- 6) 橋本, 鈴木, 田辺, 油化学, **17**, 550 (1968)
 7) 鈴木, 橋本, 油化学, **18**, 862 (1969)

- 8) R.N. Jones, *Can. J. Chem.* **40**, 301 (1962)
 9) R.N. Jones, *Can. J. Chem.* **40**, 321 (1962)

アルコール類のアルカリ酸化

梶田 正 規・石坂美也男・丸 山 宏・西 野 弘

第三化成株式会社 (千葉県市原市五井南海岸)

Studies on Alkaline Oxidation of Alcohols

Masaki MASUDA, Miyao ISHIZAKA, Hiroshi MARUYAMA and Hiroshi NISHINO

Daisan Kasei Co., Ltd. (Goi, Ichihara-shi Chiba)

It has been known that alcohols are oxidized into corresponding salts of carboxylic acids by the action of alkali metal hydroxides.

As a method for making fatty acids from easily obtainable synthetic alcohols, the alkaline oxidation is very attractive from the industrial points of view. In order to obtain data for the commercial plant, alcohols were heated in the temperature range of 210~320°C with alkali metal hydroxides in an autoclave of 2,300 ml.

The alcohols used for the reaction were as follows; straight-chain alcohols having even number carbon atoms from 6 to 18, branched chain alcohols obtained by the oxo-alcohol process, glycols, oleyl alcohol and benzyl alcohol.

In general, the reaction proceeded smoothly with evolution of hydrogen, and the conversion to the alkali metal salts of the corresponding acids was more than 90%.

2-Ethyl-1-hexanal was also converted into the corresponding acid by the alkaline oxidation, 2-ethyl-hexylether, however, was not oxidized under the similar conditions.

Lithium hydroxide and alkaliearth metal hydroxides did not react with alcohols in the present experimental conditions.

A small amount of water in the reaction mixture decreased the yields of acids and the reaction rates.

Secondary alcohols, such as 2-octanol and 1,2-propanediol, were also oxidized for comparison.

1 緒 言

第一アルコール類を水酸化アルカリと加熱すると同じ炭素数のカルボン酸塩が生成することは古くから知られ^{1),2)}, 一般に式 (1) に示すように水素を発生しながら反応が行なわれる。

R…アルキルまたはアリール基; M…アルカリ金属

本反応は 200~300°C の比較的高い反応温度を必要とするために, アルコールによっては 10~20 atm の圧力が必要であることと, 水酸化アルカリによる反応器材質の腐食とが工業化の難点といわれている。しかし, 反応の選択性がすぐれ, 反応率が高く, 高純度の目的の酸が容易に得られることは, アルコールよりアルデヒドを経

て酸とする従来の酸化方法に比べ, 魅力ある方法であるといえることができる³⁾。

そこで本研究においては, 工業化に必要なデータを得るために二, 三の実験を行なったのでその結果をここに報告する。

2 実 験

2.1 実験装置

(アルコールのアルカリ酸化実験装置)

Fig.-1 に実験装置を示した。

2.2 試 料

試料アルコールとして炭素数 6~18 の第一アルコールおよびエチレングリコール, 1,6-ヘキサジオール, 3-メトキシブタノール, ベンジルアルコールを用いたが,

Fig.-1 Experimental apparatus for alkaline oxidation of alcohols.

比較のために 2-オクタノール, 1,2-プロパンジオール, オレイルアルコール, 2-エチル-1-ヘキサノール, 2-エチルヘキシルエーテルを用いた。

一方水酸化アルカリとしては, 水酸化リチウム, 水酸化ナトリウム, 水酸化カリウムを用い, 比較のために, 水酸化カルシウム, 水酸化マグネシウムも用いた。

また, 2-エチル-1-ヘキサノールおよび水酸化ナトリウムを用い, 反応に及ぼす水の影響を調べた。

いずれの場合も試薬は特級かそれに近い純度のものを用いた。

2.3 反 応

試料アルコール, 水酸化アルカリ および 溶剤として Soltrol 160 (炭化水素 bp 200°C) をオートクレーブに仕込み, 窒素で器内の空気を置換して内容物を一定速度 (150 rpm) でかきまぜながら, 電気炉で加熱反応させた。

