UDC 547.623.07

103. 吉武寛人：2-Phenylphenol の水素添加と水素添加物の化学的研究 (第3報^{*1})
2-Phenylphenol の中圧液相水素添加

Hiroto Yoshitake: Chemical Studies on Hydrogenation of 2-Phenylphenol
and its Hydrogenated Products. III. Moderate Pressure
Hydrogenation of 2-Phenylphenol in Liquid Phase.

(Ube Nitrogen Factory, Ube Industries Ltd.*2)

In the previous paper, the high pressure liquid-phase hydrogenation of 2-phenylphenol (initial hydrogen pressure, 100~130 kg./cm²) was reported. It has been observed that these harsh conditions are not suitable to examine the course of reaction since the hydrogenation proceeds further in such case. Therefore, in this paper medium pressure liquid-phase hydrogenation (initial hydrogen pressure 50~90 kg./cm², hydrogen mole ratio, 6.8~12) was investigated and the important factors which influence the reaction and the products obtained were examined. Among eighteen tested catalysts, three nickel type reduction catalysts were found to be suitable. Copper-zinc catalyst showed less hydrogenation activity and among the reduction products, large amounts of 2-phenylcyclohexanone and 2-cyclohexylcyclohexanone were found. The following relationship between solvent used and hydrogenation speed were established: *tert*-butanol; propanol; iso-butanol; butanol; *sec*-butanol; methanol=259; 182; 129; 113; 108; 100, respectively. In the case of hydrogenation of 2-phenylphenol and its related compounds the reaction was proceeded more by the pressure than the temperature. The hydrogenation began from a pressure of about 80 kg./cm², irrespective of the kind of solvent and compound used. The formation of stereoisomers during the reaction was also studied. Similar to that of high pressure liquid-phase hydrogenation, in medium hydrogen pressure liquid-phase, *cis*-isomer rearranged into *trans*-isomer (*DL-trans*-2-cyclohexylcyclohexanol), depending upon the stage of hydrogenation.

(Received November 8, 1962)

前報^{*1}において著者は 2-phenylphenol (I), 4-phenylphenol (II) を初圧 100~130 kg./cm², 水素モル比 13.5~17.5 で高圧液相水添すると、まず phenol 基部分、ついで phenyl 基部分が水添されることより2個のベンゼン環の内 phenol 基のみ選択的に水添できること、また 2-phenylphenol (I) の水添生成物が9種の化合物よりなることを明らかにした。しかしこのような高圧水添では、反応が強力に進行するため、水素添加物の生成機構、触媒と水添生成物の関係、水添条件と立体異性体生成の関係、立体異性体相互の転移等微妙な点を解明することがむずかしい。

この観点から著者は引き続き水素初圧 50~90 kg./cm², 水素モル比 6.8~12.0 の比較的緩和な条件で 2-phenylphenol の中圧液相水添を行ない若干の興味ある知見を得た。

前報では中圧水添でも高圧水添と同様 phenol 基部分と phenyl 基部分の二段階に水添され、その水添生成物も高圧の場合と同じく9種の化合物よりなることを報告したが、他の触媒についてはまだ検討を加えていない。

そこで脱水、脱水素、異性化触媒を含めた18種の触媒について中圧液相水添を行ない Table I の結果を得た。

この結果のように、18種の触媒中、高度の水添性能を有するものは、ニッケル系触媒のみで他の触媒は 2-phenylphenol の 1~5% 程度を水添するに止まる。しかし、後者の少量の生成物はガスクロマトグラフィー、^{*1} IR スペクトル^{*1} より *DL-cis*-2-phenylcyclohexanol (VIII), *DL-trans*-2-phenylcyclohexanol (XIV), *DL-cis*-2-cyclohexylcyclohexanol (XXIV), *DL-trans*-2-cyclohexylcyclohexanol (XVIII) および少量の 2-phenylcyclohexanone (X), 2-cyclohexylcyclohexanone (XX) よりなり、2-cyclohexenylcyclohexanone (XXXI), phenylcyclohexane (XXIX), bicyclohexyl (XXVII) を含まないことがわかった。後者より回収した未反応の 2-phenylphenol は湿潤状態を呈し、IR スペクトルにあらわれる $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}}$ μ : 3.90 (associated-OH) の吸収より 1% 程度の水素添加物の混在が認め

*1 第2報：本誌，83，532 (1963)。

*2 Ogushi, Ube, Yamaguchi.

