ブチルアミンとカプリン酸メチルとの反応^{*1}

(昭和46年4月16日受理)

和泉 学^{*2}・喜多 正義^{*3}

6種類のブチルアミンをカプリン酸メチルとエタノール中で反応させた結果、置換アミド生成反応とともにエステル交換反応を起すことを認めた。その反応の度合は、アミンの種類、反応温度、混和モル比に大きな影響を受けるが、エタノール溶液中におけるアミンの塩基度の大きさの順に進行することを確認した。同一アミンについては、アミンの添加量の増加につれて置換アミド生成反応がエステル交換反応よりも進行した。

1 緒 言

100°C 以下の経済的温度で、高級脂肪酸モノエステルのアミノリシス反応をエタノール中均一系で実施しようとした。この報文はこの目的のための基礎実験に関するものである。試料としては取り扱いやすさの点から、ブチルアミンとカプリン酸メチルを選んだ。これに類する無溶媒アミノリシス反応においては、水酸化カリウムおよびナトリウムメチラートが触媒として使用され¹⁾、有効性が示されているので、著者らは反応系の塩基度に着目するとともに、強塩基性イオン交換樹脂の触媒作用も検討した。

2 実 験

2・1 試 料

2・1・1 カプリン酸メチル および カプリン酸エチル カプリン酸とメタノールまたはエタノールとから常法によって合成した。カプリン酸メチルはケン化価 302.7 (計算値 301.2)、ガスクロマトグラフィーによる純度 99.6%、カプリン酸エチルはケン化価 281.5 (計算値 280.1)、ガスクロマトグラフィーによる純度 99.4%。

2・1・2 モノアミン 表1に示すように6種類のブチルアミンを用いた。

市販品を蒸留使用。表1の純度はアミン価より求め、アミン価は水酢酸溶媒で過塩素酸による電位差滴定により求めた²⁾。

2・1・3 脱水エタノール 常法によりエタノールと生石灰粉を300 g/l の割合で4時間煮沸還流後精留した。

表1 試料アミン類の性状

区 分 No.	品 名	bp (°C)	アミン価		純 度 (%)
			測定値	計算値	
1	ブチルアミン	77.4~77.8	752.7	767.2	98.1
2	sec-ブチルアミン	62.6~63.0	755.1	767.2	98.4
3	モノイソブチルアミン	67.6~68.0	741.1	767.2	96.9
4	ジブチルアミン	159.6~160.0	431.0	434.1	99.3
5	ジイソブチルアミン	138.0~139.0	425.4	434.1	98.0
6	トリブチルアミン	96.6~97.4/ 40 mmHg	297.6	302.7	98.3

*1 この報文を「アミン類の反応および利用(第1報)」とする。

*2 Gaku IZUMI 工業技術院東北工業技術試験所：仙台市原町苦竹。

*3 Masayoshi KITA 工業技術院名古屋工業技術試験所：名古屋市北区平手町。

1) J. A. Monick, J. Amer. Oil Chemists' Soc., 39, 213 (1962)。

2) S. Siggia (桑田訳), “官能基による有機定量分析”, 丸善 (1957) p. 101。

2・1・4 強塩基性イオン交換樹脂 アンバーライト IRA-401 (分析用) 市販品の所定量を蒸留水で膨潤させた後イオン交換塔に充填し、常法によって処理して完全に -OH 型となったものを、水洗後脱水エタノールでおきかえてそのまま保存した。調製した樹脂の交換容量の測定値³⁾は 3.28 meq/g 乾燥樹脂。

2・1・5 試薬 市販 GR 品。

2・2 実 験 方 法

2・2・1 反応温度の検討 カプリン酸メチルに対するブチルアミンの添加量を 1:1 モル比とした場合の反応温度の影響を検討した。脱湿管付還流器に 50 ml ヘルツ型 2 ロフラスコを用い、ブチルアミン 3.66 g (5.004×10^{-2} mol) およびカプリン酸メチル 9.32 g (5.002×10^{-2} mol) をそれぞれ脱水エタノール 10 ml に溶かして混和した後、ガスクロマトグラフィー用内部標準試料として 1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタリン 3.31 g ((2.503×10^{-2}) mol) 以下 T と略記) を加え、さらに脱水エタノール 5 ml を追加して所定濃度 (エステル 9.32 g/エタノール 25 ml) とした。

