

## アリルアルコールを原料とする 1,4-ブタンジオールの製造法 (第1報)

荒 井 昭 治  
 斉 藤 寿 広  
 松 永 秀 秋  
 堤 幸 弘

### A New Process for Producing 1,4-Butanediol from Allyl Alcohol

Shoji ARAI  
 Toshihiro SAITO  
 Hideaki MATSUNAGA  
 Yukihiro TSUTSUMI

As an alternative for the existing acetylene process, a new process for producing 1,4-butanediol from allyl alcohol has been investigated. The process involved is in two stages; hydroformylation of allyl alcohol in the presence of a rhodium catalyst and subsequent hydrogenation of the resulting  $\gamma$ -hydroxybutyraldehyde. The optimum conditions for obtaining the desired aldehyde were determined; the selectivity at high conversion was as high as 81%.

Three different methods, i. e., "distillation", "solvent extraction", and "direct hydrogenation" methods were compared with respect to the efficiencies involved in the separation of the product from a reaction mixture as well as the recovery of the rhodium catalyst. In every case, a loss of the catalyst was slight and the recovered catalyst solution was active enough to be recycled into further hydroformylation.

Catalytic hydrogenation of the hydroxyaldehyde in aqueous media proceeded smoothly in the presence of Raney nickel, giving a high yield of the title diol.

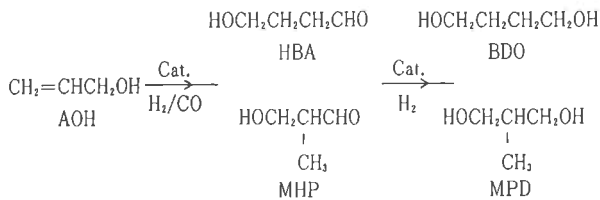
#### 1. 結 言

現在工業的な1,4-ブタンジオール(BDO)の製造法は, Reppe 反応を利用したアセチレン法と1,4-ジクロロブテン-2の加水分解法<sup>1)</sup>である。これまでこの方法に代わるさまざまな製造ルートが提案されてきた<sup>2)</sup>が, ここではプロピレンを出発原料とし, アリルアルコール(AOH)を経由するBDO製造法について述べる。

次頁に示すように, AOHを触媒の存在下にヒドロホルミル化すると, 通常のアレフィンと同様に直鎖と分枝

したヒドロキシアルデヒドが得られる。直鎖生成物である $\gamma$ -ヒドロキシブチルアルデヒド(HBA)は水素化反応により容易にBDOとなることから, これを選択的に得ることが重要である。

Adkins らによれば $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を触媒に用いると, HBA 収率は20%以下<sup>3)</sup>である。Rh 錯体を触媒に用いて高収率でHBAを得た報告<sup>4)</sup>もあるが, 反応条件の詳細は明らかでない。またRh触媒を用いたヒドロホルミル化反応において, 反応液より効率的にRhと反応生成物を分離し, 再使用することは工業的にきわめて重



要であり、さまざまな手法が提案<sup>5)</sup>されている。

著者らは Rh 錯体触媒を用いて AOH より HBA を選択的に得て、続いて水素化反応により BDO を得る反応において、ヒドロホルミル化反応の諸因子、触媒と反応生成物の分離法および水素化反応について検討を加え、若干の知見を得た。

## 2. 実験

### 〔1〕 原料

Rh 錯体; RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (日本エンゲルハルト社製) から文献の方法<sup>6)</sup>により RhCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を得た。これを CO ガス雰囲気下にエタノールを溶媒として、NaBH<sub>4</sub> (和光純薬工業社製) で還元したのち冷却し、室温で RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> を汜別し乾燥したものを使用した<sup>7)</sup>。

AOH; 和光純薬試薬 1 級を蒸留精製して用いた。

トリフェニルホスフィン (PPh<sub>3</sub>); イハラケミカル社製をそのまま使用した。

一酸化炭素; 製鉄化学社製

水素; 宇島酸水素社製

ラネー Ni; NDHT-90, 川研フラインケミカル社製  
その他の溶媒; 和光純薬試薬特級をそのまま用いた。

### 〔2〕 実験

#### (1) ヒドロホルミル化反応

ヒドロホルミル化反応を通常のバッチ反応で行うと H<sub>2</sub>/CO モル比, 反応圧力, AOH 濃度などに大きい影響を受け, 定量的な結果は得られない。実験精度を高めるため, Fig. 1 に示す半回分法により実験を行った。

