ニッケル系および銅クロム酸化物系触媒による炭素-酸素間結合の水素化分解反応^{*1}

(昭和 42 年 9 月 7 日 受理)

御園生 晃・長 哲 郎・佐波 義 友^{*2}

水酸基およびエーテル結合を有する化合物としてセロソルブ類, フランおよびピラン誘導体, 各種アルコールなどを用いて, ニッケル系および銅クロム酸化物系触媒による液相加圧水素化反応ならびに気相常圧水素化反応を行ない, 炭素-酸素間結合の切断選択性を検討した。

本実験の結果, ニッケル系触媒では液相および気相いずれの反応においても 230°C 以上の温度から脱カルボニルによる脱メチロール反応が進行し, 反応前よりも炭素数の一つ少ない化合物と水とメタンが選択的に得られた。またアルカリの添加は初期の反応速度をわずかに増すが, 時間の経過とともに反応速度を低下させた。銅クロム酸化物系触媒では液相でのみ選択的なエーテル結合の切断反応が進行し, 気相では脱水素, 脱水異性化反応が進行し, 環状エーテルの水素化分解生成物はまったく認められなかった。アルコール類からはカルボニルを生成し, アクロレインダイマーからは分子内縮合物を, テトラヒドロピラン-2-メタノールからは 2,3,4,5-テトラヒドロオキセピンとシクロペンタンアルデヒドを生成した。

1 緒 言

環状エーテルであるアクロレイン二量体の銅クロム酸化物触媒による水素化および水素化分解反応において, 二量体は段階的な水素化反応によって飽和化合物を生成し, さらに水素化分解反応によって飽和化合物のエーテル結合が切断されてジオールを生成するが, 側鎖メチロール基の切断反応はごくわずかしき認められなかったことをすでに報告した¹⁾。さらに, 二量体のニッケル触媒による液相水素化反応では, 二量体はすべて水素化され, さらに側鎖の脱メチロール反応によって, 炭素数の一つ少ない飽和化合物とメタンと水とを生成することを前報²⁾で報告した。この銅クロム酸化物系触媒とニッケル系触媒に関する水素化分解の選択性の相違については, 触媒金属の d 電子特性の差異および触媒表面への反応試薬の立体化学的吸着状態の差異を推定しこれを説明した。本研究においてはさらにこれらの論点を明確にするため, 鎖状および環状のアルコールまたはエーテルにつき, ニッケル系触媒と銅クロム酸化物系触媒を用いて液相加圧水素化反応ならびに気相常圧水素化反応を行ない, 両触媒の選択性を比較検討した。

2 実験方法

2.1 反応試薬

シクロヘキシルカルビノール (CHC) : 300 ml のオートクレーブ中に精留アクロレインを 100 ml と重合防止剤としてヒドロキノンをアクロレインに対して 1 wt% 仕込み, 低温に冷却後, オートクレーブ中の空気を窒素ガスで置換し, 理論量よりもやや過剰のブタジエンを導入し, その後 100°C に 1 時間加熱する。反応圧は初期において 30 kg/cm² を示すが, 数分後には 10 kg/cm² 前後を示し, 以後反応終了時まで変化は認められない。収率 90% でブタジエンとアクロレインとの Diels-Alder 型付加物である 3-シクロヘキセンカルボアルデヒドが得られ, これをラネーニッケルを用いて水素化すると CHC が高収率で得られる³⁾。3-シクロヘキセンカルボアルデヒドの物理定数は bp 164°C/760 mmHg,

62°C/18 mmHg, n_D^{20} 1.4732 であり, 得られた CHC のそれは bp 106°C/75 mmHg, 92°C/23 mmHg, n_D^{20} 1.4601 で, 不純物としてアクロレイン二量体またはその水素化物を含んでいる。

