

## Mg<sup>2+</sup> イオン交換クリノプチロライトによる 1,4-ジヒドロピリジン類の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 酸化 及び無溶媒固相エステル酸分解による 3,5-ピリジンジカルボン酸の合成

山城 崇, 佐藤寛次, 野村正幸, 中田真一\*

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation of 1,4-Dihydropyridines over Mg<sup>2+</sup> Ion Exchanged Clinoptilolite and Solventless Solid State Acid Decomposition of Ester to 3,5-Pyridinedicarboxylic Acid

Takashi YAMASHIRO, Kanji SATO, Masayuki NOMURA, and Shinichi NAKATA\*

Department of Applied Chemistry for Environments, Faculty of Engineering and Resource Science,  
Akita University, 1-1 Tegatagakuen-machi, Akita 010-8502, Japan

(Received April 27, 2009; Accepted July 7, 2009; Published online July 15, 2009)

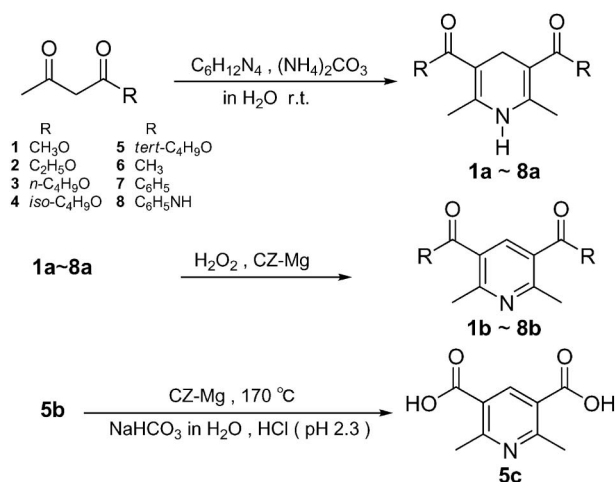
The acid property of alkali and alkali earth cation exchanged clinoptilolites were observed by micro-calorimetry of NH<sub>3</sub> adsorption at 200°C. The reaction rates on decomposition of *tert*-butyl acetate (TBA) over clinoptilolites was proportional to the acid strength. 1,4-Dihydropyridines were oxidized to corresponding Pyridines in high yields at room temperature by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aqueous solution over Mg<sup>2+</sup> ion exchanged clinoptilolite (CZ-Mg) in acetone. Solventless acid ester decomposition of Di-*tert*-butyl 3,5-pyridinedicarboxylate to 3,5-Pyridinedicarboxylic acid was effected using CZ-Mg at 170°C.

**Key words**—Pyridinedicarboxylic acid; ion-exchanged Clinoptilolite; solventless synthesis

## 緒 論

1,4-ジヒドロピリジン (DHP) とそのピリジン誘導体は生体内酸化還元補酵素のモデル化合物として、冠血管拡張薬 nifedipine など医薬品として、抗酸化剤として、さらに、ヘテロ環合成の重要な中間体として用いられている。筆者らは先に、低環境負荷型有機合成を指向して、改良型 Hantzsch ピリジン合成法を報告した。すなわち、水溶液中、アセト酢酸エステルとヘキサミン (ヘキサメチレンテトラミン) 及び炭酸アンモニウムを添加、攪拌することで DHP 体を得、その空気酸化により相当するピリジン誘導体を合成する簡便法を報告した。<sup>1)</sup> しかしながら、その空気酸化には長時間を要した。本論文では、特異な珪礫比 (Si/Al=3.5) を有するクリノプチロライト (CZ) から調整された Mg<sup>2+</sup> イオン交換クリノプチロライト (CZ-Mg) を用いて、DHP 誘導体 (1a–8a) の低濃度過酸化水素酸化を行うことで、容易に相当するピリジン誘導体 (1b–8b) が得られたことを報告する。また、環式 β-ジ

ケトンからの三環性 DHP 誘導体合成について述べる。さらに、無溶媒反応で、CZ-Mg 触媒下ジ-*tert*-ブチル 2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロ-3,5-ピリジンジカルボキシレート (5b) を 170°C に加熱して、2,6-ジメチル-3,5-ピリジンジカルボン酸 (5c) を合成した (Scheme 1)。併せて本報では、固体酸触媒の新規酸強度評価法である、*tert*-ブチルアセテート (TBA) 分解テスト反応について述べる。



Scheme 1.