られた。

つぎに溶媒の種類が水添の難易におよぼす影響を知るために溶媒のみを変えて水添を行なった (Table II). この結果より *tert*-ブタノールを溶媒とした場合が最も水添が容易であり、ついでプロパノール, *iso*-ブタノール, ブタノール, *sec*-ブタノール, メタノールの順に水添性能が低下することがわかった. 水添時間, 水素吸収量ならびに IR 所見等より算定した水添速度比は *tert*-ブタノール : プロパノール : *iso*-ブタノール : ブタノール : *sec*-ブタノール : メタノール = 259 : 182 : 129 : 113 : 108 : 100 である. アセトンは常圧で 2-phenylphenol に先立って水添を受け *iso*-プロパノールとなるから水添溶媒としては適当でない. また Table II の結果より, 溶媒を変えて 2-phenylphenol (I) を水添する場合, 水添開始温度および圧力は, それぞれブタノール 91°, 84 kg./cm², *iso*-ブタノール 90°, 81 kg./cm², *sec*-ブタノール 95°, 81 kg./cm², *tert*-ブタノール 90°, 78 kg./cm², プロパノール 98°, 82 kg./cm², メタノール 90°, 81 kg./cm² であり, 2-phenylphenol の水添開始期は溶媒の種類および温度よりも寧ろ水添圧力に関係することが予想された. これを確めるため, W-4 程度の触媒活性を有するラネー・ニッケルを使用し, ブタノール中で 2-phenylphenol の近縁物質を水添したところ Table III の結果を得た. この結果を要約すれば, つぎのとおりである.

Starting material	Starting temp. (°C)	Starting press. (kg./cm ²)
Phenol	72	75
<i>p</i> -Cresol	96	80
4-Phenylphenol (II)	100	85
<i>o</i> -Cresol	100	81
Benzene	121	85
Biphenyl (XXVI)	93	82

すなわち, 特にその電子状態から水添し易い状態にあるフェノールを除き, 各近縁物質の水添開始圧力は 80 kg./cm² 付近にある. これらのことより 2-phenylphenol およびその近縁物質の水添には温度より圧力の影響が大きいと思われる.

水素添加物中の立体異性体については前報で *DL*-*cis*-2-phenylcyclohexanol (VIII), *DL*-*trans*-2-phenylcyclohexanol (XIV), *DL*-*cis*-2-cyclohexylcyclohexanol (XXIV), *DL*-*trans*-2-cyclohexylcyclohexanol (XVIII) および微量の 2-cyclohexenylcyclohexanone (XXXI) のあることを報告したが, 著者はこれらの立体異性体および 2-cyclohexenylcyclohexanone (XXXI) の生成比率と水添条件の関係を求め Table IV の結果を得た. 生成物は, 第2報¹⁾ のガスクロマトグラフィーのデータから解析した. W-4 程度の比較的活性の強い触媒を使って急速に中圧水添を行なうと, それより弱い安定化ニッケル触媒やフレーク状ニッケル触媒を使用し時間をかけるよりも *DL*-*cis*-2-phenylcyclohexanol (VIII) を多く生成し, その量は 90~91% に達する. (Table IV, Exptl. No. 14, 15, 16). 溶媒を変えてラネー・ニッケル触媒で水添すると, 2-phenylphenol (I) より *DL*-2-cyclohexylcyclohexanol (*cis*, *trans* 混合物) (XVI) に, *cis* 体 (VIII), (XXIV) より *trans* 体 (XIV), (XVIII) に変化する速さはブタノール > *iso*-プロパノール > *tert*-ブタノール > メタノールの順である. (Exptl. No. 23, 35, 50, 51).

中圧液相水添では圧力ならびに水素モル比が低いため, 第一段水添の段階 (第2報 Fig. 1 参照¹⁾) を過ぎると水添速度は次第に緩慢になる. この時新たに水素を補充すると短時間に高圧水添と同様に *DL*-*trans*-2-cyclohexylcyclohexanol (XVIII) が多量に生成する (Exptl. No. 36, 67, 73).

銅-亜鉛触媒の水添性能は極めて低いが生成物中には 2-phenylcyclohexanone (X) および 2-cyclohexylcyclohexanone (XX) が多量に含まれている.

