

一酸化炭素及び水素並に低級アルコールより高級アルコール
合成の機構に関する定性的検討 (I)

第 I 級アルコール合成の機構に就て

根 岸 良 二

現在一酸化炭素の還元又は低級アルコールに依る高級アルコール合成の機構に就いては多数の説が述べられて居り、之等は既に多くの研究者¹⁾により總括せられ且検討せられて居る故、再び此處に云々する迄も無いかもしれないが、最近筆者等はカーバイド存在下に於ける低級アルコールより高級アルコールの無觸媒的合成に就いて研究せる結果²⁾、従来の諸説をより明瞭に説明し得るが如き、さもなくば全然新らしき機構をも考へられ得るが如き示唆的な資料を得たので、此處に高級アルコール合成の機構に就き定性的に再検討を行はんとするものである。但し本論文があまり長すぎる恐れがあるため、便宜上二報に分けて報告する。第1報に於ては先づ第一級アルコールの合成機構に就き考察し又 Graves の機構と比較を行ひ、第2報に於ては第二級アルコールの機構を論じ、同時に各説に就いても言及する。

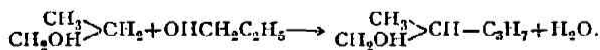
合成機構の要領

筆者の提示せんとする合成機構とは、最初に Gaerbet³⁾ に依り提唱せられ、其後 Frolich⁴⁾ 及び主として Graves⁵⁾ 等により發展及び確認せられた "Direct dehydration mechanism", 即ち、2分子の低級アルコールより1分子の水の脱水に依る高級アルコールの合成機構、に基く

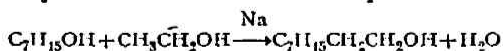
1) *Science of Petroleum*, Vol. IX, 2312 (1933), Oxford Press; 小野禮一, 本誌 12, 117 (昭和13) 紹介; 牧野正三, 化学評論, 5, 21 (昭和14)。

2) 根岸良二, 本誌 15, 171 (昭和16); 燃料協會誌, (昭和18), 投稿中。

3) M. Guerbet, *Compt. rend.*, 133, 1220 (1901); 135, 172 (1902). 彼は高級アルコールは低級アルコールよりアルカリの存在下にて容易に合成せられ、之は α -炭素 (OH 基を持つ炭素の次の位置にあるもの) に結合せる水素と他のアルコールの OH 基との反應によるものであると述べて居る。彼の説に依る一、二の例を挙げば、2分子のノルマルプロピルアルコールより methylpropylcarbinol,



或は



等の合成である。

4) P. K. Frolich and D. S. Cryder, *Ind. Eng. Chem.*, 22, 1051 (1930).

5) G. D. Graves, *Ind. Eng. Chem.*, 23, 1381 (1931).

ものであり、次の如き假定を含むものである。

I—第一級アルコール合成の場合：

- (1) 高級アルコールは常に2分子の低級アルコールの脱水に依り合成せられる事。^{*}
- (2) 脱水(合成)に關與する水素原子は α -炭素^{**}、即ち、OH基を有する炭素原子の次の位置にある炭素原子、に屬する事。
- (3) 脱水にはメチルアルコールの CH_3 基の水素も關與する場合があるが斯る反應は緩慢にして稀なる事。
- (4) 一般には CH_3 基の水素の反應は緩慢であるが、然し CH_3 基が α -位置にある場合は之に屬する水素は容易に反應する事。
- (5) CH_3 基の水素は反應せぬ事。

II—第二級アルコール合成の場合

- (6) 第二級アルコール合成に於ても(1)より(5)迄の假定が妥當なる事。
- (7) 2分子の低級アルコール中少なくとも1分子は第二級アルコールなる事。
- (8) 合成の場合には第二級アルコールの α -炭素の水素と他のアルコールのOH基との反應による事。

