

二 塩 基 性 酸 に つ い て

浅 原 照 三

1. 緒 言

二塩基性酸には $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ の形で表わされる脂肪族のものとフタル酸のようにベンゼン環にカルボキシル基を2個有している芳香族のものがある。この中でも脂肪族系二塩基性酸は合成繊維、合成樹脂、耐寒性可塑剤およびジェット機用潤滑油原料として、その要求量は次第に増大しつつある傾向がある。この需要量の増大に対して、量および質的解決を与える事はこの方面の研究にたずさわるものにとっての最大の急務である。特にアメリカにおいて、年間 50,000 t の二塩基性脂肪酸の需要に対する解答として不飽和脂肪酸のオゾン化切断による合成法の工業的成果は刮目に価する。わが国においても日本オゾン、東洋高压の諸会社においてオゾン化法のパイロットプラントによる研究が次第に成果を挙げつつあるとき、二塩基性酸合成研究の現状を紹介するのも大いに意義あることと信じあえて筆をとった次第である。

2. 油脂資源よりの二塩基性酸の合成

i) 空気酸化法

この方法は一塩基性不飽和脂肪酸に対して適用され、今日までに多くの研究報告、特許が発表されている。しかし反応生成物が二塩基酸、一塩基性酸、オキシ酸、アルデヒド、ケトン等の混合物であり、二塩基性酸の単離、精製を工業的に有利に行う事が非常に困難であるため現在のところ余り顧みられていない状況である。しかし反応装置の改善、触媒の研究等が進歩してくれば大いに有望な合成法と思われる。従来の研究の中では気相酸化法、溶液酸化法が有望のようである。

Olund 等は 0.1~0.2 mmHg の減圧下でオレイン酸を気相で水蒸気、空気とともに触媒層に送入して酸化し、アゼライン酸、ペラルゴン酸、エナント酸等を合成している。

反応温度は 350~380°C、触媒にはバナジウム、錫、銀、オスミウム、酸化バナジウム等を使用している。またオレイン酸を気相下に 1:20 の混合比で触媒層に送り、400~500°C で 30 g/hr の流速で酸化分解し 22% のアゼライン酸を、1:30 の混合比で 32% のアゼライン酸を得たという特許もある¹⁾。この場合の触媒はアルミナ、酸化バナジウム、酸化オスミウムの混合物である。

このほかオレイン酸を2倍量の酢酸に溶解し、0.25% (オレイン酸に対し) の酢酸コバルトを触媒として 50~100°C で酸素により酸化分解する溶液酸化法の特許がある²⁾。反応生成物として 65% のアゼライン酸、ペラルゴン酸のほか 10~15% の 9,10-ジオキシステアリン酸が得られると述べている。

ii) 硝酸酸化法

一塩基性脂肪酸(飽和および不飽和)に適用できる方法であるが、コスト、収率の点で未だ解決しなければならぬ点が多く、いまのところ工業的には重視されない。筆者等は³⁾ オレイン酸の液相酸化を試み、バナジン酸アンモンを触媒として 40~60°C で硝酸酸化を行うと約 43% の収率でアゼライン酸が得られることを認めた。これに対しあらかじめオレイン酸を酸化して 9,10-ジヒドロキシステアリン酸とし、同様にバナジン酸アンモンを触媒として 40~60°C で硝酸酸化を行うときは約 60% の収率でアゼライン酸が得られた。この方法は反応条件、収率の点でかなり有利なように考えられるが、後述のアルカリ分解法の場合と同様にジヒドロキシ化物がいかに容易に、安価に合成できるかという課題を未解決のまま残しており、この命題の解決が急務であろう。このほかオレイン酸、ステアリン酸を加圧下で反応させることにより反応時間の短縮、硝酸使用量の節減をはかった研究⁴⁾もあるが工業化には今後の研究に待つべき点が多い。

iii) クロム酸酸化法

本法もすべての一塩基性脂肪酸に適用される方法であり、この方法を採用して Emery 社がオレイン酸を原料としてアゼライン酸、ペラルゴン酸等の二塩基性酸を合成していた。しかし最近 Emery 社においても次項に述べるオゾン酸化法に切り換えたところを見ても漸く過去のものとなりつつある状況である。それだけに本法に関する特許も多く見出される⁵⁾。

iv) オゾン酸化法

不飽和脂肪酸を原料とし、これをオゾン酸化分解して二塩基性酸を合成する方法である。

オゾンが有機化学に応用されたのは、1903~1916年に至る Harries 教授等の一連の研究に負うところが多く、以来オゾンによる酸化法は有機化合物研究の一手段として確立された感がある。

