有機アルカリ金属化合物に関する研究 (第 4 報)

ブタジエンからの C_{12} - および C_{14} -ジオールの合成

平岡道夫*・永井 昭*・小林康国*・御園生 晃**

日本曹達株式会社 (東京都千代田区大手町 2-4)

東京大学工学部 (東京都文京区本富士町)

Study on Organo-alkali Metallic Compounds. IV.

Preparation of C_{12} - and C_{14} -diols from Butadiene

Michio HIRAOKA*, Akira NAGAI*, Yasukuni KOBAYASHI* and Akira MISONO**

* Nippon Soda Co., Ltd. (4,2-chome, Ōtemachi, Chiyoda-ku, Tokyo)

** Faculty of Engineering, The University of Tokyo (Motofujicho, Bunkyo-ku, Tokyo)

Abstract

C_{12} - and C_{14} -diols were synthesized by the addition reaction of ethylene oxide and propylene oxide to disodio-octadienes which were prepared by the additive dimerization of butadiene with sodium dispersion in the presence of catalytic amounts of *o*-diphenylbenzene in THF at -70°C . Crude unsaturated C_{12} - and C_{14} -diols were obtained at the yield of 90% and 88% respectively.

The compositions of the diols were determined by gas chromatography. As a result C_{12} - and C_{14} -diols were consisted of three position isomers caused by 1,2-1,2-; 1,2-1,4- and 1,4-1,4-addition of butadiene and the small amounts of alcohols derived from monomer-, dimer- and trimer-monovalent anion of butadiene were formed as the byproducts. Polyalkyleneglycols or polyoxyalkylene glycol ethers were not detected. The terminal hydroxyl groups of C_{14} diols were mainly secondary OH.

1 緒 言

テトラヒドロフランを溶媒とし、*o*-ジフェニルベンゼンの存在下にナトリウム分散体を用いてブタジエンの付加的二量重合を行ない、反応生成物を炭酸化して C_{10} 二塩基酸および C_9 を主とする一塩基酸を得ることは、前報¹⁾で報告したが、二量重合を低温で行ない、生成するオクタジエン-ジナトリウム付加体を酸化エチレンおよびプロピレンオキシドで処理してそれぞれ C_{12} - および C_{14} - ジオールを合成する反応について検討した。

2 実験および結果

2.1 試 薬

ブタジエン、テトラヒドロフラン (以下 THF と略記)、*o*-ジフェニルベンゼンおよびナトリウム分散体は前報と同じものを使用した。

ブタジエンは日本石油化学株式会社製、純度 99.0%、ブテンおよびイソブテン 0.7%、 C_5 炭化水素 0.3%、アセチレン 100 ppm のものをいったん蒸留して使用。

溶媒 THF はナトリウム-カリウム合金と還流後精留、 $65\sim 66^{\circ}\text{C}$ 留分をとり、窒素下にアントラセン-ナトリウム錯体を生成させたのち蒸留して精製。

o-ジフェニルベンゼンはメタノールで再結晶して精製、mp $56\sim 57^{\circ}\text{C}$ 。

ナトリウム分散体は精製ケロシンを分散媒、ナトリウム濃度 50 wt%、リノール酸ダイマー (対ナトリウム 0.5 wt%) を分散-安定剤とし、窒素下に $100\sim 105^{\circ}\text{C}$ で 10,000 rpm の高速カキマゼを行ない調整したもの。分散ナトリウム粒子の平均粒径 8.9μ 、最大粒径 25μ 。

酸化エチレンは日本触媒化学工業株式会社製。アルデヒド (アセトアルデヒドとし) 0.002 wt%、水分 0.005 wt%。

プロピレンオキシドは、日本曹達株式会社製。純度 99.5 wt% 以上、アルデヒド (プロピオンアルデヒドとし) 0.004 wt%、水分 0.008 wt%、塩化物 (Cl_2 とし) 0.03 wt%。

2.2 C_{12} ジオールの合成

THF を溶媒とし触媒量の *o*-ジフェニルベンゼンの

存在下に -70°C でブタジエンとナトリウム分散体とを反応させて得られるオクタジエン-ジナトリウム付加体溶液に酸化エチレンを添加して付加させ、生成するナトリウムアルコキシドを分解して C_{12} ジオールとした。