前にも述べた如く第二級アルコール合成の機構に就いては第2報に譲る事にする。

Graves の機構と本機構との比較

前述の假定中、第一級アルコールの機構に就きては Graves と筆者と略々同一ではあるが、非常に異なる點が一つ有る。即ち、筆者の機構に依れば、 CH_3 基の水素にても、若し之が α -位置にある炭素に屬するものならば、脱水反應に容易に關與するものであると推定せられる點である。

Graves は一酸化炭素の高壓、高温還元に依り生成せられたる物質中にノルマルブタノールを見出し得なかつた事實より^{††, 6), 7)}、 CH_3 基の水素は一般的には容易に反應せぬものと見做

* 但し合成せられた高級アルコール及び低級アルコールよりの縮合は餘り起らぬとの假定を附記する。

** 之は Graves の β -炭素に相當する。 α -位置以外の CH_2 基の水素も亦脱水反應に關與する場合を生ずる事もある様である。

† 之に依り第三級アルコールの合成が不可能となる事が説明出来るが、G. Natta 及び R. Rigamonti, *Brit. Chem. Abs.*, A 831 (1932) 等は、少量なれども、一酸化炭素の高壓、高温還元に依り第三級アルコールが合成せられると報告して居る。

†† 一般的には CO 及び H_2 よりメタノール及び高級アルコールの合成に於ては、ノルマルブタノールの生成は少量なるも、特に觸媒の選擇により、生成し得る場合をも生ずる(文献 6), 7) 参照)。

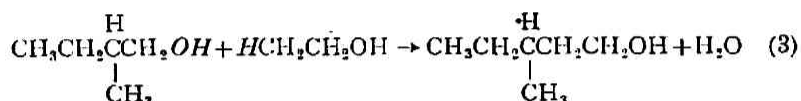
6) G. Natta, *Osterreich chem-Zeit.*, 40, 162 (1937).

7) G. T. Morgan, R. Taylor, and T. Hedley, *J. Soc. Chem. Ind.*, 51, 1 (1932); R. Taylor, *J. C. S.*, 1429 (1934).

し、次の如き反應、



即ちエチルアルコールよりノルマルブタノールは生じ難いと推定した。然し乍ら彼自身も或る場合には CH_3 基の水素も亦反應に關與すると假定して居る。例へばメチルアルコール及びエチルアルコールよりノルマルプロピルアルコールの合成、或は 2-メチルブタノール及びエチルアルコールより 4-メチルヘキサノールの合成の場合等がそれである。之等を式にて示せば次の如くである。



筆者の機構に依れば反應 (1), (2), 及び (3) は必然的に起る可きものである。何となれば之等は悉く α -位置の CH_3 基の水素の反應なる故である。事實上エチルアルコールのみを氣中或は液中にて縮合せしめると、大部分の高級アルコールはノルマルブチルアルコールである事は Scott,⁸⁾ Neumann,⁹⁾ 西光及び富畑等¹⁰⁾ の諸氏及び筆者等の研究結果並に特許文獻¹¹⁾ などに依り確認せられて居る。此のエチルアルコールよりノルマルブチルアルコールの合成機構は α -位置なる CH_3 基の水素が、反應 (1) の如く反應すると云ふ推定により最も簡単に説明出来る。

之等の例の外にエチルアルコールの CH_3 基 (α -位置なる CH_3 基) の水素が容易に反應すると云ふ事實は、又 Scott, 西光及び富畑諸氏の研究結果に依り、且筆者等に依り確認せられたものがある。即ち、前述の如くエチルアルコールのみを縮合せしめると、ノルマルブチルアルコールの次にノルマルヘキサノールが多量生成せられる。之も亦反應 (1) の如く反應する事により類推的に説明し得る。即ち



但しノルマルブチルアルコールは 2 分子のエチルアルコールより反應 (1) に依り合成せられたものと推定せられる。事實反應 (4) は筆者等の行つた實驗即ちノルマルブチルアルコール及び

