考えられる。

本報の実験に用いた Pd^0 への反応条件下における塩素の吸着の有無について、酢酸中 Pd^0 と LiCl との反応をモル比を変えて検討したが、 Pd^0 へのクロルの吸着は認められなかった。従って遊離の塩素による Pd^0 の活性化効果はこの場合考慮する必要はなく、この場合には第二銅錯体と Pd^0 の両者の反応を考えればよいことになる。また表 1 に示したように、 Pd^0 の酸化反応の起こり易さは第二銅塩の配位子に強く依存し、例えば $\text{Cu}(\text{OAc})_2\text{-LiOAc}$ 系では Pd^0 の酸化は起こらなかった。今、第二銅塩の銅-配位子間の一原子または一原子団あたりの結合エネルギーをそれら第二銅塩の生成熱より求めると²⁾ 表 4 のようになる。

表 4 第二銅塩の銅-配位子間の結合エネルギーとパラジウム塩生成量の関係

第二銅塩	金 属 塩	結合エネルギー*	Pd 塩生成量 (mmol)
臭化第二銅**	臭化リチウム	16.3	4.85
塩化第二銅	塩化リチウム	25.4	5.07
酢酸第二銅	酢酸リチウム	107.0	0

* kcal/Cu-X, X: Br, Cl, OCOCH_3

** この系のみ一部不溶である。

すなわち、銅-配位子間の結合エネルギーの小さな臭化物および塩化物では活性であるが、結合エネルギーの大きな酢酸塩では不活性である (いずれも第二銅錯体を形成する。ただし、第二銅錯体の銅-配位子間の結合エネルギーは第二銅塩自身の銅-配位子間の結合エネルギーと parallel であると仮定する)。一方、 Pd^0

の金属塩 (錯体) による酸化反応においては Pd^0 の電子が金属塩側に移動するので、反応の起こり易さは金属塩の酸化還元電位の値と密接な関係があると考えられ、この意味で鉄塩およびニッケル塩より銅塩の方が活性という実験事実を説明することができる。金属塩に第二銅塩を用いると、本文中でも述べたように反応は第二銅錯体によって起こるが、例えば第二銅塩素錯体の場合には、反応により生成した Pd 塩はクロロ錯体 (λ_{max} 470 m μ) として存在し、同時に塩化第一銅が生成する。また、1 mol の Pd^0 を酸化するには 2 mol の第二銅が必要である。本報 3・2 および 3・3 の結果から Pd^0 の酸化に対して活性な第二銅錯体は $[\text{CuX}_2\text{Y}_n]^{-n}$ (X: Cl, Br, Y: Cl, Br, OAc, n : 1 または 2) と予想される。すなわち、第二銅錯体を CuX_4^{2-} (反応系内のクロル濃度が高い場合にはこのような構造と考えられる) とすると、本反応は次式によって表わされることが考えられる。

すなわち、本反応は electron and ligand transfer mechanism によって進行すると考えられる。なお、本反応の反応速度は系内の第二銅クロル錯体の濃度が十分高い場合には極めて速く、液相一段法の反応条件下ではむしろ第一銅塩の酸素酸化反応が律速過程となり易いと予想される。

2) 化学便覧, 丸善, p. 727.

α, β -不飽和アルデヒドの液相加圧酸素酸化

(昭和 43 年 8 月 2 日 受理)

井上 英武・伊藤 博夫・高橋 幸治^{*1}

各種の α, β -不飽和アルデヒド ($\text{R}_\beta\text{-CH=CR}_\alpha\text{-CHO}$) の液相加圧酸素酸化をベンゼン溶媒, マンガン(III) アセチルアセトナート $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$ 触媒で行ない、アルデヒドの酸素吸収速度が置換基 R_α では $\text{H} \approx \text{Me} < n\text{-Pr}$, R_β では $\text{Me-CH=CH} < \text{H} < \text{Me} < \text{Et}$ の順に大きくなり、同一置換基で R_α と R_β を比較した場合にはその両者にほとんど差は認められなかった。

引き続きクロトンアルデヒドの酸化を $\text{Mn}(\text{acac})_3$ および $\text{Co}(\text{acac})_3$ 触媒で行ない、そのさいの酸素吸収速度が酸素圧に 1.1 次であり、触媒濃度に無関係であることがわかった。得られた酸素吸収速度式、反応生成物および触媒の性質等からいくつかの考察を試みた。

