漆原系触媒の最近の応用

——沈殿金属による還元と新触媒 U-Ni-N——

梶谷正次^{*1}・杉森 彰^{*1}・坂井紘司^{*2}
石毛正義^{*3}・塩田三千夫^{*3}

Recent Applications of Urushibara Catalysts

——Reduction with precipitated metals and New Catalyst U-Ni-N——

Masatsugu KAJITANI^{*1}, Akira SUGIMORI^{*1}, Koji SAKAI^{*2}
Masayoshi ISHIGE^{*3}, Michio SHIOTA^{*3}

漆原触媒がはじめて世に出たのは 1951 年のことであった¹⁾。以来、触媒調製法の検討、ラネー触媒との反応性の比較を通じて触媒の応用に関する研究が行なわれ、現在では、実験室で最も簡便に使うことのできる活性の高い触媒として、その地位を固めている。確立されたいく通りかの触媒調製法と触媒の応用例は成書²⁾ および総説³⁾ にまとめられている。

しかし、確立してしまっているかに思われた漆原触媒にも新しい発展があり、最近、2つの新しい利用法が加えられた。一つは新しい触媒の活性化の方法の発見であり、第二は沈殿金属の存在下で、水やアルコールを水素源にして有機化合物を還元する方法が開発されたことである。

新しい活性化の方法によって作られた U-Ni-N は、オレフィンの接触水素化において、異性化の随伴が小さいなどの特長を有し、選択性の高い触媒としての応用が期待できようし、第二の利用法は水素化のための特別な

装置のないところでも簡単に水素化を実行すること可能にし、さらには、水素源として D_2O を用いることによって、重水素標識化合物を得ることができ、実験室規模の合成反応には有用なものと考えられる。

本稿では実験法に主眼を置いて、漆原系触媒の新しい応用例の紹介を行ないたい。

I. 沈殿金属存在下での水、アルコールを水素源とする還元

水素化を行なわねばならない場合、普段やり馴れていない人にとっては、触媒の調製、オートクレーブの使用など面倒を感じる人が多いのではないと思われる。合成経路の一部として、特別な道具立てなしに、実験室で普通に用いられている装置と試薬で、接触還元と同じ結果を得ることができれば有用なことであろう。

ラネー合金については、合金を基質とともに希アルカリ（特別な場合は酸）と加熱することにより還元を行なう方法が提案されており、この方法は H_2 の供給も不必要という利点を持ち、多くの検討が加えられている^{4~12)}。漆原触媒の前駆物質である沈殿金属においても同様の利用が検討され、その有用性が確立された^{13~15)}。

漆原触媒の場合、主として、ニッケル、コバルト、銅など遷移金属の塩化物を亜鉛末と反応させて作った沈殿金属を用いるのであるが^{*1)}、ラネー合金を用いる場合に比べてつぎのような利点を持っている。

1) 沈殿金属を作る操作は簡単で容易に作れる。また

*1) 特別な場合、Zn の代りに Al を用いた沈殿金属を利用することもできる。

*¹ 上智大理工 ()

*² 有機合成薬品工業(株) ()

*³ お茶の水女子大・理 ()

*¹ Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Sophia University, ()

*² Yuki Gosei Yakuhin Kogyo Co., Ltd., Tokyo Research Laboratories ()

*³ Chemical Laboratory, Ochanomizu University ()

塩化ニッケル、亜鉛末などは二級品のような安価な試薬でよい。(このことは沈殿金属による反応が触媒毒の影響を受けにくいことをも示している。)また触媒調製上の個人差も少ない。

2) Ni-Co-Zn のような多元系沈殿金属も容易に得ることができる。多元系にすることによって、触媒活性を高めたり、反応に選択性を与えたりすることが可能になる。

3) 還元に関する金属 (Zn または Al) の含量が一般

に使われているラネー合金の Al 含量より大で、触媒を有効に利用できる^{*2)}。

4) 水素供与体として、水の他にアルコールなどの有機溶媒、さらには水-有機溶媒の混合系を用いることができる。有機溶媒を用いることによって、水に溶けにくい化合物の還元も容易に行なうことができる。また一般には有機溶媒を用いる場合の方が穏かな条件で反応させることができるし、溶媒を変えることによって、反応の選択性を変化させることも可能である。

