(昭和 37 年 5 月 12 日受理)

水の存在における芳香族ニトロ化合物の 接触還元(第 1 報)

ニトロベンゼンの還元

佐 野 政*

Catalytic Reduction of Aromatic nitro Compounds
in the Presence of Water. I.

Hydrogenation of Nitrobenzene

Masashi SANO

On the catalytic reduction of nitrobenzene under pressure by use of two kinds of nickel catalysts, stabilized N-3 and N-103 (Nikki Chemical products), the hydrogen absorption curves were prepared, and the effects of solvents, the amount of catalysts and the reaction temperatures have been investigated. Though the composition and manufacturing process of these two catalysts were the same, each of these showed different hydrogen absorption at the reduction temperature of 100°C in the presence of water. The reduction of nitrobenzene by N-103 catalyst was unable at 100°C when benzene, alcohol or aniline was used as the solvent in place of water. Under initial pressures of 30~50 kg/cm² (room temperature) in the presence of water, the absorption time of hydrogen by this catalyst was not influenced by the pressure. Each of these catalysts showed rather different behaviors from reduced nickel.

I. 緒 言

筆者らはさきに種々のニトロ化合物を水存在のもとに、主として安定化ニッケル触媒 N-3 を用い、100~130°C 付近、20~50 kg/cm² の比較的低温、低圧で液相加圧還元をおこなった¹⁾。この還元が水の存在という特殊な条件もあるが、安定化ニッケル触媒をもちいたため、従来のラネーニッケル触媒や還元ニッケル-ケイ藻土触媒とはやや異なった結果を生じ、たとえば水存在の方が還元速度が速いとか、*m*-ジニトロベンゼンの還元が順調に進行しないことなどを示した。これらの現象に

対し、この反応条件におけるニトロ化合物の還元機構をしらべ、適当な対策をとるために、基本的な化合物としてニトロベンゼンを選び、再び種々の条件で還元を行なった。

II. 実験条件

1. 試薬および装置 用いた試薬は次のとおりである。ニトロベンゼンは市販特級品を減圧蒸留し、その主成分を試料とした。水素は市販ボンベ詰のものをそのまま、水はイオン交換水 (pH=5.7~5.8) を、アルコールは 99.5% 試薬 1 級品を、ベンゼンは試薬特級品をそのまま用いた。アニリンは試薬 1 級品を減圧蒸留して用いた。オートクレーブは表 1 の 2 種類を使用した。

* 三井化学 K K 中央研究所 (東京都目黒区中目黒 1 の 839)

表 1 使用オートクレープおよび標準反応条件

i. オートクレープ

No.	内容積, 形式 (メーカー)	材 質	加熱方式	振盪もしくは上下 撹拌数	温度計 の位置
1	108 cc 電磁撹 拌式 (坂下)	18~8 ス テンレス	電熱加熱	80 rpm	胴体側壁 の孔
2	230 cc 振盪式 (西)	同上	同上	95 rpm	同上

ii. 標準反応条件

No.	ニトロベン ゼン使用量	水 (cc)	触媒 量 (g)	温度 (°C)	100°C まで 加熱に要す る時間 (min)	初圧(室温)
1	1.80 g (0.0146 mol)	10.0	0.20	100	17~20	約33kg/cm ² ゲージ
2	6.15 g (0.05 mol)	25.0	0.62	同上	20~24	同 上

2. 反応方法 オートクレープを用いる一般の実験方法に準じて反応を行なった。反応温度は一般に 100°C で行ない、水素吸収曲線を描き、水素吸収時間、水素吸収率を求めた。水素吸収時間は水素の吸収がはっきり認められるときから、水素吸収完了と認められるまでの時間、すなわちゲージ圧がほぼ一定となるまでの時間 (min) であらわし、水素吸収率は、(水素圧減少の実測値×100)/理論値* (%) で示した。反応条件を表1に示す。

III. 実験結果

1. 2種の安定化ニッケル触媒の比較 反応には N-3 触媒および N-103 触媒 (いずれも日揮化学製) をもちいた。この2種の触媒は製法、組成は全く同じで、担体のケイ藻土のみが異なるといわれている。N-3触媒の分析値は次のとおり。Ni: 46.66 wt%, Co: 0.55 wt%, Cu: 痕跡, Cr: なし。

