(昭和39年4月5日受理)

脂肪族ジアミンの合成に関する研究(第7報)

3-(2-テトラヒドロフリール)プロパノール-1 の合成

木村 午朗*・加藤 隆之*・角 清人

Studies on the Syntheses of the Aliphatic Diamines. VII

Synthesis of 3-(2-Tetrahydrofuryl) Propanol-1

Goro KIMURA*, Takayuki KATO* and Kiyoto SUMI*

Hydrogenation of 3-(2-furyl)acrolein with nickel on kieselguhr catalyst or Raney nickel in water medium gives 1,6-dioxaspiro [4,4] nonane and 1,4,7-heptantriol as the by-products, by the partial cyclization of side chain and the opening of furan ring. Raney nickel catalyst at 60~80°C. under the pressure of 30~50 kg/cm² caused hydrogenation of side chain easily but the hydrogenation of furan ring was difficult. In order to obtain 3-(2-tetrahydrofuryl)propanol with good yield, it was necessary to carry the reaction at 140~150°C under the initial pressure of hydrogen of 100~130 kg/cm² in the presence of primary alcohols (nearly absolute) of above 3.5 times by volume. Raney nickel of powdered or granular form showed a strong activity at the initial period but it was unsuitable from the results of its life-tests. The molded nickel on celite catalyst was found to be most suitable.

I. 緒 言

本報は第6報¹⁾に記載したフルフラールとアセトアルデヒドを原料とする1,9-ノナメチレンジアミン合成法の一課題として3-(2-フリール)アクロレイン(FA)の接触水素化による3-(2-テトラヒドロフリール)プロパノール(THFPA)の合成条件について検討したものである。FAの水添は触媒の種類, 溶剤, 圧力, 反応温度および時間などの水添条件により, 各種の水添化合物を生成する。溶媒に無水エタノールを使用しラネーニッケ

ルの存在下で常温水添¹⁾すると3-(2-フリール)プロピオアルデヒドと3-(2-フリール)プロパノール(FPA)がえられ, 高温, 加圧下では80%~92%の収率でTHFPAがえられる。ニッケル-ケイ藻土触媒下で水添すると2-(2-テトラヒドロフリール)エタン, 1,6-ジオクサスピロ[4,4]ノナン, THFPAの混合物^{1,4)}がえられ, 一方80~83%~5~7%の収率でTHFPAをえたという報告もある。その他少量の硫酸第1鉄の存在における酸化白金触媒, ギ酸ニッケルからのニッケル触媒²⁾を用い, 収率60%~93%でTHFPAをえている。銅クロム酸化物¹⁾触媒の場合, THFPAの他に1,7-ヘプタンジオール, 1,4-ヘプタンジオール, *n*-ヘプタノールなどが副生する。また溶媒に50%含水エタノールおよび水を用いラネーニッケル¹¹⁾, ニッケルセライト触媒¹²⁾の存在下に

* 東洋高圧工業K.K. 中央研究所(横浜市戸塚区公田町)
Central Research Laboratory, Tōyō Kōatsu Industries Inc. (Kuden-Cho, Totsuka-Ku, Yokohama, Japan)

190~210°C で水添すると THFPA と 1,4,7-ヘプタントリオールの混合物がえられる。これらはいずれも断片的に報告されたもので、THFPA の高収率合成のための水添反応条件は詳細に検討されていない。筆者らは工業的水添条件の基礎データの確立を目標として検討をおこなった。これらの結果について報告する。

