

β -フェニルエチルアルコールの製造研究

ラネーニッケル触媒によるスチレンオキシドの水素化

岩 本 英 次
 近 藤 赫 文
 小 宮 克 夫

Studies on the Preparation of β -Phenylethyl Alcohol
 Hydrogenation of Styrene Oxide by Raney Nickel Catalyst

Eiji IWAMOTO
 Akifumi KONDOH
 Katsuo KOMIYA

Hydrogenation of styrene oxide to phenethyl alcohol has been investigated using several transition metal catalysts. Raney nickel used at low temperatures in the presence of small amounts of aqueous alkali gave the best result. Selectivity dependance on the reaction conditions as well as the kinetic expressions for the title reaction have been established.

1. 緒 言

β -フェニルエチルアルコールはベンジルアルコール、ベンジルアセテートと共に三大香料ベースとして多くの香料に配合され、ローズ・Pと通称されている。

製造方法は種々考えられ大略以下のものが揚げられる。

ベンジルシアニドよりフェニル酢酸を経る方法^{1)~5)}、臭化ベンゼンのグリニャー反応による方法⁶⁾、ベンゼンにエチレンオキシドを附加する方法^{7)~9)}、フェニルナトリウムにエチレンオキシドを反応させる方法¹⁰⁾、臭化エチルベンゼンを加水分解する方法¹¹⁾、およびスチレンオキシドの水素化による方法¹²⁾。

工業的にはベンゼンに塩化アルミニウムの存在下エチレンオキシドを附加する方法とスチレンオキシドの水素化が実施され、他の方法は現在実用価値が少ない。

スチレンオキシドの水素化は低級アルコール¹³⁾、水¹⁴⁾またはこれらの混合物¹⁵⁾および少量のアルカリ¹⁴⁾の存在

下に通常の水素化触媒¹³⁾によって行なわれる。界面活性剤を併用する¹³⁾ものもあるが、これらの方法は水あるいはアルコールを多量に用いるために生成物の分離に無駄なエネルギーを要する。

従来パラジウム-炭素触媒 (Pd/C) がよく使用されているが、10~15%のフェニルアセトアルデヒドが副生し、このために分離精製を困難なものにする。

また、ラネーニッケル触媒では通常、10~15%のエチルベンゼンの副生があり、いずれの場合にも収率上問題が多い。

著者らはこれらの方法を再検討し、新たに優れた条件¹⁸⁾を見出したのでここに報告する。

2. 実験結果の考察

〔1〕水素化触媒の比較

パラジウム-炭素、ラネーニッケルおよびラネーコバルトあるいはこれらの組合わせ触媒について種々の条件下で水素化を行なった。それぞれの触媒系についての代

Table 1 Hydrogenation by several catalysts

| Catalyst | Reaction conditions | | | | | Results | | | | | |
|----------------------------|--------------------------------------|-------------------|-------|-------------|------------------------------|------------|-------------|-------------------------|------|------|--------|
| | Alkali g | Solvent | | Temp. °C | Press. Kg/cm ² | Time Hr | Conv.* % | Reaction products (wt%) | | | |
| | | H ₂ Og | MeOHg | | | | | EB | PAA | NV | Rose·P |
| Pd/C 1.0g. | Na ₂ CO ₃ 0.06 | 6 | — | 50 | 10 | 0.7 | 100 | + | 18.8 | + | 81.2 |
| R-Ni 12.0g. | Na ₂ CO ₃ 0.06 | 18 | — | 50 | 10 | 0.7 | 100 | 15.3 | 0.8 | 2.4 | 81.5 |
| R-Co 5.0g. | NaHCO ₃ 1.0 | 2 | 12 | 100 | 10 | 4.5 | 34.7 | 16.7 | 0.2 | 11.7 | 71.4 |
| Pd/C 0.5g. + R-Ni 2.5g. | NaHCO ₃ 1.0 | 2 | 12 | 40 | 4 | 6.0 | 100 | 2.3 | + | 2.4 | 95.3 |
| | | | | 100 | | | | | | | |
| Pd/C 0.5g. + R-Co 5g. | NaHCO ₃ 1.0 | 2 | 12 | 40 | 4 | 5.0 | 100 | 3.2 | 0.5 | 4.2 | 92.1 |
| | | | | 100 | | | | | | | |
| R-Ni 6g. | NaOH 0.24 | 12 | — | 58 | 10 | 8.5 | 100 | 1.9 | + | + | 98.1 |

