合物使用比が4であるがまだ活性低下はない。しかし No. 7 のように8倍モルも使用すると著しい活性低下が観察された。

以上の実験結果および考察からつぎのような反応機構が考えられる。すなわち触媒三成分間の反応で一つあるいは二つの配位座がリン化合物で占有された水素化コバルトコンプレックスが遷移状態として生成する。1,3-共役ジエン(ここではブタジエンあるいはイソプレン)はコバルト-水素結合間に挿入反応し、ブテニルコンプレックスが生成する。このコンプレックスが σ 型か π 型かは活性中間体の単離によらなければ明らかにできないので不明である。水素化コバルトカルボニルとブタジエンから生成するコンプレックスが π 型である²¹⁾ ことおよび生成する1,4-ジエンの4位の不飽和がすべてシスに規制されることから π 型をとっているこ

とが推察される。いずれにせよ生成したブテニルコンプレックスに対してもう1分子のブタジエンの不飽和結合による二座配位はリン化合物の配位座占有によって妨げられ、エチレンが優先的に配位し活性化されると考えられる。このようにあらかじめ配位活性化されたエチレンはブテニルコンプレックスの σ あるいは π -結合の炭素-コバルト間に挿入され、ヘキセニルコンプレックスを中間に形成したのち、水素化コバルトコンプレックスと1,4-ヘキサジエンに不均化されるものと考えられる。挿入反応にさきだち、反応分子が活性中心金属に配位活性化されると考えることは Heck の考察²²⁾ にもとづくものである。以上は機構に対する一つの推察にすぎないもので今後さらに検討すべき点が多い。

21) 文献 8, p.191.

22) 文献 8, p.208.

アクロレイン二量体の液相接触水素化反応^{*1}

(昭和42年6月10日受理)

御園生 晃・長 哲郎・佐波 義友^{*2}

3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-カルボアルデヒド(アクロレインダイマー:AD), 3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-メタノール(DPM)およびテトラヒドロピラン-2-メタノール(TPM)を触媒存在下、オートクレーブ中で液相加圧水素化反応を行なった。酸化白金触媒ではAD, DPMともにTPMを生成したが、酢酸溶媒中で水素化すると側鎖カルビノール基のアセチル化物である2-テトラヒドロピラニルメチルアセテート(TPMA)が得られ、Pd-炭素触媒ではADから定量的にテトラヒドロピラン-2-カルボアルデヒド(TPA), DPMからTPMが得られ、両触媒ではいずれも開環生成物が得られなかった。ラネーニッケルではADからDPM, TPMと逐次的に反応が進行し、さらに温度上昇とともに側鎖の脱メチロール化反応により主としてテトラヒドロピラン(THP)およびその開環生成物である1-ペンタノールが生成した。TPMのラネーニッケル触媒による水素化分解において、アルカリの添加は触媒自体の活性を変えること、脱メチロール化反応はラジカル的に進行し、触媒面上に吸着したTPM分子が分解すると同時にTHP, メタン, 水を生成することを認めた。

また触媒間の反応性の差異を金属のd-特性と活性基に対する親和性から説明した。

1 緒 言

アクロレインダイマー(AD)の銅クロム酸化物触媒による選択的液相水素化反応ならびに水素化分解反応については前報^{*3}で報告したが、高温加圧下で銅クロム酸化物触媒は環状エーテル結合の切断に対して非常に有効であり、ADの環および側鎖の水素化物であるテトラヒドロピラン-2-メタノール(TPM)の開環生成物は1,6-ヘキサジオール(1,6D)のみであり、1,2-ヘキサジオールは認められなかった。その他6種の生成物が確認されたが、TPMのその他の直接分解生成物は少量であり、主として1,6Dの分解によるものであった。このように銅クロム酸化物触媒は環状エーテル結合を選択的に切断する能力があることを認めたが、本報ではその他の一般的な水素化触媒として酸化白金、パラジウム-炭素、ラネーニッケルを用い、アクロレインダイマー類の加圧水素化反応を試みた。

