有機接触還元

Organic Catalytic Reduction

浅原 照三*・三橋 啓了*

Teruzo ASAHARA Keiryō MITSUHASHI

I. ま え が き

有機化学工業において接触還元法が用いられる分野は広く、これに関するすぐれた解説書も多数出ているので、いまここに改めて基礎的な問題につき解説を試みる必要もない。また接触還元の進歩を述べるには、その装置の進歩改良された点を併記しなければ当をえたものとはいえないが、ここではこれらを省略し、最近の文献、特許に現われた研究のみを選んで紹介することにする。

最近の接触還元に関する研究のうち¹⁾、その大多数は触媒についての報文であり、多元触媒、担体の組合せにより、在来のものに比してより活性化された状態で触媒を用いる点に重点がおかれている。さらに触媒毒の研究が盛んになり^{2,3)}、毒作用物質を除去して活性を増すことはもちろん、逆に被毒作用を利用して選択還元を行おうとする点に興味がある。また接触還元反応機構に関する研究も活発に行われ、ある程度解明されてきたように思われる。

II. 不飽和化合物の水素化

アセチレンの水素化によりエチレンを生成する研究は広く行われているが、このさいの触媒の活性を、Pd, Ni, Pt, Cu, Fe, Al, Cd, Cr, Co, Ir, Mg, Zn について比較検討した結果、Cu は 350~400°C でわずかに水素化を行い、Fe も 330°C 以上で水素化を促進し、Ni は 200°C 以上で、Pt も 200°C 以上でいつそういちぢるしい水素化を行い、Pd は最も激しく水素化を促進し、その他のものは水素化を行わなかつた^{4,5)}。一般にアセチレンの部分還元には活性の低い担体付 Pt または Pd 触媒が用いられるが、このうちパラジウム-ケイソウ土(1:500~2000) は最も選択性がよく⁶⁾、150~200°C で 90% 以上のエチレンを得る⁷⁾。また被毒触媒として Pd を Hg, Pb, Bi など被毒したものもすぐれた選択性を示

し、三酸化バナジウムと Ni を γ -アルミナ担体に附着させた触媒も有効である⁸⁾。アセチレンの水素化のさい、不飽和二量体である 1,3-ブタジエンおよび 1-ブテンが副生するが、ことに Pd-ZnO-CrO-活性白土(1:260:240:10000) 触媒を使用した場合に多量生成し、150°C で空間速度 1500~1900 hr⁻¹ のときに 12~4% の不飽和二量体を副生する⁹⁾。Pd 触媒はこのほか、メチルアセチレンからのプロピレン生成反応、モノビニルアセチレンからのブタジエン生成反応など多くの部分還元に用いられる。エタノール、酢酸、キシレン中におけるラネイニッケル上のジビニルアセチレンの水素化機構も提出されている⁹⁾。アセチレンとアルデヒドまたはケトンとの付加反応により得られるアルキノールおよびアルキンジオールも容易に還元され、Pd, Pt, Ni, Fe 触媒で収率よくエチレン系アルコールが得られる。これはさらに飽和アルコールにまで還元するのも容易である。ブチンジオールは、還元鉄触媒を用い、50~80 atm, 20~95°C の条件で還元反応を行うと良好な選択水素化が進行してブチンジオールを生成する。同様にプロパギルアルコールはラネイニッケルをリンおよびイオウ化合物、たとえば三硫化リン、五硫化リンなどで被毒した触媒を用い選択還元を行うと好収率でアリルアルコールが得られる¹⁰⁾。

オレフィンの固体触媒上の気相水素化機構についてはおびただしい数の報文があり、またいくつかの総説もあるが^{11~14)}、オレフィンの固体金属上の吸着による associative mechanism (非解離機構) と、dissociative mechanism (解離機構) との二様の論争が続き、おのおのを支持する実験結果が多数あり結論的に統一できない。反応速度はだいたい -80~200°C の間では水素濃度に関して 1 次で、オレフィン濃度に関しては数 mm Hg 以上の分圧の場合は 0 次であると考えられる。また気相の場合エチレンと触媒の吸着水素の反応は速い反応であり、一方吸着水素の水素化によつて触媒表面から吸着エチレンが除去される段階は速度のおそい律速段階となる

*東京大学生産技術研究所(千葉市彌生町1)

と考えられる。なお溶媒中のオレフィンの接触還元の場合にもこの反応は水素濃度に関して1次反応、オレフィンに関して0次反応であつたが¹⁵⁾、さらにエタノール中 Adams 白金触媒を用いてアリルアルコール、ヘキセン-1の液相水素化を行つたときの反応速度の研究では、触媒表面に対する水素の拡散が律速段階となつてゐることがわかつた¹⁶⁾。ごく新しい報文¹⁷⁾によると、ニッケルフィルム上でエチレンと水素とが化学吸着を起して一部 complex surface を、一部 carbided surface を生成し、この表面から化学吸着した水素が除かれると同時にエタンとなる。そして重水素を用いた研究の結果、次の機構が提出された。

