

# 鉄カルボニル触媒によるオレフィンのヒドロキシ メチル化反応 (第1報)

アミンの種類, 原料比および反応温度の影響

木 原 啓 一  
野 中 悠 次  
小 野 勲

## Hydroxymethylation of Olefins with Ironcarbonyl Catalyst [ I ] Effects of Amines, Mole Ratios of Substances and Reaction Temperatures

Keiichi Kihara  
Yuji Nonaka  
Isao Ono

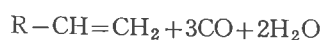
The effects of amines, mole ratios of substances and temperatures on the hydroxymethylation of olefins, especially of cyclohexene, with carbon monoxide and water in the presence of ironpentacarbonyl are described.

The  $pK_a$  and the structure of amines have an influence upon this reaction. Methanol used as solvent has also an effect on the reaction and it is desirable that the ratio of solvent to olefin is about 6.

The reaction, particularly the formation of ironcarbonyl complex, is subject to the influence of reaction temperature.

### 1. ま え が き

鉄カルボニル-塩基系錯体を触媒に用いてオレフィン, 一酸化炭素と水からアルコールを合成するヒドロキシメチル化反応は1953年に Reppe<sup>1)</sup> により初めて報告された。



この反応の特徴はオキシ反応にくらべて比較のおだやかな条件のもとで一段でアルコールが生成することと直鎖アルコールの生成割合が多いことにあるとされている。この方法によるプロピレンからブタノールの製造がすでに企業化されているとはいえ, ヒドロキシメチル化反応についての研究は非常に少なく Sternberg ら<sup>2)</sup>, Kutepow ら<sup>3)</sup>と松田ら<sup>4-a~c)</sup>の研究がある程度である。

Kutepow らはブタノールの合成反応について詳しい

検討をおこない, この方法はオキシ反応にくらべて低い温度, 低い圧力で反応が進むこと, またこの反応の活性触媒は鉄カルボニルの三核錯体であることを報告しているが反応の径路, 反応条件の影響などについてはほとんどふれていない。

松田らは反応条件の影響について検討し, 水の量, アミンの量とその種類, および溶媒がアルコールの生成量に著しい影響をおよぼすことを明らかにしているがなお不明な点が多い。

著者らはオレフィンにシクロヘキセンとプロピレンを用い, それらのヒドロキシメチル化反応におよぼすアミンの種類, 原料比および反応温度の影響について検討した。

### 2. 実 験

[1] 原 料

オレフィン類：シクロヘキセンはシクロヘキサノールの脱水によって合成した<sup>5)</sup>。沸点 $82.3^{\circ}\sim 82.7^{\circ}\text{C}$ 。ガスクロマトグラフによる純度99.2%。プロピレンは市販品をそのまま使用した。純度98.3%。

アミン類：トリエチルアミン，トリブチルアミン，トリエタノールアミン，N・N・ジエチルシクロヘキシルアミン，N・N・ジメチルアニリン，N・メチルピロリドン，ヘキサメチレンテトラミン，N・メチルモルホリンとN・エチルピペリジンは市販品をそのまま使用した。N・ブチルピロリジンは文献記載の方法<sup>6)</sup>によって合成した。沸点 $85^{\circ}\sim 87^{\circ}\text{C}/71\text{mmHg}$ 。ガスクロマトグラフによる純度約97%。

次のアミンは文献<sup>7)</sup>を参照して Wallach 反応によって合成した。

N・メチルピペリジンはピペリジン，ギ酸とホルムアルデヒドから合成した。沸点 $105^{\circ}\sim 106^{\circ}\text{C}$ 。ガスクロマトグラフによる純度99.1%。

N・ブチルピペリジンはピペリジン，ギ酸とブチルアルデヒドから合成した。沸点 $170^{\circ}\sim 172^{\circ}\text{C}$ 。ガスクロマトグラフによる純度98.9%。

N・シクロヘキシルピペリジンはピペリジン，ギ酸とシクロヘキサノンから合成した。沸点 $150^{\circ}\sim 151.5^{\circ}\text{C}/80\text{mmHg}$ 。ガスクロマトグラフによる純度97.1%。元素分析，測定値 C ; 76.89% , H ; 12.72% , 計算値 (C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>N として) C ; 78.50% , H ; 13.17%。

鉄ペンタカルボニル：硫化鉄残さいを高温(約 $600^{\circ}\text{C}$ )で水素還元して還元鉄をえ，これに約  $200\text{kg}/\text{cm}^2$  の一酸化炭素を $160^{\circ}\text{C}$ で作用させて合成した。粗鉄ペンタカルボニルは暗所で減圧蒸留した。精製鉄ペンタカルボニルは冷暗所で水中に保存した。

