図-3

素価は減少し、ケン化価は大となる。したがって生成物の収量が増えるものと推測される。オレイン酸メチルを用いた場合は同一条件ではオレイン酸の場合と比較して大きな変化は認められない。

1・6 反応時間と生成物の特数との関係

1・5 における実験番号 4 と同一条件で反応を行ない、一定時間ごとに一定量の試料を取り出し、エーテル溶液として十分水洗したのちエーテルを留去して得られた試料について屈折率、ヨウ素価、酸価、ケン化価を測定した結果は 図-3 に示すとおりである。これによると反応時間 1 hr ですでに一定値を与え、さらに長時間反応を行なっても大きな変化は認められない。

(昭和 38 年 1 月 25 日受理)

文 献

- 1) 総説として堤 繁, 化学と工業, **12**, 588 (1959); E. Arundale, L.A. Mikeska, *Chem. Rev.*, **51**, 505 (1952)
- 2) 平井, 鈴木, 松本, 本誌, **12**, 149 (1963)
- 3) N.P. Solóvera, E.K. Somolýaninova, V.N. Belov, *Zhur. Obshchei. Khim.*, **27**, 3015 (1957); *C.A.*, **52**, 8126 (1958)
- 4) G.V. Pigulevskii, M.G. Tatarskaya, *Zhur. Obshchei. Khim.*, **20**, 456 (1950); *C.A.*, **45**, 2480 (1951)
- 5) E.N. Case, *U.S.*, 2,895,974 (1959)
- 6) J. Baker, *J. Chem. Soc.*, **1944**, 300
- 7) 平井, 松本, 坂本, 松本, 本誌, **12**, 205 (1963)
- 8) K.B. Knight, R.E. Koos, D. Swern, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 1 (1954)

オクタデセン-1 とホルムアルデヒドとの反応

平井長一郎・松本清式・坂本正美・松本太郎

日本大学理工学部 (東京都千代田区神田駿河台)

Condensation of Octadecene-1 with Formaldehyde

Chōichirō HIRAI, Seiji MATSUMOTO, Masami SAKAMOTO and Tarō MATSUMOTO

Faculty of Science & Engineering, Nihon University

Abstract

Authors investigated the condensation of octadecene-1 with formaldehyde in acetic acid at the presence of perchloric acid as the catalyst.

The reaction products were saponified and fractionated by recrystallization and chromatography, and three substances were separated. The characteristics of these substances were corresponded to those of nonadecadiol-1,3 (mp 75-75.5°C), 3-pentadecatetrahydropyranol-4 (mp 65-66°C) and octadecanol (mp 41-44°C., mixture of alkanol-2 and -3), respectively.

The presence of alkyl-1,3-dioxan, known as one of the main products of lower olefine condensed with formaldehyde, was also recognized in this case from IR spectrum of the lower melting fractions of the filtrate, but it was not isolated because of its small quantity.

As the catalyzer, perchloric acid was more effective than followed sulfuric acid and borontrifluoride etherate in the above reactions. The larger the quantity of paraformaldehyde used against olefine, the greater the yield of the products obtained, but more pyranol was obtained in case of 1:1 molar ratio than other cases (Table 1).

The saponification value of the product was the highest at 3 hr reaction time, and the reaction was

seemed to proceed easily (Fig. 4).

Octadecene-1 did not react with formaldehyde without acetic acid in inert solvent such as ethanol or in the presence of 50% acetic acid, also it did not react with aqueous formalin even in acetic acid (Table 3).

