酸化鉄によるテトラリンの脱水素

(昭和 41 年 7 月 8 日 受理)

吉村 太・光井信二・土田兎亀夫*

1 緒 言

Wilson ら¹⁾ および Sachnen ら²⁾ はテトラリンを加熱した場合ナフテン環の開裂は 400°C 以上でおこると述べている。著者らはテトラリンをナフテン環の開裂がおこらない 350°C で酸化第二鉄とともに加熱し、その反応について考察した。

2 実 験

(1) テトラリン:市販テトラリンを脱水し、ナトリウムを加えて窒素気中で減圧蒸留し、bp 81~82°C/13 mmHg の留分を用いた。

(2) 酸化鉄：酸化第二鉄は笠岡らの方法³⁾にしたがって製し、100 メッシュに粉碎したものをういた。得られた酸化鉄はX線回折から無定形の酸化第二鉄と考えられた⁴⁾。

(3) 反応および反応生成物の分離: テトラリンと酸化鉄とを 100 ml の電磁カキマゼ式オートクレーブに入れ、窒素気中 (初圧 1 気圧) 一定温度で所定時間毎分 70 ストロークでかきまぜたのち、反応生成物をエチルエーテルで洗い出し、固形物をエチルエーテルで洗って除き、溶液からエーテルを追いつ出したのち、減圧 (13 mmHg) 窒素気中で留出物がでなくなるまで蒸留した。蒸留残分はエチルエーテルに溶かして取り出し、エーテルを追いつ出したのち、温エタノールに溶解するものを分ち (残分の約 2/3 が溶解する)、エタノールを追いつ出し、残分を少量のベンゼンに溶かして、活性アルミナをつめた 2 cm×70 cm カラムを用い、ベンゼンで展開し、色と蛍光によって多くの留分に分けた。350°C での各実験条件における残分からえた各留分の IR, UV 吸収スペクトルは連続的に変化し、いずれの残分でも類似の結果をえたので、類似留分を合一し、ふたたびカラムクロマトによって、微黄色の粘り液状のもの (留分 1) と黄色粉末状のもの (留分 2) との二つに分けて分析した。留分 (1) と留分 (2) とはほぼ等量であった。なおエタノール不溶の褐色タール状物質の IR スペクトルには酸素化合物による吸収はなかった。また生成した水は別に同一条件で実験した反応物質をキシレンでフラスコに移し、蒸留して定量した。

(4) 蒸留液中のナフタリンの定量：反応物から蒸留によって分離した留出液はそのガスクロマトグラムによると未反応テトラリンとナフタリンのみよりなる混合物であったので、ナフタリンをガスクロマトグラムより定量した⁵⁾。

(5) 金属鉄 (Fe^0) の定量: 反応によって酸化鉄から還元された Fe^0 は鉄鋼協会規格によって定量した。

(6) 2価の鉄(FeⅡ)の定量: 反応した酸化鉄の一部を炭酸ガス中で塩酸にとかし、酸性重クロム酸カリウム溶液に加え、未反応重クロム酸カリウムをモール塩で滴定した。試料を溶かすとき Fe^0 から生じた水素による還元を補正を、 Fe_2O_3 と Fe^0 との既知混合物について実験した結果から行ない、試料中の Fe^{II} を計算した。

(7) 反応生成ガスの分析：テトラリンと酸化鉄とが反応した場合、放冷後のオートクレーブ内の圧力は初圧よりわずかに大きかったので、増加したガスをガスビュレットで測定し、これを活性炭、DOP またはモレキュラーシーブを用いてガスクロマトグラフィーで分析したところ、反応生成ガスは水素のみであったので、水素をモレキュラーシーブ 5A (30°C) を用いたガスクロマトグラムから定量した。

3 実験結果および考察

3.1 テトラリンのみを加熱した場合

表1からテトラリンのみを350°Cで加熱した場合最高ゲージ圧は9 kg/cm²であるから、テトラリンは大部分液相であるが、オートクレーブ内の空間の影響または器壁の接触作用をみるために、テトラリンの量をかえて比較した(No.3, No.6, No.8)。No.8ではナフタリンの生成は検出されなかったが、No.3およびNo.6では微量の生成が認められた。しかしいずれもオートクレーブ内の空間の大きさあるいは壁の効果は考慮しなければならぬようなものではなかった。

表 1 反応条件および反応生成物

No.	温度 (°C) および時間 (hr)	テトラリン (g): Fe ₂ O ₃ (g) × 10 ³	ナフタリン (mol) × 10 ³	ナフタリン収率 (mol %)	蒸留 残分 (g)	水 (mol) × 10 ³	水素 (mol) × 10 ³	ナフタリン 水 (mol比)	最高ゲージ圧 (kg/ cm ²)
1	350°C, 3 hr.	30:24	6.50	28.6	2.0	13.9	0.5	0.47	28
2		30:12	3.99	17.6	1.1	7.5	0.5	0.53	19
3		30:0	0.00	trace	0.1	—	0.0	—	9
4		15:12	3.02	26.6	0.9	6.4	0.5	0.47	21
5		15:6	2.26	19.7	0.7	4.7	0.5	0.48	18
6		15:0	0.00	trace	0.1	—	0.0	—	9
7		50:24	9.30	24.5	2.5	19.4	0.5	0.48	39
8		50:0	0.00	—	0.1	—	0.0	—	9
9	350°C, 2.5 hr.	30:24	6.44	28.4	2.0	—	—	—	28
10	350°C, 1 hr.	30:24	4.77	21.0	1.0	—	—	—	19
11		30:12	3.23	14.6	0.8	—	—	—	15
12		30:0	0.00	—	0.1	—	—	—	9
13	300°C, 1 hr.	30:12	0.63	2.8	0.7	—	—	—	1

3・2 酸化鉄とテトラリンとの反応

300°C 加熱 (No.13) ではナフタリンの生成は少量であったので、350°C でいろいろ条件をかえて実験した。生成ナフタリン量は酸化鉄の添加量が多いほど多くなるが、両者の間には比例の関係はない。またオートクレープの空間の影響はほとんどなく、かきまぜ効率の影響があるように思われた。

また反応によって生じた水と生成ナフタリンとのモル比は、テ

* Futoru YOSHIMURA, Shinji MITSUI, Tokio TSUCHIDA
大阪府立大学工学部：堺市百舌鳥梅町.