* 反應に關與する OH 及び H をイタリック (*OH* 及び *H*) にて示す。

8) N. D. Scott, U. S. P. 2004350 (June 11, 1935). 彼は合成せられた全液體生成物中の 65% 迄がノルマルブタノールであると述べて居る。筆者の結果に依れば約 70% であつた。フランス特許¹¹⁾ に依れば最高 85% であるが、該特許にては反應せるエチルアルコールよりの全液體生成物は 遙かに Scott 或は筆者等のそれよりも小である。之は恐らくアルコールの分解によるものであらう。

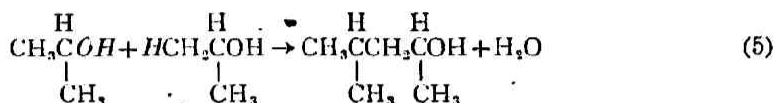
9) E. Neumann, Brit. P. 326, 812 (March 18, 1930).

10) 西光裕, 富畑琢隆, 醸造學, 18, 489, 537 (昭和 15).

11) F. P. 722050; Centralblatt 103, II, 612 (1932).

エチルアルコールを 2:1 のモル比に混合せしめ、之を 365°C, 10 気壓下にてカーバイドと反應せしめた場合の結果主液體生成物としてノルマルヘキサノールを得た事實よりよく證明せられて居ると考へられる。

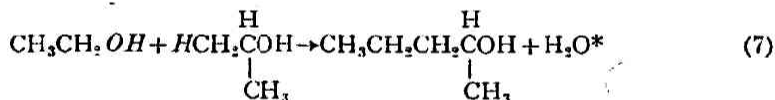
イソプロピルアルコールの關與する、二三の反應よりも亦 α -位置なる CH_3 基の水素が速かに反應する事が明らかである。例へば第一にイソプロピルアルコールのみを縮合せしむればメチルイソブチルカービノール¹²⁾¹³⁾が合成せられ、之は恐らく次の如き反應に依るものであらう。



第二にメチルアルコール及びイソプロピルアルコールより第二級ブチルアルコール^{12),13)}が生成せられるが、之は次の如く説明出來得る。



第三にはエチルアルコール及びイソプロピルアルコールよりメチルノルマルプロピルカービノール(反應(7))及びメチルイソブチルカービノール(反應(5))等が生成せられる。反應(7)は次の如きものであると推定せられる。

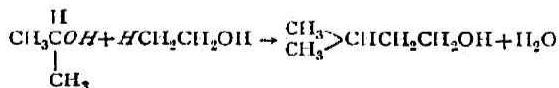


之迄に擧げられた諸例に依つて α -位置なる CH_3 基の水素は容易に反應するものである事を明らかにすると同時に Graves の機構と筆者のそれと異なる點を充分明瞭にする事を得たと思ふ。然し乍ら、 α -位置以外の CH_3 基なる水素は Graves の提議せる如く反應性に乏しいと考へるのが妥當であらう。

12) 根岸良二, 未發表。

13) 井上春成, 藤井了堅, 特許 143074 (昭和 16); 井上春成, 小松和, 特許 151770 (昭和 17)。

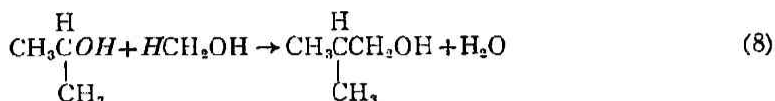
* 此處に疑問(實驗結果が不充分的如く思はれる故)を生ずると同時に暗示的にして興味深き點は何故に次の如き反應が起らぬかと云ふ事である。即ち



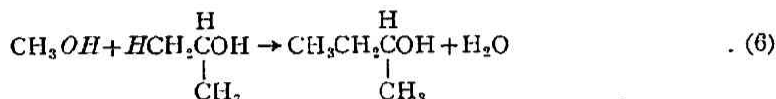
にしてイソアミルアルコールの合成である。若し此の反應が起らざるものとすれば¹³⁾イソプロピルアルコールの CH_3 水素の方がエチルアルコールのそれよりも反應し易い事を意味すると思はれる。さもないればエチルアルコールの OH 基はイソプロピルアルコールのそれよりも遙かに反應し易いのであらう。尚イソプロピルアルコールは同じ CH_3 基が 2 箇あるに對しエチルアルコールには 1 箇しか無い事は考慮せねばならないと思はれる。