オレフィンとホルムアルデヒドとの縮合反応は、初め Kriewitz¹⁾ によって行なわれ、ピネンやジベンテンとホルムアルデヒドとを加圧下に反応を行ない不飽和アルコールを得ている。また Prins²⁾ は各種不飽和化合物とホルムアルデヒドを酢酸中で硫酸触媒を用いて、主反応生成物として 1,3-ジオールの酢酸エステルおよび 1,3-ジオールの環状ホルマル (1,3-ジオキサン) を得ている。その後この種の反応は Prins 反応の名のもとに多くの研究がなされ、オレフィンとしては プロピレン^{3)~10)}, イソブチレン^{11),12)}, ブテン-2¹¹⁾, ペンテン-2¹²⁾ などが用いられた。

これらのうち Baker⁴⁾ はプロピレンについて硫酸触媒を用い酢酸中で反応を行ない、1,3-ジオールの酢酸エステル、1,3-ジオキサンのほかに新しい生成物として 4-アセトキシテトラヒドロピランを単離し、そしてこの化合物はプロピレンの活性メチル基の水素の離脱を経て生成されるものであろうと説明している。ついで福井^{10),11)}らはプロピレンのほかに ブテン-2 を用いて種々の条件で反応を行ない、3-メチル-4-アセトキシテトラヒドロピランをも得ている。一方高級オレフィンを用いたこの種の反応については特許¹³⁾を除いてあまり詳細には研究されていない。

本研究ではオレフィンとしてオクタデセン-1 を用い、酢酸中で Prins 反応を行ない、生成物をケン化し、再結晶法およびクロマトグラフィーによって 1,3-ジオールおよび 3-ペンタデカテトラヒドロピラノール-4 と推定されるものを収量よく、またオクタデカノールと考えられるものを微量得ることができた。3-ペンタデカテトラヒドロピラノール-4 はオクタデセン-1 の活性メチレン基にホルムアルデヒドが結合して生成されるものと考えられる。これに関して著者ら¹⁴⁾は先にオレイン酸のホルムアルデヒド反応生成物が 2-アルキル-3-カルボキシメチレンテトラヒドロピラノール-4 よりも 3-アルキル-5-カルボキシメチレンテトラヒドロピラノール-4 が妥当

であると報告した。さらに本実験における条件では低級オレフィンの場合と異なり 3-ペンタデカテトラヒドロピラノール-4 が最も多く、ついで 1,3-ジオールが生成されている。また 1,3-ジオキサンについては赤外線吸収スペクトルによって、これに相当するものの存在が認められたが、その量は少なく単離することはできなかった。したがって 1,3-ジオキサンは低級オレフィンの場合のような主生成物ではないようである。今回分離されたものを示すと 表-1 のとおりである。

ついでこの反応においてホルムアルデヒド対オレフィンのモル比を変えた場合、そのモル比を大きくすると生成物の収量は増える。また触媒としては過塩素酸、硫酸、三弗化ホウ素のうちでは過塩素酸が最も有効で、ついで硫酸、三弗化ホウ素の順となる。反応時間は酢酸還流温度で約 3 hr で十分であり、さらに長時間加熱しても著しい変化は認められない。さらに反応に酢酸の代わりにエタノール、酢酸水溶液を用いても、またパラホルムアルデヒドの代わりにホルマリン水溶液を用いても本実験の条件では反応は進行せず、原料オレフィンが回収されるに過ぎなかった。

1 実 験

1.1 原料および触媒など

オクタデセン-1 は Light 社製のもので、 n_D^{25} 1.4454, ヨウ素価 99.52 (ウィイス法, 以下同様) を示す。ホルムアルデヒドは一級品パラホルムアルデヒドおよび局方 37%ホルマリン水溶液、触媒は過塩素酸 60% 水溶液のほかに特級品濃硫酸および三弗化ホウ素エーテラート 47.5%含有のものをを用い、酢酸などは一級品を用いた。

1.2 操作および生成物の分別

温度計および還流冷却器をつけた三つ口フラスコにパラホルムアルデヒド 3.4 g (0.113 mol) をとり、これに酢酸 50 ml を加えて加熱溶解したのち オクタデセン-1 17 g (0.0673 mol) および触媒 (過塩素酸 60% 水溶液)

