報 文

直鎖オレフィン (1-, 2-, および 3-) への
ホルムアルデヒドの熱付加

平井長一郎・佐々木保之・松本 太 郎

日本大学理工学部 (東京都千代田区神田駿河台)

The Thermal Addition of Formaldehyde to Linear Olefins (1-, 2-, and 3-)

Chōichirō HIRAI, Yasuyuki SASAKI and Tarō MATSUMOTO

Faculty of Science and Technology, Nihon University (Kanda Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo)

The thermal addition of formaldehyde to linear olefins such as octene-1, octene-2 and heptene-3 was studied. When mixtures of unsaturated hydrocarbons and paraformaldehyde were heated in an autoclave in the presence of acetic anhydride, acetate of unsaturated primary alcohols were produced. By saponification of these acetates the corresponding alcohols were obtained.

From octene-1 a mixture of acetate of *trans*- and *cis*-3-nonene-1-ol, from octene-2 a mixture of acetate of 2-vinylheptanol-1 and 2-methyl-3-octene-1-ol were produced respectively.

In these reactions acetic anhydride was a more effective solvent than acetic acid. No alcoholic compound was obtained from heptene-3.

1 緒 言

著者らは前報¹⁾において α -および β -ジイソブチレンとホルムアルデヒドとの熱付加反応について報告した。

今回は直鎖状オレフィンとしてオクテン-1, オクテン-2 およびヘプテン-3 とホルムアルデヒドとの反応について比較検討し, いくつかの知見が得られたので報告する。

1-オレフィンとホルムアルデヒドとの反応についてはすでにヘプテン-1²⁾ (酢酸中での反応), オクテン-1³⁾ (無水酢酸中での反応), オクタデセン-1⁴⁾ (無溶媒) などについての報告があり, それぞれ *trans*-3-オクテン-1-オール (収率約 17%), *trans*-3-ノネン-1-オール (収率約 30%) および *trans*-3-ノナデセン-1-オール (収率約 20%) が得られている。

また 2-オレフィンとホルムアルデヒドとの反応についてはヘプテン-2²⁾ (酢酸中での反応) から *trans*-2-メチル-3-ヘプテン-1-オール (収率 14%) および 2-ビニルヘキサノール-1 (収率 6%) が得られている。またこのほかにもプロピレン⁴⁾, 2-メチル-1-ヘプテン²⁾, 2-エチル-1-ブテン²⁾, 2,6-ジメチル-2-オクテン³⁾, イソブチレン⁵⁾ などについての報告もあるがいずれの場合もそれぞれ反応温度, 反応時間および反応物のモル比などがまちまちであるので反応性の比較検討はできない。

そこで著者らは上記のオレフィンとホルムアルデヒドとの反応生成物について追試検討するとともに反応条件の検討を行なった。1-オレフィンとホルムアルデヒドとの熱付加反応については *trans*-アルコールが選択的に生成されることが知られており^{2)~4)}, この場合 *cis*-アルコールが *trans*-アルコールの前駆物質でないことが実験的に証明されている⁶⁾。この *trans*-アルコールの選択的生成はオレフィンのより安定なねじれ型立体配置からの遷移状態が優先するものと考えられている⁷⁾。今回著者らはオクテン-1 とホルムアルデヒドとの無水酢酸中での反応で生成物をケン化して得られる遊離アルコールをガスクロマトグラフィー (以下 GLC と略記する) によって調べると隣接した二つのピークが認められる。一方このものを接触還元したものの GLC はピークが一つだけしか認められない。そこでこれら二つのピークを与える混合物をそれぞれ GLC を用いて分取した。

これらの赤外線吸収スペクトル (以下 IR と略記する) およびほかの物理定数の測定結果から, これらはそれぞれ *trans*-3-ノネン-1-オール および *cis*-3-ノネン-1-オールであることを認めた。また反応条件として 200°C, 10 hr においてオクテン-1, パラホルムアルデヒド, 無水酢酸のモル比が 1 : 1.25 : 0.5~0.75 のとき最もよい結果が得られた。さらにまた反応終了後回収された未反応オレフィンを酸化すると, 生成物中にヘプタン酸のほか

