報 文

ブチルアルデヒドより 2-エチルヘキサノールの製造

Preparation of 2-Ethylhexanol from Butyraldehyde

織 戸 義 郎*

Yoshio Orito

要旨 ブチルアルデヒドの 2-エチルヘキセン-2-アル-1 への縮合、及びその水素添加による 2-エチルヘキサノールの製造について検討した。縮合には pH 13 以上のアルカリ水溶液が必要であり、苛性ソーダ濃度 3%、反応温度 40°C 附近が最適で、反応率は 100% に近く理論収率は 93% であった。水添収率はニッケル觸媒を用いるとき容易に 98% に達した。少量の水の存在はエチレン結合の還元を著しく促進するがカルボニル基の還元には影響は認められなかった。縮合液をそのまま水添したときの 2-エチルヘキサノールの収率はブチルアルデヒドに對して約 92% であった。部分水添により 2-エチルヘキサノールが得られた。

1. 緒 言

ブチルアルデヒドより 2-エチルヘキサノールの製造は既に工業的に実施せられつゝあるが、その反応条件、収率等の詳細に關しては殆ど發表されていない。著者は先にクロトンアルデヒドより 2-エチルヘキサノール製造の第 1 行程として、クロトンアルデヒドの部分水素添加によるブチルアルデヒドの製造について報告したが、本報に於ては引續いてブチルアルデヒドの 2-エチルヘキセン-2-アル-1 への縮合、及び 2-エチルヘキセン-2-アル-1 の水素添加による 2-エチルヘキサノールの製造を検討した結果について述べる。

2. ブチルアルデヒドの縮合による 2-エチルヘキセン-2-アル-1 の製造

實驗方法 縮合には苛性ソーダ水溶液を用い、裝置の要は“有機化合物合成法”の記載によつた。氣密攪拌機、還流冷却器、滴下ロウト、溫度計及び窒素導入管を取り付けた 500 cc の四口フラスコに苛性ソーダ水溶液 100 cc を入れる。次いで苛性ソーダ水溶液が規定せる反應溫度より 12° 程低い溫度に達するまでフラスコを加温したる後、滴下ロウトからブチルアルデヒド 100 g を攪拌しつつ滴下する。その際反應による發熱のために器内の溫度が規定せる溫度を 2° 以上越さぬよう注意し、滴下に約 20 min を要した。滴下後一定時間規定の溫度に保ちつゝ攪拌を續ける。本反應は互に混合しない二液層間の反應であるから攪拌の影響が特に大きいもの

と思われるので、攪拌はかなり激しく約 800 rpm で行つた。反應を窒素中で行う場合は還流冷却器の上端をゴム管で水中に連絡して外氣を遮斷し、窒素導入管から極めて徐々に窒素を送入しつゝける。反應終了せるときは油層をアルカリ液から別け、80 cc の水で 3 回洗滌した後、ガラス管の短片を填めた 胴長 12 cm の精溜管を付けて蒸溜を行つた。

試料 ブチルアルデヒドは市販品を蒸溜して 68~75°C の溜分を採り、鹽化カルシウムで脱水して再び蒸溜を行い、73.5~75°C の溜分を使用した。その純度は 98.3~98.5% であり、酪酸として 0.5~0.8% の酸を含有する。

實驗の結果及び考察 實驗の結果を第 1 表に示す。

2-エチルヘキセン-2-アル-1 は 20°C に於て水に 0.07% 溶解し、0.65% の水を溶解するから、縮合生成液は水洗の際極く少量は水に溶解し、又水で飽和されるものと考えられる。又この程度の水洗（リトマス試験紙では洗液は殆ど中性）では微量のアルカリが残存して蒸溜に際して影響する懸念があるので、生成液を稀磷酸で中和後水洗して蒸溜を行つた場合と比較してみたが蒸溜結果に差異は認められなかった。縮合生成液の分溜に於て 68~90°C の溜分は未反應ブチルアルデヒドと水の混合物と考えられる。90~165°C の溜分はブチルアルデヒド、水及び 2-エチルヘキセン-2-アル-1 の混合物である。165~176°C の溜分はその大部分は 172~175°C で溜出し殆ど 2-エチルヘキセン-2-アル-1 であるが尙僅く水を含んでいる。表中の反應率は 68~90°C 溜分のみを全部未反應ブチルアルデヒドと假定して算出した概略の値で

* 工業技術院東京工業試験所(東京都澁谷區)