2 実験方法

2.1 反応試薬

AD 前報ではAD, DPMはShell化学社製の市販品を反応前に窒素下で蒸留したものを使用した。本実験ではアクロレインから合成した。ADの合成法に関しては種々の報告^{1,2)}があるが、著者らは反応前に蒸留して水分と重合物を除去したアクロレイン200mlを重合防止剤のヒドロキノン2gの共存下に300mlオートクレーブ中に入れ、窒素ガスでオートクレーブ中の酸素を置換し、常圧、180°C、5時間加熱し、反応生成物を窒素下で蒸留し(bp 152°C/760 mmHg, 60°C/30 mmHg)、転化率65~72%、選択率73~63%でADを得た。ADは重合しやすいので、実験の前に再度蒸留して使用した。

DPM 前報の結果に従い、蒸留AD 150ml, ヒドロキノン2g, 銅クロム酸化物触媒7gを300mlオートクレーブ中に入れ、水素初圧50 kg/cm²で温度上昇とともに水素吸収が進行し、これにともなって水素を補充した。反応温度150°C, 反応時間は所定の温度に達してから、水素吸収が非常にわずかになるまで約1時

*1 本論文を「ピラン誘導体の水素化反応(第2報)」とする。

*2 Akira MISONO, Tetsuo OSA, Yoshitomo SANAMI 東京大学工学部工業化学科:東京都文京区本郷。

*3 御園生, 長, 佐波, 瀬野, 工化, 70, 1131 (1967)。

1) R. R. Whetstone, U.S.P., 2479284 (1947)。

2) 長, 佐波, 有機合成化学, 25, 392 (1967)。

間加熱した。転化率 92%, 収率 77%。反応生成物を遠心分離機にかけ触媒を分離したのち、窒素下に蒸留し (bp 89°C/20 mmHg), ガスクロマトグラフィーによる純度は 97% で不純物は主として TPM である。DPM は AD に比して安定であり, 水分が存在しないかぎり長時間保存できる。

TPM 前報に記した合成法にしたがい, AD からラネーニッケル触媒で水素化して合成した。ガスクロマトグラフィーによる純度は 98% で, 不純物は主として DPM である。

2-メチルテトラヒドロピラン (MTHP) 市販の 2,3-ジヒドロ-2H-ピラン (DHP) からグリニャール試薬を用いて合成した。すなわち, 100 ml の三つ口丸底フラスコに還流冷却器, 温度計, ガス吹き込み管をつける。このフラスコ中に脱水エーテル 25 ml, 脱水 DHP 25 g を入れ, 乾燥した塩化水素ガスを吹き込み, 氷浴にて 10°C 以下に温度を保ち, 激しくかきまぜる。1 時間で反応液は薄い茶色の溶液となり, つぎに窒素ガスを 10°C 以下の温度でさらに 2 時間吹き込み, 未反応ガスを除去すると, bp 60~62°C/40 mmHg の 2-クロルテトラヒドロピランが収率 75% で得られる。この低温に冷却したエーテル溶液を滴下漏斗から, 脱水エーテル 100 ml とメチルマグネシウムブロミド 30 g を入れた氷浴上の三つ口フラスコ中にかきまぜを十分に行ないながら滴下する。未反応のグリニャール試薬を飽和塩化アンモニウム水溶液 20 ml を加えて分解し, 有機層から常圧蒸留で bp 102~103°C³⁾ の MTHP が理論収率の 72% で得られた (ガスクロマトグラフィーによる純度 96%, 不純物として共沸した水, テトラヒドロフルフルールアルコールを含有)。MTHP の IR スペクトルを図 1 に示す。

図 1 MTHP の IR スペクトル
MTHP 10%, CCl₄ 溶液

2.2 触媒と反応装置

Adams の酸化白金, パラジウム-炭素 (5%) は市販品をそのまま用いた。ラネーニッケルはニッケル・アルミニウム合金を常法に従って⁴⁾, W-7, W-2 に展開した。

反応は採取管を内蔵したオートクレーブで行ない, 一定時間ごとに内容物を液体窒素中に冷却した小型トラップ中に凝縮せしめて採取した。

2.3 分析方法

反応生成物の定量は熱伝導度型ガスクロマトグラフ (大倉理化学社製) を用いて以下に示す条件で定量した。液層部の分析用として, 固定液: ジエチレングリコールサクシネート 20% (セライト 22), 150~170°C, 2 m, 固定液: ジオクチルセバケート 20%

3) N. I. Shuikin, I. F. Bel'skii, et al., *Chem. Abst.*, 60, 4094 b (1964).