しかしオゾン酸化法は有機化合物の分析、構造決定上には大きな貢献を齎したが、ドイツにおいてすら大規模

アゼライン酸を得たが、収率は必ずしも満足すべきものではなかった⁹⁾。

最近に至りジヒドロキシステアリン酸のアルカリ分解に関する多くの特許が現われた。そのうちの Kessler Chemical Co. のものはその代表的なものであろう¹⁰⁾。それによると 475°C 以下の温度で水酸化ナトリウムを熔融しておき、不活性ガスを通じながらジヒドロキシステアリン酸を徐々に滴下し、常圧下でアルカリ分解を行うとアゼライン酸およびペラルゴン酸が得られる。この際、水酸化ナトリウムの水溶液を用いた場合は、190~300°C で分解を行い、OH(CH₂)₈COOH が得られると述べている。

このようにジヒドロキシステアリン酸のアルカリ分解は前述の硝酸による酸化分解同様、収率の点において充分工業的に実現可能な合成法であるが、やはりジヒドロステアリン酸の合成法がいかんして廉価に実施し得るかということが問題であろう。

セパチン酸、アゼライン酸等の工業的要望が増大しているおりから、本法も充分に研究を進められるべきであろう。前記 Kessler 社においては、1953年より本法による工業的生産に入ったと報ぜられている。

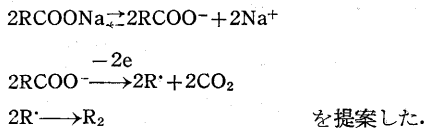
vi) その他の方法

一塩基性酸より二塩基性酸の製造法としては、前述したように、不飽和脂肪酸の二重結合に着目し、これを種々の方法で酸化分解する方法が全部をしめている。

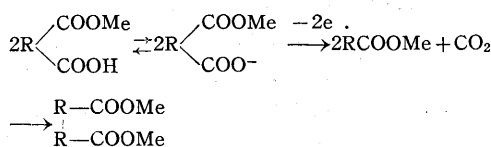
これに対して二塩基性酸を原料としてその炭素数を増大させ長鎖二塩基性酸を得んとする試みもある。

これはKolbeの電解法 (Brawn-Walker 反応) と称され研究室的には非常によく検討された方法である。二塩基性酸のモノメチルエステルまたはモノエチルエステルを電解し、原脂肪酸中のアルキル基の炭素数の二倍の二塩基性酸ジメチルエステルまたはジエチルエステルを得ようとする試みである。

元来 Kolbe¹¹⁾は一塩基性酸のナトリウム塩の電解を行い炭化水素を得た反応における反応機構として



これと同様にして二塩基性酸モノメチルエステルについては、



の反応機構により長鎖二塩基性脂肪酸が得られる筈である。Kolbe 反応によると、40~70% の収率で長鎖二塩基性酸が得られるという報告がある。¹²⁾

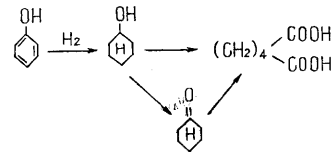
この反応はエステル、アルコール等を副生し収率を下

げるのが普通であるが、上記のような好収率で得られるなら将来充分考慮されねばならぬ方法である。

3. 芳香族化合物よりの合成法

1. アジピン酸

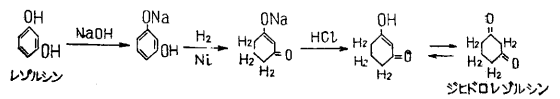
ナイロンの合成原料として有名なアジピン酸は石炭酸を出発原料として工業的に製造されていることは周知の事実である。石炭酸より誘導されたシクロヘキサノールの硝酸による酸化が最も普通に行われている。米特許によると、硝酸による二段酸化により 80~90% の収率でアジピン酸が得られると述べられている¹³⁾。しかし一般的には硝酸を用いてシクロヘキサノールまたはシクロヘキサノンで 150°C で 2 hr 酸化し約 60% の収率で二塩基性酸を得ている¹⁴⁾。



