三フッ化ホウ素・水系触媒によるジイソブテン・イソペンタン、 一酸化炭素および水よりの分枝脂肪酸合成

(昭和44年6月2日受理)

松原 睦哉^{*1}・後藤 政弘^{*2}・青村 和夫^{*2}・大塚 博^{*2}

三フッ化ホウ素・水系触媒により、ジイソブテン・イソペンタン混合物から Hydride ion transfer を経て、イソペンタンから 2,2-ジメチル酪酸 (DMBA) を合成するときの触媒の組成 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比などの条件の脂肪酸収率に及ぼす影響を観察し、イソブテン系の結果と比較した。反応方法や生成した脂肪酸の分離法は前報と同じである。また、イソブテン・イソペンタン混合物のカルボキシル化反応によって得た第三級脂肪酸、DMBA、トリメチル酢酸 (TMAA) および重合脂肪酸の脱カルボニル化反応を検討した。

ジイソブテン系からの DMBA 生成についてはイソブテン系の反応結果と類似し、DMBA 収率は触媒の $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ (モル比) = 0.8, イソブテン/イソペンタン = 0.15 mol/0.60 mol の条件で最も大きく 36 mol% であった。また DMBA や TMAA はイソペンタン層より触媒層中に多く含まれていた。反応生成物中には、種々の炭素数の分枝状飽和炭化水素が含まれており、同時に脱カルボニル化反応の結果から、カルボキシル化反応のなかの脱カルボニル化反応-Hydride ion transfer-再カルボニル化反応の過程について考察した。

1 緒 言

著者らは前報^{1,2)}において、三フッ化ホウ素・水系錯合体触媒により、イソブテン-イソペンタン混合物からイソペンタンの Hydride ion transfer を経て、一酸化炭素および水が付加し、2,2-ジメチル酪酸を生成する時の種々の反応条件が全脂肪酸生成率や2,2-ジメチル酪酸生成選択率におよぼす影響を検討し、また正リン酸・三フッ化ホウ素錯合体や濃硫酸などの強酸性触媒のこの反応における活性について比較した。この結果、三フッ化ホウ素・水錯合体触媒の $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比などについて最適条件のあることを見出すとともに、三フッ化ホウ素系触媒、特に三フッ化ホウ素・水錯合体触媒は濃硫酸触媒に比較し、2,2-ジメチル酪酸 (DMBA と略記する) 生成選択率が大きいことを報告した。

本報告では、同報と同様の触媒を用い、ジイソブテン-イソペンタン混合物から Hydride ion transfer を経て、イソペンタンより DMBA を合成するときの触媒中の組成、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比、およびジイソブテン/イソペンタンモル比などの条件の脂肪酸収率におよぼす影響を検討し、前報のイソブテン-イソペンタン系の反応結果と比較するとともに、これらの結果および反応生成物中の中性成分の分析、生成した第三級脂肪酸の脱カルボニル化反応および反応系中の溶媒層と触媒層とに分布する脂肪酸組成などについての実験結果から、イソブテン・イソペンタン、一酸化炭素および水より脂肪酸を合成する反応の過程について検討した。

Hydride ion transfer を経ると考えられる反応についてはすでに多くの例があり、その反応機構についても Hofmann, Schriesheim³⁾ や Kramer⁴⁾ の報告がある。Hofmann らは濃硫酸中で

のイソブタンのイソブテン、ブテン-1、ブテン-2 によるアルキル化反応について、トリメチルペンタン生成の選択率の時間的変化を検討し、反応の中間段階で硫酸層中へのイソブタンの溶解度を促進するか、あるいは Hydride ion transfer 反応を活性化する不飽和中間生成物の生成を仮定し、また炭素同位元素 C^{14} を含むブテンとイソブタンとのアルキル化反応の結果から、この中間生成物について説明している。

2 実 験

2.1 ジイソブテンおよびイソペンタン

丸善石油製の粗ジイソブテンを精留し、101.5~105.0°C の範囲の留分を用いた。これを FID 型ガスクロマトグラフにより分析した結果、2,4,4-トリメチルペンテン-1 75.0%、2,4,4-トリメチルペンテン-2 22.5% であり、残り 2.5% は高沸点成分であった。