4) 日本化学会編, “実験化学講座 第 17 巻”, 丸善 (1956) p. 304.

(ダイアソリッド M), 120~150°C, 2 m, 固定液: シリコンオイル 550 10% (ダイアソリッド M), 120~170°C, 2 m。一酸化炭素分析用としてモレキュラーシーブ 5 A, 60~70°C, 2 m。低級炭化水素分析用として活性アルミナ+スクアラン (2%), 60~80°C, 2 m を用いた。また構造決定には元素分析, IR スペクトル (日立 EPI-S 2 型), NMR スペクトル (日本電子 C-60 型) によった。

3 実験結果

3.1 Adams の酸化白金触媒による反応

AD を原料として, エタノール溶媒と酢酸溶媒中での水素化反応を表 1 に示す。エタノール溶媒中では TPM と少量の重合物を

表 1 エタノールと酢酸中での AD の PtO₂ による水素化反応^{a)}

溶媒 ^{b)}	触媒量 (mg)	温度 (°C)	時間 (hr)	転化率 (%)	選 択 率 (%)
EtOH	100	25	2	54	TPM 78, poly ^{c)} 22
"	100	150	2	87	TPM 82, poly 18
AcOH	200	90	1	67	{TPM 25, TPMA 32 ABCO 21, poly 22}
AcOH	500	280	1	39	{TPM 32, TPMA 25 ABCO 15, poly 27}
AcOH	500	280	3	70	{TPM 18, TPMA 24 ABCO 32, poly 16}

a) 水素初圧 100 kg/cm²

b) AD 10 ml に対して溶媒 10 ml

c) 重合物

選択的に生成するが, 酢酸溶媒中では TPM, TPM の側鎖メチル基のアセチル化物である TPMA, 次に示す反応で生成すると思われる分子内縮合物である 7-アセトキシ-6,8-ジオキサビシクロ [3,2,1] オクタン (ABCO)⁵⁾ (bp 78°C/1 mmHg, n_D^{20} 1.4617), さらに, 重合物とを生成する。いずれの溶媒系においても重合物

の生成が認められることから, ビニルエーテル基への付加反応と水素化反応とが競争反応であることが認められる。

DPM の反応に関しては, 一般の有機溶媒系ではすべて TPM に水素化され, 酢酸溶媒系では TPM に水素化された後に TPMA を生成する逐次的反応経路をとる。しかし, DPM は酸触媒により重合物を生成しやすいので, 水素化反応とともに重合反応が進行し, 重合物の生成量は反応温度 180°C, 触媒量 200 mg, DPM 10 ml, 酢酸 10 ml, 水素圧 100 kg/cm², DPM の転化率 52% で 2 g, 280°C, 転化率 79% で 1.2 g と水素化活性の低い条件で重合物の生成が認められた。

TPM の酢酸溶媒系の反応を表 2 に示すが, 酢酸の量が増加すると TPMA の生成量が増大した。この結果から, 酸化白金の触媒の存在はアセチル化反応に対してなんらの効果もなく, AD,

表 2 TPM の酢酸溶媒中での水素化反応

酢酸 (ml)	触媒 (mg)	時間 (hr)	温度 (°C)	TPM の転化率 (%)	TPMA の選択率 (%)
10	200	1	150	48	97
10	200	1	250~300	53~55	96~89
10	0	1	150	52	98
10	0	1	280~300	49~56	95~88
20	0	1	290	87	91

5) R. R. Whetstone, U. S. P., 2511891 (1950).

DPM の場合には不飽和結合の水素化反応を促進することが認められる。

TPMA の物理特性は bp 80~85°C/20 mmHg, n_D^{20} 1.4462 であり, IR の特性吸収 (cm^{-1}) は 2950(s), 2850(m), 1380(m), エステルの吸収として 1740(vs), 1240(vs), ピラン環の吸収として 1210(m), 1095(s), 1080(s), 1050(s), 1040(s) を示し, NMR は ppm 単位で 8.5 と 6.6 に幅広いピラン環のプロトン, 8.0 に 1 本のメチルプロトン, 5.9 に 2 本の側鎖メチレンプロトンの吸収を示し, 面積比はそれぞれに対応する 6:3:3:2 を示す。さらに TPM を 2 容積倍のピリジン中に溶解し, 酢酸を理論量より多量に加えて得られた化合物 (3 時間の還流後, TPM の転化率 30%) と同一であった。

