物理化學の進歩
第18卷第2輯(昭和19年3月)

一酸化炭素及び水素並びに低級アルコールより高級アルコール合成の機構に關する定性的檢討 (II)*

第二級アルコール合成の機構並びに合成機構に關する諸說の考察

根岸　良二

曩に第1報[14]に於ては從來の "Direct dehydration mechanism" に基き，筆者の提唱せる機構に依り第一級アルコールの合成機構を滿足に說明した．尙本報に於ては第二級アルコール合成の機構に就き述べると同時に文獻中に見られる合成機構の諸說と筆者のそれと比較及び對照を行つて論ずる事とする．

第1報の緒言に述べた如く第一級アルコール合成の機構に關しては多數の文獻が見られるが，第二級アルコール合成のそれに就ては唯 Graves の提唱せる機構があるのみである．此の事實は當然考へ得られるべきである．何となれば，特に，一酸化炭素の還元による高級アルコール類は殆んど總べてが第一級アルコールであつて，第二級のものは僅少なる故である．然し乍ら一酸化炭素及び水素より第二級アルコールも生成せられる事は Graves[5] 及び Natta[15] 等により認められて居る．之等の第二級アルコールは第2表に示した．

Graves と筆者との機構の對照

Graves の第二級アルコール合成の機構と筆者のそれとは第3表に示す．何れの機構に於ても特徵及び缺點を有し，完全にして確定的と云ふ事は出來ない．例へば Graves の說によればメチルアルコール及びエチルアルコールよりイソプロピルアルコール合成の機構は簡單に說明し得る特徵を有するが，之が缺點としては次の如きものが擧げられる．即ち

1) 第一級及び第二級アルコール合成の機構は夫々異なるものなる事.**

2) 第二級アルコール2分子よりなる縮合の機構は說明困難なる事．例へばイソプロピルア

---

* 第1報及び本報の發表に當り終始御懇篤なる御鞭撻を賜つた當研究所長佐藤正典博士並びに當所次長吉村倫之助博士に深く感謝の意を表す．又濱井專藏博士，森川清博士及び萩原定司，富田彰諸氏より興味ある助言を受けしことに對し感謝す．

14) 根岸良二，本誌18, 47 (1944)，文獻，表及び反應の番號等は第1報より繼續するものである．

15) G. Natta 及び R. Rigamonti, *Brit. Chem. Abst.* A, 831 (1932). 彼等は第二級アルコールのみならず，第三級アルコールも亦認められたと報告して居る．

** 彼の說に依れば

$$CH_3CH_2OH + CH_3HCHOH \rightarrow CH_3CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{H}{C}}OH + H_2O,$$

或は

$$CH_3OH + CH_3CH_2HCHOH \nearrow$$

に依り第二級ブチルアルコールが出來る可きであるが，かゝる反應は見受られぬ樣に思はれる．

Table II
Secondary alcohols*

Principal Higher Alcohls Produced	Starting Substances	Conditions of Synthesis	Experimenter and Ref. No.
(a) Isopropyl alcohol (b) 3-methylbutanol-2 (c) 2, 4-dimethylpentanol-3 (d) 3-pentanol** (e) 2-pentanol** (f) 2-methylpentanol-3**	$CO+H_2$	Synthesis of Methanol from $CO+H_2$ under elevated temp. and pressure.	Graves, (5)
(g) 2-methylpentanol-4	Isopropyl alcohol	Cu, Cr, Al oxides. In liquid phase	Scott (8)
(h) Methylisobutylcarbinol (i) Methyl-n-propylcarbinol	Isopropyl alcohol Ethyl alcohol+ isopropyl alcohol	With a methanol catalyst.	Neumann (9)
(j) Secondary butanol (k) 3-methylbutanol-2* (l) 2-methylpentanol-4	Isopropyl alcohol+ methyl alcohol Secondary butanol+ methyl alcohol Isopropyl alcohol	Carbide (paste) at 350–365°C, 10kg/cm^2 H_2, CH_4.	Negishi (2)
(m) Secondary butanol	Isopropyl alcohol+ methyl alcohol	Cu, Cr, Mn oxides, 390–400°C, H_2 100 atm.	Inouye (13)
(n) Ethylisopropylcarbinol (o) n-propylisopropylcarbinol (p) Diisopropylcarbinol	$CO+H_2$	Under elevated pressure and temp. ZnO+K oxide.	Natta and Rigamonti (15)

*, ** The same as in Table I.