一酸化炭素：日本ポリウレタン工業株式会社製の酸化炭素を水酸化カリウムとモノエタノールアミンで脱酸して使用した。

メタノール：試薬特級品をそのまま使用した。

## [2] 反応操作法と分析方法

### (1) 種々のアミンを用いるシクロヘキセンのヒドロキシメチル化反応

シクロヘキセン0.24モル (20.0 g)，鉄ペンタカルボニル0.05モル (10.0 g)，水0.28モル (5.0 g)，溶媒としてメタノール0.75モル (24.0 g) とアミン0.26モルを内容積 200cc の上下かきまぜ式オートクレーブに入れ密閉した。器内の空気を一酸化炭素で置換したのち室温で同ガスを  $110\text{kg}/\text{cm}^2$  圧入した。100回/分の速度でかきまぜながら2時間で $180^{\circ}\text{C}$ に加熱し，そののち同温度 ( $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ) で所定時間反応させた。反応圧力の変化は圧力

変換器(新興通信工業株式会社製)を用いて記録した。

所定時間反応させたのち冷却し，気体を放出して反応生成液を得た。反応生成液は蒸留をおこない，低沸点留分(鉄ペンタカルボニル，シクロヘキセン，シクロヘキサンとメタノール)と高沸点留分(シクロヘキシルカルビノール)にわけガスクロマトグラフで分析した。低沸点留分は次の条件Iで，高沸点留分は条件IIで分析し，生成物の量はピークの面積比から求めた。ガスクロマトグラフは Yanagimoto Gaschromatograph GCG-550T を用いた。

#### 分析条件 I

カラム：Methoxy-PEG 2 m  
カラム温度： $70^{\circ}\text{C}$   
気化室・検出器温度： $100^{\circ}\text{C}$   
キャリアーガス：水素，15cc/min.

#### 分析条件 II

カラム：Methoxy-PEG 2 m  
カラム温度： $130^{\circ}\text{C}$   
気化室・検出器温度： $200^{\circ}\text{C}$   
キャリアーガス：水素，15cc/min.

### (2) N・アルキルピペリジンを用いるシクロヘキセンのヒドロキシメチル化反応

原料使用量，反応方法と反応条件は(1)と同じ条件でおこなった。

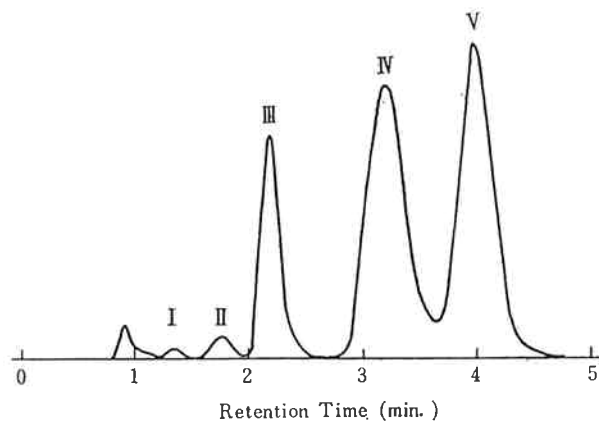
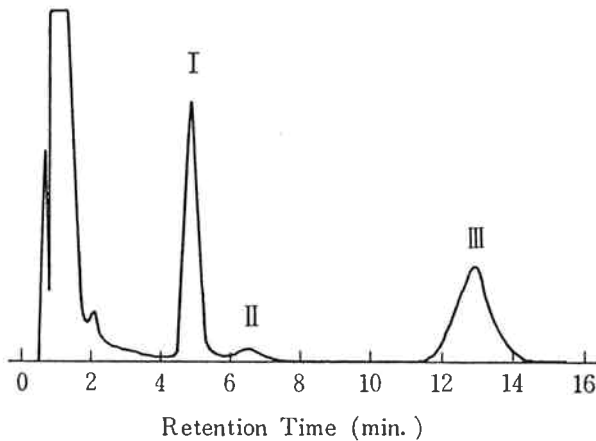


Fig. 1 Gaschromatogram of Reaction Mixture of Cyclohexene  
Column : Methoxy-PEG 2m  
Column Temp. :  $70^{\circ}\text{C}$   
Vaporizer & Detector Temp. :  $100^{\circ}\text{C}$   
Carrier Gas : H<sub>2</sub>, 15 cc/min.  
I : Ironpentacarbonyl  
II : Cyclohexane  
III : Cyclohexene  
IV : Methanol  
V : *iso*-Propanol (internal standard)

反応混合液中の各生成物は内部標準物質を用いてガスクロマトグラフでおこなった。

N・メチルピペリジンを用いた場合は、反応混合液にその約1/4量の *iso*-プロパノールを内部標準物質として加え、上記の条件Iで分析した。そのガスクロマトグラムを Fig. 1 に示した。

