(昭和 35 年 6 月 17 日 受理)

ニトロパラフィンに関する研究 (第 8 報)

1-ニトロプロパンより 4-ケトカプロン酸の生成

木 村 誓*

Studies on Nitroparaffins. VIII

Preparation of 4-ketocaproic acid from 1-nitropropane

Chikai KIMURA

Reaction of 1-nitropropane and ethyl acrylate in 3:1 molar ratio in the presence of basic condensation agent was proceeded easily with Michael condensation reaction and gave ethyl 4-nitrocaproate. Caustic alkali, carbonate of alkali, sodium bicarbonate, sodium amide, and sodium methyllate, etc., were used as the condensation agents, among which sodium hydroxide gave the best result and the objective substance was obtained in 67.6% yield by heating for 5 hrs at 40~45°C.

Saponification of the ethyl 4-nitrocaproate with sodium hydroxide solution and application of so-called Nef reaction of using dilute sulfuric acid on an intermediate acid-type salt gave a transition into corresponding 4-ketocaproic acid. The effects of reaction temperature, amount and concentration of sulfuric acid have been investigated. It was indicated that the reaction with dilute sulfuric acid (1:4.4) at 3~5°C yielded 74.2% 4-ketocaproic acid.

I. 結 言

ニトロパラフィンは今後大きな発展が予想される石油化学製品の一つとして考えられ、すでに米国においては本格的生産¹⁾が行われているが、その低級パラフィンの気相ニトロ化による製造法に新たな検討²⁾も試みられている。またこのものの利用に関して、燃料³⁾としての意義も再認識され、溶剤⁴⁾としての用途とならんでこの方面の応用が大いに期待される。他方、芳香族ニトロ化合物に見られぬ特異な化学反応性にも富み、これを利用した各種有用物質の合成原料⁵⁾としての価値も高く評価されており、先の総説⁶⁾にも明かにしたところである。

ニトロパラフィンの生成⁷⁾、溶剤としての応用⁸⁾と

もに界面活性剤⁹⁾、クン蒸剤¹⁰⁾などに利用される誘導体の合成を前報に報告したが、今回は次式に示すようにニトロパラフィンとアクリル酸エステルとの Michael¹¹⁾反応につづいて、Nef 反応を適用して 4-ケト酸の生成を試みた。

4-ケト酸としてはレブリン酸が著名であり、その多彩な反応性により重要な合成化学原料¹²⁾としての意義が認められている。ニトロエタンを用いると上記反応でレブリン酸が得られるわけであるが、このものには別途の

* 秋田大学鉱山学部燃料化学科 (秋田市手形)

工業的製造法が行われているので、今回の実験では1-ニトロプロパンを使用して、レブリン酸と同様な広汎な応用が期待される4-ケトカブロン酸の生成を検討することとした。この酸の合成法には、スチレンオキサイドとマロン酸エステルとより生成した α -ラク톤を酸化して得る方法¹¹⁾などが知られているが、行程も長く実際の生成法とはいえない。これに比べて、ニトロパラフィンを出発原料とする本方法は、以下の実験結果から明らかにされるようにはるかに容易に実施し得る簡便な生成法であることを認めた。

II. 実験の部

1. 試料 1-ニトロプロパン Commercial Solvent Co. 製の試薬を精留して用いた。bp 131°C, d_4^{20} 1.003, n_D^{20} 1.4015

アクリル酸エチル 市販品を精留してただちに使用した。bp 100°C, d_4^{20} 0.9234, n_D^{20} 1.4068

2. 実験方法

i. 1-ニトロプロパンとアクリル酸エチルとの反応

内容 500 cc の三口フラスコに 1-ニトロプロパン 67 g (3/4 mol) とアクリル酸エチル 25 g (1/4 mol) を入れ、溶媒としてメタノール 80 g を加え、これに少量の水に溶解した縮合剤を添加してかきまぜ反応させた。ただしナトリウムアミドを縮合剤として用いた場合は、水を使用せず溶媒としてメタノールの代りに乾燥ベンゼン 80 g を用いて実験した。反応の始め内容物の温度は反応熱で 40°C 近くまで自然に上昇するが、その後はわずかに加温して一定温度に保ちながら、5 hr かきまぜを継続し反応を完結させた。アルカリ性の反応物を希塩酸で中和してから水洗し、水流ポンプ減圧下に蒸留して、未反応および溶媒の低沸点部分を除去した。残留物を真空ポンプ減圧下に蒸留すると、ほとんど大部分が一定温度で留出しこれを集めて所期生成物の収量とした。

このものを精留して得たほとんど無色に近い微かにエステル臭を有する液体 (bp. 107~108°C/2 mmHg, d_4^{25} 1.0716, n_D^{25} 1.4338) につき、元素分析および赤外線吸収スペクトルの測定を行ない、4-ケトカブロン酸エチルなることを確認した。

元素分析 N 7.27% (計算値 7.40%)

