



Title	ω -Acetylaminoacpronsäureのホルベ電解（第1報） : 1,10-Diacetylaminodecanの合成
Author(s)	小林, 雄司; Kobayasi, Yuji; 千葉, 俊郎 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 96, 45-50
Issue Date	1979-11-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41586
Type	departmental bulletin paper
File Information	96_45-50.pdf



ω -Acetylaminoacpronsäure のコルベ電解 第1報

— 1,10-Diacetylaminoacpronsäure の合成 —

小林雄司* 千葉俊郎* 横田和明* 高田善之*

(昭和54年6月30日受理)

Über Kolbe-Elektrolyse von ω -Acetylaminoacpronsäure I.

— Synthese von 1,10-Diacetylaminoacpronsäure —

Yuji KOBAYASI, Toshiro CHIBA, Kazuaki YOKOTA

and Yoshiyuki TAKATA

(Received June 30, 1979)

Zusammenfassung

Wir untersuchten die Bedingungen zur Synthese von 1,10-Diacetylaminoacpronsäure nach Kolbe-Elektrolyse der ω -Acetylaminoacpronsäure.

Als Lösungsmittel eignet sich Methanol. In Äthanollösung wird 1,10-Diacetylaminoacpronsäure durch Elektrolyse von ω -Acetylaminoacpronsäure nicht gebildet.

Als Base zur Neutralisierung von ω -Acetylaminoacpronsäure ist das Ätznatron dem Natriummethylat und Ätzkali an Ausbeute von 1,10-Diacetylaminoacpronsäure überlegen.

Elektrolysiert man bei einem Neutralisierungsgrad von 12% mit Ätznatron, einer Stromdichte von 1.25 A/cm², einer Strommenge von 1.8 F/Mol und einer Zimmertemperatur in Methanol, so erhält man 1,10-Diacetylaminoacpronsäure mit Ausbeute von 39% der Theorie.

1. 緒 言

アミノ酸類のコルベ電解については、今までに若干の報告がある。Fichter¹⁾ はグリシン、アラニン、 α -アミノイソ酪酸などの α -アミノ酸、 β -アラニン、イミノジ酢酸、メチルイミノジ酢酸、アセチルグリシンなどについて電解を試み、アミノ酸は分解して、コルベ反応の生成物であるジアミンまたはその N, N'-ジアセチル誘導体の生成を認めることは出来なかった。その後、Offe²⁾ は ω -Aminoacpronsäure の N-アシル誘導体について、そのナトリウム塩のメタノール溶液を電解して、1,10-Diaminoacpronsäure の N, N'-ジアセチル誘導体の生成を認めており、1,10-Diacetylaminoacpronsäure を収率 25% で得ている。Linstead³⁾ は種々のアミノ酸類の N-アシル誘導体の電解を行い、 α -アミノ酸の N-アシル誘導体からは僅かな例の他は N, N'-ジアセチルジアミンの生成は困難であるが、アミノ基とカルボキシル基の位置が β -位以上に離れている場合には 20-40% の収率でジアセチルジアミンが生成することを認めている。

ω -Acetylaminoacpronsäure のコルベ電解は、原料のカプロラクタムが 6-ナイロンの原料として大量に生産されており、容易に入手し得るのでジアミンの合成法として注目されている。

* 合成化学工学科 高分子化学講座

Tabelle I. Kolbe-Electrolyse von ω -Acetylaminoacpronsäure

Ausbeute 1,10-Diacetyl-aminodecan (%)	Stromdichte		Elektrolyt
	A/cm ²	F/Mol	
25 ²⁾	0.07		CH ₃ OH, 30% ige Neutrolisierung
31 ³⁾	0.1-0.2	3.0-6.0	CH ₃ OH, 2% ige Neutrolisierung
43 ⁴⁾	0.1		CH ₃ OH+12.5% H ₂ O, 8ige Neutrolisierung
24 ⁵⁾	0.25	1.3	CH ₃ OH, 7.5% ige Neutrolisierung

Linstead³⁾ は ω -Acetylaminoacpronsäure のコルベ電解で, 1,10-Diacetylaminoacpronsäure を収率 31%, Offe²⁾ は 25%, Aurutskaya⁴⁾ は反応条件を検討し, 最高収率 44%, 電流効率 13% で得た旨報告しているが, Beck⁵⁾ は収率 24.2% と報告している。