ルコールより 2-メチルペンタノールの合成.

之に對し筆者の機構に依れば，同じ合成の機構が第一級及び第二級の兩者のアルコールに對し適應する事，或は第二級アルコール2分子間の縮合の機構を說明し得る長所を有するに對し，メチルアルコール及びエチルアルコールよりイソプロピルアルコール合成の機構は說明不可能なる如き短所を有するものである.

然し乍らメチルアルコール及びエチルアルコールより直接にイソプロピルアルコールの合成は少なくとも困難であると思はれる. 之の合成は寧ろ他の合成機構に依るものであらう. カーバイド存在下に於てメチルアルコール及びエチルアルコールを反應せしめると[12], 主としてノルマルプロピルアルコール及びイソブチルアルコールが合成せられ，而もイソプロピルアルコールの存在は認められなかつた†. 類似的な結果は British Industrial Solvent Ltd.[16] の特

† 之は Podbielniak 精密蒸溜に依るものであるが，試料少量のため結果には餘り期待出來ぬ. イソプロピルアルコールが生成せられるか否かの問題に就きては尙研究繼續中である.

16) Brit. P. 381185; *Centralblatt* I, 306 (1933).

Table III

Graves' and Present Mechanisms for the Synthesis of Secondary Alcohols.

Graves	Negishi
I Condensation involves: (a) Primary alcohol and methyl alcohol. (b) Primary alcohol and secondary alcohol.	I Condensation involves: Two alcohols, one of which must be a secondary, but usually: (a) Secondary alcohol and methyl alcohol. (b) Two secondary alcohols.
II OH group comes from: (a) Methyl alcohol. (b) Secondary alcohol.	II OH group comes from: (a) Methyl alcohol. (b) Secondary alcohol.
III H atom comes from: (a) The CH_2 group to which the hydroxide group is attached of the primary alcohol. (b) The same as (a).	III H atom comes from: (a) A CH_2 or CH_3 group in the α-position to a carbon to which the hydroxide group is attached of the secondary alcohol. (b) The same as (a).
IV Examples: (a) $CH_3OH+CH_3CH_2HCHOH \rightarrow CH_3CH_2CHOHCH_3$ (b) $CH_3CHOHCH_3+CH_3HCHOH \rightarrow (CH_3)_2CHCHOHCH_3$	IV Examples: (a) $CH_3OH+HCH_2CHOHCH_3 \rightarrow CH_3CH_2CHOHCH_3$ (b) $(CH_3)_2CHOH+HCH_2CH_3CHOH \rightarrow (CH_3)_2CHCH_2CHOHCH_3$

許にも示されて居る．即ち，メチルアルコール及びエチルアルコールの混合物を 260°C にて接觸反應を行はしめればノルマルプロピルアルコール，ノルマル及びイソブチルアルコール等の生成は顯著であるが，イソプロピルアルコールは認められなかつた．又 Morgan 及び共同研究者等[7] の研究に依つても一酸化炭素の還元によりイソプロピルアルコールの合成は認められなかつた．然るに，之に反して Natta[6),15)] は一酸化炭素を ZnO の觸媒にて 400°C にて還元せしめ少量のイソプロピルアルコールを認めて居る．

一酸化炭素の接觸還元，特に高温 (> 400°C) に於て多少のイソプロピルアルコールの存在する事實は Fischer 並に Tropsch の兩者[17)]に依り提唱せられ，Frolich 及び Cryder[4)] 等に依り一層確認せられたる說，即ち，アセトンの還元に依り說明し得られる．之はエチルアルコールは 400°C 附近にて特に ZnO[18)] に依り容易に脫水素せられアルデハイドを生成し，後者は縮合により醋酸及び他の酸類をも生成するであらうと云ふ事實*，又醋酸は殆んど定量的にアルデハイドとアセトンに分解する事實等に關聯して考へられる．

次に筆者の機構に依り第2表に示せる一部の第二級アルコールの合成機構を明らかにする．

17) F. Fischer 及び H. Tropsch, "*Die Umwandlung der Kohle in Oele*," Vol. II, 246 (1924).

