1-クロルプロパンおよび 1-クロルブタンの クロルホスホン化反応

岡 本 能 樹・佐 渡 滋 夫・桜 井 洸

大阪大学産業科学研究所(吹田市山田上)

Chlorophosphonation of 1-Chloropropane and 1-Chlorobutane

Yoshiki OKAMOTO, Shigeo SADO and Hiroshi SAKURAI

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University

(Yamada-Kami, Suita-shi)

Chlorophosphonation of 1-chloropropane and 1-chlorobutane was carried under condition of the reactant ratio of 1:5 of the chloride to PCl_3 , with oxygen gas flow rate of 200 ml/min at $-15\sim 0^\circ\text{C}$, for 3 hrs.

The reaction products were analyzed by GLC using a $3\text{ m}\times 3\text{ mm}\phi$ column, packed with Ucon LB 550 X, with nitrogen gas carrier.

In the case reaction of 1-chloropropane, the products obtained were as follows, 1-chloro-1- (13.7%), 1-chloro-2- (43.6%), 1-chloro-3-dichlorophosphinylpropane (32.7%), and 1-chloro-2-dichlorophosphinyloxypropane (10.0%).

In the case reaction of 1-chlorobutane, the products obtained were as follows; 1-chloro-1- (7.9%), 1-chloro-2- (17.0%), 1-chloro-3- (38.6%), 1-chloro-4- (23.1%), 3-chloro-1-dichlorophosphinylbutane (3.1%), and 1-chloro-2-dichlorophosphinyloxybutane (10.3%).

The mechanisms of the formations of dichlorophosphinyloxyalkane and the chlorine-migrated isomers were discussed.

1 緒 言

一連の置換アルカンのクロルホスホン化反応についてクロルアルカンのクロルホスホン化反応について研究を行なった¹⁾。

先に長鎖クロルアルカンのクロルホスホン化反応では同定できない多数の生成物が生じ、クロルアルカンのクロルホスホン化反応がとくに複雑であることを報告した²⁾。

本報では 1-クロルプロパンおよび 1-クロルブタンについて反応を行ない、その生成物の構造を明らかにし、その生成機構について考察を加えた。

これらの研究はクロルホスホン化反応の機構をより明らかにする助けとなるとともに新しい三塩化リンの反応性の発見につながるものと考えられる。

2 実験と結果

2.1 試 薬

1-クロルプロパン、2-クロルプロパン、1-クロルブタンおよび 2-クロルブタンは対応するアルコールから合

成した³⁾。すなわちアルコール 1 mol に無水塩化亜塩 2 mol および濃硫酸 2 mol を加え、 $120\sim 125^\circ\text{C}$ に加温し反応を行なった。生成物は精留塔を用いて分留し取り出した。得られた留分は濃硫酸と約 1 hr 加熱還流し、蒸留、水洗、精留を繰り返し精製した。それぞれの沸点は 1-クロルプロパン $45.0\sim 45.5^\circ\text{C}$ 、2-クロルプロパン $36.0\sim 36.5^\circ\text{C}$ 、1-クロルブタン $77.0\sim 78.0^\circ\text{C}$ 、2-クロルブタン $68.0\sim 68.5^\circ\text{C}$ で、GLCで分析の結果いずれも 99.5%以上の純度であった。

2.2 クロルホスホン化反応

クロルアルカン 0.2 mol と三塩化リン 1 mol を用い、前報¹⁾と同様に、酸素ガス流量 200 ml/min、 $-20^\circ\text{C}\sim 0^\circ\text{C}$ 、3 hr 反応を行なった。反応後、低沸点物を留去し、残分を減圧蒸留して生成物を得た。それらの沸点および収率を Table 1-に示した。

2.3 反応生成物の GLC

2.2 で得た生成物は前報¹⁾と同様にジエチルエステルにして GLC の試料とした。装置は島津製作所製 GC-3 AF を用い、カラムは Ucon LB 550 X, $3\text{ m}\times 3\text{ mm}\phi$ 、窒素ガスをキャリアーとして分析を行なった。それぞれ

Table-1 Yields of the products in chlorophosphonation of chloroalkanes.

Chloroalkane	Yield (g)	bp°C (mmHg)
1-Chloropropane	7	55~83
2-Chloropropane	5	53~78
1-Chlorobutane	22	72~104
2-Chlorobutane	24	62~95

の試料について得られた GLC チャートを, カラム温度, キャリヤガス流速とともに **Fig.-1** に示した。

Fig.-1 GLC of the esterified products in chlorophosphonation of chloroalkanes.