2,8-ジオキサビシクロ [3,2,1] オクタン (OBCO) : DPM 中に 0.5 wt% の α -トルエンスルホン酸を加えてかきまぜると非常に発熱を伴って高粘度の黒色物質を生成し, 数分後にその粘度は減少する。これを減圧蒸留すると収率 70% で分子内付加物である OBCO が得られる。この反応は非常に発熱反応であり, 副反応が進行し, 重合物を生成するために, これ以上の収率を得ることは困難である。物理定数は mp 50°C, bp 80°C/16 mmHg, 68~70°C/39 mmHg⁴⁾。図 1 にその IR スペクトルを示す。

図 1 OBCO の IR スペクトル
(NaCl 板)

3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-メタノール (DPM), テトラヒドロピラン-2-メタノール (TPM) : いずれも前報に従って合成し, その他の試薬は市販の特級品を用いた。

2.2 触媒と反応装置

液相加圧反応には銅クロム酸化物触媒として日揮化学製 N203 をそのまま用い, ニッケル触媒としては, 常法に従って⁵⁾ ラネー合金を W-2, W-7 型に展開したラネーニッケルを用いた。反応は内径 3 mm の底部にまで達する採取管を内蔵した 100 ml 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で冷却した小型トラップ中に凝縮させて分取し, 分析用試料とした。

気相常圧反応には日揮化学製 N208 (ケイソウ土担体の銅クロム酸化物触媒), N111 (ケイソウ土担体の耐硫黄性ニッケル触媒) を用いた。それぞれの触媒を 8~12 メッシュに砕き, 内径 12mm

*1 本論文を「ピラン誘導体の水素化反応 (第 3 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。

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

2) 御園生, 長, 佐波, 工化, 71, 137 (1968)。

3) 長, 佐波, 有機合成化学, 25, 392 (1967)。

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

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

のガラス反応管中に充てんし、このガラス反応管を水平から 15° の角度に傾斜した電気炉中で加熱し、加熱は熱電対によって調節した。一定速度で注射器を押す装置を用いて試料を蒸発部に導入した。注入速度の調節は注射器の大きさを変化させる方法、あるいは適当な溶媒を用いて反応試薬の濃度を変化させる方法によった。試料が蒸発部で断続的に蒸発すると、キャリアーガスの流速に無関係に反応が進行し、一定の収率および選択率を示す場合がある。よって本実験においては試料が管壁を伝わって蒸発部へ流出するようにし、試料流出点の温度を試料の沸点以下に保ち、触媒層に近づくにつれ温度が上昇し、適当な蒸発温度になるように温度勾配をつけた。

反応生成物は第一段に高沸点物を、第二段に低沸点物をトラップするように二段式トラップを用いた。さらにキャリアーガス出口にガス溜を取りつけ、反応ガスの分析用試料を採取した。

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ィーを用いて、つぎに示す条件で定量した。液相部の分析用として、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), 120~170°C, 2 m; ジオクチルセパケート 20% (ダイアソリッド M), 80~150°C, 2 m; シリコンオイル DC 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, 40~70°C, 2 m。低級炭化水素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。また構造決定は元素分析, IR スペクトル, NMR スペクトルによった。

3 結果と考察

鎖状および環状のアルコールまたはエーテルとして、分子内に水酸基とエーテル結合を有した $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で示される各種セロソルブ類, 第一アルコールとして脂肪族アルコール, シクロヘキシルカルビノール (CHC), 環状エーテルとしてテトラヒドロフルフルールアルコール (TFA), 3,4-ジヒドロ-2H-ピラン-2-メタノール (DPM), テトラヒドロピラン-2-メタノール (TPM), 2,8-ジオキサビシクロ[3,2,1]オクタン (OBCO) などを用いて反応を行ない、ニッケル系および銅クロム酸化物系触媒の選択性、ならびに前報²⁾に述べたような水素化分解におよぼす種々の反応因子について検討を加えた。

3.1 ニッケル系触媒による水素化反応

3.1.1 液相加圧水素化反応 水素化分解反応の条件は、反応試薬 15 ml, ラネーニッケル触媒 1 g (少量のエタノールを含有), 水素初圧 100 kg/cm² である。反応は 100 ml オートクレーブ中で行ない、一定時間ごとに生成物を取り出し、それをガスクロマトグラフィーで定量した。

