- Chem.* **29** 1313 (1964)
- 71) 天笠正孝, 斉藤善郎, 小林紀男, 日本化学会東北地方大会 (1966 年 10 月 1 日)
- 72) A.J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1947** 1642
- 73) R.A. Benkeser, R.K. Agnihotri, M.L. Burrous *Tetrahedron Letters* **No. 16** 1 (1960)
- 74) W. Hüchel, Wörfel, *Ber.* **88** 338 (1955)
- 75) E. Giovannini, H. Wegmüller, *Helv. chim. Acta.* **41** 933 (1958)
- 76) W. Hüchel, C.M. Jennewein, *Ber.* **95** 350 (1962)
- 77) P. Lebeau, M. Picon, *Compt. rend.* **159** 70 (1914)
- 78) W. Hüchel, R. Schwen, *Ber.* **89** 481 (1956)
- 79) A.J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1945** 809
- 80) A.J. Birch, *J. Proc. Roy. Soc. N.S. Wales* **83** 245 (1949)
- 81) K. Freudenberg, F. Klink, E. Flicking, A. Sobek, *Ber.* **72** 217 (1939)
- 82) K. Freudenberg, W. Lautsch, G. Piazzolo, *Ber.* **74** 1879 (1941)
- 83) A.J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1947** 102
- 84) A.J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1946** 593
- 85) A.L. Wilds, N.A. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 5360 (1953)
- 86) G. Stork, W.N. White, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 4604 (1956)
- 87) G. Stork, S.D. Darling, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 1761 (1964)
- 88) W. Hüchel, E. Vevera, *Ber.* **89** 2105 (1956)
- 89) A.J. Birch, A.R. Murray, H. Smith, *J. Chem. Soc.* 1945 (1951)
- 90) A.J. Birch, *Nature* **160** 754 (1947)
- 91) A.J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1946** 593
- 92) E.A. Braude, A.A. Webb, M.U.S. Sultanawabe, *J. Chem. Soc.* **1958** 3328
- 93) M.E. Kuehne, B.F. Lamert, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 4278 (1959)
- 94) H. Plieninger, G. Ege, *Angew.* **70** 505 (1958)
- 95) A.J. Birch, *J. Chem. Soc.* **1950** 1551
- 96) A.J. Birch, P. Hextall, S. Sternhell, *Australian J. Chem.* **7** 256 (1954)
- 97) E.L. Eliel, T.E. Hoover, *J. Org. Chem.* **24** 938 (1959)
- 98) P.A. Sartoretto, F.J. Sowa, *J. Am. Chem. Soc.* **59** 603 (1937)
- 99) A.L. Kranzfelder, J.J. Verbanc, F.J. Sowa, *J. Am. Chem. Soc.* **59** 1488 (1937)
- 100) F.C. Weber, F.J. Sowa, *J. Am. Chem. Soc.* **60** 94 (1938)

一書 評一

Gas Chromatography Abstracts Cumulative Indexes 1958-1963

Compiled by A. G. Butlin, C. D'oyly-Watkins and C. E. H. Knapman

The Institute of Petroleum のガスクロマト分析研究グループでは、アブストラクトやシンポジウムにおける報文の編集出版を意欲的に推進しており、本書もその一環である。

I P ではガスクロマト分析法が広く注目されるようになった 1958 年から 1963 年に至る年間の主要文献のアブストラクトをすでに刊行しているが、本書はフルセットの Index として出版されたものである。ガスクロマト分析関係の文献は数の多いことと主題が広範囲にわたるため、なかなか整理しにくいものであるが、本書では

文献内容に応じて一般事項、理論、定義、保持容量データ、装置、カラム充填物、試料タイプ、応用および特殊操作法等の別に分類整理された Subject Index を主体とし、これに 5700 名以上に及ぶ Author Index を付した複式索引形式で編集されており、使いやすくなっている。

Subject Index では各文献の主題が付記されており、関連文献がすべて同じ column で索引できる点は便利である。ことに 53 ページにわたる試料タイプによる索引は圧巻で、分析にたずさわる者にとっては索引をみているだけでもおもしろい。ただし I P の性格上、石油および石油化学関係の文献が中心となっているのは止むを得ないことであろう。

索引形式としては、整理保存の面からは本書のような形のほうが便利であろうが、速報性の面からいえばカード式にゆずらざるを得ない。1964年度以降のアブストラクトが早い機会に、それもできるだけ新しい文献を含めて刊行されることを期待したい。(Author Index 51 ページ, Subject Index 242 ページ)

(田子 澄男)