No. 2 一酸化炭素及び水素並に低級アルコールより高級アルコール合成の機構に関する定性的検討(I) 51

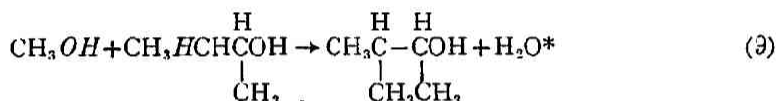
メチルアルコール及びイソプロピルアルコールとカーバイドとを反応せしめ¹²⁾興味ある結果を得た。即ち、該實驗に先立ち、筆者は之等のアルコールよりイソブチルアルコール及び第二級ブチルアルコールが次の如き反應、



及び



に依り合成せられると豫期せし處、實際的には殆んど(6)のみが進行した。しかも第二級ブチルアルコール以外に2-メチルブタノール-3 (B.P. 114°C) も生成せられた如く思はれた。後者は恐らく反應(6)に依り合成せられた第二級ブチルアルコールとメチルアルコールとの次の如き反應に依るものであらう。



井上氏及共同研究者の特許¹³⁾に依ればメチルアルコール及びイソプロピルアルコールを390~400°C、水素加壓下にて銅、マンガシ及びクロム酸化物より成る觸媒にて接觸反應せしめ、イソ-及び第二級ブチルアルコールを得て居る。第二級ブタノールの生成は恐らく反應(6)に依るものであり、又イソブチルアルコールの合成は反應(8)よりも寧ろ次の如きものに依るものであると思はれる。

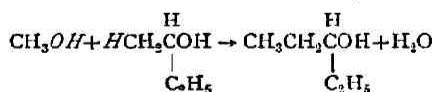


及び



上述の結果より見て Graves の提唱せる如く、メチルアルコールの水素は容易に反應せぬものであると言ふ事が結論し得る。

* 然し乍らデメチルカービノール (B.P. 115.6°C) の生成



も亦可能であらう。之等の中何れが生成せられたかと云ふ事は現在の結果よりは判然としなない。

** 筆者は此の反應を確認する爲にノルマルプロピルアルコール及びメチルアルコール (60 g.: 40 g. の比に混合せるもの) を 355°C、水素氣壓 8 Kg/cm²、又は 360°C、メタン氣壓 10 Kg/cm² 下にてカーバイドと反應せしめ、全液體生成物(未反應のアルコールを除く)の過半量のイソブチルアルコールを得た。

高級アルコール合成の機構

既に Graves と筆者との CH_3 基に結合する水素の反応性に関して相違せる點を明らかにしたので、次に従來是認されて居る第一級アルコールの合成機構を説明するに筆者の機構を適用して見やう。第1表には是認せられた高級アルコールを示した。筆者の場合に於ても Frolich