3.2 パラジウム-炭素触媒による反応

パラジウム触媒を用いた有機溶媒系また無溶媒系で AD を水素化すると, 常圧で室温から水素吸収が認められ, 温度上昇とともに水素吸収速度が増大した。

AD の水素化反応での生成物は主にテトラヒドロピラン-2-カルボアルデヒド (TPA) であり, 転化率は温度, 圧力によって左右されるが, 表 3 に示すとおり, 選択率にはあまり変化は認められなかった。DPM の同様な反応では TPM が得られ, その選択率は AD の反応よりもやや高く, ほぼ 90% に達した。TPA は bp 48°C/17 mmHg, 182°C/760 mmHg, n_D^{20} 1.4566 を有し, その IR スペクトルを図 2 に示す。

表 3 Pd-C 触媒による AD, DPM の水素化反応

[AD の水素化 ^{a)}]				[DPM の水素化 ^{a)}]			
反応温度 (°C)	水素初圧 (kg/ cm ²)	AD の 転化率 (%)	TPA の 選択率 (%)	反応温度 (°C)	水素初圧 (kg/ cm ²)	DPM の 転化率 (%)	TPM の 選択率 (%)
50	1	53	96	50	1	51	94
	50	65	92		50	68	91
200	1	73	81	200	1	80	89
	50	97	87		50	91	89

a) 反応時間 2 hr, 試料 10 ml, EtOH 10 ml, Pd-C (5%) 1 g

図 2 TPA の IR スペクトル
TPA 10%, CCl₄ 溶液

3.3 ラネーニッケル触媒での反応

3.3.1 反応生成物 ラネーニッケル触媒による AD の水素化反応の生成物は, 側鎖分解を起こしたテトラヒドロピラン (THP), 水, さらに少量ではあるが THP のエーテル結合の開裂による 1-ペンタノールであった。反応ガス中にはメタンが多量に存在し, エタン, プロパン, ブタンが少量検出された。反応ガス中には一酸化炭素はまったく検出されなかった。

AD または DPM を出発原料とした反応では, 所定の温度 (約 230°C 以上) に達するまでに逐次的水素化反応が進行し, 水素化分解反応を起こす温度においてはすべて TPM に水素化され, 結果的には TPM のラネーニッケル触媒による水素化分解反応を

行なったことになるため, 以後の実験では反応原料として TPM を用いた。

3.3.2 反応温度, 触媒量の影響 TPM の脱メチロール化反応速度を左右する大きな因子は反応温度であるが, 触媒量にも関係する。水素化分解は 230°C 付近から進行する。図 3 は反応温度変化に対する TPM の転化率および THP の選択率を示すが, THP の選択率は高温の方が減少した。反応ガス組成の一例を示すと, 反応温度 260°C, 反応時間 1.5 時間, W-2 触媒 5 wt% で, メタン 88%, エタン 3%, プロパン 4%, ブタン 4% であった。

つぎに触媒量の影響に関しては, 表 4 に示すように触媒量が 1 g から 2 g と倍量になると TPM の転化率は増大した。

図 3 W-2 触媒での TPM の転化率および THP の選択率の温度の影響

無溶媒, TPM 20 ml, 触媒 1 g, 水素圧 100 kg/cm²

表 4 W-2 触媒での TPM の水素化反応

反応生成物	240°C		260°C		260°C ^{a)}		250°C ^{b)}	
	I	II	I	II	I	II	I	II
低沸点物	t ^{c)}		t		3	3	3	3
THP	60	57	50	57	56	58	49	57
1-ペンタノール	6	10	8	6	13	12	9	6
TPM の転化率 (%)	22	32	73	81	40	45	74	85

I: 触媒量 1 g, II: 触媒量 2 g, TPM: 10 ml, H₂: 100 kg/cm², 反応時間 150 min

a) H₂O 1 ml 添加

b) W-7 触媒

c) 微量

3.3.3 アルカリの影響 TPM の水素化反応において, 展開方法の異なる W-7 (アルカリ性) と W-2 (中性) 触媒では反応速度が非常に異なる。アルカリの影響を検討するために, W-7, W-2 触媒にアルカリ水溶液を添加した結果を図 4, 5 に示す。W-2 にアルカリを添加した場合は無添加系よりも反応が速く進行し (図 4 の Ba(OH)₂ 添加, 図 5 の W-2 の反応), W-7 の系に近い反応速度を示すが, W-7 に対しては図 5 のように (○と●, ×と⊙) 反応を促進させるよりは, 逆に反応を遅らせる傾向を示す。