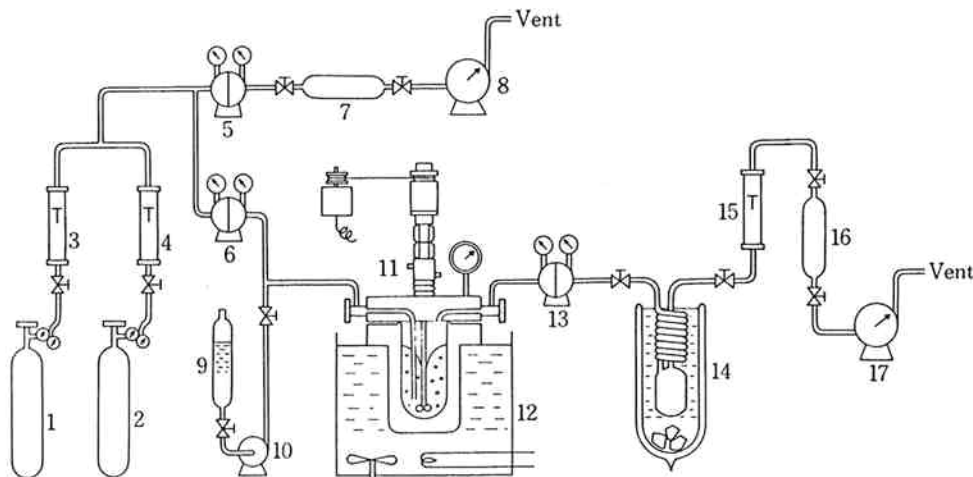
ヒドロホルミル化反応に用いる所定量の Rh 錯体, PPh<sub>3</sub> および溶媒を 300 ml の電磁攪拌機付ステンレス製オートクレーブ (日東オートクレーブ社製 sus-316) に入れ密閉した。器内の空気を合成ガスで置換したのち反応系に組み込んだ。自動圧力調整器 (多摩精器工業社製) により圧力を調整し, 原料ガスのバルブを操作してフローターによりガス組成を所定比に保ちながら, ガス流量および反応温度が定常に達したのち, AOH 供給ポンプを作動させ, AOH を導入した。反応中必要に応じて入口ガス, 出口ガス組成をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応終了後, 反応器を冷却し, オートクレーブの反応生成液と, 廃ガスに同伴され, ドライアイス・メタノールのトラップに捕集された成分とを混合回収し, 直ちにガスクロマトグラフィーにより, 内部標準法にて定量分析を行った。

#### (2) 水素化反応

十分に水洗したラネー Ni, 水素化反応の試料および所定量の水を 200 ml の電磁攪拌機付ステンレス製オートクレーブ (日東オートクレーブ sus-316) に入れ, 密閉した。器内の空気を水素で置換したのち, 自動圧力調整器を用いて定圧下で水素を導入して反応を実施した。反応終了後, ガスクロマトグラフィーにより内部標準法にて, 反応生成物の定量分析を行った。

#### 〔3〕 分析

##### (1) H<sub>2</sub>, CO ガスの分析



1 H<sub>2</sub> gas cylinder, 2 CO gas cylinder, 3, 4, 15 rotameter, 5, 6, 13 automatic pressure controller, 7, 16 gas sampler, 8, 17 gas meter, 9 AOH receiver, 10 AOH feed pump, 11 300 ml stainless reactor, 12 water bath, 14 dry-ice methanol trap

Fig. 1 Apparatus and flow diagram of the hydroformylation

島津 GC-3AH,  
 カラム MS5A 4 mmφ×2 m (sus-304)  
 カラム温度 70°C, Carrier He 40 ml/min.  
 Current 90 mA

### (2) ヒドロホルミル化反応液の分析

島津 GC-6A,  
 カラム PEG 20M 10% Uniport B 3 mmφ×3 m  
 (ガラス)

カラム温度 75~175°C, 4°C/min. 昇温

Detector 225°C, Injection 220°C

Carrier He 40 ml/min. Current 90 mA

内部標準物質 カブロン酸エチルエステル

### (3) 水素化反応液の分析

島津 GC-6AM

カラム Chromosorb 101 3 mmφ×3 m (ガラス)

カラム温度 225°C

Detector 245°C, Injection 245°C

Carrier He 40 ml/min. Current 90 mA

内部標準物質 プロピレングリコール

### (4) 反応生成物の同定

プロピオンアルデヒド (Pald), n-プロパノール (PrOH) はガスクロマトグラフィーによる保持時間の一致および IR により確認した。ヒドロキシアルデヒド類は標品を得にくいこと、会合によるマススペクトルの不明確さのため、反応液を更に水素化して、対応するジオールに導き、ガスクロマトグラフィーと NMR により確認した。以下に2-メチル-1, 3-プロパンジオール (MPD) のデータを示す, bp 114°C/11mmHg, <sup>1</sup>H-NMR, δ 4.50 (2H, S, OH), 3.58 (4H, D, CH<sub>2</sub>), 1.86 (1H, O, CH), 0.88 (3H, D, CH<sub>3</sub>)

IR; 島津社製 27G 回析格子式赤外分光計

NMR; バリアン社製 HA-100D 型核磁気共鳴装置

### (5) Rh 錯体および配位子の分析

Rh 錯体はフレイムレス原子吸光法により定量し, PPh<sub>3</sub> はガスクロマトグラフィーによって定量した。

原子吸光装置; パーキンエルマー HGA 5000

PPh<sub>3</sub> の分析; カラム SE-30 3 mmφ×2 m (ガラス)

分析条件は(3)と同条件

## 3. 実験結果および考察

### [1] ヒドロホルミル化反応

#### (1) ヒドロホルミル化反応生成物

AOH のヒドロホルミル化される位置により, 直鎖の HBA および分枝した 2-メチル-3-ヒドロキシプロピオンアルデヒド (MHP) の他に, AOH の異性化反応により Pald, 水素化反応により PrOH が生成した。反応条

件により対応する微量のジオールが生成した以外他の生成物は認められなかった。ガスクロマトグラフより AOH 転化率および各生成物の選択率を次式に従って計算した。

AOH 転化率 (mol %)

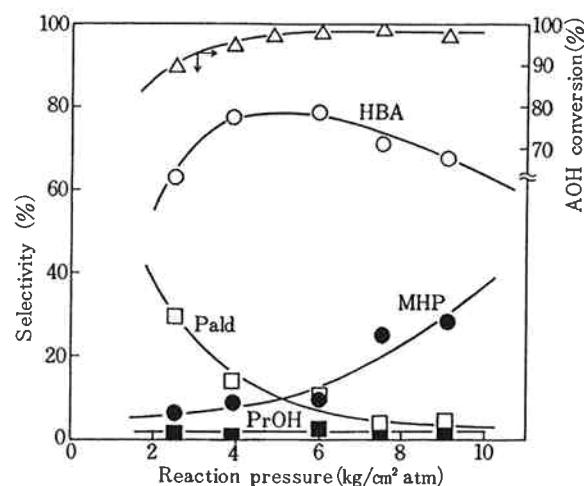
$$= \frac{\text{供給AOH} - \text{未反応AOH}}{\text{供給AOH}} \times 100$$

