報 文

義酸ニッケルよりえられるニッケルを 触媒とする加圧水素添加の研究 (第9報)

Hydrogenation of Organic Compounds by the
Nickel Catalyst obtained from Nickel Formate (IX)

ニトリルの水素添加
Hydrogenation of Nitriles

笹 力*

Tsutomu Sasa

要旨 第1報でえたニッケル触媒を用いてシアン化ベンジル、プロピオニトリル、エチレンシアンヒドリンおよび2,4-ジクロロベンゾニトリルの水添を行い、相当する第1級アミンおよび第2級アミンをえた。つぎに第2級アミンの生成を避ける目的でアンモニアの存在下にシアン化ベンジル、エチレンシアンヒドリン、2,4-ジクロロベンゾニトリルおよび2-メチル-4-アミノ-5-シアノピリミジンの水添を行い、好収率で第1級アミンをえた。

ニトリルの接触還元では第1級アミンの他に第2級アミンを生成するが、Adkins¹⁾は第2級アミンの生成を最小限度に止めるためには原料中のハロゲンを除去し、多量の触媒を使用して反応を1~2 hr 内に終らせる必要があるとしている。筆者は第1報でえたニッケル触媒を

用いてシアン化ベンジル、プロピオニトリル、エチレンシアンヒドリンおよび2,4-ジクロロベンゾニトリルの水添を行い、相当する第1級および第2級アミンの混合物をえた。

結果を第1表に示す。

第 1 表

化 合 物	原料 (g)	触媒 (g)	溶 剤 (g)	反 応 条 件			生 成 物・理 論 収 率 (%)	
				最高圧 (atm)	最高温度 (°C)	時間 (min)		
シアン化ベンジル	30	1.55	メタノール	60	37	105	50	{56 β-フェネチルアミン 21 ジー(β-フェネチル)-アミン
プロピオニトリル	30	1.55	エタノール	60	58	124	60	{74 プロピルアミン 6 ジプロピルアミン
エチレンシアンヒドリン	30	1.55	メタノール	60	58	113	50	{37 γ-アミノプロパノール 16 ジ-(γ-オキシプロピル)-アミン
2,4-ジクロロベンゾニトリル	40	1.55	メタノール	80	49	108	30	{38 2,4-ジクロロベンジルアミン 8 ビス-(2,4-ジクロロベンジル)-アミン

Carothersら²⁾は Adams の酸化白金触媒を用いて、無水酢酸中に水添すれば第1級アミンがアセチル体としてえられ、第2級アミンの生成が避けられるとしているがニッケル触媒にはこの方法を適用することができない。Adkins および Schwoegler³⁾は Raney ニッケルによるニトリルの還元に大過剰のアンモニアを共存させるこ

とによつて第2級アミンの副生を抑制しうることを報告している。この外アンモニアの代りにカセイアルカリを共存させることにより第1級アミンのみをうる特許⁴⁾、メチルアミンあるいはフルフリルアミン、ベンジルアミンなどの共存下に第1級アミンの外に N-置換体をうる報告⁵⁾もある。筆者は第2級アミンの副生を避けるためアンモニアの存在下にシアン化ベンジル、エチレンシ

* 三井化学工業三池染料工業所 (大牟田市)

ンヒドリン および 2,4-ジクロロベンゾニトリルの水添を行い好収率で第1級アミンをえた。またビタミンB₁ 中間体 2-メチル-4-アミノ-5-アミノメチルピリミジンの原料 2-メチル-4-アミノ-5-シアノピリミジンの接触還元には、無水酢酸あるいはエタノール塩酸などを溶剤とし、白金パラジウムを触媒として行う方法⁶⁾が知られているが、第2級アミンが副生するために第1級アミンの収率が低い。Huber⁷⁾ は Raney ニッケル触媒を使用してアンモニアの存在下に水添を行い好収率で第1級

アミンをえたが、なお 4% の第2級アミンの副生を認めている。筆者はこの還元を義酸塩よりえたニッケル触媒によつてアンモニアの存在下に行つたが、再結晶してハロゲンを除いた原料を用いれば順調に反応して、90~94%の理論収率で第1級アミノ化合物をえた。この反応で第2級アミンの生成はいちじるしく還元時間を延長しあるいは未反応物を残す原因となることは Huber も指摘しているが、筆者の実験においては第2級アミンを生成せず、回収される触媒は数回の使用にたえた。結果を

