パラジウム (II) 化合物による共役ジエンの鎖状二量化反応^{*1,*2}

(昭和 45 年 12 月 26 日 受 理)

荒川 高 晶・三 宅 裕 彦^{*3}

共役ジエン、主にブタジエンに対する酢酸パラジウム (II)、パラジウム (II) アセチルアセトナート、*γ*-*δ*-ブトキシパラジウム (II) などのパラジウム (II) 化合物の触媒作用を検討した。共役ジエンとしてブタジエンを用いた場合の生成物は 1,3,7-オクタトリエンまたは、カルボン酸を多量に共存させた場合はそのカルボン酸付加物が主であるが、溶媒や反応条件を変えることによって、1,4,7-オクタトリエン、2,4,6-オクタトリエンも合成することができる。この反応は溶媒や塩基性塩の添加によって影響され、電子供与性媒体中で反応はよりすみやかに進行する。

この反応の触媒作用機構について検討し、溶媒効果が大きいこと、プロトン源が必須であることなどから、反応は低原子価パラジウム原子へのジエンの配位とプロトンによる二量化が主な過程であること、また生成したオクタトリエンの異性化は二量化の場合に比して高原子価のパラジウムの存在により起こっていると推定した。

1 緒 言

貴金属またはその化合物、例えば、Rh, Pd, Os, Pt またはその化合物などは水素添加や酸化反応の触媒として興味深い働きをすることが知られている。特に、パラジウム化合物はワッカー反応に代表されるようにオレフィン類の反応に対して顕著な触媒作用を示す。しかし、従来の研究では金属化合物の合成およびその構造解析において著しい進歩を示している反面、これらの触媒作用やその作用機構についてはまだ不明確なところが少なくない。

萩原¹⁾はテトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0)、(以後 Pd(Pφ₃)₄ とかく)、ビス (トリフェニルホスフィン) (無水マレイン酸) パラジウム (0) などの存在下でブタジエンが鎖状二量化し、1,3,7-オクタトリエンを生成すること、また、Smutny²⁾は塩化パラジウム (II) 存在下、フェノール中でフェノキシオクタジエンが生成することを報告した。そこで、著者らは 2 価のパラジウム化合物を用い、パラジウムがブタジエンの鎖状二量化にどのような触媒作用を示すかを検討し、有機合成反応の中間原料として有用なブタジエンの種々の鎖状二量体を、それぞれ選択率よく合成できる方法を見出したのでここに報告する。

2 実 験

2.1 試薬、溶剤類

塩化パラジウム (II) は日本エンゲルハルド社製市販品を常温で減圧乾燥したのち、アルゴン雰囲気下に保存、トリフェニルホスフィン市販品をエタノールで再結晶し、減圧乾燥ののち、アルゴンガス雰囲気下に保存したものを用いた。

溶剤類のヘキサン、ベンゼン、トルエン、エーテル、テトラヒドロフラン (THF) などは、ナトリウム-カリウム合金またはナトリウムアルミニウムテトラエチルで脱水脱酸素後、アルゴン気

流中で蒸留、エタノール、ブタノールなどは金属ナトリウムまたはマグネシウムリボンを加えて還流脱水後、アルゴン気流中で蒸留、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアニリン、ピリジンなどは水酸化カリウムで脱水後、アルゴン気流中で蒸留、アセトン、メチルエチルケトン塩化カルシウムで脱水後、アルゴン気流中で蒸留したものを用いた。

2.2 パラジウムの分析

パラジウム 5~10 mg を含む試料を正確に秤量し、硫酸 5 ml と少量の硝酸で分解してから蒸留水で 100 ml に希釈する。これから 25 ml をとり、0.01 N EDTA 20 ml を正確に加え、キシレノールオレンジ指示薬を用いて pH 4 で 0.01 N 硝酸ビスマスで逆滴定する。黄色から赤紫色に変わった点を終点とする。

また、ポーラログラフィーによっても分析を行なった。

2.3 パラジウム化合物の合成

以下に述べるパラジウム化合物の反応はすべてアルゴン気流下に行なった。

2.3.1 塩化パラジウムビス (トリフェニルホスフィン) Gmelin 記載の方法³⁾によった。

2.3.2 パラジウムアセチルアセトナート Pd(Acac)₂ の合成
塩化パラジウム 17.7 g (0.10 mol) とアセチルアセトン 30 ml (0.3 mol) にカセイカリ 20 g と水 200 ml を加え、40°C で 5 時間反応させると多量の黄白色粉末状固体が析出する。これをろ別してソックスレー抽出器に移し、トルエン 300 ml を用いて抽出し、冷却すると黄色針状晶が析出する。これをろ別、真空乾燥して 83% の収率で Pd(Acac)₂ を得た。赤外吸収スペクトル、NMR 測定から Pd(Acac)₂ なることを確認した。Pd 分析値: 35.4% (計算値 34.9%)。

2.3.3 Pd(Pφ₃)₄ の合成 Pd(Acac)₂ 2.2 g (7.2 mmol)、トリフェニルホスフィン 8.4 g (33.6 mmol) およびジエチルモノエトキシアルミニウム 3.8 g (14.5 mmol) をトルエン 60 ml 中で 80°C まで徐々に昇温しながら反応させる。この間、約 3 時間を要する。30°C で一時黄色粉末の析出が認められるが、60°C で黄色均一液となる。80°C で 1 時間反応した後、20°C に冷却し析出する黄色鱗片状結晶をろ別、ヘキサンで洗浄後、真空乾燥して 7.6 g, 91% の収率で Pd(Pφ₃)₄ を得た。赤外吸収スペクトル、NMR 測定および元素分析から Pd(Pφ₃)₄ なることを確かめた。

3) "Gmelin", 65 (Pd), p. 416 (1941).