Styrene oxide (SO); 120g. Magnetic stirrer. 900 rpm. Pd/C; 5% Support

EB; Ethylbenzene, PAA; Phenylacetaldehyde, NV; Nonvolatives, Rose·P; β -Phenylethylalcohol,

* Conversions were based on pure styrene oxide.

表例をTable 1 に示した。

(1) パラジウム/炭素 (Pd/C)

β -フェニルエチルアルコールの収率は約80%であり15~20%のフェニルアセトアルデヒド (PAA) が副生する。

PAA はアルカリ共存下の加熱によりアメ状高沸点物に変化すると共に比較的分離困難であり、製品品位を低下させる原因となる。

(2) ラネーニッケル (R-Ni)

通常の条件では β -フェニルエチルアルコールの収率は80~90%であり10~20%のエチルベンゼン (EB) が副生する。精製には特に問題はないが、著者等の目標とする収率には程遠い結果である。

(3) ラネーコバルト (R-Co)

R-Ni と同程度の条件 (50°C, 10 kg/cm²) では反応が全く進行せず、100°C にすることによって水素化が可能であった。このことから判断して R-Co は著しく低活性であるといえる。また選択率も71.4%でありこの触媒は単独では使用不可能であると考えられる。

(4) Pd/C+R-Ni¹⁶⁾

β -フェニルエチルアルコールの収率は95%で副生物はEBと高沸点物質であり、PAAの副生はトレース程度で、ほぼ満足できる結果が得られた。しかしながら、1) 水素化反応を2段階に分けて行なう必要があること、2) メタノールの使用に伴う回収工程が必要なこと、3) Pd と Ni を混合して使用するため、それぞれの触媒の寿命が異なり、繰り返し使用する場合に同一反応条件を保つことが困難であり、Pdの回収が困難となる等の欠点を有する。

(5) Pd/C+R-Co¹⁷⁾

β -フェニルエチルアルコールの収率は約90%で副生物にEB, PAA および高沸点物質がある。Pd/C+R-Ni と同一条件下では R-Co の添加効果は R-Ni の添加効果よりやや悪く生成物組成に著しい効果を与えているとは考えられない。また混合触媒であるため前項と同じ欠点をも有している。

(6) R-Ni (低温法)

β -フェニルエチルアルコールの収率約98%で副生物は主にEBであり、PAA および高沸点物も極少量であり収率として満足できる結果を得た。次項に低温法 R-Ni 触媒について詳細に検討した。

[2] ラネーニッケル低温法に於ける反応諸因子の影響

(1) 反応温度と選択率

アルカリ物質の種類に関係なく反応温度を低くすることにより β -フェニルエチルアルコールの選択率は向上する。特にEBの副生が著しく抑制されることが明らかである。反応速度は当然のことながら著しく小さくなる。Table 2

(2) アルカリの種類および量と収率

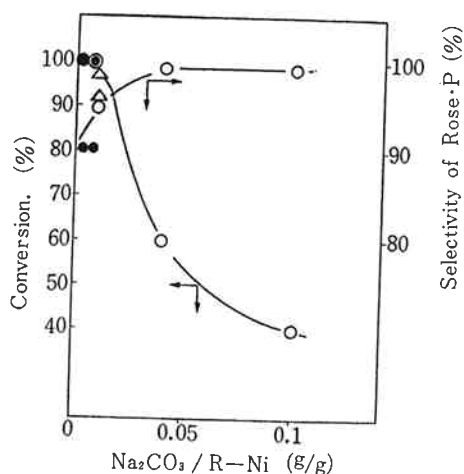
炭酸ソーダおよびカ性ソーダについて転化率および選択率に対する使用量の影響を検討し結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示した。