次にブタジエンを Pd で還元するとブテンと少量のブタンを生成するが、Pt 触媒を用いるとブタンの生成量を増す。これは Pd 触媒のときは選択水素化が主となり、まずブテンに水素化されて後にブタンへの水素化が促進されるためであつて¹⁸⁾、不飽和度の高い炭化水素が低いものより強い化学吸着により触媒表面を独占するためと考えられる。側鎖に二つの二重結合をもつた 1-フェニル-1,3-ブタジエンを酢酸中で Pt 触媒により水素化すると、室温でまず 3,4 位に水素が入り、次に 1,2 位、さらに芳香核に入る。またビニルシクロオクタテトラエンを Pt 触媒で水素化するとエチルシクロオクタンと 1-エチルシクロオクテンを生成し、Pd またはラネイニッケル触媒ではエチルシクロオクテンの4種の異性体を得る¹⁹⁾。ニッケル触媒としては還元ニッケル、ラネイニッケル、漆原ニッケル²⁰⁾のほかギ酸ニッケルをジフェニルエーテルおよびジフェニルの中で煮沸分解して得られる活性の強いニッケル²¹⁾などが用いられるが、ときには Ni と Cu, Al, Cr 等の混合触媒が有効なこともある。

不飽和のアルコール、アルデヒドおよびケトンでは、エチレン結合を選択的に水素化するために脂肪族ハライド²²⁾または金属ハライド²³⁾を加えた触媒を用いることがある。アクロレインは 50~60°C でプロピルアルデヒドに還元され、クロトンアルデヒドは、125°C で Ni と Cu の等量を軽石にそれぞれの酸化物として付加した触媒を用いると、78%の収率でブチアルデヒドを生成するが、10 atm 程度の加圧下 30°C で Ni: Al: 酸性白土 (1: 0.05: 1) の混合触媒を用いると収率は 92% に上昇する²⁴⁾。メシチルオキシドはラネイニッケル触媒を用い 160~70°C で 60% 収率のメチルイソブチルケトンに還元されるが、ヨウ化カリウム 0.6 m mole あるいはヨウ

化バリウム 0.2 m mole を添加すると選択性が上昇する²⁵⁾。チオフェンで被毒されたニッケル触媒を用いると、ホロンから高収率でバレロンが得られる。またベンザルアセトンは少量のクロロホルムを加えてラネイニッケルで水素化すると収率よくベンジルアセトンを生成する²⁶⁾。

芳香核の接触還元については多数のソビエトの報文があり、硫化タングステン触媒を用いベンゼンおよびその同族体を 150~200 atm, 400~20°C の条件で水素化するさいの反応速度の研究^{26, 27)}、Mo, Th, Co, Fe, Ni 等の酸化物、硫化物の触媒活性の研究²⁸⁾、30%ニッケルと70%アルミナ触媒によるベンゼンの水素化効果の研究がある²⁹⁾。またベンゼンの水素化にさいし、ニッケル、コバルト系の触媒活性を反応温度、触媒組成、結晶構造、X線回析、BET 表面積測定等から研究し³⁰⁾、20%までの鉄を混じたニッケル触媒は表面積増加によって活性を増していることがわかつた。本邦の研究としては、ギ酸ニッケルを分解して得たニッケル触媒は活性が強く、反応時間をいちぢるしく短縮し²¹⁾、また Ni-Al および Cu-Al 両合金を混ぜて同時に展開すると単独のラネイニッケルよりいちぢるしく活性の大きい触媒を得る³¹⁾。このとき Cu-Al 合金に Ni が少量含有されていると、やはり活性が大きく、ベンゼンはほとんど定量的にシクロヘキサンとなり、また反応速度は水素圧に比例する1次式に従う。Ni 触媒は芳香核を水素化する特性があるが、イオウ化合物を加えると核水素化能は全く消失する。しかし側鎖を水素化する力は変わらないので、これを利用してニトロベンゼンを水素化してアニリンを高収率で得ることができる。芳香族炭化水素を 450~800°F, 100~1000 psi において、シリカ 98~40%, アルミナ 2~60%の触媒で水素化するとアルキルシクロパラフィンを得る³²⁾。1-ジフェニルメチル-4-アミルピリジニウムブロミドはエタノール中 Adams 白金触媒で部分水素化して、55%収率で 1-ジフェニルメチル-4-アミルピリジンヒドロブロミドを得る³³⁾。このほか粗ベンゼンを、20~300 atm, 180~450°C で活性アルミナ等を用いて水素により精製あるいは脱アルキル水素化分解を行う特許も多い³⁴⁾。なお炭化水素の水素化のオートクレーブ実験技術に関する最近の方法³⁵⁾もあるが省略する。

III. ニトリルおよびニトロ化合物の還元

ニトリルの接触還元は主としてニッケル触媒により行われるが、副反応が多く反応条件により種々の生成物を生じ、第一アミンのほか、第二アミン、第三アミン、シッフ塩基、アルデヒド、さらに炭化水素にまで還元され