各生成物の選択率 (mol %)

$$= \frac{\text{各生成物}}{\text{供給AOH} - \text{未反応AOH}} \times 100$$

### (2) 反応圧力と H<sub>2</sub>/CO モル比の影響

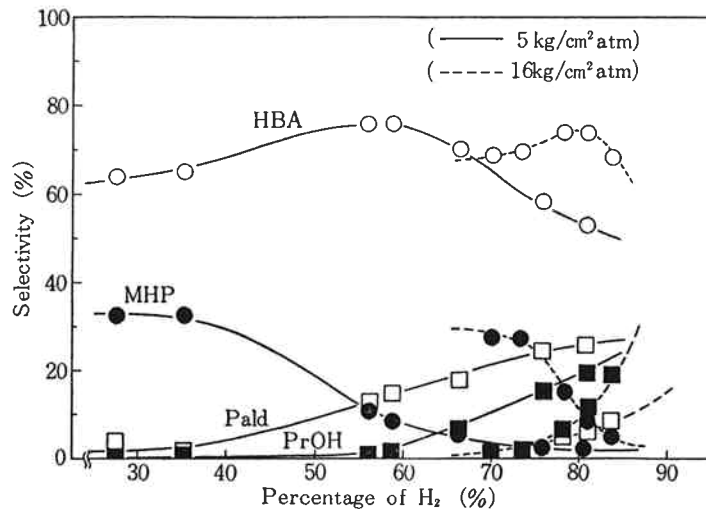
Fig. 2 に示すように H<sub>2</sub>/CO モル比を一定とし, 反応圧力を変化させると AOH 転化率は 4 kg/cm<sup>2</sup>atm 以上で, ほぼ96%以上の値が得られた。HBA 選択率は 4 kg/cm<sup>2</sup>atm で約78%の極大値をもち, これより低圧側で Pald, 高圧側で MHP が増加するため, HBA は減少した。一方, PrOH 選択率はこの圧力範囲では, ほぼ一定であった。



Rh complex 0.2mmol, PPh<sub>3</sub>/Rh; 20 mol/mol,  
 solvent DOP 100 ml, AOH feed 24 ml/h,  
 H<sub>2</sub>/CO; 1.4, reaction temp. 66°C

Fig. 2 Effect of reaction pressure on the hydroformylation of AOH

反応圧力を一定とし, H<sub>2</sub>/CO モル比を変化させると反応生成物の選択率は Fig. 3 に示すように変化した。その結果, 一定の反応圧力下では HBA 選択率が極大値を取る最適 H<sub>2</sub>/CO モル比があり, これより CO 分圧が高いと MHP が増加し, 逆に H<sub>2</sub> 分圧が高いと Pald, PrOH が増加した。興味深いことに, 反応圧力を変え各圧力ごとに H<sub>2</sub>/CO モル比を変化させると Fig. 3 と同様なパターンが得られ, 反応圧力が 5 kg/cm<sup>2</sup>atm 以下では曲線全体が右側に, 高圧側では左側にシフトすることが見いだされた。例えば, 反応圧力 5 kg/cm<sup>2</sup>atm の



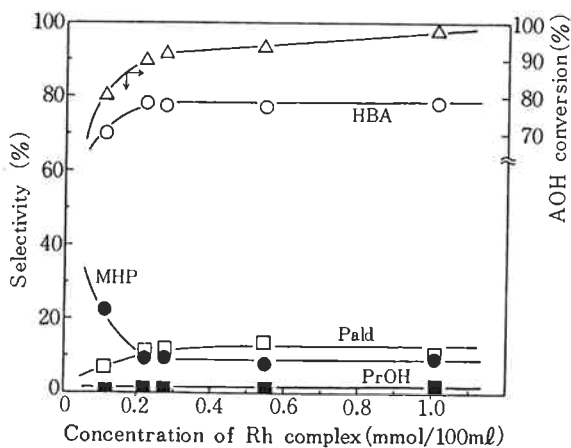
Rh complex 0.2 mmol,  $\text{PPh}_3/\text{Rh}$ ; 20 mol/mol, solvent DOP 100 ml, AOH feed 24 ml/h, reaction temp. 66°C

Fig. 3 Effect of  $\text{H}_2/\text{CO}$  molar ratio on the hydroformylation of AOH

最適  $\text{H}_2/\text{CO}$  モル比は 1.34 であるが 16 kg/cm<sup>2</sup>atm のそれは 5.06 にシフトした。1~16 kg/cm<sup>2</sup>atm の間で、各圧力ごとに最適  $\text{H}_2/\text{CO}$  モル比を見出し、HBA の極大選択率を比較すると、ほぼ 77~81% であって、低圧ほどわずかに高い結果を示した。

### (3) 触媒濃度の影響

触媒濃度が AOH 転化率と反応生成物の選択率におよぼす影響を調べ、その結果を Fig. 4 に示した。触媒濃度が 2 mmol/l-DOP\* 以下で、転化率、選択率は共に低下するが、それより高い濃度で、選択率は一定であり、転化率もわずかに増加しているだけである。従っ



$\text{PPh}_3/\text{Rh}$ ; 20 mol/mol, solvent DOP, reaction press. 5 kg/cm<sup>2</sup>atm, reaction temp. 66°C, AOH feed 24 ml/h,  $\text{H}_2/\text{CO}$ ; 1.4