溶液調製後直ちにこの溶液のガスクロマトグラフィーを行ない、溶液 2 ml ずつフラスコに採取して 15, 35 および 50°C に所定時間静置し、反応におよぼす温度の影響を調べた。一方、残液は窒素気流中グリセリン浴で加熱煮沸し、0.5, 1~4 時間後の経時変化をガスクロマトグラフィーで調べた。

2・2・2 混和比の影響 カプリン酸メチルに対するアミンの添加割合を 1:10 モル比に高め、反応におよぼす混和比の影響を調べた。すなわち、ブチルアミン 3.66 g (5.004×10^{-2} mol) およびカプリン酸メチル 0.933 g ((5.008×10^{-3}) mol) (T: 0.34 g (2.57×10^{-3} mol)) を脱水エタノール 2.5 ml に溶かし、所定濃度 (エステル 0.933 g/エタノール 2.5 ml) とした。2・2・1 の方法で反応させて、各反応温度における経時変化を求めた。

2・2・3 強塩基性イオン交換樹脂の添加効果 1:1 および 1:10 モル比に調製した溶液に、-OH 型としたアンバーライト IRA-401 (分析用) を 4, 8, 16 g ずつそれぞれ添加した後、煮沸して反応におよぼす樹脂の添加効果を検討した。

2・2・4 アミンの種類による影響 カプリン酸メチルのエタノール溶液に対する各ブチルアミンの添加割合を 1:10 モル比と一定にし、前述のように煮沸温度で反応させてアミンの種類による反応の難易を検討した。表2にそれぞれの場合の添加量を示した。

2・2・5 反応生成物の検索 反応生成物の確認および生成率の測定はガスクロマトグラフィー、赤外吸収スペクトル分析、元素

3) 清水 博, “イオン交換樹脂”, 共立 (1961) p. 88。

表 2 添加割合 (1:10 モル比)

アミンの種類	アミン (g)	カプリン酸メチル (g)	テトラヒドロナフタリン (g)	エタノール (ml)
sec-ブチルアミン	3.66	0.94	0.34	2.5
イソブチルアミン	7.31	1.86	0.66	5.0
ジブチルアミン	12.93	1.87	0.66	5.0
ジイソブチルアミン	6.46	0.94	0.33	2.5
トリブチルアミン	9.24	0.93	0.34	2.5

分析などで行なった。

2・2・5・1 減圧蒸留 ブチルアミン反応物のうち、T を添加しない試料は、ロータリーエバポレーターを用い 35°C で溶媒および過剰のブチルアミンを減圧除去した。次にエタノールに溶かし、窒素気流中、6~8 mmHg で蒸留し、各留分をさらにガスクロマトグラフィーで調べた。

2・2・5・2 アミノ基の定量 スイス Metrohm 社ポテンシオグラフ E 336 型 (EA 120×複合ガラス電極) を使用。試料は氷酢酸に溶解し、N/10 過塩素酸酢酸溶液で滴定してアミノ基を定量した²⁾。

2・2・5・3 ガスクロマトグラフィー FID 式島津 GC-1 C 型、カラム直径 3 mm×長さ 113 cm、固定相 20% Apiezon L-ダイヤソリッド M (60~80 mesh)、キャリアガスはヘリウム、カラム温度は昇温プログラム (表 3) で調節した。

表 3 昇温プログラム

アミンの種類	プログラミング		
	初期温度(°C): 保持時間(min)	昇温速度 (°C/min)	後期温度(°C): 保持時間(min)
ブチルアミン } sec-ブチルアミン } イソブチルアミン }	70:3	8	230:10
ジブチルアミン } ジイソブチルアミン }	100:2	8	230:30
トリブチルアミン	150:2	4	230:30

2・2・5・4 赤外吸収スペクトル分析 元素分析および融点測定
赤外吸収スペクトル分析: Perkin Elmer 社 21 型, Nujol 法。
元素分析: 柳本 CHN コーダー MT 2 型, 標準試料アンチピリン。融点測定: スイス Mettler 社全自動融点測定装置 FP-1, デジタル表示, 昇温速度 1°C/min。