鎖状アルコールとして 1-ヘキサノール (HL), 水酸基とエーテル結合を有した化合物としてプロピルセロソルブ (PC), *n*-ブチルセロソルブ (BC), 3-メトキシ-1-ブタノール (MBL) の水素化分解反応の経時変化を、反応温度に対して表 1 にまとめて示した。液相加圧反応における PC, BC, MBL に対する主生成物の NMR および IR スペクトルなどから、いずれも脱メチロール反応によって反応前の化合物よりも炭素数が一つ少ない化合物が生成することを知った。すなわち HL からは *n*-ペンタン, PC からはメチルプロピルエーテル (MPE), BC からはメチルブチルエーテル (MBE), MBL からはメチルイソプロピルエーテル (MIPE) が得

表 1 R-Ni による鎖状アルコールの脱メチロール反応の経時変化

反応試薬 ^{c)}	温度 (°C)	反応時間 (min)				
		30	90	120	150	180
HL	230	11 ^{a)} (65) ^{b)}	22(65)	32(64)	44(62)	48(63)
	250	21 (64)	42(64)	53(62)	69(65)	77(65)
	280	32 (66)	75(65)	82(64)	90(65)	97(63)
PC	230	11 (58)	31(62)	43(68)	50(67)	57(67)
	250	19 (69)	44(66)	62(67)	70(67)	87(66)
	280	25 (59)	48(60)	63(68)	90(62)	97(63)
BC	230	10 (52)	29(69)	41(72)	50(75)	58(64)
	250	18 (67)	45(70)	60(71)	72(70)	82(71)
	280	22 (63)	52(65)	68(71)	87(68)	93(60)
MBL	230	11 (53)	27(62)	40(62)	62(53)	69(57)
	250	20 (49)	47(58)	52(50)	80(51)	97(52)
	280	31 (52)	58(54)	82(50)	97(52)	—(—)

a) 転化率。

b) () 内は脱メチロール化合物への選択率。

c) 反応試薬 10 ml, 触媒 1 g (湿状), 水素初圧 100 kg/cm²。

られた。

つぎに環状カルビノールとしてシクロヘキシルカルビノール (CHC), テトラヒドロフルフルールアルコール (TFA) を用いた水素化分解反応の結果を表 2 に示した。CHC, TFA いずれからも側鎖メチロール基の脱メチロール反応によるシクロヘキサン (CH), テトラヒドロフラン (THF) がそれぞれ主生成物であった。

第二アルコールとして環状のシクロヘキサノール (CHL) を用いた結果を表 2 に示したが、これまでの化合物よりも、より高温でのみ反応し、主生成物は CH であった。

表 2 R-Ni による側鎖および環状アルコールの脱メチロール反応の経時変化

反応試薬 ^{c)}	温度 (°C)	反応時間 (min)				
		30	90	120	150	180
CHC	230	10 ^{a)} (63) ^{b)}	13(65)	29(65)	41(60)	49(62)
	250	17 (65)	39(64)	51(64)	63(61)	74(61)
	270	21 (59)	41(63)	57(58)	81(59)	97(60)
TFA	230	6 (59)	20(59)	31(62)	43(61)	55(60)
	250	12 (62)	38(61)	50(60)	67(59)	82(54)
	270	16 (57)	49(60)	69(54)	92(53)	—(—)
CHL	250	2 (79)	4(73)	4(72)	8(72)	8(74)
	280	4 (75)	12(71)	20(78)	27(74)	38(74)
	310	8 (76)	35(75)	55(73)	69(70)	75(72)

a) 転化率。

b) () 内は CHC, CHL に対して CH の選択率, TFA に対しては THF への選択率。

c) 反応試薬 10 ml, 触媒 1 g (湿状), 水素初圧 100 kg/cm²。

以上の結果から、カルビノール類は 230°C 以上の温度で水素化分解を受け、反応前の化合物よりも炭素数の一つ少ない化合物と水とメタンを生成することを知った。この反応で生ずる生成ガスの組成は反応化合物の種類および反応温度によって異なったが、メタンの量は脱メチロール化合物の生成量にほぼ対応し、一酸化炭素はまったく検出されなかった。本実験の反応条件下では、一酸化炭素は急速にメタンに還元されるので、種々の化合物の脱メチロール反応^{6,7)},あるいは前報に従って、脱メチロール反応は (1), (2) 式の機構をとるものと推定した。しかし反応条件や触媒によって、脱メタノールの反応機構をとるとする報告⁸⁾, (1) 式のみの機構をとるとする報告^{9,10)} などがある。

6) H. Pines, H. G. Rodenberg, V. N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 771 (1954).