第 2 表

化 合 物	原料 (g)	触媒 (g)	20% アンモニア -メタノール (g)	反 応 条 件			生成物・理論収率(%)
				最高圧 (atm)	最高温度 (°C)	時間 (min)	
シアン化ベンジル	47	1.55	70	30	110	120	80 β-フェネチルアミン
エチレンシアンヒドリン	12	1.55	30	30	99	60	69 γ-アミノプロパノール
2,4-ジクロロベンゾニトリル	49	1.55	50	58	105	55	82 2,4-ジクロロベンジルアミン
2-メチル-4-アミノ-5-シアノピリミジン	20	1.55	17%アンモニア-ブタノール 100	30	124	110	91 2-メチル-4-アミノ-5-アミノメチルピリミジン

第2表に示す。

なおエチレンシアンヒドリンおよび 2,4-ジクロロベンゾニトリルの接触還元あるいはアンモニア存在下における接触還元についてはこれまで報告されていない。

実 験 の 部

使用水素は前報記載のとおりである。オートクレブはアンモニアを加えない場合は内容 1 l のもの、他の場合は 400cc のものを使用し、反応はアンモニアを加える 2,4-ジクロロベンゾニトリルの場合の外すべて非恒圧法によつた。

A. アンモニアを加えない場合

(1) シアン化ベンジル 原料: bp 128~129.5°C (29 mmHg)。吸収開始 86°C。排出時アンモニア臭がある。生成物を蒸留してつぎの留分をえた。

留分	bp (°C/26 mmHg)	留出量 (g)
(1)	95~102	17.4
(2)	102~185	3.2
(3)	185~193	6.0
(4)	残 (タール)	0.7

留分(1)より塩酸塩を作り、エタノールで再結晶すれば mp 216~217°C の β-フェネチルアミンをうる。

分析値 N 8.96%

計算値 (C₉H₁₁NCl) N 8.89%

留分(3)の塩酸塩を 50% エタノールから再結晶すれば mp 264~265°C の ジ-(β-フェネチル)-アミンをうる。

分析値 N 5.44%, Cl 13.68%

計算値 (C₁₆H₂₀NCl) N 5.36%, Cl 13.57%

留分(2)は希塩酸に完全に溶解するので未反応原料を含まない。留分(1)および(3)を N 塩酸で滴定すれば β-フェネチルアミンおよび ジ-(β-フェネチル)-アミンの含有量はつぎのとおりである。

留分	試料(g)	NHCl 消費量(cc)	純度(%)
(1)	1.1543	9.38	98.4
(2)	2.2203	9.68	98.1

(2) プロピオニトリル 原料: bp 96~98°C。吸収開始 94°C。排出時にアンモニア臭。内容物を無水エタノールで洗いだし、精留すれば約 70°C よりアンモニア、アミンおよびエタノールを留出する。bp 75~78°C 留分約 100 g (留分(1)) を留去したのち残液をクライゼンフラスコで蒸留してつぎの留分をえた。

留分	bp (°C)	留出量 (g)
(2)	78~83	約 25
(3)	83~94	1.3
(4)	94~106	0.6
(5)	106~109	1.5
(6)	残	0.2

留分 (1), (2), (3) はいずれも第1級アミンを含みカルピラミン反応を呈する。

留分 (2) を過剰の塩化ベンゾイルと加熱, 水に排出, カセイソーダでアルカリ性として放置したのち濾過すれば mp 78~82°C の結晶をうる。エタノールで2回再結晶して mp 83.5~84.5°C の N-ベンゾイルプロピルアミンをえた。

