



有機化学学生実験における一考察 (5) :  
1-メチルシクロヘキサノールの製造

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-11-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 東田, 卓, 伊藤, 詣二, 田中, 義光, 光井, 信二 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24729/00007900">https://doi.org/10.24729/00007900</a>

## 有機化学学生実験における一考察 (V)

- 1-メチルシクロヘキサノールの製造 -

東田 卓\*, 伊藤 詣二\*, 田中 義光\*, 光井 信二\*

A Study of Experiments of Organic Chemistry for Students (V)

-Preparation of 1-Methylcyclohexanol-

Suguru HIGASHIDA\*, Keiji ITOH\*, Yoshimitsu TANAKA\*, Shinji MITSUI\*

## ABSTRACT

In our previous paper, we have reported the development of a series of organic experiments about syntheses of aliphatic compounds for students from the point of view such as modernizing theme, saving expenses, reducing waste generation, and increasing safety. Since some years, we have examined the synthesis of 1-methylcyclohexanol from 1-methylcyclohexene with sulfuric acid. In result, we found the optimum reaction conditions and post-treatments. In last year, our students carried out the synthesis of 1-methylcyclohexanol in our modified reaction conditions and treatments, and obtained the products in good yield. In this experiment, they could learn planning the clean experimental method, the reaction mechanism, and the operation of analytical instruments such as IR and GC.

Key Words: Organic experiment, 1-Methylcyclohexene, Alkene, Hydration.

## 1. 緒 論

近年における有機化学の進歩や、環境問題の重要性の観点から、各教育機関において有機化学の学生実験に対して新しい試みがなされている。

本校有機化学実験においても、テーマの近代化、安価で安全でクリーンな実験の方法の開発、試薬の少量化、及び機器分析の導入などを行ってきた<sup>1)</sup>。古典的な有機化学学生実験テーマとして、芳香族化合物を用いたベンゼンからニトロベンゼン、次にアニリンへの還元、ジアゾ化、カップリングまたは Sandmeyer 反応によるクロロベンゼンの合成等の一連の実験がある。このテーマはそれぞれ個々の単位反応の理論的重要性や実験操作の体得という意味で優れたものである。これに対して、脂肪族化合物を用いた系統的な学生実験テーマの開発は遅れていると思われる。そこで筆者らは、先に述べたテーマの近代化、クリーンな実験の方法の開発等の観点に立った上で、教育上重要と思われる有機化学の理論を学習できる脂肪族化合物の実験テーマの開発を行ってきた。即ち、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンへのクリーンな酸化、グリニャール反応による1-メチルシクロ

ヘキサノールの合成、脱水による1-メチルシクロヘキサノールの合成、SN1反応による1-クロロ-1-メチルシクロヘキサノールの合成等である。(Scheme 1)

本報では、硫酸を用いた“1-メチルシクロヘキサノールから1-メチルシクロヘキサノールの合成”について検討した結果を報告する。

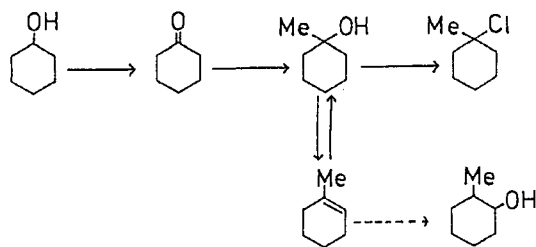
一般にオレフィンからアルコールを合成する反応は硫酸付加反応<sup>2)</sup>、ヒドロボレーション-過酸化水素酸化<sup>3)</sup>、酸化的水銀化-脱水銀<sup>2)</sup>、等が知られているが、収率の問題、配向性、危険性、有害性、経済性等问题等それぞれの方法には一長一短があった。そこで筆者らは最も汎用性の高い硫酸付加反応に着目し、上記の諸問題を解決し、学生実験に適用するため種々の検討を行った。

Brooks<sup>3)</sup>らは種々のオレフィンに対してこの硫酸付加によるアルコールの合成について報告しているが、1-メチルシクロヘキサノールを22%という低収率で合成している。大部分は二量化したポリマーであるとしている。また同様な反応を希硫酸を用いて行いアルコールを得たことを Meinwald<sup>4)</sup>が報告しているが実験例はただ1つであり当該アルコールに関する記述はなかった。

一昨年度、当学生実験において、Brooksら反応条件による1-メチルシクロヘキサノールの合成を課したが、学生実験では所期のアルコールはほとんど得られず、我々が開発した一連の学生実験のサイクルにおいて一つの