7) V. N. Ipatieff, W. W. Thompson, H. Pines, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 553 (1951).

8) H. Adkins, "Reactions of Hydrogen with Organic Compounds over Copper-Chromium Oxide and Nickel Catalysts", the University of Wisconsin Press, Madison (1937).

表 3 R-Ni による鎖状アルコールの脱メチロール反応における生成ガスの組成比^{a)}

	温度 (°C)	転化率 (%)	生成ガスの組成比(%)			
			メタン	エタン	プロパン	ブタン
BC	230	41	61	4	24	11
	280	68	54	9	30	7
MBL	230	40	75	3	12	10
	280	82	55	6	19	20

a) 反応試薬 10 ml, 触媒 1 g (湿状), 水素初圧 100 kg/cm², 反応時間 1 hr

表 1 に示した結果から, HL からは *n*-ペンタンが約 64% の選択率で得られ, 他と比較すると炭素鎖が長くなるにつれて選択率が上昇する傾向が認められた。表 3 に示した生成ガスの組成から, BC と MBL はつぎのような位置で結合の切断がおきたと考えられ, その結果として選択率の減少が認められた反面, 転化率はいくらか増大した。特に MBL では 280°C での選択率の減少は, 表 3 のガス組成の変化から, a~c 位置での非選択的な切断が起こったものと考えられる。いずれにしても反応時間, 反応温度が増大するにつれて, 脱メチロール化合物の選択率の低下に伴ってエタン, プロパンなどの低級炭化水素が増加したことは, b 位置以外での切断が起きているものと推定される。

前報で TPM の脱メチロール反応に対するアルカリおよび水の影響が顕著であることを認めた。本実験ではその影響に関して, BC, CHC, TFA について, W-2 触媒にアルカリ水溶液を添加した実験を行なって, 添加アルカリの影響を検討した。その結果は図 2~4 に示すとおりで, TPM の場合と同様な傾向が認められた。すなわち W-7 触媒による脱メチロール反応は W-2 触媒の場合よりも速やかに進行した。これは両触媒の表面状態の差異

図 2 BC の水素化分解反応におよぼすアルカリと水の影響
●: W-7, ○: W-2, ⊙: W-2, H₂O 1 ml, ⊖: W-2, 1N NaOH 1 ml, ×: W-2, 1N NaOH 0.2 ml (反応温度 250°C) 図 3 CHC の水素化分解反応におよぼすアルカリと水の影響
●: W-7, ○: W-2, ⊙: W-2, H₂O 1 ml, ⊖: W-2, 1N NaOH 1 ml, ×: W-2, 1N NaOH 0.2 ml (反応温度 250°C) 図 4 TFA の水素化分解反応におよぼすアルカリと水の影響
●: W-7, ○: W-2, ⊙: W-2, H₂O 1 ml, ⊖: W-2, 1N NaOH 1 ml, ×: W-2, 1N NaOH 0.2 ml (反応温度 250°C)

に起因するものと考えられるが, その因子の一つとしてアルカリの存在がなんらかの寄与をおよぼすものであるか否かはなお今後の検討を要する。つぎに W-2 触媒の反応系に水を添加すると, 脱メチロール反応の速度が減少したこと, さらに, アルカリ水溶液を添加した場合, 特に添加量が少量の場合には, 無添加の場合よりも初期の反応速度がやや上昇したが, 時間の経過とともにそれが著しく低下することを認めた。これらはいずれも TPM について前報で述べた状況と同様であり, 添加したアルカリは未溶出のアルミニウム金属を溶出し, 触媒の活性を増すが, 時間の経過とともに活性点がアルカリ, 水, 熱によって破壊され, 脱メチロール反応の速度が減少したものと推定した。これらについては前報で考察を加えた²⁾。