これより、未反応のシクロヘキセンと鉄ペンタカルボニル、および生成物のシクロヘキサンを定量した。つぎに、反応生成液中に固体が存在している場合にはそれを汙別し、固体はメタノールで洗浄した。汙液と洗液は合せ、鉄ペンタカルボニルを含む低沸点留分を蒸留によって除き、残留液にその1/4量のシクロヘキサノンを内部標準物質として加え上記条件IIで分析した。そのガスクロマトグラムを Fig. 2 に示した。



**Fig. 2** Gaschromatogram of Reaction Mixture of Cyclohexene  
Column : Methoxy-PEG 2m  
Column Temp. : 130°C  
Vaporizer & Detector Temp. : 200°C  
Carrier Gas : H<sub>2</sub>, 15 cc/min.  
I : Cyclohexanone (internal standard)  
II : Unknown  
III : Cyclohexylcarbinol

これよりシクロヘキシルカルビノールを定量した。

N・ブチルピペリジンを用いた場合には、N・メチルピペリジンを用いた場合と同じ方法で分析した。

N・エチルピペリジンを用いた場合には、N・エチルピペリジンと溶媒のメタノールとのアルキル交換反応によってエタノールが生成する。このエタノールは、条件Iで分析したとき内部標準物質として用いた *iso*-プロパノールと重なる。したがって次のように分析した。まず、反応混合液を条件Iで分析し、そのクロマトグラムからエタノールのピーク面積を求めた。ついで内部標準物質に *iso*-プロパノールを加えて同じ条件で分析し、そのチャートから求めた *iso*-プロパノールとエタノール

の合計面積から、先に求めていたエタノールの面積を引いたものを *iso*-プロパノールの面積とした。それより、鉄ペンタカルボニル、シクロヘキサノンとシクロヘキセンを定量した。シクロヘキシルカルビノールはN・メチルピペリジンを用いた場合と同じ方法で定量した。

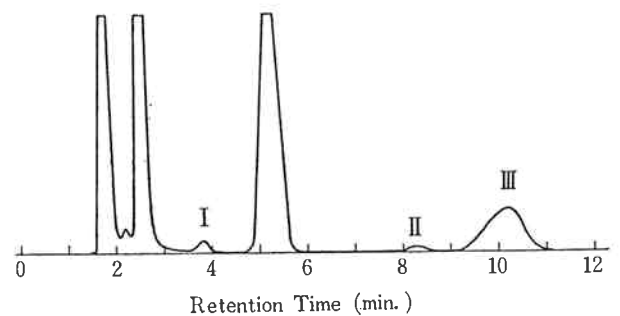
N・シクロヘキシルピペリジンを用いた場合には、条件IIで分析したガスクロマトグラムにおいてN・シクロヘキシルピペリジンとシクロヘキシルカルビノールが重なる。したがって、まずN・メチルピペリジンを用いた場合と同じ方法で低沸点物質を定量したのち、低沸点物質を蒸留によって除いた。この蒸留残留液を希塩酸で洗浄してアミンを除去し、アミンを含まない液にシクロヘキサノンを内部標準物質として加えて条件IIで分析し、シクロヘキシルカルビノールを定量した。

### (3) シクロヘキセンのヒドロキシメチル化反応におよぼす原料比の影響

アミンにN・エチルピペリジンを用いておこなった。反応方法は(1)と同じである。

実験番号14, 15, 17, 18, 19と21の反応混合液は(2)と同じ方法で分析した。この分析法では、副生するギ酸メチルとギ酸エチルが前記 Fig. 1 のガスクロマトグラムにおいてそれぞれシクロヘキサノンとシクロヘキセンのピークと重なることがわかった。そのため、実験番号16, 20と22の反応混合液は次の改良法によって分析した。

まず、反応混合液は次の条件IIIで分析した。そのガスクロマトグラムを Fig. 3 に示した。



**Fig. 3** Gaschromatogram of Reaction Mixture of Cyclohexene  
Column : Silicone DC-550 2m  
Column Temp. : 70°C  
Vaporizer & Detector Temp. : 100°C  
Carrier Gas : H<sub>2</sub>, 15 cc/min.  
I : Ethyl formate  
II : Cyclohexane  
III : Cyclohexene

これよりギ酸エチルとシクロヘキセンおよびシクロヘキセンとシクロヘキサノンの面積比を求めた。つぎに、反

反応混合液に *n*-ブタノールを内部標準物質として加えて条件 I で分析し、鉄ペンタカルボニル、シクロヘキサノールとギ酸メチルの含量およびシクロヘキサノールとギ酸エチルの含量を求めた。こうして求めた含量と先に求めた面積比とからシクロヘキサノール、シクロヘキサノール、ギ酸メチルとギ酸エチルの量を定量した。シクロヘキサノールは(2)と同じ方法で分析した。

#### (4) ヒドロキシメチル化反応におよぼす反応温度の影響

鉄ペンタカルボニル 0.051 モル (10.0 g), N・エチルピペリジン 0.133 モル (15.0 g), 水 0.25 モル (4.5 g), メタノール 0.75 モル (24.0 g) とオレフィン 0.122 モルを上下かきまぜ式オートクレーブを用いて反応させた。