2.4 標準物質の合成

1-クロルプロパン および 1-クロルブタンのクロルホスホン化反応で生成すると考えられる数種の異性体をつぎの反応によって合成し, GLC 分析の標準試料として用いた。

2.4.1 1-クロル-1-ジエトキシホスフィニルプロパン
プロピオンアルデヒドと亜リン酸ジエチルをトリエチルアミンを触媒として反応させて, 1-ヒドロキシ-1-ジエトキシホスフィニルプロパン (bp_{0.1} 101~102°C) を得た⁴⁾。

1-ヒドロキシ-1-ジエトキシホスフィニルプロパン 0.05 mol をピリジン 0.05 mol に溶かし, -10°C に冷却し, これに塩化チオニル 0.065 mol を滴下した。後 100°C に 20 min 間加温し, 冷却後氷水中にそそぎ, 分離した油状物をエーテル抽出し, 減圧蒸留によって生成物を得た⁵⁾。bp_{0.1} 53~54°C, n_D^{25} 1.4386, 元素分析値 C% 38.91 (39.17), H% 8.21 (7.51), P% 14.18 (14.43), Cl% 16.89 (16.52), カッコ内は計算値

2.4.2 3-クロル-1-ジエトキシホスフィニルプロパン
3-クロル-1-プロパノールに三臭化リンを作用させて 3-クロル-1-ブロムプロパンを合成し, さらにこれに亜

リン酸トリエチルを常法に従い反応させて合成した。bp_{0.2} 78~80°C, n_D^{25} 1.4368, 元素分析値 C% 39.29 (39.17), H% 8.13 (7.51), P% 14.53 (14.43), Cl% 16.45 (16.52)。

2.4.3 1-クロル-2-ジエトキシホスフィニルオキシプロパン (リン酸エステル誘導体)

ジエチルホスホクロリデートと 1-クロル-2-プロパノールをピリジン存在下, エーテル溶媒中で反応させ, 後塩酸塩を吸引口過し, 溶液を減圧蒸留して生成物を得た。bp₁ 97~100°C, 元素分析値 C% 36.71 (36.45), H% 7.51 (6.99), P% 12.99 (13.44), Cl% 15.15 (15.37)。

2.4.4 1-クロル-1-ジエトキシホスフィニルブタン

2.4.1 と同様にして *n*-ブチルアルデヒドより合成した。bp_{0.1} 77~78°C, n_D^{25} 1.4394, 元素分析値 C% 41.77 (42.02), H% 8.43 (7.94), P% 13.70 (13.55), Cl% 15.87 (15.51)。

2.4.5 1-クロル-2(3)-ジエトキシホスフィニルブタン

1-クロル-*trans*-2-ブテンに 5 倍量の亜リン酸ジエチルを加え, 過酸化ジ第三ブチル (5 mol%) をラジカル開始剤として 120~130°C で 5 hr 反応を行なった。

bp_{0.1} 78~83°C, n_D^{25} 1.4355, 元素分析値 C% 41.88 (42.02), H% 8.23 (7.94), P% 13.41 (13.55), Cl% 16.01 (15.51)。GLC 分析の結果, ほぼ等しい大きさの二つのピークが認められた。前報¹⁾の結果, すなわち末端置換基にジエトキシホスフィニル基がより近い位置にあるものほど, その GLC の保持時間が短いという結果より類推して前のピークが 1-クロル-2-ジエトキシホスフィニルブタンで, 後のピークが 1-クロル-3-ジエトキシホスフィニルブタンであると思われる。

2.4.6 1-クロル-4-ジエトキシホスフィニルブタン

1-クロル-4-ブロムブタンに亜リン酸トリエチルを反応させて合成した。bp_{0.1} 125~128°C, n_D^{25} 1.4391, 元素分析値 C% 40.93 (42.02), H% 8.56 (7.94), P% 13.34 (13.55), Cl% 15.16 (15.51)。

2.4.7 2-クロル-1-ジエトキシホスフィニルブタン

五塩化リン 0.74 mol, 三塩化リン 1.25 mol をベンゼン 300 ml に入れ, これを 0°C に冷却し, 1-ブテン 1 mol を 1 hr で吹き込んだ。後 24 hr 室温でかきまぜ, 得られた白色泥状の混合物に亜硫酸ガスを混合物が透明になるまで吹き込んだ。後ベンゼンおよびオキシ塩化リンなど低沸点物を留去した後, 減圧蒸留し生成物を得た。bp₁ 82~85°C, これを **2.3** と同様エタノールとトリエチルアミンでエステル化して目的物を得た⁶⁾。

bp₅ 113~116°C, n_D^{25} 1.4399, 元素分析値 C% 41.75 (42.02), H% 8.12 (7.94), P% 13.82 (13.55), Cl% 15.38 (15.51)。