*1 この報文を「遷移金属錯体の接触作用研究 (第 8 報)」とする。

*2 前報 (第 7 報), 荒川高晶, 宮本鎮徳, 工化, 74, 7 月号掲載予定。

*3 Takaaki ARAKAWA, Hirohiko MIYAKE 三井石油化学工業株式会社総合研究所: 山口県玖珂郡和木村。

1) S. Takahashi, T. Shibano, N. Hagihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 454 (1968).

2) E. J. Smutny, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 6793 (1967).

表 1 $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ によるブタジエンの反応

反応温度: 100°C, 反応時間: 10 hr

実験 No.	触媒系 (mmol)	ブタジエン (g)	溶媒 (ml)	媒 転化率 (%)	反応生成物 (%)

1	$\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ 0.46	0.46	12.4	酢酸 20	10	33	52	15
2	$\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ 0.25 酢酸 18.3	17.4	トルエン エチレンオキシド	37 18	20	100	—	trace

2.3.4 ジブトキシビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム $\text{Pd}(\text{O}-i\text{Bu})_2[\text{P}\phi_3]_2$ の合成 塩化パラジウムビス(トリフェニルホスフィン) 1.1 g (1.6 mmol) と t -ブトキシカリウム 0.36 g (3.2 mmol) を THF 中, 20°C で反応させると, 赤色均一溶液になり, やがて白色粉末が析出する。これをろ別し, 母液を濃縮した。この赤色溶液は容易に変色し黄褐色になるため, 生成物を分離せずに, これ以後の反応にはこの反応混合物をそのまま用いた。

2.3.5 酢酸パラジウム(II), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ の合成⁴⁾ Wilkinson らの方法により合成した。

2.3.6 ビス(トリフェニルホスフィン)酢酸パラジウム, $\text{Pd}(\text{OAc})_2[\text{P}\phi_3]_2$ の合成 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 1.7 g (7.5 mmol) をトルエン 40 ml に溶解した濃赤色溶液に, トリフェニルホスフィン 3.9 g (15.0 mmol) をトルエン 40 ml に溶解した溶液を加えると, 添加と同時に黄色粉末が析出し, 3 時間かきまぜ下に反応させると溶液部は褐色となり, 粉末はやや緑色を帯びる。これをろ別し, ヘキサンで 3 回洗浄した後, 減圧乾燥して黄色粉末状固体 4.1 g を得た。元素分析と赤外吸収スペクトルから, これが $\text{Pd}(\text{OAc})_2 \cdot [\text{P}\phi_3]_2$ なることを認めた。収率は 72.8% であった。

$\text{Pd}(\text{OAc})_2[\text{P}\phi_3]_2$ の計算値 C 64.14%, H 4.85%

実測値 C 63.04%, H 4.42%

2.4 パラジウム化合物存在下での共役ジエンの反応

2.4.1 反応装置 共役ジエンの反応には 500 ml, SUS 32 電磁回転攪拌式または電磁上下攪拌式オートクレーブを用いた。少量の実験には 100 ml ガラス製オートクレーブを用いた。

2.4.2 反応操作, 後処理, 生成物の同定 パラジウム化合物存在下における共役ジエンの反応は, パラジウム化合物と種々の添加物を溶媒中で混合し, この触媒液と共役ジエンを -20°C 以下でオートクレーブ中に移し, 密閉した後, 徐々に昇温することによって行なった。反応温度は 90~120°C である。ブタジエンを用いたとき, 圧力は通常 7~12 kg/cm² に達する。所定の時間反応したのち, 未反応モノマーを留去し, 生成混合物の総重量を測定することにより転化率を求める。次に生成混合物を蒸留して触媒残渣および高分子量生成物を除いたのち, ガスクロマトグラフィーにより生成物の分析を行なう。また, カルボン酸を多量に用いた場合は, 炭酸ナトリウム水溶液で洗浄することによってこれを除き, 無水芒硝で脱水したのち, ガ

スクロマトグラフィー分析を行なった。

生成物の同定は, 既知のものはガスクロマトグラフィーの保持時間で行ない, 未知のものはガスクロマトグラフィーで分取精製後, 赤外吸収スペクトル, NMR, マススペクトルなどを用いて行なった。

2.5 パラジウム化合物によるオクタトリエンの異性化

2.5.1 $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ による 1,3,7-オクタトリエンの異性化 $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ 0.935 g, 1,3,7-オクタトリエン 18.0 g, 酢酸 1 ml, トルエン 20 ml を還流冷却器を備えた 100 ml フラスコ中に入れ 90~100°C でかきまぜながら反応させる。反応途中で適宜サンプリングしてガスクロマトグラフィーにより異性化の進行状況を調べる。

2.5.2 パラジウム(II) 化合物による 1,3,7-オクタトリエンの異性化 $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ 0.343 g, 1,3,7-オクタトリエン 18.0 g, 酢酸 1 ml, トリフェニルホスフィン 0.602 g, トルエン 20 ml, あるいは $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 0.362 g, 1,3,7-オクタトリエン 14.5 g, トリフェニルホスフィン 0.856 g, トルエン 40 ml を 2.5.1 に示したと同様に反応させた。約 2 時間後には異性化はほとんど完全に進行した (図 1 参照のこと)。