イソペンタンは前報で用いたものと同じである。

2.2 一酸化炭素および触媒

前報で述べた方法で調製した。

2.3 実験装置および操作法

反応装置は前報と同様のものを用いた。また、反応生成物の処理、分析なども前報に準じた。反応後の排ガス中のイソブタンおよび未反応イソペンタンとともに得られる脂肪酸以外の液状生成物の分析は TCP (トリクレジルホスフェート) を固定液相とするガスクロマトグラフィーにより行なった。

3 実験結果および考察

3.1 ジイソブテン-イソペンタン系についての反応

イソブテン二量体であるジイソブテンはイソペンタンとの混合系で、強酸性触媒によりイソブテンと同じように、Hydride ion 受容体として作用し、一酸化炭素、水の付加によりイソペンタンからの分枝脂肪酸の生成が予想される。ここでは、前報と同様、三フッ化ホウ素・水錯合体を触媒とし、触媒中の $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比およびジイソブテン/イソペンタンモル比、反応時間などの全脂肪酸収率およびイソペンタンより Hydride ion transfer を経て生成する DMBA の生成率におよぼす影響について観察した。

*1 Mutsuya MATSUBARA 北海道立工業試験場：札幌市琴似八軒。

*2 Masahiro GOTO, Kazuo AOMURA, Hiroshi OHTSUKA 北海道大学工学部応用化学科：札幌市北 12 条西 8 丁目。

1) 松原睦哉, 後藤政弘, 青村和夫, 大塚博, 工化, 72, 1290 (1969).

2) 松原睦哉, 後藤政弘, 青村和夫, 大塚博, 工化, 72, 1999 (1969).

3) J. E. Hofmann, A. Schriesheim, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 953 (1962).

4) G. M. Kramer, *J. Org. Chem.*, 30, 2671 (1965).

表 1 ジイソブテン-イソペンタン系反応結果

触媒量: BF_3 として 0.60 mol, 反応温度: 75°C , 一酸化炭素圧: 20 kg/cm^2

実験番号	反応条件	脂肪酸 収率 ^{a)} (mol%)	酸 価	含 有 率 (vol%)			収 率 (mol%) ^{a)}	
				TMAA	DMBA	重 合 酸	TMAA	DMBA
(1) BF ₃ /H ₂ O モル比の影響 (DIB/IP=0.3 mol/0.6 mol, 反応時間 4 hr)								
	BF ₃ /H ₂ O							
85	0.91	42.4	460	27.3	50.6	22.1	13.9	22.7
82	0.80	49.7	456	27.4	49.4	23.2	16.5	26.0
86	0.70	54.0	445	31.0	33.2	35.8	20.7	19.5
87	0.60	55.8	437	37.5	20.8	41.7	26.3	12.9
91	0.46	42.3	441	30.9	2.9	66.2	16.3	1.4
(2) 反応時間の影響 (BF ₃ /H ₂ O=0.8, DIB/IP=0.3 mol/0.6 mol)								
	hr							
89	1/3	49.7	427	27.5	26.3	46.2	17.6	14.8
81	2.0	51.4	451	29.4	39.4	31.2	18.4	21.7
82	4.0	49.7	456	27.4	49.4	23.2	16.5	26.0
(3) DIB/IP, IB/IP モル比の影響 (BF ₃ /H ₂ O=0.8, 反応時間 4 hr)								
	DIB/IP							
88	0.15/0.60	56.3	478	26.9	63.8	9.3	17.4	36.3
82	0.30/0.60	49.7	456	27.4	49.4	23.2	16.5	26.0
	IB/IP							
15	0.25/0.50	61.0	483	23.7	65.6	10.7	16.5	40.1
90	0.50/0.50	53.8	465	26.8	54.4	18.8	17.1	30.4

a) 収率はジイソブテン (DIB)-イソペンタン (IP) 系るとき, DIB モル数の 2 倍量, イソブテン (IB)-イソペンタン (IP) 系るときは, IB のモル数を基礎とした。

その結果を表 1 に示す。他の反応条件は前報²⁾で示すようにイソブテン-イソペンタン系における DMBA 生成最適条件を用いた。比較のため表 1 中には前報に述べたイソブテン-イソペンタン系についての反応結果の一部も併記した。また、表 1 中の $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比の影響については Hydride ion 受容体としてのジイソブテンとイソブテンの相違による反応結果を比較するため、図 1 に示した。この表 1 および図 1 中に示されている全脂肪酸収率と DMBA およびトリメチル酢酸 (TMAA と略記する) 収率につい