第1表 ブチルアルデヒド縮合実験

実験 番号	反 應 条 件				生 成 物					反応率 %	2-エチル ヘキセナ ール理論 収率 %
	苛性ソーダ 濃度 %	外気	温度 °C	時間 hr	全 量 g	68~90° 溜 分 g	90~165° 溜 分 g	165~176° 溜 分 g	高沸点 物 g		
1	1	窒素	40	4	86.6	2.9	1.6	77.4	3.8	97.1	92.4
2	2	窒素	40	4	85.8	0.2	1.0	80.2	3.6	99.8	93.3
3	2	空気	40	4	85.6	0.2	1.2	79.6	3.7	99.8	92.6
4	3	窒素	40	4	85.3	—	1.0	80.4	3.1	100	93.3
5	3	空気	40	4	85.4	—	0.9	80.5	3.2	100	93.4
6	5	窒素	40	4	85.5	—	0.9	80.4	3.4	100	93.3
7	5	空気	40	4	85.2	—	0.8	80.3	3.3	100	93.2
8	10	窒素	40	4	85.7	—	1.2	77.6	6.2	100	90.1
9	10	空気	40	4	85.7	—	1.1	77.3	6.4	100	89.8
10	3	空気	30	5	85.5	0.4	1.3	79.5	3.5	99.6	92.7
11	3	空気	50	4	85.0	—	1.4	79.2	3.6	100	91.9
12*	3	空気	40	4	86.1	—	1.7	80.0	3.6	100	92.9

*ブチルアルデヒドにヒドロキノンに 0.5% 加えた。

あり、理論収率は 165~176°C 溜分のみを全部 2-エチルヘキセン-2-アル-1 と假定して上記反応率に基づいて算出したものである。しかし 2-エチルヘキセナール以外の溜分の量は僅少であるし、縮合液中のカルボニル基を定量して、その中から未反応ブチルアルデヒドに相当する量を差引いた残りを 2-エチルヘキセナールと考えて収率を計算すると上記収率とかなりよく一致するから、この程度の実験の結果の判定には充分役立つものと思う。又次節に述べるように縮合液をそのまま水素添加して、2-エチルヘキサノールの収量から縮合の収率を算出しても表中の収率とかなりよく一致する。

表に見られる如く、反応を窒素中で行つても空気中で行つても殆ど差異は認められない。又ブチルアルデヒドにヒドロキノンを加えても特に効果は見られないから、反応中に空気中の酸素でアルデヒドが酸化される影響は甚だ僅少のものと考えられる。苛性ソーダの濃度は 1~5% の間では常に収率 92% 以上に達するが 1% の場合は反応率が稍低い。その上実際には低濃度のアルカリを用いる場合には中和による影響が大きくなるのでブチルアルデヒドの酸性度に特に注意を要する。実験 1 に用いた 1% 苛性ソーダは pH 13.4 で反応に使用した後は pH 13.3 であつた。実験の結果ではこの縮合反応には少くとも pH 13 以上のアルカリが必要で、濃度がそれ以下になると著しく反応率が低下する。3~5% の苛性ソーダでは結果に殆ど差異が認められないから、3% 位の苛性ソーダが最適と思われる。10% 苛性ソーダを用いると明かに高沸点物が増加して収率は減少する。反応温度は 3% 苛

性ソーダによる実験 5, 10, 及び 11 を比較すると 30° では反応率稍低く、40° 附近が好ましいが 50° でも結果に大差はない。前出の“有機化合物合成法”の記載ではブチルアルデヒド 100 g (純度 93%) から 2-エチルヘキセナール収量 70 g であり、収量が稍少ない。この原因は 2% 苛性ソーダにて 30~35°C で 4 hr という条件では反応率が幾分低いと思われる。

3. 2-エチルヘキセン-2-アル-1 の水素添加

実験方法 水素添加には内容 200 cc のステンレス製振盪式オートクレーブを使用した。2-エチルヘキセナールは毎回の実験に 38.5 g (純度 98.4% として 0.3 mol) を用いた。水素は 3G atm に充填し、吸収によつて圧力が 10 atm にくだる度に 30 atm 迄補充した。毎分約 100 回の振盪 (振幅 8 cm) を行いつつ、水素の吸収による圧力の降下が 1 atm/min 以下なるときはオートクレーブを徐々に加熱して反応を促し、温度と共に反応の進行する状況を観察した。反応終了後反応液はガラスフィルターで觸媒を濾別し蒸溜その他の試験を行つた。

觸媒 主として擔體付き沈澱ニッケル觸媒を使用しその製法は次の通りである。珪藻土、酸性白土等の擔體に計算量の 1.2 倍の炭酸ソーダ (10% 水溶液) を加えて約 80°C に加熱しておき、これに計算量の硝酸ニッケル 10% 水溶液 (又は硝酸ニッケルに硝酸クロム、硝酸アルミニウム等を加えた水溶液) を約 80°C に加熱してかきまぜながら加える。生じた沈澱は吸引濾過したる後、ビーカーに移し水を加えて約 80°C に加熱しつゝよくかきま