18) H. Adkins, M. E. Kinsey, and K. Folkers, *Ind. Eng. Chem.*, 22, 1046 (1930).

* Frolich 及び Cryder は酸類は主としてアルデハイドの結合によるものにして Fischer 等の如く，アルコール及び一酸化炭素より生成せられる量は小であると述べて居る．

但し本機構はイソプロピルアルコール以外のものに對しては適應するものである.

第二級アルコール合成の機構

第3表に示せる假定に基き第二級アルコール合成の機構を明らかにする. 第1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の合成 (j), (m)*は次の如くである.

$$CH_3OH + HCH_2\overset{H}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}OH \rightarrow CH_3CH_2CHOHCH_3 + H_2O \qquad (6)$$

3-methylbutanol-2 (b), (k)

$$CH_3OH + CH_3HC\overset{H}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}OH \rightarrow CH_3\overset{H}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}\ \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H_3HO + H_2O \qquad (9)$$

2-methylisobutylcarbinol (g), (h), (l)

$$CH_3\overset{H}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}OH + HCH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HOH \rightarrow CH_3\overset{H}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HOH + H_2O \qquad (5)$$

Methyl-n-propylcarbinol (i)

$$CH_3CH_2OH + HCH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HOH \rightarrow CH_3CH_2CH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HOH + H_2O \qquad (7)$$

Ethylisopropylcarbinol (n)

反應 (9) 及び

$$CH_3\overset{H}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}CHOH\ H_2CH + CH_3OH \rightarrow CH_3\overset{H}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CHOHCH_2CH_3 + H_2O \qquad (20)$$

Diisopropylcarbinol (c), (p)

反應 (20) 及び

$$CH_3\overset{H}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}CHOHHCHCH_3 + CH_3OH \rightarrow CH_3\overset{H}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{H}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-\overset{H}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}CH_3 + H_2O \qquad (21)$$

既に述べた如く Graves の機構と筆者のそれと何れが正しいかと言ふ結論は既述の例のみにては決定が困難である. 少なくとも兩者は "Direct dehydration mechanism" に基くものであり, 尙 "Direct dehydration mechanism" は大部分の第二級アルコール合成の機構を說明し得

* 之等は第2表に依るもので, 第1表のそれと異なるものである. 本報に於ては高級アルコールの合成が一酸化炭素及び水素より起る場合にも反應(12)及び(10)は省略する.

る事は確實である．以後，一般的に "Direct dehydration mechanism" の説と他の諸説とに就き比較並に對照を行つて見る．

諸説の比較及び對照

現在高級アルコール合成の機構に就き大體以下の如き諸説がある．

(ai) Intermediate acid mechanism: 之は Fischer 及び Tropsch 兩者[17]にて提唱せられ，Natta[6] の

(aii) Alkali salt intermediate mechanism も亦之に屬する．

(b) Aldol condensation mechanism: 之は Morgan[19] の提唱せるものであり，其後も多數の研究者に依り支持されて居るものである．

(c) Direct dehydration mechanism: 此の説は Guerbet[3] に依り創始せられ，其後 Frolich 及び Graves[5] 等により發展せられたものである．筆者の説も亦之に屬するものである．

之等の諸説に就き小野及び牧野兩氏[1]は既に充分滿足に總括して居り，これ以上檢討する必要も無いかも知れないが，筆者等のカーバイド及び低級アルコールより高級アルコールの合成研究の結果により示唆的なる資料を得たので，兩氏の總括をより完全にすると共に再び敢えて之等の諸説の考察を試みんとするものである．尙 Natta の論文に就き筆者は聊か異なる見解を有する故此處に稍々詳細に述べる．