## 実 験

**1. 一般分析** 融点はヤナコ微量融点測定器 (MP-500D) で測定, 未補正である. FT-IR スペクトルは, JASCO FT-IR5300 を用い, 臭化カリウム錠剤法で測定した. 元素分析はパーキンエルマー製 2400C を用いた.  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルは, 内部基準にテトラメチルシランを含む  $\text{CDCl}_3$  又は  $\text{DMSO}$  溶液中, JEOL JNM-GX 270 装置により観測した. 化学シフト値は  $\delta$  値 (ppm) で表した. MS スペクトルは, JEOL JMS-DX 300GC/MS 装置を用い, EI 法 (イオン化電圧 70 eV) で測定した.

**2. 試薬** 試薬はすべて市販特級試薬を用いた.

**3. 触媒調製と CEC 測定** 秋田県ニツ井産クリノプチロライトゼオライト岩を粉碎分級した試料 (CZ: クリノプチロライト含量 90%, 組成式  $\text{Na}_7\text{Al}_7\text{Si}_{29}\text{O}_{72} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 20 g に  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液 200 ml を加えて, 加熱, 還流操作を 2 時間行い, 吸引ろ取, 水洗した. この操作を 3 回繰り返す, 最後のろ液から塩化物イオンが検出されなくなるまで水洗した. 得られた試料を,  $110^\circ\text{C}$  で 3 時間均一に乾燥させた (CZ- $\text{NH}_4$ ). CZ- $\text{NH}_4$  10 g と  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  のアルカリ金属及びアルカリ土類金属塩化物水溶液 80 ml を加えて, 室温下, 1 週間攪拌後ろ過したろ液を用いてインドフェノール法でアンモニウムイオンを定量して各陽イオン交換容量 (CEC; meq/100 g) を求めた (簡易 Shollenberger 法). 別した試料を塩化物イオンが検出されなくなるまで十分に水洗して,  $420^\circ\text{C}$  で 3 時間加熱処理をしたものを触媒とした (CZ- $\text{M}^+$  及び CZ- $\text{M}^{2+}$ :  $\text{M}^+$ ; Li, Na, K, Cs;  $\text{M}^{2+}$ ; Mg, Ca, Sr, Ba).

**4. 酸量, 酸強度の測定** 高温アンモニア吸着カロリメトリー: 熱量測定は東京理工製 HAC-450G 熱量計で行った. 試料 1.5 g を  $450^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱, 秤量後, 測定用セルに移した. 測定前処理は  $400^\circ\text{C}$ ,  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  で 4 時間排気した後,  $200^\circ\text{C}$  の恒温槽に設置して, 18–24 時間後, 吸着測定を行った. 1 回あたり  $10\text{--}30 \mu\text{mol/g}$  のアンモニアガスを逐次試料管に導入して, その時々吸着熱と累積吸着熱を求めた. 酸量はアンモニア吸着量 (mmol/g) から, 酸強度は吸着熱量 (kJ/mol) から評価した. ハメット指示薬による最高酸強度の測定: 100 ml エルレンマイヤーフラスコにベンゼン 10 ml

を秤り, この中に少量の試料粉末をすばやく投入する. ついで, 指示薬溶液を  $\text{p}K_a$  の小さいものから順次 0.1 ml 程度加えて, 最初に酸性色を呈した指示薬の  $\text{p}K_a$  から最高酸強度 ( $H_0$ ) を決定した. この操作を 5 回行い, そのうち最も差の大きい 2 つを除き 3 つの値の平均を求めた. TBA 分解反応による酸強度評価: 触媒試料 1.00 g をパイレックスガラス製流通管式反応装置の中心部に入れ固定し,  $200^\circ\text{C}$  で 1 時間保持後, 0.5 ml の TBA を反応管上部から導入して発生する 2-メチルプロペン量 (ml/g min) をガスビュレットで測定した.

**5. DHP の  $\text{H}_2\text{O}_2$  酸化** 実施例: 200 ml エルレンマイヤーフラスコに **2a** を 506 mg (2 mmol) とアセトン 100 ml, 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  水 10 ml 及び CZ-Mg 0.50 g を入れて, 冷却管を付し, 室温下で 3 時間攪拌した. 無色の反応液をろ過, アセトンを留去, 残液を氷水に入れ, 析出する白色沈殿を吸引ろ過, 乾燥し, メタノールから再結晶して無色針状結晶 (**2b**) を得た (478 mg, 収率 95%, mp.  $73\text{--}74^\circ\text{C}$ ). 上記操作を超音波照射下で行うと 30 分で酸化が完了した. 同様にして, **1a** 及び **3a–7a** の 2 mmol を上記条件で処理して, それぞれ **1b** 及び **3b–7b** を収率 95% で得た.