るので条件選定がむづかしい。その反応機構もかなり詳細に論じられているが³⁶⁾、一般に十分な条件で接触還元を行つたときにはアルジミン、第一アミンを段階的に経てメチル基とアンモニアに還元分解されるが、不十分な条件では第一、第二アミンを多く生成する。第一アミンを収率よく得るには活性の強い触媒を多量に用い、150°C 付近で反応圧力をかなり高く保ち、反応時間は 1~2 hr 程度に短くすることが必要であるが、さらに酸を添加する法とアンモニア、アミン類等のアルカリを添加する法により収率の向上を図つている。ギ酸ニッケルを分解したニッケル触媒を用いて、シアン化ベンジルをメタノール中、37 atm, 105°C, 50 min 水素化して β -フェネチルアミンを 56% 収率で得るのに対し、アンモニアを 20% 溶かしたメタノール中で 30 atm, 110°C, 120 min の反応ではその収率は 80% に上昇する²¹⁾。ステアロニトリルからはラネイニッケルと液体アンモニアを用い、水素初圧 40 atm, 90°C, 60 min で 82% のステアリアルアミンを得る³⁷⁾。一般にニトリル還元触媒にはハロゲンは猛毒であり、原料中のハロゲンを完全に除くと 90% 程度の収率で第一アミンを得る。またアミン等の塩基性物質および酸素も触媒毒作用を有するが、アミンによる被毒効果はかえつて選択還元役に立つ結果となる。5-アミノ-3-フェニルイソオキサゾールはエタノール中ラネイニッケル触媒で水素化すると、3 hr で 80~90% の β -アミノケイ皮酸アミドを得るが、そのアセチル誘導体の場合にはアミンの混合物を得る³⁸⁾。 α -トルニトリルは還元ニッケルと還元銅とケイソウ土の均一混合触媒を用いると 200~60°C でトルエンを生ぜず、 α -キシレンに還元される³⁹⁾。

次にニトロ化合物の還元に関する最近の研究から、液体アンモニア中 -33.5°C で K と Ru, Ph, Pd のハロゲン化物の還元によつて得た Ru, Rh, Pd 触媒は芳香族ニトロ化合物を 30°C, 2 atm で接触還元するさいに特に活性がすぐれ、中でも Ru は最も高い活性を示す⁴⁰⁾。またニトロベンゼンからは 300°C, 酸化第一スズ触媒で 98% の収率でアニリンを得、水酸化第一スズを用いると 98% 以上の収率を得るが⁴¹⁾、この場合の中間体機構として C_6H_5NH -および $C_6H_5N=$ の二つが考えられている。ニトロベンゼン、 α -および p -ニトロトルエン、 p -ニトロクロルベンゼン、1-ニトロナフタリンは 1:1 Ni-Al 合金の存在下、カセイソーダの少量を加え、水素圧 50 atm, 150~80°C で還元すると、最大収率それぞれアニリン 99.5%, α -トルイジン 99.0%, p -トルイジン 98.0%, p -クロルアニリン 50%, 1-アミノナフタリン 96.4% で反応が進行した⁴¹⁾。ヒドラジンは弱還元剤であるが

高沸点溶媒中ではすべての官能基を還元するが、少量のラネイニッケルを加えるとヒドラジン水和物は芳香族ニトロ化合物を選択還元し、室温または水浴上で 80~90% のアミンを生成する⁴²⁾。この方法でアニリン、 p -アミノビフェニル、 m -アミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノビフェニルエーテルなどが得られる。 m -ニトロベンジルグリコールエーテルはメタノール中ラネイニッケル触媒で 40°C, 500 psi, 12 hr の条件で還元を行うと 99% 収率で m -アミノベンジルグリコールエーテルを得⁴³⁾。2-ニトロ-1-フェニルプロピレンはメタノール、酢酸中ラネイニッケルを用い、40~100°C, 1000 psi, 3 hr で 60% の収率で 2-アミノ-1-フェニルプロパンを得る⁴⁴⁾。また m -ニトロアシルベンゼンは 40~70°C の水酢酸中パラジウム黒を触媒とし、硫酸-水和物を活性剤として還元し高収率で m -アルキルアニリンを得る⁴⁵⁾。たとえば m -ニトロアセトフェノンから m -エチルアニリン 95%, m -ニトロベンゾフェノンから m -ベンジルアニリン 92%, 4-メトキシ-3-ニトロアセトフェノンから 2-メトキシ-5-エチルアニリン 84% を得る。 p -および m -アセトアミドフェノンからはパラジウム-硫酸バリウムおよび 72% 過塩素酸を用い 95°C, 90 min の条件で還元を行うと p -および m -プロピルアニリンが生成し、他のアルキルアニリンも同様の方法で合成できる⁴⁶⁾。ニトログアニジンを酸化白金と酢酸を用いて 20°C, 50 psi, 3 hr で還元すると、アミノグアニジン 31%, アセトアミノグアニジン 35%, グアニジン 32% の混合物を得るが、50% 酢酸を用いるとアミノグアニジンは 60% に増加する⁴⁷⁾。また ω -アジドアセトフェノンからは酢酸中、4% パラジウム-炭素で 6 hr 還元して塩酸処理するとアミノアセトフェノン塩酸塩を得⁴⁸⁾、このほか 4-ニトロサリチル酸フェニルは、エタノール中ラネイニッケルで高压常温で還元するとアミノ化合物が得られ⁴⁹⁾、またアミノ酸をアルコール中ラネイニッケルで還元する研究⁵⁰⁾などがある。