表 - 1

	分 子 式	C %	H %	mp (°C)	酢酸エステル		酸 化 物 mp (°C)
					mp (°C)	S.V.	
ノナデカジオール-1,3	$C_{19}H_{40}O_2$	76.12	13.39	75~75.5	33.5~34	289.2	33.5~34.5
同 上 計 算 値		75.94	13.41	—	—	291.8	
3-ペンタデカテトラヒドロピラノール-4	$C_{20}H_{40}O_2$	76.79	12.84	65~66	38~39	156.0	
同 上 計 算 値		76.86	12.90	—	—	158.2	
オクタデカノール	$C_{18}H_{38}O$	80.32	15.05	41~44	常温で液状	180.3	
		79.93	14.16	—	—	179.5	

をオレフィンに対して HClO_4 として 1% を加えて 5 hr 加熱する。反応生成物は放冷後、エーテルに溶解して酢酸および過塩素酸を水洗除去したのち脱水し、エーテルを留去して生成物を得る。収量 19.2 g, ヨウ素価 19.0, ケン化価 157.6。これを常法によりアルコールカリ液でケン化し、約 3 倍量のヘキサンから再結晶を行ない結晶部とロ液部とに分別する。結晶部は収量 6.3 g (約 36%), 融点 $51\sim 52^\circ\text{C}$, アセチル化物のケン化価 233.4 を示す。ロ液部は収量 11.3 g (約 64%), アセチル化物のケン化価 137.4 を示す。

結晶部をイソプロピルエーテルから分別結晶を繰り返して結晶 (I) mp $75\sim 75.5^\circ\text{C}$ (収量約 2.4 g), 結晶 (II) mp $65\sim 66^\circ\text{C}$ (収量約 3.6 g) および結晶 (III) mp $41\sim 44^\circ\text{C}$ が微量得られた。結晶 (I), (II) の比率は約 4 : 6 である。またこれらの再結晶母液および上記のロ液部を集め生成物を回収し、この 4.5 g を $1\times 30\text{ cm}$ のアルミナ柱を用いてヘキサン, 1% エタノール-ヘキ

サン, 10% エタノール-ヘキサンでクロマトグラフィーにより分別する。第 1 区分は無色油状物で収量 0.87 g, 赤外線吸収スペクトルから一部二重結合の移動も考えられるが, 主として未反応オレフィンと思われる。第 2 区分は淡黄色結晶で収量 2.68 g, ヘキサンから再結晶を繰り返すと mp 65°C の結晶 (II) を与える。この結晶母液部の赤外線吸収スペクトルは水酸基の存在を示さず, 環状エーテルの吸収が認められる。これはジオキサンによるものと考えられるが, 微量なため単離するには至らなかった。本実験における条件ではジオキサンの生成は低級オレフィンとホルムアルデヒドの反応の場合と異なり, きわめて微量であると思われる。つぎに第 3 区分は淡黄色結晶で収量 0.92 g, イソプロピルエーテルから再結晶すると mp $75\sim 75.5^\circ\text{C}$ の結晶 (I) を与える。

1・3 ノナデカジオール

上記 1・2 で分離した結晶 (I) はヨウ素価を示さない。分析値 C : 76.12%, H : 13.39% ($\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{O}_2$ として

図-1 ノナデカジオール (1) および酸化生成物 (2) の IR スペクトル

図-2 3-ペンタデカヒドロピラノール-4 の IR スペクトル

の計算値 C : 75.94% H : 13.41%)。赤外線吸収スペクトルは 図-1 の 1 に示すとおりであり、一級および二級の水酸基(3250 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 1035 cm^{-1})の存在を示している。このものを酢酸中で無水クロム酸で酸化した生成物の赤外線吸収スペクトルは 図-1 の 2 に示すとおりでカルボニル基, カルボキシル基(1700 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 940 cm^{-1})の存在を示している。