**6. 2,6-ジメチル-3,5-ピリジンジカルボン酸 (**5c**) の合成** **5b** 1.00 g (3.3 mmol) と CZ-Mg 2 g を一方を開放したガラス管に入れ,  $170^\circ\text{C}$  で 4 時間加熱処理後, 反応物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解し, CZ-Mg をろ過, pH を 2.3 に調整, 析出する白色沈殿を吸引ろ取, 乾燥した. **5c** の収率 63%, mp.  $327\text{--}328^\circ\text{C}$ . **5c** は水, 有機溶媒に難溶で DMSO にわずかに溶ける. IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2454 (COOH), 1719 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ), 1544 (ピリジン環),  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO)  $\delta$ : 2.77 (6H, s), 8.57 (1H, s). *Anal.* Calcd for  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ : C, 55.39; H, 4.65; N, 7.18. Found: C, 55.56; H, 4.90; N, 7.22.

### 7. DHP の合成

**1a–8a**<sup>1)</sup>:  $\beta$ -ジケトン類 100 mmol, ヘキサメチレンテトラミン 100 mmol 及び炭酸アンモニウム 100 mmol を水 100 ml に加えて, 室温下で 1–3 日間攪拌した. 析出した黄色結晶を吸引ろ取, 乾燥, メタノールから再結晶した.

**10a**: シクロヘキサン-1,3-ジオン 2.80 g (25 mmol), 37% ホルマリン 10 ml 及びメタノール 10

ml を加え、攪拌しながら一昼夜放置した。析出する無色結晶を吸引ろ取、乾燥後、メタノールから再結晶し、無色板状結晶、メチレンビスシクロヘキサン-1,3-ジオンのエノール体 (**10a**) (2.30 g, 収率 78%, mp. 132–133°C) を得た。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3500–2500 ( $\nu\text{OH}$ ), 1601, 1582 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.94 (4H, q), 2.38 (8H, t), 3.13 (2H, s), 11.81 (2H, brd), MS  $m/z$ : 236 ( $\text{M}^+$ ). *Anal.* Calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ : C, 66.08; H, 6.82. Found: C, 66.10; H, 6.87.

**11a**: ステンレス製オートクレーブに **10a** を 780 mg (3.3 mmol) 取り、27%アンモニア水 50 ml に溶かした。炭酸アンモニウム 2.50 g を加え、80°C に 2 時間加熱した。室温に冷却すると黄色結晶が析出した。水洗後乾燥させ、メタノールから再結晶し、黄色針状結晶 (**11a**) (51 mg, 収率 71%, mp. 310°C 分解) を得た。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3271 ( $\nu\text{NH}$ ), 1627, 1597 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.87 (4H, m), 2.24 (4H, t), 2.35 (4H, t), 2.82 (2H, s), 8.98 (1H, s), MS  $m/z$ : 217 ( $\text{M}^+$ ). *Anal.* Calcd for  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ : C, 71.86; H, 6.95; N, 6.44. Found: C, 71.89; H, 6.97; N, 6.92.

**10b**: 前項 (**10a**) と同様に、ジメドンをホルマリンと反応させ、定量的にメチレンビス-5,5-ジメチルシクロヘキサン-1,3-ジオンのエノール体 (**10b**) を得た (mp. 188–189°C). IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3500–2500 ( $\nu\text{OH}$ ), 1612, 1582 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 1.05 (12H, s), 2.29 (8H, s), 3.16 (2H, s), 11.51 (2H, brd), MS  $m/z$ : 292 ( $\text{M}^+$ ). *Anal.* Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4$ : C, 69.83; H, 8.27. Found: C, 69.54; H, 8.38.

**11b**: 前項 (**11a**) と同様に、**10b** 967 mg を濃アンモニア水と処理して得られた黄色結晶をメタノールから再結晶し、黄色針状結晶のパーヒドロアクリジン誘導体 (**11b**) (550 mg, 収率 61%, mp. 310°C 分解) を得た。IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3328 ( $\nu\text{NH}$ ), 1620 ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 0.99 (12H, s), 2.13 (4H, s), 2.24 (4H, s), 2.83 (2H, s), 8.86 (1H, s), MS  $m/z$ : 273 ( $\text{M}^+$ ). *Anal.* Calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ : C, 74.69; H, 8.48; N, 5.12. Found: C, 74.57; H, 8.54; N, 5.13.