アルカリの添加の影響とともに 3.3.4 に記すように水の影響が顕著に認められたので, 水の影響を少なくするために水酸化ナトリウム, 水酸化バリウムなどの固体を添加したが, 触媒の多くは反応容器の底部に薄い層となって付着し, 反応を著しく抑制した。さらにアルカリおよびアルカリ土金属種として Na, Ca, Ba などのアルカリ水溶液を用いたが, これら金属イオンの影響はまったく認められず, 単にアルカリ水溶液の pH のみに依存した。

図 4 W-7, W-2 触媒による TPM の脱メチロール化反応

—: W-7, ---: W-2 (図中の数字は反応温度)
* W-2 に $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.005 mol + H_2O 1 ml を添加
TPM 10 ml, 触媒量 5 wt%, H_2 100 kg/cm²

図 5 TPM の脱メチロール化反応におよぼすアルカリの影響

O: W-7 260°C, x: W-7 230°C, Δ: W-2 250°C, ●: W-7 260°C + A,
⊙: W-7 230°C + A, □: W-2 250°C + A, ◆: W-2 250°C + B
A: 1 N NaOH 0.5 ml, B: 1 N NaOH 2 ml

3.3.4 水の影響 アルカリ水溶液の添加の場合に、アルカリ濃度とともに水の添加量が反応に影響するので、反応系に水を添加した実験を W-7 と W-2 触媒に対して行なった。反応時間に対する TPM の転化率をそれぞれ図 6, 7 に示す。TPM 10 ml

図 6 W-7 触媒による TPM の転化率におよぼす水の影響

TPM: 10 ml, H_2 : 100 kg/cm², 触媒量 1 g, 反応温度 260°C
W-2*: W-2 に $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.005 mol + H_2O 1 ml 添加

図 7 W-2 触媒による TPM の転化率におよぼす水の影響

TPM: 10 ml, H_2 : 100 kg/cm², 触媒量 1 g, 反応温度 260°C
図中の数字は水の添加量 ml
 BaCl_2^* : BaCl_2 0.005 mol 添加

表 5 TPM の水素化分解生成物におよぼす水の影響

生成物	260°C				280°C			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
化沸点分解物	t a)	t	t	2	t	3	3	4
MTHP	2	3	t	t	2	t	t	t
THP	55	48	49	43	57	53	51	39
1-ペンタノール	13	21	17	30	12	17	17	31
TPM の転化率 (%)	43	23	38	14	53	45	67	29

I: H_2O 1 ml (W-2), II: H_2O 3 ml (W-2), III: H_2O 3 ml (W-7),
IV: H_2O 5 ml (W-2)

TPM: 10 ml, H_2 : 100 kg/cm², 触媒量 1 g, 反応時間 150 min

a) t: 微量

に対して水の量が 5 ml になると非常に反応が遅く(図 6 と表 5), 塩化バリウム添加にみられる触媒毒と同じような作用が認められた。水の添加量と生成物量との関係を表 5 に示す。水の添加とともに THP の開裂生成物である 1-ペンタノールの生成量が増大した。

3.3.5 MTHP のラネーニッケルによる水素化反応 W-2, W-7 触媒による MTHP の水素化分解反応を行なったが、240°C まではまったく反応せず、260°C 付近より MTHP の転化率 7% で、メタン、エタンの発生が認められ、低沸点化合物もごく少量認められた。280°C, 2 時間, W-2 触媒 5 wt% で、MTHP の転化率 21% を示し、生成物は組成比 7:3 でメタンとエタンであり、側鎖分解をした THP や開裂生成物である 1 級または 2 級のヘキサノールまたはこれらのアルコールの分解物に相当する化合物は認められず、さらに W-7 触媒またはそれぞれの系に水を添加しても、生成物はメタン、エタンとその他の低級炭化水素であり、MTHP は TPM よりは非常に安定であった。

4 考 察

アクロレインダイマー類の加圧水素化反応に関しては、銅クロム酸化物触媒によるエーテル結合の選択的開裂反応^{6,8)}, ラネーニッケルによる AD から TPM への選択的水素化反応^{6,7)}, さらにラネーニッケルによる環開裂を目的とした TPM の 230°C の反応(環開裂を伴わず TPM を回収)⁹⁾ がある。またパラジウム

6) J. Helberger, S. Ulubay, H. Civelogly, *Ann.*, 561, 215 (1949).

