

フッ化物触媒とシリコン粉末を用いるニトロ基選択的還元反応

(横国大理工) ○新木 桃、白下 拓哉、長谷川 慎吾、本倉 健

Chemoselective reduction reactions of nitro group with silicon powder and fluoride catalyst

(Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University)

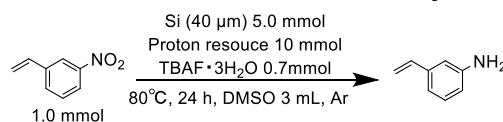
○Momo Araki, Takuya Shiroshita, Shingo Hasegawa, Ken Motokura

We have previously reported the synthesis of formic acid and formamide from CO₂ using silicon powder as a reducing agent in the presence of fluoride catalyst. In this study, we found that the reduction reaction with silicon powder and fluoride catalyst was also applicable to selective reduction of nitro groups. As a result of screening of reaction conditions for the reduction of 3-nitrostyrene by silicon powder, 3-aminostyrene was obtained with a yield of 76% by using tetrabutylammonium fluoride (TBAF) and acetic acid as catalyst and proton source, respectively (**Table 1**). It was found that the reaction rate was largely influenced by the type of proton source; reactions with water, ethanol, or methanol instead of acetic acid resulted in the significantly decreased conversion and product yield. Furthermore, the reaction proceeded without TBAF catalyst at 100 °C in DMSO to give 3-aminostyrene in 85% yield.

Keywords : hydrogenation; silicon; reduction reaction

我々はこれまでに、フッ化物触媒存在下 CO₂ をシリコン粉末によって還元することでギ酸¹⁾およびアミド²⁾が得られることを報告している。本研究では、フッ化物触媒とシリコン還元剤を用いる反応系を拡張し、ニトロ基の選択的還元に取り組んだ。シリコン粉末を用いる 3-ニトロスチレンの還元反応について反応条件を検討した結果、フッ化テトラブチルアンモニウム (TBAF) を触媒、酢酸をプロトン源とし、ジメチルスルホキシド溶媒中・Ar 雰囲気・80 °C・24 h の条件において 3-アミノスチレンが収率 76%で得られることが分かった (**Table 1**)。水・エタノール・メタノールをプロトン源として用いた場合、転化率・収率は大きく減少し、プロトン源の種類が反応速度に大きな影響を与えることが見出された。さらに、反応温度を 100 °C とすることで、TBAF 触媒を用いなくとも反応が進行し、3-アミノスチレンが収率 85%で得られた。

Table 1 Selective reduction of 3-nitrostyrene



Proton resource	Conversion (%)	Yield (%)
H ₂ O	8	6
EtOH	18	8
MeOH	17	11
AcOH	100	76

1) K. Motokura, K. Nakao, Y. Manaka, *Asian J. Org. Chem.*, **2022**, 11, e202200230.

2) R. Wang, K. Nakao, Y. Manaka, K. Motokura, *Commun. Chem.*, **2022**, 5, 150.