IV. カルボニル化合物の還元

一酸化炭素の水素化すなわち Fischer Tropsch 合成は引続き研究が盛んで多くの特許¹⁾があるが、純粋に分離された鉄触媒は K, Ca, Cu, Zn, Cr, Ru, W, Ti, ケイ酸塩、ハロゲン化物などを助触媒とし、流動状態で広く用いられる^{51, 52)}。Fe 以外にも Co, Th, Mn, Ru, W, Ni 等も触媒として用いられ⁵³⁾、またアルミナ、ケイソウ土、ベントナイト、ケイ酸塩、マグネシアも担体として用いられる。メタンを得るには Ni 触媒を用いるが、長鎖パラフィンを生成するには Ru 触媒で 100 atm の

条件下の水素化⁶⁴⁾あるいは金属タンゲサイト⁶⁵⁾が有効である。オレフィンの収率を増加するには鉄系触媒で金属塩化物または臭化物などのハロゲン化物^{66, 67)}あるいはイオウ化合物⁶⁸⁾をレギュレーターとして用いることが望ましい。また芳香族炭化水素を得るにはアルカリ金属酸化物を全く含有しないアルミナ触媒を用いる⁶⁹⁾。メタノール合成は Ni 触媒あるいは酸化亜鉛と亜鉛クロマイト触媒で行うが、このほか Fe 触媒も用いられている。主助触媒として Al, K, Si, Mg などの酸化物を用い、副助触媒として Ca, Cr, W, Cu, Ti などの酸化物が用いられている。メタノールの低温合成のさいはアルミナ、酸化カリウムを含む触媒に 0.25% 酸化第二銅を付加して用い⁵⁹⁾、さらに高級アルコールの生成にはアルカリ性亜鉛クロマイト触媒上でケトンの存在下、直接水素化する方法がある⁶⁰⁾。

ケトン、アルデヒドの還元は主としてニッケル系触媒により行われるが、Ni 触媒に水あるいはトリエチルアミンなどの塩基性物質を添加すると水素化が促進され、Ni-Cr-ケイソウ土触媒によるアセトンの還元の場合、トリエチルアミンの添加によつて水素吸収速度は約30倍に上昇した⁶¹⁾。またケトンの接触還元でラネイニッケルを塩化白金酸とトリエチルアミンの両者と加えて水酸化ナトリウムまたはリチウムで処理した触媒を用いるといつそう有効である⁶²⁾。オキソ合成の第二段階でアルデヒドをアルコールに還元するには、Mo-硫化物⁶³⁾、Co⁶⁴⁾、Ni 触媒が用いられる。またギ酸ニッケルを分解して得た Ni 触媒は水素化に要する時間を短縮するのに有効であり²¹⁾、アセトアルデヒドからは 54 atm, 100°C, 70 min でエタノールを 88%, ベンツアルデヒドからは 37 atm, 140°C, 130 min でベンジルアルコールを 90%, 2-エチルヘキセナールからはジメチルアニリンを添加して常圧, 30°C, 140 min で 2-エチルヘキサノールを 86% 得る。クロトンアルデヒドは常温常圧でブタノールにまで還元され、また 4-アセチルジフェニルからは 53 atm, 25°C, 140 min でメチル (*p*-フェニル) フェニルカルビノール 97% を生成する。また *m*-ヒドロキシアリールケトンは銅クロマイト触媒で水素化するとカルビノールを得るが⁶⁵⁾、水酸基が2ケついたものでは、その1ケがカルボニル基に対し *o*-または *p*-にある場合、あるいは1ケが *o*-で1ケが *p*-にある場合は還元されてカルビノールを生成し、2ケとも *o*-にあるときはカルビノールの水素化分解が起る。たとえば *p*-オキシベンツアルデヒド、*o*-および *p*-オキシアセトフェノン、アセチルヒドロキノン銅クロマイト触媒で 100°C, 3000~4000 psi, 15~30 min の反応で 95~9% の収率で