せて再び吸引濾過する。この洗滌操作を濾液がリトマス試験紙に中性になるまで 7~8 回繰り返した後、110°C で 12 hr 乾燥して粉碎する。使用直前觸媒の一定量を石英管に採り、水素を 2.5 l/hr の速度に通じ、385°C で 2 hr 還元を行つた。

試料 2-エチルヘキセン-2-アル-1 はブチルアルデ

ヒドから前節で述べた縮合によつて製したものを鹽化カルシウムで脱水し、更に蒸溜して 173~175°C の溜分を用いた。その純度は 98.2~98.6% であり、酪酸として 0.7~1.2% の酸を含有する。

種々の觸媒による水素添加 第2表に組成を異にする種々の觸媒による水素添加反應を示す。

第2表 2-エチルヘキセナールの水素添加實驗

實 驗 番 號	觸 媒		水 素 添 加 反 應			
	組 成 (重量比)	使用量 g	エチレン結合還元		カルボニル基還元	
			温 度 °C	時 間 min	温 度 °C	時 間 min
21	Ni: Cr: 酸性白土 = 1: 0.2: 1	2.6	20 ~ 50	100	60 ~ 90	120
22	Ni: Cr: 珪藻土 = 1: 0.1: 0.5	2.0	30 ~ 60	90	65 ~ 90	130
23	Ni: Al: 珪藻土 = 1: 0.1: 0.5	2.0	40 ~ 65	90	80 ~ 105	100
24	Ni: 酸性白土 = 1: 1	2.2	45 ~ 70	100	80 ~ 105	110
25	Ni: Cr = 1: 0.5	2.3	30 ~ 60	100	75 ~ 110	120
26	ラネーニッケル	約 1	45 ~ 70	100	80 ~ 110	100
27*	Ni: Cr: 酸性白土 = 1: 0.2: 1	2.6	20 ~ 40	60	70 ~ 100	110

*2-エチルヘキセナールにその 2% の水を加えて水素添加を行つた。

註1 ラネーニッケルは市販の Ni-Al (1:1) 合金を Mozingo の方法³⁾で展開した。

註2 觸媒使用量は 2-エチルヘキセナールに對して Ni として約 2% に相當する。

註3 温度はそれぞれの還元が稍活潑に起り始める時及び還元が殆ど完了した時の温度を記し、時間はその間の時間を示す。

表に見られる如く、擔體付ニッケル-クロム觸媒は活性強く甚だ優秀である。しかし他の觸媒でも水素添加は容易に遂行される。反應は明らかに二段に行われ、先ず 2-エチルヘキセナール 1 mol につき 1 mol より僅かに過剰の水素が吸収せられ、その後温度の上昇とともに次の水素吸収が始まる。先の吸収がエチレン結合の還元であることは部分水添生成物の分析から確められた。實驗 21 と 27/ を比較とすると、少量の水の存在はエチレン結合の水添を著しく促進するが、カルボニル基の還元には殆ど影響のないことがわかる。温度の上昇を急激にすれば反應時間は著しく短縮せられ、實驗 21 と同じ觸媒條件にて温度を 83°C に上げてから反應を開始せしめたところ最高温度 118°C, 80 min で水素添加は完了した。

いずれの實驗に於ても水素吸収量は略理論量で副反應は全く認められず、水素添加は殆ど定量的に行われる。反應液は觸媒を濾別すると殆ど無色透明で、ラネーニッケル溶媒エタノールの混入せる實驗 26 及び水を加えた實驗 27 を除いては比重 d_{20}^{20} 0.8350~0.8357, 屈折率 n_D^{20} 1.4311~1.4312 であり、その 95% 以上が 180~185°C で溜出する。従つて反應液は相當高純度の 2-エチルヘ

キサノールであるが、原料アルデヒドに起因して酸性度が大きく酪酸として 0.6~0.9% になる。そしてこの酸は蒸溜によつて 0.1% 位に減少はするが除去することは困難であるから、酸性度の極度に小さい成品を得るためにはアルカリ洗滌を必要とする。

本反應の正確な收率を確めるため試料を多く用いて水素添加を行い次の結果を得た。

試料 2-エチルヘキセナール 85.1 g (純度 98.4%), 觸媒 (Ni: Cr: 酸性白土 = 1: 0.2: 1) 3.9 g (Ni として試料の 1.5% に當る), 水素壓力 5~50 atm (オートクレーブの空間が小さいので水素を頻繁に補充する煩を減らすために水素は 50 atm に充填し 5 atm にくだる度に 50 atm まで補充することにした), 反應温度 20~120°C, 反應時間 220 min. 2-エチルヘキサノールの收量は 84.6 g (176~183°C 溜出分) で理論收率は 98.0% であつた。