250°C まで加熱すると水素が発生するので, 加熱温度におけるアルコールの蒸気圧より約 5 atm 高い水素の圧力を維持しながら, 減圧弁を開いてガスを放出した。反応の進行状態は水素の発生量と速度により判断した。水素の発生が止まった後, 残留する水素を放出して放冷し, 水を加えて溶剤と脂肪酸のアルカリ金属塩との 2 層に分離した。下層の塩水溶液を硫酸で酸性にし, 遊離した脂肪酸を分離して蒸留し, 製品とした。

3 実験結果および考察

(アルカリ酸化の実験データ)

Table-1 に実験条件および結果をまとめた。

3.1 第一アルコール

被酸化物が第一アルコールの場合は, Table-1 に示すように選択性がよくほとんどが 90% 以上の反応率で相当する酸に酸化された。ただ炭素数 16 以上のアルコールのような場合には, 酸化率が 60% を越えると生成した脂肪酸ナトリウムの融点が高いためにかきまぜがとくに困難であった。

実験番号 4, 5 では炭素数 6 および 7 オキソアルコー

ルを酸化したが, GLC によるとアルコールとそれを酸化した酸のピークとが非常によく対応していた。したがって沸点の近いアルコールの混合物であるオキソアルコールあるいはオキソアルデヒドより相当する酸を作る方法として, アルカリ酸化法は工業的に注目し得る方法と考えられる。

一般に発生した水素の純度は非常に高く, 一例を上げると, H_2 , 83.8%; O_2 , 2.3%; N_2 , 13.8%; CO , 30 ppm (島津 GC-3 型ガスクロマトグラフで測定) であった。 O_2 , N_2 は試料採取のときに混入した空気と思われる。分解反応による不純物もきわめて少ないので, 注意して採取すれば水素添加に充分に使用できる純度の水素である。

なお, エーテル結合を持った 3-メトキシ-1-ブタノールの場合, アルカリにはエーテル結合は 3.5 に記すように安定なはずであるが, 分解反応が起きてメトキシ酪酸は得られなかった。

3.2 第二アルコール

第二アルコールとして 2-オクタノールを用いたが Table-1 に示されているように, 第一アルコールと同じ条件では水素の発生量から計算した酸への変化率は少なかった。生成した酸は GLC によると炭素数の一つ少ないエナント酸であった。

第二水酸基を 1 個有する 1,2-プロパンジオールのアルカリ酸化では, 分解反応が起こり特許⁹⁾にあるような乳酸は得られなかった。

3.3 不飽和アルコール

市販のオレイルアルコールを分留して比較的高純度とし, その 134 g を水酸化ナトリウムでアルカリ酸化した。反応は常圧下で行ない, 溶剤としては 3.5 に記すようにアルカリ酸化に対して安定な 2-エチルヘキシルエーテルを用いた。反応終了後, 粗製の酸を蒸留してオレイン酸 63 g (収率 47 wt%) と 0.5 mmHg の真空下で 260°C 以上の沸点の酸 50 g (収率 37 wt%) とを得た。得られたオレイン酸留分には微量のステアリン酸が混入していることが GLC により確認された。これは反応中オレイン酸が一部水素添加されたか, 原料中に混入していたかも知れないステアリルアルコールの酸化によるのか明らかでない。

3.4 アルデヒド

アルデヒドも第一アルコールと同じくアルカリ酸化により相当する脂肪酸になることが知られている⁹⁾。

反応条件はアルコールの場合と同じであるが, 当然水素の発生量は半分となる。

アルデヒドがアルコールと同じくアルカリ酸化されて酸になる反応機構は次報で報告する予定であるが, アルコールが水酸化アルカリにより脱水素されてアルデヒドとなり, これがさらに酸化されて酸になるものと推定さ