II. 実験条件

1. 試薬および装置 出発原料の FA は 6 報¹⁴⁾に記載の方法により合成し、bp 94~97°C/9 mmHg の留分 (mp 51~52°C) を用いた。水素は市販ボンベ詰のもので純度 99% である。メタノールは純度 99.5% の試薬 1 級品である。水添触媒は日揮化学製の N-103 (安定化粉末ニッケル-ケイ素触媒)、同社製の N-112 (安定化成型ニッケル-ケイ素触媒 1/8"), Harshaw industrial Chemicals 製の Ni-0104T (成型ニッケル-セライト触媒 1/8"), 自家展開の粉末および粒状 ラネーニッケルを用いた。粉末ラネーニッケルは試薬 1 級品のラネー合金粉末 (Ni: Al=1:1) を後記 (III 章) の方法で自家展開した。粒状 3~5 メッシュのラネーニッケルは日揮化学製で使用时、合金 100 g を 20% カセイソーダ水溶液 1 l 中に展開温度 45~50°C をこえないように徐々に加え、1.5 hr 液をかきまぜた後、pH 8~9 になるまで水洗し、メタノール中に貯蔵した。N-112, Ni-0104T の成型ニッケルは使用时、水素気流中 300°C, 3 hr 加熱後、水素気流中に放冷し、メタノール中に貯蔵した。N-112 触媒の分析値は Ni: 46.7%, Cu: 痕跡, Cr: なし。Ni-0104T 触媒は Ni: 52.7%, Cu, Cr なし。オートクレープは西製作所製の内容量: 990cc, 振とう式: ストローク 80 mm, 振とう数 95 回/min, 材質: 18-8 ステンレス, 温度計の位置: 底より側管, 電熱加熱方式のもの 3 台を使用した。

2. 反応方式および分離法

a 法: FA, メタノール, 触媒をオートクレープに仕込み、空気を水素ガスで置換後、20~25°C で所要圧力まで水素をつめた後、すぐ振とう、加熱し所要反応温度に保持 (150°C までの上昇時間 75 min) し、圧力が 20 kg/cm² だけ低下したら再び所要圧力まで水素をつめて反応をおこない、水素吸収曲線を描き、反応時間、水素吸収率を求めた。反応時間は所要反応温度の上昇までに要する時間と、一定温度に保持し、水素吸収完了と認められるまでの時間 (ゲージ圧がほぼ一定となるまでの時間) の合計であらわした。水素吸収率は反応中の温度計および圧力計の読みから水素吸収量を計算し、これと理論値の百分率 (%) で示した。反応終了後、放冷し常

温まで冷却後、生成物をオートクレープよりとり出し、よく洗浄し、触媒をロ別後、メタノールを留去し、次に協和科学製コンセントリック型精密分留器 (理論段数 88 段) で減圧分留し、bp 48~50°C/10 mm, n_D^{25} 1.4463, d_4^{25} 1.0310 で 1,6-ジオクサスピロ [4.4] ノナン, bp 90~92°C/10 mmHg, n_D^{25} 1.4801, d_4^{25} 1.0546 で FPA, bp 104~106°C/10 mmHg, n_D^{25} 1.4562, d_4^{25} 1.002 で THFPA, bp 146~147°C/0.1 mmHg (180~182°C/2 mmHg) n_D^{25} 1.4771 で 1,4,7-ヘプタントリオールをえた。

b 法: FA, メタノール, 触媒をオートクレープに仕込み、空気を水素ガスで置換した後加熱し、所要反応温度に保持した後、所要の圧力まで水素をつめて反応をおこない、水素吸収曲線を描き、反応時間、水素吸収率を求めた。これ以後は前記同様の操作法にしたがった。

III. 実験結果

1. ニッケルケイ素触媒 (N-103) FA 122 g (1 mol); 90% メタノール 250cc, N-103 触媒 10 g, 水素初圧 130 kg/cm², 反応温度 200°C で反応をおこなった。80°C 付近から水素吸収が始り、200°C, 4 hr にて反応を終了した。減圧分留結果は表 1 の通りである。

表 1 ニッケル-ケイ素触媒 (N-103) による FA の水添生成物の減圧分留試験

留分 No	1	2	3	蒸留残
bp°C/mmHg	45~53°C/10	104~107°C/10	120~160°C/ 0.1~0.15	
g	5	91	15	20

留分 1 は精留の結果、大部分 bp 49~50°C/10 mmHg で留出し、 n_D^{25} 1.4463, d_4^{25} 1.0310 (文献値^{1,2,4)}と一致) で、1,6-ジオクサスピロ [4,4] ノナン (収率 3.9%) と考えられる。留分 2 は精留すると bp 104~105.5°C/10 mmHg, n_D^{25} 1.4562, d_4^{25} 1.002 であり、赤外線吸収スペクトルでフラン環および二重結合の吸収が認められず、元素分析値、アセチル価は計算値と一致することより THFPA である。収率は計算値に対し 74% である。

