

通 訊

Kishner-Wolff 還原改良法的應用 範圍之研究簡報*

黃鳴龍** 仲同生** 顧杜新 周維善**

(醫學科學院, 化學系)

Kishner-Wolff 還原法經改良後^[1], 曾應用於硝基化合物^[2] 及甾體化合物^[3] 已見諸文獻。現因此改良法在有機合成上廣被採用, 頗為重要, 故再進一步研究其範圍以希推廣其應用。我們首先鑒於本反應是個強鹼性反應, 故要曉得是否能用於還原對鹼敏感之物質。又根據以往的經驗雙酮、酮酸或酮醇如其功能團在一定之位置, 則往往形成含氮環狀化合物^[3], 因此在這一方面亦欲較詳細的探悉一切。又按文獻記載, α , β -不飽和羰基化合物, 用老的 Kishner-Wolff 還原法, 先形成吡啶啉衍生物, 遇鹼即分解成環丙烷衍生物^[4], 或雖能正常還原, 但 α , β -雙鍵發生轉移^[5], 因此我們以 $\text{RCH}=\text{CHCOR}$ 類之醌酮作為本反應之試體, 以比較其結果。此項工作尚未結束, 現只將已有的結果簡略述之如下, 詳細情節及實驗部分準備不久再行報告。

(一) α -雙酮 (α -diketone) 化合物 採用聯苯甲醌 (Benzil), 結果反應正常, 二苯乙烷收穫量亦佳, 如氫氧化鈉先加則產量稍差。所謂氫氧化鈉先加或氫氧化鈉後加之意義乃是前者是羰基化合物, 水合肼和氫氧化鈉或氫氧化鉀一同在高沸點溶劑中迴流加熱而形成脛, 後者是羰基化合物水合肼在高沸點溶劑中迴流加熱形成脛以後, 再加入氫氧化鈉或氫氧化鉀。

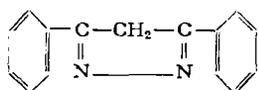
(二) α -醇酮 (α -Hydroxy-ketone) 化合物 採用安息香 (Benzoin) 生成二苯乙烷, 結果頗具興趣, 反應與 α -雙酮相同, 鹼須後加, 否則產量較差。

(三) α -酮酸 (α -keto-acid) 化合物 採用苯代焦葡萄酸 (Phenyl-pyruvic acid), 反應正常, 苯丙酸收穫量亦尚佳, 鹼先加後加對產量無影響。

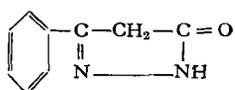
(四) β -雙酮化合物 採用雙苯甲醌甲烷 (Dibenzoyl-Methane), 不能正常還原而得到產量尚佳的吡啶衍生物 (I)。

* 1957年一月卅日收到。

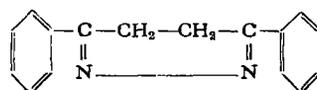
** 現在中國科學院有機化學研究所 (上海)。



(I) 3,5 二苯基吡嗪



(II) 3-苯基吡嗪啉(5)



(III) 3,6 二苯基雙氫噁嗪

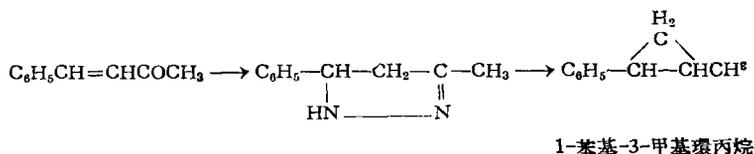
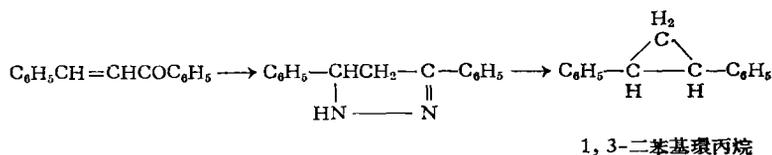
(五) β - 酮酸化合物 採用苯甲酰乙酸, 不能得正常還原產物而得吡嗪啉酮化合物 (II)。