1 緒 言

α, β -不飽和アルデヒドの液相酸化反応に関する研究は従来主としてアクリル酸またはメタクリル酸およびそのエステル工業的重要性からアクロレインもしくはメタクロレインに関して数多くなされてきた¹⁻⁵⁾。しかしながらその他の α, β -不飽和アルデヒ

ドの液相酸化に関する詳細な報告はあまりなされていない。

そこで著者らは、各種の α, β -不飽和アルデヒドの液相加圧酸素酸化を行ない、 α, β 各置換基が酸素吸収速度におよぼす影響を検討するとともに、クロトンアルデヒドの液相酸化についてとくに詳細な速度論的検討を試みたので本報告で報告する。

2 実 験

2・1 原 料

原料はつぎの方法で得たものを使用した。

クロトンアルデヒド (CR): 岸田化学 (株) 製試薬をモレキュラーシーブ 3A で脱水後、蒸留 (留分 99~104°C) した。

5) W.F. Brill, F. Lister, *J. Org. Chem.*, 26, 565 (1961).

*1 Hidemu INOUE, Hiroo ITO, Koji TAKAHASHI 東亜合成化学工業 (株) 研究所: 名古屋市港区船見町。

- 1) 御園生 晃, 長 哲郎, 大勝靖一, 武田 真, 工化, 69, 2129 (1966).
- 2) 浅尾 成, 工化, 70, 37 (1967).
- 3) 浅尾 成, 工化, 70, 1493 (1967).
- 4) 大勝靖一, 長 哲郎, 御園生 晃, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2111 (1967).

アクロレイン (Ac) : Shell Chemical Co. 製約 96% 純度のも
のを上記と同様脱水後、単蒸留し使用した。不純物としてプロピ
オンアルデヒド、アセトン含有している。

メタクロレイン (MAc) : Union Carbide Co. 製を上記と同様
脱水後蒸留し、ただちに使用した。

α -プロピルアクロレイン (α -PrAc) : 文献⁶⁾に従って n -ブチル
アルデヒド、ホルマリンおよびジメチルアミンから合成し、二層
分離反応液の上層を分離後 5% 塩酸および炭酸水素ナトリウムで
洗浄し、蒸留 (74°C/10 mmHg) した。得られた留分の一部を 2,4
ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体 (2,4-DNPH) に導き、融点
および元素分析値より同定した。ガスクロマトグラフィーから求
めた純度は 99% であった。

2,4-DNPH mp 135~137.5°C

元素分析値(%) C 51.3, H 5.2, N 20.6

$C_{12}H_{14}N_4O_4$ としての計算値 C 51.8, H 5.1, N 20.1

α -メチル, β -エチルアクロレイン (α -Me, β -EtAc) : 文献⁷⁾に
従ってプロピオンアルデヒドをカセイカリを触媒として 2 分子縮
合させた。2 層分離反応液を α -PrAc の場合と同様に処理し、
蒸留 (138~139°C/760 mmHg) した。ガスクロマトグラフィーから
求めた純度は 99% であった。

2,4-DNPH mp 160°C (文献値 159°C)

元素分析値(%) C 51.8, H 5.2, N 20.3

計 算 値 α -PrAc と同様

ソルビンアルデヒド⁸⁾ : CR 47 g (2/3 mol) およびピペリジン
1 g を混合した液へアセトアルデヒド 57 g (4/3 mol) をかきまぜ
ながら滴下し、室温にて 1~2 時間放置後 75~80°C で 4 時間還
流した。2 層分離反応液の上層を α -PrAc の場合と同様処理蒸
留した (留分 67°C/10 mmHg)。