かにカプロン酸が約 5% 存在することが認められた。

したがって反応中にオレフィンの異性化が起こることが推量できる。

オクテン-2 とホルムアルデヒドとの反応においては、この反応から期待される 2 つの生成物 2-ビニルヘプタノール-1 および 2-メチル-3-オクテン-1-オールが GLC によっても分離できなかったが、混合物の性状および既往の文献²⁾ からこれらの化合物の生成を推定した。

また反応終了後回収されたオレフィンの酸化分解生成物中にはカプロン酸のほか、吉草酸約 3%、ヘプタン酸約 2.7% の存在が認められたので 1-オレフィンの場合と同様に反応中に異性化することが推定できる。

またヘプテン-3 とホルムアルデヒドとの反応では生成物の GLC によって約 8% の生成物が認められただけであった。

2 実験結果および考察

2-1-1 オクテン-1 とホルムアルデヒドとの反応

オクテン-1* 157.1 g, パラホルムアルデヒド 52.6 g, 無水酢酸 107.9 g (モル比として 1 : 1.25 : 0.75) をオートクレープに仕込み、窒素置換したのち 200°C に保ち、同温で 10 hr 反応を行なった。反応終了後内容物を大量の水中に投じ、過剰の無水酢酸を加熱分解し、生成物を水洗後脱水 (Na₂SO₄) する。収量 250 g, ケン化価 156.0 を示した。このもの 185 g を分別蒸留した結果を Table-1 に示す。Table-1 における蒸留区分 1 および 2 は GLC の結果から未反応オレフィンと認められる。

Table-1 Distillation of the reaction product of octene-1 and paraformaldehyde in acetic anhydride.

Fraction No.	bp°C/mmHg	Yield (%)	Ac. V.
1	113~120/760	37.0	—
2	120~121/760	1.2	—
3	110~119/19	44.1	275.4
4	Residue	17.7	313.9

区分 3 は反応主成分でアセチル価から計算すると純度 90.4% となり、GLC の結果からは純度 95.0% となる。

区分 4 の GLC 分析結果から生成分約 30%、高沸点成分 60% からなると考えられ、アセチル価からみるとジ酢酸エステルの生成も推定されるが高沸点成分は確認するに至っていない。

2-1-2 *trans*-および *cis*-3-ノネン-1-オール

2-1-1 において分別蒸留を行なった区分 3 40 g をさらに精製するため、さらに精留

* オクテン-1 はフィリップス石油会社製品 (純度 99 mol%) を用いた。

し、精製物 15 g を得た。この物質のアセチル価は 301.8 を示した (C₁₁H₂₀O₂ としての計算値 304.5)。またこのものを常法によりエタノールカリを用いてケン化して得られた遊離アルコールは *n*_D²⁰ 1.4451, ヨウ素価 179.3 (C₉H₁₈O としての計算値 178.4) を示し、元素分析値 C 75.6, H 12.4 (C₉H₁₈O としての計算値 C 76.0, H 12.7) を示した。したがってこの化合物はノネニアルコールの性状と一致する。またこのものの GLC 測定結果は Fig.-1 (実線) に示すとおりで二つのピーク A および B を示している。

Fig.-1 Gas chromatogram of fraction 3 (—) and its reduction product (----).

ついでこれら A および B 成分を GLC を用いて分取した。分取した二成分 A および B は GLC でそれぞれ単一ピークを与えた。またこれらの IR スペクトルを Fig.-2 に示す。

分取区分 A は明りょうなトランス二重結合の特性吸収 (965 cm⁻¹) を示している。一方 B はこの吸収をまったく示さない。また上記主生成物をケン化して得られたアルコール 5 g をイソプロピルエーテル中で白金黒を用いて接触還元を行ない、得られた還元生成物の性状は *n*_D²⁰ 1.4313, アセチル価 304.2 (C₁₁H₂₂O₂ としての計算値 301.2) を示し、ヨウ素価 (ウィイス法) を示さない。

元素分析値 C 74.5, H 14.3 (C₉H₂₀O としての計算値

Fig.-2 IR spectra of *trans*-3-nonene-1-ol (A) and *cis*-3-nonene-1-ol (B).