これは要するに, 中圧水添時における立体異性体の消長も高圧水添の場合と同様に水添の進行とともに *cis* 体 (VIII), (XIV) が *trans* 体 (XIV), (XVIII) に転移するから, 生成物中の *DL*-*trans*-2-cyclohexylcyclohexanol (XVIII) が次第に増加することがわかった.

また 2-cyclohexenylcyclohexanone (XXXI) の異性体である 2-cyclohexylidenecyclohexanone (XXXIX) が水添生成物中に存在する可能性についても検討を加えたが, Reese¹⁾ および追って発表する予定の著者等の実験のごとく, 熱時容易に 2-cyclohexenylcyclohexanone (XXXI) に異性化されるから, 100° 以上の高温に曝される水

¹⁾ J. Reese : Ber., 75, 384 (1942).

Table I. Hydrogenation Results of 2-Phenylphenol (I) over Various Catalysts
Data in the Progress of Hydrogenation

Weight of Materials			Data in the Progress of Hydrogenation					Results			
Exptl. No.	Sample (g.)	Catalyst (g.)	Press./Temp. initial (kg./cm ² /°C)	Press./Temp. starting (kg./cm ² /°C)	Press./Temp. max. (kg./cm ² /°C)	Press./Temp. final (kg./cm ² /°C)	Reaction time (min.)	Volume of H ₂ absorbed (L at N.T.P)	Absorbed H ₂ mole/Sample	Yield (g.)	b.p. ₀ of Hydrogenated product
11	B85	a 10	71/30	87/107	87/177	62/177	210	48.4	4.32	77	180~181
12	B "	b "	71/23	97/148	97/168	68.5/165	170	39.3	3.51	86	137~184
13	A "	b "	71/20	—	104/162	104/161	—	5.3	0.47	85	60~190
14	A "	c "	71/26	91/135	91/157	63/156	260	45.0	4.02	80	60~181
17	B "	d "	71/25	—	116/200	116/199	—	6.0	0.53	80	60~187
19	B "	e "	71/27	—	115/196	115/196	—	2.7	0.24	75	60~190
20	B85	f "	71/26	—	117/196	117/196	—	3.5	0.31	75	180~188
21	B "	g "	71/26	—	119/204	119/202	—	4.5	0.40	77	170~190
22	B "	h "	71/26	—	117.5/201	117/200	—	4.4	0.38	80	60~190
25	A "	i "	67/27	—	123/224	123/222	—	3.5	0.32	77	60~185
31	B "	j "	71/32	110/200	110/204	88/204	140	31.3	2.8	67	60~182
32	B "	k "	70/30	—	118/205	118/205	—	3.4	0.31	84	60~195
33	B "	l "	70/33	—	113/208	113/208	—	8.5	0.76	79	60~195
34	B "	m "	66/31	—	109/210	105/200	—	7.6	0.68	79	60~192
36-1	B "	a "	71/30	84/107	84/155	45/143	200	58.4	5.2	79	60~182
36-2	B "	a "	71/30	102/180	102/199	94/192	130	21.8	1.95	76	60~183
52	B "	n "	70/30	—	110/214	110/214	90	4.8	0.43	78	60~183
58	B "	o "	70/31	—	104/208	104/208	—	3.0	0.27	83	60~189
59	B "	p "	70/30	—	109/224	109/224	—	3.1	0.28	82	60~189
60	B "	q "	70/30	—	109/220	109/220	—	3.6	0.31	69	60~189
80	B "	r "	71/31	—	108/220	108/220	—	4.2	0.36	76	60~189
1) Sample A and B represent undesulphurized 2-phenylphenol (I) (S content 0.3%) and desulphurized 2-phenylphenol (I) (S content 0.0007%)											

1) Sample A and B represent undesulphurized 2-phenylphenol (I) (S content 0.3%) and desulphurized 2-phenylphenol (I) (S content 0.0007%) respectively.

2) solvent : BuOH 250 cc.

3) Notes on catalysts used.