縮合反應液をそのまま水素添加する場合 縮合反應第1表實驗 4, 5, 6, 7 等に於ては未反應ブチルアルデヒドは殆ど認められず、縮合液は無色透明でカルボニル基を全部 2-エチルヘキセナールとすればその含有量は約 94% である。従つて縮合液を蒸溜する必要はなく、水洗

後そのまゝ水素添加を行う方が有利であると考えられる。この場合には少量の水が混入してくるが、それよりも遙に多い2%の水が存在しても水素添加が妨げられないことは第2表実験27から明らかである。第1表実験4及び5の各縮合液の全部を次の条件で水素添加した。觸媒(Ni:Cr:酸性白土=1:0.2:1)3.9g, 水素壓力5~50 atm, 反應溫度20~120°C, 反應時間約200 min。2-エチルヘキサノール収量は実験4の縮合液からは81.7g, 実験5の縮合液からは81.1gで、ブチルアルデヒドに対する理論収率は前者は92.1%, 後者は91.4%であつた。水素添加の収率を98%とすると縮合の収率は93~94%に當るわけで第1表に示した収率と略一致する。

部分水素添加による2-エチルヘキサアルデヒドの製造 第2表に見られるように、エチレン結合の水素添加は比較的低溫度で容易に行われるので、反縮をこの段階で止めることによつて2-エチルヘキサアルデヒドを取り出すことが出来た。実験21と同じ觸媒條件に於いて40°C以下で反應を行うときは170 minで部分水素に要するより少し過剰の水素を吸収して反應は衰えた。このときの反應液は臭化カリ-臭素酸カリ溶液にて臭素を吸収せず、カルボニル基の定量から算出した2-エチルヘキサアルデヒド含量は83.6%であつた。蒸溜により主として164°C附近で溜出する155~165°Cの溜分を2-エチルヘキサアルデヒドとして集めると83%が得られ、165~187°Cに12%が溜出した。2-エチルヘキサアルデヒド溜分は比重 d_{20}^{20} 0.8245, 純度は91.2%であつた。

あつた。

4. 總括

ブチルアルデヒドの2-エチルヘキセン-2-アル-1への縮合には少くともpH 13以上のアルカリ水溶液が必要で、最適條件は苛性ソーダ濃度3%, 反應溫度40°C附近で、反應率は100%に近く理論収率は93%であつた。

2-エチルヘキセン-2-アル-1の2-エチルヘキサノールへの水素添加はニッケル觸媒を用いて水素壓力5~50 atm, 溫度20~120°Cにて反應を行うとき、理論収率は98%であつた。少量の水の存在はエチレン結合の還元を著しく促進するが、カルボニル基の還元には影響は認められなかつた。ブチルアルデヒドの縮合液をそのまゝ水素添加するときは、2-エチルヘキサノールの収率はブチルアルデヒドに対して理論値の91~92%であつた。40°C以下で部分水素添加を行うときは2-エチルヘキサアルデヒドが得られた。

終りに本研究に際し御懇篤なる御指導を賜つた東京工業試験所第3部第3課長太田暢人博士に厚く感謝の意を表する。(昭和27年7月4日受理)

文 献

- 1) 織戸義郎: 本誌 10, 58, 87 (昭27).
- 2) 川崎京市, 藤井了堅, 中井正: 有機化合物合成法第3集 p. 61 (有機合成化学協會編).
- 3) Mozingo: *Org. Syn.*, vol. 21, p. 15 (1941).

α -オレフィンに関する研究

Studies on the α -Olefines

第7報 α -ブrom 脂肪酸及び脂肪酸銀鹽よりオレフィンの合成

VII Synthesis of olefines from α -bromo fatty acid and silver salt of fatty acid

浅原 照三* 木村 誓* 丹羽 雅由*

Teruzo Asahara, Ohikau Kimura, Masayoshi Niwa

要旨 α -ブrom ラウリン酸にビリジンを加熱下に反應させ、脱炭酸、脱臭化水素反應行つてをウンデセンを合成した。

またラウリン酸銀鹽に臭素を反應させて比較的好収率にウンデシル・ブロマイドを合成し、これをビリジンによつて脱臭化水素してウンデセンを得た。これら2種類のウンデセンはその性状が全く一致した。ラマンスペクトル及び過マンガン酸カリウムによる酸化分解の結果、これらのオレフィンはいずれも主としてトランス型ウンデセン-2よりなり、この外に少量のトランス型ウンデセン-3を含有する事を認めた。同時にごく微量のシス型オレフィンを含有する事も認められた。これらのラマンスペクトルにおいては 1642cm^{-1} のラマン線が認められないから、 α -オレフィンは全然含有されない事を知つた。

1. 緒言

*東京大學生産技術研究所(千葉市彌生町)

著者の一人は嘗て鹽素化脂肪酸より潤滑油の合成の研究を行つたが、その反應機構としては、まず α 位にハロ