オレフィンにシクロヘキサノールを用いた場合には反応温度 120°, 150°, 180° と 200°C でおこなった。オレフィンにプロピレンを用いた場合には 100° と 180°C でおこなった。

シクロヘキサノールの反応混合液は(3)で述べた改良法で分

析した。

プロピレンの反応混合液は内部標準物質に *iso*-アミルアルコールを用いて分析条件 I で分析した。そのガスクロマトグラフを Fig. 4 に示した。

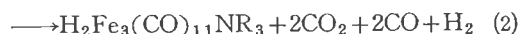
これより生成物の *iso*-ブタノールと *n*-ブタノールを定量した。未反応プロピレンとその水添生成物であるプロパンは定量しなかったため、プロピレンの反応率は生成アルコール量から求めた。

### 3. 結果と考察

#### [1] アミンの塩基度と立体的構造の影響

ヒドロキシメチル化反応において用いられるアミンは、活性な触媒である鉄カルボニル-アミン錯体の生成のために必要である。

Kutepow ら<sup>3)</sup>によるとそれは次式によって生成する。



彼らによると、第一アミンと第二アミンはヒドロキシメチル化反応の条件のもとでアルキル化されて第三アミンになることから第三アミンが優れていると述べている。しかしながら、アミンの種類とヒドロキシメチル化反応の速度との関係については明らかでない。

著者らは9種類の第三アミンを用い、それらがシクロヘキサノールのヒドロキシメチル化反応におよぼす影響について検討した。結果を Table 1 に示した。

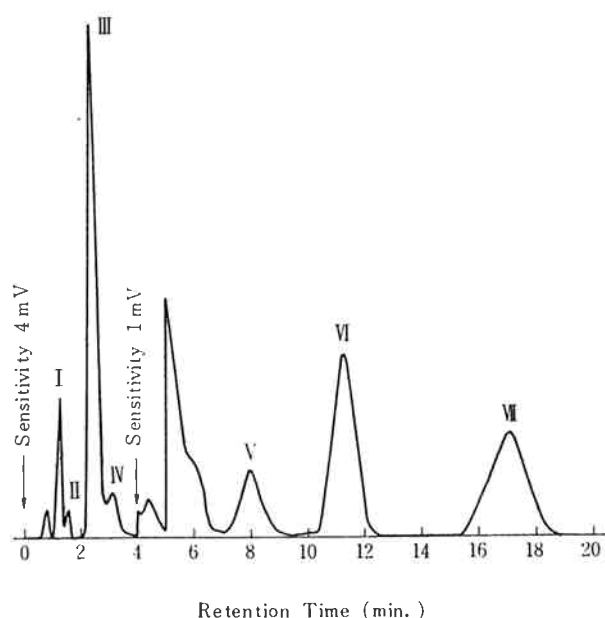
Table 1 から、アミンはヒドロキシメチル化反応に著しい影響を与えていることがわかった。

シクロヘキサノールの生成が確認されたのは、アミンとして N・ブチルピロリジン、トリエチルアミンと N・N・ジエチルシクロヘキサノールアミンを用いた場合である。トリブチルアミンを用いた場合には、シクロヘキサノールの生成が確認されたがシクロヘキサノールは確認されなかった。

また、シクロヘキサノールの生成が認められた場合でも反応速度は著しく異なっている。

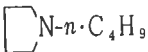
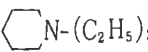
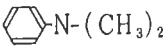
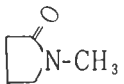
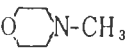
そして、シクロヘキサノールの生成が認められたのは塩基性の強い  $pK_a$  10 以上のアミンを用いた場合であり、このことからヒドロキシメチル化反応に用いられるアミンに要求される第1の条件はその  $pK_a$  が 10 以上である。これは最近の松田ら<sup>4-c)</sup>の結果と一致する。

しかしながら、アミンの塩基度のみが反応に影響するものではない。用いたアミンの中で塩基度が最も大きいと考えられるトリブチルアミンの場合には、シクロヘキサノールは生成しなかった。また、シクロヘキ



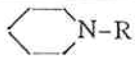

**Fig. 4** Gaschromatogram of Reaction Mixture of Propylene  
 Column : Methoxy-PEG 2 m  
 Column Temp. : 70°C  
 Vaporizer & Detector Temp. : 100°C  
 Carrier Gas : H<sub>2</sub>, 15 cc/min.  
 I : Iron pentacarbonyl  
 II : Methyl formate  
 III : Methanol  
 IV : Ethanol  
 V : *iso*-Butanol  
 VI : *n*-Butanol  
 VII : *iso*-Amyl alcohol (internal standard)