第二アルコールの例として CHL の結果を表 2 に示したが, 第一アルコール類よりも高温で水素化分解を受けた。4-(オキシメチル)シクロヘキサノールの場合, 脱メチロール化合物であるシクロヘキサノールは 175°C で得られ, さらに水素化分解を受けたシクロヘキサノールは 200°C 以上で得られている⁶⁾。この結果と同様に本実験からも第一アルコールと第二アルコールの分解の温度差が約 30°C であることを認めた。

3.1.2 気相常圧水素化反応 液相加圧反応に用いた反応試薬について, ニッケル-ケイソウ土触媒 (N 111) で気相常圧水素化分解反応を行なった。その結果は液相反応と同様, 主生成物は脱

9) C. L. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 1945, 52.10) W. H. Bagnal, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 4794 (1951).

メチロール反応を受けた炭素数の一つ少ない化合物であった。表 4 と 5 に反応試薬の転化率と主生成物の選択率をまとめて示した。

表 4 に示した各種アルコールの脱メチロール化物の選択率は液相反応の場合よりもやや高い。これは液相反応に比べて低温で、かつ触媒との接触時間が短いために、水素化分解が選択的に起こったと考えられる。水素流速の影響については、転化率と選択率のわずかな変化が認められた。第二アルコールの CHL の反応では、液相反応と同様に、反応温度が他の化合物よりも約 20°C 高温であった。

表 5 に示した AD 類の反応では、100°C 以上から不飽和結合に対する水素化活性が認められた。AD は触媒表面に吸着されたまま TPM に直接水素化され、その段階で OBCO を生成したと考えられる。すなわち AD, DPM, TPM と段階的な水素化反応が起こるならば、DPM の反応における OBCO への選択率に相当する OBCO の選択率を示さなければならないからである。AD の

表 4 ニッケル触媒による気相脱メチロール反応

反応試薬 ^{a)}	温度 (°C)	転化率 (%)		選択率 (%) ^{c)}	
		I ^{b)}	II ^{b)}	I	II
PC	170	27	30	67	63
	190	33	40	62	61
	210	65	63	68	61
	230	75	80	65	69
BC	170	29	27	61	68
	190	35	32	62	67
	210	63	65	59	69
	230	79	82	69	71
MBL	170	31	43	57	58
	190	58	51	55	54
	210	69	72	52	54
	230	82	87	51	53
CHC	190	25	30	59	60
	210	43	51	57	59
	230	71	73	56	59
	250	86	89	58	62
TFA	190	32	41	52	55
	210	69	53	60	52
	230	69	73	59	60
	250	82	86	62	64
CHL	210	47	59	55	57
	230	52	66	52	60
	250	71	73	58	65
	270	72	82	68	72

a) 試薬注入速度 10 ml/hr, 触媒層の長さ 50 mm,

b) 水素流速 I : 10 ml/sec, II : 35 ml/sec.

c) 主生成物である MPE, MBE, MIPE, CH, THF, CH への選択率.

表 5 AD 類の水素化分解反応^{a)}

温度 (°C)	反応試薬	転化率 (%)	選択率 (%)			
			THP	1-C ₅ OH ^{b)}	OBCO	TPM
100	AD	66	t ^{c)}	0	10	87
125	AD	75	12	t	6	65
	DPM	73	3	t	18	67
150	AD	79	23	2	9	51
	DPM	85	13	2	11	59
175	AD	87	48	2	2	19
	DPM	92	43	1	3	25
	TPM { II ^{d)}	43	63	3	4	—
	OBCO	62	43	1	—	32
200	AD	97	57	3	4	5
	DPM	97	63	2	7	18
	TPM { II	58	67	4	t	—
	OBCO	73	57	3	—	21

a) 試薬注入速度 10 ml/hr, 触媒層の長さ 50 mm, 水素流速 10 ml/sec.

b) 1-ペンタノール.

c) コン跡.

d) 水素流速 35 ml/sec.