図1 4-ニトロカブロン酸エチルの赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトル、図1をみると波長 6.52 μ , 7.34 μ に対応して、ニトロ基に因ると考えられる吸収が現れ、5.8 μ に対してエステル基の吸収と認められるものが明瞭に存在している。

ii. 4-ケトカブロン酸の生成 上記のようにして生成した4-ニトロカブロン酸エチルを、カセイアルカリ水溶液とともに 20~25°C で 1 hr かきまぜ、ニトロ基をそのアシ型アルカリ塩とし、同時にエステル基をケン化して全体を均一な水溶液とした。この水溶液を周りから氷冷した三口フラスコ中の希硫酸に、一定温度でかきまぜながら滴下して Nef 反応を実施した。滴下終了後も 1 hr その温度でかきまぜてから、反応物にエーテル抽出を行って、無水ボウ硝で乾燥した。エーテル留去の後で、減圧蒸留にかけ微量の初留分を別けて、128~132°C/2 mmHg で留出して固化した部分を粗ケト酸の収量とした。

このものをエーテル石油エーテル (1:1) より再結晶させると、mp 37~38°C (文献値¹²⁾ 37~39°C)、中和価 429.6 (計算値 431.1) の白色結晶が得られ、4-ケトカブロン酸であることを確めた。

III. 実験結果と考察

1. 4-ニトロカブロン酸エチルの生成 1-ニトロプロパンとアクリル酸エステルとの Michael 反応によれば、反応モル比に応じてニトロパラフィン1分子に対し 1~2 分子の α , β -不飽和酸の付加が可能である。2分子付加を抑制するためには、当然ニトロパラフィンを酸に対して過剰に使用する必要があり、予備実験で両者のモル比を 3:1 程度にすれば、2分子のアクリル酸エステルの付加に起因するピメリン酸誘導体の生成は無視できることを確め、実験はすべてこのモル比で実施して表1のような結果が得られた。

i. 縮合剤の効果 Michael 縮合に用いられる縮合剤

表 1 1-ニトロプロパンとアクリル酸エチルとの反応

実験 番号	アクリル 酸エチル (g)	1-ニトロ プロパン (g)	縮 合 剤		反応温度 (°C)	4-ケトカプロ ン酸エチル	
			種 類	使用量 (g)		収量 (g)	収率 (%)
1	25	67	NaOH	2	40~45	32.0	67.6
2	25	67	KOH	2	40~45	30.2	63.8
3	25	67	Na ₂ CO ₃	2	40~45	25.1	53.0
4	25	67	K ₂ CO ₃	2	40~45	31.5	66.5
5	25	67	Ca(OH) ₂	2	40~45	30.0	63.4
6	25	67	NaHCO ₃	2	40~45	12.2	25.7
7	25	67	NaNH ₂	2	40~45	7.1	15.0
8	25	67	NaOCH ₃	2	40~45	28.6	60.4
9	25	67	NaOH	2	20~25	31.0	65.5
10	25	67	NaOH	2	55~60	31.5	66.5

として、各種の塩基が提案され、アミン、第四アンモニウム塩、アルコラート、カセイアルカリ、ナトリウムアミド、強塩基性イオン交換樹脂などが一般に使用されている。

ニトロパラフィンとアクリル酸エステルとの反応にもトリエチルアミン¹²⁾、Triton B¹³⁾などが試みられているが、その他のものについては十分に明らかにされてはいない。したがって、実際応用を考慮して、容易に得られる安価な縮合剤の検討が必要と考えられ、金属水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、ナトリウムメチラートおよびナトリウムアミドを使用して実験を試み、それらの効果を比較した。

表 1 の実験結果をみると、水酸化物、炭酸カリが良好な結果を示し、特にカセイソーダが優れた効果を示した。ナトリウムメチラートもこれらに近い良好な結果が認められたが、重炭酸ソーダやナトリウムアミドでは、はるかに劣った結果しか得られなかった。表 1 には反応物に対し 2 g (2.17%) のカセイソーダを使用した結果を掲げたが、補足の実験により 2~5% の使用量では、ほとんど同様な収量が得られることを認めた。

ii. 反応温度の影響 最も良好な縮合剤として認められたカセイソーダを使用して、反応温度の影響を調べて、実験 1, 9, 10 のような結果が得られた。これを見ると、40~45°C 辺の温度が最適と考えられ、67.6% の収率であっ

た。20~25°C、55~60°C の反応温度では、それぞれ 2.1%、1.1% の収率の低下が認められただけで、あまり顕著な相違のないことが明らかにされた。

2. 4-ケトカプロン酸の生成 第一および第二のニトロ化合物に Nef 反応を適用すると、容易にカルボニル化合物が好収量で得られ¹⁴⁾種々の応用¹⁵⁾が知られている。

本反応を 4-ニトロカプロン酸エチルから相当するケト酸の生成に利用するに当って、最初のアリカリとの反応でニトロ基はそのアシ型塩とし、同時にエステルのケン化を行なう必要がある。これに応じて次の希硫酸との反応においては、酸の使用量およびその濃度とともに、反