分析値 N 8.81%

計算値 ($C_{10}H_{15}ON$) N 8.60%

留分 (5) の分析値はジプロピルアミンに一致する。

分析値 N 13.70%

計算値 ($C_6H_{15}N$) N 13.85%

(3) エチレンシアンヒドリン

原料: bp 120~130°C (23~25 mmHg)。吸収開始 44°C。生成物を蒸留してつぎの留分をえた。

留分	bp (°C/mmHg)	留出量 (g)
(1)	75~97/37	0.3
(2)	97~104/37→31	11.8
(3)	104~112/31	2.6
(4)	112~185/31→30	1.6
(5)	185~188/30→31	4.3
(6)	残 (タール)	2.2

留分 (2) を再留すれば bp 98~103°C (32 mmHg) で γ -アミノプロパノールである。

分析値 C 48.48%, H 12.13%, N 17.91%

計算値 (C_3H_7ON) C 48.00%, H 12.00%,
N 18.67%

留分 (5) ($[n_D^{20}]$ 1.4772) はジ-(γ -オキシプロピル)-アミンである。

分析値 C 53.34%, H 11.31%, N 10.80%

計算値 ($C_6H_{15}O_2N$) C 54.15%, H 11.28%,
N 10.53%

(4) 2,4-ジクロロベンゾニトリル

原料: mp 55~57°C。吸収開始 64°C。生成物よりメタノールの大部分を留去, 1夜放置すれば結晶が析出。濾過して結晶と濾液 (A) とに分けた。結晶は微緑色, 3.3 g。メタノールで再結晶すれば mp 255.5~256.5°C で一部融け, 灼熱すれば灰分を残す。灰分はオートクレープの銅が反応したものと思われる。濾液 (A) は水蒸気蒸留して留出液 1 l で止め, 留出液をベンゼンで抽出, 抽出液を脱水, 溶剤を留去したのち減圧蒸留して bp 127~132°C (22~21.5 mmHg) 留分 8.6 g をえた。塩酸塩にして水から3回再結晶すれば mp 262~263°C の 2,4-ジクロロベンジルアミンをあたえる。

分析値 N 6.61%, Cl 50.19%

計算値 ($C_7H_5NCl_2$) N 6.59%, Cl 50.15%

水蒸気蒸留残液および減圧蒸留残液をベンゼンで抽出し, 抽出液を乾燥, 溶剤を留去したのち減圧蒸留してつぎの留分をえた。

留分	bp (°C/mmHg)	留出量 (g)
(1)	143~145/33→26	6.8
(2)	145~224/26	0.9
(3)	224/26	0.6
(4)	224/26→26.5	3.1
(5)	残 (タール)	7.1

留分 (1) の塩酸塩を水から再結晶すれば mp 261~263°C, 前記の 2,4-ジクロロベンジルアミン標品と混融して融点は降下しない。留分 (4) はビス-(2,4-ジクロロベンジル)-アミンである。

分析値 C 48.29%, H 3.38%, N 3.94%,
Cl 42.14%

計算値 ($C_{14}H_{11}NCl_4$) C 50.15%, H 3.28%,
N 4.18%, Cl 42.35%

B. アンモニアを加える場合

触媒はすべてメタノールで洗滌, ジフェニルエーテルを除去して使用した。シアン化ベンジル, エチレンシアンヒドリン および 2,4-ジクロロベンゾニトリルの場合の第1級アミンの収量は生成物を蒸留し, A におけるそれぞれの結果と比較して決定した。

(5) シアン化ベンジル

原料: bp 99°C (10 mmHg)。吸収開始 57°C (22 atm) 生成物を蒸留してつぎの留分をえた。

留分	bp (°C/mmHg)	留出量 (g)
(1)	64~65/10→9	37.4
(2)	65~80/9	1.6
(3)	残 (タール)	2.3

留分 (1) よりえた塩酸塩 (mp 216~217°C) は β -フェネチルアミン塩酸塩標品と混融して融点降下しない。

(6) エチレンシアンヒドリン

原料: bp 114~116°C (17 mmHg)。吸収開始 40°C (20.5 atm)。生成物を蒸留してつぎの留分をえた。

留分	bp (°C/mmHg)	留出量 (g)
(1)	88~85/20→10	6.6
(2)	85~94/10	2.1
(3)	残 (タール)	1.6

(7) 2,4-ジクロルベンソニトリル 原料: mp 55~57°C. 吸収開始 50°C (34 atm). 生成物は 20 cc のメタノールで洗いだし、濾過して約 3 g の触媒とタールとの混合物をえた。濾液から溶剤を留去、蒸留してつぎの留分をえた。