表 1 沈殿ニッケルと水による還元

12 hr 加熱還流

化 合 物	(g)	Ni 量 (g)	溶 媒		生 成 物		回収 原料 (%)
				(mL)		(%)	
Styrene ^{a)}	10	4	Water	100	Ethylbenzene	81.4	19.6
Nitrobenzene ^{a)}	10	4	Water	100	Aniline	98	—
Benzonitrile ^{b)}	10	4	Water	100	Benzylamine-HCl ^{c)}	90	—
					Benzamide	Trace	+
2-Cyanopyridine	0.5	1	Water	20	Nickel chelate ^{d)} of 2-pyridylmethylamine	>80	—
3-Cyanopyridine	0.5	1	Water	40	3-Pyridylmethylamine	>80	—
			Dioxane	20			
4-Cyanopyridine	0.5	1	Water	40	4-Pyridylmethylamine	>80	—
			Dioxane	20			
Benzaldehyde ^{a)}	10	4	Water	100	Benzyl alcohol	>90	—
<i>m</i> -Nitrobenzaldehyde	1	2	Water	30	<i>m</i> -Aminotoluene	>90	+
			Dioxane	20			
Ethyl methyl ketone ^{a)}	10	4	Water	100	2-Butanol	87	13
Cyclohexanone	10	4	Water	100	Cyclohexanol	90	+
Acetophenone	8	2	Water	70	1-Phenylethanol	25	
					Ethylbenzene	26	49
Benzophenone	8	2	Water	40	Benzhydrol	31	
			Dioxane	30	Diphenylmethane	40	29
Formylferrocene	0.5	1	Water	20	Methylferrocene	80	
			Dioxane	10	1-Methyl-2-(ferrocenylmethyl) ferrocene	10	—
Acetylferrocene	0.5	1	Water	20	Ethylferrocene	30	60
			Dioxane	10			
Benzoylferrocene	1	2	Water	20	Benzylferrocene	<80	—
			Dioxane	10			
Diacetylferrocene	0.5	1	Water	20	Diethylferrocene	10	
			Dioxane	10	1-Ethyl-1'-acetylferrocene	40	
					1-Acetyl-1'-(1-hydroxyethyl) ferrocene	Trace	>40
Mesityl oxide ^{a)}	10	4	Water	100	Isobutyl methyl ketone	95 ^{e)}	—
1,3-Diferrocenyl-2-buten-1-one	0.5	1	Water	20	1,3-Diferrocenyl-1-butanone	>90	—
			Dioxane	10			
Dypnone	1	2	Water	30	1,3-Diphenylbutane	>90	—
			Dioxane	10			
Benzylideneacetone	1	2	Water	30	<i>n</i> -Butylbenzene	6	
			Dioxane	10	4-Phenyl-2-butanone	26	
					4-Phenyl-2-butanol	68	—