Natta[6] は ZnO を主體とする觸媒に加里有機鹽を添加せしめ，高溫，高壓下にて一酸化炭素を還元せしめ，高級アルコールの合成機構を次の如く説明した．

$$CH_3OH+KOH=CH_3OK+H_2O$$
$$CH_3OK+CO=CH_3COOK$$
$$CH_3COOK+2H_2=CH_3CH_2OH+KOH$$
$$CH_3CH_2OK+CO=CH_3CH_2COOK$$
$$CH_3CH_2COOK+2H_2=CH_3CH_2CH_2OH+KOH \text{ etc.}$$

$$2CH_3COOK(+ZnO)=CH_3COCH_3+K_2CO_3(+ZnO)$$
$$(CH_3)_2CO+H_2=(CH_3)_2CHOH$$
$$(CH_3)_2CHOH+KOH=(CH_3)_2CHOK+H_2O$$
$$(CH_3)_2CHOK+CO=(CH_3)_2CHCOOK$$
$$(CH_3)_2CHCOOK+2H_2=(CH_3)_2CHCH_2OH+KOH, \text{ etc.}$$

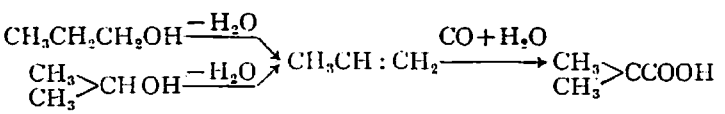
彼は尙適當なるアルコールの加里鹽と一酸化炭素とを反應せしめ，上に示せる如き有機酸加里鹽を認め，又之等は ZnO に依り容易にアルコールに還元すると述べてゐる．之等の事實

19) G. T. Morgan, *Proc. Roy. Soc.* **A 127**, 246 (1930).

に依り上述の機構を立證すると共にアルカリの存在は高級アルコール合成に不可缺なる事を提唱して居る.

實驗結果に依れば彼の機構は合理的であるが, 筆者はアルカリが高級アルコールの合成に不可缺なりとする說に對しては聊かの疑問を抱くものである. 筆者等の實驗結果[19]に依れば CO 及び H_2 を 200 氣壓, 350°C にてクロム, 亞鉛酸化混合物に約 10 モル%のトリヤを添加し, アルカリは全然含まぬ觸媒*にて反應せしめ, 相當量のイソブタノールを得て居る. 之に依り筆者にはアルカリの存在は必ずしも必要不可缺なりとは考へられない. 此の點に就きては後に再び言及する.

現在三つの說の中 Fischer の說は餘り重要視せられて居らぬ樣である. 最近, Fischer の說に就き興味ある事實が Hardy[20a,b,c] により見出された. 彼はメチルアルコール及び CO より醋酸を良收率に合成し[20a], 又エチルアルコール及び CO(+H_2O) より 200 氣壓, 250—370°C にて燐酸觸媒の作用に依りプロピル酸及び多量のエチレン縮合物を得た. 之等の結果は恰も Fischer の說を支持する樣であるが, ノルマルプロピルアルコール及び CO, 或はイソプロピルアルコール及び CO との反應に依り豫期せざる結果を得た. 卽ち, ノルマルプロピルアルコール及びイソプロピルアルコールは何れも低溫度 (150—200°C) にて CO と反應し, 其の結果として主生成物は, アルコールの種類に關係せず, イソブチル酸及び高級酸類であつて; ノルマルブチル酸は認められなかつた. Hardy は之を說明するためアルコールは CO と直接縮合するものではなく始にアルコールが脫水され, 生成せられたオレフインが CO 及び H_2O と反應してイソブチル酸を合成せるものと推定した. 卽ち,



彼は適當なるオレフインと CO+H_2O とより出發し, 上の機構を確認した.[21]

附隨的に Hardy はメチルイソブチルケトンの合成機構**を說明するに當り, 筆者の高級アルコール合成の機構を次の反應に依り支持して居る.

---

* 觸媒は夫々の硝酸溶液の混合物に K_2CO_3 溶液に依り沈澱を行つた後, NO_3^- イオンの檢出せざる迄水にて洗滌せるものを乾燥並に水素還元せるものである. K^+ イオンが觸媒に吸着して居るか否かに就きては試驗を行はなかつた.

20) D. V. N. Hardy, a) *J. S. C.* 1335 (1934); b) 同前 358 (1936); c) 同前 362 (1936).