カルビノールとなる⁶⁶⁾。不飽和アルデヒド、ケトンは一般に触媒の選択により異なつた結果を示し、ラネイニッケルではエチレン結合の飽和がカルボニル基の還元を先行し、銅クロマイト触媒では不飽和アルデヒドより不飽和アルコールを得る。また一置換アルキルケテンはラネイニッケルの存在下高温高圧の水素化でジアルキルグリコールを生成し⁶⁷⁾、メチルケテン二量体は酸化白金触媒で石油エーテル中 4.8 atm, 4 hr の還元で 75% 収率の 2-メチル吉草酸と 9.5% のプロピオン酸となり、*n*-ブチルケテン二量体を無水酢酸中 3.5 atm で水素化すると 73% の 2-*n*-ブチルカブリン酸無水物と酢酸が生成する⁶⁸⁾。またメチルフェニルジケテンを酸化白金で常圧還元するとメチルフェニルエチレングリコールとなり⁶⁹⁾、ベンジール酸は酢酸溶液中白金触媒⁷⁰⁾で半水素化してフェニルシクロヘキシルグリコール酸 60%, ベンジール酸 15%, ジシクロヘキシルグリコール酸 15% の混合物を生成する⁷¹⁾。さらにメチル置換体を水素化すると種々のジシクロヘキシルグリコール酸置換体を生成する⁷²⁾。ベンジリデンアセトフェノンオキシドは酸化白金, 5% パラジウム-炭素, ラネイニッケルなどを触媒とし、エタノール、エーテル、酢酸、酢酸エチルなどの溶液の中で還元するとベンジルフェニルグリコールを 80% 収率で得る⁷³⁾。エタノール中 Adams 白金触媒を用いると 7,9-ジケトペリナフタンは 1,3-ジヒドロキシペリナフタンとなるが、ラネイニッケルでは通常温和な条件では芳香核を還元しないのに、この場合には常温常圧で同様の還元が進行した⁷⁴⁾。ピロンを無水エタノール中ラネイニッケルで還元すると 43 psi, 5 hr で 63.7% の 3-オキシ-5-フェニル吉草酸を得⁷⁵⁾、フルフリデンケトン類からはラネイニッケルで相応するカルビノールを得る⁷⁶⁾。デキストリンなどの糖および炭水化物は 20% 以上のニッケル分を含む Ni 触媒で白ボーキサイト、 β -アルミナ、ケイソウ土、粘土等を担体として 50~150 atm, 100°C 以上で還元すると 99% 収率でソルビトールを得る^{77, 78)}。なお通常の接触還元とは異なるが、アルドースおよびケトースを過剰のラネイニッケルと 70% エタノール中で煮沸還流するだけで高収率高純度のポリヒドリックアルコールを生成し、たとえば *D*-マンノースは 1.5 hr で 79% の *D*-マンニトールを得、6ヶ月経過したラネイニッケル触媒でも 7 hr 反応させれば同様の結果を得る。また *D*-ガラクトースは 74% の *D*-ガラクトールとなるが、これらも機構上 Ni が接触作用を行つたものと考えられる⁷⁹⁾。

V. 油脂および酸、エステルその他の還元

油脂の水素化には、やはりニッケルが最も広く用いられている触媒で、25~40% Ni, 25~40% Cu, 20~50% ケイソウ土からなる触媒は 200°C, 6 atm で用いてすぐれた結果を示し⁸⁰⁾、このほか 5% Co で安定化した銅クロマイト触媒を 2500 psi の高圧還元を用いる研究⁸¹⁾、銅クロマイト, Zn, Cdなどを付加した Cu または Cr の酸化物触媒を 150~350°C, 200~350 atm で用いる特許もある⁸²⁾、またギ酸ニッケルによるヒマワリ油の還元⁸³⁾、2% Ni 触媒の 180°C, 常圧のニシン油の還元⁸⁴⁾、大豆油を Fe と Zn (7:3) の Fe-Zn-酸化物または Zn と Al (9:1) の Zn-Al-酸化物による還元⁸⁵⁾炭酸ニッケル銅に Ca または Mg の脂肪酸塩を加えた触媒で硬化油を得る特許⁸⁶⁾、あるいは銅触媒をケイソウ土などの担体上に分散し、160~230°C, 常圧で海産動物油から魚油臭のない液体油脂を得る特許⁸⁷⁾がある。また油脂類の高圧水素化のさいニッケル系触媒とともにトリクロエチレンを添加して淡色の硬化油を得る特許⁸⁸⁾などがあり、油脂の連続水素化に関する研究も多い^{89~91)}。

著者は、かつてパルミチン酸、ステアリン酸を亜鉛-塩化亜鉛触媒を用いて高圧水素化し、それぞれセテン-2 およびオクタデセン-2を得た⁹²⁾。オクタデセン酸の水素化においては二重結合の移動はあらゆる方向に等しく起り、生成する位置異性体はシスとトランスの 1:2 の平衡混合物を得る⁹³⁾。飽和脂肪酸エステルを高圧水素化して高級アルコールとする反応触媒は Cu-Cr 系か Adkins 触媒が最も活性に富むが、これは触媒中に残る酸化第二銅によるとされている⁹⁴⁾。また硫酸銅と水酸化バリウムからつくった硫酸バリウム-酸化銅混合触媒は組成均一で活性強く、高度不飽和脂肪酸をすべて水素化してオレイン酸列とするが、このさいオレイン酸列成分はほとんど水素化されない⁸⁷⁾。ヤシ油脂脂肪酸メチルエステルを銅クロマイト触媒で 87~195 atm, 255°C で水素化し 90% 以上の高級アルコールを得る報告もある⁹⁵⁾。