2,4-DNPH mp 184~186°C

元素分析値(%) C 52.4, H 4.4, N 19.5

$C_{12}H_{12}N_4O_4$ としての計算値 C 52.2, H 4.4, N 20.2

フルフラール : 和光純薬製試薬 1 級を脱水蒸留し使用した。

その他溶媒ベンゼンは試薬 1 級相当品を 98% 濃硫酸にて脱硫
後、塩化カルシウムで脱水蒸留精製したもの、および触媒である
マンガン (II または III) アセチルアセトナート [$Mn(acac)_2$ また
は $Mn(acac)_3$] は同仁化学研究所製をとくに精製せずに使用し、
コバルト (III) アセチルアセトナート [$Co(acac)_3$] は文献⁹⁾に従
って合成したものを使用した。酸素は自社製 6 m³ 入ポンプを使
用した。

2.2 反応装置

図 1 に装置略図を示す。反応器 A (内容 0.3 l) は加藤製作所
(大阪)製耐圧ガラス反応器を使用し、カキマゼはテフロン製カキ
マゼ棒 D で電磁式に回転させて行なった。反応器 A を恒温水槽 B
に設置し B の温度を $\pm 1^\circ C$ の範囲にコントロールした。酸素は酸
素ポンプより蓄圧器 G に導き、G から定圧装置 (日本高圧製) F
を経由して反応器を一定圧力に設定した。

6) C. S. Marvel, R. L. Myers, J. H. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1697 (1948).

7) G. T. Morgan, D. V. N. Hardy, *Chem. & Ind.*, 52, 519 (1953).

8) Kuhn, Hoffer, *Ber.*, 63, 2168 (1930).

9) "Inorganic Synthesis, Vol. 5", McGraw-Hill Book Co., (1957) p. 188.

図 1 液相酸化反応装置

A : ガラス製耐圧反応器, B : 恒温水槽, C : 電磁式反応器カキマゼ機,
D : 反応圧力ゲージ (隔膜式), E : 酸素吸収測定用ゲージ, F : 定圧装
置, G : 蓄圧器

2.3 実験方法および分析

反応器 A に 2.1 で記した各 α, β -不飽和アルデヒド 20 g を溶
媒であるベンゼン 80 g に溶解し、これに所定量の触媒を溶解し
た。

その後反応器 A を所定の位置に据付け酸素圧を一定に設定し、
カキマゼ棒 D を 360 rpm の速度で回転し反応を開始する。酸素
の吸収量は一定時間ごとに酸素吸収測定用ゲージを読んで測定し
た。また必要ある場合は反応途中もしくは反応終了後、反応液また
はガス相をサンプリングして分析を行なった。反応液は過剰の
カセイソーダを加えて塩酸で逆滴定し全酸成分量を求め、さらに
未反応アルデヒド、生成する相当カルボン酸、その他副生成物の
同定および定量をガスクロマトグラフィー (機器日立 K-53 型、
原料アルデヒドはカラム充てん剤 : ポリエチレングリコール-
1000 $\times$ 2 m, カラム温度 : 100°C, また生成カルボン酸等はカラム
充てん剤 : ジエチレングリコールサクシナート+リン酸処理 $\times$
2 m, カラム温度 : 120°C) で行なった。

3 実験結果

3.1 α, β -不飽和アルデヒドの酸素吸収速度

2.1 の方法により得られた各種の α, β -不飽和アルデヒドを、
ベンゼン溶媒、触媒として $Mn(acac)_3$ を反応液 1 kg あたり
1.54 mg Mn 原子、酸素圧力 6 kg/cm² 絶対圧、反応温度 30°C
において液相加圧酸素酸化を行ない、各反応時間ごとの酸素吸収
量を測定した結果が図 2 に示される。各種 α, β -不飽和アルデヒ
ドを (1) 式で表わして、図 2 で得られた反応初期 (反応開始約 1
R _{β} -CH=CR _{α} -CHO (1)

時間まで) 平均酸素吸収速度を整理すると表 1 で示す結果が得ら
れる。図 1 および表 1 の結果から、各種 α, β -不飽和アルデヒド
の初期酸素吸収速度はその置換基 R _{α} , R _{β} により影響され、その
影響され易さは R _{α} で (2), R _{β} では (3) 式に従っていること
がわかる。なお R _{β} が Et の場合の序列は R _{α} において Me と