図 1 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒の $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ による脂肪酸収率の変化

○: 全脂肪酸, ●: DMBA, □: TMAA
—: イソブテン-イソペンタン系反応結果

図 2 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 触媒の $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ による脂肪酸収率の変化

●: DMBA, □: TMAA, ○: 重合酸
—: イソブテン-イソペンタン系反応結果

ては、ジイソブテン-イソペンタン系の場合にはすべてジイソブテン量 (モル) の 2 倍量を基礎に、イソブテン-イソペンタン系の場合はイソブテン量を基礎に計算した。図 2 は図 1 と同じ条件で得られた両反応系よりの生成脂肪酸中の DMBA と TMAA の含有率を示し、またその他の炭素数の脂肪酸を一括して重合酸として示したが、ジイソブテン・イソペンタン系ではジイソブテンより得られる C_9 脂肪酸も含めて重合酸とし、両反応系について比較した。

これらの図より、全脂肪酸収率以外は類似の変化傾向を示している。すなわち、DMBA 収率は触媒組成 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}=0.8$ 付近で最大であり、ジイソブテンの解重合を経て生成すると考えられる TMAA 収率は $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}=0.6$ 付近で最大であっ

た。また、全脂肪酸収率の最大値はジイソブテン系でイソブテン系の時より低い触媒組成、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}=0.6$ 付近に見出された。両反応系についての重合酸含有率は $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比の低くなるにしたがい増加した。脂肪酸収率を両反応系で比較すると、ジイソブテン系ではイソブテン系より、最大収率でいずれもわずかに小さい値を示している。これからジイソブテンは次に示すように、反応初期において相当量が解重合し、2 倍モル量の *tert*-ブチルカ

チオンを生成し、その後イソブテン系の場合とはほぼ同じ過程で脂肪酸が生成すると考えられる。また図 2 の各脂肪酸含有率について、両反応系を比較すると、 BF_3 濃度の小さい $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}=0.4\sim 0.5$ の範囲で、ジイソブテンに直接一酸化炭素、水が付加して分枝 C_9 脂肪酸を生成するか、解重合して *tert*-ブチルカチオンを生成し TMAA となり、またイソブテン系では、イソブテンから TMAA を生成するか、重合により分枝 C_9 , C_{13} 脂肪酸などの重合酸を生成する反応が主反応で、いずれも Hydride ion transfer 反応はおそいと考えられる。 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}=0.7$ 以上の BF_3 濃度では C_7 以上の高級脂肪酸や TMAA 含有率が減少し、DMBA が増すことから、ジイソブテンは重合、解重合、不均化などの副反応により種々の炭素数のカルボニウムイオンを生成し、これらとイソペンタンとの Hydride ion transfer 反応が速くなると考えられる。さらに、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}=0.9$ になると、イソブテン系の時より程度は小さいが、DMBA 収率は減少した。また、この反応後期に一酸化炭素圧力が上昇することが認められたことから、生成した脂肪酸の脱カルボニル化が進み、DMBA 収率も減少したと考えられるが、理由についてはまだ明確でない。この点についてはイソブテン系も同じ傾向を示した²⁾。なお、第三級脂肪酸の脱カル

ポニル化反応については後述する。

表1(2)の反応時間についても、イソブテンの時と同じ傾向を示したり。すなわち、全脂肪酸収率は一次的なカルボキシル化が終る20分以後4時間まで約50 mol%と一定値を示すが、生成脂肪酸中の成分組成は反応時間の経過とともに次第に変化する。TMAA収率は17~18%一定であるが、DMBA収率は次第に増し(15→26%)、同時にこれら以外的高级脂肪酸が減少している。この理由については、イソブテン系の場合と同じと考える。

表1(3)でジイソブテン/イソペンタンモル比の影響を観察し、イソブテン系の結果も比較のため示した。実験88, 82からジイソブテン/イソペンタンを1/2から1/4とイソペンタンの量を増すと、全脂肪酸収率が6%, DMBA収率が約10%増し、その他の脂肪酸収率が前の条件の場合の1/2以下に減少した。また、イソブテン系においても同様の結果が得られている。すなわち、イソブテンあるいはジイソブテン濃度に対し、Hydride ion 供与体であるイソペンタン量を増すことにより、Transfer反応が速くなると考えられる。この結果はKramer⁴⁾のtert-塩化ブチルと数種の供与体との間のTransfer反応の結果と一致している。