C 74.9, H 14.0)。また IR スペクトルは二重結合の特性吸収はまったく消失し、かつまた GLC 分析結果は **Fig.-1** の C 曲線に示すとおりで単一ピークを与える。以上の結果からこの反応の主生成物は *trans*-3-ノネン-1-オールと *cis*-3-ノネン-1-オールからなることが明らかで、それらの量はトランス体 75%, シス体 25%である。

2・1・3 回収オレフィンの酸化分解

2・1・1 の反応において原料オレフィンの

異性化の程度を検討する目的で酸化分解を行なった。すなわち **2・1・1** で分別蒸留して得られた、区分 2 の 2 g をアセトン 25 ml に溶解し、かきまぜながら過マンガン酸カリウム 7 g, 濃硫酸 10 g, 水 100 ml の混合溶液を 1 hr かけて滴下し、さらに 1 夜放置した。ついで不溶部をロ別したのち、エーテル抽出を行ない、このエーテル溶液から炭酸ナトリウム水溶液を用いて抽出し、つぎにこれを塩酸酸性としたのち、ふたたび酸性部をエーテル抽出する。抽出物を水洗後乾燥し、エーテルを留去して酸化生成物を捕集した。得られた酸化生成物をメタノール、濃硫酸を用いてメチルエステルを製取した。

このメチルエステルの一部から GLC によってエナント酸とカプロン酸エステルを、それぞれ標準物質と同定することによって確認した。またこれらの割合はエナント酸 95.3%, カプロン酸 4.7% であった。したがって原料オクテン-1 はこの反応によって約 5% 程度異性化して 2-オレフィンを生成したものと推定される。

2・2・2 オクテン-2 とホルムアルデヒドとの反応

オクテン-2* 157.1 g, パラホルムアルデヒド 52.6 g, 無水酢酸 107.9 g (モル比として 1 : 1.25 : 0.75) をオートクレーブに仕込み 200°C に保ち、同温で 10 hr 反応を行なった。反応終了後 **2・1・1** と同様に処理した。収量 195 g, アセチル価 157.0 を示した。この反応生成物 170 g をとり分別蒸留した結果を **Table-2** に示す。各留分の GLC 分析の結果から留分 1, 2, 3 は主として未反応

Table-2 Distillation of the reaction product of octene-2 and paraformaldehyde in acetic anhydride.

Fraction No.	bp°C/mmHg	Yield (%)	Ac. V.
1	~120/760	8.4	—
2	121~125/ "	25.0	—
3	125.5~160/ "	37.0	—
4	80~87/12.5	7.6	232.8
5	88~89/ "	22.4	268.4
6	90~93/ "	31.0	293.0
7	93~93.5/ "	3.5	283.3
8	Residue	21.1	309.8

* オクテン-2 はフィリップス石油会社製品 (純度 99 mol %) を用いた。

Fig.-3 IR spectra of fraction 6 (A) and its reduction product (B).

オレフィンで、区分 4~7 が反応主生成物と考えられ、残分はケン化価から推定すると生成物と少量のジ酢酸エステルも含まれると考えられるが確認するに至っていない。

2・2・2 *trans*-2-メチル-3-オクテン-1-オールおよび 2-ビニルヘプタノール-1

分別した蒸留区分 6 (生成物の GLC による純度 99%), (アセチル価 293.0) を常法によりエタノールカリでケン化して得られた遊離アルコールのヨウ素価 176.6 ($C_9H_{18}O$ としての計算値 178.4) を示し、元素分析値は C 75.1, H 12.3 ($C_9H_{18}O$ としての計算値 (C 76.0, H 12.7) を示した。したがってこのアルコールはノネニルアルコールの性状と一致する。

この化合物の IR スペクトルは **Fig.-3 A** に示すとおりで水酸基 (3300 cm^{-1} , 1040 cm^{-1}), トランス二重結合 (964 cm^{-1}) および末端ビニル基 (1650 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 910 cm^{-1}) の特性吸収を示している。したがってこの化合物は既往の文献²⁾ およびこの反応の機構から考えて *trans*-2-メチル-3-オクテン-1-オール および 2-ビニルヘプタノール-1 の混合物と推定できるが、これら二種の化合物はアルミナを用いた液体クロマトグラフィー、またガスクロマトグラフィーによっても分離できなかった。またこのものをイソプロピルエーテル溶液中で白金黒を用いて接触還元したものの IR スペクトルは **Fig.-3 B** に示すとおりで二重結合および末端ビニル基の吸収はまったく消失している。