元素分析 $C_8H_{14}O_2$ として

	C (%)	H (%)	アセチル価
計算値	64.58	10.84	325.7
実測値	64.62	10.81	325.0

留分 3 は精留すると全体の 84% が 180~182°C/2 mmHg, n_D^{25} 1.4771 (文献値 bp 200~210°C/10 mmHg,¹¹⁾ 146°C/0.1 mmHg¹²⁾, n_D^{25} 1.4773¹²⁾, n_D^{25} 1.4725¹³⁾) で、元素分析値、アセチル価、赤外線吸収スペクトルは、1,4,7-

ヘプタントリオール(収率 8.5%)とよく一致する。

元素分析値 $C_7H_{15}O_3$ として

	C%	H%	アセチル価
計算値	57.11	10.27	613.6
実測値	57.18	10.22	614.2

蒸留残は水添重合生成物である。本触媒は後記のラネーニッケルに比較し、水素吸収開始温度が高く、かつ吸収完了までに高温、長時間を要した。はげしい反応条件のためフラン環の一部が開環およびプロパノールの OH 基とフランとの環化により、トリオール、スピロ化合物を副生した。したがって THFPA を高収率でうるためには本触媒は不適当と考えられる。ギ酸などの酸性下の水添でトリオールが多量生成すると報告¹²⁾されているが、本触媒を 20 倍量(重量比)の蒸留水(pH 6.8)と加きませた後の上澄液の pH は 7.7 を示した。

2. ラネーニッケル

i. 触媒の展開法 30, 50, 70, 90°C の各温度に保持した 20% カセイソーダ水溶液 100 cc をはげしくかきまぜながら、これに粉末ラネーニッケル合金(Ni 50%) 20 gr を 30~40 min かけて徐々に投入し、添加後同温度で 1 hr おだやかにかきまぜる。上澄液をデカンテーションで徐き、蒸留水で洗液の pH が 8~9 となるまで洗浄後、メタノールで 3 回遠心分離法で洗って実験に供した。後記のように繰返し使用する場合は、遠心沈降器にて分離し、メタノールで洗浄後マグネットで捕集しオートクレーブに移した。

この展開触媒の粒度分布をアンドレアゼンピペット法により測定した結果は表 2 に示すとおりである。

表 2 ラネーニッケル触媒の粒度分布

展開温度	50°C×30 min*1+1 hr						90°C×30 min*1+1 hr					
μ	~10	~20	~30	~40	~50	~60	~10	~20	~30	~40	~50	~60
%	9	45	26	14	4	2	6	54	16	9	6	4

*1 20% カセイソーダ水溶液中の展開時間は合金の投入に 30 min, 熟成に 1 hr かける。

ii. 溶媒の影響 溶媒に水, 95, 99% エタノール, メタノール各 4 倍量(容量比)を使用し均一相にした場合の影響を表 3 に示した。しかし FA は 25°C 付近の水にはほとんど不溶であるが、水添初期生成物のフリールプロパノールおよび THFPA は水に可溶で、水添初期段階ですぐ均一になることが考えられる。水溶媒の場合、25°C では水素の吸収はおこらない。100°C 付近より水素の吸収が開始し、理論量の水素を吸収させるのに 200°C までの加熱が必要で、原料 50 g より THFPA の収率 59%, 低沸分 3 g, 1, 4, 7-ヘプタントリオール 28% その他蒸留残を得た。この結果より反応系に多量の水が

存在すると水和水添開裂反応が生じ、溶媒として水は全く不適当であることがわかる。しかし濃度 95~99% の 1 価アルコールでは水の影響はほとんどないようである。

表 3 水, エタノール, メタノール溶媒の影響

水添条件: 原料 F A 50 gr, ラネーニッケル(展開温度 50°C) 5gr (展開後の(Wet)の状態), 水素初圧 130 kg/cm²-水添法(a)