3 実験結果と考察

3.1 $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ による種々の溶媒中でのブタジエンと酢酸の反応

まず, 萩原¹⁾によって報告された $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ およびその誘導体の存在下でブタジエンの反応を行ない, 種々の溶媒の効果を検討した。表 1 の No. 1 に示すように $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ 存在下, 酢酸中で 100°C, 10 時間ブタジエンを反応させると 10% のブタジエンが反応し, 主に四種の生成物が得られる。ガスクロマトグラフィーで分取し, 赤外吸収スペクトル, NMR でそれらの構造を決定して, それぞれ 1,3,7-オクタトリエンが 33%, 1-アセトキシブテン-2 が 52%, 3-アセトキシオクタジエン-1,7 と 1-アセトキシオ

表 2 種々の溶媒中, $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ によるブタジエンと酢酸の反応

反応条件: $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$: 0.2~0.4 mmol, ブタジエン: 0.3~0.5 mol, 酢酸: 20 ml, 溶媒: 20~40 ml
反応温度: 90~110°C, 反応時間: 5~10 hr

実験 No.	溶媒	EDP (誘電率)	転化率 (%)	反応生成物 (%)

3	無水酢酸	(20.7)	65	35.3	18.3	46.4	
4	ピリジン	168(12.3)	75	13.8	25.9	60.3	
5	トリエチルアミン	238(2.4)	90	19.0	20.0	61.0	
6	ジメチルアニリン	148(5.1)	80	29.3	10.2	60.5	
7	DMF	107(37.7)	69	12.5	20.0	67.5	
8	アセトニトリル	49(37.5)	39	59.0	12.0	29.0	
9	THF	90	88	22.0	20.6	57.4	
10	アセトン	64(20.7)	51	16.5	21.5	62.0	
11	酢酸エチル	39(6.0)	65	5.0	24.0	71.0	
12	トルエン	2(2.4)	69	trace	29.5	70.5	
13	ヘキサン	1(1.9)	6	trace	24.0	76.0	

4) 松田 島, 光安哲夫, 中村悠一, 工化, 72, 1751 (1969); G. Wilkinson et al., *J. Chem. Soc.*, 1965, 3632.

表 3 $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ によるジエンとカルボン酸の反応

実験 No.	触媒系 (mmol)	ジ エン (g)	溶 媒 (ml)	媒 酸	反 応 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	反 応 時 間 (hr)	転 化 率 (%)	反 応 生 成 物 (%)
								そ の 他
14	$\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ AcONa	0.38 61.6	ブタジエン 118.7	酢 酸	100	5	77	32	19	49	
15	$\text{Pb}(\text{P}\phi_3)_4$ NaOH	0.48 40	ブタジエン 38.0	プロピオン酸 80	100	10	84	18	12	70	
16	$\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$	0.32	ブタジエン 29.3	ピリジン 40 ラウリン酸 13.1	100	5	90	59	13	28	
17	$\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$	0.42	ブタジエン 46.0	ピリジン 100 安息香酸 40	100	5	~100	35	14	30
18	$\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ $\text{Ni}(\text{OAc})_2$	0.22 0.68	ブタジエン 47.4	酢 酸	100	7	57	52	14	35	
19	$\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ AcOK	0.36 62.1	イソプレン 13.6	酢 酸	100	5	7	鎖状二量体 ~100, OAc trace			

クタジエン-2,7 の合計が 15% の選択率で得られた。しかるに, No. 2 に示すように酢酸の添加量を少なくすると 1,3,7-オクタトリエンが主生成物として得られるようになる。この反応に用いたエチレンオキシドは酢酸と同様に何らかの付加反応をすることを期待したのであるが, 大部分未反応であった。しかし, エチレンオキシドの添加は溶媒の極性を上昇させ, ブタジエンの転化率が向上することがわかった。

そこで溶媒を変えてその効果を検討した。その結果を Electron Donating Power (EDP)⁵⁾ および誘電率と共に表 2 にまとめる。

これによると, 電子供与性の大きい溶媒を用いるとブタジエンの転化率が向上することがわかる。もっとも, 溶媒として酢酸が一部同時に存在するので, 完全な比例関係にはなっていない。

これらの溶媒は $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ から $\text{P}\phi_3$ を追出して, ブタジエンの配位を容易にし, 同時に酢酸を解離して, アセトキシアニオン濃度を高める働きをしていると考えられる。そこでさらにアセトキシアニオン濃度を高め, その効果をみるために酢酸ナトリウムを添加した (表 3, No. 14)。塩基性塩の添加によって反応は容易に進行し, さらに金属パラジウムの析出を抑制して, パラジウムの触媒作用を永続させる効果があった。

次に酢酸以外のカルボン酸を用いた場合, またイソプレンの二量化についても検討した。結果を表 3 に示す。

以上の結果から, $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ のような低原子価パラジウム化合物を用いて, ブタジエンの鎖状二量化反応を行なう場合, 極性溶媒や添加物が大きな役割を演じていることがわかる。前述のように, これらは $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ から $\text{P}\phi_3$ を追い出す働きと, カルボキシアニオン供給の働きをすると考えられる。このことは, パラジウム化合物が, 用いた低原子価パラジウム化合物そのままの形で働いているのではなく, 配位的, 原子価的に不完全な状態が活性種となることを暗示している。このような観点から, 著者らはこの反応の触媒の活性種は 0 価からいく分高原子価にずれたものであると推定したい。No. 19 (表 3) に示す $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ に酢酸ニッケルを添加した反応系は, No. 1 (表 1) と比較して明らかに触媒活性の向上が認められるから, 均一混合触媒系においては反応系の巨視的電子状態が各金属原子に影響を与えると考えれば, この系はパラジウムが “0 価からいく分高原子価側にずれた状態” を作り出し, これがこの反応の触媒活性種であると推論することができる。

もっとも, 0 価からさらに低原子価側にずれる場合も考えて,

5) T. Kagiya, Y. Sumida, T. Iuoue, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 767 (1968).