エーテル結合の還元としては、ベンツアルデヒドジメチルアセタールを 2% パラジウム-硫酸バリウムで、氷酢酸中 2 hr 還元するとトルエンを 90~2% の収率で得、1-ナフチルアルデヒドジエチルアセタールでは 97% の 1-メチルナフタリンを生成する⁹⁶⁾。環状エーテルのエーテル結合の還元による切断は、両原子すなわち炭素と酸素に電子吸引基たとえばフェニル基があると容易に起る⁹⁷⁾。フェノールエーテルのうち、アルキル基が酸素につくと還元分解は起りにくくなるが、ベンツヒドリルエーテルになると分解反応が起る⁹⁸⁾。

飽和第一アルコールをニッケル-ケイソウ土、ラネイニッケルおよび沈殿ニッケル触媒により還元すると、還元

脱ヒドロキシメチル反応を起し炭素の一つ少ない炭化水素になり、またこの反応系にチオフェン、二硫化ジメチル、ジベンジルスルホキシドなどの含イオウ化合物の少量を加えると、おもに還元脱水酸基を起して炭素数の同じ炭化水素を得る。たとえば 2-シクロヘキシルエタノールと 3-シクロヘキシルプロパノールはチオフェンの存在下の反応でそれぞれエチル-および *n*-プロピル-シクロヘキサンを生じる⁹⁹⁾。また一般に酸無水物、エステル、ケトン、アルコールはタングステン硫化物の存在下で水素化すると純粋の炭化水素を得る¹⁰⁰⁾。

VI. 石油・石炭の水素化

この項目に属する研究は枚挙にいとまないほど発表されており¹⁾、一々紹介することはできないが、石油、ナフタの水素脱硫にはやはりアルミナを担体とした Co, Mo 触媒が大きな分野を占めており、助触媒としてフッ素¹⁰¹⁾その他のハロゲン、およびリン¹⁰²⁾が用いられる。その他のおもな触媒はタングステン硫化物、Pt, Ti, Mo がある。石油留分からイオウ化合物を除去するには、5~20% 五酸化バナジウムをアルミナに付加した触媒¹⁰³⁾、Co-Mo-酸化物-アルミナ触媒¹⁰⁴⁾など数多くの特許があるが、水素脱硫は、石油化学製品の改質に用いられる触媒のイオウ被毒作用から考えても重要な工程である。

水素の存在下、炭化水素の接触分解により石油留分の改質に関する特許、文献も多く、アルミナに付加したハロゲンと白金触媒の効果は最も興味ある点であるが^{105~107)}、Pd, モリブデン酸化物、Ni-タングステン硫化物¹⁰⁸⁾、Ni などの触媒も有効である。担体としてはアルミナ、シリカが最も広く用いられ、重油、シェール油などの高級炭化水素の水素化にはモリブデン酸化物、Co-Mo, W のほか、アルミナまたはシリカに付けた Ni も用いられる。

石炭の水素化により液状、ガス状生成物を得るには、モリブデン酸アンモン、塩化ニッケル、塩化チタン、硫酸鉄、硫酸コバルトなどの触媒を用いる¹⁰⁹⁾。炭素質物質の水素化の方法も種々あり、粉炭の水素化により流動反応炉中で炭化水素に富む燃料ガスを得たり¹¹⁰⁾、あるいはコークス脱硫の特許¹¹¹⁾も多い。

VII. あとがき

以上は最近五ヶ年間(昭和 31 年 9 月現在)の有機接触還元に関する研究の概要を紹介したに止まるので、さらに詳細については下記の文献を参照せられたい。

文 献

- 1) M. R. Arnold: *Ind. Eng. Chem.* **48**, 1629 (1956)