さきに述べたようにジイソブテンは反応初期に解重合により大部分tert-ブチルカチオンを生成すると考えられるから、ジイソブテン系とイソブテン系を比較する時、ジイソブテン/イソペンタン=1/4(モル比)とイソブテン/イソペンタン=1/2とがほぼ対応すると考えられ、したがって、図1で両反応系とも1/2のモル比で比較しているため、ジイソブテン系で全体的にDMBA、全脂肪酸収率が低い値を示している。このことを考慮すると実験88と15, 82と90を比較し、いずれのモル比においてもイソブテン系がDMBA、全脂肪酸収率とも4~5%大きく、TMAAについては同じであった。したがって、この反応においてイソブテンがHydride ion受容体としての活性が大きいと考えられ、反応初期においてジイソブテンは解重合、イソブテンは重合反応を経過するが、その後の反応過程は類似していると考えられる。

3.2 生成物中のイソブタンおよび飽和炭化水素

反応の過程でHydride ion transferを経る結果、次に示すように種々のカルボニウムイオンとイソペンタンから、tert-ペンチル陽イオンと種々の炭素数の飽和炭化水素が生成する。たとえばtert-ブチル陽イオンはイソブタンになる。したがって、反応後の

廃ガス中にイソブタンが存在するはずである。ガスクロマトグラフによる廃ガス分析の結果イソブタンが確認された。なお、未反応イソブテンは触媒のBF₃濃度BF₃/H₂O=0.6以下の時、わずかに見出された。次の表2に二、三の実験の結果得られた反応後廃ガス中のイソブタン量を示した。

表2 反応後ガス中のイソブタン量

IB/IP=0.25 mol/0.50 mol あるいは DIB/IP=0.30 mol/0.60 mol,
BF₃ 0.4 mol, 反応温度 75℃, 反応時間 4 hr, 一酸化炭素圧 20 kg/cm²

実験番号	反応系	BF ₃ /H ₂ O	全ガス量 (l) NTP	イソブタン			DMBA収率 (mol%)
				含有率 (vol%)	含有量 (mmol)	生成率 (mol%)	
42	IB-IP	0.80	3.60	5.5	8.85	3.5	39.9
43	"	0.70	3.44	5.4	8.30	3.3	30.7
44	"	0.60	3.18	1.8	2.56	1.0	15.7
82	DIB-IP	0.80	2.90	9.6	12.50	2.1	26.0

表2に示されるように、原料イソブテンのモル数あるいはジイソブテンのモル数の2倍量を基準として算出したイソブタン生成率は同じ基準で算出したDMBA収率の約1/10程度であった。したがって、ジイソブテン系、イソブテン系どちらについても、Hydride ion受容体として作用するtert-ブチル陽イオンはわずかで、大部分は他の種々の炭素数のカルボニウムイオンが受容体として作用していると考えられる。

一方、液状生成物から脂肪酸成分を分離した後の混合物中には未反応イソペンタン、飽和炭化水素、オレフィン重合物およびわずかなエステルなどが含まれていると考える。いま、イソブテン系からのDMBA生成最適条件で反応時間4時間以上の時に得られた脂肪酸分離後の生成物を濃硫酸で洗浄し、不飽和炭化水素および含酸素化合物を除いた成分についてガスクロマトグラフ分析と赤外吸収スペクトル分析を行なった。この赤外吸収スペクトルを図3に示す。この図から1850~1640 cm⁻¹におけるカルボニル基の伸縮振動による吸収が認められないことから、この成分中にはエステルは含まれず、飽和炭化水素混合物と推定される。また1365~1390 cm⁻¹の数本の吸収はC-CH₃、C-(CH₃)₂、C-(CH₃)₃などのC-H変角振動、1200、1250 cm⁻¹は2,2-ジメチル置換体の骨格振動、1170 cm⁻¹付近の吸収はイソプロピル置換体の骨格振動を示すと考えられ、この成分は種々の炭素数の分枝状飽和炭化水素混合物と推定される。