2・2・3 回収オレフィンの酸化分解

2・1・3 と同様の目的で回収オレフィンの酸化分解を行なった。すなわち **2・2・1** において分別した蒸留区分 1, 2 および 3 を合し、この 5 g をアセトン 50 ml に溶解し、かきまぜながら過マンガン酸カリウム 15 g, 濃硫酸 20 g, 水 200 ml の混合溶液を 1 hr で滴下し、さらに 1 夜放置した。以下 **2・1・3** と同様に処理して、酸化生成物を捕集し、メチルエステルを製取した。このメチルエステルを GLC 分析によって吉草酸、カプロン酸、エナント酸をそれぞれ標準物質と同定することによって確認した。またこれらの比率はそれぞれ 3.0%, 94.3% および 2.7% であった。

したがって原料オクテン-2 はこの反応によって約 5% が異性化し 1-オレフィンおよび 3-オレフィンを生成したものと推定できる。

2.3 ヘプテン-3 とホルムアルデヒドとの反応

ヘプテン-3* 1.99 g, パラホルムアルデヒド 0.75 g, 無水酢酸 1.53 g (モル比として 1 : 1.25 : 0.75) を封管に仕込み 200°C に保ち, 同温で 10 hr 反応を行なった。所定時間反応後 2.1.1 のとおりに処理して生成物を得た。この反応物を GLC 分析した結果は未反応 オレフィン 82%, 生成物 8%, そのほか重合物と考えられるもの 10% であった。ヘプテン-3 から本反応によって生成されると予想される化合物としては, 2-エチル-3-ヘキセン-1-オールおよび 2-n-プロピル-3-ペンテン-1-オールがあるが収量が少ないために確認するに至っていない。

2.4 反応条件と収率との関係

オクテン-1 およびオクテン-2 などへのホルムアルデヒドの熱付加反応において無水酢酸あるいは酢酸の存在の有無およびそれらの量の多少などが生成物の収率および副生成物の生成量に及ぼす影響を検討するために Table-3 に示す条件で反応を行なった。すなわち所定量の原料を封管中に仕込み 200°C に保った油浴中で 10 hr 反応を行なった。反応終了後水を加え, 無水酢酸を過剰に用いた場合には密閉

* ヘプテン-3 はフィリップス石油会社製品 (95 mol %) を用いた。

容器中でこれを加水分解したのち上澄み液を乾燥 (Na_2SO_4) し, GLC を用いて検討した結果 Table

Fig-4 Gas chromatograms of the reaction products of octene-1 and formaldehyde.

Table-3 Reaction conditions and results.

Exp. No.	Mole ratio				Reaction temp.(°C)	Reaction time (hr)	Ac. V.	Analytical data by GLC			
	Octene-1	(CH_2O) _n	$\frac{\text{Ac}_2\text{O}}{\text{AcOH}}$	CH_3COOH				Recovered olefin	Main product	High boiling point byproduct	Residue
1	1	1.25	0	—	200	10	11.5	65	4	1	30
2	"	"	0.1	—	"	"	40.7	60	15	0	25
3	"	"	0.25	—	"	"	113.9	57	37	1	5
4	"	"	0.5	—	"	"	150.8	50	47	0	3
5	"	"	0.75	—	"	"	156.0	49	50	0	1
6	"	"	1.0	—	"	"	72.8	65	20	0	15
7	"	"	2.0	—	"	"	56.8	66	19	0	15
8	"	"	—	1.0	"	"	60.4	63	20	0	17
9	"	"	—	0.5	"	"	56.5	61	19	0	20

Table-4 Reaction conditions and results.