a) 16 hr 加熱還流。 b) 20 hr 加熱還流。 c) 塩酸塩として得られた。

d) 組成 (Ni₂(2-pyridylmethylamine)₂(2-pyridinecarboxylic acid) (H₂O)₂Cl₂)。

e) 5 hr 加熱還流, >90%。

*2) ラネーニッケルの場合、特に Ni 含量の小さい合金を用いることがある。

表 2 ppt-Ni および U-Ni-B 存在下での不飽和有機化合物とエタノールとの間の Redox 反応

かくはん下, 加熱還流

化 合 物	(g)	エタノール (ml)	触 媒		還流時間 (hr)	生 成 物	
				Ni (g)			(%)
Cyclohexene	10	100	ppt-Ni	3	12	Cyclohexane	>95
Styrene	10	100	ppt-Ni	2	12	Ethylbenzene	100
Cyclohexanone	10	50	ppt-Ni	3	6	Cyclohexanol	>99
Cyclohexanone	10	100	U-Ni-B	5	12	Cyclohexanol	22
Ethyl methyl ketone	10	100	ppt-Ni	3	12	2-Butanol	74
Acetophenone	10	100	ppt-Ni	3	12	Ethylbenzene	62
						Styrene	21
						1-Ethoxyethylbenzene	18
Acetophenone	10	100	U-Ni-B	3	12	Ethylbenzene	4
						Styrene	4
						1-Ethoxyethylbenzene	10
						1-Phenylethanol	9
Benzaldehyde	10	100	ppt-Ni	3	12	Toluene	42
						Benzyl alcohol	26
						unidentified substance	24
Benzophenone	10	100	ppt-Ni	3	12	Diphenylmethane	89
						Ethyl benzhydryl ether	11
Mesityl oxide	10	100	ppt-Ni	3	6	Isobutyl methyl ketone	>99

水を水素供給源にした場合の例を表 1¹⁴⁾に, アルコールを水素源にした場合の例を表 2¹⁵⁾に示した。

水を水素源とする場合, C=C, C=O, C≡N などを効率よく還元することができる。エタノールを用いる反応では, 沈殿ニッケル (以下 ppt-Ni と略記) の方が漆原ニッケル-B (U-Ni-B) より活性が高いこと, ppt-Ni を用いると水素化分解生成物が多く得られることが注目される。

以下に実験例のいくつかを, ラネー合金を用いる場合を含めて示す。

沈殿金属の製造

効率のよいかきまぜ機を備えた 100 ml 用三口フラスコに亜鉛末 10 g を入れ, 水浴上で 100°C に加熱しておく。3 ml の蒸留水で亜鉛末を湿しておき, よくかきまぜながら予め加熱しておいた金属塩化物水溶液 10 ml (1 g の金属を含む NiCl₂・6 H₂O なら 4.04 g) を一時的に加える。激しい反応が起って発熱する。反応がおさまって約 1 分かきまぜを続ける^{*)}。フラスコの内容物をガラスフィルターでろ過し, 煮沸した蒸留水で 3 回洗う。水を溶媒にして還元を行なう場合はそのまま用いてもよ

^{*)} 金属塩化物は結晶のまま加えてもよい。この場合は水 4 ml で亜鉛末を湿らせておく (簡易法¹⁷⁾)。ppt-Ni を少量作る場合つぎのような簡便法がある。500 ml の三角フラスコに亜鉛末と熱蒸留水を入れておき, 予め 80°C に温めておいた金属塩化物溶液を一時的に加えて, 激しく振りまぜる。激しい反応が起こるので三角フラスコの口を布で巻いておくなどの注意は必要だが, かきまぜ機も不要で非常に簡便である。

いし, アルコールあるいは D₂O 中で反応を行なう場合はアルコール, 必要ならさらにエーテルで洗い, 減圧下で乾燥する。沈殿金属は活性を落下することなく長期間保存できる。

多元系沈殿金属

金属塩化物の混合溶液と亜鉛末を上と同様に反応させると多元系沈殿金属ができる。多元系としては Ni-Co, Ni-Cu, Ni-Mn, Ni-Co-Cu, Ni-Co-Mn などの組合せが用いられる。この中で特記されるのは Mn の添加で, Ni に対し 1/10 量の添加で 5 α -コレスタン-3-オンの還元は約 5 倍に加速される¹⁸⁾。Ni-Co-Mn の系も高い活性を持っている。Mn 添加効果は沈殿金属だけでなく, 酸, アルカリで展開する場合にも見られる¹⁹⁾。

実験例 ホルミルフェロセンの還元によるメチルフェロセンの合成

1.2 g のホルミルフェロセン, 2 g の ppt-Ni (Ni; 0.2 g) を水 4 ml, ジオキサン 2 ml の混合溶媒に懸濁させ, 12 時間加熱還流する。反応後 ppt-Ni をろ別, ロ液をエーテルで抽出する。濃縮後アルミナクロマトグラフィーにかけると *n*-ヘキサンで生成物が溶出する。溶媒を注意して蒸留し去ると