平成元年4月10日受理

\*工業化学科 (Department of Industrial Chemistry)



Scheme 1

障害となっていた。

そこで筆者らは学生実験に適用でき得る様にこの合成の反応条件や処理方法の検討を行った。

## 2. 実験

### 2.1 使用試薬

1-メチルシクロヘキセンは1-メチルシクロヘキサノールをリン酸によって脱水して得た粗生成物を常圧蒸留後 GC 純度 > 99% のものを使用した。

硫酸は薬理化学工業株式会社製の一級試薬をそのまま使用した。抽出等に用いた石油エーテル, ジエチルエーテルは薬理化学工業株式会社製一級試薬をそのまま使用した。

### 2.2 分析機器

生成物の構造決定や純度の確認は, ガスクロマトグラフ分析, IR,  $^1\text{H-NMR}$  の測定により行った。機種, 型式は下に示す。

GC: 島津製作所 GC-4CPF(カラム; ガラスカラム 4 mm×1 m, 充填剤: Silicone SE30, 10%, Chromsorb 60-80 メッシュ) 検出器: FID

IR: 島津製作所 IR-27G 分光光度計 NaCl Neat

$^1\text{H-NMR}$ : 日立 R-24 内部標準 TMS

### 2.3 反応装置及び操作

Brooks らの反応条件を検討し, かつ学生がなるべく平易に反応させることができるよう簡単化した。また収率の向上及び単一生成物を得ることを目的に反応条件や処理方法を検討した。

当量関係は Brooks の報告に基づき, 1-メチルシクロヘキセン 2.88 g (30 mmol) に種々の濃度に調製した硫酸 60 mmol を混ぜ反応させた。

反応温度は Brooks らの方法に基づき反応温度を 0 °C 及び -18 °C, -70 °C, と考えた。

Meinwald は<sup>4)</sup>この反応を窒素雰囲気下で行っているが, 筆者らはより簡単化するため開放系で行い, かきまぜはマグネチックスターラーを用いた。その結果ごく普通のなす型フラスコ1ヶを使用するという簡単な装置となった。(Fig 1)

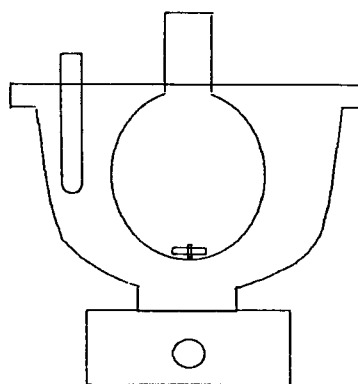


Fig 1

## 3. 反応条件及び処理方法の検討

結果を Table 1 に示した。

Table 1

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 濃度*	Temp/°C	Time/h	Treat	Yields of Products/%	
				Alcohol	By-products
	0	1.5	a)	単離できず	大多数
85	-18	1.5	a)	単離できず	大多数
	-70	1.5	a)	単離できず	大多数
	-18	1.5	a)	痕跡単離	大多数
70	-18	1.5	a)	反応せず	
60	-18	1.5	a)	反応せず	
65	-18	2	b)	82	痕跡

\* 重量パーセント

a) 室温で加水分解

b) 石油エーテルで洗淨後, ice-salt下で加水分解

### 3.1 反応温度の検討

容易に得られる冷源として氷水, ice-salt, dry ice-isopropyl alcohol を用い反応を試みた。0 °C では硫酸の滴下と同時に黄色に着色し明らかに副反応を起している様子であった, -18 °C では滴下につれ徐々に着色した。また -70 °C では滴下した硫酸が粘ちょうになりこの温度でのマグネチックスターラーでのかきまぜは不可能であった。上記のようなそれぞれの温度で, 10 分間の滴下の後, 室温で 1 時間 30 分かきまぜた。次に 5 mol dm<sup>-3</sup> NaOH aq 24 cm<sup>3</sup> で処理した後, エーテルで抽出した。ガスクロマトグラフィーの分析の結果所期のアルコールは得られているものの Brooks らの報告の通り大部分は二量体であり減圧蒸留の結果単離出来たのはその副産物であった。結論として 0 °C では副反応のおそれがあり, -70 °C ではかきまぜが出来ないため, -18 °C で反応を行うのが妥当であることがわかった。

