2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオンアル デヒドから2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロ ピオン酸への酸化反応

田 中 敏 行*, 黒 田 徳 幸*

Oxidation of 2,2-Bis(hydroxymethyl) Propionaldehyde to 2,2-Bis(hydroxymethyl) Propionic Acid

Toshiyuki TANAKA* and Tokuyuki KURODA*

The oxidation of 2, 2-bis (hydroxymethyl) propionaldehyde (HMPAL) to 2, 2-bis (hydroxymethyl) propionic acid (HMPA) with oxygen was studied.

Higher acid value than the calculated value base on HMPAL and formation of HMPA in decent yield were observed upon irradiation of HMPAL in ethyl acetate with UV light in a stream of oxygen. The oxidation was assumed to proceed co-oxidatively with a peroxy acid derived from the oxidative decomposition of ethyl acetate.

Isobutyraldehyde was effective as a co-oxidizing reagent in the oxidation of HMPAL with oxygen, but acetaldehyde showed no effect. The effectiveness of isobutyraldehyde was assumed to its structural suitability.

概 要

2, 2ビス (ヒドロキシメチル) プロピオンアルデヒド (HMPAL) から, ポリエステル樹脂, ポリウレタン樹脂の改良原料として工業的に有用な 2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (HMPA) への酸化反応を検討した。HMPAL は α 位に 2 つのヒドロキシメチル基をもつアルデヒドであるために, 通常の酸素酸化は非常に困難である。しかし紫外線照射下に行なった酸化により HMPA の生成が認められたことから, 溶媒として用いた酢酸エチルの分解で生じた過酸による共酸化反応を推定した。アセトアルデヒド (AcH), イソブチルアルデヒド (IBAL) を HMPAL の共酸化剤として用いた酸素酸化では, IBAL のみが有効であった。AcH と IBAL との構造上の特性が HMPAL との共酸化反応に大きい影響を与えていることを推定するとともに, IBAL が有効な共酸化剤であることを示した。

1. 諸 言

HMPA は 1 分子内に 2 個の第一水酸基と 1 個のカルボキシル基をもち, 工業原料としても非常に興味のあるものである。HMPA の製造は, 1 モルのプロピオンアルデヒドと 2 モルのホルムアルデヒドとの縮合により得た HMPAL の酸化により得られ, その反応経路は式 [1] の通りである。

この HMPAL のアルデヒド基は, α 位の 2 個のヒドロキシメチル基のため, 通常の空気酸化は非常に困難で, HMPA の製造例としては, 過酸化水素による酸化法¹⁾ のみが知られており, その収率も 50 % を出ていない。著者らは, HMPAL の HMPA への酸化について工業的

*協和油化 (株) 四日市工場 ( )

*Yokkaichi Factory, Kyowa Yuka Co., Ltd.
( )

見地から検討を進めた結果, IBAL との共酸化反応について興味ある知見を得たので報告する。

2.1. 実験

2.1. 分析

カルボニル価と酸価の測定 通常のヒドロキシルアミン塩酸塩法と水酸化カリウム法によった。

過酸化物の定量 ヨウ化ナトリウム法によるヨウ素滴定によった。

IR分析 島津自記赤外分光光度計 IR-27

CH元素分析 CHN Corder MT-2 (柳本製作所)

2.2. 反応

2.2.1. HMPAL の合成 還流冷却器, かきまぜ機つき3つ口フラスコにプロピオンアルデヒド1モル, 35%ホルマリン2.2モル, トリエチルアミン10重量%(対プロピオンアルデヒド)を仕込み, 40℃で5時間反応, 反応後ロータリーエバポレーターで濃縮し, さらに蒸留して90~110℃/0.1mmHgの無色粘ちょう液を採取した。カルボニル価測定, IR分析, CH元素分析を行ない, またラネーニッケル触媒を用いた加圧水素化により, 2-ヒドロキシメチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオールを得てHMPALを同定した。元素分析値C 49.90, H 8.26%, $C_5H_{10}O_3$ として計算値C 50.85, H 8.47%