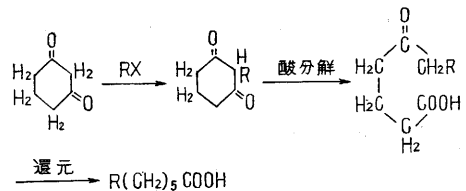
2. 種々の二塩基性酸

ジヒドロレゾルシン (1,3-シクロヘキサジオン) を原料とする二塩基性酸の合成が最近、特にドイツにおいて異常な興味を持って研究されている。

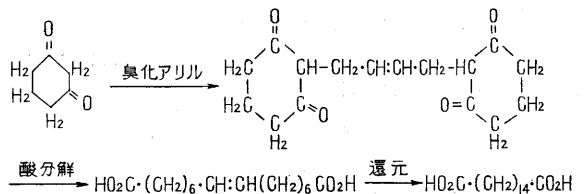
原料のジヒドロレゾルシンは次のような過程で合成されるが¹⁵⁾、工業的にはもっと有利な方法を考案しなければならぬことはいうをまたない。



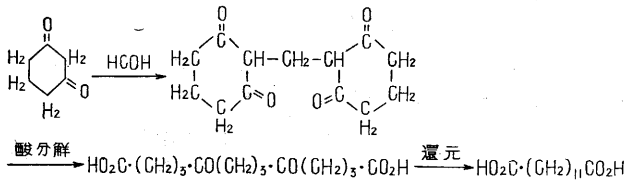
このジヒドロレゾルシンにハロゲン化アルキルを反応させて C-アルキル化を行い、酸で分解後還元すると長鎖状一塩基性酸が得られる¹⁶⁾。



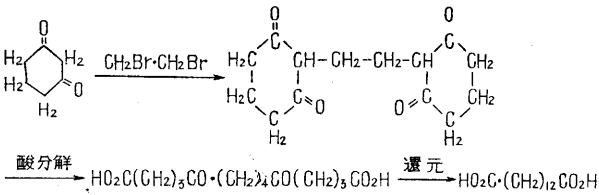
この考え方を拡張してハロゲン化アルキルの代りに、例えば臭化アリルを反応させると、上と同様な経過をたどって二塩基性酸が合成される¹⁷⁾。



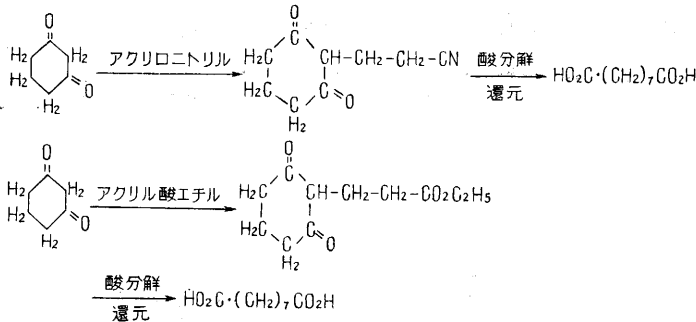
またジヒドロレズルシンにホルマリンを反応させてメチレン・ビスジヒドロレズルシンとし¹⁸⁾、これを酸分解後還元すると下のようにして二塩基性酸が得られた¹⁹⁾。



前述のハロゲン化アルキルの代りに、例えば二臭化エタンのようなジハロゲン化物をジヒドロレズルシンに反応させると²⁰⁾、



最近特に興味深く思われたのは、以上の反応を利用しアクリロニトリル、アクリル酸エステルを反応させて二塩基性酸を合成する方法である²¹⁾。

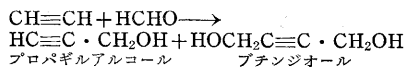


このように工業的製品であるアクリロニトリル、アクリル酸エステルを反応試薬として用いることにより、本法の工業化への一歩前進が感ぜられる。二塩基性酸の合成法として研究室の領域から躍り出るのも近い将来のことであろう。

4. レッペ化学製品よりの合成法

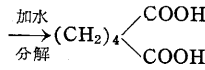
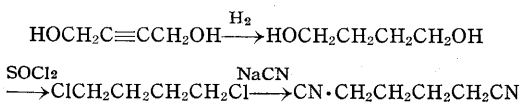
i) ブチン・ジオールよりの合成