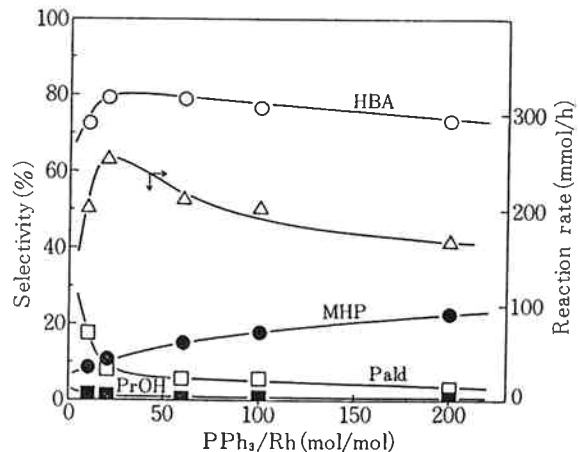
Fig. 4 Hydroformylation of AOH with various catalyst concentration

て、この範囲で本反応は触媒濃度に対してほぼ零次であると考えられる。

### (4) 配位子の効果

Rh 錯体の配位子として  $\text{PPh}_3$  を添加すると Rh 錯体触媒が電子的あるいは立体的な影響を受ける。その結果、ヒドロホルミル化反応の選択率や反応速度に影響をおよぼすこと<sup>8)</sup>が知られている。触媒濃度を一定として、 $\text{PPh}_3$  濃度が反応速度と選択率におよぼす影響を調べ Fig. 5 に示した。

$\text{PPh}_3$  の添加量の増加に伴い、20 ( $\text{PPh}_3$  mol/Rh mol)



Rh complex 0.2 mmol, solvent DOP 100 ml, reaction press. 5.2 kg/cm<sup>2</sup>atm, reaction temp. 67°C, AOH feed 24 ml/h,  $\text{H}_2/\text{CO}$ ; 1.2, reaction rate; HBA+MHP mmol/h

Fig. 5 Effect of  $\text{PPh}_3/\text{Rh}$  molar ratio on the selectivity and reaction rate

\*DOP; Dioctylphthalate

倍までは HBA 選択率が著しく上昇した。さらに PPh<sub>3</sub>を増すと HBA 選択率は徐々に低下し、逆に MHP のそれが次第に増加したが、Pald の副生は抑制されることが見い出された。

AOH の反応速度をヒドロホルミル化された生成物、即ち、HBA と MHP の単位時間あたりの生成量 (mmol/h) で表すと Fig. 5 に示すようになり、反応速度は20倍 mol 付近で極大値を示し、大過剰の PPh<sub>3</sub>の添加は反応速度も小さくした。これは Rh 錯体触媒を用いたプロピレンのヒドロホルミル化反応の結果に近似している<sup>9)</sup>といえる。

ヒドロホルミル化反応において、主として原料ガス中に微量の O<sub>2</sub> が含まれるため、Rh 錯体の存在下では PPh<sub>3</sub> が酸化され Ph<sub>3</sub>P=O が生成することが知られている<sup>9)</sup>。本反応においても触媒液を繰返して使用すると酸化による PPh<sub>3</sub> の減少が確かめられた。従って、HBA の選択率を維持するためには PPh<sub>3</sub> 減少量に見合った量の添加<sup>10)</sup>が必要となる。

#### (5) AOH供給速度の影響

AOH の供給速度が AOH 転化率と反応生成物の選択率におよぼす影響を調べ Table 1 に示した。AOH 供給速度を増すと、反応圧力が 2 kg/cm<sup>2</sup>atm でおよそ 20 ml/h, 4 kg/cm<sup>2</sup>atm では40 ml/h 以上で AOH 転化率が低下し、未反応の AOH 回収量が増え、AOH の異性化や水素化反応が優先して Pald と PrOH の生成が増加した。反応圧力を高めると、当然ながら反応速度も上昇したが、PrOH が増えるため HBA 選択率はわずかに低下した。

これらの現象は、本反応において Rh 錯体触媒によるヒドロホルミル化反応がきわめて早いため、反応がガスの溶解拡散律速になることを示すものである。即ち、AOH の供給速度を増すと Pald と共に PrOH も増加することから、触媒活性種に CO 分子が供給不足になると考えられる。これは拡散速度は分子量の平方根に逆

比例するという Graham の法則と一致する。

本反応において、反応生成物に対し H<sub>2</sub> が関与するのは HBA, MHP および PrOH であり、CO が関与するのは HBA と MHP である。これより見掛けのガス溶解拡散速度を求めると、圧力 2 kg/cm<sup>2</sup>atm のとき H<sub>2</sub>; 2.2 mol/h·ℓ Toluene (以下単位省略) CO; 2.1, 4 kg/cm<sup>2</sup>atm のとき H<sub>2</sub>; 3.5, CO; 3.1 と推算される。

#### (6) ヒドロキシアルデヒド類の熱安定性

ヒドロキシアルデヒドは酸素により酸化を受けたり、Rh 錯体および配位子の存在下に重質化する<sup>5)</sup>と言われている。HBA および MHP の挙動について温度および PPh<sub>3</sub> 濃度の影響を調べ Table 2 に示した。

ヒドロホルミル化反応液を N<sub>2</sub> 雰囲気下に所定の条件を与え、時間毎にサンプリングしてガスクロマトグラフィーにより分析し、経時変化による HBA, MHP の減少率を求め重質化率とした。その結果、HBA は分子内アセタールである α-ヒドロキシテトラヒドロフランと平衡状態<sup>11)</sup>を取りうるため比較的安定と考えられるが、MHP は炭素鎖も短く不安定と考えられ、塩基性を有する PPh<sub>3</sub><sup>12)</sup> が多量に共存すると 80°C で重質化が認められた。