Mp 34.9~35.2°C の黄色結晶としてメチルフェロセンが得られる(収量 30%)。少量の 1-メチル-2-(フェロセニルメチル)フェロセンが副生する。

実験例 ホルミルフェロセン-ppt-Ni-D₂O 系の反応によるメチル-d₂-フェロセンの合成(封管法)²⁰⁾

2g のホルミルフェロセン, 2g の ppt-Ni を 4 ml の 99% D₂O, 2 ml のジオキサンとともに封管に入れ, 12 時間 100°C に加熱する。反応後 ppt-Ni をロ別し, ロ液をエーテル抽出する。エーテル溶液を濃縮し, *n*-ヘキサンで再結晶するとメチル-d₂-フェロセンが得られる(63%) NMR で検討したところメチル基に 2 個の D を持つ化合物がほぼ純粋に得られている。

実験例 ベンズアルデヒド-ppt-Ni-D₂O 系の反応による重水素化ベンジルアルコールの生成¹⁵⁾

ベンズアルデヒド 1 ml, 99% D₂O 4 ml, ppt-Ni 3 g を封管中 100°C で 12 時間加熱する。ppt-Ni をロ別後, ロ液をエーテル抽出, ppt-Ni もエーテルで洗い抽出液に合する。溶媒を蒸留し去ると重水素化されたベンジルアルコールが得られる。(収量 90% 以上) NMR で検討したところ C₆H₅CHDOH 40%, C₆H₅CD₂OH 60% よりなっている。

この還元方法においては, 沈殿金属の組成を変えると同時に適当な溶媒を用いることによって, 反応の選択性をコントロールできる。5 α -コレスタン-3-オンの還元を例にして, 沈殿金属の組成, 溶媒と水素化速度, 反応の立体選択性の関連性を表 3¹⁶⁾ に示した。

反応はアルコール-水混合溶媒中で速く, Co を用いると 5 α -コレスタン-3 α -オールの生成を大にすることができる。

アセトフェノンの還元を *iso*-PrOH 中で ppt-Ni で行なうと, 定量的にエチルベンゼンを得ることができるが²¹⁾, 表 2 のエタノール中の反応と比較してみると, 溶

表 3 沈殿金属による 5 α -コレスタン-3-オンの還元 (3-1) 溶媒効果

触媒 0.2 g, 試料 18 mg,
有機溶媒 (3 ml) + H₂O (0.1 ml),
封管中加熱 (80~83°C), 20 時間

沈殿金属	溶媒	ケトン 反応率 (%)	生成物組成(%)	
			3 α -ol	3 β -ol
Ni	<i>t</i> -BuOH-H ₂ O	82	39	61
Co	"	53	68	32
Cu	"	47	28	72
Ni	2-PrOH-H ₂ O	89	42	58
"	BuOH-H ₂ O	95	48	52
"	Dioxane-H ₂ O	15	59	41
"	Tetrahydrofuran-H ₂ O	5	38	62

(3-2) 複合系沈殿金属 (*t*-BuOH-H₂O 系)

触媒 0.2 g,
試料 1 ml (180 mg/(*t*-BuOH: 10 ml+H₂O: 1 ml))
封管中加熱 (80 $\pm$ 0.1°C), 65 分

沈 殿 金 属	ケトン 反応率 (%)	生成物組成	
		3 α -ol	3 β -ol
Ni	Trace	—	—
Ni-Co (10:1)	12	35	65
Ni-Cu (10:1)	32	33	67
Ni-Mn (10:1)	56	35	65
Ni-Co-Cu (20:2:1)	31	29	71
Ni-Co-Mn (20:2:1)	60	33	67

媒選択の重要性を知ることができる。

3 α -コレスタン-3-オンの場合には, 展開した漆原触媒を用いる接触水素化でも, ppt-Ni を用いた還元と類似した立体選択性におよぼす溶媒効果が見られた²²⁾。このことは沈殿金属による還元と接触水素化には機構上の類似性があることを示唆している。