これらの条件を表 1 に示す。

著者らは合成原料として, 1,10-Diaminoacpronsäure の必要を感じ, ω -Acetylaminoacpronsäure のコルベ電解による合成を計画した。しかし上述のように文献により反応条件と収率にかなりの差があるので, 反応条件の検討を行った。ここにその結果を報告する。

2. 実験と結果

2.1 電解装置

電解装置を図 1 に示す。温度計, 還流冷却器, 窒素導入管, 1~2 mm の間隔で並べた 2 枚の白金板電極 (1×2 cm) を具えた隔膜無しのセルを使用した。電解中の発熱による温度上昇を防ぐ為に外部から冷水で冷却, マグネチックスターラーで攪拌しながら電解した。

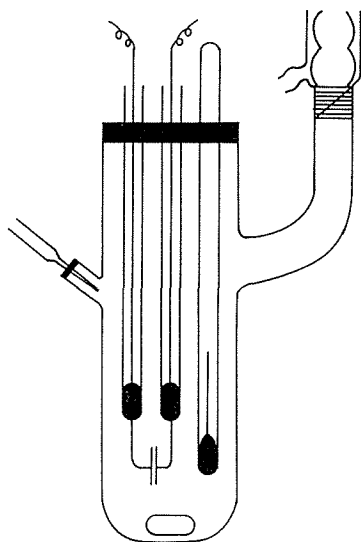


Abb. I. Zelle für Kolbe-Elektrolyse

2.2 ω -Acetylaminoacpronsäure

Offe²⁾ に従って, カプロラクタムを無水酢酸でアセチル化して, N-Acetylcaprolactam にし, 次に加水分解して製造した。

2.2.1 N-Acetylcaprolactam: カプロラクタム 50 g と無水酢酸 70 ml を還流下に 30 分加熱、次に減圧蒸留して、kp. 132-134°/16 mmHg の留分を集めた。収量 65.3 g, 計算量の 95%。

2.2.2 ω -Acetylaminoacpronsäure: N-Acetylcaprolactam 26.4 g と 3%酢酸 27 g を蒸発皿にいれ、水溶上で加熱、シロップ状になるまで蒸発、冷却、析出物を濾別、冷水で洗浄、収量 26 g, 計算量の 89%, 熱湯から再結晶した。Fp. 112°。

2.3 ω -Acetylaminoacpronsäure の電解

ω -Acetylaminoacpronsäure 5.0 g とこの酸を中和する為の塩基をメタノールに溶解して電解液とし、Bild. 1 のセルに入れ、定電流電解を行った。電解終了後にメタノールを留出、残留物を熱湯に溶解し冷却すると、1,10-Diacetylaminoacpronsäure が析出する。濾別、水洗。Fp. 131~132° (文献値 131°) で、ほぼ純品と考えられるので、未精製のままで収量を求めた。なお結晶を分離した母液は副生物を調べるのに使用した。

2.3.1 溶媒: コルベ電解の溶媒としては水、メタノールが主に用いられているが、時にエタノールも用いられている⁶⁾。メタノール、エタノール、アセトニトリルを溶媒として、 ω -Acetylaminoacpronsäure を電解して、溶媒としての検討を行った。

ω -Acetylaminoacpronsäure 5 g, 中和用の塩基、溶剤 20 ml の溶液を、電流密度 0.125 A/cm², 通電量 2.3 F/mol で電解し、1,10-Diacetylaminoacpronsäure の収量を求めた。

メタノールにナトリウム 0.07 g を加えた溶液では収率 25%であったが、エタノール溶液の場合には目的物は得られなかった。アセトニトリルは原料の溶解困難なので、0.5 N ナトリウムメチラート溶液 10 ml を加えた溶液を電解したが、収率 18%で得た。

以上より溶媒としてメタノールが適当であることが明らかになった。

2.3.2 温度の影響: 脂肪酸のコルベ電解では、電解温度が低い方がオレフィンなどの副生物が少く、アルカンの収量が良い^{6,7,8,9)}、しかし、 ω -Acetylaminoacpronsäure の電解については、Avrutskaya⁴⁾ は 20° で 24%, 60° で 30%と温度の上昇とともに、1,10-Diacetylaminoacpronsäure の収率が上昇すること及び低温では溶媒のメタノールの酸化が著しくなることを報告している。電解中に発熱して温度が上昇し易く、温度の影響は重要と考えられるので、電解温度と 1,10-Diacetylaminoacpronsäure の収率との関係を調べた。

ω -Acetylaminoacpronsäure 5 g, メタノール 20 ml, 金属ナトリウム 0.07 g の溶液を電流密度 0.125 A/cm², 通電量 1.63 F/mol の条件で、温度を変えて電解した。その結果を表 II に示す。温度が 30-60° の範囲では、収率に殆んど差が無く、温度の影響は認められなかった。

Tabelle II. Einfluß von Temperatur

Temperatur (°C)	Ausbeute von 1,10-Diacetylaminoacpronsäure (%)
32-33	21.1
42-43	21.1
60	21.9

Elektrolyt: ω -Acetylaminoacpronsäure 5 g, Na 0.07 g, CH₃OH 20 ml.