$\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ に等モルのナトリウム-カリウム合金を添加して, ブタジエンの鎖状二量化を試みたが, パラジウム金属が析出するだけで, なんらの触媒作用も示さなかった。

3・2 2 価のパラジウム化合物による共役ジエンの反応

パラジウム化合物を用いた共役ジエンの反応における触媒活性種が 0 価からいく分高原子価によったパラジウム錯体系であるなら, 2 価のパラジウム化合物を適当な溶媒中で穏和な還元剤と併用することにより, 共役ジエンの鎖状二量化反応を促進するはずである。このとき用いるパラジウム (II) 化合物は容易に還元できるものがよい。それにはパラジウム-リガンド結合が σ 性であるもの, 例えばアルキル化物, カルボキシレート, アルコキシド, アセチルアセトナート等が考えられる。そこで, このうち比較的容易に得られる酢酸パラジウム (II), パラジウム (II) アセチルアセトナート, およびパラジウム (II) アルコキシド (in situ) を用いてジエンの反応を行なった。

それらの結果をまとめて表 4 に記す。

No. 20 に示すように酢酸パラジウムはわずかながらブタジエンの鎖状二量化反応に対して触媒活性を示す。この反応では, おそらくブタジエンが還元剤として働くと考えられるが, 活性状態のパラジウムが不安定であるために, 容易に金属パラジウムとなって析出する。ブタジエンの反応率が悪いのはこれが原因である。No. 21, 22 にみられるようにモノオレフィンを添加するといく分活性の向上がみられる。これは, ワッカー反応において詳細に検討されているように, 共役ジエンに比べて, モノオレフィンは 2 価のパラジウムに対する反応性が高く, 還元力が強いためと考えられる。しかし, この場合にも金属パラジウムの析出が速く, 転化率は低い。

活性状態の遷移金属を安定化するには, 従来の研究で知られているように, 電子供与性化合物が有効である。そこで No. 23~27 に示すように, 低原子価遷移金属の安定化効果をもつシクロオクタジエン, ピリジン, ジピリジル, トリフェニルホスフィン, あるいは前節の実験においてパラジウム金属析出を抑制する効果のあった酢酸ナトリウムの添加を検討した。結果は, シクロオクタジエン, ピリジン, 酢酸ナトリウムはいずれも効果はあるが, 十分ではなく, 反応中に金属パラジウムの析出がおこること, ビピリジンはその強い配位力のためブタジエンの攻撃を妨げ, 反応を完全に抑えてしまうこと, 結局, 第三級ホスフィン類のみが金属の析出を抑え, かつブタジエンの反応を効率よく行なわせることがわかった。No. 27 と No. 28 を比べるとオクテン-1 の添加がブタジエンの転化率を一層向上させる。これはブタジエンの還元

表 4 パラジウム (II) 化合物によるブタジエンと酢酸の反応

溶媒: 酢酸 40 ml 使用

実験 No.	触媒系 (mmol)	ジエン (g)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	転化率 (%)	反 応 生 成 物 (%)					そ の 他
20	Pd(OAc) ₂	0.5	ブタジエン 25.2	60~70	7	21.6	trace	2.1	6.1	90.0	OAc trace
21	Pd(OAc) ₂ <i>n</i> -オクテン	0.7 2 ml	ブタジエン 23.4	100	10	30.5	4.5	11.5	13.0	69.0	OAc 2.0
22	Pd(Acac) ₂ <i>n</i> -ヘキセン-1	0.5 2 ml	ブタジエン 29.4	100	4	27.4	2.2	trace	14.8	82.3	trace
23	Pd(OAc) ₂ COD	0.6 5 ml	ブタジエン 27.3	100	7	43	2.2	7.2	22.7	51.9	未知物 10.0 OAc 6.0
24	Pd(OAc) ₂ Py ₂	0.6	ブタジエン 35.8	80	7	29.0	1.6	11.9	12.1	70.4	未知物 2.6 OAc 1.4
25	Pd(OAc) ₂ AcONa	1.0 16	ブタジエン 37.0	90~95	5	46.4	1.7	3.1	12.7	79.1	未知物 1.9 OAc 1.5
26	Pd(OAc) ₂ Bipy	0.9 2.0	ブタジエン 26.1	90~95	15	0	—	—	—	—	ポリマー trace
27	Pd(OAc) ₂ (Pφ ₃) ₂	0.3	ブタジエン 25.1	80~90	10	52.0	21.9	5.7	18.8	41.4	未知物 5.7 OAc 6.6
28	Pd(OAc) ₂ (Pφ ₃) ₂ <i>n</i> -オクテン-1	1.0 5 ml	ブタジエン 32.9	100	13	74.6	26.3	1.7	16.9	38.6	未知物 7.4 OAc 9.1
29	PdCl ₂ (Pφ ₃) ₂ <i>n</i> -ヘキセン-1	0.8 2 ml	ブタジエン 28.3	90~100	7.5	10.0	—	100	—	—	—
30 ^{a)}	PdCl ₂ (C ₂ H ₄) Pφ ₃	2.3 5.0	ブタジエン 70.1	110	14	trace	3.8	68.8	7.2	9.5	未知物 6.7 OAc 4.0
31 ^{b)}	Pd(Acac) ₂ Pφ ₃ <i>n</i> -ヘキセン-1	1.0 1.1 1 ml	ブタジエン 21.1	110	9	88.4	11.8	4.4	27.3	56.5	—
32	Pd(Acac) ₂ Pφ ₃ AcONa <i>n</i> -ヘキセン-1	1.0 1.3 2.0 1 ml	ブタジエン 29.1	110	9	70.1	32.5	10.8	18.0	38.3	0.4
33	Pd(OAc) ₂ Pφ ₃ <i>n</i> -ヘキセン-1	0.8 1.3 1 ml	イソブレン 26.4	100	8	68.0	イソブレン二量体酢酸付加物 69%				未知物 31