図3 飽和炭化水素成分の赤外吸収スペクトル

図4に中性成分のガスクロマトグラムを示した。このクロマトグラム中の既知成分イソペンタン、イソオクタンの保持容量とほかの主なるピーク成分の保持容量の比較および片対数紙上における保持容量と炭素数との関係あるいは保持容量と推定沸点との関連から、この成分はほぼ同じ構造部分を持つ種々の炭素数の分枝状飽和炭化水素と推定され、赤外吸収スペクトルの結果と一致する。

以上の結果から、前に述べたようにイソペンタンとのHydride ion transferは種々の炭素数の不飽和炭化水素との間で進み、また、種々の炭素数の脂肪酸の一部は種々の炭素数の飽和炭化水素の二次的Hydride ion transferによって生成すると考えられる。

3.3 三フッ化ホウ素・水系触媒中の脂肪酸組成

イソブテン-イソペンタンあるいはジイソブテン-イソペンタンから得られる反応生成物は多くの場合、下層の暗褐色触媒層と上

図4 飽和炭化水素成分のガスクロマトグラム

—: イソペンテン-イソペンタン系反応, ----: ジイソペンテン-イソペンタン系反応

層の無色透明なイソペンタン層の二層に分離し、オートクレーブから取り出されるが、生成した脂肪酸がそれぞれの層から抽出された。また、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}=0.7$ 以上の触媒を用いると、生成した脂肪酸の大部分が触媒層中に存在していることが認められた。ここでは、反応に用いた触媒の $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比による両層中の脂肪酸組成の変化を検討した。その結果を表3に示し、また触媒層と

図5 触媒層とイソペンタン層の脂肪酸分布

○: 全脂肪酸, ○: 触媒層よりの脂肪酸, ⊗: イソペンタン層よりの脂肪酸

表3 触媒層とイソペンタン層の脂肪酸組成

IB/IP=0.25 mol/0.50 mol, $\text{BF}_3=0.4$ mol, 反応温度 75°C , 一酸化炭素圧 20 kg/cm^2 , 反応時間 4 hr

実験 No.	層	$\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$	全脂肪酸収率 (mol%)	酸価	脂肪酸含有率 (%)			収率 (mol%)		
					TMAA	DMBA	重合酸	TMAA	DMBA	重合酸
42	{IP Cat.	0.8	6.3	439	10.9	52.5	36.6	0.9	17.0	3.6
			56.0	479	25.0	64.2	10.8	16.1	36.3	39.9
43	{IP Cat.	0.7	17.3	433	18.8	34.5	46.7	4.1	25.9	6.7
			55.0	511	36.9	46.0	17.1	21.8	24.0	30.7
44 ^{a)}	{IP Cat.(1) Cat.(2)	0.6	31.0	507	52.5	28.9	18.6	17.6	8.5	15.7
			22.7	510	62.4	27.0	10.6	15.3	15.8	1.4
			7.2	524	69.5	20.3	10.2	5.2	1.4	

a) 上層のイソペンタン層 (IP 層) と中間層の暗褐色層 (Cat.1) および下層の薄黄色透明層 (Cat.2) の3層に分離した。

表4 三フッ化ホウ素-水錯合体と脂肪酸混合物

脂肪酸組成: TMA 27.4%, DMBA 48.1%, 重合酸 24.5%, $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}=0.80$

脂肪酸	錯合体	上層			下層		
		(wt%)	(wt%)	全重量 (wt%)	(wt%)	(wt%)	全重量 (wt%)
1	51	49	67		33		
2	24	76	40		60		
3	14	86	25	16.1	40.6	43.3	75
					34.4	50.8	14.8

イソペンタン層に分布する全脂肪酸収率の変化を図5に示した。表3, 図5よりわかるように、触媒の $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比が小さくなるにしたがいイソペンタン層に含まれる脂肪酸量が増加した。たとえば、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比 0.8 の時、全脂肪酸量のうちイソペンタン層に含有される比は、表に示された条件で約 10 mol% であり、モル比 0.7 では約 25%, モル比 0.6 では約 50% であった。また、イソペンタン層と触媒層に含まれる脂肪酸組成に大きい違いがあった。表3の結果からわかるように、どの $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ モル比の時も、イソペンタン層には重合酸が多く、触媒層には TMAA や DMBA などの低分子量脂肪酸が多く含まれていた。