Stromdichte: 0.125 A/cm², Strommenge: 1.63 F/Mol

2.3.3 添加塩基の影響: カルボン酸を中和する為の金属としては、アルカリ金属の他にアルカリ土類や亜鉛なども使用可能であるが¹⁾、一般にはナトリウムまたはカリウム塩が用いられている。中和用塩基として水酸化ナトリウム、ナトリウムメチラート、水酸化カリウムを用いて、塩

基の種類と 1,10-Diacetylaminodecan の収率との関係を調べた。

ω -Acetylaminocaprinsäure の 10% を中和するのに必要な塩基を添加し、2.3.1 に従って電解した。

水酸化ナトリウムを用いた場合には収率 39% で最も良く、金属ナトリウムの場合、即ちナトリウムメチラートで中和した場合には 33%、水酸化カリウムでは 29% と収率が低下した。Auruts-kaya はメタノール溶液に少量の水を添加することにより収率が上昇することを報告している。ナトリウムメチラートより水酸化ナトリウムの方が高い収率を示すのは、水酸化ナトリウムで中和した時に生成する水の影響と考えられる。

2.3.4 水酸化ナトリウムの添加量：一般にコルベ電解では、酸性溶液の電解が適当とされ、カルボン酸を部分的に中和して電解している^{6,7,8,9,10}。 ω -Acetylaminocaprinsäure の電解の場合のアルカリ添加量は研究者によりかなりの差があるので、水酸化ナトリウムの量と 1,10-Diacetylaminodecan の収率との関係を調べた。

ω -Acetylaminocaprinsäure 5.0 g, メタノール 20 ml の溶液に水酸化ナトリウムを 0.05-0.30 g の範囲で変えて加え、電流密度 0.125 A/cm², 通電量 2.03 F/mol で電解した。その結果を表 III に示す。

水酸化ナトリウム 0.15 g, 即ちカルボン酸の 12% を中和する量の場合に約 39% の最高収率を示した。水酸化ナトリウムの量が少いと収率が低下しているが、これは電導度が減少する為に電流密度が低下することによるものであろう。

2.3.5 電流密度と収率：コルベ電解では、電流密度が高い程副生成物が減少してアルカンの収率が増加することが知られている^{6,7,8,9,10}。ナトリウムメチラートと水酸化ナトリウムを中和用塩基として、通電量 1.7 F/mol で電解し、電流密度と 1,10-Diacetylaminodecan 及びクロロホルム抽出物の収量との関係を求めた。その結果を図 II に示す。電流密度の上昇とともに 1,10-

Tabelle III. Mengen von Ätznatron und Ausbeute 1,10-Diacetylaminodecan

Ätznatron (g)	Ausbeute (%)
0.05 (4% ige Neutrolisierung)	31.9
0.15 (12% ige Neutrolisierung)	38.9
0.22 (18% ige Neutrolisierung)	30.3
0.30 (24% ige Neutrolisierung)	29.8

Elektrolyt: 5 g ω -Acetylaminocaprinsäure, CH₃OH 20 ml
Stromdichte: 0.125 A/cm², Strommenge: 2.03 F/Mol

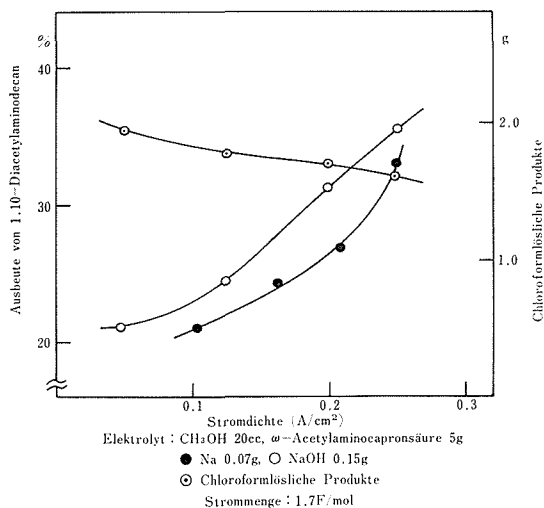


Abb. II. Stromdichte und Ausbeute von 1,10-Diacetylaminodecan

Diacetylaminodecan の収率が上昇するが、クロロホルム抽出物の収量は低下する傾向を示した。0.25 A/cm² では 1,10-Diacetylaminodecan の収率は 39% に達した。