3 実験結果および考察

3・1 反応温度と生成量

カプリン酸メチル対ブチルアミンが 1:1 モル比の場合, 反応物のガスクロマトグラフィーを行なうと, いずれの反応温度でも試料のピークに続いて, P₁ および P₂ の二成分が検出された。P₁, P₂ の生成量は図 1 に示すように, いずれの反応温度においても加熱時間とともに, また反応温度が高くなるにつれて増大し, かつ P₁>P₂ の関係がみられた。

3・2 混和比と生成量

P₁ および P₂ の生成量は反応温度が高くなるにつれて増大したが, 煮沸温度におけるカプリン酸メチル対アミンの混和比の影響は図 2 に示すように, アミン添加量を 1:1 から 1:10 と高めると, P₁, P₂ ともに 1:1 の場合より増大し, 特に P₂ の増加率は P₁ よりも遙かに大きくなった。さらに 1:1 の場合の P₁>P₂ 関係が逆になり P₁<P₂ の関係が新しく生じた。この関係は, 図示した以外の反応温度の場合にも認められた。

3・3 反応生成物の検索

3・3・1 P₁ 成分の検索 減圧蒸留で得た P₁ 留分 (淡黄色, bp

図 1 反応温度と生成量

反応温度(°C) 煮沸 50 35 15
P₁ ● ▲ ■ ▼
P₂ ○ △ □ ▽

図 2 煮沸温度における混和モル比の影響

混和比((カプリン酸メチル/ブチルアミン) (mol)) 1:10 1:1
P₁ ● ▲
P₂ ○ ▽

112~114°C/8 mmHg) は, ガスクロマトグラムおよび赤外吸収スペクトルからカプリン酸エチルであり, 反応溶媒のエタノールとのエステル交換反応⁴⁾ により生成したことを確認した。

3・3・2 P₂ 成分の検索 減圧蒸留で得た留分 P₂ (bp 170.8~171.2°C/5.8 mmHg) は白色パラフィン状の固体で, そのガスクロマトグラフィーで不純物として 0.37% のカプリン酸メチルを含むのみの, ほとんど単一成分であることを示した。P₂ の赤外吸収スペクトルには 5.72 μ のエステルによる吸収は検出されず, 3.03 μ, 3.25 μ (ν-NH), 6.07 μ (νCO), 6.41 μ (δNH+νCN) の N-置換アミドによる吸収が強く, カプリン酸メチルとブチルアミンとの間にアミノリシス反応が行なわれたことを示している。融点 41.3°C, 分子量 m/e 227 (計算値 227.4 (日立 RMU 7 型二重収束質量分析計))。元素分析値は C 73.92%, H 12.87%, N 6.13% で C₁₄H₂₉NO としての計算値 C 73.95%, H 12.85%, N 6.16% とよく一致した。

以上の測定結果から P₂ は置換アミド生成反応⁴⁾ により生成し

4) 和泉, 喜多, 油化学, 18, 27 (1969)。

た *N*-ブチルデカンアミド $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ であることを確認した。

3・4 反応系の塩基度と強塩基性イオン交換樹脂の添加効果

煮沸温度におけるブチルアミンの反応は混和モル比によりそれぞれ主反応生成物が異なり、1:1 モル比の場合は $P_1 > P_2$ 、すなわちエステル交換反応の方が置換アミド生成反応よりも進み、1:10 モル比とアミンの添加量を高めると $P_1 < P_2$ と逆転、すなわち、エステル交換反応よりも置換アミド生成反応の方が進行した。また、この両反応生成物の合計量は 1:1 モル比よりも 1:10 モル比の方がより増大することを確認した。これらの反応の進行に反応系の塩基度がどの程度影響するかを調べるために、1:10 モル比の反応系に強塩基性イオン交換樹脂アンバーライト IRA-401 を添加して、反応を行なわせた。図 3 に示すように、塩基性樹脂を添加すると無添加の場合よりも置換アミド生成反応が抑制され、逆にエステル交換反応が著しく増大した。そしてカプリン酸エチルの生成量はほぼ 0.5 時間で平衡値に達した。この傾向は 1:1 モル比の場合も同じで、樹脂の添加にともなってカプリン酸エチルの生成量は増加したが、置換アミド生成反応は進行しなかった。図 3 はアンバーライト IRA-401 を 4 g 添加した場合を示した。