注) OAc: OCOCH₃, COD: シクロオクタジエン-1.5, Py: ピリジン, Bipy: α, α'-ピリジン

a) 酢酸 90 ml 使用 b) 酢酸 20 ml, ピリジン 20 ml の混合溶媒使用.

表 5 パラジウム (II) 化合物によるブタジエンの二量化反応

実験 No.	触 媒 系 (mmol)	ブ ジ エ ン (g)	溶 媒 (ml)	反応温度 (℃)	反応時間 (hr)	転 化 率 (%)	反 応 生 成 物 (%)
							そ の 他
34	Pd(OAc) ₂ (Pφ ₃) ₂ 0.2 AcOH 2 ml <i>n</i> -オクテン-1 2 ml	59.5	—	110	7	41.0	70.2	—	1.7	—	未知物 6.0 OAc 7.5 OAc 14.7
35	Pd(OAc) ₂ (Pφ ₃) ₂ 0.5 AcOH 2 ml <i>n</i> -オクテン-1 1 ml	26.9	アセトン 40	90~110	6	~100	46.2	34.4	—	19.4	—
36	Pd(OAc) ₂ (Pφ ₃) ₂ 0.3 <i>n</i> -オクテン-1 1 ml	31.7	トルエン 50	100~110	4	63.0	91.3	—	7.1	—	未知物 1.6
37	Pd(OAc) ₂ (Pφ ₃) ₂ 0.5 AcOH 2 ml <i>n</i> -オクテン-1 2 ml	22.4	シ ク ロ ヘキサン 40	100~120	6	72.8	76.9	16.2	—	—	未知物 6.9
38	Pd(OAc) ₂ (Pφ ₃) ₂ 1.4 AcOH 2 ml <i>n</i> -オクテン-1 2 ml	242.2	ベンゼン 100	100	20	93.0	90.9	1.6	7.5	—	—
39	Pd(Acac) ₂ 0.9 Pφ ₃ 2.0 AcOH 2 ml <i>n</i> -ヘキセン-1 2 ml	30.0	トルエン 40	90~100	5	94.0	93.3	—	6.7	—	—
40	Pd(Acac) ₂ 1.2 Pφ ₃ 3.0 AcOH 2 ml <i>n</i> -ヘキセン-1 2 ml	111.8	エーテル 60	100~110	16	79.5	81.5	8.2	1.8	—	OAc 0.9 OAc 1.7 OAc 4.3
41	Pd(OAc) ₂ 0.8 Pφ ₃ 1.3 AcOH 1 ml <i>n</i> -ヘキセン-1 1 ml	40.2	DMF 40	110	3	97.0	93.4	6.6	—	—	—
42	PdCl ₂ (Pφ ₃) ₂ 1.5 <i>t</i> -BuOK 2.0 AcOH 1 ml <i>n</i> -ヘキセン-1 1 ml	27.4	THF 40	90~110	6	92.0	96.0	1.9	0.4	1.7	—
43	Pd(OAc) ₂ 0.8 φCOOK 1.2	38.3	トルエン 40	80	16	45.3	23.9	—	76.1	—	—
44	Pd(Acac) ₂ 0.6 P(φ) ₃ 1.2 AcOH 2 ml <i>n</i> -ヘキセン-1 2 ml	30.0	トルエン 40	90~105	13	99.5	95.6	2.2	2.2	—	—

注) AcOH: 酢酸, φ-COOK: 安息香酸カリウム, DMF: ジメチルホルムアミド, φ: シクロヘキシル

力が十分でなく、さらに還元力の強いモノオレフィンの存在が好ましいことを示している。

No. 29, 30 に塩化パラジウム (II) 誘導体によるブタジエンと酢酸の反応を示した。この場合、いずれも熱二量化生成物である 4-ビニルシクロヘキセンが主生成物である。これは塩化パラジウムが容易に活性状態まで還元されないためと考えられる。また、No. 31, 32 に極性溶媒および塩基性塩の添加効果を検討した。ピリジンは酢酸付加物を増加させるが、酢酸ナトリウムは顕著な効果を示さない。