### 3.2 硫酸濃度の検討

85% 硫酸ではアルコールがまったく単離できなかった。使用硫酸モル数は先の 2 倍量一定とし, 種々の濃度での反応を試みた。

60% 硫酸を用い先と同様の反応条件で反応を試みた結果, 着色もなく, 原料回収にとどまった。

70% ではやはりガスクロマトグラフィー分析の結果二量体が生成しているものの低収率ながらアルコールが得られた。

この結果, 硫酸の濃度として, 65% のものを使用することにして, 次の条件検討を行った。

### 3.3 最適条件及び処理の決定

この反応において硫酸水素アルキル中間体を經由していることは明らかであるので, この中間体を經由できなかった原料及び副産物を除去することを検討した。

硫酸水素アルキルは非常に極性が高いため, 中間体として存在し得る -18 °C のもとで石油エーテルを用い洗浄することにより, 未反応 1-メチルシクロヘキセンやポリマーを除くことができ, 精製する事なく所期のアルコールのみが得られるだろうと考えた。アルカリ性加水分解の条件を検討した結果, 発熱に注意し, 低温で加水分解することにより飛躍的な収率の向上をみた。以上種々検討した結果, 最終的に次の方法を得た。

30 cm<sup>3</sup> のなす型フラスコに 1-メチルシクロヘキセン 2.88 g (30 mmol) と回転子をいれ, ice-salt バス (発泡スチロール製の容器を用いる) を -18 °C 前後に保ちマグネチックスターラーを使い装置を組む。そのバス内に 9.05 g の 65% 硫酸 (60 mmol) を入れた試験管を入れ,

十分に冷やした後, スポイドを使い 10 分程度かけ, 硫酸を滴下する。バス温を -18 °C に保ったまま 2 時間かきまぜた後, 反応混合物に石油エーテルを加えて, よくかきまぜスポイドを用いて石油エーテル層を取り除くという操作を 2 度繰り返すことにより, 原料と副産物を除去する。次に発熱に注意しながら 5 mol dm<sup>-3</sup> NaOH aq 24 cm<sup>3</sup> を滴下しできるだけ低温で加水分解する。室温に戻しエーテルを用い 2 度抽出する。無水硫酸ナトリウムを用い乾燥後, ロータリーエバポレーターにより溶媒留去後秤量する。

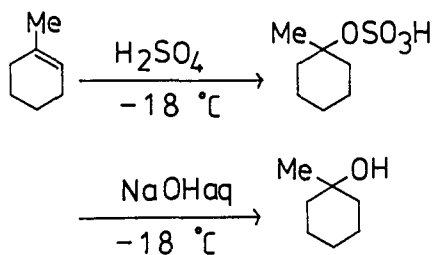
この方法により 2.80 g (82%) の収率で所期のアルコールをガスクロマトグラフィー純度 > 99% で結晶として得ることができた。

### 3.4 機器分析結果

1-methylcyclohexanol IR(neat)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3330, 2890, 2840, 1445, 1365, 1250, 1160, 1115, 1035, 961, 910; <sup>1</sup>H-NMR(CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 1.15(3H.s), 1.35(10H.m), 2.55(1H.s)。

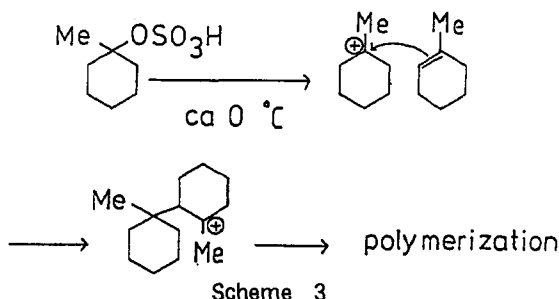
## 4. 考 察

結果に示した通りほぼ満足のいく収率で 1-メチルシクロヘキサノールを得ることができた。硫酸付加反応によるオレフィンからアルコールの合成は 2 段階反応で進行する。つまり電子豊富なオレフィンにプロトンが付加し, 第 3 級炭素カチオンを生成した後, この炭素カチオンに硫酸水素アニオンが攻撃し, 硫酸水素アルキルを形成する。次に硫酸水素アルキルの加水分解が起こりアルコールを生成する。この硫酸付加の反応式を以下に示す。



Scheme 2

図で示すように不安定な硫酸水素アルキルは低温下, 水酸化ナトリウム水溶液により加水分解される。しかし実験事実から次のような事が考えられる。この中間体が 0 °C 前後で分解し C-OSO<sub>3</sub>H が切断され安定な三級カチオンを生成する。これが他のオレフィンに親電子付加して行くと考えるところの二量体及びポリマーの生成がうまく説明できる。(Scheme 3)



そこで実験書に示す方法で低温下, 石油エーテルで洗浄することにより原料及び副成物を除去することができた. その後加水分解することにより1-メチルシクロヘキサノールを収率よくかつ高純度で得ることができた.