Table 1 Effect of Amines

Amines			Reaction Time (hr.)	Reduced Pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	Conversion* of Cyclohexene (%)	Products
Name	Structure	pK <sub>a</sub>				
N-Butylpyrrolidine	 N·n·C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10.4	25	57	62.5	Cyclohexylcarbinol
Triethylamine	N·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	10.7	46	21	14.5	
N·N-Diethyl-cyclohexylamine	 N·(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	10	53	14	trace	Cyclohexylcarbinol
Triethanolamine	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>		20	35	0	
N·N-Dimethylaniline	 N·(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6.6	26	14	0	
N-Methylpyrrolidone	 N-CH <sub>3</sub>		30	16	0	
Hexamethylenetetramine	N <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		4	40	0	
Tributylamine	N(n·C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	10.9	46	16	8.7	Cyclohexane
N-Methyl-morpholine	 N-CH <sub>3</sub>	7.4	70	43	0	

\* Pressure change at room temperature between initial and final state.

Table 2 Effect of Amine Structure

 N-R R	React. Time (hr.)	Fe(CO) <sub>5</sub> (unconverted) (g)	Conversion of Cyclohexene (%)	Products (g)		
				Cyclohexane	Cyclohexyl carbinol	Unknown
-CH <sub>3</sub>	26	trace	52.5	1.1	13.2	0.3
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	47	trace	53.4	1.4	11.3	0.4
-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	45	0.9	45.0	1.1	9.9	0.0
	74	8.4	23.3	2.3	1.9	1.2

シルカルピノールの生成が認められたN・ブチルピロリジン, トリエチルアミンとN·N·ジエチルシクロヘキシルアミンの場合にも, それらの塩基度の大きさの順位とヒドロキシメチル化反応の速さの順位とは一致していない。これは松田ら<sup>4-6)</sup>が述べているようにアミンの立体的効果によるものと思われる。

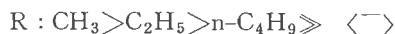
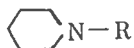
このアミンの立体構造の影響をより明らかにする目的でアミンとしてN・アルキルピペリジンをを用い, そのアルキル基の立体的効果について検討した。その中でN・

エチルピペリジンの pK<sub>a</sub> は10.41であり, 他のN・アルキルピペリジンの pK<sub>a</sub> は10以上と思われる。

結果を Table 2 に示した。

Table 2 から明らかのように, いずれの場合にもシクロヘキシルカルピノールが生成した。しかしながら, 反応時間とシクロヘキセンの反応率とから考えてヒドロキシメチル化反応の速度はN・アルキルピペリジンのアルキル基によって異なり, 反応速度は次の順に減少することがわかった。

反応速度の順位



この順位はアルキル基の立体構造の大きさの順位の逆である。このことから、N・アルキルピペリジンをを用いるヒドロキシメチル化反応は、アミンのアルキル基の立体構造が小さい程反応速度が大きいことが明らかになった。

以上を要するに、ヒドロキシメチル化反応は、用いるアミンの塩基度とその立体構造によって著しい影響を受け、塩基度は  $pK_a$  が10以上であることが必要でありまたアミンの立体構造は小さいことが望ましい。

## 〔2〕原料比の影響

松田ら<sup>4-a,c)</sup>は、水とオレフィンの比がヒドロキシメチル化反応の進行とアルコールの収率に最も大きな影響を与え、その比が1のとき最高の結果が得られると述べている。

この反応において、オレフィンがアルコールになるには(1)式から明らかなように、オレフィンに対して2モル当量の水が必要である。したがって、松田らの最適条件においてはオレフィンの反応率は50%どまりである。

著者らはこの点に疑問を感じ、理論量の水を用いてオレフィンの反応率を向上させることを目的とし、原料比の影響について検討した。

結果を Table 3 に示した。

オレフィンに対して当モルの水を用いた場合(実験14)にはオレフィンの反応率は予想通り50%であった。そしてオレフィンに対して2モル当量の水を用いるとオレフィンの反応率は著しく低くなった(実験15と16)。

N・エチルピペリジンの量を2倍にしてもアルコールの収率は向上しなかった(実験17)。

実験18は実験15の条件において、シクロヘキセンと水の量を $\frac{1}{2}$ にした。したがって、シクロヘキセンと水に対する鉄ペンタカルボニル、N・エチルピペリジンとメタノールのモル比はいずれも2倍になった。Table 3 から明らかなように、この条件のもとではシクロヘキセンの反応率は50%を越え78%に達した。ここではじめてオレフィンの反応率を50%以上にすることができた。

これらの原料比のうち何が影響したかを明らかにするために、N・エチルピペリジンの量を $\frac{1}{2}$ にしてアミンの効果について検討した。その結果、アルコールの収率はほとんど変わらなかったが、反応時間が示すように反応速度が速かった。このことを確かめるために同じ条件でおこなったが再現性は得られなかった(実験20)。これ