- 2) E. B. Maxted: *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **67**, 93 (1948)
- 3) 山中: 有合化 **14**, 125 (1956)
- 4) J. Sheridan: *J. Chem. Soc.* **1952**, 2962
- 5) 斯波: 東工試報, **49**, 278, 287 (1954)
- 6) Bond: "Catalysis" Vol. III. 136 (1955)
- 7) 山中: 科研報 **30**, 123 (1954)
- 8) 多羅間: 燃協 **34**, 412 (1955)
- 9) V. I. Isagulyants: *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.* **94**, 883 (1954)
- 10) 石田: 日特許 2272 (1952)
- 11) Fleming: *Ind. Eng. Chem.* **43**, 1978 (1951)
- 12) T. I. Taylor, V. H. Dibeler: *J. Phys & Colloid Chem.* **55**, 1036 (1951)
- 13) G. C. Bond: *Quart. Review* **8**, 279 (1954)
- 14) H. E. Hoelscher, W. G. Poynter: *Chem. Revs.* **54**, 575 (1954)
- 15) Eyring, Henry, Parlin: *Research Council Israel*, 152 (1952)
- 16) G. W. George, M. T. Walling: *J. Phys. Chem.* **59**, 7 (1955)
- 17) G. I. Jenkins, E. Rideal: *J. Chem. Soc.* **1955**, 2490, 2496
- 18) Young, et. al.: *J. Org. Chem.* **18**, 229 (1953)
- 19) Larrabee, Craig: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5471 (1951)
- 20) 漆原: *Bull. Chem. Soc. Japan* **25**, 230 (1952)
- 21) 笹: 有合化 **11**, 463 (1953); **12**, 58, 264 (1954)
- 22) R. Cornubert: *Compt. rend.* **233**, 1248 (1951)
- 23) 星合: 工化 **59**, 236 (1952)
- 24) 織戸: 有合化 **10**, 58 (1952)
- 25) R. Cornubert: *Bull. Soc. Chim. France* **3~4**, 399, 403, 407, 410 (1952)
- 26) A. V. Lozovoi, S. A. Senyavin: *Zhur. Obshchei Khim.* **24**, 1803 (1954)
- 27) A. V. Lozovoi, S. A. Senyavin: *Sbornik Statei. Obshchei Khim. Akad. Nauk S. S. S. R.* **2**, 1035 (1953)
- 28) A. V. Lozovoi: *J. Appl. Chem (U. S. S. R.)* **28**, 159 (1955)
- 29) A. M. Rubinstein: *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel Khim. Nauk* **1955**, 766
- 30) G. Rienäcker, S. Unger: *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **274**, 47 (1953)
- 31) 堤: 工化 **57**, 208 (1954)
- 32) F. G. Caipetta, J. B. Hunter: U. S. P. 2, 721, 226 (1955)
- 33) A. Lasslo, W. D. Jordan: *J. Org. Chem.* **21**, 799 (1956)
- 34) a) Helmut: U. S. P. 2, 705, 733; 2, 706, 209 (1955); b) Clough: U. S. P. 2, 709, 193~4 (1955)
- 35) N. E. Vishnevskii: *J. Appl. Chem. (U. S. S. R.)* **28**, 369 (1955)
- 36) Adkins: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4559 (1955)
- 37) 小森: 工化 **56**, 497 (1953)
- 38) G. Shaw, G. Sugowdz: *J. Chem. Soc.* **1954**, 665
- 39) 畑: 日化 **73**, 85 (1952)
- 40) G. Watt, A. Broods, W. A. Jenkins, S. G. Parker: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5989 (1954)
- 41) 堤: 工化 **54**, 371, 527 (1951)
- 42) D. Balcon, A. Furst: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4334 (1953)
- 43) General Aniline: Brit. P. 692, 448 (1953)
- 44) J. B. Tindall: U. S. P. 2, 636, 901 (1953)
- 45) H. Oelschläger: *Chem. Ber.* **89**, 2025 (1956)
- 46) R. Long, K. Schofield: *J. Chem. Soc.* **1953**, 2066
- 47) E. Lieber, S. Schiff, R. A. Henry: *J. Org. Chem.* **18**, 218 (1953)
- 48) H. Bretschneider, H. Hörnmann: *Monatsch.* **84**, 1021 (1953)
- 49) U. S. P. 2, 604, 488 (1952)
- 50) 加藤: 農化 **27**, 493 (1953)
- 51) H. W. Groso: U. S. P. 2, 727, 056 (1955)
- 52) Ruhrchemie A. G.: Brit. P. 714, 839; 718, 386 (1954), 728, 074; 728, 715; 730, 487 (1955)
- 53) Metallgesellschaft A. G.: Ger. P. 736,982 (1954)
- 54) A. Guyer, et. al.: *Helv. Chim. Acta.* **38**, 798 218 (1955)
- 55) H. R. Arnold, E. G. Herrick: U. S. P. 2, 726, (1955)
- 56) H. A. Davis: U.S.P. 2,717,259; 2,717,260 (1955)
- 57) W. J. Mattox: U. S. P. 2, 707, 713 (1955)
- 58) H.S. Seelig, H. I. Weck: U.S.P. 2,727,055 (1955)
- 59) 内田: 東工試報 **48**, 266 (1953); **49**, 246 (1954); **50**, 285 (1955)
- 60) BASF: Ger. P. 825, 393 (1951)
- 61) 織戸: 工化 **58**, 457 (1955)
- 62) R. B. Balance, D. T. Gibson: *J. Chem. Soc.* **1954**, 2487
- 63) J. K. Mertzweiler: U. S. P. 2, 709, 714 (1955)
- 64) L. W. Russan: U.S.P. 2, 723, 798 (1955)
- 65) Reynolds, et. al.: *J. Org. Chem.* **18**, 1709 (1953)
- 66) J. L. R. Williams: *ibid.* **19**, 1205 (1954)
- 67) C. M. Hill, M. E. Hill: *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 166, 3423 (1952)
- 68) C. M. Hill, M. E. Hill: *ibid.* **75**, 4591 (1953)
- 69) 砂川: 薬誌 **72**, 117 (1952)
- 70) H. A. Smith, C. D. Shacklett: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2654 (1953)
- 71) *ibid.* **74**, 4534 (1952)
- 72) *ibid.* **76**, 4950 (1954)
- 73) W. Herz: *ibid.* **74**, 2928 (1952)
- 74) Goldmann, Martin: *ibid.* **76**, 4032 (1954)
- 75) E. B. Reid: *ibid.* **76**, 938 (1954)
- 76) Polland, et. al.: *Bull. Soc. Chim. France* **1955**, 35
- 77) Dutch P. 72054 (1953)
- 78) L. P. Danilevokii: *Doklady Akad. Nauk U.S.S.R.* **1953**, No. 2, 34
- 79) J. V. Karbinooe, A. T. Ballun: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4501 (1953)
- 80) Span. P. 215, 121 (1954)