No	溶媒	温度	時間	水素吸収量%	THFPA の収率
1	水	25~100°C	30 min	3	59%
		100~200°C	3.5 hr	95	
		200°C	1 hr	4	
2	95% エタノール	25~100°C	30 min	59	91%
		100~150°C	45 min	20	
		150°C	1.5 hr	21	
3	99% エタノール	25~100°C	30 min	60	92%
		100~150°C	45 min	20	
		150°C	1.5 hr	21	
4	95% メタノール	25~100°C	30 min	60	92%
		100~150°C	45 min	18	
		150°C	1.5 hr	22	
5	99% メタノール	25~100°C	30 min	62	92%
		100~150°C	45 min	18	
		150°C	1.5 hr	20	

次に溶媒に 99% メタノールをえらびこれを原料 FA に対し 0~7 倍量(容積比)使用した場合の THFPA の収率変化を図 1 に示した。無溶媒の場合には還元速度が遅く、高温を要し、水添生成物は粘稠な粘体で、重合

図 1 メタノール使用量(容量比)の変化による THFPA の収率の影響

水添条件 (a) FA 50g, ラネーニッケル(展開温度 50°C) 5g (展開後の Wet の状態), 水素初圧 130 kg/cm², 反応温度 150°C,

生成物が多く THFPA の収率は 15% 程度に すぐな かった。メタノール使用倍率の増加とともに、THFPA の収率は増加し 3.5 倍以上からは 92% の一定収率となり、均一相にした方が、不均一相になっているよりも還元 に有利な結果を示している。

iii. ラネーニッケルの展開温度と水添反応時間との関係 FA 50 g に対し、i) 項に記載の各温度に展開した 4 種のラネーニッケルを各 5gr (展開後の Wet の状態) 溶媒 99% メタノール 200 cc, 水素初圧 130 kg/cm² とし、各 1 l のオートクレーブの内温が 150°C に上昇する 時間を 75 min となるように電熱回路を設定し、それ以 後 150°C±2°C に保持する。その他の操作法は i) 法同 様に処理し、水素吸収率がほぼ理論量の一定となるま での反応時間 (150°C に上昇時間 75 min + 一定保持時 間の合計) の変化について検討した。この結果は 図 2 に示した。各実験とも THFPA の収率は 91~92% とほ ぼ一定であり、5 回までの連続使用では収率の差異は認 められなかったが、しかし 70°C、90°C と高温で展開 した触媒は初期の活性は高いが、2 回目から活性が減退し 水添反応時間が増加する。30、50°C で展開した触媒の 初期活性は高温のものより低い、5 回の使用時ほぼ一 定で最適の展開温度は 50°C であることを示す。ラネー ニッケルの展開温度の上昇するほど活性の高くなること は石川¹⁵⁾がシクロヘキサンの水素化で詳細に研究し、ニ ッケル結晶粒子の生成によるものと説明している。ラネー ニッケル触媒の場合、THFPA が高収率で得られる 理由は、その活性が高いため水添反応が温和な条件とな

り、さらに触媒中に少し残るアルミニウム、アルミナ、 アルカリ (pH 8~9) によりフラン開裂反応が予防され るためと考えられる。このことはトリオール生成が酸 性下の水添で H₂O⁺ により促進される報告^{12, 16)} から理 解できる。

iv. 水素初圧の影響 水添の圧力をどの程度まで 低下することができるかを検討するため、前記 iii) 項と同 様の原料比率にて展開温度 50°C のラネーニッケルを 使用し、反応温度を 150°C に保持した後、水素を 30~ 150 kg/cm² (ゲージ圧力) の圧力につめて振とうし、各 圧力が約 20 kg/cm² だけ低下したとき初期圧力まで 水素をつめて水素吸収が一定となる まで反応をおこな った。反応時間による水素吸収量の変化を 図 3 に示し、 水添反応生成物を減圧分留して組成分析し水素圧力の変 化による FPA および THFPA の収率変化を 図 4 に 示した。水添時の圧力が 30~50 kg/cm² と低い場合、 水素の吸収速度が遅く、側鎖のみが水添された FPA の 生成量が多く、THFPA の収率は低い。すなわち 150°C でも低圧の場合、側鎖のアクロレイン基は容易に水添さ れるが、フリール環の水添は困難であることを示す。圧 力の高いほど水素の吸収速度早くかつ水素吸収量が一定 となる反応時間も早い。この水添反応時 間は 図 3 より 150 kg/cm²—2.5hr, 130 kg/cm²—3hr, 100 kg/cm²—3.5 hr, 70 kg/cm²—4hr となり、これらの間には 図 4 に示す ように直線関係がある。また水添生成物の組成分析の結 果は 70 kg/cm² 以上の圧力の場合、THFPA の収率 91 ~92%, FPA は 70~100 kg/cm² のとき 2~1% とな り、130 kg/cm² 以上では認められなかった。以上の結果 より、THFPA を高収率でうるための水添圧力の限界は 70 kg/cm² 以上となるが、水添反応時間を考慮すると