#### (7) 反応温度の影響

Table 3 に示すように反応温度が変わると反応生成物の選択率も変化した。そこで H<sub>2</sub>/CO モル比を変化させ、各反応温度において、HBA 選択率が極大値を与える H<sub>2</sub>/CO モル比を求めると、反応温度により相違することが認められた。例えば、反応温度 66°C の最適 H<sub>2</sub>/CO モル比は2.70であるが、79°C では1.93に変化し高温ほどその値は小さくなった。このように反応温度により HBA 選択率は変化した。最適な H<sub>2</sub>/CO モル比を与えると、この温度範囲では HBA 最高選択率はほぼ一定であった。

#### (8) 溶媒の影響

各種溶媒を用いて反応を行い、最適 H<sub>2</sub>/CO モル比を

Table 1 Effect of AOH feed rate on the hydroformylation

reaction press. (kg/cm <sup>2</sup> atm)	molar ratio (H <sub>2</sub> /CO)	AOH feed (ml/h)	AOH conversion (%)	selectivity (%)				HBA/MHP
				HBA	MHP	Pald	PrOH	
2.0	2.16	16.8	99.5	80.2	11.6	7.2	1.0	6.9
	2.33	24.0	98.2	79.4	7.9	10.1	2.6	10.1
	2.42	31.5	92.3	76.1	6.4	13.0	4.6	11.9
4.0	2.86	31.0	98.7	77.0	8.8	9.0	5.2	8.8
	2.47	40.0	98.2	76.8	10.0	8.8	4.4	7.7
	2.51	48.0	93.0	68.3	5.2	14.1	12.4	13.1

Rh complex 0.2 mmol, solvent toluene 100 ml, PPh<sub>3</sub>/Rh; 80 mol/mol, reaction temp. 73°C

Table 2 Thermostability of hydroxyaldehydes

PPh <sub>3</sub> /Rh (mol/mol)	heavy product from HBA (wt%/h)				heavy product from MHP (wt%/h)			
	temp. (°C)		HBA/PPh <sub>3</sub> (mol/mol)	MHP/PPh <sub>3</sub> (mol/mol)	temp. (°C)		HBA/PPh <sub>3</sub> (mol/mol)	MHP/PPh <sub>3</sub> (mol/mol)
80	100	125			80	100		
20	0	0	1.95	37.1	0	1.10	6.25	6.54
100	0	0.54	—	7.6	0	1.93	—	1.34
200	0	—	—	3.8	0.35	—	—	0.67

N<sub>2</sub> atmosphere, solvent DOP 100 ml, Rh complex 0.2 mmol

Table 3 Effect of reaction temperature and optimum H<sub>2</sub>/CO molar ratio on the hydroformylation of AOH

reaction temp. (°C)	Optimum molar ratio (H <sub>2</sub> /CO)	AOH feed (ml/h)	conversion (%)	selectivity (%)				HBA/MHP
				HBA	MHP	Pald	PrOH	
66	2.34	20.0	93.7	75.9	17.8	5.2	1.4	4.3
	2.70	19.3	94.2	78.2	10.2	7.7	3.1	7.7
73	2.26	30.0	95.5	79.1	10.8	7.7	2.4	7.3
79	1.71	30.5	97.3	76.9	16.0	6.1	1.0	4.8
	1.93	30.0	97.8	79.1	12.4	7.1	1.4	6.4
	2.30	31.0	95.7	70.5	4.9	16.1	8.5	14.4

Rh complex 0.2 mmol, PPh<sub>3</sub>/Rh; 75 mol/mol, solvent toluene 100 ml, reaction press. 4 kg/cm<sup>2</sup>atm, reaction time 90 min.

Table 4 Maximum selectivity of HBA in various solvents

solvent	Optimum molar ratio (H <sub>2</sub> /CO)	AOH conversion (%)	selectivity (%)				HBA/MHP
			HBA	MHP	Pald	PrOH	
benzene	1.90	94.7	81.2	7.6	9.4	1.8	10.7
toluene	2.08	95.3	81.0	11.1	7.3	0.6	7.3
ethylbenzene	2.89	93.4	80.5	7.1	10.3	3.9	11.3
P-xylene	2.57	92.9	81.1	10.3	7.5	1.1	7.9
mesitylene	2.51	93.9	81.4	10.3	7.3	1.0	7.9
cumene	2.46	94.2	80.7	9.0	8.8	1.5	9.0
anisole	2.02	95.5	78.4	9.9	9.8	1.6	7.9
MIBK*	2.78	97.9	80.1	8.2	10.1	1.6	9.8
DBP**	2.27	96.3	78.9	10.9	7.5	2.7	7.2
DOP	1.23	97.9	79.0	10.9	8.1	1.1	7.2

Rh complex 0.2 mmol, PPh<sub>3</sub>/Rh; 75 mol/mol, solvent 100 ml, reaction press. 2 kg/cm<sup>2</sup> atm (DBP 5 kg/cm<sup>2</sup>atm) reaction temp. 70°C, AOH feed 16 ml/h, reaction time 90 min., \*methylisobutylketone, \*\*dibutylphthalate.