Table-1 Experimental Data of Alkaline Oxidation

Exp. No.	Substances oxidized		Reagents		Soltrol 160 (g)	Water (g)	Reaction conditions			Conversions** (%)	Yields of crude products (%)
	Names	Amounts (g)	Formula	Amounts (g)			Temp. (°C)	Press. (atm)	Time (min)		
1	1-Hexanol	475	NaOH	205	200	—	276~296	20	150	93	92
2	2-Ethyl-1-butanol	510	NaOH	210	250	—	280~292	23	135	95	95
3	2-Methyl-1-pentanol	255	NaOH	110	120	—	268~300	15	150	96	93
4	C ₈ -Oxo alcohol* ¹	510	NaOH	220	200	—	267~300	15	195	96	90
5	C ₇ -Oxo alcohol* ²	580	NaOH	220	200	—	275~300	20	180	96	90
6	1-Octanol	260	NaOH	88	150	—	277~298	15	240	97	93
7	1-Decanol	316	NaOH	88	150	—	296~325	15	40	97	94
8	Laulyl alcohol	93	NaOH	21	93	—	245~266	1	180	94	93
9	Myristyl alcohol	107	NaOH	21	—	—	250~280	1	180	94	91
10	Cetyl alcohol	97	NaOH	17	—	—	260~277	1	195	89	63
11	Stearyl alcohol	108	NaOH	17	—	—	260~298	1	200	94	70
12	Oleyl alcohol	134	NaOH	22	134* ⁴	—	264~270	1	150	85	84* ⁵
13	Benzyl alcohol	216	NaOH	86	100	—	270~300	15	160	90	88
14	Ethylene glycol	124	NaOH	176	200	—	264~270	15	130	82	77
15	1,6-Hexanediol	236	NaOH	176	300	—	260~320	18	300	93	51
16	2-Octanol	195	NaOH	66	140	—	280~360	13	100	—	2* ⁶
17	3-Methoxy-1-butanol	520	NaOH	220	210	—	210~235	22	150	Decomposed	
18	1,2-Propanediol	152	NaOH	80	200	—	245~250	20	200	Decomposed	
19	2-Ethyl-1-hexanol	256	NaOH	84	200	—	290~305	15	150	90	87
20	2-Ethylhexyl ether	194	NaOH	71	—	15	308~315	8	270	0	0
21	2-Ethyl-1-hexanol	260	KOH	132	100	—	274~306	20	90	90	91
22	2-Ethyl-1-hexanol	325	LiOH	60	—	—	310~315	15	120	0	0
23	2-Ethyl-1-hexanol	325	Ca(OH) ₂	93	—	—	310~315	13	90	0	0
24	2-Ethyl-1-hexanol	325	Mg(OH) ₂	73	—	—	307~314	15	120	0	0
25	2-Ethyl-1-hexanol	260	NaOH	84	100	—	294~304	15	135	92	90
26	2-Ethyl-1-hexanol	260	NaOH	84	100	4.3	304~312	20	135	90	88
27	2-Ethyl-1-hexanol	260	NaOH	84	100	7.1	314~218	20	160	83	85
28	2-Ethyl-1-hexanol	260	NaOH	88	140	58	284~292	20	170	0	0

*1 C₈-Oxoalcohol……Mixture of 1-hexanol, 2-methyl-1-pentanol, 2-ethyl-1-butanol, and others*2 C₇-Oxoalcohol……Mixture of 1-heptanol and 2-methyl-1-hexanol

*3 Conversion……Calculated from evolved hydrogen

*4 2-Ethylhexylether was used as solvent *5 wt% *6 Heptanoic acid

れる。

第一アルコールでも記したようにオキソ法によるアルデヒドはアルコールを混入して比較的容易に入手できるので、その混合物をアルカリ酸化して相当する脂肪酸を得ることは工業的にみて意義が大きい⁶⁾。

そこで 2-エチル-1-ヘキサノールと 2-エチル-1-ヘキサノールの等モル混合物をアルカリ酸化したが好収率 (94%) で 2-エチルヘキサノ酸が得られた。

3.5 エーテル

アルカリ酸化法により、エーテルは式 (2) に示すように相当する酸に酸化されるといわれている⁶⁾。

2-エチルヘキシルエーテルを用いて実験したところ、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを用い、無水または式 (2) によって計算した量の水を加えた状態において、酸化反応は認められなかった。なおこの場合には溶

剤としての炭化水素は使用しなかった。2-エチルヘキシルエーテルはアルカリに対して 315°C の高温でも安定なので、アルカリ酸化反応の溶剤または希釈剤として使用できる可能性がある。

3.6 酸化剤

水酸化アルカリとして、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムを用い、比較のために水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムを試験した。

水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムおよび水酸化リチウムは 2-エチル-1-ヘキサノールと 310~315°C まで加熱しても反応せず、水素の発生は認められなかった。