21) D. V. N. Hardy, *J. S. C.* 364 (1936).

** 考へられる今一つの機構は

$$2CHCH_3:CH_2 \rightarrow CH(CH_3)_2CH:CHCH_3$$

$$CH(CH_3)_2CH:CHCH_3+H_2O=CH(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_3$$

$$CH(CH_3)_2CH_2CH_2OHCH_3=(CH_3)_2CHCH_2COCH_3+H_2$$

である.

$$CH_3\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}OH + HCH_2\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}OH \rightarrow CH_3\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}CH_2CHOHCH_3 + H_2O \qquad (a)$$

$$CH_3\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}CH_2CH_2OHCH_3 \rightarrow H_2O + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CHCH_2\!>\!CO \qquad (b)$$

反應 (a) は筆者の反應 (5) である.

Frolich 及び Cryder 並に Parks 及び Huffman 等[22]は Fischer の說に依り高級アルコールの合成は, 實際の反應條件下(高壓, 高溫)に於て始めて熱力學的に有利に轉換するが, 然しそれは兎も角として Direct dehydration mechanism と比較して熱力學的考察に依れば後者の方が一層有利であらうと述べて居る.

文獻中に Natta の說, 卽ち, Alkali salt intermediate 說に就きては餘り吟味せられて居らない. 但し筆者等の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[23]合成の研究の結果[2]よりアルカリは高級アルコールの合成には必ずしも不可缺なるものとは思はれない. 然し乍ら Scott[8] はアルカリ化合物, 例へば K_2CO_3 及び KOH 等は低級アルコールの縮合に依る高級アルコールの合成を促進する事を認めて居るが, 彼の說によるアルカリ, 特に KOH, の效果に關しては, 全く Natta の說と對立するものである樣に思はれる. 卽ち, Scott の說に依れば KOH は K_2CO_3 の如く良き促進劑ではあるが, 後者の如く恒久的では無く次第に促進力を失ふと言ふ事實は KOH は有機酸の鹽類を生成する事に因るのであると述べて居る. 之に對し Natta は此の KOH に依る有機酸鹽類の生成竝に之が水素還元こそ高級アルコール生成を促進せしめる原動力であると述べて居る.

Aldol condensation mechanism を支持する研究發表は多數文獻中に見受けられる. 例へば西光及び富畑兩氏の報告[10]が之である. 此の報告は非常に興味あり且又示唆的なるものである故, 此處に稍々詳細に紹介する. 兩氏はニチルアルコールを M_gO を主體とせる (M_gO:ZnO:Al_2O_3 = 89:8:3) 觸媒に依り 400°C にて反應せしめノルマルブタノール及びノルマルヘキサノールを確實に認め, 其の外に不飽和なる高級アルコール (炭素數 8) も略ゝ確實に認めて居る. 高級アルコール以外の物質として, アセトアルデハイド, *n*-ブチルアルデハイド, メチルエチルケトン, メチルイソプロピルケトン, ノルマルカプロンアルデハイド, カプリルアルデハイド及び炭素數が酪酸迄の酸類を認めて居る. 兩氏は彼等の實驗條件下に於ては, 之等の物質は Aldol condensation に依るものであると結論して居る.

---

22) C. Ellis, "*The Chemistry of Petroleum Derivatives*," Vol. II, 1305 (1937), Reinhold Publich. Corp. N. Y.

23) G. P. 637909 に依れば CaO (+少量の Cu) はエチルアルコールよりノルマルブチルアルコールを合成する觸媒に適してゐると述べて居る. 然し乍ら筆者等の Blank test に依れば CaC_2 及びアルコールの反應に依り生成せられた CaO にても觸媒的影響は認められなかつた.