Exp. No.	Mole ratio				Reaction temp.(°C)	Reaction time (hr)	Ac. V.	Analytical data by GLC			
	Octene-2	(CH_2O) _n	$\frac{\text{Ac}_2\text{O}}{\text{AcOH}}$	CH_3COOH				Recovered olefin	Main product	High boiling point byproduct	Residue
1	1	1.25	0	—	200	10	11.1	87	3	2	8
2	"	"	0.75	—	"	"	73.6	70	25	0	5
3	"	"	—	1.0	"	"	37.4	78	12	0	10

-3 および Table-4 に示す結果を得た。また Table-3 における実験番号 1, 5 および 9 のガスクロマトグラムを示すと Fig.-4 のとおりである。ここに示した分析条件において $Tr=0.8$, $Tr=4.0$, $Tr=4.8$, $Tr=5.3$, $Tr=5.7$ および $Tr=9.5$ を持つ物質はそれぞれ未反応オレフィン, 主生成物のギ酸エステル, 酢酸エステル, *trans*-3-ノネン-1-オール, *cis*-3-ノネン-1-オールおよび未確認の高沸点成分に相当する, Fig.-4 の A (Table-3, 実験番号 1) では生成物のギ酸エステル, 遊離アルコールおよび高沸点成分の生成が認められ, Fig.-4 の B (Table-3, 実験番号 5) ではほとんど純粹の生成物酢酸エステルのみを生成する。また Fig.-4 の C (Table-3, 実験番号 9) の場合ではギ酸エステル, 酢酸エステル, および遊離アルコールの生成を示している。Table-3 および Table-4 における主生成物の収率は混合物の場合, ギ酸エステル, 酢酸エステルおよび遊離アルコールの総和を示したものである。

これらの結果からみると主生成物の収量大で高沸点残留物の生成が抑制される反応条件はかなり限定されたものとなり, このうちでオレフィン, パラホルムアルデヒ

ド, 無水酢酸のモル比が $1:1.25:0.5\sim0.75$ のとき最も良好な結果が得られ, また 1-オレフィン, 2-オレフィンおよび 3-オレフィンの反応性を比較すると同一条件ではオクテン-1 はオクテン-2 よりかなり反応性が大きく, ヘプテン-3 ではほとんど生成物は得られない。これらオレフィンの種類による反応性の差異はそれぞれの分極の大小に起因するものと考えられる。

本研究を行なうに当たり実験に協力された, 三村武夫, 高田泰範, 松田紘一の諸氏に深謝する。

(日本油化学協会, 日本化学会共催, 油脂肪論会 (昭和 40 年 10 月) において講演) (昭和 41 年 3 月 11 日受理)

文 献

- 1) 平井, 佐々木, 松本ら, 油化学, **15**, 210 (1966)
- 2) A.T. Blomquist *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4972 (1957)
- 3) 須賀, 渡辺, 日化, **83**, 1142 (1962)
- 4) N.O. Brace *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4666 (1955)
- 5) A.T. Blomquist *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 78 (1955)
- 6) A.T. Blomquist *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4976 (1957)
- 7) 新井, 有合化, **21**, 349 (1963)

活性白土触媒によるオレイン酸および オレイン酸エチルの重合

御 園 生 晃

東京大学工学部 (文京区本郷 7 丁目 3)

The Polymerization of Oleic Acid and Ethyl Oleate by Activated Clay Catalyst.

Akira MISONO

Faculty of Engineering, The University of Tokyo (Hongō, Bukyō-ku, Tokyo)

Unsaturated acid and its esters can be polymerized by heating and with the use of proper catalysts. It was reported that oleic acid can be dimerized with BF_3 or organoperoxide catalysts. The author found that oleic acid and its esters can be polymerized by the activated clay catalyst. This paper deals with the studies of polymerization of oleic acid and ethyl oleate with the catalyst.

The effects of the amounts of catalyst and the reaction temperature on the yields of dimer and polymer, on the properties and structures of the products were studied. Besides the polymerization, such side reactions as decarboxylation, lactone formation, and isomerization were observed. Hydrogenation, accompanied with the dehydrogenetic dimerization, was also estimated from the formation of saturated acids.

Under the reaction condition of 210°C and 2 hr, about 25 % of dimer and 25 % of polymers were formed from oleic acid with the use of 50 wt % of activated clay to oleic acid. The main dimer was considered to have one double bond in its molecule, but the dimer which contains two double bonds was also formed by the selection of the reaction condition.