ニトロベンゼンの還元は N-3 触媒では 100°C 以下ですでに水素吸収が認められ、初期において吸収は大であり、反応の進行とともに漸減する。これに対し N-103 触媒は 100°C になってはじめて水素吸収がはじまり、しかも吸収が認められるまでにはある程度時間がかかる。水素吸収速度は、はじめのうちは小さいが反応の進行につれて大きくなり、反応末期には吸収量が急増する。したがって N-3 触媒では反応終点がはっきりしないが、N-103 触媒では割合にはっきりしている。かさ比重は N-3

* 式 $C_6H_5NO_2 + 3H_2 = C_6H_5NH_2 + 2H_2O$ による水素吸収量。水の存在下で 100°C で還元を行なった以前の実験¹⁷⁾で、アミンの収率をジブゾ滴定で求め、アニリンの場合には臭素滴定で求めた。その結果、水素吸収率とアミンの収率とはほとんど一致していたので本報告以降では水素吸収率だけ求めた。

触媒の方が大で、pH=5.8 の水 25 cc に 0.5 g の触媒を添加した水の pH は N-3 触媒では 8.1, N-103 触媒では 8.5 を示した。No. 2 のオートクレープをもちい、表1に示す標準条件 No. 2 で反応せしめた場合の水素吸収曲線は図1 (No. 8, No. 2) のとおりで、吸収時間は両者ともほぼ同じであった。

図 1 ニトロベンゼンの水素吸収曲線

2. 溶媒の影響 ニトロベンゼンは水にはほとんど不溶のため液相は2相をなしたままで還元が行なわれている。無溶媒の場合には還元速度が小で、水存在の場合よりも高温を要したが¹⁷⁾、さらに水のかわりに適当な溶媒を用いて均一相にした方が2液相になっているよりも還元により有利であろうと考え、ベンゼン、アルコール、アニリンおよび水-アルコール混合液をもちい、N-103 触媒を添加して還元を行なった。水-アルコール混合液はニトロベンゼンと2相を作るが若干相互溶解が増す。反応結果を表2に示す。

表 2 各種溶媒を用いたニトロベンゼンの還元

共通条件: N-103 触媒, オートクレープ No. 2,
反応条件: No. 2

No.	溶 媒	時間(min)	反応時のゲージ 圧 (kg/cm ²)	備 考
16	ベ ン ゼ ン	100°C 60 120°C 35	42.5~42.7 45.2~45.3	圧降下全然 なし
17	ア ル コ ー ル	100°C 60	41.8	"
8	水	100°C 145	40.7~18.0	理論の97% 圧降下
20	ア ニ リ ン	100°C 75	40.2~40.7	圧降下全然 なし
63	水-ア ル コ ー ル (4:1 vol)	100°C 150	41.0~40.7	圧降下ごく わずか

表2からわかるように安定化ニッケル触媒によるニトロベンゼンの水素添加において、水以外の溶媒を用いた場合は水素吸収を示さず、わずかに水-アルコール混合

液で水素吸収の傾向を示す程度である。これらの結果は今までのニッケル系触媒を用いたニトロベンゼンの液相還元、たとえば Covert²⁾ のニッケル-ケイ藻土触媒によるニトロベンゼンのアルコール溶媒中における還元や、Scholnik ら³⁾ のラネーニッケルによる 95% アルコール溶媒中での還元とは異なっていて、この触媒は還元ニッケルとして働いているのではないことを示している。

3. 触媒量の影響 オートクレープ No. 1 を用い、反応条件 No. 1 に準じ、N-103 触媒を使って触媒量の影響をしらべた。結果を表 3 および図 2 に示す。N-103 触媒では触媒量の増加とともに水素吸収時間は短くなるが、その比率は触媒量と逆比例せず、むしろ触媒量の 2 乗に近い割合に逆比例しており、触媒量の増加は反応時間をいちじるしく短縮させる。

表 3 N-103 触媒による触媒量の影響

共通の条件: No. 1 オートクレープ,
反応条件: No. 1 に準ずる

No.	触 媒 量 (g)	H ₂ 吸収時間 (min)	H ₂ 吸収率 (%)	吸収時間の比率
10	0.10	198	100	8
11	0.20	73	101	3
12	0.30	25	102	1