2.5 GLC の各ピークの同定

2.5.1 1-クロルプロパンのクロルホスホン化物

ピーク 1 および 3 は標準試料 2.4.1 および 2.4.2 を用いて、それぞれ 1-クロル-1-および 1-クロル-3-ジエトキシホスフィニルプロパンであることを同定した。

ピーク 2 およびピーク 2' は分取ガスクロマトグラフィー (日立ガスクロマトグラフィー 023 型, カラム 4 m × 8 mm φ, Ucon LB 550 X, 水素ガスキャリアー) で分取し, 再蒸留をしてからつぎの分析を行なった。

ピーク 2: 元素分析値 C% 39.31(39.17), H% 7.55(7.51), P% 14.31(14.43), Cl% 16.89(16.52) カッコ内は $C_7H_{16}O_3PCl$ としての計算値, NMR $\tau(CCl_4)$ 8.95 (3 H, *d*, J_{2-3} 7.0 cps), 8.65(6 H, *t*, $J_{1'-2'}$ 7.5 cps), 8.0~8.5 (1 H, *m*), 6.35 (2 H, *d*, J_{1-2} 5.0 cps), 5.90 (4 H, *q-d*, J_{p-1} 7.4 cps) 質量分析 m/e 178 (M-HCl), 99 なし。

ピーク 2' 元素分析値 C% 36.59(36.45), H% 7.01(6.99), P% 13.48(13.44), Cl% 15.44(15.37) カッコ内は $C_7H_{16}O_4PCl$ としての計算値, NMR $\tau(CCl_4)$ 8.60 (3 H, *d*, J_{2-3} 7.2 cps), 8.56 (6H, *t*, $J_{1'-2'}$ 7.5 cps), 6.46(2 H, *d*, J_{1-2} 7.2 cps), 5.95 (4H, *q-d*, $J_{p-1'}$ 7.4 cps), 5.4~5.7(1 H, *m*), 質量分析 m/e 194 (M-HCl), 99($P^+(OH)_4$)。

ピーク 2' は標準試料 2.4.3 (リン酸エステル誘導体) に一致していた。それぞれの構造はつぎに示すものと考えられる。

また 2-クロルプロパンのクロルホスホン化物の GLC のチャートには 1-クロルプロパンのそれと一致するピークは認められず, 塩素原子の移動した異性体は生じていないものと考えられる。

2.5.2 1-クロルブタンのクロルホスホン化物

2.4.4, 2.4.5 および 2.4.6 の標準物質より, ピーク 1, 2, 3 および 4 はそれぞれ 1-クロル-1-, 1-クロル-2-, 1-クロル-3- および 1-クロル-4- ジエトキシホスフィニルブタンであると同定した。

ピーク 2' および 3' は GLC では純粋に分取することはできなかった。

GLC-Mass スペクトルメーターで分析した結果, ピーク 2' は m/e 99($P^+(OH)_4$) が認められたのに対し, ピーク 3' では同ピークは認められなかった。

2.2 で得た 1-クロルブタンのクロルホスホン化物を直接加水分解して得たホスホン酸誘導体を水溶液中で pH 10 としてから再び酸性にし, 減圧蒸発乾固し, 硫酸触媒でエタノールでエステル化して GLC で分析した結

果, ピーク 2 および 2' はその位置から消えていたがピーク 3' は消えていなかった。したがってピーク 2' はその位置から 1-クロル-2-ジエトキシホスフィニルオキシブタンと考えられる。またピーク 3' は β -クロルホスホン酸⁶⁾あるいはリン酸エステルでないこともわかった。またピーク 3' は, 2-クロルブタンのクロルホスホン化物の GLC チャートのピーク 4' と一致した。

2-クロルブタンのクロルホスホン化物のピーク 3' は標準物質 2.4.7 より 2-クロル-1-ジエトキシホスフィニルブタンであることがわかった。したがってその位置から考えて, そのピーク 4' は 3-クロル-1-ジエトキシホスフィニルブタンであると考えられる。

2.6 生成比

1-クロルプロパン および 1-クロルブタンのクロルホスホン化によって得られた各生成物の生成比を Table-2 に示す。

Table-2 Compositions of the chlorophosphonated products of 1-chloropropane and 1-chlorobutane.