図 2 ラネーニッケルの展開温度と水添反応時間との関係
FA 50g, 触媒 5gr (展開後の Wet の状態), メタノール 200cc
水素初圧 130 kg/cm², 反応温度 150°C,

図 3 水素初圧の変化による水素吸収曲線

図4 水素初圧の変化による FPA, THFPA の支率と水添反応時間の影響

100~130 kg/cm² 以上は必要となる。150°C では原料および製品の蒸気圧は 20~30 mmHg であるがメタノールの蒸気圧は 13.57 atm (ゲージ圧 12.1 kg/cm²) であり、これらの合計を差引いた値が必要水素圧となる。

V. 反応温度の影響 FA 50 gr, ラネーニッケル (展開温度 50°C) 5 gr (展開後の Wet の状態) 99% メタノール 200 cc, 水素初圧 130 kg/cm², 反応時間 3.5 hr にて反応温度の影響を検討した。この結果は 図 5 に示すように 60~80°C では側鎖のクロレイン基が水添されたのみでフリール環は水添されがたい。100°C 付近からフリール環の水添が認められ、120~130°C から顕著となる。反応時間も加味すると 140~150°C が適温と考えられる。

図5 水添反応温度の変化による THFPA, FPA の収率の影響

FA 50 g, ラネーニッケル 5 g (展開後の Wet の状態), メタノール 200 cc, 水素圧力 130 kg/cm²,

V1. 粉末ラネーニッケルのライフ試験 FA 50 gr, メタノール 200 cc, ラネーニッケル展開温度 30°C, 50°C のもの 2 種類各 5 gr (展開後の Wet の状態), 水素圧力 130~140 kg/cm², 反応温度 150°C, 水添時間 4 hr. とし、繰返し使用によるライフ試験をおこなった。この結果は 図 6 に示すように展開温度 50°C の場合、水添回数 10 回ごろ、展開温度 30°C の場合には 7 回ごろから THFPA の収率低下が認められ、明らかに触媒の活性低下が認められる。

図6 ラネーニッケル繰返し使用による THFPA の収率変化

FA 50 g, ラネーニッケル 5 g (展開後の Wet の状態), メタノール 200 cc, 水素圧力 130~140 kg/cm², 反応温度 150°C, 水添時間 4 hr,

3. 粒状ニッケル触媒 初期活性のみで触媒の優劣の比較は危険である。事実、前記のように粉末ラネーニッケルは使用回数 5~6 回までの初期段階では FA の水添触媒として有効なものであると認めたが、水添回数の増加とともに活性は低下し、かつ微細化し特に連続方式の場合、触媒の分離に難点が考えられる。それ故、充テン塔方式を考慮して成型および粒状ニッケル触媒の検討をおこなった。使用した触媒は (1) 3~5 メッシュのラネーニッケル (2) N-112, (3) Ni-0104T の 3 種である。容量 1 l の振とう式オートクレーブ中にこれら 3 種の触媒をそれぞれステンレス製金網袋に入れ、FA 50 gr, メタノール 200 cc, 水素圧力 30~140 kg/cm², 反応温度 150°C, 水添時間 4 hr にて各触媒を 20 回繰返し使用し、THFPA の収率の影響を検討した。この結果は 図 7 に示すように 3~5 メッシュの粒状ラネーニッケルは水添回数 4 回ごろまでは粉状ラネーニッケルと同様に THFPA の収率は 90% 前後と変わらないが、それ以後の収率は徐々に低下し、かつ粉末化する。したがって本触媒は充テン塔触媒として不適当である。Ni-0104T 触媒の場合は 1.4.7-ヘプタントリオールなどの高沸物組成が若干増加するため THFPA の収率は 86~88% であるが、20 回使用しても活性の低下は全く認められず、かつ成型のくづれもなかった。初期活性はラネーニッケルより若干劣るようであるが、ライフの点から有望な触媒と