7) BP., 595379(1945); cf. *Chem. Abst.*, 42, 3431 b (1948).

触媒による酢酸溶媒中の反応で、TPM はまったく反応しなかったとの報告がある⁸⁾。しかし、著者らの実験においてはこれらの報告⁸⁻⁹⁾とは異なり、ラネーニッケル触媒では TPM から THP, 1-ペンタノールが、また酢酸溶媒中では TPMA が生成することを認めた。

エタノール中での Adams の酸化白金による AD, DPM の水素化反応は、常温常圧付近の条件で AD からは少量の TPA, DPM からは少量の TPM を生成したが、いずれも重合物が多量に生成し、特に AD の反応中に生成した重合物は不可逆性の AD の重合物と同一の IR を示したことから、Adams の酸化白金では AD の側鎖アルデヒドの水素化反応は、重合反応に比べてそれほど速くはない。

酢酸溶媒中では、常温常圧付近で AD から酢酸との反応物 (ABCO) や重合物、DPM からは分子内縮合物である 6,8-ジオキサビシクロ [3,2,1] オクタン (BCO)^{9,10)} や重合物が得られ、加圧下では TPMA の生成量が増大するが、やはり図 8 に示す IR 吸収を持った重合物が生成し、これは DPM 単独の酸触媒による重合物と同一であり、ビニルエーテル基の水素化反応よりもそれへの付加反応の速度が速いために、重合物の生成が多いものと考えられる。以上の結果からは、AD, DPM ではいずれも水素化の反応性が遅いために、アルデヒド基またはビニルエーテル基などの付加または重合反応が併進する。TPM の酢酸溶媒中での反応では、主として TPMA が生成し、開裂生成物はまったく認められず、環状エーテル結合の開裂には酸化白金、パラジウムは不適当であった。

図 8 酸触媒による DPM 重合物の IR スペクトル
試料 10% CCl₄ 溶液

パラジウム-炭素触媒による AD の水素化反応は、パラジウムの炭素-炭素不飽和結合に対する吸着能が大きく、温度、水素圧に関係せず非常によい TPA の選択率を示し (表 2), 側鎖アルデヒド基の水素化物はほとんど認められなかった。

ラネーニッケル触媒による AD, DPM の水素化分解反応は、所定の反応温度に達するまですべて TPM に水素化され、さらに反応条件が過酷になると TPM が水素化分解をおこし、脱メチロール化反応により THP を生成する。THP の生成におよぼす反応温度、触媒量の影響は、図 3, 表 4 から、反応温度が高温になるに従って、また触媒量が増大するほど速い。図 4 に示した W-2 と W-7 の反応の結果から、同一温度においては W-7 触媒による反応の方が速いが、その理由として触媒中に残存している遊離の水酸化イオンの影響および触媒自体の活性の相違という二点