Catalyst		Origin (production No.)	Method of preparation
a	Raney Ni	Nikkikagaku (N 154)	
b	flaked Ni	" (N 121)	
c	stabilized Ni	" (N 103)	
d	Adkins type Cu-Cr	" (N 203)	
e	Mg-Si for thermal Cracking of oil	Mizusawa kagaku Co.	
f	Raney Cu	Selfmade	

g	Mg-Si-Al Foudrithermalcracking of oil	Standard vacuum oil Co.
h	Ni for reforming of hydrocarbon	Nikki Kagaku Co.
i	reduced Ni	Selfmade
j	"	"
k	"	"
l	"	"
m	"	"
n	Cu-Zn for dehydration of alcohol	Nikki kagaku Co. (N 211)
o	activated clay	Mizusawa Kagaku Co.
p	activated alumina	Sumitomo Kagaku Co.
q	Fe ₂ O ₃ for CO conversion	Selfmade
r	Pt black	"

by reduction of Ni(HCOO)₂ in dicyclohexylether
 by reduction of Ni(NO₃)₂ in high press. H₂
 by reduction of Ni(HCOO)₂ in low press. H₂ current
 by reduction of NiO made from Ni(NO₃)₂ in low press. H₂ current
 by reduction of Ni(OH)₂ in low press. H₂ current
 by oxidation of Fe(OH)₂ made from FeSO₄·7H₂O

Table II. Hydrogenation Results of 2-Phenylphenol (I) in Various Solvents

Exptl. No.	Condition			Hydrogenation			Results		
	Solvent (cc.)	Press./Temp. initial (kg./cm ² /°C)	Press./Temp. starting (kg./cm ² /°C)	Press./Temp. max. (kg./cm ² /°C)	Press./Temp. final (kg./cm ² /°C)	Reaction time (min.)	Volume of H ₂ absorbed (L. at N.T.P.)	Absorbed H ₂ mole/Sample	b.p. ₀ of Hydrogenated product (°C)
46	BuOH 250	71/30	84/91	84/180	61/180	110	50.1	4.5	83 60~183
48	sec-BuOH "	71/39	81/95	81/181	55/181	120	53.0	4.7	81 60~185
49	iso-BuOH "	71/33	81/90	81/145	56/145	90	47.4	4.2	81 60~188
50	MeOH "	70/32	81/90	81/145	65/143	110	44.9	4.0	77 60~192
51	tert-BuOH "	71/30	78/90	78/145	56/145	50	52.8	4.7	80 60~190
53	(Me) ₂ CO "	71/30	71/30	71/90	30/90	80	70.6	6.3	78 181~192
57	PrOH "	71/31	82/98	82/160	62/160	70	52.0	4.6	85 60~186

note : Sample 85 g., Catalyst Raney Ni 10 g.

Table III Results in Hydrogenation of Several Compounds related to 2-Phenylphenol (I)

Exptl. No.	Weight of materials		Condition			Hydrogenation			Results		
	Sample (g.)	Solvent (cc.)	Press./Temp. initial (kg./cm ² /°C)	Press./Temp. Starting (kg./cm ² /°C)	Press./Temp. max. (kg./cm ² /°C)	Press./Temp. final (kg./cm ² /°C)	Reaction time (min.)	Volume of H ₂ absorbed (L at N.T.P)	Absorbed H ₂ mole/Sample	Yield (g.)	b.p. ₀ of Hydrogenated product (°C)
42	B 85	BuOH 250	68/34	78/104	78/160	47/158	150	53.7	5.79	82	60~180
37	4-Phenyl-phenol(II) 85	"	71/29	85/100	85/165	46/163	140	60.8	5.42	83	60~198
38	Phenol 94	"	71/35	75/72	75/136	34/135	60	44.3	1.98	69	135~195
39	Benzene 78	"	71/28	85/121	85/149	41/146	120	63.1	2.82	72	60~190
40	p-Cresol 108	"	71/30	80/96	80/147	38/147	70	65.2	2.90	104	140~187
55	Biphenyl (XXVI) 38	" 125	71/33	82/93	81/198	71/182	170	43.9	7.84	35.5	60~150
56	o-Cresol 48	"	71/34	81/100	72/153	72/153	60	45.3	4.55	45	127~169

note : Raney Ni 10 g.