Table I

Primary Alcohols Identified*

Principal Higher Alcohols Produced	Starting Substances	Conditions of Synthesis	Experimenter and Reference No.
(a) n-propyl alcohol (b) Iso-butyl alcohol (c) 2-methylbutyl alcohol (d) 2-methylpentyl alcohol (e) 4-methylhexyl alcohol (f) 2,4-dimethylhexyl alcohol* (g) 4 or 5-methylheptyl alcohol*	$\text{CO} + \text{H}_2$	Synthesis of methanol under elevated temperature and pressure.	Graves (5)
(h) Ethyl alcohol (i) n-propyl alcohol (k) n-butyl alcohol (l) Iso-butyl alcohol (m) 2-methylbutyl alcohol	$\text{CO} + \text{H}_2$	Synthesis of methanol at 400 atm. and elevated temperatures. Catalyst contains potassium acetate.	Natta (6)
(n) 2-methylpentyl alcohol (o) 2-ethylhexyl alcohol (p) n-amyl alcohol (q) Active amyl alcohol (qq) n-butyl alcohol	n-propyl alcohol n-butyl alcohol Ethyl alcohol + n-propyl alcohol Ethyl alcohol	Liquid phase of the reacting alcohols; below critical temp. Catalyst: oxides of Cu, Cr, Al.	Scott (8)
(r) n-propyl alcohol (s) Iso-butyl alcohol (t) n-butyl alcohol (u) Methyleneethylcarbinol	Methyl alcohol and ethyl alcohol	Vapor phase: 260°C Catalyst: oxides of Mg, Al, Cu (89:8:3)	British Industrial Solvent Limited. B. P. 381185
(v) Iso-butyl alcohol (vv) Iso-butyl alcohol (z) Iso-butyl alcohol** (w) n-propyl alcohol** (x) n-butyl alcohol (y) n-hexyl alcohol	Methyl alcohol Methyl alcohol + ethyl alcohol Methyl alcohol + n-propyl alcohol Methyl alcohol + ethyl alcohol Ethyl alcohol Ethyl alcohol + n-butyl alcohol	Calcium carbide (paste). $350-365^\circ\text{C}$ under 10 atm. in H_2 , $\text{C}(\text{I}_4)$ atms.	Negishi (2), (12)

* By no means, this list exhausts the alcohols identified (see, Mittasch, Ber. 59, 13 (1926), as for example) but these alcohols are good representatives and are sufficient for our present purpose.

** Strong evidence of its formation.

No. 2. 一酸化炭素及び水素並に低級アルコールより高級アルコール合成の機構に関する定性的検討(I) 53

及び Graves 等の如くメチルアルコール及びエチルアルコールは高級アルコール合成の基礎物質なる事を豫め述べて置く。

Ethyl alcohol*, (h)**



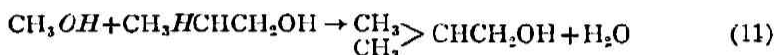
Normal propyl alcohol, (a), (i), (r), (w)

反應 (12), (10)† 及び



Isobutyl alcohol†† (b), (l), (s), (v), (vv), (z)

反應 (12), (10), (2) 及び

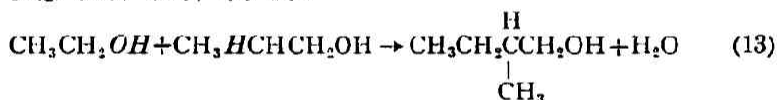


Normal butyl alcohol, (k), (t), (x), (qq)



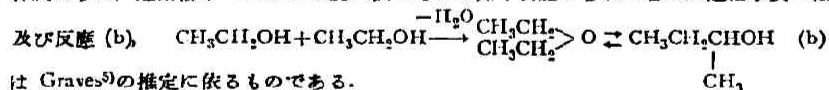
2-methyl butanol (c), (m), (u)

反應 (12), (10), (2) 及び



* Frolich は R. L. Brown 及び A. E. Galloway, *Ind. Eng. Chem.*, 22, 175 (1930) 等の結果に基き, エチルアルコールはデメチルエーテルの内部轉位に依りて生成せられる可能性はあるが, 實驗結果は此の點を明らかにするに充分では無いと言ふ結論に達して居る。エーテル説に就き, 文献中に聊か誤解が見受けられるので此處に之を訂正して置かう。文献中に於てエーテル説に依りノルマルプロピルアルコールは次の如く, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (a),

合成せられ, 之は恰も Frolich の説に依るものの如く引證せられて居るが之は事實では無い。反應 (a)