が考えられる。まず触媒中に残存した水酸化イオンの効果を考えると、TPM のアルコラートイオンの形成によって α, β 間の炭素 (側鎖および環の炭素間) が切断しやすくなるはずであり、このようなアルカリの存在によるイオンの反応機構による水素化分解反応の選択性についての報告がある¹¹⁻¹⁶⁾、本実験では図 5 に示すように、触媒にアルカリ水溶液を添加した場合に、水酸化イオンによる反応試薬のイオンの機構による水素化開裂の促進作用が認められないこと、さらにこの反応機構に影響をおよぼすアルカリ塩の金属種の相違、中性塩の添加、極性・非極性溶媒などによる影響がまったく認められず、脱メチロール化反応は高温でなければ起こらないことなどを考えると、イオンの開裂反応よりはラジカル開裂反応によるものであり、アルカリの存在は反応試薬のイオンの構造に作用するのではなく、触媒それ自体に作用するのであろう。つまり、ラネー合金とアルカリ水溶液の存在下で有機化合物を還元すると、発生水素が生成したラネーニッケル触媒によって活性化されて、ラネーニッケルと水素を用いる方法よりも強い還元がおこることが報告されている¹⁷⁾ように、触媒中のアルカリの存在は活性水素量に関係し、さらに触媒の活性と展開条件とを関係づけた結果、水素化反応は展開温度に対して極大値が存在するという報告^{18,19)}、また最高活性をうるためには被還元物に特有な触媒粒子の大きさが必要である²⁰⁾という諸点を考慮すると、本実験だけではそのいずれかであるかを明らかにすることはできないにしても、アルカリの存在が触媒に対して物理的な作用をおよぼして脱メチロール化反応が促進されると考えられる。そして反応初期や低温反応では触媒の活性が高いが、反応時間の経過とともに熱、アルカリ、水によって触媒の活性が低下したと考えられる (図 5 の ○ と ●, × と ◇, △ と □, ◆)。アルカリの添加量とともに水の添加量も脱メチロール化反応に対して影響をおよぼしている (図 5 の □ と ◆)。

水の影響についての図 6, 7, 表 5 から、水の添加量とともに反応速度は減少し、5 ml 以上の水では触媒毒のような作用を示した。表 5 に示すように水の添加量が増大すると、TPM の転化率が減少し、それに伴って THP の選択率は減少したが、1-ペンタノールの生成量は増大した。同様な結果がメタノールの添加によっても得られたことから、ラネーニッケル上の水またはメタノールによって、TPM の吸着がおさえられて、反応速度が水の添加量に伴って減少し、結合開裂位置に選択性がなくなったものと考えられる。

脱メチロール化機構としてはつぎの反応機構が考えられるが、

- 11) 三井, 今泉, 横塚, 日化, 86, 413 (1965).
- 12) 三井, 大島, 佐藤, 日化, 84, 177 (1963).
- 13) 三井, 大島, 日化, 84, 174 (1963).
- 14) 三井, 竹内, 日化, 82, 496 (1961).
- 15) W. Dunworth, F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4197 (1950).
- 16) G. Harris, A. Tickner, *Chem. Abst.*, 42, 5416 (1948).
- 17) D. Schwenk, E. Whitman, *J. Org. Chem.*, 7, 587 (1942).
- 18) 石川, 日化, 81, 837, 842 (1960).
- 19) 石川, 日化, 81, 1179, 1187 (1960).
- 20) 石川, 日化, 82, 135 (1961).

8) 東, ケミカルエンジニアリング, 2, 40 (1959).

9) R. R. Whetstone, U. S. P., 2511891 (1950).

10) J. Colonge, P. Jeltsch, *Bull. Soc. Chim. France*, 1963, 1288 (1963).

本実験の反応条件下では、ラネーニッケルは(2)式の触媒となり、生成した一酸化炭素はメタンとして検出され、TPMのTHPへの反応機構は(1),(2)式で進むと推論した。このような反応機構として1級アルコールについての数種の報告がある^{21,22)}。しかし、反応条件や触媒によって(1)または(3),(4)の反応機構で水素化が進むことがある。たとえば(3),(4)の例としてAdkinsの報告²³⁾、(1)のみの反応例としてWilson²⁴⁾、Bagnalら²⁵⁾の報告がある。

ここで水素化反応における生成物の選択性の因子として、まず基質が触媒層へ一定の立体的な配置を保って吸着し、触媒表面に吸着した活性な水素で水素化が起こると考えられる。触媒への立体化学吸着状態は基質それ自体の立体配置、触媒の吸着基に対する親和性で決定される。これらの関係として三井ら²⁶⁾が水素化分