H の置換基による差がほとんどないものとして α -Me, β -EtAc
の酸素吸収速度から求めたものである。フルフラールはほとんど
反応しなかった。

また 4 ないし 6 時間後反応液を取出し未反応アルデヒドおよび

図2 各種 α, β -不飽和アルデヒド液相加圧酸素酸化

○: ソルビンアルデヒド, ▲: Ac, ●: CR, ×: α -Me, β -EtAc, □: α -PrAc, △: MAc, ■: フルフラール
触媒: $\text{Mn}(\text{acac})_3$, 1.54 mg 原子 Mn/反応液 1 kg, 酸素圧力: 6 kg/cm² 絶対圧, 反応温度: 30°C

表1 初期酸素吸収速度におよぼす R_α , R_β 置換基効果

Run	α, β -不飽和アルデヒド	置換基		初期酸素吸収速度 (O_2 mol $\times 10^{-2}$ / アルデヒド mol, hr)	反応時間 (hr)	最終反応結果 (%)		
		R_α	R_β			アルデヒド変化率	相当酸選択率	主な副生成物
1	Ac	H	H	13.0	6	58.2	64.1	AcOH (重合物あり)
2	MAc	Me	H	14.0	"	52.0	79.6	AcOH (重合物あり)
3	α -PrAc	<i>n</i> -Pr	H	35.0	4	60.0	測定せず	測定せず
4	CR	H	Me	18.0	6	75.1	87.0	AcOH
5	ソルビンアルデヒド	H	Me-CH=CH	5.0	"	20.0	測定せず	測定せず
6	α -Me, β -EtAc	Me	Et	34.0	"	70.3	測定せず	測定せず
7	フルフラール			ほとんど吸収せず	29	ほとんど反応せず	—	—

ガスクロマトグラフィーで定量できるものについては生成不飽和酸の定量結果を表1に付記した。この結果 Ac および MAc についてはアルカリ滴定から求めた全酸量とガスクロマトグラフィーより求めたアクリル酸もしくはメタクリル酸との間に副生酢酸を考慮してもなおかなりの差が認められ、これはアクリル酸もしくはメタクリル酸が重合したことによるものと思われる。

3.2 CR の液相酸化

3.2.1 マンガン原子価の影響 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ あるいは $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 触媒、ベンゼン溶媒により CR の液相酸素酸化を詳細に検討した。

図3 CR 酸素吸収速度におよぼすマンガン原子価の影響

●: $\text{Mn}(\text{acac})_3$, ○: $\text{Mn}(\text{acac})_2$, ■: 無触媒
触媒濃度: 0.54 mg Mn 原子/CR mol, 酸素圧力: 6 kg/cm² 絶対圧, 反応温度: 30°C

図4 CR 酸素吸収速度におよぼす触媒濃度の影響

触媒: ●: $\text{Mn}(\text{acac})_3$, ○: $\text{Co}(\text{acac})_3$, 酸素圧力: 6 kg/cm² 絶対圧, 反応温度: 30°C

まず触媒であるマンガン金属の原子価により反応開始がどのように変わるかを反応温度 30°C, 酸素圧力 6 kg/cm² 絶対圧, マンガン濃度一定として検討した。その結果図3に示されるように $\text{Mn}(\text{III})$ の場合は誘導期がまったく認められず酸素の吸収が開始されるが、一方、 $\text{Mn}(\text{II})$ の場合誘導期がかなり長く反応開始約3時間経過した後吸収が認められる。吸収開始後の速度は $\text{Mn}(\text{II})$ の場合が速いことが実測された。さらに無触媒の場合は $\text{Mn}(\text{II})$ より誘導

期間がさらに長くなり、反応開始約5時間経過後酸素吸収が認められた。

3.2.2 触媒濃度の影響 触媒濃度が CR 酸素吸収速度におよぼす影響を調べるため、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ および $\text{Co}(\text{acac})_3$ を CR 1 mol あたり 0.54~53.5 mg 金属原子 $\times 10^{-4}$ の範囲で変化させ、反応温度 30°C, 酸素圧力 6 kg/cm² 絶対圧一定として酸素吸収速度を測定した。その結果図4

に示されるように測定範囲内においても酸素吸収速度は無関係であることがわかった。しかしながら単位金属グラム原子あたりの酸素吸収速度はコバルトの方がマンガンより2.2倍大きいことが認められた。