実験例 5 α -コレスタン-3-オンの還元¹⁸⁾

5 α -コレスタン-3-オン 500 mg, ppt-Ni 5 g, *t*-BuOH 30 ml, H₂O 3 ml を 100 ml の耐圧封管に入れ, 80~83°C で約 20 時間加熱する。反応後 ppt-Ni をロ別し, 溶媒を蒸留し去ると, 5 α -コレスタン-3-オール混合物が得られる。*n*-ヘキサン-エーテル (9:1) を展開溶媒としてシリカゲルクロマトグラフィーで分離精製すると Mp. 188~189°C の 3 α -オールが約 185 mg, Mp 140~142°C の 3 β -オールが 300 mg 得られる。

実験例 ppt-Ni-*iso*-PrOH 系におけるアセトフェノンの還元²¹⁾

ppt-Ni 20 g (Ni 3 g), アセトフェノン 10 g を *iso*-PrOH 100 ml とともに三角フラスコ中で、マグネティックスターラーでかくはんしつつ 12 時間還流加熱する。触媒をロ別後、エチルベンゼンを蒸留で精製する。ガスクロマトグラフィーによる分析によると、エチルベンゼンの生成はほぼ定量的である。

実験例 ppt-Ni 存在でのアリルアルコールの分子内酸化還元²¹⁾

アリルアルコール 23.2 g, ppt-Ni 10 g (Ni, 1 g) を 6 時間加熱還流するとプロピオンアルデヒドが 96% の収量で得られる。

比較としてラネー合金を用いた還元法を示す。従来行なわれてきた方法は Papa らによって提案されたもので、基質と合金をアルカリ溶液中で 90°C と比較的高温で反応させるものであったが、ここでは Cook らによる 10~20°C で行なう改良法²³⁾を紹介する。反応温度で生成物をコントロールすることもできる。

実験例 ラネー合金による還元 (一般的方法)²³⁾

温度計とかきまぜ機のついた三口フラスコに 10% NaOH 水溶液を Al を完全に反応させるに十分な量 (基質が酸の場合はさらにその中和に必要な量) を入れる。水浴で 10°C に保っておき試料を加える。水に不溶の試料の場合はアルコールを添加し

てもよい。ラネー合金を反応液の温度を保ちながら少量ずつ加える。合金添加後かくはんを 30 分続ける。(反応時間は大体 1 時間で十分だが試料の溶解度を勘案して調節する。) 反応後、ニッケルをブフナー漏斗でロ別 (触媒は乾くと発火するので注意) また触媒をよく水で洗う。生成物が酸やフェノールの場合には、ロ液をかくはんしつつ冷希塩酸中に注ぐ。(逆にすると Al 塩が沈殿しやすい。) 還元生成物を抽出し、再結晶、蒸留などで精製する。

原料がアルデヒドの場合、強アルカリ性下では、Cannizzaro 反応、あるいはアルドール縮合を起す危険がある。これら望ましくない反応を抑えるために、アルデヒドはラネー合金と同時に加えて行く。この方法によって、C=C²²⁾, C=O²³⁾, 芳香環²⁴⁾などの還元, OCH₃²⁵⁾, SCH₃²⁶⁾などの水素化分解を行なうことができる。いくつかの反応例を表 4 に示した。

アルカリの代りに酸を用いることによってやや特殊な部分還元 CN → CHO が可能になる²⁷⁾。この反応条件では C=C, C=O は還元されない。

実験例 ラネー合金を用いたニトリルのアルデヒドへの還元

ラネー合金 5 g (Ni : Al=50 : 50), *p*-クロルベンズニトリル 5 g, 75% ギ酸 75 ml の混合物を 1 時間還流加熱する。反応混合物をロ過し、残留物を温エタノールで洗う。ロ液を水で希釈し、クロロホルムで抽出する。抽出液を NaHCO₃ 飽和水溶液で洗い、Na₂SO₄ で乾燥、溶媒を蒸留し去ると粗製のアルデヒド (Mp 47~48°C) がほぼ定量的に得られ

表 4 ラネー合金とアルカリによる還元

反応温度 90°C, 反応時間合金未添加 (1 時間) 後さらに 1 時間かくはん, ラネー合金 (Ni : Al=1 : 1)