## 結果と考察

**1. クリノプチロライト** 天然クリノプチロライト (CZ) の珪礬比 (Si/Al 比) は、X 及び Y 型ゼオライト (Si/Al 比=1.0) 及び高シリカゼオライト ZSM-5 と比較すると、それらの中間に位置する珪礬比 (Si/Al 比=3.5) を有する特異なゼオライトである。<sup>2)</sup> CZ はゼオライト骨格中に適度なアルミニウムを含有するため、TLC 吸着剤,<sup>3)</sup> シクロヘキセン骨格異性化反応の固体酸触媒,<sup>4)</sup> Knoevenagel 反応の固体塩基触媒<sup>5)</sup> などとして利用されている。アルカリ金属イオン交換 CZ (CZ- $\text{M}^+$ ) の塩基強度は、交換イオンのイオン半径が大きくなるにしたがい増加した。一方、アルカリ土類金属イオン交換 CZ (CZ- $\text{M}^{2+}$ ) を加熱処理すると、強い固体酸点が出現した。CZ の陽イオン交換容量 (CEC) を沸点条件下処理ではなく、温和な室温処理による簡易 Shollenberger 法で測定した結果を次に示す。同族イオンの陽イオン交換性 (容易さ) は、裸のイオン半径が大きいイオンほど CEC が高い傾向がみられた。これは水和イオン半径の小さいものから優先的に交換されたものと解釈された (Fig. 1).

**2. CZ の固体酸性** アンモニア吸着高温カロリメトリー法で評価した CZ 酸量は 0.45 mmol/g であった。CZ- $\text{NH}_4$  を加熱処理すると、アンモニウムイオンの分解で生成した  $\text{H}^+$  により、酸量が 1.6 mmol/g に増加した。アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオン交換した試料 (CZ-M) はいずれの場合も酸量の低下が認められた。一方、アルカリ土類金属イオン交換した試料はいずれの場合も強い酸強度が発現した。すなわち、アンモニア吸着熱量 (kJ/mol) が CZ-Ca 143, CZ-Sr 140, CZ-Ba 147 を与え、最も強い酸強度を示した CZ-Mg では 152 kJ/mol の値を示した (Table 1)。これは Scheme 2 に示すように、 $\text{Mg}^{2+}$  イオン周りの配位水和水の一部が加熱処理で分解・電離したことによる。<sup>6)</sup>

ハメット法で求めた調製触媒の最高酸強度 ( $H_0$ )

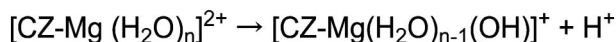
$\text{NH}_4$  (CEC; 160 meq / 100g) >  
Cs (128)  $\geq$  K (128) > Na (66.7) > Li (38.9)  
Ba (47.2) > Sr (38.9) > Ca (27.8) > Mg (22.2)

Fig. 1. Cation-exchange Capacity (CEC) Values for Various Cation-exchanged Clinoptilolites

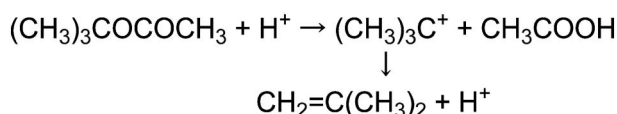
Table 1. Acid Properties and Activity for TBA Decomposition of Ion-exchanged CZs

	CZ	CZ-NH <sub>4</sub>	CZ-K	CZ-Ca	CZ-Mg
Acid amount (mmol/g) <sup>a)</sup>	0.45	1.6	0.03	0.08	0.24
Acid strength (kJ/mol) <sup>a)</sup>	112	116	117	143	152
Hammett acidity function ( <i>H</i> <sub>0</sub> )	-3.0~+1.5	-5.6~+3.0	-5.6~-3.0	-8.2~-5.6	-5.6~-3.0
Amount of 2-methylpropene <sup>b)</sup> (ml/g min)	43	44	39	57	60

a) Determined by micro-calorimetry of NH<sub>3</sub> adsorption at 200°C. b) The decomposition reaction of TBA was carried out at 200°C.