1) T.P. Wilson, E.G. Galfish, G.E. Hurley, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1058 (1958).

2) A. N. Sachnen, M. D. Tilitschejew, *Ber.*, 62, 658(1929).

3) 等岡成光, 阪田祐作, 工化, 68, 75 (1965).

4) 古市隆三郎, 佐藤教男, 岡本 剛, 工化, 68, 1175(1965).

5) R. M. Soemanti, H. I. Waterman, *J. Inst. Petrol.*, 43, 94 (1957).

トラリンの酸化によってナフタリンが生ずるとしたときの理論値 (0.50) とほぼ一致した。また反応によって生じた少量の水素は、酸化鉄の接触作用で生じたか、あるいは生成した水と鉄との反応で生じたかである。しかし鉄と水とを同じ条件で加熱しても水素の生成は認められなかったので、水素の生成は多分前者によると思われるが、水素量は少ないので、接触的脱水素が反応の第一段階であるとは断言できない。

3.3 還元された酸化鉄と生成ナフタリンとの関係

酸化鉄はテトラリンによって一部 Fe^0 と Fe^{II} とに還元されたが、還元された鉄量から生成ナフタリンを計算すると、計算値は実測値の約 $1/2$ となり、しかも同じ条件で実験しても、還元された鉄量の再現性は悪い。しかし生成した水とナフタリンとはほぼ当量関係にあったので、還元された鉄からのナフタリン計算値が実測値と一致しない原因は還元された鉄が空気中で一部分速かに酸化されるためであろうと思われた。いずれにしても水の生成は酸化鉄によるのであるが、反応機構はテトラリンと酸化鉄との錯合体をへて反応するのか、接触的脱水素によって生じた水素が二次的に酸化鉄を還元するのか、あるいは両者の反応が同時に働くのか、については本実験からは明らかでない。

3.4 留分 (1) および留分 (2) の分析

反応生成物の蒸留残分は少量であったが、反応機構の考察に参考になると思われたので、留分 (1) および留分 (2) についてしらべた。

表 2 留分 (1) および留分 (2) の性状

留 分	(1)	融点(°C)	分子量	元 素 分 析		
				C %	H %	N %
留 分	(1)	粘性液体	271	93.81	6.18	—
留 分	(2)	153~155	270	94.45	5.16	—
留分 (2) のピクレート		181~182	—	64.85	3.53	8.58

2 留分の分子量 (ベンゼンの沸点上昇法による) はいずれもテトラリンの 2 分子重合体のそれに相当し、いずれも炭化水素である。留分 (1) からはピクレートはえられなかったが、留分 (2) からは多量の褐色針状結晶のピクレートがえられ、このものの融点は 2,2 ジナフチルのピクレートの融点 $184^\circ\text{C}^7)$ にほぼ一致し、元素分析値はジナフチルピクレートの理論値 (C% 64.60, H% 3.52, N% 8.29) と一致した。

また留分 (2) の IR (図 1) では $3,030\text{ cm}^{-1}$ における芳香族 CH の吸収があるが、 $2,900\text{ cm}^{-1}$ 付近における脂肪族 CH の吸収がないので、留分 (2) は芳香族炭化水素である。

また留分 (2) の UV (図 2) では、 $255\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon 4.98$), $308\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon 4.27$), $319\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon 4.30$) に吸収極大があり曲線の形は 2,2 ジナフチルに一致した⁷⁾。

また留分 (1) の IR では芳香族 CH および脂肪族 CH の吸

6) Meyer, Hoffman, *Monatsh.*, 37, 708 (1916).

図 1 留分 (1) および留分 (2) の IR スペクトル (CCl_4 溶液)

図 2 留分 (1) および留分 (2) の UV スペクトル (エタノール溶液)

収があり、UV では $220\text{ m}\mu$ および $280\text{ m}\mu$ に吸収極大があって、ナフタリン環あるいは 1,1 ジナフチルまたは 1,2 ジナフチルの吸収に相当するが、分子吸光係数はこれら純物質の文献値⁷⁾より小さい。したがって留分 (1) はこれらの結果からジナフチル型炭化水素が水素化の程度を異にしたものの混合物であろうと推定した。

これら二留分の生成はテトラリンの脱水素の途中で生じたテトラリンラジカルが重合し、一部はさらに脱水素されて、ジナフチル型炭化水素になると考えられ、テトラリンのナフテン環は一挙に芳香環まで脱水素されないと思われた。したがってテトラリンからナフタリンへの脱水素も段階的に進行すると思われるが、その速度は非常に速いと考えられた。なお酸化鉄とテトラリンとを反応させた場合も、 350°C ではナフテン環の開裂による生成物は認められなかった。

7) H. A. Friedel, M. Orchin, L. Reggel, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 199 (1948).