各 k_b' および k_b'' の値を示す。

つぎに表 2~4 に、その検討結果を示す。

以上の解析の結果、計算値はほぼ実測値と一致することが判明した。

(1965 年 4 月, 日本化学会第 18 年会一部講演)

終りに本研究の発表を許可されました玉井申二郎社長、種々有益なご教示を賜りました京都大学吉田善一教授、大阪市立大学井本立也教授ならびに終始、本研究にご協力下さった牧 征二、南九二一、竹川健輔、平野 康氏らに深い謝意を表します。

芳香族炭化水素に対する非対称エポキシドの開環付加反応*

(昭和 41 年 8 月 12 日 受理)

須賀 操平・中島 正^{*2}・高木 昭^{*3}・高橋 武雄^{*4}

ルイス酸存在下でプロピレンオキシドと各種芳香族炭化水素との反応について研究した。生成物の分析は主としてガスクロマトグラフおよび赤外吸収スペクトル法によった。

プロピレンオキシドはほとんど異常開環し (-CH 攻撃), 例えば, 塩化アルミニウム触媒でベンゼンとの反応では, 付加アルコールの 99% が 2-フェニル-1-プロパノールで, 1% が 1-フェニル-2-プロパノールであった。他の炭化水素との反応の場合も, 付加アルコールは 95% 以上が第一アルコールで, これらは核置換異性体の混合物からなっており, それぞれの割合を定量した。四塩化スズ触媒では, 生成物は第一アルコールのみで, 副生物はほとんどなかった。ベンゼン中でのエピクロルヒドリンの反応では, 主成生物は 1-クロル-3-フェニル-2-プロパノールで, 100% 正常開環を行なった。

これらの反応機構について検討した。

1 緒 言

さきに著者らはルイス酸触媒下でキシレン類に対して酸化エチレンを付加させる反応について報告した¹⁾が, エポキシ環の開環方向については知見を得ることができなかった。

プロピレンオキシドのような電子放出基を有する非対称エポキシドは (1) に示すように, 塩基触媒下では攻撃試薬が第一炭素に付加して第二アルコール (A) を生じ, 酸触媒下では第二アルコールとともに, 攻撃試薬が第二炭素に付加した第一アルコール (B) を生成する。このさい, 酸の濃度および溶媒の種類によって両者の生成割合が変化する^{2,3,4)}。いま仮に (A) を生ずるエポキシドの開環形式を正常開環, (B) が生ずる場合を異常開環とする。

一方, 電子吸引基を有するエピクロルヒドリンの場合には, 酸

触媒下で (A) のみが得られ²⁾, また AlCl_3 存在下でベンゼンと反応させると (A) 型の 1-クロル-3-フェニル-2-プロパノールが得られると報告されている⁵⁾。 AlCl_3 存在下でプロピレンオキシドや α -メチルプロピレンオキシドを LiAlH_4 で還元すると, LiAlH_4 のみによる場合と異なり, 還元位置が逆転した第一アルコールも生成するが, エピクロルヒドリンの場合には, まったく逆転の起こらないことが知られている⁶⁾。

これらの実験事実に対して, Likhterov らは AlCl_3 存在下でプロピレンオキシドとベンゼンとを反応させて (A) 型の 3-フェニル-2-プロパノールを得, エポキシドは 100% 正常開環すると述べている^{7,8)}。これは上述の諸結果と矛盾しており, ルイス酸触媒下で電子放出基を有するエポキシドが正常開環のみを起こすとは考えにくい。

本研究では, まずプロピレンオキシドおよびエピクロルヒドリンと芳香族炭化水素との反応を AlCl_3 触媒下で行ない, 生成する付加アルコールの構造からエポキシドの開環方向を明らかにすることを第一の目的とした。ついで各種の芳香族炭化水素を用いた場合, 生成する付加アルコールの収率, 核置換異性体の生成割合を求め, さらに AlCl_3 以外のルイス酸触媒がこの反応によらず効果についても検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

ベンゼンなどの芳香族炭化水素類は市販 1 級品を乾燥精留して用いた。キシレン類の純度は既報¹⁾ に示したと同じである。

- 5) 古川清久, 小田良平, 工化, 58, 267 (1955).
- 6) E. L. Eliel, M. N. Rerich, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1362 (1960).
- 7) V. R. Likhterov, V. S. Etlis, *Zhur. Obsheĭ Khim.*, 27, 2867 (1957); *Chem. Abst.*, 52, 8082 (1958).
- 8) R. E. Parker, N. S. Isaacs, *Chem. Rev.*, 59, 737 (1959).