Scheme 2.



Scheme 3.

を CZ-Mg と CZ-Ca で比較すると、CZ-Ca の酸強度が高いことが認められた。本事例にみられるように、酸強度の測定手法の違いにより異なる結果を与えることがある。それゆえ、酸強度の評価においては異なる手法の併用、とりわけテスト反応による評価が重要である。筆者らは TBA が Scheme 3 に示すように、酸増殖反応 acid proliferation を誘起する分子であることに注目し、TBA を固体酸強度評価のテスト反応として用いた。

いくつかの CZ 類を用いて、TBA の酸分解反応を行い、その酸触媒活性をみた (Table 1 and Fig. 2)。CZ の酸量及び酸強度はアンモニア吸着カロリメトリーの測定値を用いた。TBA の酸分解量、すなわち、2-メチルプロペン生成量 (ml/g min) は極端に酸量が不足している CZ-K を除いて、CZ 類の酸強度 (kJ/mol) に比例した。以上の評価により、適度な酸量と強い酸点を有する CZ-Mg が固体酸触媒として優れていることが認められた。

**3. DHP の酸化** DHP の酸化法はこれまで、硝酸酸化、光酸化、<sup>7)</sup> 空気酸化<sup>1)</sup> 及びマイクロウェーブ照射下のイオウ酸化<sup>8)</sup> などが提案されている。Table 2 にいくつかの酸化剤を用いた DHP 酸化の結果を示す。亜硝酸や硝酸酸化と比較して、空気酸化が優れた方法であることが分かる。しかしながら、DHP の空気酸化は、DHP 骨格 3-, 5-位カルボキシラートのアルキル鎖が長くなるにしたがい酸化され

Table 2. Yields of the Pyridines Using Various Oxidizing Agents

DHP (Reactant)	Oxidizing agent	Pyridines (Product)	mp. (°C)	Yield (%)
2a	HNO <sub>3</sub>	2b	73-74	70
	HNO <sub>2</sub>			80
	Air			95
6a	HNO <sub>2</sub>	6b	69-70	40
	Air			95

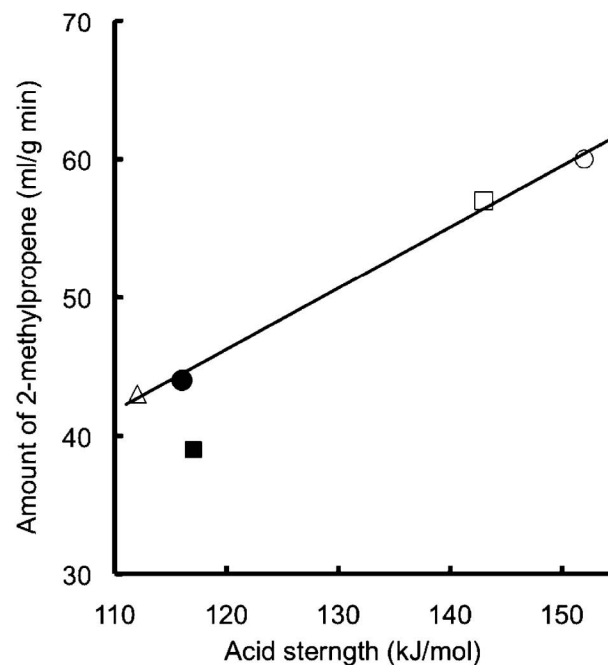


Fig. 2. Dependence of TBA Decomposition Activity by the Strength of Acid Among CZs  
 $\Delta$ : CZ,  $\bullet$ : CZ-NH<sub>4</sub>,  $\blacksquare$ : CZ-K,  $\square$ : CZ-Ca,  $\circ$ : CZ-Mg.

易くなる傾向はあるが、一般に長時間の空気導入が必要である。

これらの結果と NADH モデル化合物の酸化還元反応に触媒的に Mg<sup>2+</sup> を用いた事例<sup>9)</sup> を参考にし

Table 3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation of DHPs to Pyridines over CZ-Mg

Entry	R	Product <sup>a)</sup>	Yield (%)	mp. (°C)
1	CH <sub>3</sub> O	<b>1b</b>	95>	99–100
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	<b>2b</b>	95>	73–74
3	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	<b>3b</b>	95>	30–31
4	<i>iso</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	<b>4b</b>	95>	32–33
5	<i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	<b>5b</b>	95>	111–112
6	CH <sub>3</sub>	<b>6b</b>	95>	342–343
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>7b</b>	95>	87–88
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH	<b>8b</b>	65	277–278

<sup>a)</sup> Products were accorded with the assigned structures based on elemental analyses and <sup>1</sup>H-NMR and IR spectra.