以上のように、生成した脂肪酸は触媒の BF_3 濃度が増すほど、多量の脂肪酸が触媒層中に溶解し均一相となった。このことは、逆に分枝脂肪酸と三フッ化ホウ素-水錯合体をよく混合することによっても認められた。たとえば、 $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}=0.8$ の錯合体に混合脂肪酸 (TMAA=27.4%, DMBA=48.1%, 重合酸=24.5%) を加え混合すると、表4に示すように、上層の暗褐色層と下層の淡黄色透明層の二層に分離した。この上下二層を分離し重量百分率を求め、さらにこの両層を水で処理して脂肪酸を遊離させると、大部分の脂肪酸は上層中に含まれていた。また表4中の No. 3 について、この上、下層それぞれに含まれる混合脂肪酸の組成を測定した結果、表に示すように TMAA, DMBA などの低分子量脂肪酸は下層中に多く、重合酸は上層中に多く含まれていることが認められた。次に、室温における種々の BF_3 濃度の錯合体に対する TMAA の溶解量を測定した結果、表5に示すように $\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}=0.7$ 以上で、TMAA の溶解性が急激に増すことがわかった。

表5 三フッ化ホウ素-水錯合体に対する TMAA 溶解量

$\text{BF}_3/\text{H}_2\text{O}$ (モル比)	0.46	0.55	0.60	0.70
TMAAg/100g- $\text{BF}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 錯合体	3.0	5.0	9.1	40

この三フッ化ホウ素-水錯合体中に溶解している脂肪酸の構造は次のように、脱水してアルキルアシルイオン型 (I) とプロトン化した脂肪酸型 (II) の2種がいずれも錯合体中の陰イオンとイオン対を形成していると考えられる。

これらのイオンの存在、性質などについては Deno ら⁵⁾や Olah ら⁶⁾により報告されている。Deno らは溶媒として 0 ~ 100% H_2SO_4 および 0 ~ 80% $\text{SO}_3\cdot\text{H}_2$

- 5) N. C. Deno, C. U. Pittman, Jr., M. J. Wisotoky, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4370 (1964).
- 6) G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3591 (1967).

SO₄ を用いて、第一級、第二級脂肪酸の RCOOH-RCOOH₂⁺ 間あるいは RCOOH₂⁺-RCO⁺ 間の平衡関係を核磁気共鳴吸収スペクトルにより検討し、単純な脂肪族カルボン酸は 10~25% SO₃-H₂SO₄ の範囲で RCOOH₂⁺ と RCO⁺ の濃度が等しくなり、90% 以上の RCOOH₂⁺ から 90% 以上の RCO⁺ に変化するのは SO₃ 濃度で 4% 以内という狭い範囲で進むと報告している。またプロトン化した脂肪酸は次の I と II の混成体と考え、共鳴混成体への寄与は I が大きいと述べている。

Olah らは核磁気共鳴吸収スペクトル分析により HSO₃F-SbF₅-SO₂ 溶液中で種々の脂肪酸のプロトン付加について研究を行ない、RCOOH₂⁺, RCO⁺ などの存在を確認している。

著者らも、TMAA を BF₃/H₂O=0.80, 0.98 2 種の錯合体に 17 wt% となるよう溶解し、この陽子共鳴吸収スペクトルを観察した結果、メチル基の共鳴線の位置は TMS 外磁標準として δ 値で、BF₃/H₂O=0.98 の時 -1.32 ppm, BF₃/H₂O=0.80 の時 -1.36 ppm となり、ほぼ一致した。また、イソ酪酸の場合についても行ない、Deno らの濃硫酸・無水硫酸溶媒中での結果と比較し、BF₃/H₂O=0.8 以上の範囲で TMAA はプロトン化した型で存在すると推定され、三フッ化ホウ素-水錯合体に対する TMAA の溶解性が、BF₃ 濃度の増加とともに増したのは、このプロトン化した型が、溶媒の酸性度の増加とともに増すためと考えられる。