求め、HBA 選択率の極大値を Table 4 に示した。

これらの結果より、溶媒の種類によって最適 H<sub>2</sub>/CO モル比が存在しており、これを選択することによってほぼ80%の HBA 選択率が得られる。これらの溶媒のうちベンゼン・トルエン・キシレンなどの芳香族系溶媒がわずかに良い選択性を示したが、これは溶媒の粘度、ガス溶解度などの物性が本反応に関与することを示すと考えられる。

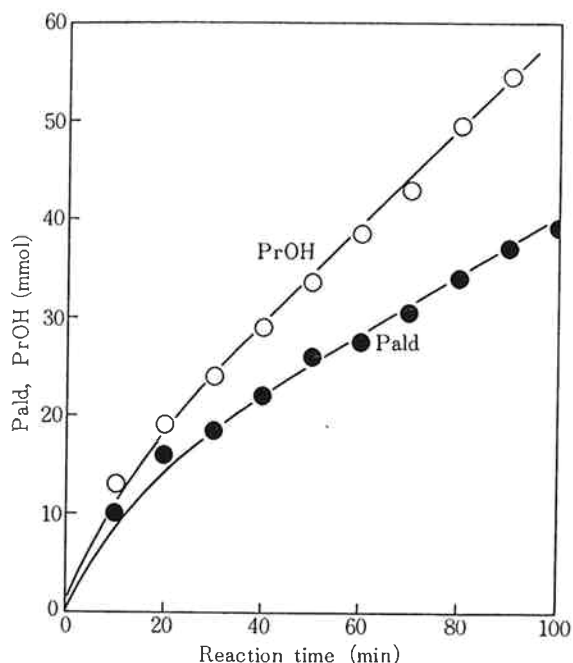
#### (9) AOHの異性化および水素化反応

Rh 錯体はオレフィンのヒドロホルミル化反応のみならず異性化および水素化活性を持つ<sup>13)</sup>ことが知られている。CO を存在させず、H<sub>2</sub> 雰囲気下にヒドロホルミル化反応と同様な反応を実施したところ Fig. 6 に示すように Pald と PrOH が生成した。この条件下では異性化よりも水素化反応が優先し、33°C でも反応が進行した。同じ条件下に Pald の水素化反応を行なっても

PrOH は生成しなかった。従って PrOH は AOH の水素化だけにより生成し, Pald の水素化では生成していない。

(9) 反応経路の考察

Rh 錯体を触媒としたオレフィンのヒドロホルミル化



Rh complex 0.2 mmol, PPh<sub>3</sub>/Rh ; 20 mol/mol, solvent DOP 100 ml, reaction temp. 66°C, initial H<sub>2</sub> press. 3.8 kg/cm<sup>2</sup>atm, charge AOH 220 mmol

Fig. 6 Hydrogenation and isomerization of AOH with Rh complex catalyst

反応の機構は Wilkinson によって詳細に検討されている<sup>14)</sup>。AOH のヒドロホルミル化反応において, 反応生成物の種類とその選択性から, 同様な経路を通り生成するものと考え, Fig. 7 に示すように推定した。

Rh 錯体が AOH の α 位に配位したものから分枝アルデヒド (MHP) と逆反応により生成するメチルビニルアルコールの異性化により Pald が生成する。β 位に配位したものは直鎖アルデヒド (HBA) が生成し, PrOH は α, β 両配位より生成するものと考えた。

プロピレンのヒドロホルミル化反応と比較すると, 直鎖アルデヒドの収率が小さい。この原因は AOH の OH 基による二重結合の電子密度の変化および α 型に配位した反応中間体が逆反応により脱離するとき, -CH<sub>3</sub> 基の水素を取ると原料の AOH が生成するが, -CH<sub>2</sub>-基の水素を取ることによりメチルビニルアルコールを生成し, これが直ちに異性化を起こし Pald を生成するためプロピレンのように原料に戻れないことによると考えられる。

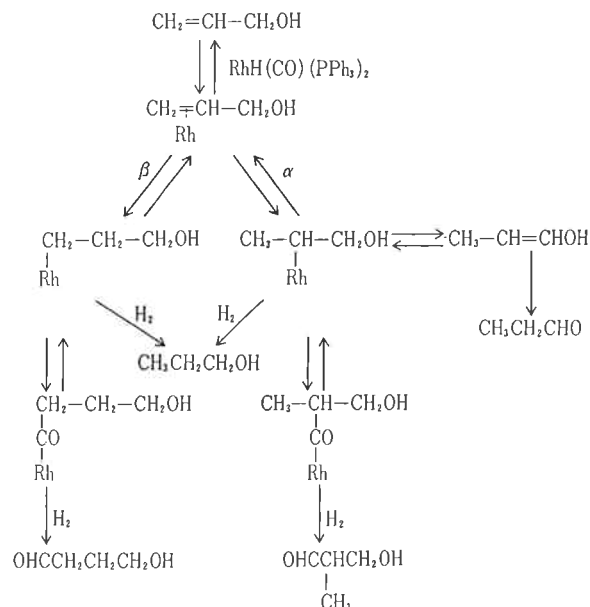


Fig. 7 Routes of the reaction products in AOH hydroformylation

[2] 触媒の分離と水素化反応

ヒドロホルミル化反応液は Rh 触媒と反応生成物を含んでいる。これより反応生成物を分離し, Rh 触媒液を回収して再使用する必要がある。この分離にあたり, ヒドロキシアルデヒドをそのまま分離する方法と, 水素化したのち分離する方法<sup>15)</sup>が考えられる。

ここではヒドロキシアルデヒドを蒸留によって分離し, 水素化する蒸留法, 抽出によって分離し, 水素化する溶媒抽出法および反応液中のヒドロキシアルデヒドを直接水素化した後に対応するジオールを分離する直接水素化法を検討した。

(1) 蒸留法<sup>16)</sup>

DOP を溶媒としたヒドロホルミル化反応液を N<sub>2</sub> 雰囲気下にクライゼンフラスコに移し, ヒドロキシアルデヒドの熱安定性を考慮し, 次の条件にて減圧蒸留を実施し, 反応生成物を分離した。