考えられる。N-112 は収率 85~87% であり、Ni-0104T と活性は同一と考えられるが、一部成型がくづれ固定層触媒として問題があると考えられる。

図 7 粒状および成型ニッケル触媒のライフ試験

1 回 FA 50 g, ニッケル触媒 50 g, メタノール 200cc, 水素圧力 130~140 kg/cm², 反応温度 150°C, 反応時間 4 hr

結 論

3-(2-フリール) アクロレインの接触水素化による 3-(2-テトラヒドロフリール) プロパノール (THFPA) の合成条件について検討した。

1) ニッケル-ケイ藻土触媒 (日揮化学製 N-103), 水溶媒下のラネーニッケル触媒で水素化すると、一部の側鎖の環化およびフラン環の開環により 1,6-ジオクサスピロ〔4,4〕ノナン, 1,4,7-ヘプタントリオールなどを副生する。

2) カセイソーダ水溶液によるラネー合金の展開温度の比較は 70, 90°C では初期の活性は強いが、ライフの点で不適当で、30, 50°C の方がすぐれている。

3) ラネーニッケル触媒で 60~80°C, 30~50 kg/cm² では側鎖は容易に水添されるが、フラン環の水添は困難で、THFPA を高収率でうるためには反応温度 140~150°C, 水素初圧 100~130 kg/cm², 溶媒として無水に近

い 1 価アルコール 3.5 倍 (容量比) 以上の反応条件が必要である。無溶媒では THFPA の収率は急減する。

4) 各種触媒のライフ試験の結果は粉末および粒状ラネーニッケルは初期活性は強いが、ライフの点で不適当で、成型ニッケル-ケイ藻土触媒 (日揮化学 N-112) は一部成型のくづれが認められ、成型ニッケル-セライト触媒 (Harshaw Ind. Chem. 製 Ni-0104T) が最もすぐれている。

付記 本研究の発表をご許可下された東洋高压工業株式会社石毛会長, 野村社長, 大塚専務に深謝します。

文 献

- 1) H.E. Burdick, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **56** 438 (1934)
- 2) A. Hinz, G. Meyer, *Chem. Ber.* **93** 241 (1941); *PB* 52, 009
- 3) E. Szarvasi, G. Dupont, R. Dulou, *Chimie & Industrie* **62** 143 (1949); *C.A.* **44** 5345 (1950)
- 4) K. Alexander, L.S. Hafner, L.E. Schniepp et al., *J. Am. Chem. Soc.* **73** 2725 (1951)
- 5) C.S. Hornberger, Jr., R.F. Heitmiller, L.J. Reed et al., *J. Am. Chem. Soc.* **75** 1273 (1953)
- 6) A.A. Balandin, A.A. Ponomarev, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.* **100** 917 (1955); *C.A.* **50** 1747 (1956)
- 7) 牧野, 小池, *Enzymologia Japan* **16** 215 (1953); *C.A.* **49** 7572 (1955)
- 8) R.H. Bray, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **49** 2101 (1927)
- 9) 笹, 有合化 **12** 58 (1954)
- 10) B.H. Wojcik, *Ind. Eng. Chem.* **40** 215 (1948)
- 11) D. Vranjican, D. Pavlovic, R. Seiwerth, *Arkiv. Kem.* **25** 81 (1953); *C.A.* **49** 2419 (1955)
- 12) C.R. Ruseell, K. Alexander, L.E. Schniepp et al., *J. Am. Chem. Soc.* **74** 4543 (1952)
- 13) A. Hinz, G. Meyer, G. Schücking, *Chem. Ber.* **76** 676 (1943)
- 14) 木村, 近岡, 有合化 **22** 643 (1964)
- 15) 石川, 日化 **81** 837, 842, 1354, 1489 (1960)
- 16) L.E. Schniepp, H.H. Geller et al., *J. Am. Chem. Soc.* **69** 672 (1947); C.L. Wilson, *ibid.* **70** 1313 (1948)