らの実験結果から、アミンの量はほとんど影響を与えていないことがわかった。それは、アミンは鉄カルボニル-アミン錯体の生成のためのみ必要と考えられ、もし(2)式が正しいとすれば Table 3 の条件ではアミンは鉄ペンタカルボニルに対して7倍も過剰に用いられているということからも理解される。

つぎに、鉄ペンタカルボニルの量を $\frac{1}{2}$ にしてその影響について検討した(実験21)。その結果、Table 3 の反応率と反応時間とから考えて反応速度はいくぶん遅くなっていると思われる。しかしながら実験14などとは根本的に違い、シクロヘキセンの反応率は73%であった。

この違いは溶媒のメタノール量からきており、メタノール量が多い方が望ましいことがわかった。

最後に、実験18の条件においてメタノールの量を $\frac{1}{2}$ にしその影響について検討した(実験22)。この場合、Table 3 から明らかなように反応速度は著しく遅くなった。このことから、溶媒のメタノール量が著しい影響を与えていることが明らかになった。そして、実験22の場合には長時間の反応にもかかわらず鉄ペンタカルボニルの約90%が未変化であった。このことから溶媒のメタノール量は活性触媒である鉄カルボニル-アミン錯体の生成に影響を与えているものと推定された。

以上を要約すると、オレフィンに対して理論量の水を用いた場合のヒドロキシメチル化反応におよぼす原料比について検討し、溶媒のメタノール量が著しい影響を与えることが明らかになった。そしてシクロヘキセンに対する鉄ペンタカルボニル、N・エチルピペリジンとメタノールのモル比がそれぞれ $\frac{1}{2}$ , 1, 6 なるとき収率よくアルコールを生成することがわかった。

## 〔3〕反応温度の影響

ヒドロキシメチル化反応の反応温度について、Kutepowら<sup>3)</sup>はオレフィンにプロピレンを用いた場合には90°~110°Cが最適であり、オレフィンがより高級になるとより高い温度が必要であると述べている。

いっぽう、松田<sup>4-a)</sup>はC<sub>6</sub>~C<sub>8</sub>オレフィンについて検討し反応温度は170°~180°Cが適当であるとしている。これらのことから、ヒドロキシメチル化反応の最適温度はオレフィンの種類に関係することが考えられるが詳しい報告はみられない。

著者らは、オレフィンとヒドロキシメチル化反応の最適温度との関係を明らかにするために、オレフィンにシクロヘキセンとプロピレンを用いて検討した。結果を Table 4 に示した。

また、反応の進行は反応圧力の変化によっても予測できるのでその変化を Fig. 5 と Fig. 6 に示した。

Table 3 Effect of Substance Mole Ratios

Expt No.	Cyclohexene (g)	Mole Ratio						React. Time (hr.)	Ironpenta-carbonyl (g)	Conversion of Cyclohexene (%)	Products (g)	
		water cyclohexene	ironpenta-carbonyl cyclohexene	N-ethylpiperidine cyclohexene	methanol cyclohexene	methanol water	methanol N-ethylpiperidine				Cyclohexane	Cyclohexyl carbinol
14	20	1.1	0.2	1.1	3.0	2.7	2.9	45	trace	52.3	1.2	11.0
15	"	2.0	"	"	"	1.6	"	47	"	21.9	1.2	3.7
16	"	"	"	"	"	1.5	"	49	"	13.0	0.1	2.2
17	"	"	"	2.1	"	"	1.5	48	"	16.8	1.3	2.6
18	10	"	0.4	2.2	6.3	3.0	2.9	39	"	78.3	0.5	10.1
19	"	"	"	1.1	"	"	5.9	23	1.0	81.3	1.0	9.9
20	"	"	"	"	"	"	"	47	0.3	97.0	0.3	13.3
21	"	"	0.2	"	"	"	"	53	0.8	73.4	1.0	8.8
22	"	"	0.4	2.2	3.0	1.5	2.9	94	8.7	60.0	0.2	8.3

Table 4 Effect of Temperatures

Olefin	React. Temp (°C)	React. Time (hrs.)	Reduced Pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	Ironpenta- carbonyl (g)	Conversion of Cyclohexene (%)	Products (g)	
						Paraffin	Alcohol
Cyclohexene	120	48	1	9.4	0	0	0
"	150	72	10	3.0	13	0	1.9
"	180	48	45	0.1	95	0.4	13.1
"	200	44	30	0.4	79	0.4	10.3
Propylene	100	44	12	8.1	5	—	0.5
"	180	20	56	4.8	100	—	9.1