3.2.3 酸素圧力の影響 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ および $\text{Co}(\text{acac})_3$ 濃度を CR 1 mol あたり 0.54 mg 金属原子, 反応温度 30°C 一定とし、酸素圧力を 2~6 kg/cm² 絶対圧の範囲で変化させて、酸素吸収速度におよぼす酸素圧力の影響を検討した。その結果を両対数グラフにプロットすると図5に示されるようにいずれの触媒系に

図5 CR 酸素吸収速度におよぼす酸素圧力の影響

触媒: ●: $\text{Mn}(\text{acac})_3$, ○: $\text{Co}(\text{acac})_3$, いずれも 0.54 mg 金属原子/CR mol, 反応温度: 30°C

においても直線関係の得られることがわかる。図5から直線の勾配はコバルト、マンガンいずれの触媒系でも1.1が求められ、3・2・2での酸素吸収速度が触媒濃度に無関係であることを考慮すれば酸素吸収速度式として(4)、(5)式が得られる。

$\text{Co}(\text{acac})_3$ では

$$-d[\text{O}_2]/dt = k [\text{酸素圧}]^{1.1} [\text{Co}(\text{acac})_3]^0 \quad (4)$$

$\text{Mn}(\text{acac})_3$ では

$$-d[\text{O}_2]/dt = (k/2.2) [\text{酸素圧}]^{1.1} [\text{Mn}(\text{acac})_3]^0 \quad (5)$$

3・2・4 酸化反応生成物の検討 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 濃度を CR 1 mol あたり 0.54 mg Mn 原子、酸素圧力 6 kg/cm² 絶対圧、反応温度 40°C において CR の液相酸化を行ない、生成物の分析を行なった結果、液相からは主生成物であるクロトン酸以外に酢酸、プロピオン酸およびアセトアルデヒド、気相からは炭酸ガス、一酸化炭素および微量のプロピレン、プロパンが検出され、このうちの一部の生成状況は図6のガスクロマトグラフで示される。

これらのうちとくに主要生成物であるクロトン酸、酢酸、炭酸ガスおよび一酸化炭素、また未反応 CR、酸素吸収量を経時的に追跡した結果が図7に示される。この結果からクロトン酸の生成量が増大するに従って、2次的な分解生成物である酢酸、炭酸ガ

図6 CR 酸化反応生成物のガスクロマトグラフ

カラム：ジエチレングリコールサクシネート+リン酸処理×2 m、カラム温度：120°C、キャリアーガス（He）流速：50 ml/min
ピーク 1：酸素ガスその他、2：AcH、3：ベンゼン、4：CR、5：H₂O、6：AcOH、7：プロピオン酸、8：クロトン酸

図7 CR 酸化反応生成物の生成速度

●：未反応 CR、×：生成クロトン酸、○：生成酢酸、□：生成炭酸ガス、■：生成一酸化炭素
触媒： $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 、0.54 mg Mn 原子/CR mol、酸素圧力：6 kg/cm² 絶対圧、反応温度：40°C

スおよび一酸化炭素の生成量が増加し、反応開始3時間後はほぼ常に達する。炭酸ガスに対する一酸化炭素の割合はほぼ 60% である。

一方、クロトン酸への選択率は CR 変化率約 80% においてマンガン触媒では 88%、コバルト触媒では 91%、また CR 変化率 40% ではそれぞれ 94%、95% をえ、両者の触媒による差は認められなかった。

4 考 察

各種の α, β -不飽和アルデヒドをベンゼン溶媒、 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 触媒で液相加圧酸素酸化を行ない、そのさいの初期酸素吸収速度を測定した（図2）。その結果、 α, β -不飽和アルデヒドの初期酸素吸収速度は α および β 位に電子供給置換基を導入することにより増加することがわかった。すでに Brill ら⁵⁾ は、飽和脂肪族アルデヒド (RCHO) の初期酸素吸収速度を測定し、置換基 R の直鎖の長さおよび枝わかれの程度が大きくなるに従って吸収速度が増大し、これはオレフィンの酸化反応で得られた置換基効果と同様であることを報告している。しかしながら α, β -不飽和アルデヒドの場合には置換基の効果が明確でない。