2.2.2. 過酸の合成

1) ペルオキシイソ酪酸 2.2.1と同装置のフラスコにIBALの15%酢酸エチル溶液を20℃に保ち, これに300~400ml/minでオゾン発生器を通した酸素(O_2 中, O_3 1.5 mol%)を吹き込みながら4時間反応させ, 11.5%濃度のペルオキシイソ酪酸を得た。

2) 過酢酸 2.2.1と同装置のフラスコに無水酢酸と50%過酸化水素を2:1のモル比で仕込み, 触媒にアンバーライトIR 120Bを4重量%(対無水酢酸)添加して50℃, 8時間反応を続けることにより, 過酢酸の25%溶液を得た。

2.2.3. 過酸化化

1) 過酢酸化 HMPALの60%水溶液(HMPAL 2モル)を2.2.1と同装置のフラスコに仕込み, これに25.1%過酢酸溶液(過酢酸2.4モル)を30~50℃の温度で, 30分間滴加し反応を続けた。反応中酸価測定とヨウ素滴定とからHMPAL反応率, 過酢酸消費率を調べた。反応終了後反応液を濃縮し酢酸エチルを添加, 得られた結晶をろ別し減圧乾燥器により乾燥後HMPAの単離収率を求めた。このHMPAは, IR分析, CH元素分析により同定し, さらに酸価測定により純度96%以上であることを確認した。元素分析値C 45.59, H 7.63%, C_5

Fig. 1 IR spectra of HMPAL and HMPA.

$H_{10}O_4$ としての分析値C 44.78, H 7.46%

2) ペルオキシイソ酪酸 1)と同じ要領で反応させた。HMPALの25~30%酢酸エチル溶液を仕込み, 表5に示す触媒を加え, かきまぜながら70℃で200~300ml/minの酸素を吹き込み, 所定の時間反応させた。収率は酸価測定により求めた。なおオゾンを添加使用した場合, 酸素はオゾン発生器中を通した。オゾンはヨウ素滴定により酸素中1.5mol%の濃度であった。また光照射は高圧水銀灯の内部照射による。光照射の場合のみHMPAの単離を行なった。

2.2.4. 共酸化反応 HMPALとIBALまたはAcHの等モルのアセトン25%溶液を仕込み, 70℃でかきまぜながら400ml/minの酸素を吹き込み反応させた。反応の経時変化を酸価測定により求めた。またIBALとHMPALとの共酸化で, アゾビスイソプロピロニトリル(AIBN), オゾンを添加して反応を行なった場合のみHMPAの単離を行なった。

3. 結果および考察

3.1. 過酸化化と酸素酸化 表1, 表2にHMPALの過酢酸化とペルオキシイソ酪酸酸化の結果を示す。

表1, 表2に示すように, 過酢酸, ペルオキシイソ酪酸による酸化において, とともにHMPALは100%近く反応しているにもかかわらず, HMPAの単離収率は50%以下であった。HMPALは, 熱に不安定で脱ホルムアルデヒド化などを起こしやすいが, ガスクロマトグラフから追跡により本実験の反応条件では開裂はほとんど認められなかった。酸化反応で目的物質の低収率は, 主としてパイヤー・ピリガー反応が競争的に起こることによると推定した。(式[2])

Table 1 The oxidation of HMPAL with peracetic acid

React. Temp (°C)	React. Time (hr)	HMPAL Conv. (%)	[O] Consump. (%)	HMPA Yield ^{a)}
30	3	68	72	42
	5	71	76	40
	9	94	96	32
50	3	82	84	34
	5	95	93	30
	9	97	97	26

a) Isolated yield.

Table 2 The oxidation of HMPAL with peroxyisobutyric acid.

React. Temp (°C)	React. Time (hr)	HMPAL Conv. (%)	[O] Consump. (%)	HMPA Yield ^{a)}
30	3	64	75	—
	5	78	80	—
	9	82	97	39
50	3	80	115	—
	5	82	118	—
	9	87	120	33

a) Isolated yield.

表3, 表4および図2に, ペルオキシイソ酪酸と過酢酸の熱安定性の結果を示しているが, ペルオキシイソ酪酸より過酢酸の方が熱安定性は良好である。表2の過酢酸消費率が, HMPALの反応率に比して大きいのは, ペ

Fig. 2 The thermal stability of peracetic acid and peroxyisobutyric acid.