3・1 で $\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_4$ によるブタジエンの反応は、酢酸の量が少ないときは主に 1,3,7-オクタトリエンを生成することを述べた。そこで、パラジウム (II) 化合物を用いた場合にも同様の検討を行なった。表5に示すように、種々のパラジウム (II) 化合物を用い、トリフェニルホスフィン、オレフィン、酢酸の存在下、種々の溶媒中でブタジエンは高転化率、高選択率で 1,3,7-オクタトリエンに鎖状二量化する。ただ、特異な例として、アセトン溶媒中の反応では、この他に3種の生成物が得られた。ガスクロマトグラフィーによって分取精製し、赤外吸収スペクトルおよび NMR スペクトルを用いて構造の検討を行ない、それらは 1,4,7-オクタトリエン、1,4,6-オクタトリエンおよび 2,4,6-オクタトリエンなることを確認した。

また、パラジウムの安定化剤として、トリフェニルホスフィンのほかに、トリシクロヘキシルホスフィンのようなアルキルホスフィンが有効であり、安息香酸カリウムのような塩基性塩もある程度の効果を持つことがわかった。

表6に酢酸を添加しない系の反応結果を示した。

これによると、酢酸パラジウム系以外はブタジエンの鎖状二量化に対してまったく触媒活性を示さない。また、触媒量の第三級ブタノールやアセチルアセトンの添加も有効でないことがわかった。すなわち、この反応では酢酸の存在が必要であることがわかるが、この働きが酢酸特有のものであるかどうかである。これを確かめるため、他の酸性化合物、例えばリン酸や硫酸について検討した。結果を表7にまとめる。

酢酸でなくても、リン酸や硫酸でも助触媒効果があることがわ

表 6 酢酸をまったく添加しない系でのブタジエンの二量化

実 験 No.	触 媒 (mmol)	系	ブ タ ン ジ エ ン (g)	溶 媒 (ml)	媒	反応温度 (℃)	反応時間 (hr)	転 化 率 (%)	反応生成物(%) ビニルシクロヘ キセン
45	PdCl ₂ <i>t</i> -BuOK	1.6 3.4	44.0	THF	60	90~110	5	3.1	100
46	PdCl ₂ (Pφ ₃) ₂ <i>t</i> -BuOK	0.1 0.23	24.4	THF	50	90~100	7	trace	100
	<i>n</i> -ヘキセン-1	2 ml							
47	PdCl ₂ (Pφ ₃) ₂ <i>t</i> -BuOK	0.1 0.23	33.0	THF	50	90~100	7	trace	100
	<i>t</i> -BuOH	2 ml							
	<i>n</i> -ヘキセン-1	2 ml							
48	Pd(Acac) ₂ Pφ ₃	0.6 1.2	33.1	トルエン	40	95~100	8	trace	100
	<i>n</i> -ヘキセン-1	2 ml							
49	Pd(Acac) ₂ Pφ ₃	0.6 1.2	31.0	トルエン	40	95~100	7	trace	100
	アセチルアセトン	2 ml							
	<i>n</i> -ヘキセン-1	2 ml							

注) Bu-: ブチル C_4H_9 -

かる。このときの生成物は 1,4,6-オクタトリエン、1,4,7-オクタトリエン、2,4,6-オクタトリエンが増加する。これらは、おそらく酸によるカチオン異性化生成物であろう。

以上の結果から、酢酸の働きはプロトンの供給であると推定した。

次に、原料としてブタジエンの代りに、ナフサ分解生成物中の C_4 混合物 (以下 BB と略す) を用いて実験を行なった。結果は表8に示したとおり、BB 中のブタジエンはほぼ定量的に鎖状二量化しているが、その生成物は予想に反して大部分 2,4,6-オクタトリエンであった。そこで生成トリエンの異性化について検討を加えた。

3.3 オクタトリエンの異性化

さきに、アセトンを溶媒としたブタジエンの反応でオクタトリエン異性体の生成がみられた。今また BB の使用により生成物のオクタトリエンは異性体が多かった。このような異性体生成の原因を知るためには、まずこの異性体が一次生成物かどうかを知る必要がある。そこで、単離した 1,3,7-オクタトリエンをパラジウム化合物の存在下にトルエン中で反応させた。その結果を図1に示す。

酢酸パラジウムの場合、酢酸が存在しなくても数時間内にはほとんど完全に異性化する。

図1から、2 価のパラジウム化合物を用いたときは異性化は簡単におこるが、0 価のパラジウムのときは殆ど異性化しないことがわかる。このことはブタジエン二量化時に、未還元パラジウムが残っていると、生成した 1,3,7-オクタトリエンは 2,4,6-オクタトリエンに異性化することを示している。なお、1,3,7-オク

表 7 酢酸以外のプロトン源によるジエンの反応

実 験 No.	触 媒 (mmol)	系	ジ エ ン (g)	溶 媒 (ml)	反応温度 (℃)	反応時間 (hr)	転 化 率 (%)	反 応 生 成 物 (%)
								未知物質
50	$\text{Pd}(\text{Acac})_2$	0.5	ブタジエン 26.7	トルエン 40	90~100	11	77	69.6	—	—	30.4	—
	$\text{P}\phi_3$ リン 酸 <i>n</i> -ヘキセン-1	1.0 1 ml 1 ml										
51	$\text{Pd}(\text{Acac})_2$	0.5	ブタジエン 30.0	アセトン 40	90~100	11	~100	87.6	—	—	10.0	2.4
	$\text{P}\phi_3$ リン 酸 <i>n</i> -ヘキセン-1	1.0 1 ml 1 ml										
52	$\text{Pd}(\text{Acac})_2$	0.6	ブタジエン 18.6	メチルエ チルケト ン 40	100~120	11	49	trace	37.9	1.6	52.9	7.8
	$\text{P}\phi_3$ 硫 酸 <i>n</i> -ヘキセン-1	0.8 0.5 ml 1 ml										
53	$\text{Pd}(\text{Acac})_2$	0.5	イソブレン 27.2	アセトン 40	80~100	6	58	鎖状 2 量体混合物 55%, 他 3 量体以上				
	$\text{P}\phi_3$ リン 酸 <i>n</i> -ヘキセン-1	1.0 2 ml 2 ml										