兩氏の實驗は全體的に，特に各物質の認定は，滿足なるものであつて，筆者の結論も亦兩氏のそれと一致するものである．然し乍ら，兩氏の實驗結果に依れば相當量のエチルアルコールが分解して居る．前にも述べた如く，エチルアルコールの脫水素によりアセトアルデハイドの生成は 350—400°C に於て ZnO に依り容易に促進せられ，水素の不存在下にては特に顯著なるが故[3)24)]，恐らく兩氏の場合に於ては高級アルコールの合成は，エチルアルコールより生成せられたアルデハイドに依る Aldol condensation に基くものであつて，かならずしもエチルアルコールより直接 Aldol condensation によりブチルアルコールを生成したものでは無いと思はれる．

最近野津及び藤井兩氏の特許[25)]に依れば1モルのアセトアルデハイド及び2モルのフオルマルアルデハイドよりイソブチルアルコールを好收率にて得て居る．之は全く Morgan の Aldol condensation 說に依るイソブチルアルコール合成の機構を支持するものである．[19)]

尙，松井及び奥平兩氏[26)]はアセトアルデハイドの重合體と其の接觸的還元による高級アルコールの合成を認め，之等の合成機構を Aldol condensation 說により滿足的に說明して居る．

Neumann[9)] の結果も亦興味あるものである．彼は低級アルコールをメタノール觸媒上に通じエチルアルコールよりノルマルブタノール；プロピルアルコールより2-メチルペンタノール-1；イソプロピルアルコールよりメチルイソブチルカービノールを得て居り；又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及びメチルイソブチルカービノールを認めた．彼も亦之等の高級アルコールは Aldol condensation に依るものであると述べた．特許明細書の入手不可能なるため，彼の實驗條件に就きては不明ではあるが，恐らく相當量のアルデハイドの如き物質が生成せられ，高級アルコールの合成は之等の Aldol condensation に依るものであると推定せられ，直接に低級アルコールの縮合に依るものでは無いと思はれる．

以上の如き諸結果より見て，若し反應系中にアルデハイド，ケトン，及び酸類が始めより，或は副作用により存在する時は高級アルコールの合成の一部は少なくとも Aldol condensation に依るものであると言ふ事が結論される．然し乍ら之は低級アルコール（或は $CO+H_2$）自身より直接に Aldol condensation に依るものであると斷言する事は出來ない．何となれば低級アルコールのみを緩慢なる反應條件下にて縮合せしめれば，低級アルコールの分解は殆んど起らず，而も高級アルコールの生成は顯著となるからである．筆者のカーバイド存在下に於ける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[2)]及び Scott[8)] に依るエチルアルコールより同じくノルマルブチルアルコールの合成などはその良き例*である．

---

24) P. K. Frolich, *Ind. Eng. Chem.*, 23, 111 (1913).

25) 野津龍三郎，藤井晴一，特許 141026 (昭和 16).

26) 松井清忠，奥平昌一，昭和 18 年度滿洲支部大會研究報告（昭和 18 年 11 月 1 日）.

* 之等の實驗は液相中にて行つたものである．

上述の問題に關聯し Scott[8] の結果は特に示唆的なる故此處に紹介することとする．但し殘念乍ら之は特許文獻に依るもので如何なる程度の精密度を有するものかは解らぬ．彼の特許に依れば，無水のエチルアルコールに 250°C にて還元せる銅化合物とアルミナ Gel とよりなる觸媒を混合せしめ，220°C にて反應せしめ 22 時間後エチル醋酸鹽の收率 97% を得た．今一つの實施例に依れば同一の觸媒を 500°C にて還元せしめ，之に尙アルミナ Gel 及び K_2CO_3 を機械的に混合せしめたるものと無水エチルアルコールとを水素壓力 100 $\frac{\text{lb.}}{\text{sq.in.}}$ 下にて 20 時間反應せしめ，全液體生成物中 65% の ノルマルブタノール，17% のノルマルヘキサノール，14% のそれ以上の高級アルコール及び 3% 以下のエチル醋酸鹽とを得た．

之等の結果より次の如き興味ある疑問が生ずる．

1) エチル醋酸鹽の生成はアセトアルデハイドに依るものであるか？又後者はエチルアルコールの脫水素に依るものであるか？

2) 然らば高級アルコールの合成機構はアルデハイドの Aldol condensation に依るものであるか？

3) さもなくば他の機構，例へば Direct dehydration の如きものに依るものか？

第 1) の質問に對する答は然りである．之は彼の反應諸條件(最初の實施例)がエチルアルコールよりアセトアルデハイドを生成するに適するからである[27]．加之に Frolich[4] も一酸化炭素及び水素より高級アルコールの合成に關する研究に於て，エチル醋酸鹽の生成は2分子のアルデハイドより成るものであると述べて居る．