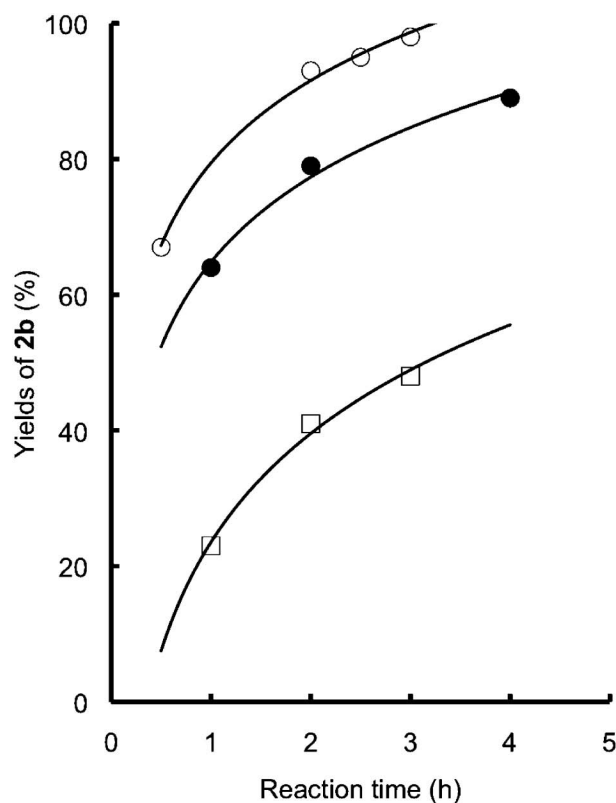


Fig. 3. The Rate of Hydrogen Peroxide Oxidation of **2a** to **2b** over Ion-exchanged CZs

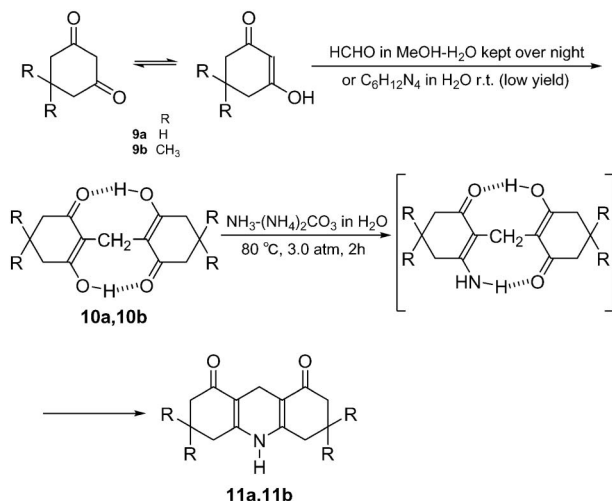
○: CZ-Mg, ●: 6 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, □: CZ-Cs.

て、強い固体酸性が確認された CZ-Mg を触媒に用いた DHP の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 酸化反応を行った (Table 3). Figure 3 に示すように、実験 5 の反応条件で、**2a** から **2b** への反応速度を異なる触媒で検討した。その結果、無触媒過酸化水素のみ：24 時間；6.8%，希硫酸：2 時間；85%，CZ-Cs：2 時間；39%であるのに対して、CZ-Mg：2 時間；96%，3 時間；100%の収率であった。これより DHP の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 酸

化反応に対する CZ-Mg の高い活性が示された。CZ-Mg の繰り返し触媒利用によるリーチング、失活は認められなかった。

**4. 2,6-ジメチル-3,5-ピリジンジカルボン酸 (5c) の合成** 2,6-ジメチル-3,5-ピリジンジカルボン酸 (**5c**) は **1b–5b** を加水分解することで合成されると推定されるが、実際には **5c** は得られていない。その理由は **5c** がピリジン骨格窒素に基づく塩基と側鎖 2 個のカルボキシル基からなる酸・塩基型分子間水素結合体、例えば、シアヌル酸 (1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオール) 様の有機薄層構造<sup>10,11)</sup> を形成している可能性があり、極めて溶媒に溶けにくく精製が難しいと予測されるからである。事実、**5c** は DMSO にわずかに溶けるが、水、有機溶媒に溶けにくく、再結晶などの操作を要しない本法、**5b** 側鎖の *tert*-ブトキシカルボニル基を CZ-Mg でエステル分解する方法で得ることが可能になった。本法のような反応物融点下で固体酸触媒と接触、分解する手法は興味深い。