表 8 BB 混合物およびそれに関連した反応

実験 No.	触媒系 (mmol)	ジエン (g)	溶媒 (ml)	反応温度 (℃)	反応時間 (hr)	転化率 (%)	反 応 生 成 物 (%)

54	Pd(OAc) ₂ Pφ ₃ AcOH 2 ml	2.6 6.4 2 ml	BB 103.3 (ブタジエン 38%)	トルエン 100	110	7	~100	5.1	trace	trace	94.9
55	Pd(Acac) ₂ Pφ ₃ AcOH n-ヘキセン-1 2 ml	1.2 2.6 2 ml 2 ml	BB 120.0 (ブタジエン 34.5%)	ベンゼン 100	105	8.5	~100	1.7	8.3	6.5	83.5
56	Pd(OAc) ₂ Pφ ₃ AcOH n-ヘキセン-1 2 ml	1.0 2.0 2 ml 2 ml	ブタジエン 71.5	トルエン 100 イソブテン 16 g	100~120	3.5	92	93.7	6.3	trace	—
57	Pd(OAc) ₂ Pφ ₃ AcOH n-ヘキセン-1 メチルアセチレン0.58 g	0.5 1.0 1 ml 1 ml	ブタジエン 18.7	トルエン 50	100~115	4	93	97.2	2.8	—	—
58	Pd(OAc) ₂ Pφ ₃ AcOH n-ヘキセン-1 H ₂ O	0.3 0.6 1 ml 1 ml 1 ml	ブタジエン 23.2	トルエン 30	90~110	7	77	85.1	12.6	trace	2.3
59	Pd(Acac) ₂ Pφ ₃ AcOH n-ヘキセン-1 1 ml	0.6 1.2 1 ml 1 ml	ブタジエン 23.4	トルエン 40 n-ブテン-2 15 g	100~110	7	99	71.1	23.4	trace	5.5
60	Pd(Acac) ₂ Pφ ₃ AcOH n-ヘキセン-2 4 ml	0.8 1.4 1 ml 4 ml	ブタジエン 24.5	ベンゼン 40 シクロヘキサ ン	105~120	6.5	92	trace	—	—	~100
61 ^{a)}	Pd(Acac) ₂ Pφ ₃ AcOH n-ヘキセン-1 2 ml	0.8 1.4 2 ml 2 ml	BB 71.3 (ブタジエン 35%)	トルエン 40	110~120	10	92	54.7	26.5	—	19.7

注) AcOH: 酢酸 a) 触媒系を混合後 25°C で 20 時間かきまぜ充分熟成してから使用

トリエンは酢酸のみの中ではまったく異性化しない。

次に、BB 混合物を原料にした場合、および差異を明確にするために、ブタジエンに BB に含まれると考えられる各成分を添加した系を検討した。結果を表 8 に示す。また表 9 には実験 No. 54 に用いた BB 反応前後の組成変化を示した。

表 8 の実験によると、iso-ブテン、メチルアセチレンの添加効果はまったくなく、水、ブテン-2 は少し 2,4,6-オクタトリエンを増加させることがわかった。ヘキセン-2 の添加では大部分 2,4,6-オクタトリエンになる。すなわち、内部オレフィンの共存が間接的に異性体生成の原因になっているようである。

一方、No. 61 の実験に示すように、パラジウム (II) アセチルアセトナート-トリフェニルホスフィン-酢酸および n-ヘキセン-1 を混合後 25°C で 20 時間以上熟成したものを触媒として用いた BB の反応では、生成物は 1,3,7-オクタトリエンが大部分である。この系はパラジウムがすべて還元されたブタジエン二量体の触媒になっていると考えられる。ここ

表 9 No. 54 に用いた BB の反応前後の組成変化

	原料中 % (対ブタン比)	残留ガス中 % (対ブタン比)
プロピレン	trace	0.8 (0.1)
イソブタン	1.1 (0.2)	3.0 (0.4)
n-ブタン	5.6 (1.0)	8.3 (1.0)
ブテン-1	18.5 (3.3)	6.6 (0.8)
イソブテン	28.1 (5.0)	47.7 (5.7)
t-ブテン-2	5.3 (0.9)	22.0 (2.6)
c-ブテン-2	3.4 (0.6)	11.6 (1.4)
ブタジエン	38.0 (6.8)	0 (0)

(a) Pb(Pφ₃)₄ (b) Pb(OAc)₂

図 1 1,3,7-オクタトリエンの異性化

—●—: 1,3,7-オクタトリエン, ...●...: 1,4,7-オクタトリエン
—○—: 2,4,6- " , ...○...: 1,4,6- "