オクタジエン-ジナトリウム付加体の調製は前報¹⁾の方法に準じて行なった。気密カキマゼ機、還流冷却器、温度計、通気口およびナトリウム分散体添加口を備えた 500 ml 四つ口フラスコに精製 THF 350 ml をとり、*o*-ジフェニルベンゼン 2 g を溶解、精製窒素で系内を置換したのち室温でカキマゼながらナトリウム分散体をナトリウムとして 17.3 g (0.75 g 原子) 添加、濃深カッ色の *o*-ジフェニルベンゼンアニオンを生成させたのちフラスコをドライアイス-メタノール浴中に浸して内温を -70°C に保ち、ブタジエン 27.0 g (0.5 mol) を 2 hr かけて通入した。

ブタジエン添加終了後、濃暗緑色の反応混合物を -70°C に保ち激しくカキマゼながら 23.2 g (理論量 $\times$ 1.05) の酸化エチレンを 40 min かけて気状で通入した。酸化エチレンの通入とともに反応液は緑色味を失い、末期には黄橙色となった。酸化エチレンの通入完了後窒素下にメタノール 50 ml を加え、ついで水 50 ml を加えることにより生成ナトリウムアルコキシドを分解、ジオール、アルコールとし、過剰ナトリウムを水酸化ナトリウムとした。反応液は淡黄色となった。

反応混合物は THF、メタノールを留去したのち温水で抽出、水不溶性物質(分散媒ケロシン、*o*-ジフェニルベンゼン、副生炭化水素など)を分離したのち抽出水溶液を希塩酸で中和、エーテル抽出を繰り返し、黄橙色やや粘ちょうな粗 C_{12}F_2 ジオール 45.6 g (対理論量 90.2%) を得た。水酸基価 440.2 (C_{12}F_2 ジオール計算

表-1 粗 C_{12}F_2 ジオール分留結果

留分 No.	沸 点 範 囲	留 出 wt%	A.V.	OH.V.	I.V.
1	$63^{\circ}\text{C}/20\text{ mmHg} \sim 123^{\circ}\text{C}/0.5\text{ mmHg}$	14.6	0.5	228.0	31.5
2	$140 \sim 149^{\circ}\text{C}/0.5\text{ mmHg}$	53.4	0	507.6	246.3
残 留	—	28.2	1.0	256.7	308.7

値 565.9)、ヨウ素価(ウィイス法)202.6(計算値 256.0)。メタノール、エタノール、エーテルおよび温水に易溶、水に可溶。減圧分留結果を表-1 に示す。

粗 C_{12}F_2 ジオール 10 g をエタノール 80 g に溶解、ニッケル触媒(日揮化学株式会社 N 103) 0.1 g を用い水素初圧 30 kg/cm^2 ゲージ、 200°C で水素添加した。得られた粗飽和 C_{12} ジオールは白色針状結晶を含む微黄色やや粘ちょうな液体で、水酸基価 459.2 (C_{12} ジオール計算値 554.6)、ヨウ素価(ウィイス法) 1.0。

粗飽和 C_{12} ジオールを冷却圧口過して得られた白色針状結晶は水酸基価 550.9, mp $79 \sim 80^{\circ}\text{C}$, 1,12-ドデカンジオール(文献値 mp $80 \sim 81^{\circ}\text{C}$)と考えられる。

粗 C_{12}F_2 ジオールおよび粗飽和 C_{12} ジオールの赤外線吸収スペクトル(日本分光 N 301 複光束式赤外分光光度計、食塩プリズムによる。液膜法)を図-1 に示した。

粗 C_{12}F_2 ジオールの赤外線吸収スペクトルからはブタジエンの 1,2-結合に基づく末端ビニル基の吸収が顕著に認められ、またトランスおよびシス二重結合の吸収も存在することから、前報¹⁾の C_{10} 二塩基酸の場合と同様に C_{12} ジオールの場合もブタジエンの 1,2-および 1,4-結合による位置異性体混合物よりなることを示す。またいずれの吸収スペクトルにもエーテル結合の吸収は