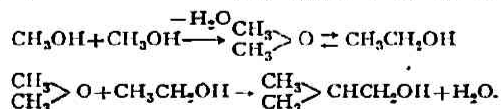


は Graves²⁾の推定に依るものである。

** 之等の記號は第1表のそれと同じものである。

† CO 及び H_2 より出發する場合は何時も反應 (12) 及び (10) を含む。低級アルコールより出發する時は直接關與するアルコールのみを示す。

†† 筆者は曩にイソブチルアルコール合成の機構として次の如き反應を假定的に提示した²⁾。

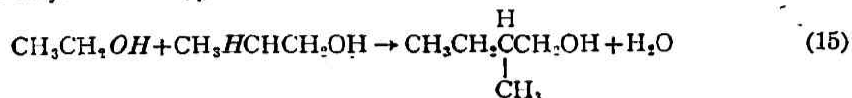


然し乍ら, 之よりも本報の機構の方が一層妥當であると思はれ上述の機構の訂正を必要と認める。何となれば第一に後者の方が簡單であり, 第二にエーテルは寧ろ反應性に乏しい物質であるからである。

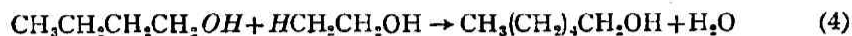
Normal amyl alcohol (p)



Active amyl alcohol* (q)

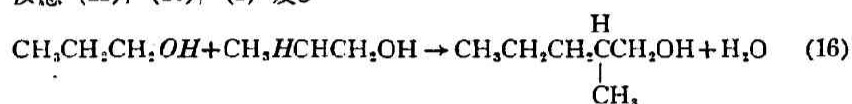


Normal hexyl alcohol (y)



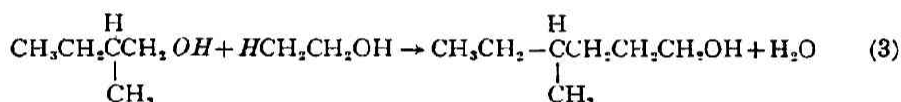
2-methyl pentanol-1 (d), (n)

反應 (12), (10), (2) 及び

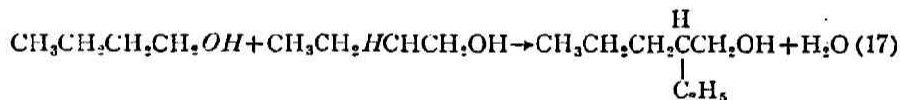


4-methyl hexanol-1 (e)

反應 (12), (10), (2), (13) 及び

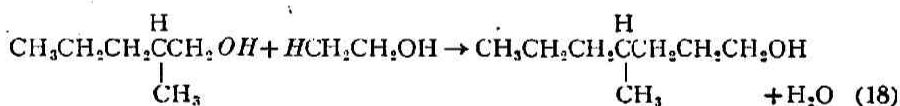


2-ethyl hexanol-1 (0)



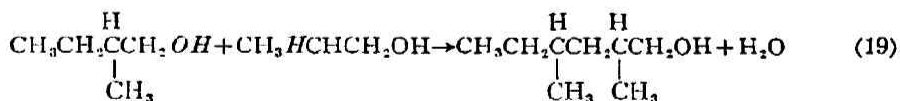
4-methyl heptanol-1* (g)

反應 (12), (10), (2), (16) 及び



2, 4-dimethyl hexanol-1** (f)

反應 (12), (10), (2), (13) 及び



* 之は反應(18)と同じであるが、一方に於ては $\text{CO} + \text{H}_2$ より始り、他方(15)に於ては低級アルコールのみより起るものである。

** 5-methyl heptanol の合成は本合成機構にては説明困難である。然し乍ら若しノルマルプロピルアルコールの CH_3 基 (β -位置)の水素が反應するとすれば之は 2-methyl butanol 及び normal propyl alcohol より合成せられるのである。若しノルマルプロピルアルコールの α -位置なる CH_2 基の水素に依るものなれば、2, 4-dimethyl hexanol-1 (反應 19) が合成せられるのである。

以上の例より明らかなる如く、第一級アルコール合成の機構は“Direct dehydration mechanism”に依り良く説明せられるものである。加之に本合成の機構は低級アルコールより何等副反応、例へばアルデハイド、酸類の生成等の如き、を起さしめず高級アルコールを合成し得る事を必要とする場合には特に適當である。