解機構に対して報告している。本実験でのTPMの脱メチロール化反応にさいして側鎖カルビノール基と環状エーテル結合に対する触媒種による吸着能の差異を次のように推定した。つまりエーテル酸素の孤立電子と触媒種との化学吸着の強さは、触媒の金属と密接な関係があり、d-特性の大きいパラジウムでは π 電子系に対して親和性が大きく、孤立電子対に対する親和性が弱い、白金、ニッケルとd-特性が小さくなるにつれ親和性は異なり、ニッケル-銅合金または銅クロム酸化物触媒になると(もちろん一概に金属原子の性質がそのまま酸化物触媒に適用できるとはかぎらないが)、孤立電子対に対して一層強い親和性を示すようになる。そこでADまたはDPMの水素化における触媒層への立体化学吸着状態を考えた場合に、パラジウム-炭素上では炭素-炭素二重結合を触媒面上に近づけ、アルデヒドまたはカルビノール基を遠ざけた端吸着をとってADからTPAのみを生成する。酸化白金でも同様な吸着状態をとるが、平面吸着に近い吸着をとって水素化されると考えられる。ニッケル触媒では不飽和結合、孤立電子対を持った結合、炭素-水素結合などに対しても親和性を示し、平面吸着に近い吸着状態をとると考えられる。しかし、エーテル酸素に対してあまり活性でないことは、THP, MTHPの水素化反応が非常に遅いことから明白である。これとは反対に銅クロム酸化物触媒ではエーテル酸素を強く吸着した端吸着状態をとり、その結果エーテル結合の開裂に選択性が生ずるものと推定される。

- 21) H. Pines, H. G. Rodenberg, V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 771 (1954).
- 22) V. N. Ipatieff, W. W. Thompson, H. Pines, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 553 (1951).
- 23) H. Adkins, "Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper-Chromium Oxide and Nickel Catalysts", University of Wisconsin Press, Madison, Wisconsin, 1937.
- 24) C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1945, 52.
- 25) W. H. Bagnal, E. P. Goodings, C. L. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4794 (1951).
- 26) 三井, 触媒, 6, 406 (1964).

三硫化モリブデン触媒によるベンジルアルコール、ベンズアルデヒド およびベンゾニトリルの水素化^{*1}

(昭和42年7月5日受理)

張 金 海・板 橋 国 夫^{*2}

三硫化モリブデン触媒を用い、ベンジルアルコール(I)、ベンズアルデヒド(II)およびベンゾニトリル(III)の、水素圧30 kg/cm²、温度160~250°Cにおける水素化反応について検討した。

これら試料はいずれも水素化開裂をうけ易く、主としてトルエンを生成したが、一方においては二量体を副生した。特にIIからはベンゾイン、*meso*-ヒドロベンゾイン、*trans*-スチルベンおよびビベンジルのような二量体が比較的によく副生した。

みかけの初期反応速度はII>III>Iの順で、Arrheniusの式にしたがって求めたみかけの活性化エネルギーはそれぞれI: $E_{160-220^{\circ}\text{C}}=14.3\text{ kcal/mol}$, II: $E_{160-190^{\circ}\text{C}}=8.5\text{ kcal/mol}$, III: $E_{200-250^{\circ}\text{C}}=3.9\text{ kcal/mol}$ であった。

反応の初期においては、これら水素化反応はいずれの場合も水素圧に関してはほぼ1次であり、また試料濃度に関してはそれぞれIIはほぼ1/2次、IおよびIIIは0次であった。

1 緒 言

ベンジル型化合物の水素化分解に関してはすでに多くの報告がなされている¹⁾。これら化合物は水素化分解で脱ベンジル(*debenzylation*)されてトルエンを生成し、これに結合していた酸素原子または窒素原子などは還元開裂されて水またはアンモニアと

して放出される。これらの水素化反応には白金、パラジウム、ニッケル系触媒や銅クロム酸化物、ラネーニッケルおよび硫化レニウムなど種々の触媒が使用されており、それらの活性に関する報告もかなり多い²⁾。しかし、硫化モリブデン触媒による例は比較的少なく、反応生成物に対する検索も十分なされていないようであり、反応速度および活性化エネルギーに関する報告はみあたらない。

著者らは三硫化モリブデン触媒によるベンジルアルコール、ベンズアルデヒドおよびベンゾニトリルの水素化分解を定圧下で

*1 本報を「硫化物触媒による水素化分解反応(第5報)」とする。

*2 King Hai CHANG, Kunio ITABASHI 日本大学理工学部工業化学科: 東京都千代田区神田駿河台。

1) R. Adams, "Org. Reactions, Vol. VII", John Wiley & Sons, Inc., New York, London (1960) p. 263.

2) 山中竜雄編, "有機合成における接触水素化法", 日刊工業新聞社 (1963) p. 149.