○ Peracetic acid   △ Peroxyisobutyric acid

ルオキシイソ酪酸の自己分解によると考えられる。

表5に各種添加物存在下における HMPALの 25 ~ 30 % 酢酸エチル溶液の, 酸素酸化の結果を示した。

一般にアルデヒドの酸素酸化においては, (i) ~ (iv) の反応機構をとるとされている²⁾。

Table 3 The thermal stability of peroxyisobutyric acid.

Temp. (°C)	Initial [O] Conc. (%)	Time (hr)	[O] Decomp ^{a)} (%)	Time (hr)	[O] Decomp ^{a)} (%)	Time (hr)	[O] Decomp ^{a)} (%)
30	11.25	1	0.2	3	0.2	6	0.9
50	11.25	1	5.6	3	64.0	7	85.2
70	11.25	0.5	71.7	1.5	89.2	3.5	93.3

a) Based on initial peroxy acid concentration

Table 4 The thermal stability of peracetic acid.

Temp. (°C)	Initial [O] Conc. (%)	Time (hr)	[O] Decomp ^{a)} (%)	Time (hr)	[O] Decomp ^{a)} (%)	Time (hr)	[O] Decomp ^{a)} (%)
50	5.94	1.5	22.4	3.5	40.4	6	52.2
70	5.94	0.5	39.9	1.0	57.7	7	82.2

a) Based on initial peroxy acid concentration

HMPALは、(1)、(2)のような分子内水素結合、あるいは分子間水素結合をもち、さらに水酸基がアルデヒド水素近傍にある α 、 α -ビス(ヒドロキシメチル)アルデヒドの構造のゆえに、非常に酸素酸化を受けにくいものと推定できる。(式3)

表5は、HMPALが一般的な酸素酸化条件下では、ほとんど不活性であることを示している。しかし高圧水銀灯による紫外線照射下の反応では、かなりの収率で酸化が起こり、HMPAが単離された。

3.2. AcH, IBALを用いた共酸化反応 HMPALが、紫外線照射下に酸化される理由としては、

i) 紫外線照射により HMPALが励起され、酸化を受けた。

ii) 溶媒として用いた酢酸エチルが、紫外線、酸素による直接酸化あるいは何らかの生成活性種の作用により酸化分解する過程で生じた過酸により、HMPALが酸化される共酸化反応が起こった。

の2つが考えられるが、この反応の経時とともに酸の生成が著しく増加し、しかも仕込 HMPAL 換算よりは

るかに多量の酸の生成を見たことから、溶媒の酸化分解が明らかに起っており、著者らは ii) の共酸化を推定した。一方単独の脂肪族アルデヒドは、酸素により容易に過酸を生成する。これらの考えのもとに、AcHとIBALを用い、HMPALとの共酸化を試みた。

反応は脂肪族アルデヒド、HMPALの各1モルをとり、25%の酢酸エチル溶液として、これに400ml/minの酸素を通し70°Cで行なった。

表6、図3にAcHとHMPALとの共酸化結果を、表7、図4にIBALとHMPALとの共酸化結果を示した。

表6、表7から、IBALはHMPALが存在しても容易に酸化され、さらにHMPALまでも酸化されるにもか

Fig. 3 Co-oxidation of acetaldehyde and HMPAL with oxygen.

Fig. 4 Co-oxidation of isobutyraldehyde and HMPAL.

かわらず, AcH は単独では酸化されるが, HMPAL を添加するとほとんど酸化されないという興味ある結果をみることができる。オゾンは HMPAL 単独のときほとんど添加効果を示さない (表 5) が, IBAL との共酸化では添加物として有効な作用をしている。また IBAL は添加物がなくても酸化されるが, HMPAL との共酸化ではオゾンや AIBN などの存在が必要であることがわかった。

HMPAL が他の脂肪族アルデヒドの酸素酸化を失活させる原因として

iii) HMPAL は他のアルデヒドと水素結合, またはへ

ミアセタール, アセタール型の化合物を形成し $R-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$ から $R-\dot{\text{C}}=\text{O}$ の生成を妨害する。

iv) 生成した $R-\dot{\text{C}}=\text{O}$ のラジカルトラップ剤となる。の 2 つが考えられる。

IBAL と HMPAL との共酸化にオゾン, AIBN などの存在が必要であるのは, iii) の要因に関係しているように思われる。

Table 5 The oxidation of HMPAL^{a)} with oxygen^{b)} in the presence of various additives.