3.4 三フッ化ホウ素・水錯合体による第三級脂肪酸の脱カルボニル化反応

第三級脂肪酸の脱カルボニル化反応についてはいくつか報告があるが、Lundeen⁷⁾ は濃硫酸中で顕著な脱カルボニル化が起こらないような条件を選び、2,2-ジメチル吉草酸など 3 種の第三級 C₇ 脂肪酸の異性化を検討し、この結果を Meinwald ら⁸⁾ の結果と関連させ、異性化の過程で一部脱カルボニル化-カルボニル化の過程を経ることを、一酸化炭素とカルボキシル基中の C¹⁴ の交換から確認している。また、Pincok ら⁹⁾ は濃硫酸-発煙硫酸、一酸化炭素の存在下で *trans*-デカリンカルボン酸-(9) が *cis* 型に異性化することを見出し、脱カルボニル化-異性化-再カルボニル化の過程を経ると考えている。

以上のように第三級脂肪酸の脱カルボニル化は濃硫酸中、一酸化炭素雰囲気でも比較的容易に進むが、ここではまだ報告のない三フッ化ホウ素-水錯合体中での第三級脂肪酸の脱カルボニル化反応の結果を示すとともに、その反応過程について検討した。

3.4.1 実験方法と結果 試料として用いた第三級脂肪酸はイソブテン系より得られた脂肪酸混合物から精留により分離された TMAA, DMBA およびその他

の高級脂肪酸混合物（主として C₉, C₁₈ 脂肪酸）留分であった。

この反応で、反応系中にベンゼンを共存させることにより、脂肪酸の脱カルボニル化により生成する種々の炭素数のカルボニウムイオンからアルキルベンゼンの生成することが認められた。なお、ベンゼンを反応系中に添加することは、第三級脂肪酸の脱カルボニル化を促進させる可能性もあるが、この効果は用いた脂肪酸については同じであると仮定し考察した。

反応は内容積 300 ml 電磁上下かきまぜ式オートクレーブで行なった。所定量の錯合体、脂肪酸試料、ベンゼン（脂肪酸：ベンゼン=1：2 モル比）を入れ、一酸化炭素雰囲気下にかきまぜつつ約 30 分で反応温度まで昇温し反応を開始した。所定時間反応後オートクレーブを水冷し、生成物を得た。液状生成物は前報¹⁾ の処理法にしたがい未反応脂肪酸とベンゼン層に分離した。未反応脂肪酸とベンゼン層中のアルキルベンゼンをガスクロマトグラフィーにより定量し、反応脂肪酸量を求め脱カルボニル化反応率を計算し、また反応脂肪酸量を基礎にアルキルベンゼンの選択率を算出した。結果を表 6 に示す。反応に用いた脂肪酸試料の純度を表 6 の注に示したが、反応率は TMAA あるいは DMBA を基礎に計算した。また重合脂肪酸の酸価は 314 で、TMAA や DMBA を含まず、平均炭素数は 10.5 となる。

3.4.2 考察 表 6 の結果から、錯合体の BF₃/H₂O モル比が大きき、100°C までの範囲で反応温度が高いほど第三級脂肪酸の脱カルボニル化反応が容易に進むことが認められた。たとえば、TMAA は 98°C, BF₃/H₂O=0.9 で脱カルボニル化率は 86% であり、*tert*-ブチルベンゼンの選択率は温和な条件で大きかった。この反応は次のように考えられる。

DMBA についても同様であり、さらに高級脂肪酸の脱カルボニル化の際は、試料中に TMAA は含まれていないが、生成したアルキルベンゼン中に *tert*-ブチルベンゼンが含まれていることが認められ、これは高級脂肪酸から解重合により二次的に *tert*-

表 6 三フッ化ホウ素-水錯合体による第三級脂肪酸の脱カルボニル化

実験番号	脂肪酸 ^{a)}	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	BF ₃ (mol)	BF ₃ /H ₂ O (mol比)	脂肪酸/ ベンゼン (mol比)	脱カルボ ニル化反 応率 ^{b)} (mol%)	選択率(mol%) ^{c)} tert-ブチル ベンゼン	tert-アミル ベンゼン
B 1	TMAA	100	1.0	0.5	0.97	0.25/0.50	84	75	—
B 2	"	98	3.5	0.4	0.90	0.18/0.40	86	65	—
B 3	"	98	3.5	0.4	0.80	"	63	75	—
B 5	"	75	4.0	0.6	0.80	"	32	98	—
B 6	DMBA	98	1.3	0.4	0.90	0.19/0.40	49	—	58
B 7	"	98	3.5	0.4	0.90	"	78	—	56
B 8	PA	75	4.0	0.6	0.80	0.17/0.40	27	19	こん跡
B 9	"	98	3.5	0.4	0.90	0.13/0.40	43	11	"

a) カルボキシル化反応生成物の精留留分

純度：TMAA 90 wt%, DMBA 95 wt%

PA (重合酸)：酸価 314, TMAA, DMBA は含まず (平均炭素数 C_{10.5})