尙第2報に於ては第二級アルコール合成の機構を詳細に説明すると共に、他の高級アルコール合成の機構に関する諸説に就き考察並に検討を行ふ事とする。

要 約

筆者は最初に Guerbet により提唱せられ、其後 Frolich, 特に Graves により發展せられた“Direct dehydration mechanism”に基き一酸化炭素及び水素より、或は低級アルコールより第一級アルコール合成の機構を提示した。

Graves の提示せる機構と筆者のそれと異なる點、即ち、 CH_3 基、特に α -位置にあるものの水素の反應性に關する點に就き考察を行つた。

其の結果として CH_3 基の水素と雖へども若し之が α -位置のものに屬するものなれば容易に反應する事を知つた。之に依りエチルアルコールよりノルマルブチルアルコール並にエチルアルコール及び 2-メチルブチルアルコールより 4-メチルヘキサノールの夫々の合成の機構を簡単に説明した。

一般的に“Direct dehydration mechanism”は高級アルコールの合成、特に低級アルコールより、何等副反應を惹起せず、合成せられる可き場合に於て適當なるものである。

南滿洲鐵道株式會社

大連中央試験所

(昭和18年12月1日受理)

THE QUALTATIVE CONSIDERATION ON THE MECHANISMS OF THE FORMATIONS OF HIGHER ALCOHOLS BY RE- DUCTION OF CARBON MONOXIDE OR BY CON- DENSATION OF LOWER ALCOHOLS (I).

The Mechanism for Primary Alcohols.

By RYOJI NEGISHI.

(Abstract)

There exist already a number of mechanisms proposed for the formations of higher alcohols from carbon monoxide and hydrogen or from lower alcohols, and since they have been discussed by not a few there is probably no need of reconsidering the subject. Recently, however, in connection with the synthesis of higher alcohols from the lower in the presence of calcium carbide, I have obtained a number of evidence which may throw a suggestive, or even a new light on the subject. In this paper I shall concern with the mechanism of the formations of primary alcohols, and at the same time, a comparison of it with that proposed by Graves.

My proposed mechanism is an adaption of the "Direct dehydration," or the "Direct coupling mechanism," that is, a mechanism involving the intermolecular dehydration of two lower alcohol molecules, first proposed by Guerbet and extended later by such workers as Frolich and especially Graves. The assumptions involved in my mechanism are as follows:

- 1) Higher alcohols are formed by intermolecular dehydration of two lower alcohol molecules.
- 2) It is one of the hydrogen atoms on an alpha-carbon (the carbon next to that to which the hydroxide group is attached, and it is, according to Graves, beta-carbon) which is involved in the condensation.
- 3) Dehydration may involve a hydrogen atom of methyl alcohol, but such a reaction is slow compared with one involving a hydrogen atom on an alpha-carbon.
- 4) Usually, condensation involving a hydrogen atom of a CH_3 group takes place less readily, except when the CH_3 group is in the alpha-position.
- 5) The hydrogen atom of a CH group does not take part in the condensation.

The assumptions mentioned above are the same as those proposed by Graves with this marked difference: A hydrogen atom of a CH_3 group which is in the alpha-position reacts readily. By this added assumption, contrary to the observations of Graves, the formations of normal butyl alcohol from two molecules of ethyl alcohol (reaction (1) in the original paper)

No. 2 一酸化炭素及び水素並に低級アルコールより高級アルコール合成の機構に関する定性的検討(1) 57

normal propyl alcohol from methyl alcohol and ethyl alcohol (reaction (2)); and methyl-n-propyl- carbinol from ethyl alcohol and isopropyl alcohol (reaction (7)) are some of the examples which take place normally.

Some of the higher alcohols identified in the synthesis of methanol and higher alcohols from carbon monoxide and hydrogen or from lower alcohols are given in Table I, and the mechanism of their formations have been explained satisfactorily.

The Central Laboratory,

South Manchuria Railway Company, Dairen.

(Dec. 1, 1943)