また結晶 (I) を無水酢酸と還流して得られるアセチル化物は mp $33.5\sim 34^\circ\text{C}$, ケン化価 289.2 ($\text{C}_{23}\text{H}_{54}\text{O}_4$ としての計算値 291.8) を示し, さらに結晶 (I) を酢酸と 1 hr 還流して得られた部分アセチル化物のケン化価は 105.3 (一級水酸基および二級水酸基のエステル化速度をそれぞれ 47% および 17% と仮定するとこの場合の計算値ケン化価は 111.5) を示すので結晶 (I) は 1, 2 級水酸基を持つ 1,3-ジオールと思われる, 主としてノナデカジオール-1,3 に相当すると思われる。

1.4 3-ペンタデカテトラヒドロピラノール-4

上記 1.2 で分離した結晶 (II) mp $65\sim 66^\circ\text{C}$ はヨウ素価を示さない。分析値 C : 76.79, H : 12.84 ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}$

O_2 としての計算値 C : 76.86, H : 12.90)。赤外線吸収スペクトルは 図-2 に示すように水酸基 (3300 cm^{-1}), エーテル結合 (1158 cm^{-1}) およびテトラヒドロピラン (885 cm^{-1}) の特性吸収を示し, また純テトラヒドロピランの吸収曲線¹⁵⁾と比較しても両者は良く一致する。結晶 (II) を無水酢酸と 2 hr 還流して得られたアセチル化物は mp $38\sim 39^\circ\text{C}$, ケン化価 156.0 ($\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_3$ としての計算値 158.2) を示し, また結晶 (II) を酢酸中で 1 hr 還流して得られる部分エステルのケン化価は 34.7 (この値からエステル生成量を計算すると 22.0%) を示すので水酸基は 2 級であると考えられる。

結晶 (II) を酢酸中で無水クロム酸と処理して酸化し, 生成物をエーテル溶液として炭酸ナトリウム水溶液で洗浄後, 十分水洗し, エーテルを留去して得られる生成物をヘキサンから再結晶すると mp $33.5\sim 34.5^\circ\text{C}$ を示し, 赤外線吸収スペクトルは 図-3 の 1 に示すように, ケトン (1710 cm^{-1}) およびピラン環 (890 cm^{-1}) の特性吸収を示しており, 純 3-メチルテトラヒドロピラノール-4 を Hanschke 法¹⁶⁾に従って酸化して得られた

図-3 3-ペンタデカヒドロ-γ-ピロン (1) および 3-メチルテトラヒドロ-γ-ピロン (2) の IR スペクトル

図-4 オクタデカノール (1) および酸化生成物 (2) の IR スペクトル

3-メチルテトラヒドロ- α -ピロンの吸収曲線 (図-3 の 2) と良く一致するので、このものは 3-ペンタデカテトラヒドロ- α -ピロンと考えられる。

1-5 オクタデカノール

1-2 で分離した結晶 (Ⅲ) mp 41~44°C はヨウ素価なし。分析値 C: 80.32, H: 15.05 ($C_{18}H_{38}O$ としての計算値 C: 79.93, H: 14.16)。赤外線吸収スペクトルは 図-3 の 1 に示すとおりで、水酸基 (3300 cm^{-1}) の存在を示している。

無水酢酸と還流して得られる酢酸エステルケン化価は 180.3 ($C_{20}H_{40}O_2$ としての計算値 179.5) を示す。

また酢酸中で無水クロム酸で酸化して得られる生成物の赤外線吸収スペクトルは 図-4 の 2 に示すとおりでケトン (1720 cm^{-1}) の吸収がみられる。したがって結晶 (Ⅲ) はオクタデカノール-2 および 3 の混合物と思われる。