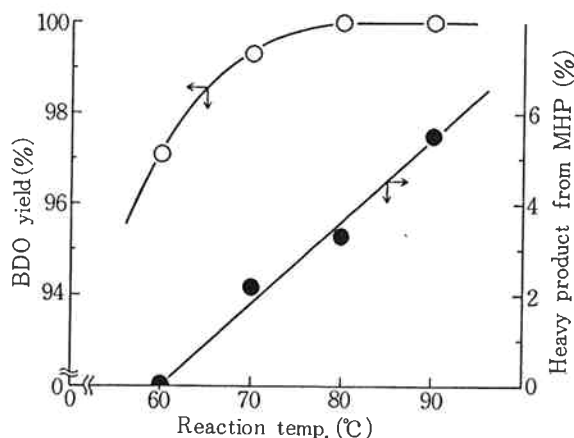
蒸留圧力	3~12 mmHg	蒸留収率
留出温度	53~61°C	HBA 99.1%
缶液温度	78~81°C	MHP 98.4%

蒸留缶液として得られた Rh 触媒液を用いて, 再びヒドロホルミル化反応と減圧蒸留を繰り返して実施した。この結果, 触媒液中に反応生成物が重質化したものの蓄積や触媒活性の劣化がほとんどないことを確認した。

蒸留によって得られた HBA と MHP を含む試料に, そのままラネー Ni を加えて水素化しても, 反応はほとんど進行しない。しかし, Table 5 に示すように, この系に水を添加すると水素化反応が良く進み, ヒドロキ

シアルデヒドに対し重量で約2倍の水を使用すると、HBAとMHP転化率はほぼ100%に達して、対応するBDOとMPDが得られた。この水素化反応は水量が多いほど容易となるが、工業的には水が多くなると望ましいとはいえない。

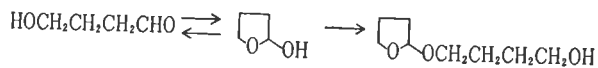
水素化反応において、Fig.8に示すように、反応温度が60°C以上ではMHPが重質化するが、BDO収率をほぼ100%にするには80°C以上の温度を必要とする。この理由に関しては、ブテンジオール-2の水素化



reaction press. H<sub>2</sub> 20 kg/cm<sup>2</sup>G, reaction time 3 h, hydroxyaldehydes 40 g, solvent H<sub>2</sub>O 80g, Raney-Ni, 10 wet weight %

Fig. 8 Effect of reaction temperature on the hydrogenation of hydroxyaldehydes

反応で既に明らかとなっている。即ち下記に示すようにHBAの分子内アセタールが更にエーテル化合物を生成するので、これを水素化分解し目的のBDOとするため80°C以上の反応温度が必要である。



これより収率よくヒドロキシアルデヒドを水素化するためには60°C以下の温度でアルデヒド類をほとんど転化し、次いで80°C以上として上記エーテル化合物を水素化分解しなければならないことが明らかとなった。

なお、水を溶媒として触媒にRu-Cを用いたり、PrOHを溶媒としてラネーNiやRu-Cを用いたとき、水素化反応はほとんど進行しなかった。

## (2) 溶媒抽出法

ヒドロホルミル化反応液より水を抽出剤として反応生成物を抽出し、触媒液と分離することが報告されている<sup>5)</sup>。

不活性ガスの雰囲気下、トルエンを溶媒とした反応液と所定量の水を分液ロートに取り、十分振とうした後、静止し、上層(Rh触媒を含むトルエン溶液)と下層

(抽出された反応生成物を含む水層)に分離した。得られた上層をガスクロマトグラフィーで分析し、反応生成物の抽出率を求め、下層からは原子吸光法によりRh量を測定した。Fig.9に水量を変え、同様な実験を行った抽出率(mol%)

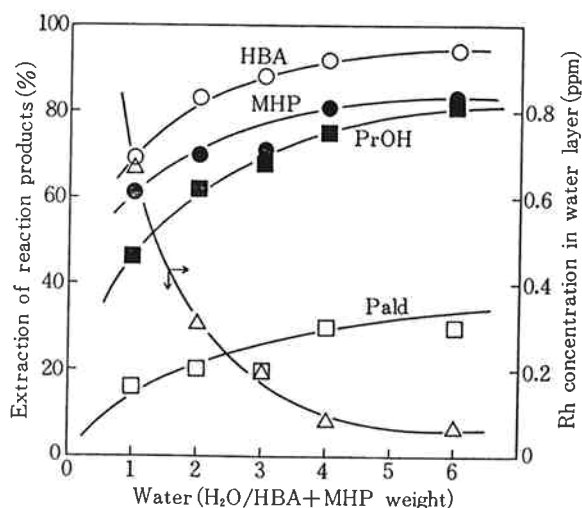
$$= \frac{\text{原液中の成分量} - \text{上層中の成分量}}{\text{原液中の成分量}} \times 100$$

た結果を示す。

ヒドロキシアルデヒドに対し重量で約2~4倍の水を用いるとPaldを除く反応生成物の抽出率は十分大きくなり、ヒドロキシアルデヒドは良く抽出されることが認められた。抽出後の触媒液を用いて、再びヒドロホルミル化反応を行ったが、触媒活性や選択性に影響は認められなかった。

Fig.9より、抽出溶媒即ち水量が多くなると、反応生成物の濃度が下がるため、水層中に溶出するRh量は小さくなる。ただし水量があまり多くなると溶出Rh量は逆に増加する。