図-1 C_{12} ジオールの赤外線吸収スペクトル

認められず、ポリエチレングリコールおよびポリオキシエチレングリコールエーテルの副生のないことを示している。

2.3 C₁₄ ジオールの合成

オクタジェン-ジナトリウム 付加体溶液をプロピレンオキシドで処理することにより C₁₄ ジオールを合成した。

2.2 とまったく同様にしてブタジェンの付加的二量重合を行なわせて調製したオクタジェン-ジナトリウム付加体 THF 溶液を -70°C に保ち、-70°C に冷却したプロピレンオキシド 33.5 g (理論量×1.1) を 1 hr かけて滴下した。反応液の色調変化も酸化エチレン付加の場合と同じく末期には黄橙色となり、液はやや粘性を増した。窒素下でメタノール、ついで水を加えてアルコキシドを分解、未反応ナトリウムを水酸化ナトリウムとしたのち THF、メタノールを留去し、2.2 の後処理と同様温水抽出、中和、エーテル抽出により黄橙色やや粘性の粗 C₁₄F₂ ジオール 49.7 g (対理論量 88%) を得た。水酸基価 343.0 (C₁₄F₂ ジオール計算値 495.7)、ヨウ素価 (ウィイス法) 214.4 (計算値 224.3)。メタノール、エタノール、エーテルおよび温水に易溶。水に可溶であるが C₁₂F₂ ジオールより溶解度は小さい。減圧下に分留した結果を表-2 に示した。

表-2 粗 C₁₄F₂ ジオール分留結果

留分 No.	沸 点 範 囲	留 出 wt%	A.V.	OH.V.	I.V.
1	82°C/7 mmHg~ 141°C/0.5 mmHg	26.0	0	199.7	173.5
2	141~162°C/0.5 mmHg	57.7	0	444.5	235.3
残 留	—	11.6	0	162.2	299.2

粗 C₁₄F₂ ジオールの赤外線吸収スペクトル (日本分光 N 103 分光光度計。液膜法) を図-2 に示す。C₁₂F₂ ジオールの場合と同じく末端ビニル基の大きな吸収が認

められ、トランスおよびシス二重結合の吸収も存在することから位置異性体の混合物よりなることを示し、またエーテル結合の吸収は存在せずポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールエーテルの副生のないことを示している。しかし 1085 cm⁻¹ の吸収が大きいことは C₁₂ ジオールの場合と異なり末端は主として第二 OH であることを示すものである。

2.4 ガスクロマトグラフィーによる粗 C₁₂, C₁₄ ジオールの組成分析

粗ジオールのガスクロマトグラフィーによる組成分析法を確立するため諸条件を検討した。試料はいずれもポリジン、無水酢酸を用いる水酸基価測定法²⁾ に準じてアセチル化したのち、酢酸エステルをエーテルで抽出して分析に供した。各種極性固定相液体および担体について比較検討した結果、ジエチレングリコール-アジピン酸ポリエステル (DEGA と略記)/C 22 およびジエチレングリコールコハク酸ポリエステル (DEGS)/高シリカケイソウ土カラム³⁾ が最も分離良好であった。DEGA カラムについて C₂, C₄, C₆, C₁₂ の α, ω -ジオールおよび C₆~C₁₄ n -アルコールの既知混合試料を標準とし、C 数と保持容量 V_R との関係求めた結果、 α, ω -ジオール、高級アルコールともそれぞれ C 数と $\log V_R$ とは図-3 に示すような直線関係にあり、またガスクロマトグラムのピーク面積百分率は組成重量百分率と近似的に一致した。

これらの予備的検討を行なったのち DEGA/C 22, 4 mm×2 m カラム, カラム温度 210°C, キャリヤガスヘリウム 60 ml/min, 試料酢酸エステル 4 μ l および DEGS/高シリカケイソウ土, 4 mm×2 m カラム, 230°C, ヘリウム 60 ml/min, 試料酢酸エステル 4 μ l の条件で C₁₂ 不飽和および飽和粗ジオール, C₁₄ 不飽和ジオールの組成をガスクロマトグラフィーにより定量した。上記条件によるガスクロマトグラムを 図-4 (1)~

図-2 粗 C₁₄F₂ ジオールの赤外線吸収スペクトル

× $C_{12}F_2$ ジオール異性体
 △ $C_{14}F_2$ ジオール (sec-OH) 3 異性体
 上よりブタジエンの 1,4-1,4; 1,2-1,4; 1,2-1,2 付加

図-3 ジオール・アルコールのC数と保持時間の関係

(3) に示す。

上記条件によれば不飽和のままでも分離良好であり、十分定量に用いることができる。保持時間は同一条件下では DEGA の方が DEGS の場合より短く、また同一C数については飽和の方が不飽和よりも保持時間が短く、また同一鎖長のカルボン酸メチルの場合よりも保持時間が長い。

粗ジオールのガスクロマトグラムの各ピークの同定は C_{12} 飽和粗ジオールの場合 C_6 , C_{10} , C_{14} アルコール, 1, 12-ドデカンジオールについては既知試料によって行ない, C_{12} ジオールの3種の位置異性体については前報¹⁾の C_{10} 二塩基酸のガスクロマトグラムにおける3異性体