化 合 物	(g)	ラネー合金 (g)	10% NaOH (ml)	生 成 物	収 率 (%)	文 献
Bromobenzene	10	30	300 ^{a)}	Benzene	100	11)
<i>m</i> -Sulfobenzoic acid	10	30	300	Benzoic acid	50	11)
4-Hydroxythianaphthene	20	50	750	<i>o</i> -Ethylphenol	45	15)
<i>p</i> -Methoxybenzoic acid ^{b)}	10	30	300	Benzoic acid	100	11)
1,2-Methylenedioxybenzene	10	30	300 ^{a)}	Phenol	65	13)
3,4-Methylenedioxytoluene	10	30	300 ^{a)}	<i>m</i> -Cresol	40	13)
Piperonylic acid	10	30	300	<i>m</i> -Hydroxybenzoic acid	20	13)
α -Naphthol	10	20	300	5,6,7,8-Tetrahydro- α -naphthol	85	14)
Benzonitrile	1	1.5	20 ^{c)}	Benzylamine	62	17)

a) 25 m/EtOH 添加, b) *o*-メトキシ体も定量的に安息香酸を与えるが, *m*-メトキシ体は脱メトキシ反応は起らない。
c) 8% NaOH, 反応は室温で 1 時間。

る。

以上に関連して、漆原触媒による脱ハロゲン2量化と重合開始の例をあげておこう。

II. U-Ni-N^{*)}

沈殿ニッケルはそのままでわずかの水素化触媒活性を持つにすぎないが、酢酸のような弱酸あるいはアルカリで処理することによって水素化能を与えることができる。これが U-Ni-A, U-Ni-B とよばれているものである。ラネー触媒は水酸化ナトリウム処理で作られるものなので、触媒を中性で用いる場合には水洗に多大の労力を要することを考えると、水洗で容易に酸を除去できる U-Ni-A は特色ある存在といえよう。

従来でもニトリルの還元において、第二アミンの副生の少ない触媒が沈殿ニッケルをアンモニア水で処理することによって得られていたが²⁹⁾、最近梶谷らは ppt-Ni を *iso*-PrOH と加熱することによって活性化する方法を見出し U-Ni-N と名付けた³⁰⁾。以下にその製法と特色について述べる。

U-Ni-N の調製法³⁰⁾

ppt-Ni (Zn, 10 g, Ni, 1 g) を約 50 ml の *iso*-PrOH で 3, 4 回洗浄してよく水を除く。つぎに

^{*)} 漆原触媒は沈殿金属を活性化する試薬が酸であるか塩基であるかによって A (acid), B (base) をつけて呼ばれてきた。新しい触媒はアルコールによって中性で活性化するので N (neutral) をつけることにした。

30 ml の *iso*-PrOH 中で 1 時間加熱還流し活性化する。ガラスフィルターを用いて *iso*-PrOH を分離 (U-Ni-A, B の場合と同じように触媒が空気に触れることがないように注意する。ついで還元を使用する溶媒で置換する。

無水の *iso*-PrOH の代りに *iso*-PrOH 30 ml, H₂O 1 ml の混合物中で加熱還流してもほぼ同じ活性の触媒を得ることができる。水を加えた方が、サラサラして扱い易い触媒ができる。

ppt-Ni の活性化は他の有機溶媒と加熱することによっても可能であるが表 5 に示すように *iso*-PrOH によって最も高い活性が得られる。水、メタノール中での加熱では活性化が見られない。前述した ppt-Ni による還

表 5 種々の有機試剤と加熱還流処理した ppt-Ni を用いたクロトン酸エチルの水素化

水素化—クロトン酸エチル 0.01 mol, 溶媒エタノール 20 ml, 30°C, 大気圧下
Ni 量 1 g.

展 開 試 剤 (0.4 mol)	加熱還流時間 (hr)	初期水素吸収速度 (ml/min)
ppt-Ni		23
U-Ni-A		84
U-Ni-B		113
<i>i</i> -PrOH	1	95
sec-BuOH	1	81
PrOH	1	71
EtOH	1	53
BuOH	1	44
MeOH ^{a)}	3	4
<i>n</i> -Hexane	2	11
H ₂ O	1	7

a) 30 ml.