また、2-エチル-1-ヘキサノールのアルカリ酸化反応速度は、水酸化ナトリウムを用いた場合よりも水酸化カリウムを用いた場合の方が大であった。

3.7 水の影響

以上述べたアルカリ酸化反応において水はきわめて大

きな影響を与えるようで、反応中にアルカリ金属のアルコール (RCH₂OM) が生成するのを防ぐために水を加えるという特許もある⁷⁾。

しかし本実験では、後の報告にも述べる予定であるが、水の存在は反応に有害で、水酸化ナトリウムに対して 5.1% および 8.5% の水を加えて反応させた場合には、反応速度は水を加えない場合に比べてそれぞれ 1/2, 1/4 と低下し、66% の水を加えると反応の進行はまったく認められなかった。

(昭和 45 年 5 月 1 日受理)

文 献

- 1) J. Dumas, J.S. Stas, *Ann.* **35**, 129 (1841)
- 2) M. Guerbet, *C.R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci.*, **153**, 1487 (1911)
- 3) J.G. Moffett, Jr., W. DeAcetis, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **46**, 194 (1969)
- 4) H. Chitwood (Carbide and Carbon Chemicals Corp.), *U.S.* 2,384,817 (1945)
- 5) M. Valparaiso (Standard Oil Company) *U.S.* 2,727,050 (1955)
- 6) H. Diamond (Gulf Research and Development Co.), *U.S.* 3,365,476 (1968)
- 7) H. Diamond (Gulf Research and Development Co.), *U.S.* 3,370,074 (1968)

イソプレンより鎖状二量体とその二、三の誘導体の合成

須賀 恭一・渡辺 昭次・藤田 力・渡辺 徹

千葉大学工学部工業化学科 (千葉市弥生町)

Synthesis of Linear Isoprene Dimers and Their Various Derivatives

Kyōichi SUGA, Shōji WATANABE, Tsutomu FUJITA and Tohru WATANABE

Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University (Yayoicho, Chiba)

Isoprene was dimerised by lithium naphthalene to linear isoprene dimer, a mixture of 2,6-dimethyl-2,6-octadiene, 2,7-dimethyl-2,6-octadiene, and 2,6-dimethyl-1,6-octadiene, in about 80% yield. Hydroboration of isoprene dimer followed by oxidation with hydrogen peroxide gave various new terpene alcohols. Thermal condensation of isoprene dimer with paraformaldehyde in the presence of acetic anhydride gave various acetates of C₁₁-alcohols.

1. 緒 言

アルカリナフタリンはスチレン、イソプレン、ブタジエンなどの陰イオン重合に広く応用されている。著者らは最近、テトラヒドロフラン中で調製したリチウムナフタリンがイソプレン¹⁾、ブタジエン²⁾、二、三のスチレン誘導体³⁾などの二量化に役立つことを報告した。本研究ではリチウムナフタリンを用いるイソプレンの二量化について反応条件をやや詳しく検討してその二量体を高収率で得る条件を見だし、また得られた二量体にヒドロボレーション、プリンス反応などを施して種々のテルペンアルコール類を合成した。また各共役ジエン類につき Pariser-Par-Pople SCF MO 計算を行ない、実験結果とあわせて検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

使用した薬品はよく乾燥し、再結晶または蒸留して用いた。すべての実験は乾燥容器中で窒素ガス気流中で行なった。

2.2 イソプレンの二量化

ナフタリン 13 g (0.1 mol)、金属リチウム片 2 g (0.3 mol)、テトラヒドロフラン 150 ml から常法^{1), 2)}によって調製したリチウムナフタリン溶液に、イソプレン 20 g (0.3 mol) をゆっくりと滴下した。反応混合物は常法通り処理してイソプレン二量体混合物 (16~17 g) を得た。bp 79~81°C/85 mmHg, d_4^{20} 0.7777, n_D^{20} 1.4496。この二量体混合物は主として 3 成分からなっており、精密蒸留、分取ガスクロマトグラフィーを組み合わせて 2,6-ジメチル-2,6-オクタジエン (I) (約 45%)、2,7-ジメチル-2,6-オクタジエン (II) (約 50%)、2,6-ジメチル-1,6-オクタジエン (III) (約 5%) に単離できた。これらの性質をつぎに示す。

2,6-ジメチル-2,6-オクタジエン (I); IR : 835 cm⁻¹