第 2) 及び第 3) の疑問に對しては適當なる答は寧ろ困難である．一見すれば高級アルコールの合成はエチルアルコールより生成せられたアルデハイドに依る Aldol condensation に基くが如く思はれるが，Scott 自身も推定せるが如く，之は Aldol condensation 以外の機構によるものであらう．其れに對する證明となるものを擧れば次の如くである．

(イ) 觸媒に及ぼす還元溫度の影響は大にして，250°C の場合にはエチル醋酸の生成に適するが，500°C になると觸媒の活性度が低下し，エチル醋酸鹽の合成に適せず，寧ろ高級アルコールの合成に働く事．

(ロ) 低級アルコールの縮合に依り高級アルコールを合成する場合には水素壓力を約 100 $\frac{\text{lb.}}{\text{sq.in.}}$ に保つ事．之はアルデハイドの生成を壓制する爲である．

(ハ) 低級アルコールの縮合に當りては，少なくとも 1 箇のアルコールは α- 位置なる CH_2 基を有する事．若し Aldol condensation に依るものであれば α- 位置の炭素に 2 箇の水素は必要ではない．1 箇 (CH 基)にても可である．

之等の結果に依り，彼の實驗條件(緩和なるもの)下にてはエチル醋酸鹽の生成の機構と低

27) J. B. Conant, "*The Chem. of Organic Compounds*," p. 106 (1933) Macmillian Company, N. Y.

級アルコールの縮合に依る高級アルコール合成の機構とは全然關係なく異なるものにして，後者は Aldol condensation に依るよりも寧ろ Direct dehydration に依るものの如く思はれる．

最後に高級アルコール合成の機構に就きては未だ從來の諸機構にては未解決なる問題が多く殘されて居る．例へば第三級アルコール合成の機構に就きては現在迄の諸說は役に立たない．又 α- 位置以外の CH_2 基或は CH_3 基の水素，特に β- 位置の CH_2 基の水素も亦反應に關與する樣な形跡が認められるが，現在迄の結果では此の點が充分明らかになつて居ない．合成の機構をより明瞭にするには，生成物質の精密なる認知及び確定並びに水素原子の定量的反應性の測定[23]こそ緊要であると思はれる．

結　　語

以上の考察及び檢討より一酸化炭素の還元或は低級アルコールの縮合に依る高級アルコール合成の機構は主として Direct dehydration mechanism，即ち，低級アルコール2分子間の脫水によるものであると思はれる．然し乍ら Aldol condensation に依る高級アルコール合成も同時に多少生ずるであらうと言ふ事が出來る．事實，若し極端なる反應條件下にて低級アルコールの分解が起り，アルデハイド，ケトン，酸類を生ずる場合は，之等の生成物に依る Aldol condensation の機構の方が寧ろ Direct dehydration に依るよりも大になる場合もあらう．何れにせよ，唯一つの機構のみにより全體の合成機構を說明し得ると推定するは餘りに獨斷的であり，事實より寧ろ遠ざかる事になるであらう．

若し高級アルコール合成の機構をより明白にせんとせば生成物質の一層精密なる認知及び確定は云ふまでもないが，更に進んでアルコールの各水素原子の反應性の定量的測定と言ふ問題が今後益々重要な役割を有する事は論ずる迄もない．

總　　括

第二級アルコール合成の機構を提示し，之に依り一酸化炭素の還元により或は低級アルコールより從來合成せられた高級アルコール合成の機構を說明した．

本機構は Grares のそれと相當異なるものである．然し兩者の機構は略々同程度滿足に說明を與へるが，何れも夫々の特徵及び缺點を有する．

一般的に Fischer 及び Tropsch 等の Intermediate acid 說は現在餘り重要性を有せぬとの說と大體に於て一致した．又 Natta の Alkali salt intermediate 說を紹介し，彼のアルカリ存在が高級アルコール合成に絕對必要なりと云ふ說に對し異說を唱へた．

合成の機構に關する諸說と本機構とを比較並に對照した結果，低級アルコール或は一酸化

---

23) 例へば李泰圭氏の有機置換基の定量的反應性の測定方法は本問題を解決するに役立つであらう．本誌，17, 3 (昭和13).