これらの結果から、実験条件下では強塩基性イオン交換樹脂の添加は置換アミド生成反応の触媒的作用を示さないことを確かめた。

3・5 アミンの種類および塩基度との関連

図 4 にアミンの種類と反応度合との関係を示す。採用反応条件はブチルアミンの場合に最も反応が進行した 1:10 モル比、煮沸温度を選んだ。図から明らかなように P_2 生成の置換アミド生

図 3 強塩基性イオン交換樹脂の添加効果
(アンバーライト IRA-401, 4g, 1:10 モル比)

P_1 ○ 添加 (A)
 P_2 ● 無添加 (B)

図 4 アミンによる変化
(1:10 モル比, 煮沸温度)

アミンの種類 P_1 ▲ sec-ブチルアミン ● イソブチルアミン ▼ ジブチルアミン ■ ジイソブチルアミン ◆ ブチルアミン
置換アミド △ ○

成反応はブチルアミン>イソブチルアミン>sec-ブチルアミンの順に進行し、 P_1 生成のエステル交換反応はブチルアミン>sec-ブチルアミン>イソブチルアミン>ジブチルアミン>ジイソブチルアミンの順に進行した。

図示以外のアミン類は 4 時間までの反応では P_1 , P_2 いずれの反応生成物も検出されなかったが、室温においても徐々に反応が進行し、その他のアミンの場合と同じ反応の傾向を示すことを確かめた。

上述の結果のように、アミンの種類により各生成量が異なることを確かめたので、アミンの塩基度合との関連性を求めるために、反応条件と同じ混和モル比におけるアミンのエタノール溶液につ

表 4 アミンエタノール溶液のみ
かけの pH
(反応条件と同一混和比における)

アミンの種類	みかけの pH
ブチルアミン	13.08
sec-ブチルアミン	12.62
イソブチルアミン	12.48
ジブチルアミン	12.06
ジイソブチルアミン	10.78
トリブチルアミン	9.26

いて、みかけの pH を測定して表 4 に示した。

その結果、両反応ともアミンのエタノール溶液の塩基度の大きさにほぼ比例して進行したことを確認した。

4 ま と め

本実験において得られた結論は次のとおりである。

1) 反応溶媒をエタノールとし、カプリン酸メチルとモノアミン類との反応をガスクロマトグラフィーを主にして追跡し、主反応はエステル交換反応および置換アミド生成反応であることを確かめた。

2) 両反応とも反応時間に比例して進行するが、大きな影響を与えるものは、アミンの種類、反応温度である。

3) 反応の度合はアミンのエタノール溶液の塩基度の大きさに順に進行する。

4) プチルアミンについては、混和比を 1:1 モル比とするとエステル交換反応が置換アミド生成反応よりも進み、1:10 モル比とすると両反応の進行関係は逆になった。

5) 強塩基性イオン交換樹脂を添加すると、置換アミド生成反

応は抑制され、エステル交換反応のみ進行した。

(1967 年 10 月 19 日、日本化学会東海支部大会で講演)

なお、マススペクトル分析を担当された名古屋工業技術試験所 牧保夫技官に厚く感謝の意を表する。

***p*-置換- β -フェニルエタンスルホン酸ナトリウムの 水酸化リチウムとの溶融反応の速度論的考察**

(昭和 46 年 5 月 20 日 受理)

中西 三郎・吉 村 太^{*1}

p-置換- β -フェニルエタンスルホン酸ナトリウムの LiOH との溶融反応を熱天秤を用いて、スルホン酸量、アルカリ量および置換基の影響について速度論的に研究した。

反応速度は LiOH 量に依存せず、スルホン酸量に関係したので、スルホン酸塩 (*W*) の固体表面反応と考えて、次式によって速度定数 *k* を求めた。

$$-dW/dt = k W^{2/3}$$

フェニル基につく電子供与性の置換基は、反応速度をおおしく、 β -フェニルエタンスルホン酸、*p*-メチル- β -フェニルエタンスルホン酸、*p*-メトキシ- β -フェニルエタンスルホン酸の順に速度は小さくなり、 β 炭素の電子密度が大きくなることが考えられた。また加熱減量曲線から、活性化エネルギーを求めると、上記のスルホン酸の順に小さくなり、反応速度の関係と反対となった。しかしこの理由の満足な説明はできなかった。