Na₂CO₃ の場合は添加量 (Na₂CO₃/R-Ni) が0.04以上で高選択率を示すが、転化率は添加量と共に著しく低下することを示している。反応が途中で停止していることから Na₂CO₃ は触媒毒的な作用をしていると考えられる。一方 NaOH は少量添加時にはやや選択率が低下す

Table 2 Relation of selectivity to reaction temperature

| Ex. No. | Reaction conditions | | | | | | Results | | | | |
|---------|---------------------|--------|--------|-----------------------------------|--------------------|---------|---------|--------------------------|-----|-----|--------|
| | Temp. C | R-Ni g | NaOH g | Na ₂ CO ₃ g | H ₂ O g | Time Hr | Conv. % | Reeaction products (wt%) | | | |
| | | | | | | | | EB | PAA | NV | Rose·P |
| 1 | 50 | 12 | — | 0.06 | 18 | 0.7 | 100 | 15.3 | 0.8 | 2.4 | 81.5 |
| 2 | 25 | 12 | — | 0.06 | 18 | 2.2 | 100 | 6.0 | 0.6 | 0.6 | 93.4 |
| 3 | 5~8 | 6 | — | 0.06 | 12 | 8.0 | 100 | 3.1 | 0.5 | + | 96.4 |
| 4 | 25 | 12 | 0.24 | — | 12 | 2.0 | 100 | 6.9 | 0.7 | 1.3 | 91.1 |
| 5 | 16 | 6 | 0.24 | — | 12 | 3.0 | 100 | 5.0 | 0.6 | 0.9 | 93.5 |
| 6 | 5~8 | 6 | 0.24 | — | 12 | 8.5 | 100 | 1.9 | 0.1 | + | 98.0 |
| 7 | 5 | 6 | 0.24 | — | 12 | 6.0 | 100 | 0.6 | 0.1 | + | 99.3 |

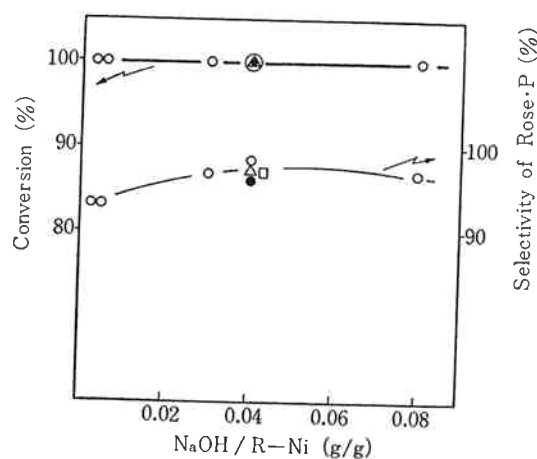
Press. 10Kg/cm², Styrene oxide; 120g.



Reaction conditions.

Temp. 5~8°C ●; R-Ni 12g.
 Press. 10kg/cm² ○; " 6g.
 Styrene oxide. 120g. △; " 3.6g.
 H₂O 7~24g.

Fig. 1 Dependence of conversion and selectivity on the weight of Na₂CO₃.



Reaction conditions.

Temp. 5~8°C. □; R-Ni 18g.
 Press. 10kg/cm² ●; " 12g.
 Styrene oxide. 120g. ○; " 6g.
 H₂O 7~35g. △; " 3.6g.

Fig. 2 Dependence of conversion and selectivity on the weight of NaOH.

るが、比較的広範囲にわたり転化率は一定(100%)でありかつ高い選択率を与える。

(3) 水素圧と選択率

水素圧が 5 kg/cm²~10 kg/cm² の範囲に於いては圧の上昇と共に選択率が著しく向上する。低水素圧での主な副生物は EB であった。

(4) 触媒量と反応速度および選択率

実験の範囲に於いては選択率は殆ど変化なく、反応速度は触媒量に関して一次であることを示している。

(5) 触媒寿命

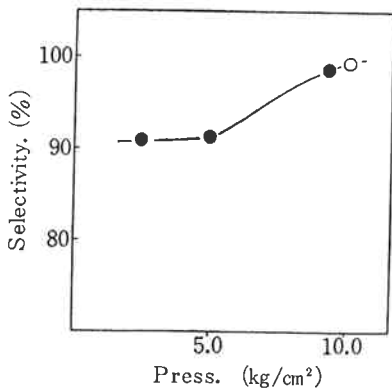
前項までの結果を総合して水素化反応の最適条件を決定しその条件下で回分反応でのラネーニッケル触媒の寿