水素化反応は触媒への二官能基吸着状態（環状ビニルエーテル基とアルデヒド基での吸着）で進行し、TPM が直接生成すると考えられ、他方、DPM の反応は環状ビニルエーテル基への付加反応と水素化反応とが競争し、低温では水素化速度が遅いために OBCO を生成し、温度上昇とともに TPM から THP への水素化分解が進行するものと考えられる。TPM は 150°C 以上から脱メチロール反応を受けて THP を生成し、環状エーテル結合の開裂はきわめてわずかであった。

表 4, 5 の実験における反応ガスを分析した結果、定量には至らなかったが、ごく微量の一酸化炭素を検出したことは、脱メチロール反応が液相反応の項 (3・1・1) で述べた脱カルボニルによる反応機構で進行するとの確証となった。

以上、液相加圧および気相常圧水素化分解反応において、ニッケル系触媒では主として脱メチロール反応が優先し、エーテル結合の切断はきわめてわずかであった。

3・2 銅クロム酸化物触媒による水素化反応

3・2・1 液相加圧水素化反応 TFA¹¹⁾, TPM などの環状エーテル化合物の水素化分解反応に対して、銅クロム酸化物触媒が有効であった。本実験においてさらにこの触媒のエーテル結合に対する反応性を検討するために、分子内にエーテル結合を持ったアルコール類の水素化分解反応の結果を表 6 に示した。表中の選択率はいずれも 1-ブタノールのそれを示した。BC に関しては選択率が大体 55% 前後であり、MBL のそれは約 65% であった。この結果から、水素化分解を受ける結合位置として 3・1・1 で述べた a~c 位置が考えられるが、それらのうち選択的に a 位置で切断されることが認められた。

表 6 BC, MBL のエーテル結合切断反応

反応試薬 ^{a)}	温度 (°C)	反応時間 (min)				
		30	90	120	150	180
BC	260	4 ^{a)} (43) ^{b)}	6 (52)	11 (55)	17 (52)	22 (48)
	280	8 (49)	13 (56)	19 (54)	23 (55)	35 (54)
	300	15 (44)	19 (53)	21 (58)	31 (57)	42 (56)
	320	25 (40)	25 (53)	25 (53)	31 (57)	42 (56)
MBL	190	19 (67)	29 (68)	42 (65)	48 (65)	53 (67)
	210	29 (63)	43 (64)	49 (64)	57 (65)	64 (66)
	230	33 (65)	42 (65)	57 (65)	69 (67)	83 (64)
	250	33 (65)	42 (65)	57 (65)	69 (67)	83 (64)

a) 転化率.

b) () 内は 1-ブタノールの選択率.

c) 試薬 10 ml, N 208 銅クロム酸化物, 触媒 1 g, 水素初圧 100 kg/cm².

3・2・2 気相常圧水素化反応 N 208 銅クロム酸化物触媒を用いた各種エーテルおよびアルコールについての気相常圧水素化反応の結果を表 7~9 に示した。BC, MBL の液相反応において、選択的に a 位置のエーテル結合の切断反応が進行し、いずれからでも 1-ブタノールを生成したが、表 7 の気相反応では a, b 位置の切断反応とアルコールの脱水素反応が進行し、反応温度の上昇と

表 7 BC, MBL の水素化切断位置の選択性^{a)}

温度 (°C)	転化率 (%)	切断化合物の選択率 (%)				切断位置
		a ^{b)}	b	c	d	
BC	290	7	32	25	5	27
	310	12	29	20	3	31
	330	15	15	12	2	42
MBL	250	49	42	5	2	18
	290	65	39	7	2	23
	310	87	21	9	4	36

a) 試薬注入速度 10 ml/hr, N 208 触媒: 層の長さ 50 mm, 水素流速 10 ml/sec.

b) a, b, c はそれぞれの切断位置で開裂した飽和化合物を示し, d は BC について C₄H₉OCH₂CHO を, MBL について CH₃CH(OCH₃)CH₂CHO を示す.