## 5. 学生実験への適用

- 1-メチルシクロヘキセンから1-メチルシクロヘキサノールの合成

30cm<sup>3</sup>のなす型フラスコに1-メチルシクロヘキセン 2.88g (30mmol)と回転子をいれ, ice-saltバス(発泡スチロール製の容器を用いる)を-18°C前後に保ちマグネチックスタラーを使い装置を組む(Fig 1). そのバス内に9.05gの65%硫酸(60mmol)を入れたなす型フラスコを入れ,十分に冷やした後,スポイドを用い10分程度かけ,硫酸を1-メチルシクロヘキセン中に滴下する.-18°Cに保ったまま2時間かきまぜた後,反応混合物中に石油エーテル(5cm<sup>3</sup>)を加えてよくかきまぜスポイドを用いて石油エーテル層を取り除く.これを2度繰り返す.次に残った反応混合物に発熱に注意しながら5mol dm<sup>-3</sup>NaOHaq 24cm<sup>3</sup>を加えて加水分解する.ice-saltバスを取り除き,反応混合物を室温に戻した後,エーテル(10cm<sup>3</sup>)を用い2度抽出する.無水硫酸ナトリウムを用い乾燥後,ロータリーエバポレーターを用いて減圧下溶媒留去する.粗生成物秤量した後,GC,IRの測定を行う.

### 5.1 実施結果

学生実験での実施結果をFig 2に示す.多くの学生が期待通りの収率で目的物質を得ている.

## 6. まとめ

以上の結果から,酸化的水銀化-脱水銀等の方法を使う事なく,安価な硫酸を用い良好な収率で所期のアルコールを合成することができた.(報告されている唯一例の

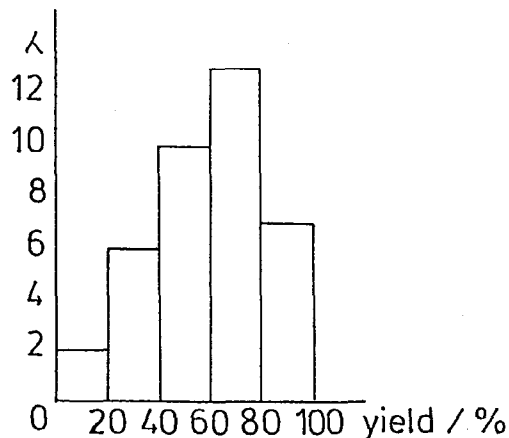


Fig 2

Brooksらの報告では22%)また使用した薬品及び溶媒等も毒性の非常に少ないものばかりである.

この反応が収率よく進行したことにより学生実験のため考察した一連の実験サイクルにおけるルートが完成した.

今後の目標としてはScheme 1の点線で示した2-メチルシクロヘキサノールのルートを検討し学生実験に適用したい.それによって先の1-メチル体との反応条件及び機器分析の結果を比較することによりさらに学習効果の向上が期待される.

化学教育における実験の必要性として実験の中で実際に出会う様々な体験を通しての学習興味の喚起,及び化学技術者として必要な実験技術の修得が挙げられる.

今回のこれらの実験を通し反応の理論や原理,薬品の物性,有効な実験技術などの他に,環境保全の問題や反応過程の計画,安全性,経費の節減,分析機器の利用など,化学者としてとるべき態度をより生きたものとして体験させることができ,教育上大きな効果があったものとする.

なお,この研究を進めるにあたり種々御尽力頂いた林伸光氏,故古沢健二氏に深く感謝致します.

## 参考文献

- (1) 林 伸光, 伊藤詣二, 田中義光, 光井信二: 有機化学学生実験における一考察, (Ⅱ), (Ⅲ)及び(Ⅳ), 大阪府立高専研究紀要, Vol 19, P73-79(1985). Vol 20, P27-32(1986), Vol21, P43-48(1987). Vol22, P21-24(1988)
- (2) 日本化学会編「新実験化学講座」14巻有機化合物の合成と反応 [I] 丸善株式会社, 昭和52年11月
- (3) Benjamin T. Brooks and Irwin Humphrey, J. Am. Chem. Soc., 40, 843(1923)
- (4) J.Meinwald, J. Am. Chem. Soc., 77, 1617(1955)