図 2 触媒量と水素吸収時間との関係

4. 圧の影響 N-103 触媒を用い、No. 1 オートクレープ、反応条件 No. 1 に準じて、初圧を 20, 30, 40, 50 および 70 kg/cm² と変えて反応を行なった。これらの結果を表 4 に示す。

これらの結果から、N-103 触媒は初圧 20 kg/cm² では反応時間が非常に長くなるが、初圧 30~50 kg/cm² ではほとんど圧の影響はあられせず、反応時間は 70~75 min

表 4 N-103 触媒による水素圧の影響

共通の条件: No. 1 オートクレープ,
反応条件: No. 1 に準ずる。

No.	初 圧 (kg/cm ² /°C (ゲージ))	反応中の圧 (ゲージ) (kg/cm ²)	H ₂ 吸収時間 (min)	同 比 率 (70 min=1)
80	22.9/29	28~15.5	490	7
11	32.7/23	40~24.5	73	1.05
82	43.2/32	51.5~38	70	1
13	54.0/22	65.5~52.5	70	1
81	69.6/35.2	81.5~69	18	0.25

図 3 初圧と水素吸収時間

となる。さらに初圧を 70 kg/cm² と高めると反応時間は急激に短縮されるという特異な現象を生じている。図 3 にそれを示す。

5. 反応温度の影響 N-103 および N-3 触媒について温度の影響を検討した。既述のように N-103 触媒では 100°C になってから水素吸収が認められたが、120°C 以上では反応温度に達する前に吸収が行なわれている。また N-3 触媒では 100°C 以下で水素吸収がはじまり、反応温度も高いほど吸収速度は大となる。これらの結果を表 5 および図 4 に示す。

表 5 反応温度の影響

i. N-103 触媒

共通の条件: オートクレープ No. 1
反応条件: No. 1 に準ずる

No.	温 度 (°C)	H ₂ 吸収時間 (min)	同 比 率 (40 min=1)	反応時の圧 kg/cm ² (ゲージ)
10	100	210	5.3	40~25
4	120	90	2.3	42~27
84	160	40	1	45.5~33

ii. N-3 触媒

共通の条件: オートクレープ No. 2,

反応条件: No. 2 に準ずる

No.	温度 (°C)	H ₂ 吸収時間 (min)	同 比 率 (48 min = 1)	反応時の圧 kg/cm ² (ゲージ)
44	100	101	2.1	37~20.5
54	110	95	2.0	37.5~21.5
47	125	60	1.3	38~23
53	131	51	1.1	39~23.5
48	140	48	1	39.5~24.5

図 4 反応温度と水素吸収時間の関係

IV. 総 括

2種の安定化ニッケル触媒 N-3, N-103 を用いてニトロベンゼンの還元を検討した結果,

1. 同じ組成, 製造法といわれる上記2種のニッケル-

ケイ藻土触媒について, その水素吸収曲線は異なった形を示した。

2. 10重量%のN-103触媒, 100°C, 初圧40 kg/cm²の水素で, ベンゼン, アルコール, アニリンなどの溶媒を用いた場合に, ニトロベンゼンの還元はおこなないが, 水の存在では理論値に近い水素吸収を示した。この現象を以前の結果¹⁾とも照し合わせると, 安定化ニッケル触媒は還元ニッケルとして働いているものではないと考えられる。触媒量の増加に伴って水素吸収時間は急激に短縮される。

4. N-103触媒, N-3触媒とも反応温度の上昇とともに水素吸収時間が短縮される。N-3触媒では大体において直線関係にある。

5. N-103触媒を用いた水素圧の影響は, 初圧30~50 kg/cm²ではほとんど圧の影響はあらわれないが, 初圧20 kg/cm²では反応時間は非常に長く, 初圧70 kg/cm²では急激に短くなる。

終わりに, 本発表を許可されご鞭撻を賜わった当社取締役門脇晴二中央研究所所長と, ご指導, ご鞭撻を賜わった東京工業大学斯波忠夫教授に厚く感謝します。

文 献

- 1) 海津, 河合, 佐野, 未発表
- 2) L. W. Covert, R. Conner, *J. Am. Chem. Soc.* **54** 1651 (1932)
- 3) S. S. Scholnik, J. R. Reasenberg, E. Lieber, G. B. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **63** 1192 (1941)