そこで図2で得られた結果を整理すると(2)、(3)式で示した置換基序列が得られた。すなわち R_α 、 R_β いずれの場合も直鎖が大きくなるに従ってアルデヒドの酸素吸収速度は規則的に大きくなるが、 α 位と β 位の差は、オレフィンや脂肪族アルデヒドで得られた結果と異なり、ほとんど認められない。(3)式で示した置換基序列で R_β にプロベニル基を導入した場合の酸素吸収速度が予想に反して著しく小さいことはよく説明できない。

つぎに CR の液相加圧酸化についてとくに詳細に検討した。触媒である $\text{Mn}(\text{acac})_3$ はベンゼンによく溶解し、溶液は黒褐色を呈する。この溶液に CR を加えると徐々にではあるが黒褐色が退色し、一夜室温で放置すると $\text{Mn}(\text{acac})_3$ と CR との相互作用により生成したと思われる褐色沈殿を生成する。すでに大勝ら⁴⁾ が、Ac と $\text{Co}(\text{acac})_2$ との間に錯体を生成し、この錯体が Ac の酸化反応に触媒作用を有することを報告している。本実験で認められた $\text{Mn}(\text{acac})_3$ と CR との褐色沈殿はその他の α, β -不飽和アルデヒド、プロピオンアルデヒドおよび *n*-ブチルアルデヒド等の飽和脂肪族アルデヒドの場合も同様に生成することから、大勝ら⁴⁾ が報告したようにカルボニル基がマンガン金属に配位した錯体と考えてよいと思われる。しかしながら酸化反応条件下では反応が進行するにつれて反応液は黄色に着色し、褐色沈殿は反応終了まで生成しない。したがってこの錯体は反応が開始されると同時に分解されると考えられる。

このような触媒作用を有する錯体のマンガン原子価は3価の状態が必要である。これは図3に示されるように3価のマンガンは酸素吸収は酸素導入と同時に開始されるが、2価のマンガンは誘導期が著しく長く、したがってこの誘導期中に $\text{Mn}(\text{III})$ に酸化され酸素吸収が開始されたと考えられるからである。

CR の酸素吸収速度は(4)、(5)式に示されるように酸素圧に 1.1 次であり、触媒濃度に無関係である。

すでに御園生ら¹⁾ は Ac の酸素吸収速度がナフテン酸コバルトを触媒とした場合(6)式に従うことを報告している。

$$-d[\text{O}_2]/dt = k [\text{触媒}]^{0.5} [\text{酸素圧}]^{1.04} \quad (6)$$

しかしながら Ac の場合と異なり CR の液相酸化での速度式

から、本実験の触媒濃度範囲では従来の自動酸化反応機構で提案されている水素引き抜き反応 (7) 式は酸素吸収速度に影響しないと考えられる。

終りに、本研究の発表を許可された東亜合成化学工業株式会社に感謝致します。

ピリジン共存下におけるエチレンのオキシ反応によるジエチルケトン生成の選択性

(昭和 43 年 7 月 20 日 受理)

土器屋 正之・阪東 憲一郎^{*1}

エチレンのオキシ反応におけるプロピオンアルデヒド生成とジエチルケトン生成の選択性に対する反応条件の影響とピリジン塩基類添加の効果を検討した。ジエチルケトン生成の選択性は水素圧が低いほど、エチレン濃度が高い場合ほど大きくなる。一酸化炭素圧は影響が少ない。コバルトカルボニル濃度は低濃度では選択性に影響しないが高濃度ではケトン生成が増す。ピリジンの添加によりケトン生成率は増す。コバルトカルボニル濃度の高い場合を除いて、これらの傾向は、Heck によって提案されているプロピオンアルデヒド生成とエチレンの挿入（ケトン生成）が競走的に進む機構によって説明される。ピリジンは前者を抑制し後者を促進することによって、ケトン生成の選択性を高めているものと考えられる。ロジウム触媒の場合には、ピリジンを加えてもケトンは生じないがビペリジン等の強塩基の添加によりケトン生成がわずかに増す。

1 緒 言

エチレンのオキシ反応においてプロピオンアルデヒドの他に少量のジエチルケトンが生成することは、オキシ反応発見の当初から知られており¹⁾、さらに水素圧を著しく低くすること²⁾、あるいは水素の代りにシクロヘキサンやデカリンなどを水素供与体として用いること^{3,4,5)}、などによってジエチルケトン生成の選択性を上げる方法が特許として提案されている。しかしこの反応においてケトン生成の選択性を支配している反応諸条件の効果について系統的に調べたものは未だ公表されていないようである。そこでエチレンのオキシ反応によるジエチルケトン生成の選択率におよぼす反応温度、反応ガス（一酸化炭素、水素、エチレン）分圧、触媒ジコバルトオクタカルボニル ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) の濃度の効果とピリジンを始め各種の塩基を添加した場合の効果を調べた。

2 実 験

2.1 反応方法

反応は電磁かきまぜ式オートクレーブ（内容積 100 ml）中で行なった。オートクレーブに溶媒として 25 ml のベンゼンと、ガスクロマトグラフ分析の内部標準として 2 ml のトルエンと、触媒として所定量のジコバルトオクタカルボニルを入れ、閉じたのちドライアイスアセトン浴で冷却後排気し、次にかきまぜながら一酸化炭素を所定圧まで充たす。加熱して所定温度に達したところ

で、エチレンの所定量をエチレンの高圧蓄圧管からオートクレーブ中に移す。エチレンの高圧蓄圧管は 120°C に保って、エチレンの液化を防ぎ、またその圧力変化からエチレンの仕込量を求める。エチレンを仕込んだのち直ちに混合ガス (CO 27.9%, H_2 27.1%, N_2 45.0%) を所定水素分圧を与えるように圧入すると、短い誘導期間ののち反応が始まる。反応中全圧が一定になるように前記混合ガスを圧力制御器を通して補給した。窒素を含む混合ガスを補給することによって反応で消費するエチレンの圧降下を窒素ガスで補償することにより、反応中の一酸化炭素、水素の分圧、特に後者はかなり一定に保たれた（選択率 $S = \text{ジエチルケトン} / \text{プロピオンアルデヒド} \div 0.4$ の場合： $\Delta P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2}^0 \div 30\%$, $S \div 2$ の場合： $\Delta P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2}^0 \div 10\%$ ）。反応温度は $\pm 2^\circ\text{C}$ に制御した。反応の進行状況を調べる場合には、反応中のオートクレーブの液相から毛細管を通じて少量の試料を一定時間ごとに抜き出し溶解ガスと液のおおのこの組成を分析した。一定時間反応後冷却し、液状生成物の組成をガスクロマトグラフにより分析した。

2.2 分析方法

ガス分析は、ヘンベル吸収法と、ガスクロマトグラフ（活性炭カラム 3 m, 100°C, ヘリウムキャリアー）によった。

液状生成物の定量はあらかじめ反応原料に加えたトルエンを内部標準として、ガスクロマトグラフ法（ポリプロピレングリコールアジペイト-ダイクロムカラム 2 m, 80°C, 水素キャリアー）により行なった。プロピオンアルデヒド、ジエチルケトンの同定は、シリコングリース、カルボワックス 4000、ポリプロピレングリコールアジペイトの 3 種のカラムを用いて、ガスクロマトグラフにより行なった。生成物のガスクロマトグラフには、プロピオンアルデヒド、ジエチルケトンの外に、プロピオンアルデヒドに対する相対保持容量 8.7 のピークが認められる。この物質を単離したものは、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンを与え、またその赤外スペクトルには、 $1690\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{C=O}})$ と $1650\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{C=C}})$ に強い吸収を示すことから、2 分子のプロピオンアルデヒドがア

*1 Masayuki DOKIYA, Ken-ichiro BANDO 東京工業試験所 六部：東京都目黒区三田二丁目。

- 1) O. Roelen, *Angew. Chem.*, 60, 62 (1948).
- 2) W. F. Gresham, et al., U. S. P., 2473995 (1946).
- 3) J. H. Staib, Plainfield, Walter R. F. Guyer, S. Hills, O. C. Slotterbeck, Clark, U. S. P., 2864864 (1958).
- 4) V. L. Hughs, C. Township, U. County, R. S. Brodkey, Roselle, U. S. P., 2839580 (1958).
- 5) E. A. Naragon, Glenham, A. J. Millendorf, J. H. Vergilio, Beacon, U. S. P., 2699453 (1955).