Table IV. Relationship between Condition of Hydrogenation and Ratio of Stereoisomers on the Hydrogenation of 2-Phenylphenol (1)

Exptl. No.	Weight of Materials			Condition of Hydrogenation			
	Sample (g.)	Catalyst (g.)	Solvent (cc.)	Press./Temp. initial (kg./cm ² /°C)	Press./Temp. max. (kg./cm ² /°C)	Press./Temp. final (kg./cm ² /°C)	Reaction time (min.)
5	A 85	Raney Ni 10	BuOH 250	60/26	69/82	41/165	130
6	"	"	"	134/24	159/96	119/205	310
7	"	"	"	123/22	147/87	112/220	410
8	"	"	"	100/19	120/84	85/219	310
9	"	"	"	122/24	149/90	140/143	50
14	"	Stabilized Ni 10	"	72/26	91/157	63/156	260
15	"	Raney Ni 10	"	81/23	94/105	72/104	120
16	B 85	Flaked Ni 10	"	71/21	99/168	70/166	140
23	A 85	Raney Ni 10	iso-PrOH 250	71/24	81/145	52/145	130
31	B 85	Reduced Ni 10	BuOH 250	71/32	110/204	88/204	140
35	B 42.5	Raney Ni 10	"	63/30	73/185	64/173	120
36-1	B 85	"	"	71/30	84/155	45/143	200\330
36-2	"	"	"	71/30	102/199	94/192	130\330
41	"	"	"	71/31	81/130	62/130	30
44	"	"	"	71/30	83/163	57/160	130
50	"	"	MeOH 250	70/32	80/145	65/143	110
51	"	"	tert-BuOH 250	71/30	78/145	56/145	50
52	"	Cu-Zn 10	BuOH 250	71/30	110/214	110/214	90
64	"	Raney Ni 10	"	70/28	80/89	60/137	40
67-1	"	"	"	70/30	80/95	56/172	120\250
67-2	"	"	"	70/31	97/200	71/185	130\250
71	"	"	"	65/26	78/103	66/148	20
73-1	"	"	"	70/26	85/98	58/176	110\220
73-2	"	"	"	70/28	102/248	79/225	110\220

Exptl. No.	Volume of H ₂ absorbed (L at N.T.P)	Absorbed H ₂ mole Sample mole	Yield (g.)	b.p. ₆₀ of Hydrogenated product (°C)	Ratio of stereoisomers (v/v%)				
					XX	XVIII	XXIV	XIV	VIII
5	51.9	4.66	86	60~185	0.1	22.3	24.5	37.2	15.9
6	84.6	7.56	86	158~179	0.1	60.5	39.4	—	—
7	84.6	7.56	84	165~178	—	40.8	56.1	3.1	—
8	86.3	7.70	81	165~178	—	47.5	49.2	3.2	—
9	36.3	3.24	82	141~184	—	0.6	0.4	4.0	—
14	45.0	4.02	80	60~181	—	3.2	11.0	17.1	71.7
15	36.7	3.27	82	142~182	—	1.2	4.6	3.3	90.9
16	40.6	3.62	80	147~187	trace	—	4.1	10.3	85.6
23	59.2	5.28	81	145~181	—	38.0	31.9	25.3	4.8
31	31.3	2.80	67	60~182	—	1.0	2.1	5.1	91.8
35	37.0	3.30	41	60~183	0.2	51.5	29.3	6.0	3.0
36-1	58.4	5.2	76	60~183	trace	58.6	41.4	—	—
36-2	21.8	1.95							
41	36.7	3.3	86	60~185	—	2.4	4.4	13.2	80.0
44	49.3	4.4	74	60~178	—	28.3	36.4	30.3	5.0
50	44.9	4.0	76	155~190	—	trace	3.9	4.9	91.2
51	52.8	4.72	80	60~190	—	9.2	19.8	40.0	32.0
52	4.8	0.43	7	60~180	0.1	6.9	8.0	8.0	77.0
64	40.9	3.65	86	60~186	—	trace	4.0	5.0	91.0
67-1	53.0	4.74	83	60~189	0.1	55.1	38.6	6.2	trace
67-2	40.8	3.64			—	trace	trace	9.3	90.7
71	30.3	2.70	82	60~188	—	32.3	45.1	17.7	4.9
73-1	51.7	4.62	83	60~184	—				
73-2	53.0	4.74			—				

note 1) Volume % of stereoisomer was calculated from peak area of gas chromatogram.

2) Reduced Ni was made from Ni(HCOO)₂ by reduction in H₂ current. (Exptl. part C)

添ならびに蒸留生成物中には, XXXIX の形で存在し得ず, XXXI としてのみ存在することが明らかとなった. このことに関連して 2-cyclohexylidenecyclohexanone (XXXIX) および 2-cyclohexenylcyclohexanone (XXXI) の構造上の問題について検討したが, このことは別に報告する予定である.