表 8 HL, CHC, CHL の気相水素化反応^{a)}

	温 度 (°C)	転 化 率 (%)	主生成物の 選択率(%)	主 生 成 物
HL	290	32	73	$C_5H_{11}CHO$
	310	43	78	
	II 310 ^{b)}	37	83	
	330	43	80	
CHC	290	40	65
	310	52	67	
	II 310	46	73	
	330	49	68	
CHL	290	57	73
	310	67	57	
	II 310	60	63	
	330	73	41	

a) 試薬注入速度 10 ml/hr, N 208 触媒: 長さ 50 mm, 水素流速 10 ml/sec

b) II 310 は 310°C, 水素流速 35 ml/sec.

表 9 AD 類の水素化分解反応^{a)}

温 度 (°C)	反応試薬	転 化 率 (%)	選 択 率 (%)		
			THO ^{b)}	CPA ^{c)}	OBCO
200	AD	89	0	2	83
	DPM	31	0	1	97
250	AD	97	0	2	74
	DPM	69	0	2	94
300	AD	100	3	15	21
	DPM	97	4	13	63
	TPM	11	14	35	16
350	DPM	100	12	27	37
	TPM	25	17	36	5
400	TPM	63	35	21	5

a) 試薬注入速度 10 ml/hr, N 208 触媒: 層の長さ 50 mm, 水素流速 10 ml/sec

b) 2,3,4,5-テトラヒドロキセピン

c) シクロペンタンアルデヒド.

ともに脱水素反応によるアルデヒドの生成量が増大した。MBL は液相反応において BC よりも低温で水素化分解を受けたが、気相反応においてもその傾向が認められた。しかし気相反応が高温であるために、種々の切断反応が進行して切断位置の選択性が低下した。

BC, MBL からアルデヒドが生成したので、アルコールの気相反応を行なったが、表 8 に示したようにいずれからもアルデヒドまたはケトンを生じ、N 208 触媒はエーテル結合の切断反応の触媒としてよりは脱水素触媒として作用することを認めた。また

触媒への接触時間が短いほど転化率は低く、逆に選択率は高かった。さらに、環状エーテルである AD 類の気相反応の結果を表 9 に示したが、低温では AD, DPM から分子内縮合物である OBCO を生成し、高温になるにつれ OBCO から TPM を経て七員環および五員環化合物を生成することを知った。TPM も 300°C 以上の温度から脱水異性化反応を受けたが、エーテル結合の開裂生成物はまったく認められなかった。しかし、420°C での TPM の反応でごく少量の 1,6-ヘキサジオール (1,6 D) の生成が認められたが、2,3,4,5-テトラヒドロキセピンから 1,6 D が高収率で得られることから¹²⁾、1,6 D は TPM から直接水素化分解によって生成したのではないであろうと考えた。TPM の脱水異性化反応については、続報でアルミナ系、脱水素触媒系での反応を詳細に報告する¹³⁾。

以上、ニッケル系および銅クロム酸化物系触媒による各種アルコールまたはエーテルの炭素-酸素間結合の選択的水素化分解を目的として実験を行なったが、ニッケル系触媒では液相、気相いずれの反応からも脱カルボニルによる脱メチロール反応が進行し、反応前の化合物よりも炭素数が一つ少ない化合物と水とメタンを生成し、その選択率は非常に高く、逆にエーテル結合の切断反応は非常にわずかであった。銅クロム酸化物触媒では、液相反応においてのみエーテル結合の選択的な水素化分解反応が進行し、気相反応では脱水素および脱水異性化反応が高温で進行し、エーテル結合の切断反応は環状化合物においてまったく進行しなかった。特に AD, DPM の反応において、環状ビニルエーテル結合への付加反応と水素化反応が競争し、分子内縮合物と TPM を生成し、TPM は脱水異性化反応を受けた。このように、気相反応では反応試薬の十分な触媒表面への吸着が起こらないために、安定な環状エーテル結合の切断反応が進行しないと考えられる。

12) 御園生, 長, 佐波, 工化, 投稿中.

13) A. Misono, T. Osa, Y. Sanami, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中.