応温度が大きな影響をもつものと考えられる。以上の点を考慮して実験を試みて、表 2 のような結果が得られた。

i. アルカリ 表 2 の結果を見ると、4-ニトロカプロン酸エチル 40 g (0.21 mol) に対して、カセイソーダ 18 g (0.45 mol) の理論量によりやや過剰の使用量が適当であることが分る。アルカリの量が少ないと、水溶液中に油滴が残る、当然のことながら収量も低下する。また余りに過剰に使用すると、不足の場合と同様に収量が低下した。

試みに、カセイソーダの代りにカセイカリを使用した一実験にも、あまり良好な結果が得られず、カセイカリを使用する利点はないと考えられる。

ii. 反応温度の影響 一般に Nef 反応は低温で円滑

表 2 4-ケトカプロン酸の生成

実験 番号	4-ニトロ カプロ ン酸エチル (g)	アルカリ水溶液		希 硫 酸		反 応 温 度 (°C)	滴 下 時 間 (min)	4-ケトカ プロン酸	
		カ性アルカリ (g)	水	95% 濃硫酸 (cc)	水 (cc)			収量 (g)	収率 (%)
1	40	NaOH 16	240	50	220	10~15	100	12	53.9
2	40	NaOH 16	240	50	220	3~5	90	13.5	60.0
3	40	NaOH 18	240	50	220	3~5	100	16.5	74.2
4	40	NaOH 20	240	50	220	3~5	100	13.4	60.4
5	40	KOH 25	240	50	220	3~5	90	11.0	49.4
6	40	NaOH 18	240	50	220	9~10	115	15.0	67.5
7	40	NaOH 18	240	50	300	3~5	100	11.8	53.1
8	40	NaOH 18	240	30	132	3~5	75	15.1	67.9
9	40	NaOH 18	240	60	264	3~5	90	12.5	56.2
10	40	NaOH 18	240	50	250	3~5	75	14.6	65.7
11	40	NaOH 18	240	50	220	-5~-4	120	15.0	67.5
12	40	NaOH 18	240	50	220	12~13	45	11.8	53.1
13	40	NaOH 18	240	50	220	0	110	16.0	72.0

図2 反応温度の影響

図3 硫酸濃度の影響

に進行することが知られ、この発熱反応を氷冷して制御しながら実験し、反応温度の影響を検討して図2のような結果が得られた。これをみると、0°C以下のあまりに低温では十分に反応は進行せず、また10°C以上になると急激に収量が低下し、3~5°Cが最適の反応温度であることが認められた。

iii. 硫酸の濃度および使用量 濃硫酸(95%)を水で希釈した種々の濃度の希硫酸を用いて実験を行い、図3

にも示したように1:4.4の希硫酸を使用したときに最も良い結果が得られた。硫酸の使用量も収量に影響があり、供試エステル40g(0.21 mol)に対し、濃硫酸を大均50g(0.48 mol)使用するのが最適と思われる。

IV. 結 論

1-ニトロプロパンを出発原料として、アクリル酸エステルとの付加反応につきNef反応を適用することにより、4-ケトカプロン酸が容易に好収率で生成することを認めた。本法は他の方法に比べて、優れた4-ケト酸の一般的生成法を提示するもので、同時にニトロパラフィンの有効な利用法の一と考えられる。

(昭和35年4月4日、日化第13年会講演)

文 献

- 1) *Chem. Eng.* **62** 136 No. 10 (1955)
- 2) L. F. Albright, S. A. Locke, D. R. MacFarlane, G. L. Glahn, *Ind. Eng. Chem.* **52** 221 (1960)
- 3) E. S. Storkman, *ibid.* **51** 1477 (1959)
- 4) R. L. Ericsson, *ibid.* **35** 1026 (1943)
- 5) 浅原, 木村, 有合化 **13** 203 (1955)
- 6) 栗原, 木村, 工化 **57** 384 (1954)
木村, 柏谷, 浅原, 工化 **60** 1543 (1957)
- 7) 木村, 柏谷, 浅原, 工化 **59** 1126 (1956); **62** 1381 (1959)
- 8) 木村, 柏谷, 浅原, 工化 **58** 1162 (1958)
木村, 土田, 浅原, 工化 **63** 582 (1960)
- 9) 木村, 柏谷, 浅原, 工化 **63** 585 (1960)
- 10) R. H. Leonard, *Ind. Eng. Chem.* **48** 1331 (1956)
- 11) R. R. Russell, C. A. Vanderwere, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 11 (1947)
- 12) M. C. Kloetzel, *ibid.* **70** 3571 (1948)
- 13) H. A. Bruson, *USP* 2,390,918 (1945)
- 14) K. Johnson, Ed. F. Degering, *J. Org. Chem.* **8** 10 (1943)
- 15) W. E. Noland, *Chem. Rev.* **55** 137 (1955)

お 願 い

現住所、勤務先ご変更のさいは必ず下記欄要領で至急ご通知下さるようお願い致します。

住 所 変 更 通 知

会 員 番 号 No. _____

氏 名
(ふりがな)

新 住 所

旧 住 所

新 勤 務 先 (所在地もお書き下さい)

旧 勤 務 先 (")

(注) 会誌送付先は現住所、勤務先のいずれかに○印を付けて下さい。