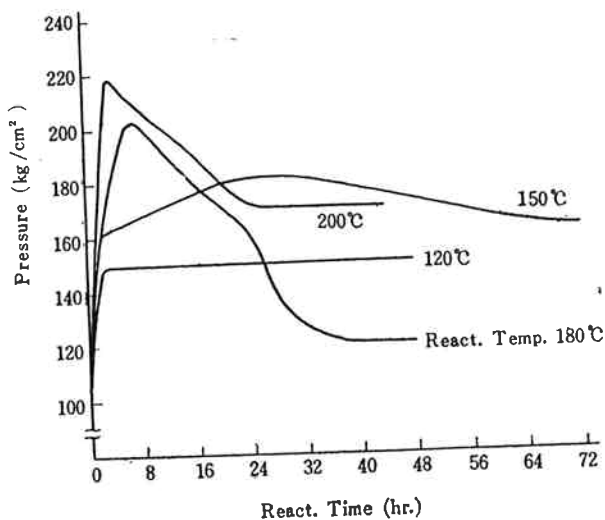


Fig. 5 Pressure Change in Hydroxymethylation of Cyclohexene

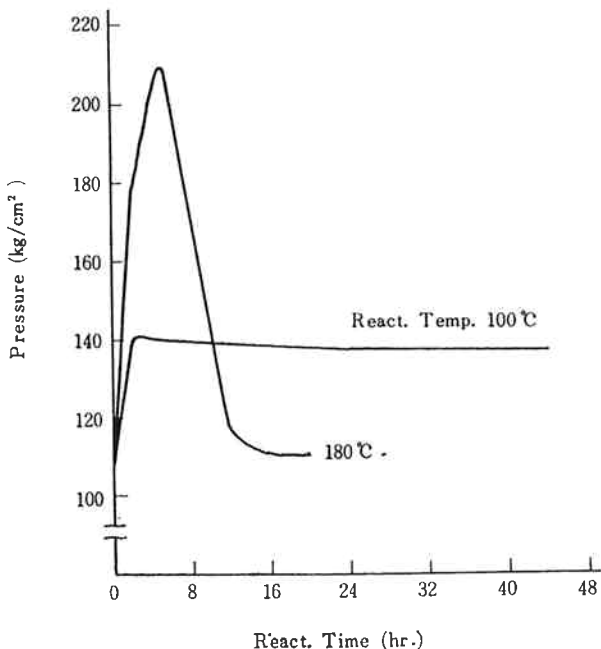


Fig. 6 Pressure Change in Hydroxymethylation of Propylene

まず、シクロヘキセンのヒドロホルミル化反応の場合には、Table 4 と Fig. 5 とから反応温度は180°C位が適当であることがわかった。これは松田の最適温度と一致する。反応温度が120°Cのときには、反応初期の圧力上昇も見られずまたその後の圧力減少も見られなかった。そしてアルコールは全く生成していなかった。

反応温度150°Cの場合には、ゆるやかな圧力上昇と減少が見られ、少量のアルコールが生成した。

反応温度が180°Cのときには反応はスムーズに進行し、収率よくアルコールが得られた。

反応温度が200°Cのときには、アルコールの生成量は180°Cの場合よりも少なかった。

つぎに、プロピレンの場合についてみる。Table 4 と Fig. 6 から、反応温度100°Cのときにはわずかな圧力上昇と減少が見られ微量のアルコールが生成した。

それに対して、反応温度180°Cのときには収率よくアルコールが生成した。シクロヘキセンにくらべると反応速度は著しく増加している。

以上の結果から、オレフィンの種類と最適反応温度とはあまり関係がなく、反応温度はシクロヘキセンの場合には180°C位が適当であり、プロピレンの場合には180°Cよりも幾分低くてもよいことがわかった。しかしながら、Kutepow ら<sup>3)</sup>の報告ならびに BASF の一連の特許<sup>8)</sup>において、プロピレンからブタノールを合成する場合には100°C位の温度でおこなうとしているが、その場合には反応速度は著しく小さいものと思われる。

反応温度の影響を明らかにするために、反応混合液の赤外吸収スペクトルを測定した。そのスペクトルを Fig. 7 に示した。

まず、シクロヘキセンのヒドロホルミル化混合液の吸収スペクトルを見ると、反応温度が120°Cのときには、1980cm<sup>-1</sup>に鉄ペンタカルボニルの吸収が現われている。そして1920cm<sup>-1</sup>と1880cm<sup>-1</sup>の鉄カルボニル錯体の吸収が