下記の反応率などの計算の基礎は不純物を除いた量である。

b) 脱カルボニル化反応率 = [(原料脂肪酸 - 未反応脂肪酸) mol / 原料脂肪酸 mol] × 100

c) 選択率 = (生成アルキルベンゼン mol / 反応脂肪酸 mol) × 100

- 7) A. Lundeen, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3228 (1960).
- 8) J. Meinwald, H. C. Hwang, D. Christman, A. P. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 483 (1960).
- 9) R. E. Pincok, E. Grigat, P. D. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6332 (1959).

ブチルカチオンを生成したためと考えられる。たとえば、イソプテンの三量体脂肪酸 (C_{18} 脂肪酸) では、次のように解重合により最大三倍モル量の *tert*-ブチルカルボニウムイオンを生成する。

したがって、三量体脂肪酸の脱カルボニル化により最大三倍モル量の *tert*-ブチルベンゼンが生成する。表 6 中の B-8, B-9 の選択率の算出にはこの点を考慮した。*tert*-アミルベンゼンは痕跡程度しか生成しなかったから、脱カルボニル化反応率と *tert*-ブチルベンゼン選択率との差は二置換体などのアルキルベンゼンに変化したと考えられる。TMAA, DMBA および高級脂肪酸の脱カルボニル化に対する反応性を比較すると、表 6 から $98^\circ C$, $BF_3/H_2O=0.9$, 3.5 時間の反応条件で TMAA (86%) > DMBA (78%) > 高級脂肪酸 (43%) の順であった。

3.5 反応過程

3.2 で述べたように、イソプテン-あるいはジイソプテン-イソペンタン系の反応の結果、種々の炭素数の分枝状飽和炭化水素が生成していることから、反応の過程で種々の炭素数のカルボニウムイオンが、重合、解重合あるいは不均化反応などの副反応により生成すると考えられる。重合と解重合反応は可逆反応で、低温では平衡はほとんど重合に傾き、温度の上昇とともに次第に解重合に有利になると考えられている¹⁰⁾。すなわち、イソプテンあるいはジイソプテンの重合あるいは解重合反応により C_4^+ , C_8^+ , C_{12}^+ , C_{16}^+ ……などの炭素数のカルボニウムイオンが生成する。

また、同時にイソプテン重合物の不均化分解反応により、(1) 式に示すように C_{12}^+ から C_8^+ , C_6^+ , C_7^+ などの種々の炭素数の

カルボニウムイオンが生成すると考えられる。この分解反応については、Hofmann, Schriesheim らの炭素同位体による研究により確認されている⁹⁾。さきに述べたような副反応により連続した炭素数のカルボニウムイオンが生成し、これらがイソペンタンとの Hydride ion transfer を経ることにより、多くの種類の分枝状飽和炭化水素混合物となる。

著者らは前報¹⁾において、反応時間の影響を観察し検討したが、ここでさらに上に示すような副反応も含め、DMBA の生成過程について述べる。すなわち、反応開始後約 15 分における DMBA, TMAA およびその他の炭素数の脂肪酸の含有率がほぼ等しいことから、イソプテンのカルボキシル化、重合、不均化反応後のカルボキシル化および Hydride ion transfer を経て後のイソペンタンからのカルボキシル化の三つの反応が平行して進み、次に反応開始後、約 15 分以降は時間の経過とともに DMBA 収率が増加するが、全脂肪酸収率は変化せず、TMAA や重合脂肪酸含有率が減少しているから、この一酸化炭素付加反応は可逆反応であり、一度生成した重合脂肪酸が脱カルボニル化反応により二次的に生成したカルボニウムイオンとイソペンタンとの Hydride ion transfer により、すなわち、Decarbonylation-Hydride ion transfer-Recarbonylation を経て、時間の経過とともに DMBA 含有率が増すと考えられる。

(昭和 43 年 10 月、化学関係学会連合秋季大会で一部発表)

10) 勝野正治, 工化, 44, 831 (1941).