1 緒 言

アルキルスルホン酸塩のアルカリ溶融反応が、スルホン酸基の脱離反応であることはよく知られている^{1,2)}。著者らは、アルキルスルホン酸塩のアルカリ溶融反応で、反応温度とスルホン酸の構造との関係から、反応温度は C-S 結合力および β 水素の酸性度と直線関係があることを述べた³⁾。またブタンスルホン酸塩の反応生成物の分析から、オレフィン生成の配向性が Hofmann 則にしたがうことを確かめた⁴⁾。

本報告は *p*-置換基を有する β -フェニルエタンスルホン酸ナトリウムを熱天秤を用いてアルカリ溶融反応を行ない、反応速度および活性化エネルギーにおよぼす置換基の影響について考察した。

2 実 験

2.1 試 料

1) β -フェニルエタンスルホン酸ナトリウム 合成方法は、既報³⁾に記載した。

2) *p*-メチル- β -フェニルエタンスルホン酸ナトリウム *p*-メチルアセトフェノンと臭素から *p*-メチルフェナシルブロミドを合成し⁵⁾、ついで亜硫酸ナトリウムと反応させて、*p*-メチルフェナシルスルホン酸ナトリウムをえた。これを 95% エタノール水

溶液で再結晶して精製し、ついでラネーニッケルで還元して、*p*-メチル- β -フェニルエタンスルホン酸ナトリウムをえた。なお還元は IR スペクトルで 1660 cm^{-1} のカルボニル基による吸収の消失で確かめた。またカルボニル基のメチレン基への完全な還元は、NMR スペクトルで確かめた。

えられたスルホン酸ナトリウムは 95% エタノール水溶液で 3 回再結晶を行ない、80°C に保った真空乾燥器中で 2 日間乾燥した。

分析値 C: 48.48%, H: 4.88%, S: 13.39%

計算値 C: 48.64%, H: 4.96%, S: 13.52%

3) *p*-メトキシ- β -フェニルエタンスルホン酸ナトリウム *p*-メトキシアセトフェノンと臭素から、*p*-メトキシフェナシルブロミドを合成し、ついで亜硫酸ナトリウムと反応させて、*p*-メトキシフェナシルスルホン酸ナトリウムとし、これをラネーニッケルで還元して、*p*-メトキシ- β -フェニルエタンスルホン酸ナトリウムをえた。

分析値 C: 45.31%, H: 4.60%, S: 13.52%

計算値 C: 45.38%, H: 4.62%, S: 13.45%

4) アルカリ 市販品特級 1 含水の水酸化リチウムを用いた。

2.2 アルカリ溶融反応

熱天秤は既報³⁾に記載したものと同じものを用い、また実験方法も既報³⁾と同一で、窒素気下減圧 2 mmHg で加熱し、昇温速度はすべて 3°C/min とした。

アルカリ溶融反応は、不均一反応であるからスルホン酸塩とアルカリの混合の仕方によって、反応温度あるいは速度が変化することがあるので、試料の粉碎と混合は一定条件で行なった。すなわち所定量のスルホン酸塩とアルカリをメノウ乳鉢の中で 20 回すりつぶし混合を行ない、乳鉢の壁から混合物をかき集めて、さらに 20 回すりつぶし、この操作を 5 回行なった。ついでこの

*1 Saburo NAKANISHI, Futoru YOSHIMURA 大阪府立大学工学部：堺市百舌鳥梅町。

1) P. B. Brindley, *J. Chem. Soc.*, **C**, 1966, 163.

2) T. Nakagawa, K. Miyajima, T. Uno, *J. Gas. Chromatog.*, **6**, 292 (1968).

3) 中西, 吉村, 工化, **74**, 407 (1971).

4) 中西, 吉村, 工化, **74**, 410 (1971).

5) *Org. Syn.*, Col. Vol. II, p. 480.