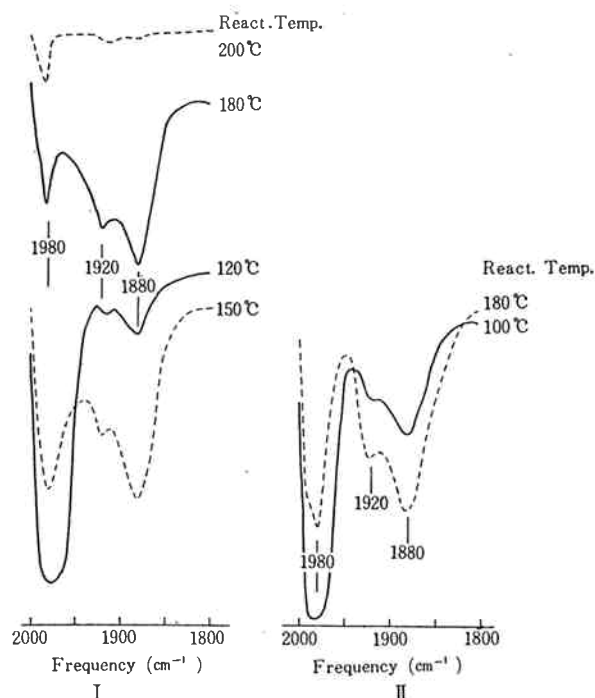


Fig. 7 Infrared Spectra of Reaction Mixtures

I : Cyclohexene

II : Propylene

わずかに認められた。このことは Table 4 に示したように原料の鉄ペンタカルボニルが未反応で残っていることから当然のことである。

反応温度が150°Cと180°Cの場合には、1980 $\text{cm}^{-1}$ の吸収は弱くなり、それに代って1920 $\text{cm}^{-1}$ と1880 $\text{cm}^{-1}$ の吸収が強くなっている。1980 $\text{cm}^{-1}$ の鉄ペンタカルボニルの吸収が弱くなっていることは、反応混合液中の未反応鉄ペンタカルボニルが少なくなっていること (Table 4) と一致した。

このように、反応温度が150°Cと180°Cの場合にはヒドロキシメチル化反応の触媒となる鉄カルボニル-アミン錯体は容易に生成することがわかった。しかしながらアルコールの収率には著しい差がみられ、150°Cの場合には少ない。このことはヒドロキシメチル化反応が温度の影響を受けていることをあらわしている。

反応温度が200°Cになると、鉄ペンタカルボニルおよびその錯体の吸収ともに消失した。このことから、鉄カルボニル化合物は分解したことがわかり、そのためにヒドロキシメチル化反応が途中で止まったことが理解された。

つぎに、プロピレンの場合についてみると、反応温度が180°Cのときには1880 $\text{cm}^{-1}$ と1920 $\text{cm}^{-1}$ に鉄カルボニル錯体の強い吸収が現われているが、反応温度100°Cのときはそれらの吸収は弱く認められるという程度であ

る。

以上を要約すると、反応混合液中の未反応鉄ペンタカルボニルの量と反応混合液のカルボニル領域の赤外吸収スペクトルの結果とから、反応温度はまず第1に触媒の鉄カルボニル-アミン錯体の生成反応に大きく影響を与えていることが明らかになった。

この錯体生成反応はオレフィンとは関係がなく、反応温度は150°C位が適当であると思われる。

第2に、反応温度はヒドロキシメチル化反応にも影響を与えており、そのためには180°C位が適当である。しかしながら、このヒドロキシメチル化反応の反応温度はオレフィンの種類によっていくらか影響をうけ、シクロヘキセンにくらべるとプロピレンの場合にはより低温で反応するものと思われる。

#### 4. ま と め

触媒の一構成物質であるアミンは、ヒドロキシメチル化反応に著しい影響をおよぼす。そして、アミンは塩基度が大きいこと ( $pK_a$  10以上) が必要であり、また立体的構造は小さいことが望ましい。

原料比もヒドロキシメチル化反応に著しい影響を与える。とくに溶媒のメタノール量の影響が著しい。そして、シクロヘキセンに対する鉄ペンタカルボニル、N・エチルピペリジンとメタノールのモル比がそれぞれ $\frac{1}{6}$ 、1、6のときが最適であった。

反応温度は、触媒の生成反応とヒドロキシメチル化反応の両方に影響を与える。前者に対しては150°C位が適当であり、後者に対してはオレフィンの種類によって少し異なるが180°C位が適当である。

#### 文 献

- 1) W. Reppe & H. Vetter; *Ann.*, **582**, 133 (1953).
- 2) H. W. Sternberg, R. Markby & I. Wender; *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6116 (1957).
- 3) N. von Kutepow & H. Kindler; *Angew. Chem.*, **72**, 802 (1960).
- 4) (a) 松田; “旭硝子工業技術奨励会 研究報告”, **10**, 339 (1964).  
(b) 松田; “旭硝子工業技術奨励会 研究報告”, **11**, 403 (1965).  
(c) 松田, 中村; “工化”, **71**, 37 (1960).
- 5) B. B. Corson & V. N. Ipatieff; “*Org. Syntheses*”, Coll. Vol. II, p. 152 (1943).
- 6) G. H. Coleman, C. Nichols & T. F. Martens; “*Org. Syntheses*”, Coll. Vol. III, p. 159 (1955).
- 7) 村上, 湯川; “*統人名有機反応集*”, p.115 (朝倉書店, 昭31年).
- 8) BASF; “特許公報”, 昭39—2858, 昭39—8810, 昭39—11961.