命を測定した。実験結果を Table 3 に示した。

反応終了後、反応液と触媒をデカンテーションで分離し(洗浄は全く行なわない)、新たにスチレンオキシドとアルカリ水溶液を追加して反応を行なう。

第二回目では触媒活性は殆ど差がなく低温での十分な反応速度が維持されている。第三回目になると低温での活性がやや低下し、反応温度を上昇させることによって初期の速度に復することができた。

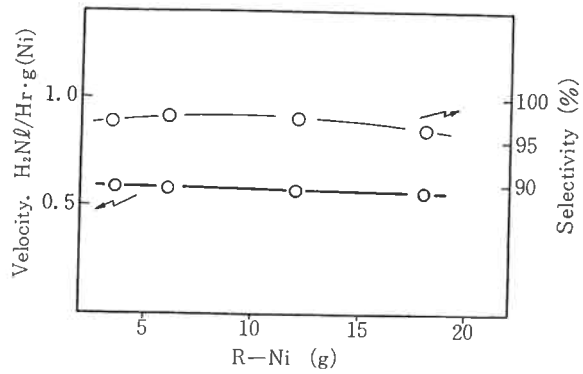
生成物組成には大きな変化はないが EB および PAA がわずかに増加している。第四回目になるとさらに活性が低下し、第一回目の反応速度を得る為には反応温度を 25°C まで上げる必要があった。選択率も更に低下し約



Reaction conditions.

Temp. 2~3°C ● ; R-Ni 9g.
 Styrene oxide 120g. ○ ; " 6g.
 H₂O 18g.
 NaOH 0.36g.

Fig. 3 Relation of pressure to selectivity.



Reaction conditions.

Temp. 5~8°C
 Press. 10kg/cm²
 Styrene oxide 120g.
 NaOH 0.04 × R-Ni wt.
 H₂O 7~24g.

Fig. 4 Dependence of velocity and selectivity on the weight of catalyst.

Table 3 Life of raney-nickel catalyst

| Recycle No. | Reaction condition: | | | Velocity H ₂ NI/HR | Reaction products (wt%) | | | |
|-------------|---------------------|-----------------------|--------------|----------------------------------|-------------------------|-----|----|--------|
| | NaOH g | H ₂ O g | Temp. °C | | EB | PAA | NV | Rose·P |
| 1 | 0.24 | 12 | 6.0 | 5.2 | 0.9 | 0.1 | t | 99.0 |
| 2 | 0.12 | 6 | 6.5 | 5.8 | 1.8 | 0.1 | t | 98.1 |
| 3 | 0.12 | 6 | { 6.5 9.5 | { 2.4 4.3 | 1.9 | 0.3 | t | 97.9 |
| 4 | 0.12 | 6 | { 8.5 25 | { 2.2 5.4 | 3.4 | 0.4 | t | 96.2 |

Conditions, Press; 10 Kg/cm², R-Ni; 6g., Styrene oxide, 120 g.

96%となり、EB の副生が目立って増加した。

触媒活性の低下の原因は明らかではないが少量のタール性物質の吸着も予想される。従って純 β-フェニルエチルアルコールなどで洗浄することにより活性を持続せしめることが可能であろう。これによって触媒費の低減をはかり得るものとする。

3. 反応速度式

常法によって求めた反応速度定数 *k* は

$$k = 3.57 \times 10^2 \cdot e^{-2.65 \times 10^3 / T} \cdot f \quad \dots\dots(1)$$

ただし *f* はラネーニッケルによる因子 (*f* = 1.0)