- 81) J. G. Kane: *J. Sci. Ind. Research (India)* **13 B**, 890 (1954)
- 82) Span. P. 212, 632 (1954)
- 83) Csaros, et. al: *Acta. Chim. Acad. Sci. Hung.* **2**, 33 (1952)
- 84) Waisgluss, et. al: *Industriay quimica (Buenos Aires)* **17**, No. 1, 13 (1955)
- 85) 小林: 工化 **54**, 581 (1951)
- 86) 上野: 日特許 3319 (1951)
- 87) 三宅: 日特許 3078, 3077 (1951)
- 88) 日特許 5936 (1951)
- 89) Brit. P. 723, 887 (1955)
- 90) N. V. Vengereva: *Masloboino. Zhirovaya Prom.* **19**, 16 (1954)
- 91) A. M. Zharshii: *ibid.* **19**, 18 (1954)
- 92) 浅原: 有合化 **9**, 60 (1951)
- 93) R. R. Allen: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **32**, 400 (1955)
- 94) 長谷川: 工化 **58**, 334 (1955)
- 95) 野津: *ibid* **55**, 78 (1952)
- 96) 刈米: 薬誌 **73**, 493 (1953)
- 97) H. Dahn: *Helv Chim. Acta.* **35**, 1162 (1952)
- 98) 三井: 日化 **75**, 234 (1954)
- 99) H. Pines, M. Shamaingar: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5099 (1955)
- 100) Lande, et. al.: *Collection of Czechoslov. Chem. Commun.* **20**, 430 (1955)
- 101) Anglo Iranian: Brit. P. 719,627; 719,640 (1954)
- 102) Standard: U. S. P. 2, 726, 991 (1955)
- 103) Standard: Brit. P. 717, 012 (1954)
- 104) Langhout, et. al.: *J. inst. Petroleum* **41**, 263 (1955)
- 105) Haensel: U.S.P. 2,631,136(1953), 2,698,829(1955)
- 106) Hockstra: U. S. P. 2, 689, 226, 2, 689, 208 (1954)
- 107) Standard: Brit. P. 717, 012 (1954)
- 108) M. D. Abott, G. E. Liedholm: *Oil Gas J.* **54**, No. 11, 92 (1955)
- 109) S. W. Weller, M. G. Pelipetz: *World Petroleum Congr. Proc. 3rd Congr. Hague 1951*, Sect. IV, 9107
- 110) Gas Reseach Board: Brit. P. 712, 744 (1954)
- 111) a) Gorin, et. al.: U. S. P. 2, 717, 868 (1955), b) R. B. Mason: U. S. P. 2, 721, 169 (1955), c) J. B. McKinly: U. S. P. 2, 726, 148 (1955)

最近の転位反応機構

Recent Progress on the Mechanism of Rearrangement

湯 川 泰 秀*

Yasuhide YUKAWA

合成に用いられる反応は特定の結合だけが変化し分子の他の部分は変わらないことが望ましい。転位反応は分子の骨格が変化することが多くそれだけに興味があるが複雑であつてその機構もわからないものが多い。狭義には分子内転位が真の転位であつて分子間転位は脱離、付加などが組合されたものであるから擬転位 (pseudo rearrangement) に属するとも考えられる。しかしこの区別は機構の解明によつてきまるので反応の見かけからはわからない。

転位反応機構の研究は主につぎの三つに大別できる。

1. 転位経路および転位中間体の解明
2. 原子団の相対転位率 (migratory aptitude)
3. 転位の動力学的研究

このそれぞれについて最近の進歩を二、三の例をあげて述べる。

I. 転位経路および転位中間体の解明

C^{14} , N^{15} , O^{18} などの同位元素をトレーサーとして用いて転位経路を明らかにすることは非常に有用であつて、これによつて始めてその経路が確定されたものが多い。

たとえば Favorskii 転位は通常の 1,2 求核転位と考えられていたが Loftfield¹⁾ は 1951 年 1,2 にラベルした 2-クロロシクロヘキサノン I からえられるシクロペンタンカルボン酸エステルは III だけでなく III と IV の等

*阪大産研 (大阪市北区中之島 4 の 8)