このものは Prins 反応本来の生成物ではなく酢酸によって生成されたアセトキシオクタデカンのケン化生成物と考えられる。

1-6 触媒およびホルムアルデヒド対オレフィンのモル比と収率との関係

アルデヒド対オレフィンのモル比および 2, 3 の触媒を用いて反応を行なった結果は 表-2 に示すとおりである。

ここで触媒はオレフィンに対し純品として 1% (ただし実験番号 6 は 2%) を用いた。

表-2

実験番号	アルデヒド 対オレフィン モル比	触 媒 (1%)	生 成 物		(1) %	(2) %
			ヨウ素価	ケン化価		
1	2.2	HClO_4	18.4	159.5	28	59
2	1.7	"	19.0	157.6	26	54
3	1.0	"	21.9	133.4	11	66
4	0.5	"	23.9	127.1	7	65
5	1.0	H_2SO_4	40.1	114.0	5	51
6	1.0	BF_3 (2%)	59.9	70.5	3	30

注) いずれも反応には酢酸をオレフィンの 3 倍量用い、反応時間は 5 hr

表-1 において (1) および (2) は反応生成物をケン化して得られる物質をアルミナを充填したカラムを用いて、ヘキサン、イソプロピルエーテル、エタノール-イソプロピルエーテルなどでクロマトグラフィーによって分離したもので、(1) は主として結晶 (Ⅰ) を、(2) は主として結晶 (Ⅱ) および (Ⅲ) を含むものである。これらの結果から明らかなようにアルデヒド対オレフィンのモル比を大きくすると生成物のヨウ素価は減少し、ケン化価は増える、すなわち収率は高くなる。

同一条件で触媒を変えた場合は過塩素酸が最も有効であり、ついで硫酸、三弗化ホウ素の順となる。またこの場合全生成物中の結晶 (Ⅰ) の生成比率はそれぞれ 14%, 9%, 9% を示している。

1-7 反応時間と収率との関係

1-2 と同様の条件で反応を行ない一定時間ごとに少量ずつ試料を取り出し、エーテルに溶解し、酢酸、過塩素酸、ホルムアルデヒドを十分水洗して除き、脱水後エーテルを留去して屈折率、ヨウ素価、ケン化価を測定すると 図-5 に示すとおりとなる。

図-5

すなわち屈折率、ケン化価は反応時間が長くなると高くなり、逆にヨウ素価は低下している。いずれも約 4 hr で一定値をとることがわかる。

1-8 50%酢酸およびエタノールを用いた場合の反応

プロピレン、ブチレンその他低級オレフィンとホルムアルデヒドの反応では、ホルマリン水溶液を用いた場合も反応はある程度進行することが知られているので表-3 に示すとおり条件で反応を試みた。

表-3

オクタデセン	ホルムアルデヒド	触 媒	溶 媒	反応温度 および時間
10 g (0.0396 mol)	37%水溶液 11.7 g (0.144 mol)	HClO_4 (1%対オレ フィン)	—	100°C, 4 hr
"	パラホルム アルデヒド (0.086 mol)	"	50%酢酸	100°C, 5 hr
"	"	"	エタノール	80°C, 5 hr
"	"	BF_3	"	90°C, 6 hr
20 g (0.0792 mol)	37%水溶液 29.5 g (0.364 mol)	H_2SO_4 5.87 g (0.059 mol)	—	90°C, 6 hr および 40°C, 50 hr

反応物はいずれの場合も 1-2 と同様に処理して赤外線吸収スペクトルおよびヨウ素価を測定したが、生成物の吸収を示さない、またヨウ素価も原料オクタデセンと変わらず、オクタデセン-1 が回収されるに過ぎなかった。

日化会第 15 年会にて一部講演。終わりにのぞみ比較のための試料 3-メチルテトラヒドロピラノールをいただいた京都大学燃料化学科、福井謙一教授に深謝の意を表します。

(昭和 38 年 1 月 25 日受理)

文 献

- 1) O. Kriewitz, *Ber.*, **32**, 57 (1899); *J. Chem. Soc.*, **76**, 298 (1899)
- 2) H.J. Prins, *Chem. Weekblad*, **14**, 932 (1917); *ibid.*,