Rh濃度は非常に小さいため、ヒドロホルミル化反応液の組成、振とう後の静置時間、抽出温度などにより影響を受ける。ヒドロキシアルデヒドに対し重量で2倍の



contents in reaction solution (mmol/100 ml-Toluene); Pald 14.1, PrOH 15.3, HBA 145.3, MHP 15.4, Rh 248ppm, PPh<sub>3</sub>/Rh; 80mol/mol, extraction at room temperature

Fig. 9 Water extraction from reaction solution and Rh concentration in water layer

水を用いた抽出層には0.30 ppmのRhが認められたが、同条件のもとに連続抽出試験を実施したところ0.03 ppmを示した。

この抽出操作により得られたヒドロキシアルデヒド水溶液は、そのまま(1)と同様に水素化反応することがで



Table 5 Hydrogenation of hydroxyaldehydes catalyzed by Raney-Ni

reaction solution* (g)		Raney-Ni** (%)	temperature (°C)	H <sub>2</sub> pressure (kg/cm <sup>2</sup> G)	time (min)	conversion (mol %)		yield (mol%)	
hydroxyaldehydes	water					MHP	HBA	MPD	BDO
"distillation"									
43.1	79.4	5	84	20	100	100	99.6	97.7	99.0
40.1	79.5	5	63	20	120	100	99.8	100	96.3
40.5	82.1	10	{ 65 85	20	{ 60 60	100	100	100	99.8
"solvent extraction"									
(40.5)	(80.2)	5	{ 60 80	20	{ 60 60	99.9	99.8	99.8	99.5
(41.0)	(82.4)	5	{ 60 80	20	{ 60 60	100	100	100	99.8
"direct hydrogenation"									
119.3									
(17.5)	34	10	70	20	120	100	99.2	100	96.5
113.8									
(18.0)	37	10	80	20	120	100	100	100	99.6
102.2									
(15.0)	29	10	{ 60 80	20	{ 60 60	100	100	100	100

\* in parentheses; analytical value by gaschromatography, \*\* wet weight % against hydroxyaldehydes, Pald and AOH contained in the reaction solution were completely converted to PrOH at this hydrogenation of hydroxyaldehydes.

き, 対応するジオール類を得た (Table 5)。

### (3) 直接水素化法

ヒドロホルミル化反応溶媒として水に不溶なトルエンや DOP を用いると, Rh 触媒を含んだまま水を添加し, ラネー Ni でヒドロキシアルデヒドを水素化することができる<sup>15)</sup>。

CO が存在するとラネー Ni は水素化活性を失う<sup>16)</sup>ため, ヒドロホルミル化反応液を十分脱気し, H<sub>2</sub> で置換した。これにラネー Ni と水 (ヒドロキシアルデヒドに対し重量で2倍量) を添加し, 水素化すると容易に反応が進行した。水素化反応後, 反応液を分液ロートに移し静置すると Rh 錯体を含む触媒溶液 (上層) とジオール類を含む水層 (下層) に分離した。またラネー Ni は完全に水相の底に沈殿した。ジオール類を含む水相を分析し, 結果を Table 5 に示す。

この水素化反応はヒドロホルミル化反応生成物が反応液より水層に抽出されながら緩やかに進むので副反応を抑えるものと考えられる。

分離した水層中の Rh 濃度は高々 0.07 ppm であり, 同量の水を用いた(2)の結果 (0.30 ppm) と比較して非常に小さい。これは Rh 錯体がアルデヒド基をもつ化合物には良く溶解するが, アルコール化合物に溶解しにくいためであると考えられる。

直接水素化反応および分離を繰り返して実験しても, Rh 錯体の活性や選択性に変化は認められなかった。(2)と(3)の水素化反応によって得られたジオールを含む水溶液を蒸留し, PrOH, 水を分離したのち, 減圧蒸留によって純度の高い MPD と BDO を得た。またこの缶液中に含まれる微量の Rh 錯体をヒドロホルミル化反応に用いた溶媒によって逆抽出し, 回収できることも確認された。

### 文 献

- 1) *SRI Report*, No. 96, May (1975).
- 2) *Hydrocarbon Process.*, Sep., 159 (1977).  
真淵, 黒沢; "日化協月報", 28, (8), 36 (1975).  
浅野; "有機合成化学", 36, 148 (1978).
- 3) H. Adkins, G. Krsek; *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3051 (1949).
- 4) *U. S. Pat.*, 4, 064, 145.  
*Brit. Pat.*, 1, 528, 697.
- 5) *Ger. Pat.*, 2, 649, 900.  
"特公昭53-19563".  
*U. S. Pat.*, 4, 021, 463
- 6) J. Chatt, B. L. Shaw; *J. Chem. Soc.*, 1437 (1966).
- 7) "新実験化学講座", 丸善, 12, 199.

- “特開昭55-94390”
- 8) *Hydrocarbon Process.*, Apr., 112 (1970).  
Y. Matsui, H. Taniguchi et al.; *Bull. Jpn. Petrol. Inst.*, 19, 62 (1977).
- 9) J. Kiji, J. Furukawa; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 977 (1970).
- 10) “特開昭52-105590”
- 11) C. D. Hurd, W. H. Saunders; *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5324 (1952).
- 12) C. A. Streuli; *Anal. Chem.*, 32, 985 (1960).
- 13) C. O'Connor, G. Wilkinson; *J. Chem. Soc.*, (A), 2655 (1968).
- 14) D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson; *ibid.*, 3133 (1968).  
K. Brown, G. Wilkinson; *ibid.*, 2753 (1970).
- 15) “特開昭52-78809”
- 16) “特開昭55-45646”
- 17) “特願昭54-58580”
- 18) 小松, 久保; “ラネー触媒”, 共立出版, 176.