ブチン・ジオールの合成はレッペ反応におけるエチル化反応として知られている²²⁾すなわち銅アセチライドを触媒としてアセチレンとホルマリンを反応させると、



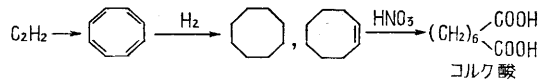
のようにして 2-ブチン-1,4-ジオールが得られる。

このブチンジオールより次のような反応過程によってアジピン酸が得られる²³⁾。



ii) シクロオクタテトラエンよりの合成

シクロオクタテトラエンの合成はレッペ反応における環化重合として知られる²⁴⁾。シアン化ニッケルまたはアセト酢酸エステル・ニッケル錯塩²⁴⁾を触媒としてアセチレンを重合させると高収率で



シクロオクタテトラエンが得られる。これを水添してシクロオクタンまたはシクロオクテンとし、硝酸で酸化分解すると収率よくコルク酸が合成される²⁵⁾。

5. 二塩基性脂肪酸の応用

i) 合成樹脂, 合成繊維

合成樹脂のうち二塩基性酸の使用されている代表的なものにアルキッド樹脂がある。アルキッド樹脂原料として最も普通に使われているのはフタル酸であるが、フタル酸においては2個のカルボキシル基がベンゼン核に固定されているため生成したアルキッド樹脂の可塑性が乏しく、もろい欠点を有している。このポリエステル欠点を補うため種々の変性が試みられているが、フタル酸の代りに二塩基性酸、例えばセバチン酸、アゼライン酸で置き換えている。この試みはアメリカにおいて実用されており種々の特許が提出されている²⁶⁾。

合成繊維としてはアジピン酸を原料としたポリアミド(ナイロン)は余りにも有名である。アジピン酸とこれより誘導したヘキサメチレン・ジアミンの縮合によって得られる6・6ナイロンに対し、炭素数9個のアゼライン酸、炭素数10個のセバチン酸を用いた6・9ナイロン、6・10ナイロンがある。6・9ナイロン、6・10ナイロンは、単繊維が6・ナイロン、6・6ナイロンに匹敵する性質を有するのみならず、その比重は約1.05であり、アミランよりも優れた耐水性を有している。このため電線の被覆用としてはその摩擦度の高いこと、耐水性の優れている点より見ても好適である。合成繊維として使用されるのはもちろんであるが、成型すれば高い摩擦強度を要求される歯車、軸受等の機械部品としても好適である。このように二塩基性酸はポリエステル、ポリアミド系合成樹脂、合成繊維の製造原料として不可欠な地位を確保している。

なお脂肪酸のオゾン分解の際に感ずるノニールアルデヒドは、従来香料原料として利用されていたが、この生産原価の低下と共に、工業的な用途も増大するであろう。京

大の桜田教授はポリビニルアルコール繊維の表面アセタール化にノニルアルデヒドを用い、ホルマリン処理の場合よりも高弾性の繊維を得たことは注目すべきである。

ii) ジェット機用潤滑油

二塩基性脂肪酸の 2-エチルヘキシルアルコール, n-オクタールアルコール・ジエステルがジェット機用潤滑油として高性能を有することはすでに多くの専門誌に発表されている²⁷⁾。例えばアゼライン酸の 2-エチルヘキシルエステルの凝固点は -69°C であり、耐熱性もよく、作動油として高性能を有している。ターボジェットの 10,000~12,000 rpm. の高速回転の車軸用潤滑油としても、 $250\sim 260^{\circ}\text{C}$ の高温に耐える点より考えて、きわめてよい性能を有している。航空機の発達とともに二塩基性酸の需要はますます増加の一途を辿ることであろう。