2.3.6 通電量と収率: 通電量と収率との関係について、Linstead³⁾ は 3.0-6.0 F/mol で収率 31%, Avrustkaya⁴⁾ は 5.5 F/mol で 42%, Beck⁵⁾ は 1.3 F/mol で 24.2% と報告している。このように文献により通電量と収率にかなりの差があるので、通電量と収率との関係を検討した。

それぞれナトリウムメチラートと水酸化ナトリウムで中和した電解液を、電流密度 0.125 A/cm² で電解し、通電量と 1,10-Diacetylaminodecan 及びクロロホルム抽出物の収量との関係を求めた。その結果を図 III に示す。通電量が 1.5 F/mol で収率は頭打ちになることが明らかになった。

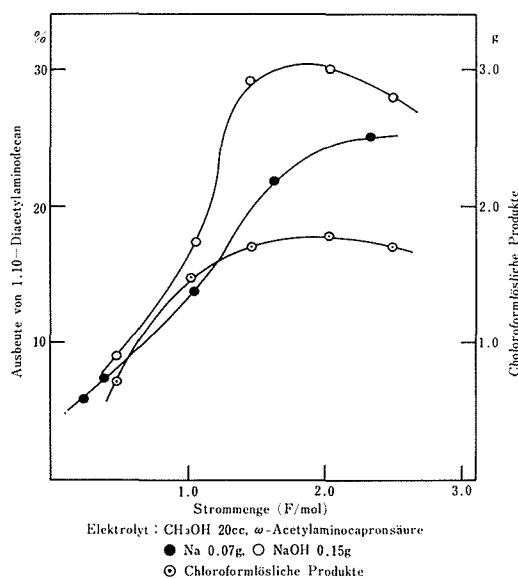


Abb. III. Strommenge und Ausbeute von 1,10-Diacetylaminodecan

2.4 最適条件

ω -Acetylaminocapronsäure 5g とその約 12% を中和する量の水酸化ナトリウムをメタノール 20 ml に溶解した溶液を、白金板を電極として電流密度 0.25 A/cm², 通電量 1.7 F/mol, 室温で電解して 1,10-Diacetylaminodecan を収率 39% で得た。

3. ま と め

ω -Acetylaminocapronsäure のコルベ電解による 1,10-Diacetylaminodecan の生成条件を検討した。溶媒としてはメタノール、酸を中和する塩基としては水酸化ナトリウムを用い、酸の約 12% を中和するのが適当であり、電流密度は高い方が収率が良く、通電量は 1.5 F/mol で収率は頭打ちになることを認めた。電解温度は収率に影響しなかった。

文 献

- 1) Fichter Fr. und Schmid M.: Helv. Chim. Acta, 3 (1920) p. 704.
- 2) Offe H. A.: Zeit. Naturforschg., ab (1947) p. 182, 185.
- 3) Linstead R. P., Shephard B. R. and Weedon B. C. L.: Jour. Chem. Soc., (1951) p. 2854.

- 4) Aurutskaya I. A., Fiochin M. Ya and Gromova E. V.: Zhurnal Prikladnoi Khimii, 40 (1967) p. 2857.
- 5) Haufe J. and Beck F.: Chemie-Ing.-Techn., 42 (1970) s. 170.
- 6) 松井元興, 桜井武平: 有機電気化学 (昭16) p. 41, 掌華房.
- 7) 管沢重彦: 化学実験学, 二部5卷 (昭17) p. 566, 河出書房.
- 8) Weedon B. C. L.: Advances in Organic Chemistry, Methods and Results Vol. 1 (1960) p. 26 Interscience Publishers, Inc.
- 9) Rifi M. R. and Covitz F. H.: Introduction to Organic Elektrochemistry (1974) p. 264 Marcel Dekker, Inc.
- 10) Baizer, M. M.: Organic Elektrochemistry (1973), p. 471, Marcel Dekker, Inc.