元の場合でも、水を単独で用いるより、*t*-BuOH-H₂O の混合溶媒を用いる、さらには *iso*-PrOH 中で反応させる方が速く還元される事実も、このことと関連しているものと思われる。

加熱還流の時間と温度は図 1, 2 に示すようにそれぞれ 1 時間, *iso*-PrOH の沸点が最適であった。

U-Ni-N の性質

U-Ni-N は U-Ni-A, U-Ni-B と同じく室温で水素化活性を持つ。オレフィンおよび一部のケトン類には高い活性を示すが、ニトロ化合物、ニトリルに対しては活性が低い。このことは U-Ni-N が高い選択性を持っていることを示している。U-Ni-N の高い選択性はオレフィンの水素化に随伴する二重結合の移動が、U-Ni, ラネー Ni^{31,32)} に比し小さいことにも表われている (表 6)。

U-Ni-N を用いるとメシチルオキシドより定量的にイ

図1 加熱温度 (*i*-PrOH 中, 2 時間) と活性との関係

水素化—クロトン酸エチル 0.01 mol. 溶媒エタノール 20 ml.
30°C. 大気圧下
Ni 量, 1 g.

図2 加熱還流時間 (*i*-PrOH 中) と活性との関係

水素化—クロトン酸エチル, 0.01 mol. 溶媒エタノール 20 ml.
30°C, 大気圧化
Ni 量, 1 g.

ソブチルメチルケトンを得ることができる。(C=O が還元される第二段の反応は, 他のニッケル触媒に比していちぢるしく遅い。) 4-ビニルシクロヘキセンの部分水素化ではエチルシクロヘキセンが得られている。

(昭和49年6月14日受理)

表6 1-オクテンの水素化における各種ニッケル触媒の異性化率 (R)

$$(反応率 20\%) R = \frac{2\text{-オクテン}}{\text{オクタン} + 2\text{-オクテン}} \times 100$$

触 媒	異性化率 (R)	
ppt-Ni	23	
U-Ni-A	34	
U-Ni-B	45	
U-Ni-N	15	
R-Ni	38 ^{a)}	31)
P1-Ni	14 ^{a)}	31)
P2-Ni	6 ^{a)}	32)

a) 1-ペンテンの異性化, 反応率 25%

文 献

- 1) Y. Urushibara, *Bull. Chem. Soc. Japan* **25** 280 (1952)
- 2) K. Hata, "Urushibara Catalysts" University of Tokyo Press (1971)
- 3) K. Hata, I. Motoyama, K. Hata, I. Motoyama, K. Sakai, *Org. Prep. Procd. INT.* **4** 179 (1972)
- 4) D. Papa, E. Schwenk, B. Whitman, *J. Org. Chem.* **7** 587 (1942)
- 5) T. van Es, B. Staskun, *J. Chem. Soc.* **1965** 5775
- 6) E. Schwenk, D. Papa, B. Whitman, H.F. Ginsberg, *J. Org. Chem.* **9** 1 (1944)
- 7) E. Schwenk, D. Papa, B. Whitman, H.F. Ginsberg, *ibid.* **9** 175 (1944)
- 8) E. Schwenk, D. Papa, *ibid.* **10** 232 (1945)
- 9) D. Papa, E. Schwenk, H. Breiger, *ibid.* **14** 366 (1949)
- 10) D. Papa, E. Schwenk, H.F. Ginsberg, *ibid.* **14** 723 (1949)
- 11) D. Papa, E. Schwenk, H.F. Ginsberg, *ibid.* **14** 723 (1949)
- 12) B. Staskun and T. van Es, *J. Chem. Soc.* **1966** 531
- 13) K. Sakai and K. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 1548 (1967)
- 14a) K. Sakai, M. Ishige, H. Kono, I. Motoyama, K. Watanabe, K. Hata, *ibid.* **41** 1902 (1968)
- b) H. Kono, M. Ishige, K. Sakai, M. Shiga, I. Motoyama, K. Hata, *ibid.* **43** 867 (1970)
- 15) K. Sakai, M. Ishige, K. Watanabe, K. Hata, *ibid.* **43** 1172 (1970)
- 16) 梶谷正次, 未発表
- 17) S. Taira, *Bull. Chem. Soc. Japan* **34** 1294 (1961)
- 18) M. Ishige, M. Shiota, Y. Ideno, *Can. J. Chem.* **51** 3923 (1973)
- 19) 石毛正義, 塩田三千夫, 未発表
- 20) 坂井絃司, 未発表
- 21) 梶谷正次, 未発表
- 22) M. Ishige, M. Shiota, *Synthesis* **1973** 171