(六) γ - 雙酮化合物 採用雙苯甲酰乙烷, 不能正常還原而得雙氫噁嗪衍生物 (III)。

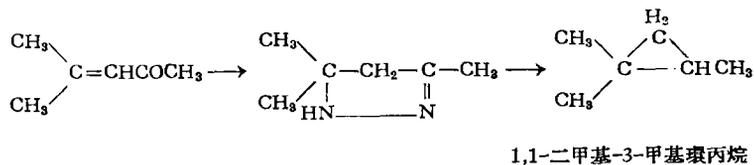
(七) γ - 酮酸化合物 採用苯甲酰丙酸, 得正常還原產物苯丁酸, 產量亦佳。此點頗具興趣即 γ - 酮酸與 γ - 雙酮對本反應的性能各異, 而 β - 酮酸與 β - 雙酮對本反應之性能則相同。換言之即在 β - 酮酸與 β - 雙酮中用本法還原均生成含氮環狀化合物而在 γ - 酮酸與 γ - 雙酮中用本法還原 γ - 雙酮生成含氮環狀物但 γ - 酮酸則反應正常。

(八) α, β 不飽和羧基化合物

(1) 亞苄基乙苯酮 (Benzalacetophenone) 先生成吡嗪啉化合物, 再遇鹼分解生成環丙烷衍生物, 產量頗佳, 鹼先加後加無影響。亞苄基丙酮亦得相似結果。



(2) 4-甲基戊烯酮 (Mesityl oxide), 結果同上, 但產量稍差。



(3) 糠醛, 能得正常還原產物 α - 甲基咪喃, 但產量欠佳。

以上全部反應產物都為已知體, 其理化性與文獻所載相符, 並且多數我們曾用另法製備以證實其結構。

參 考 文 獻

- [1] 黃鳴龍, *Am. Chem. Soc.* **68**, 2487 (1946).
[2] 黃鳴龍, *ibid.* **70**, 2802 (1948).
[3] 黃鳴龍, *ibid.* **71**, 3301 (1949).
[4] Adams 等, *Organic reaction*, IV, 378, John Wiley & New York, 1948.
[5] Jeger, *Helv. Chim. Acta.* **32**, 1817 (1949).

UEBER DEN ANWENDUNGSBEREICH DER MODIFIZIERTEN
KISHNER-WOLFFSCHEN METHODE

VON HUANG-MINLON*, CHUNG TUNG-SHUN*, KU TU-SING, und CHOW WEI-ZAN*

(Department of Chemistry, Academy of Medical Sciences)

ZUSAMMENFASSUNG

Um den Anwendungsbereich der modifizierten Kishner-Wolff Methode^[1-3] zu erweitern, wurden solche Verbindungen mittels dieser Methode unter verschiedenen Bedingungen reduziert, die vielleicht gegen Alkali bei Erhitzen empfindlich sind, oder die mit Hydrazinhydrat leicht pyrazol-, oder pyridazinverbindungen bilden, oder die durch Behandlung mit Alkali und Hydrazinhydrat nach originaler Kishner-Wolffscher Methode cyclopropanverbindungen^[4] ergeben, oder bei denen die ursprüngliche α , β -ständige Doppelbindung bei der Reduktion sich verschleibt^[5].

Von den obigen Resultaten seien nur die bemerkenswertesten erwähnt.

a) α -Diketon (Benzil) und α -Ketol (Benzoin) geben normale Reduktionsprodukte, jedoch die Ausbeuten werden besser wenn Alkali später zugesetzt wird⁽³⁾.

b) α -Ketosäure (Phenylbrenztraubensäure) liefert normale Reaktionsprodukte mit guter Ausbeute gleichgültig zu welcher Zeit das Alkali zugesetzt wird.

c) Im gegensatz zu β -Ketosäure (Benzoylessigsäure) und γ -Diketon (Dibenzoyl-äthan) gibt γ -Ketosäure (Benzoyl-propionsäure) das normale Reaktionsprodukt.

d) Alle die von uns untersuchten kettenständigen α , β -ungesättigten Ketone Benzalacetophenon, Benzalaceton, Mesityloxyd liefern Cyclopropanverbindungen (anders als Zimtaldehyd^[3]), während cyclische α , β -ungesättigte Ketone unter Verschiebung der Doppelbindung die entsprechenden normalen Reaktionsprodukte geben.

e) Furfural liefert normale Reaktionsprodukte aber in schlechter Ausbeute.

* Jetzige Adresse, Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai.