コバルトカルボニル触媒によるアセチルブタジエン合成

(昭和 42 年 2 月 28 日 受理)

土器屋 正之・阪東 憲一郎^{*1}

Heck により見出された、ブタジエン-ヨウ化メチル-一酸化炭素-アミンからのアセチルブタジエン合成反応に対する反応条件の効果を検討した。ジコバルトオクタカルボニルを触媒源とし、反応条件下 ($90 \pm 2^\circ\text{C}$, 一酸化炭素圧 $10 \sim 250 \text{ kg/cm}^2$) でヨウ化メチルを注入した。溶媒にテトラヒドロフランまたはメタノールを用いるとき、過剰のヨウ化メチルは合成を阻害する。反応速度極大を与える最適一酸化炭素圧 $85 \sim 130 \text{ kg/cm}^2$ ($90 \pm 2^\circ\text{C}$) が認められる。メタノール溶媒中ではテトラヒドロフラン溶媒中に比べ反応速度が約 2 倍になる。

1 緒 言

Heck^{1,2,3)} により見出されたナトリウムコバルトテトラカルボニルを触媒とし、ブタジエン-ヨウ化メチル-ジシクロヘキシルエチルアミン-一酸化炭素よりアセチルブタジエンを合成する次のような反応は不飽和結合の水素化をともなわないブタジエンのカ

ルボニル化反応として注目すべきものであるが、この反応におよぼす反応諸条件の効果については未だ明らかにされていない点が多いので、これらの反応条件の合成におよぼす効果について検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

ジコバルトオクタカルボニルは炭酸コバルトより合成した。ジシクロヘキシルエチルアミンは Hünig ら⁴⁾ の報告を参照し、合成した。テトラヒドロフランは常法により脱水乾燥した。一酸化炭素はギ酸分解により製造した ($\text{CO } 96.0 \sim 99.0\%$)。ブタジエンは日本石油化学 (株) 製造のガスをモレキュラーシーブ 5A を入れた乾燥管を通し、ドライアイス-アセトンで冷縮し液化したのち、脱気して使用した。他の試薬は市販試薬 1 級品をそのまま用いた。

2.2 実験方法

反応は電磁かきまぜオートクレーブ (100 ml または 300 ml) 中で定温定圧下 ($85 \sim 90^\circ\text{C}$, $10 \sim 250 \text{ kg/cm}^2$) で行なった。溶媒、ジシクロヘキシルエチルアミン、ジコバルトオクタカルボニルをオートクレーブに仕込み排気したのち、ドライアイス-アセトンで冷却し、これに所定容積の液化ブタジエンを耐圧ガラス容器より蒸発冷縮により移し、次に一酸化炭素を圧入、加熱し所定条件

になったところで、ヨウ化メチルを高圧下で注入し、このときを反応開始時とした。ヨウ化メチルを他の試薬と一緒にオートクレーブに仕込むときは、反応は接触的には進行しない。

反応は主に一定時間中のアセチルブタジエンの生成量から速度を求めてしらべた。また反応圧を一定に保つため補給した一酸化炭素ガス量を蓄圧器圧力の読みから求める方法もとった。

アセチルブタジエン、酢酸メチルの定量には、反応液にあらはじめ加えられたトルエンを内部標準とする内部標準法によりガスクロマトグラフを用いた (シリコングリース, ジオクチルフタレイト, ジオクチルセバセイト, カルボワックス 4000-セライト, 70°C および 150°C , 水素キャリアー)。検量線は反応生成物より減圧蒸留で単離したアセチルブタジエンを用いて作製した。この試料の 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の分析結果は次のように計算値とはほぼ一致した。分析値: C 52.02%, H 4.43%, N 19.97%。計算値 ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4$ として): C 52.17%, H 4.38%, N 20.28%。融点: 182°C , 文献値²⁾ $183.5 \sim 184.0^\circ\text{C}$ 。

3 結果および考察

3.1 ジコバルトオクタカルボニル触媒

Heck により触媒原料として主に用いられたナトリウムコバルトテトラカルボニルは調製、取り扱いがやや面倒であり、しかも、触媒反応に循環使用されるのはコバルトテトラカルボニルアニオンであり、これは塩基共存下ではジコバルトオクタカルボニルから不均化反応によって生じるから、ここでは触媒原料にジコバルトオクタカルボニルをそのまま用いた。

室温、窒素雰囲気、テトラヒドロフラン溶媒中でジコバルトオクタカルボニルとヨウ化メチルの混合物の赤外スペクトルの経時変化を調べると、図 1 に示されるようにジコバルトオクタカルボニルのテトラヒドロフラン溶液には、ジコバルトオクタカルボニルの末端カルボニル (2050 cm^{-1} 付近) と橋かけカルボニル (1850 cm^{-1}) の吸収の他にコバルトテトラカルボニルアニオンのカルボニル (1890 cm^{-1}) の強い吸収が認められる。これはテトラヒドロフランが塩基として働き、(6) 式の不均化反応によりコバルトテトラカルボニルアニオンが生じていることを示している。

B: 塩基 (6)

ヨウ化メチルを加えるとジコバルトオクタカルボニルの橋かけカルボニルとコバルトテトラカルボニルアニオンのカルボニルの吸収が減少し、アシルコバルトカルボニルの吸収によるとされている 1720 cm^{-1} 付近の吸収が生じる。これから (6) 式の不均化

^{*1} Masayuki DOKIYA, Ken-ichiro BANDO 東京工業試験所: 東京都目黒区三田。

1) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3381 (1963).

2) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3383 (1963).

3) R. F. Heck, *U. S. P.*, 3137715 (1964).

4) S. Hünig, M. Kiessel, *Chem. Ber.*, 91, 380 (1958).

図 1 ジコバルトオクタカルボニルとヨウ化メチルの反応-赤外吸収スペクトルによる経時変化
テトラヒドロフラン溶媒, 室温, 窒素 1 atm

と、ここで生じたテトラカルボニルアニオンとヨウ化メチルによる、(1)式の反応は容易に進むことが明らかである。しかし、一酸化炭素加圧下オートクレープ中の反応においてはジコバルトオクタカルボニル、ヨウ化メチル、ジシクロヘキシルエチルアミン、ブタジエンを一緒に初めから仕込むとアセチルブタジエンの生成量はわずかである。すなわち、(6)式の不均化によってコバルトテトラカルボニルアニオンは生成しているはずであるが、これから(1)、(2)、(3)、(4)の反応各1回を経由して生じるアセチルブタジエンの量は期待される値に達しない。ヨウ化メチル以外の原料を先に仕込み加熱して所定の反応温度圧力に達してからヨウ化メチルを注入するときは、図2に示されたように、接触的に反応は進行し、仕込みジコバルトオクタカルボニルに対して、30モル倍程度のアセチルブタジエンが生じ、仕込みヨウ化メチルまたはジシクロヘキシルエチルアミン量に対しほぼ90%に達する。

図 2 CO 吸収量による反応の追跡

82±2℃, ブタジエン 22 ml, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 1.05 g
○: CO 圧 100 kg/cm², □: CO 圧 50 kg/cm², ↓: ヨウ化メチル注入 (約 37 mmol) を示す, ↑: ジシクロヘキシルエチルアミン注入 (約 37 mmol) を示す

アセチルブタジエン収量 (3 時間 30 分反応)
100 kg/cm², 83 mmol, 50 kg/cm², 68 mmol

しかし、図2に見るように、反応が飽和したと思われる時点でヨウ化メチルを加えてももはや反応は進行せず、それに当量のジシクロヘキシルエチルアミンを加えてもなおかつ反応しないが、ジシクロヘキシルエチルアミンをさらに加えたのちヨウ化メチルを加えると再び反応は進行する。このようにヨウ化メチルは反応条件が整ったのち加えることが必要であるので、以下の実験はすべて反応条件においてヨウ化メチルを注入する方法をとった。

3.2 ヨウ化メチル

図3に、ヨウ化メチル仕込量と反応速度の関係を示す。メタノール溶媒ではジシクロヘキシルエチルアミンに比べヨウ化メチル量が少ないときは、ヨウ化メチル量とともに反応速度が増すが、ヨウ化メチル量が当量以上になると速度は減少する。テトラヒドロフラン中ではジシクロヘキシルエチルアミン過剰の場合でも、ヨウ化メチル量とともに速度が低下する。このようにヨウ化メチルは反応の原料ではあるが、アセチルブタジエンの合成を妨げる傾向がある。

図 3 ヨウ化メチル注入量の効果

反応時間 20 min, 反応温度 90±2℃, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 0.25 g, ブタジエン 11 ml≒125 mmol

○: メタノール溶媒 44 ml, CO 圧 45 kg/cm², エチルジシクロヘキシルアミン 6 ml≒27 mmol
□: メタノール溶媒 44 ml, CO 圧 200 kg/cm², エチルジシクロヘキシルアミン 6 ml≒27 mmol
△: テトラヒドロフラン溶媒 42 ml, CO 圧 115 kg/cm², エチルジシクロヘキシルアミン 8 ml≒36 mmol

室温でヨウ化メチルをジシクロヘキシルエチルアミンのテトラヒドロフラン溶液に加えると間もなく針状結晶が析出し、遂には全体が固化する。テトラヒドロフラン溶媒中でアセチルブタジエンの合成を行なった後にも多量の結晶が認められる。これらの結晶は水溶性であり、水酸化カリウムで分解後、エーテルで遊離アミンを抽出分離し水溶液に塩酸性で黄血塩を加えると、白色沈殿を多量に生じ、第四級アンモニウム塩が含まれることを示している。メタノール溶媒を用いた場合には、結晶は析出しないが、ヨウ化メチルとジシクロヘキシルエチルアミンの混合物もアセチルブタジエン合成の回収液のいずれにも多量の第四級アンモニウム塩が検出された。

80℃ でテトラヒドロフランまたはメタノール中における第四

図 4 ヨウ化メチルとエチルジシクロヘキシルアミンの反応における遊離アミン量の変化

○: EtN(C ₆ H ₁₁) ₂ 21.65 g (104 mmol)	□: 21.44 g (102.5 mmol)
CH ₃ I 15.51 g (109 mmol)	15.38 g (109 mmol)
トルエン 9.96 g	10.18 g
メタノール 120 ml	テトラヒドロフラン, 120 ml
反応温度 78~81℃	78~80℃
シリコングリース 550, 170℃ H ₂ , キャリヤー	カルボワックス 4000 120℃ H ₂ キャリヤー

級アンモニウム生成反応の様子を知るため、ヨウ化メチルとジシクロヘキシルエチルアミンの等モル混合溶液中の遊離アミン濃度の変化をトルエンを内部標準として、ガスクロマトグラフにより求めた(図4)。ジシクロヘキシルエチルアミンは立体障害の大きなアミンであるが、ヨウ化メチルとは容易に第四級アンモニウム塩を生じ、メタノール中では約 35 分間、テトラヒドロフラン中では約 65 分間でアミンの 50% が第四級アンモニウム塩となる。この第四級アンモニウム塩はメタノールには溶けやすいが、テトラヒドロフランには溶け難く、混合物を 80℃ に加温すると 5 分以内に結晶が析出しはじめる。

図3において、テトラヒドロフラン溶媒ではヨウ化メチル注入量とともに 20 分間の反応時間中のアセチルプタジエンの生成量が減少するのは、上記の第四級アンモニウム塩生成によりジシクロヘキシルエチルアミンが失われ(4)の反応が不利になるためと考えられる。メタノール溶媒中では図4の第四級アンモニウム塩生成の速度はテトラヒドロフラン中より大きい、図3のアセチルプタジエン生成速度はテトラヒドロフラン中よりも大きい。これは目的とするアセチルプタジエン合成反応のサイクルがメタノール中ではテトラヒドロフラン中よりもさらに速く進むことを示唆しているように思われる。

3.3 一酸化炭素圧

図5は、他の条件を一定にして、一酸化炭素圧を変えてみたものであるが、この反応には反応速度極大を与える最適分圧があることを示している。この最適分圧はメタノール中で 85 kg/cm²、テトラヒドロフラン中で 130 kg/cm² とメタノール中の方がかなり低いことが認められる。高圧側の一酸化炭素圧増加による反応速度低下は、ヒドロホルミル化反応の場合と同様(7)式の平衡が右に傾き活性なアセチルコバルトトリカルボニルが減少することが大きな原因であると考えられるが、ヒドロホルミル化反応の最適圧に比べ著しく高圧側に移っている原因については未だ明らかでない。