Product	%
1-Chloro-1-dichlorophosphinylpropane	13.7
1-Chloro-2-dichlorophosphinylpropane	43.6
1-Chloro-3-dichlorophosphinylpropane	32.7
1-Chloro-2-dichlorophosphinyloxypropane	10.0
1-Chloro-1-dichlorophosphinylbutane	7.9
1-Chloro-2-dichlorophosphinylbutane	17.0
1-Chloro-2-dichlorophosphinyloxybutane	10.3
1-Chloro-3-dichlorophosphinylbutane	38.6
3-Chloro-1-dichlorophosphinylbutane	3.1
1-Chloro-4-dichlorophosphinylbutane	23.1

3 考 察

実験結果より明らかとなったリン酸エステル誘導体および塩素原子の移動した異性体の生成機構はつぎのように考えられる。

リン酸エステルの生成は Graf⁷⁾ によっても酸素圧の高い場合認められており, その生成機構も Mayo ら⁸⁾によって報告されている。

反応 (1)~(5) のほか, (6) で生成するアルコールとオキシ塩化リンの反応によっても生成すると考えられている。

しかし同一反応条件で行なった他の置換アルカンではその生成が認められなかったのに, クロルアルカンの場

- 8) F.R. Mayo, L.Durham, K.S. Griggs, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3156 (1963)
- 10) O.A. Reutov, *Pure and Applied Chem.*, **7**, 203 (1963)
- 9) R. Kh. Freidlina, "Advance in Free-Radical Chemistry Vol 1". ed. by G.H.Wilams, p. 273 (1965)

硬化ヤシ系油脂の劣化について (第9報)

添加 β カロチンの緑変化現象について

新谷 勲*, 兼松 弘*, 今村正男*, 岡田正和**, 松本太郎**

* 財団法人 日本マーガリン検査協会 (東京都中央区日本橋浜町 3-27-8)

** 雪印乳業株式会社技術研究所 (東京都北区赤羽北 3-27-1)

*** 日本大学理工学部 (東京都千代田区神田駿河台 1-8)

Deterioration of Oils and Fats of Hardened Coconut Oil Series. IX.

Green Coloration of Added β -Carotene

Isao NIIYA*, Hiromu KANEMATSU*, Masao IMAMURA*,

MASAKAZU OKADA** and Tarō MATSUMOTO***

* Japan Margarine & Shortening Inspection Association, Foundation
(27-8, Nihonbashi Hamacho, 3-Chome, Chuo-ku, Tokyo)

** Research Laboratory, Snow Brand Milk Products Co., Ltd.
(27-1, Akabanekita, 3-Chome, Kita-ku, Tokyo)

*** Faculty of Science & Engineering, Nihon University
(1-8, Surugadai-kanda, Chiyoda-ku, Tokyo)

It was found that the low-temperature deterioration of hardened coconut oil series was due to strong adsorption of water on the active surface during crystal growing. It was expected that oxygen would also be adsorbed at the same time and, therefore, experiments were made on the addition of β -carotene which is relatively affected by oxidation. The oils added with β -carotene were stored at 5°, 15° or 30°C for 2 months, there by the A.V., P.O.V. and residual rate of β -carotene were measured. Color tone was examined by the Rovibond method and absorbance was measured at 450 m μ .

1) Coconut oil series stored at 5° or 15°C showed an increase in A.V., accompanied by green coloration but such coloration was not observed in the oil stored at 30°C, and in the control samples of hardened soybean oil and hardened whale oil which were stored at 15°C.

2) Measurement of the amount of β -carotene showed that the residual quantity decreased in the order of increase in A.V. and green coloration. The decrease was especially marked in hardened palm kernel oil, the residual β -carotene being nil after 2 months of storage at 5° or 15°C.

3) Residual color estimated from absorbance at 450 m μ also showed the same tendency but the residual rate of β -carotene was rather large. It was therefore considered that changes in color were due to the formation of an oxidation intermediate.

4) Colored substance was separated from β -carotene by column chromatography and submitted to thin-layer chromatography. The chromatogram revealed yellow, greenish, orange and bluish green spots, which were considered to be oxidation products, other wise than the spot for β -carotene.

5) Absorption spectra in the visible range were measured with each of the fractions separated