実 験 の 部

Raney Cu 触媒の調製 デパルダ合金の展開による.²⁾

還元 Ni の調製 a) $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ を dicyclohexylether 中で分解 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 290 g. を 300 cc. の水に溶解, 過剰の Na_2CO_3 を加え塩基性炭酸ニッケルを沈殿させる. 汙過後 2 回熱水で洗浄, 100° 以下で乾燥, 粉碎後 130 g. の 78% HCOOH 中に加えて溶解, $30\sim 35^\circ$ に保温, CO_2 ガスが発生しなくなった後 120° まで昇温, $160\sim 170^\circ$ で減圧乾燥, 得量 110 g.

この $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ 50 g. と新しく蒸留した dicyclohexylether 400 g. をかきまぜ機, 温度計, 留出管を付した 3 頸フラスコに入れ, 徐々に昇温, 水を dicyclohexylether と共沸させて留去し, 後 250° に 2 hr. 保持後放冷, 貯蔵, 使用直前汙過, MeOH で洗浄し使用した. 得量 15 g.

b) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ NiO を高圧 H_2 で還元 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 100 g. を磁製蒸発皿に取り, 砂浴上で加熱, 結晶水をでき得る限り低温度で除去後, NO_2 の発生がなくなるまで昇温加熱, NiO 得量 20 g.

NiO 15 g. を BuOH 100 cc. 中に懸濁, 2 L. ふりまぜ式オートクレーブに装入, 75% H_2 ガス (残部 N_2 ガス) を 27° , 30 kg./ cm^2 まで圧入, 256° , 71 kg./ cm^2 以下で還元.

c) $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ を H_2 気流中で還元分解 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ より $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ の製造は a) に準ず. かくして得た $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ 50 g. を磁製管中に採取. 管中の空気を N_2 ガスで置換. H_2 ガスを通じながら急速に昇温. $240\sim 245^\circ$ で還元. N_2 ガスを通じながら放冷. MeOH 中に取り出し貯蔵. 得量 14 g.

d) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ からの NiO を H_2 気流中で還元 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ からの NiO の製造は b) に準ず. この NiO 15 g を磁製管に秤取, 管中の空気を N_2 ガスで置換, H_2 ガスを通じながら加熱昇温. $410\sim 420^\circ$ で 3 hr. 還元, N_2 ガスを通じながら冷却. MeOH 中に取り出し貯蔵, 得量 10.5 g.

e) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を H_2 気流中で還元 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 150 g. を 150 cc. の水に溶解, 10% NaOH 500 g. を加え, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の沈殿をつくる. $70\sim 80^\circ$ の熱水で約 10 回傾斜洗浄し, アルカリを除去, 吸引汙過, 熱水洗浄後乾燥. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の得量 30 g. この $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 30 g. を磁製管に取り, 管中の空気を N_2 ガスで置換, H_2 ガスを通じながら $320\sim 330^\circ$ で 3 hr. 還元, N_2 ガスを通じつつ冷却, MeOH 中に取り出し貯蔵. 得量 14 g.

Fe_2O_3 触媒の調製 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 65 g. を 8% 水溶液とし, CrO_3 5 g. を溶解, 80° に加熱, 8% NaOH 230 g. を添加. 80° に保温しつつ 5.6 L. の O_2 ガスを吹き込み酸化. 生成した $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿を 80° の温湯で Na_2SO_4 の含量が 0.2% 以下となるまで傾斜洗浄し, これを汙過乾燥, 180° で 3 hr. 煅焼. Fe_2O_3 の得量 21 g.

本研究に当たり終始御懇篤なる御指導と本文の御校閲を賜った九州大学薬学科 田口胤三教授に, また御懇篤なる御鞭撻を賜った京都大学薬学部 上尾庄次郎教授ならびに恩師鈴木友二教授に厚く感謝の意を表します.

本研究の機会を与えられ終始, 御激励を辱けた当社常務取締役 中村良次氏, 当工場取締役所長 戸崎 昭氏, 実験に種々示唆を与えられた九州大学薬学科 川副裕一博士, 実験の一部に協力された当工場化成部 松田省吾, 谷藤 稔, 松井邦彦, 生島博行, 中谷康治, 原川盛夫の諸氏に深謝いたします.

宇部興産株式会社宇部窒素工場

2) L. Fauconau: Bull. Soc. Chim. France., 4, 58 (1937): “実験化学講座” 17 (下), 340 (1956), 丸善.