なお反応条件(温度・圧力)において、30 分間かきまぜた後、

図 5 一酸化炭素圧の効果

反応時間 20 min, 反応温度 90±2℃, Co₂(CO)₈ 0.25 g, プタジエン 11 ml≒125 mmol, ヨウ化メチル 2 ml≒32 mmol
○: メタノール溶媒 44 ml, ジシクロヘキシルエチルアミン 6 ml≒27 mmol
□: テトラヒドロフラン溶媒 42 ml, ジシクロヘキシルエチルアミン 8 ml≒36 mmol
△: テトラヒドロフラン溶媒, CO 圧 100 kg/cm² にてヨウ化メチル注入前に 30 分間, 90℃ でかきまぜたもの

ヨウ化メチルを加えても反応速度は、全般に 10% 程度上るのみである。したがってコバルトカルボニルの不均化は昇温中に十分進んでいるものと考えられる。

3.4 塩基量

他の条件を一定にして、ジシクロヘキシルエチルアミンの仕込み量を変えた場合、同一反応時間中のアセチルプタジエンの生成量を図6に示す。

メタノール溶媒使用の場合には、この反応条件ではアセチルプタジエンへの転化率が 80~90% に達し、とくにアミン量の大きいところでの転化率が高い。この領域ではアセチルプタジエン生成量/20 分がそのまま合成反応速度であると考え難く、メタノール溶媒中の塩基量と合成反応速度との関係を知ることはできなかった。テトラヒドロフラン中では反応率が低いので前述のようなことはなく、この場合には、アミン/ヨウ化メチルモル比約 1 まではアミン量とともに速度が増すが、アミン過剰になると反応速度はほとんど変わらない。

図 6 ジシクロヘキシルエチルアミンの効果

図 3, 5, 6 から、メタノール溶媒とテトラヒドロフラン溶媒では、反応の様子が相当異なることがわかる。
メタノール溶媒中では、
反応時間 20 min, 反応温度 90±2℃
Co₂(CO)₈ 0.25 g, プタジエン 11 ml≒125 mmol, ジシクロヘキシルエチルアミン+メタノール(またはテトラヒドロフラン)=50 ml
○: メタノール溶媒, CO 圧 100 kg/cm², ヨウ化メチル 2 ml≒32 mmol
△: テトラヒドロフラン溶媒, CO 圧 100 kg/cm², ヨウ化メチル 3.6 ml≒58 mmol

テトラヒドロフラン溶媒中の反応に比べ、アセチルブタジエン生成速度は約2倍になり、最適一酸化炭素圧が低く、ヨウ化メチル添加量の影響が大きい。

図4の第四級アンモニウム塩生成速度は、遊離アミンの半減期からみて、メタノール中の方がテトラヒドロフラン中に比べ、約2倍大きいにもかかわらず、アセチルブタジエン合成がメタノール中の方が速やかに進んでいる。メタノール中ではヒドロホルミル化反応の速度が大きくなるのと類似の原因により、アセチルブタジエンの合成反応それ自身メタノール中ではテトラヒドロフラン中に比べて大きくなっているものと考えられるが、そのほかに副生する第四級アンモニウム塩の溶解度がテトラヒドロフラン中では小さく、反応中に析出し、反応系の混合を妨げたり、式(4)で再生するコバルトテトラカルボニルアニオンがジシクロヘキシルエチルアンモニウムと結合して溶解度が低くなり、触媒として循環使用されるコバルトテトラカルボニルアニオンの濃度が低下し合成反応が遅くなることも考えられる。