反応速度式は

$$-\frac{d[\text{SO}]}{dt} = 3.57 \times 10^2 \cdot e^{-2.65 \times 10^3 / T} \cdot [\text{Ni}]^{1.0} \cdot$$

$$[\text{H}_2]^{0.6} \cdot [\text{SO}]^{0.5} \cdot F \quad \dots\dots(2)$$

ただし [H₂] = 水素モル分率

[Ni] = ラネーニッケル量 g

[SO] = スチレンオキシドモル分率

F = 生成物 (β-フェニルエチルアルコール) による溶媒効果。

水素吸収速度は反応の途中で幾分増加した。(Fig. 6) この原因は生成した β-フェニルエチルアルコールの溶媒効果によるものとする。橋本等¹⁵⁾はスチレンオキシドと水およびアルカリ性物質を溶解させるため、低級アルコールを用いている。同様の効果として生成したβ-フェニルエチルアルコールがスチレンオキシドとアルカリ水溶液を均一化するものとする。この現象のために反応速度が上昇する結果となる。この項を *F* として速度式に導入した。*F* は生成した β-フェニルエチルアルコールの濃度のみの関数とすると、実験より近似的に

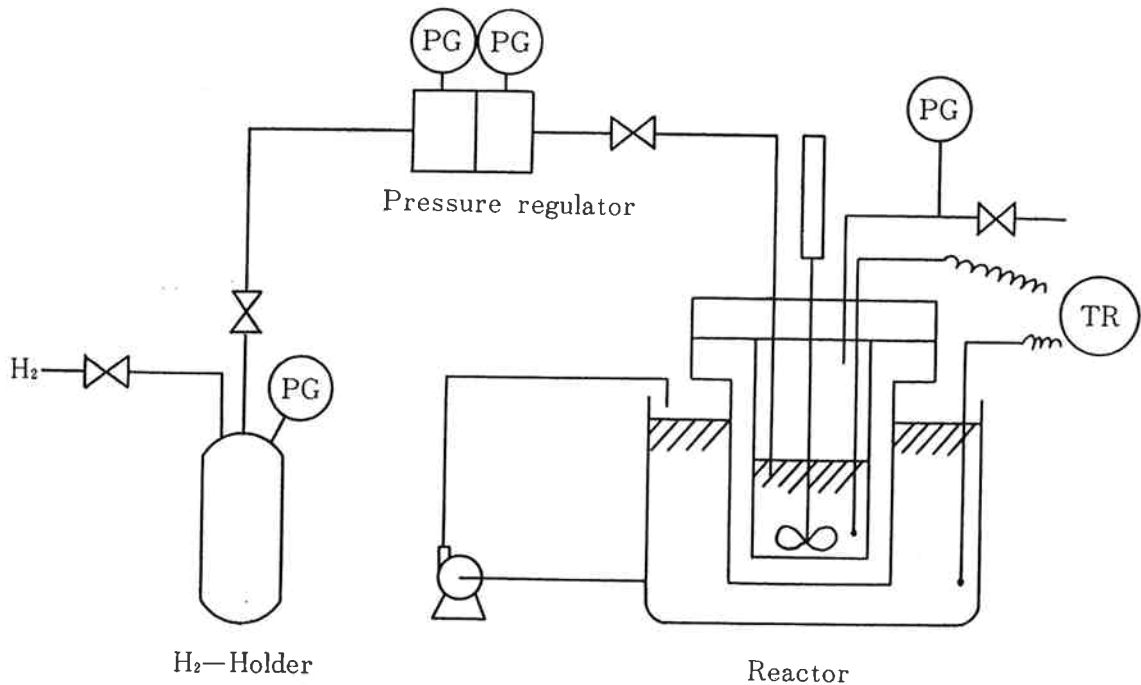
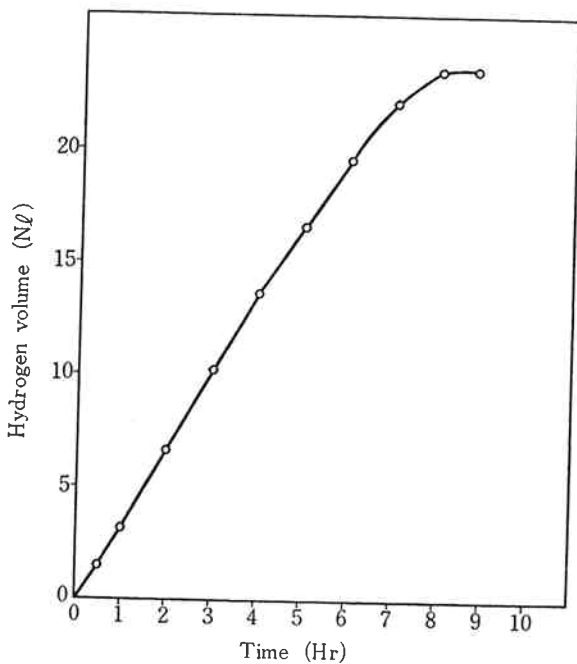