炭素及び水素より高級アルコールの合成は主として Direct dehydration 説に依るものが通常であるが，若し極端なる反應條件下にてアルコールの分解が起り，アルデハイド，酸類などを生成する場合には，之等の物質の Aldol condensation に依り高級アルコール合成が主反應となる場合も考へられると言ふ結論に達した．

本文掲載に當りて堀場先生の御閲覧を賜はりし事を茲に深く感謝する次第である．

南滿洲鐵道株式會社
大連中央試驗所

(昭和 18 年 12 月 1 日受理)

THE QUALITATIVE CONSIDERATION ON THE MECHANISMS OF THE FORMATIONS OF HIGHER ALCOHOLS BY REDUCTION OF CARBON MONOXIDE OR BY CONDENSATION OF LOWER ALCOHOLS (II)

The Mechanism for Secondary Alcohols and the Comparison of Different Mechanisms.

By RYOJI NEGISHI.

Abstract

While the mechanisms proposed for the formations of primary alcohols are not few, it is but Graves' alone that concerns with the secondary alcohols. This state of affairs may be partly due to the circumstance that most of the higer alcohols synthesized hitherto, especially by reduction of carbon monoxide, have been primary alcohols. However, as Graves, Neumann, myself, and others have observed under certain conditions, the production of secondary alcohols predominates. I shall, in this paper, attempt to apply my mechanism for their formations and to compare the different mechanisms proposed in the literature for the syntheses of higher alcohols, both primary and secondary.

Graves and my mechanisms, unlike for primary alcohols, differ quite markedly, as may readily be noted in Table III; still each of them possesses its own advantages (and disadvantages, too) over the other. The available experimental data are not sufficient to warrent a conclusion as to which of the two mechanisms is the more probable one.

While Graves' can explain readily the formation of isopropyl alcohol from methyl and ethyl alcohols, it fails to explain a condensation involving two secondary alcohols; furthermore, according to his postulates the mechanisms for primary and secondary alcohols are different. On the other hand, my mechanisms for both classes of alcohols are the same and it can also show that a condensation involving two secondary alcohols, as for example, 4-methylpentanol-2 from isopropyl alcohol, is but natural. Still, my mechanism cannot explain the synthesis of isopropyl alcohol from methyl and ethyl alcohols; however, there are reasons to believe that its formation from the alcohols is not entirely free of doubt. I am inclined to say that isopropyl alcohol is formed by other reaction, as for example, the reduction of acetone, than directly from methyl and ethyl alcohols. Except for these limitations in the respective mechanisms of Graves and mine, both explain satisfactorily the formations of the alcohols listed in Table II, which contains most the secondary alcohols identified in the products found in the reduction of carbon monoxide and the condensation of lower alcohols.

As is well-known, the mechanisms so far proposed for higher alcohols may be classified into the following:

I. Intermediate acid mechanism, proposed by Fischer and Tropsch. To this may be included the Alkali salt intermediate mechanism of Natta.

II. Aldol condensation mechanism of Morgan and his co-workers.

III. Direct dehydration mechanism, first proposed by Guerbet and later supported by Frolich and Graves. My mechanism also belongs to this class.

Of the three classes of mechanisms, the intermediate acid theory of Fischer holds of late the least, while the aldol condensation, as ever, an eminent position; and I, too, support this mechanism under limited conditions. However, I have come to a conclusion that the most probable mechanism for the formations of higher alcohol is, under normal conditions, the direct dehyration of lower alcohols; and only when there are present in the reaction system, from the beginning or due to the secondary reactions of the alcohols, aldehydes and ketones the aldol condensation may take place at all, or even become quite appreciable.

At any rate, it would be indeed too dogmatic, and would rather lead away from the truth to assume that only one and one mechanism alone accounts for the formations of higher alcohols by reduction of carbon monoxide or by condensation of lower alcohols.

The Central Laboratory,
South Manchuria Railway Company, Dairen.

(*Dec. 1, 1943*)