- 16, 1072 (1919); *ibid.*, **16**, 1510 (1919); *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **22**, 51 (1919); *Rec. trav. Chim.*, **51**, 469 (1932)
- 3) W. Fitzky, *U.S.*, 2,124,851 (1938); *U.S.*, 2,143,370 (1939); *U.S.*, 2,325,760 (1943)
- 4) J.W. Baker, *J. Chem. Soc.*, **1944**, 296
- 5) C.H. Hamblet, A. McAlevy, *U.S.*, 2,426,017 (1947)
- 6) L.A. Mikeska, *U.S.*, 2,307,894 (1943)
- 7) E. Arundale, L.A. Mikeska, *U.S.*, 2,350,485 (1944)
- 8) R. Rosen, E. Arundale, *U.S.*, 2,368,494 (1945)
- 9) R. Rosen, E. Arundale, *U.S.*, 2,504,732 (1950)
- 10) 福井, 大江, 北野, 工化, **62**, 1667 (1959)
- 11) 福井, 野田, 北野, 日化 15 年会講演要旨集, p. 143 (1962)
- 12) J.J. Ritter, *U.S.*, 2,362,307 (1944)
- 13) H. Haussman, H. Dimroth, *G.P.*, 672,370 (1939)
- 14) 平井, 和田, 松本, 本誌, **12**, 201 (1963)
- 15) O.D. Shreve, M.R. Heether, H.B. Knight, D. Swern, *Anal. Chem.*, **23**, 277 (1951)
- 16) E. Hanschke, *Ber.*, **88**, 1053 (1955)

脂肪族アミンのビス-シアノエチル化反応の研究 (第2報)

ビス-(β -シアノエチル)-ヘキシルアミンおよびビス-
(β -シアノエチル)-ノニルアミンの合成

似 内 清 明・川 村 徹

東洋高压工業株式会社北海道工業所

Study on Bis-cyanoethylation of Fatty Amines. II.

Synthesis of Bis-(β -cyanoethyl)-hexylamine and Bis-(β -cyanoethyl)-nonylamine

Seimei NITANAI and Tōru KAWAMURA

Tōyō Kōatzu Co. Ltd., Hokkaidō Fac.

Abstract

In the previous report, authors described on the bis-cyanoethylation of cetyl amine. In this paper, studies on the bis-cyanoethylation of hexyl amine and nonyl amine are reported.

In this experiment, the relation between the reaction in polar solvent or in non-polar solvent and the composition of cyanoethylate was investigated.

As a result, cyanoethylation to form mono-compound and bis-compound was a successive reaction and bis-compound was obtained with a yield of about 90% under the suitable condition in methanol solvent, whereby a mixture of 2 parts of solvent per part of amine and 3 mol of acrylonitrile per mol of amine was used and the mixture was refluxed at reaction temperature of 70°C in atmospheric pressure and maintained at reflux for 48 hr. Optimum conditions in the reaction to hexyl amine and to that of nonyl amine were nearly the same except that the reaction velocity of the former was something fast. At the reaction in benzene solvent, under the same condition above-mentioned, mono-compound obtained from the both amines was at yield from 94 to 97%, and bis-compound from the both was at yield of about 3% respectively. In the case of non-solvent, under the same condition, mono-compounds from the both amines were at yield of about 85%, and about 15% for bis-compounds.

Authors found it as the difference in reaction velocity between those amines and cetyl amine in the bis-cyanoethylation, that the change in reaction temperature ranging from 20 to 70°C had no exceeding influence upon the yield of the bis-compounds of the both amines, and that the reaction velocity to form bis-compound with both amines in the methanol was slower than that of cetyl amine.

1 緒 言

第1報¹⁾ではセチルアミン (C_{16}) のビス-シアノエチル化反応について検討し, ほぼ定量的にビス化合物を得

る条件を見出したことを発表した。

本報では, 炭素数の少ないヘキシルアミン (C_6) およびノニルアミン (C_9) のビスシアノエチル化の各種溶媒中における反応状況について報告する。