Fig. 5 Experimental apparatus



Reaction conditions.

| | |
|------------------|----------------------|
| Temp. | 5~8°C |
| Press. | 10kg/cm ² |
| R-Ni | 6g. |
| Styrene oxide | 120g. |
| NaOH | 0.24g. |
| H ₂ O | 12g. |

Fig. 6 Velocity of hydrogen consumption

$$F = 1 + 0.87[\text{Rose} \cdot P] \quad \dots(3)$$

(ただし [Rose·P] : β-フェニルエチルアルコールのモル分率)で表わせる。すなわち式(3)は

$$F = 1 + 0.87(1 - [\text{SO}]) \text{ であり速度式は}$$

$$-\frac{d[\text{SO}]}{dt} = 3.57 \times 10^2 [\text{Ni}] [\text{H}_2]^{0.6} [\text{SO}]^{0.5}$$

$$(1.87 - 0.87[\text{SO}]) \exp^{-2.65 \times 10^3/T} \dots(4)$$

となる。

4. 実験の部

[1] 材料

| | |
|----------------|-----------------|
| スチレンオキシド(SO) | 純度98.5%工業用 |
| ラネーニッケル (R-Ni) | NDHT-90(50%含水)* |
| ラネーコバルト (R-Co) | RDFT-55(50%含水)* |
| パラジウム-炭素(Pd/C) | 5%または2%* |

試薬類 特級

*川研ファインケミカル社。

[2] 実験方法

実験装置の概要を Fig. 5 に示した。水素はガスホルダーより二次圧調整器を経て、一定圧力で反応器に導入され、水素吸収量はガスホルダーの圧力低下によって測定する。反応器は氷水槽中に入れ冷却または電気炉加熱によって温度調節を行なう。ラネーニッケルの重量は有姿の1/2で計算する。

水素吸収速度の代表例を Fig. 6 に示した。

本研究に於いて反応生成物の精密分析に多大の援助を

いただいた、研究所分析室の生重哲男室長ならびにガス
ーマススペクトル分析により生成物の同定を分担してい
いただいた河村直人研究員に深く感謝致します。

文 献

- 1) L. Bouveault. et al.; *Comp. Rend.* **136**, 1676 (1903).
- 2) C. S. Leonard; *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 1774 (1925).
- 3) M. I. Ittner; *Chem. & Ind.* **20**, 139 (1942).
- 4) *B. Patent*, 385, 625 (1930).
- 5) G. Darzens; *Comp. Rend.* **205**, 684 (1937).
- 6) V. Grignard; *Comp. Rend.*, **141**, 44 (1905).
- 7) *B. Patent*, 354, 992 (1930), *U. S. Patent*, 2, 029, 618 (1931).
- 8) 稲次; “有機合成化学協会誌”, 7, 5 (1949). 田上; “特公昭28—3,670”.
- 9) *U. S. Patent*, 2, 483, 323 (1949).
- 10) *G. Patent*, 596, 523 (1932).
- 11) 野中; 未発表.
- 12) *B. Patent*, 320, 424.
- 13) *U. S. Patent*, 2, 822, 403 (1958).
- 14) *U. S. Patent*, 2, 524, 096 (1950).
- 15) “特開昭49—5933”.
- 16) “特公昭48—7626”.
- 17) “日本国特許(出願)51—025,529”.
- 18) “日本国特許(出願)51—103,600”.