潤滑油以外の用途ではあるが、二塩基性酸の一価アルコールエステルは蒸気圧が低く、耐寒性もよいことから、油拡散ポンプ油として使用されているのは周知の事実である。

iii) 可塑剤

二塩基性酸の一価アルコール、二価アルコールのエステルは合成樹脂の可塑剤としてきわめて優秀である。一価アルコール（ブチル、オクチル、ベンジル、テトラヒドロフルフリルアルコール等）とのエステルは合成樹脂との混和性、可塑化効率、耐寒性の優秀なものが多い。耐寒性は二塩基性酸の炭素数の増加に伴って良好となるようである。これらは現在の所、二次可塑剤としてジオクチル・フタレート (D. O. P.) と併用されている。二価アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコール等）とのエステルは、不揮発性、耐油性、熱安定性等の点で優れている²⁸⁾。二価アルコールとのエステル合成の際には減圧下で、塩化亜鉛のような触媒を用いて反応を行っている。

6. 総 括

以上、二塩基性脂肪酸の合成及びその応用についての概略を紹介した。二塩基性酸の合成に際しその原料を油脂、タール製品、アセチレンの何に仰ぐかはそれぞれの国状、技術水準によって決定すべきであろう。Dr. R. H. Ewell の論文を引用するとアメリカにおいては 1 lb 当りベンゼンは 4~5 セント、アセチレンは 12 セント、脂肪酸は 4~5 セントとなる。わが国における国状は相当異なるから、これをそのまま受け入れられないが、脂肪酸も工業薬品原料として他にそれほど劣らぬこととなる。二塩基性酸合成の命題は、その応用面からの要求もさることながら、これらの原料をいかに工業的規模において利用し、自家薬籠中のものにするかの、技術水準によって解決されるべきであろう。筆者としては一日も早くこれらの工業が一大進展を遂げ、需要面よりの要望に応えんことを祈る次第である。(1954. 10. 22)

文 献

- 1) Brit. P., 652, 355
- 2) U. S. P., 2, 572, 892
- 3) 浅原, 富田, 油脂化学協会誌, 2, 105 (1953)
- 4) 小林, 安原, 第 1 回近工連 工業研究機関研究発表会, 日本化学会第 7 年会講演
- 5) J. D. Fitz Patrick, J. D. Meyers, U. S. P., 2, 450, 858, Emery 社, Brit. P., 604, 281
- 6) 舟橋, 有機合成化学, 11, 262 (1953)
- 7) Chem. Eng., May 106 (1952), Sep. 246 (1952)
- 8) Bruson, U. S. P., 2, 182, 056 (1939)
- 9) 小林, 油脂化学協会誌, 2, 183 (1953)
- 10) U. S. P., 2, 625, 558 (1953)
- 11) H. Kolbe, Ann., 69, 279 (1847)
- 12) 功刀, 電気化学, 95 (1949)
- 13) Douman, Coe, U. S. P., 2, 459, 690 (1949)
- 14) Cavanaugh, U. S. P., 2, 291, 211 (1942), 2, 343, 534 (1944)
Kenyon, U. S. P., 2, 298, 387 (1942)
Hamblet, U. S. P., 2, 489, 513 (1948)
Fleming, U. S. P., 2, 452, 741 (1948)
- 15) Org. Synth., 29, 21
- 16) H. Stetter, W. Dierichs, Ber., 85, 61 (1952)
- 17) H. Stetter, W. Dierichs, Ber., 85, 1061 (1952)
- 18) D. Vorländer, F. Kalkow, Ann., 309, 348 (1899)
- 19) H. Stetter, W. Dierichs, Ber., 85, 291 (1953)
- 20) H. Stetter, W. Dierichs, Ber., 86, 693 (1953)
- 21) H. Stetter, M. Coenen, Ber., 87, 869 (1954)
- 22) J. W. Reppe, Acetylene Chemistry
- 23) U. S. P., 2, 222, 302; F. P., 859, 414
村橋他, 日本化学会第 5 年回講演
- 24) 萩原, 日化誌, 73, 237 (1952)
- 25) L. E. Craig, Chem. Rev., 49, 103 (1951)
- 26) 例えば, U. S. P., 2, 475, 296 (1949)
U. S. P., 2, 533, 376 (1951)
Brit. P., 656, 138 (1952)
- 27) E. M. Bried, H. F. Kidder, Ind. Eng. Chem., 39, 484 (1947)
石井(直), 化学工業, 4, 418 (1953)
L. D. Christensen, Lub. Eng., 177 (1952)
- 28) E. Joseph, M. Baevers, Ind. Eng. Chem., 45, 1060 (1953)