なお、メタノール溶媒を用いるときには、(8)式による酢酸メチルの副生が予想されるが反応生成物中には検出されなかった。

表1 酢酸メチル合成反応

	原 料		触 媒		条 件		生 成 物
	CH ₃ I	ブタジエン	Co ₂ (CO) ₈ (g)	ピリジン (ml)	CO 圧 (kg/cm ²)	反 時 間 (hr)	
1	1.6 ml (25mmol)	0	1	0	150	6	55
2	3.2 ml (50mmol)	0	4	0	150	20	173
3	1.6 ml (25mmol)	0	1	1	150	6	78
4	0.8 ml (12mmol)	11 ml (125 mmol)	1	5	100	20	トレース
5	4.0 ml (64mmol)	22 ml (250 mmol)	2	3	100	17	トレース

溶媒メタノール 40 ml, 反応温度 86~90℃

メタノール溶媒中でアセチルブタジエン合成のときとほぼ同じ条件でジシクロヘキシルエチルアミンとブタジエンが存在しないときには、ヨウ化メチルに対して等モル以上の酢酸メチルが生成するが、ブタジエンが共存すると酢酸メチルはほとんど生じない(表1)。これは活性中間体のアセチルコバルトリカルボニルに対してブタジエンが付加して、πアリル型錯体を作って安定化する傾向が強いために酢酸メチルの生成が抑えられるものと考えられる。

鉄カルボニルによるオクテン-1 のオキシメチル化における反応条件の影響

(昭和42年8月31日受理)

松田 勲・中村 智行^{*1}

鉄カルボニル-アミン系触媒を用いて一酸化炭素と水によりオレフィンをオキシメチル化する反応は、反応条件がアルコールの生成に大きい影響を及ぼすことにかんがみ、オクテン-1を用いて水の量、アミンの量および種類ならびに溶媒がアルコールの生成量に及ぼす効果を調べた。オクテン-1に対し1~2molの水、1molのアミンを用いる場合が最もよく、過剰の水は水の利用率を低下させ、アミンの量もまた水の利用率に関係することがわかった。塩基性の強いpK_a10付近の第三アミンが最もよく、かさの大きいアミンを用いると反応が著しく遅くなった。パッチ法にて175℃で反応を行なう場合には溶媒の影響は著しく、メタノール以外のアルコール、ベンゼン、テトラヒドロフランを用いるとアルコールの生成量は激減した。

1 緒 言

鉄カルボニル-塩基系の触媒を用いて一酸化炭素と水によりオレフィンのオキシメチル化を行なう反応は Reppe により 1950 年に始めて報告された¹⁾。コバルトカルボニルを用いるヒドロホルミル化反応が非常に詳しく研究され、ほぼその反応機構が明らかにされている²⁾のに比べ、オキシメチル化についての研究は非常に少なく、Wender ら³⁾、Kutepow ら⁴⁾の研究がある程度である。Kutepow らはプロピレンからブタノールを合成する方法につき詳しく検討して、反応の特徴や触媒の構造などについて種々

の興味ある重要な結果を報告している。この方法によるブタノール合成法はすでにわが国において企業化されているとはいえ、反応の経路、反応諸条件のおよぼす効果などについてはほとんど公表されていない現状である。このオキシメチル化反応の特徴は、比較のおだやかな条件において一段反応でアルコールが得られること、直鎖状第一アルコールの生成割合がかなり多い(80~85%)ことにあるとされている。著者らはこの反応を、炭素数6~8個の鎖式および環式オレフィンをを用いて検討して、パッチ法で行なう場合には反応温度に達してからさらに圧力の上昇が起こり、その後に圧力の減少が起こる経路をたどること⁵⁾、1- および 2-オレフィンの反応性はほぼ同じであるが、さらに内部に二重結合をもつオレフィンの反応性はかなり低下し、また炭素数の小さい方が反応し易いこと⁶⁾など、ヒドロホルミル化とは異なった特徴を

^{*1} Tsutomu MATSUDA, Noriyuki NAKAMURA 九州大学工学部合成化学教室：福岡市箱崎。

1) W. Reppe, H. Vetter, *Ann.*, 582, 133 (1953).

2) たとえば、若松, 化学と工業, 18, 351 (1965).

3) H. W. Sternberg, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6116 (1957).

4) N. von Kutepow, H. Kindler, *Angew. Chem.*, 72, 802 (1960).

5) 松田, 菅根, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, Vol. 10, p. 339 (1964).

6) 松田, 苑田, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, Vol. 11, p. 403 (1965).