留分	bp (°C/mmHg)	留出量 (g)	塩酸塩
(1)	86~103/10	1.8	メタノールから 2 回再結晶 mp 261~262°C
(2)	103~110/10	36.1	メタノールから再結晶 mp 259~261°C
(3)	110~130/10	3.5	メタノールから再結晶 mp 260~262°C
(4)	残 (炭化)	7.0	—

各留分よりえた塩酸塩を 2,4-ジクロルベンジルアミン塩酸塩標品と混融して融点は降下しない。

(8) 2-メチル-4-アミノ-5-シアノピリミジン 原料はアセトアミジン塩酸塩とエトキシメチレンマロンニトリルとから合成した微黄色の mp 248~249°C のもので、少量の食塩を含む。吸収開始 69°C (20.5 atm). 生成物はブタノールで洗いだして濾過、濾液から析出する結晶を濾取すれば微灰色結晶 (A) 1.8 g (mp 128~131°C) をうる。塩酸を加え蒸発乾固すれば mp 268~269°C (分解) の 2-メチル-4-アミノメチルピリミジン (I) 塩酸塩をうる。

分析値 N 26.43%, Cl 32.94%

計算値 (C₈H₁₂N₄Cl₂) N 26.54%, Cl 33.65%

濾液から減圧でブタノールを留去し、残渣を蒸留水 50 cc に溶解すれば不溶物はない。減圧下に水を留去し、硫酸デシケート中に乾燥すれば mp 90~118°C の微褐色粉末 (B) 19.9 g をうる。塩酸を加え蒸発乾固してえた塩酸塩は mp 253~255°C. これを少量の水に溶解、ピクリン酸エタノール溶液を加えてえられたピクラートをメタノールより再結晶すれば mp 216°C (分解) の I 化合物のジピクラートをうる。

分析値 N 23.42%

計算値 (C₁₈H₁₆O₄N₁₀) N 23.49%

粉末 (B) を N/10 塩酸でブロムフェノールブルーを指示薬として滴定すれば I の含有率 85.5%。

なお原料の不純、アンモニア使用量の不足、触媒の劣性などの原因で褐色の第 2 級アミンを副生することがある。この物質は水、メタノールに不溶、ブタノールに難溶で、反応生成物をブタノールで洗いだし、濾過すれば触媒とともにえられる。この混合物をメタノールで洗い、不溶物をブタノールと煮沸、濾過して触媒を分け、濾液からブタノールを留去すれば mp 269~271°C の第 2 級アミンをうる。

分析値 C 54.45%, H 6.51%, N 37.39%

計算値 (C₁₂H₁₁N₇) C 55.60%, H 6.57%,
N 37.83%

終りに本研究を御指導下さった三井化学工業 (株) 取締役技術部長安田三郎氏 (当時三池染料工業所研究部長) をはじめ実験に協力された辻芝雄、平井寛、元素分析を行われた青柳栄吉の諸君に深く感謝の意を表する。

なおこの触媒については下記の日本特許をえている。

- (1) 触媒製造法 (特許 168,048. 昭 19.)
- (2) 「ケトン」および「アルデヒド」の接触還元法 (特許 166,499. 昭 19.)
- (3) 接触還元による「アミン」類の製造法 (特許 169,283. 昭 20.)
- (4) 「ケトン」類より「アミン」類の製造法 (特許 169,282. 昭 20.)

(昭和 28 年 7 月 8 日受理)

文 献

- 1) Adkins, Reaction of Hydrogen with Organic Comp. over Copper-Chromium Oxide and Nickel Catalyst p. 54 (1940)
- 2) Carothers, Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 3051 (1925)
- 3) Adkins, Schwoegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3499 (1939)
- 4) U.S.P. 2,287,219 (1942), *Chem. Abst.*, **43**, 5033 (49)
- 5) 橋原, 高島, 小森, 工化., **56**, 497 (昭 28)
- 6) Greme, *Z. physiol. Chem.*, **242**, 89 (1936)
- 7) Huber, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 876 (1944)