表-3 粗ジオール組成分析値 (wt%)

	粗 $C_{12}F_2$	粗飽和 C_{12}		粗 $C_{14}F_2$
C_6 アルコール	7.4	6.9	C_4 アルコール	9.9
C_{10} アルコール	10.0	10.8	C_{11} アルコール	9.9
C_{14} アルコール	4.4	4.6	C_{15} アルコール	4.3
C_{12} ジオール①	13.1	12.5	C_{14} ジオール①	12.7
②	45.9	45.8	②	41.6
③	19.2	19.4	③	21.6

注) $C_{12}F_2$ ジオール: ① 3,6-ジビニルオクタタンジオール-1,8
 ② 3-ビニル, Δ^6 -デセンジオール-1,10 ③ $\Delta^{4,8}$ -ドデカ
 ジエンジオール-1,12

$C_{14}F_2$ ジオール: ① 4,7-ジビニルデカンジオール-2,9
 ② 4-ビニル, Δ^7 -ドデセンジオール-2,11 ③ $\Delta^{5,9}$ -テト
 ラデカジエンジオール-2,13

(1) 粗 C_{12} ジオール — 飽和 不飽和 DEGA, 210°C
 (2) 粗飽和 C_{12} ジオール DEGS 230°C
 (3) 粗不飽和 C_{14} ジオール DEGA 210°C

いずれもカラムは 4 mm×2 m, ヘリウム 60 ml/min, 試料酢酸
 エステル 4 μ l

図-4 粗 C_{12} -, C_{14} -ジオールのガスクロマトグラム

の相対保持時間の関係より推定し、分取ガスクロマトグラフィー (DEGA/C22, 10 mm×2 m カラムによる) による C_{12} 不飽和ジオールの3フラクションの赤外線吸収スペクトルより確認した。 C_{14} 不飽和粗ジオールのガスクロマトグラムは C_{12} 粗ジオールのガスクロマトグラムとよく対応しているため、この同定結果より推定した。 C_{14} ジオールは C_{12} ジオールよりもC数が多いにもかかわらず保持時間が短い、これは後者が第一OHであるのに対して前者は第二OHであることに基づくものと考えられる。

上記のガスクロマトグラムの面積百分率より求めた各粗ジオールの組成分析値を表-3 に示した。

3 考 察

本報におけるジオールの生成は、前報¹⁾と同様の反応機構によって生成したオクタジエン-ジナトリウム付加体 (ブタジエンダイマー 2 価アニオン- Na_2^+) に酸化エチレンまたはプロピレンオキッドが開環付加してアルコールを生成し、加水分解によりジオールとなるものである。

アルコールの副生は前報¹⁾の一塩基酸の生成機構と同様にブタジエンモノマーアニオンの副生に基づくものと解され、カルボン酸の場合と同様に二量重合温度が高くなればジオールの生成量が減少、アルコールの生成量が増大し、またポリブタジエンの副生も増すものと考えられる。

C₁₄ ジオールの OH が第二 OH であることは、一般にプロピレンオキシドは塩基性触媒の存在下では S_N2 により開環が進行し、正常付加で第二 OH が生成する⁴⁾ ことにより説明することができる。

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリオキシエチレン-またはポリオキシプロピレングリコールエーテルの副生は認められなかったが、芳香族炭化水素-ナトリウム錯体を開始剤として重合させたスチレン、α-メチルスチレンなどのリビングポリマーに酸化エチレン、プロピレンオキシドを添加すればポリオキシアルキレンのブロック共重合体が得られる^{5),6)} ことからすれば、本報の反応において理論量の酸化エチレンまたはプロピレンオキシドを添加したのちも過剰に添加を続けるならば、末端はさらに生長反応を行ないポリオキシアルキレングリコールエーテルが生成することが期待される。

終わりに本研究の発表を許可された日本曹達株式会社大和田悌二社長に謝意を表する。 (昭和 38 年 5 月 7 日受理)

文 献

- 1) 平岡, 高瀬, 御園生, 本誌, **12**, 335 (1963)
- 2) 日本油化学協会編, "油脂化学便覧", p. 353 (1961), 丸善, 東京
- 3) 福島, 本誌, **11**, 128 (1962)
- 4) R.E. Parker, N.S. Isaacs, *Chem. Rev.*, **59**, 737 (1959)
- 5) D.H. Richards, M. Szwarc, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1644 (1959)
- 6) E. Franta, P. Rempp, *Compt. Rend.*, **254** [4], 674 (1961)