図 2 BB を用いたときのオクタトリエンの異性化

反応条件 Pd(Acac)₂: 0.7 mmol, Pφ₃: 0.35 mmol, AcOH: 35 mmol
ベンゼン: 60 ml, BB: 100 g, 反応温度: 105°C
●: 1,3,7-オクタトリエン, ○: 1,4,7-オクタトリエン
○: 2,4,6-オクタトリエン

でも、未還元原子価の高いパラジウムが生成オクタトリエンを異性化する作用をもつことを示している。

さらに、オクタトリエンの異性体の生成機作を明確にするために、パラジウム(II)アセチルアセトナートトリフェニルホスフィン、酢酸およびベンゼン存在下におけるBBの反応生成物の経時変化をガスクロマトグラフィー分析で追った。その結果が図2である。これによると、反応の一次生成物は、1,3,7-オクタトリエンであり、ブタジエンがほぼ無くなった時点でその異性化が始まり、1,4,7-オクタトリエンを経て2,4,6-オクタトリエンになるものと考えられる。

以上の結果から、パラジウム(II)化合物を用いたブタジエン

の鎖状二量化反応では、低原子価パラジウムにより一次生成物である1,3,7-オクタトリエンが生成し、次に比較的高原子価のパラジウムによって、ゆっくり1,4,7-オクタトリエンを経て2,4,6-オクタトリエンに異性化すること、そして反応時間を適当に制御すれば、これらのオクタトリエンをいずれも選択的に合成できることが明らかとなった。

本研究の発表を許可された当社総合研究所長泉潔氏はじめ、常に多大の関心とお力添えをいただいた反応合成研究部長徳住唯一博士、赤外吸収スペクトルの川野清治氏、NMRスペクトルの赤名義徳氏、元素分析の勝間行雄氏ならびに実験の一部を担当していただいた芦村百合子嬢に感謝します。

パラジウム塩を触媒とするアセトアルデヒドと無水酢酸の反応

(昭和46年2月3日受理)

正 田 勝 康^{*1}

酢酸中酢酸ビニルは塩化パラジウムによりアセトアルデヒドに分解するが、その過程中にビニルアルコール型錯体が存在すると推測し、この逆反応も起こる可能性があると考え、塩化パラジウムを触媒とする無水酢酸とアセトアルデヒドとの反応による、酢酸ビニルの新合成反応が試みられた。塩化パラジウム触媒のみではエチリデンジアセテートが生成するが、酢酸ナトリウム、塩化リチウム、酢酸銅等が反応系に加えられると酢酸ビニルが生成することが認められた。酢酸ビニル合成反応の最適反応温度は60°Cでアセトアルデヒド当り酢酸ビニルの収率は2.6%であり、反応時間300分の時、パラジウム1モル当り酢酸ビニルは45.7 mol得られた。さらにこの反応の中間体として、アセトアルデヒド-塩化パラジウム錯体が存在すると考えられ、アセトアルデヒド-パラジウム錯体が合成され、熱分解ガスクロマトグラフィーにより確認された。この錯体と無水酢酸との反応にピリジンもしくはアセトアルデヒドが存在すると各種金属塩共存の必要なく酢酸ビニルが得られた。

1 緒 言

アセトアルデヒドのエノール型の存在については、 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5) \cdot (\text{CO})_2\text{CH}_2\text{CHO}$ が臭化水素で処理されると $[\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHOH}) \cdot (\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]^+\text{Br}^-$ として存在するとか、 $(\text{Cl}_2\text{PtCH}_2=\text{CH}-\text{OSiMe}_3)_2$ の加水分解による $(\text{Cl}_2\text{PtCH}_2=\text{CHOH})_2^{2)}$ の存在が知られている。またチタン酸エステルとアセトアルデヒドが反応して $\text{Ti}(\text{OR})_2(\text{OCH}=\text{CH}_2)_2^{3)}$ が生成するといわれているが、著者はアセトアルデヒドとチタン酸エステルよりビニルアルコキシチタン酸エステルを合成し、このエステルの酢酸イソプロピルによるエステル交換反応を行なうと、酢酸ビニルの生成が検出され、ビニルアルコール型の存在が確認された。

Clement らにより⁴⁾、酢酸ビニルは酢酸中塩化パラジウム-酢酸ナトリウムの存在下でアセトアルデヒド⁵⁾と無水酢酸に分解する事が認められた。この条件下では、エチリデンジアセテートの

生成は認められず、またエチリデンジアセテートはこの条件下では酢酸ビニルと酢酸に分解されない事が確かめられた。そこで著者は(1)のような平衡があると仮定すると逆反応の可能性があると考え、塩化パラジウムと種々の金属塩の存在下でアセトアルデヒドと無水酢酸を反応させ、エノール化アセチル化による酢酸ビニルの新合成法について検討した。その結果について報告する。

2 実験方法

2.1 反応装置

図1に示される装置が用いられ、アセトアルデヒド22gとキ

図1 反応装置

1: アセトアルデヒド滴下装置, 2: アセトアルデヒド発生装置
3: 反応槽, 4: トラップ

*1 Yoshiyasu MASADA 株式会社クラレ中央研究所：倉敷市酒津。

- 1) J. K. P. Arigaratne, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc.* 1964, 1.
- 2) Y. Wakatsuki, S. Nozakura, S. Murahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 273 (1969).
- 3) J. H. Hastan, U. S. P., 2708205 (1956).
- 4) W. H. Clement, C. M. Selwitz, *Tetrahedron Lett.*, 1962, 1081.
- 5) J. Smidt, *Angew. Chem.*, 71, 176 (1959).