- 23) P.L. Cook, *J. Org. Chem.* **27** 3873 (1962)
24) 磯貝浩司, 日化 **80** 1028 (1959)
25) 加納秀樹, 磯貝浩司, 日化 **92** 884 (1971)
26) K. Sisido, N. Kusano, R. Nozaki, M. Simosaka, H. Nozaki, *J. Polymer Sci. A* **1** 2101 (1963)
27) T. Otsu, M. Yamaguchi, Y. Takemura, Y. Kusuki, S. Aoki, *Polymer Lett.* **5** 697 (1967)
28) T. Otsu, M. Yamaguchi, *J. Polymer Sci.* **6** 3075 (1968)
29) 西村重夫, 杉森彰, 日化 **81** 314 (1960)
30) M. Kajitani, J. Okada, T. Ueda, A. Sugimori, the late Y. Urushibara, *Chem. Lett.* **1973** 777
31) C.A. Brown, H.C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.* **85** 1003, 1005 (1963)
32) C.A. Brown, *J. Org. Chem.* **35** 1900 (1970)

—書 評—

液晶の製法と応用

中田一郎, 堀 文一共著
248 ページ; 2,800 円
幸 書 房 発 行

本書は長年液晶材料の製造にたずさわってきた堀氏と、液晶物性の研究者である中田氏の共著で、学生、研究者、学者あるいは技術者のいずれにも役立つ液晶の入門書である。有機化学者にとっての液晶の魅力は、それがエレクトロニクス、印刷、写真感光材料、非破壊検査などの未来豊かな情報産業へのアプローチを可能にする一つの手段であるからではなからうか。たとえば厚みが数マイクロメートル、面積が数平方センチメートルの均質な素子を固体結晶として作り出すことはかなりの困難さを伴うが、液晶膜であれば合成および精製された液晶の1滴をガラス板の間にたらすことでよく、またこの方法は大量生産にも向いている。液晶を用いた、電子ビーム走査方式によるカラー表示装置で、解像力は17本/mm、コントラストは9、応答時間は1/30 secであったという報告があるとのことである。

評者のような初学のものにとっては、本書をまず通読し、自分に興味があり、とりつきやすい個所をつかむことが適当であろう。第1章は概説であって、たとえばネマティック液晶の構造とは、またその温度あるいは電場による相変化はどのようなものであるかが述べられている。第2章には、まず液晶の合成および精製法が記され

ており、有機化合物合成実験法として読んでもおもしろい。105 ページからは液晶の分子構造と化学的性質についてであるが、化学研究者にとっては、本書をこのページから読み始めた方が理解しやすく、興味深いのではないかと感じた。第3章は液晶の応用であるが、卓上電卓とか時計の表示程度を考えている人があれば本書を是非一読されることをおすすめする。1°Cの温度の変化で、色が赤から緑を経て青まであざやかに変ったり、数ppmの有機ガスの存在で変色する液晶の性質は、今後ますます応用の範囲が広がるであろう。これらの性質は逆に液晶の欠点となる場合もあるが、その問題がひとつひとつ技術的に解決されて、液晶が実用化されてきたわけである。第4章は液晶の物理が記述されており、異方性を持つ粘性流体としての液晶の挙動が、電場、磁場、あるいはその存在下でどのような数式で表わされるかが記されている。

石油化学に今後大きな革新は起らないだろうとか、化学を志す学生数が少なくなるとか懸念されている今日、本書を読めば決してそのようなことはなく、化学には多様化された輝かしい未来があることが、液晶の分野の発展によっても証明されていることを確信できるであろう。(入内島真)