**5. 三環性 DHP 誘導体の合成** 鎖式 β-ジケトン類とヘキサミンを水またはメタノール混合水溶液中で攪拌して、DHP を得る方法<sup>1)</sup> は従来法に比較してグリーンな合成法と言える。本反応を環式 β-ジケトン類に応用し、三環性 DHP の合成を試みた。しかしながら、シクロヘキサン-1,3-ジオン (**9a**) 及び 5,5-ジメチルシクロヘキサン-1,3-ジオン (通称ジメドン；**9b**) では DHP を得ることはできず、無色針状結晶の縮合体ビスシクロヘキサン-1,3-ジオン類 (**10a**, **10b**) が低収率 (~12%) で得られた。これら縮合体の IR スペクトルは 1601–1627 cm<sup>-1</sup> 及び 1582–1597 cm<sup>-1</sup> に 1,3-ジカルボニル化合物のエノール型カルボニル基吸収を示し、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルも δ<sub>TMS</sub>: 11.82–11.51 ppm に強い分子内水素結合を持ったヒドロキシプロトンの存在を示している。これら安定な縮合体のエノール性ヒドロキシ基がアミノ基と求核置換し、ジヒドロピリジンへ閉環するためのエナミン中間体になるためには、ヘキサミンの解離により生じるアンモニアより高濃度のアミノアニオンの存在と、より苛酷な反応条件が必要と判断した。すなわち、これら環式 β-ジケトン類はヘキサミンとの直接反応ではなく、ホルマリンと反応させて **10a**, **10b** を調製、縮合体を濃アンモニア水に溶かし、炭酸アンモニウムを添加し



Scheme 4.

て、オートクレーブ中 80°C に加熱することにより、三環性 DHP 誘導体 (11a, 11b) を高収率で得た (Scheme 4)。

## 結 論

本報では簡便な 1,4-ジヒドロピリジン (DHP) 合成法と CZ-Mg 触媒を用いた DHP 誘導体の低濃度過酸化水素酸化により容易に相当するピリジン誘導体が得られることを述べた。さらに、無溶媒反応で、*tert*-ブトキシ置換基を有するピリジン誘導体を CZ-Mg 触媒の存在下、加熱、融解することでピリジンカルボン酸に誘導できることを述べた。環式  $\beta$ -ジケトンから三環性 DHP 誘導体を合成した。併せて、クリノプチロゼオライト触媒 (CZ) の固体酸性質について、高温アンモニア吸着カロリメトリ法及び TBA 分解新規テスト反応で考察した。

これらは低環境負荷であるグリーンケミストリーの視点から実施された。

**謝辞** 本研究に有用なる助言を頂いた安倍信夫 秋田大学名誉教授、豊嶋幸子秋田工業高等専門学校 教授に深謝致します。

## REFERENCES

- 1) Nomura M., Nakata S., Hamada F., *Nippon Kagaku Kaishi*, **2002**, 141–145.
- 2) Satokawa S., Itabashi K., *Micropor. Mater.*, **8**, 49–55 (1997).
- 3) Nomura M., Nakata S., Abe N., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1995**, 454–458.
- 4) Nomura M., Saito G., Nakata S., Morimura Y., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1994**, 524–530.
- 5) Linares C. F., Goldwasser M. R., Machado F. J., Rivera A., Fuentes G. R., Barrault J., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **41**, 69–77 (2000).
- 6) Ward J. W., *J. Phys. Chem.*, **72**, 4211–4223 (1968).
- 7) Varma R. S., Kumar D., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1755–1758 (1999).
- 8) Shikamata N., *Chemistry and Chemical Industry*, **51**, 183 (1998).
- 9) Mitsunobu O., Matsumoto S., Wada M., Masuda H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1453–1457 (1972).
- 10) Pedireddi V. R., Belhekar D., *Tetrahedron*, **58**, 2937–2941 (2002).
- 11) Ring D. J., Blake A. J., Champness N. R., Wilson C., *Cryst. Eng. Comm.*, **8**, 29–32 (2006).