Additive	% ^{c)}	React. Time (hr)	HMPAL Conv. (%)	HMPA Yield (%) ^{d)}
AIBN	0.7	9.5	19.2	—
BPO ^{e)}	0.7	6.5	1.8	—
Mn-AcAc ^{f)}	4.0	6.0	6.4	—
Mn-Naphtenate	4.0	5.0	6.4	—
Co-Pc ^{g)}	4.0	4.0	4.5	—
Co-AcAc ^{f)}	4.0	4.0	2.5	—
Fe-AcAc ^{f)}	4.0	4.0	4.2	—
Fe-Naphtenate	4.0	5.0	6.3	—
Cu-Pc ^{g)}	4.0	4.0	4.7	—
H ₂ WO ₃	4.0	6.0	4.7	—
H ₂ MoO ₄ · H ₂ O	4.0	3.5	2.6	—
I ₂	4.0	7.0	3.3	—
Ag ₂ O	4.0	3.5	2.6	—
Ozone	1.5 mol % in O ₂	5.0	3.6	—
UV light ^{h)}	—	5.5	70.9	11

a) 25~30% AcOEt solution. b) 200~300 ml/min. c) Wt% of additives to HMPAL d) Isolated yield.

e) Benzoyl peroxide. f) AcAc, acetyl acetate. g) Pc, phthalocyanine. h) 365 nm

Table 6 Co-oxidation of AcH and HMPAL with oxygen.

Material (mol)		Additive (%) ^{a)}	Conv. to AcOH ^{b)} and AcOH ^{b)} +HMPA (mol)		
AcH	HMPA		Reaction Time	2	7 (hr)
0.4	—	AIBN 5.7		0.14	0.25
0.4	0.4	AIBN 5.7		0.03	0.03

a) Wt% to AcH. b) Acetic acid.

Table 7 Co-oxidation of IBAL and HMPAL with oxygen.

Material mol		Additive ^{a)} (%)	Conv. to IBA ^{b)} and IBA ^{b)} + HMPA (mol)										HMPA ^{e)} Yield
IBAL	HMPAL		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
0.4	—	None —	0.06	0.18	—	0.25	—	—	—	—	—	—	—
0.4	0.4	None —	0.02	0.02	—	—	0.03	—	—	—	—	—	—
0.4	—	AIBN 5.7	—	—	—	0.24	—	—	—	0.26	—	—	—
0.4	0.4	AIBN 5.7	—	—	—	0.30	—	—	0.46	0.54	—	0.58	33
0.4	—	Ozone ^{d)}	—	0.24	—	0.27	—	0.30	—	—	—	—	—
0.4	0.4	Ozone ^{d)}	0.03	—	—	0.62	—	0.63	—	—	—	—	39

a) Wt % to IBAL. b) Isobutyric acid. c) Reaction time, hr. d) 1.5 mol % O₂. e) Isolated yield.

また共酸化反応が, AcHでは進行せず IBAL で起るという事実は, AcH と IBAL の構造上の違いによるものと推定される。すなわち, IBAL の立体構造が iii) の寄与をできるかぎり小さくし, さらに iv) の因子にたいしても攻撃をうけない程度のものであって, ペルオキシイソ酪酸が都合よく生成されるのであろう。

HMPAL との共酸化反応のような, iii), iv) の阻害

をうけ易い雰囲気下の反応にたいしては, IBAL のように大きい基をもつアルデヒドの方が, 反応は容易に進行し, 目的物質の得られることがわかった。

文 献

- 1) R.J. Rukf, *USP* 3,312,736 (1967)
- 2) 今村寿一, 有合化, **26**, 661 (1968)