*1 本報を「ルイス酸触媒下でのエポキシドの反応に関する研究 (第 2 報)」とする。前報は文献 1)。

*2 Sōhei SUGA, Tadashi NAKAJIMA 金沢大学工学部工業化学科: 金沢市小立野 2 丁目。

*3 Akira TAKAGI 積水化学工業株式会社: 尼崎市潮江。

*4 Takeo TAKAHASHI 田辺製薬株式会社: 大阪市東淀川区加島町。

1) 中島 正, 須賀操平, 工化, 67, 1256 (1964).

2) D. Swern, G. N. Billen, H. B. Knight, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1152 (1949).

3) C. A. Stewart, C. A. VanderWerf, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1259 (1954).

4) H. C. Chitwood, B. T. Freure, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 680 (1946).

エポキシドは水酸化カリウムで乾燥後、精留して用いた。プロピレンオキシド, bp 35°C, エピクロルヒドリン, bp 117°C。

AlCl_3 は純度 99.9% のアルミニウムから合成し、他のルイス酸触媒は市販 1 級品を蒸留して用いた。

2.2 実験方法

気密カキマゼ機、温度計、滴下漏斗および防湿管を付した四つ口フラスコに炭化水素とルイス酸触媒を所定の割合で混入して冷却し、反応温度を 0°C 付近に保って、エポキシドと炭化水素との混合物を滴下した。滴下終了後も 30 分間カキマゼを続けた¹⁾。

ベンゼン、*p*-キシレンを用いた場合には 50 ml の二硫化炭素を溶媒として使用した。

反応終了後、混合物を塩酸を含んだ碎氷上にあけ、油層を希塩酸、炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順に洗って無水硫酸ナトリウムで乾燥し、未反応炭化水素を留去した後、減圧蒸留した。アルコール留分の精製はホウ酸によるエステル化法⁹⁾を用いた。

生成アルコールの確認はニトロベンゾエート、フェニルウレタン誘導体の生成および赤外吸収スペクトル法によった。

ベンゼン、*p*-キシレン以外の炭化水素を用いた場合には、数種の核置換異性体が生成するが、これらはガスクロマトグラフ分析によって対応する各ピークに分離し、その赤外吸収スペクトルを測定して $\delta_{\text{C-H}}$ (面外) の吸収から確認した。また混合割合はガスクロマトグラフの面積比より求めた。

水層は中和後、減圧蒸留により金属水酸化物と分離し、水溶液をエーテル抽出し、エーテルを留去して残留物についてガスクロマトグラフ分析を行なった。

2.3 ガスクロマトグラフ分析と赤外吸収スペクトルの測定

ガスクロマトグラフ分析は柳本 GCG-5 DH 型により、つぎの条件で行なった。

炭化水素付加アルコールの分析：固定液相、カルボワックス-20 M, 10% (担体、ダイヤソリッド L, 80~100 メッシュ), カラム内径 3 mm, 長さ 1.5 m, カラム温度 151°C, キャリヤガス He, 流速 17.5 ml/min。

クロルプロパノールおよびエポキシド重合物の分析：固定液相カルボワックス-6000, 30% (担体、カメライト CK 80~100 メッシュ), カラム内径 3 mm, 長さ 2 m, キャリヤガス He, 流速 22 ml/min, カラム温度 121°C または 165°C。

エピクロルヒドリンとベンゼンとの反応生成物の分析：固定液相、アピエゾングリス L, 30% (担体カメライト CK 80~100 メッシュ), カラム内径 5 mm, 長さ 2 m, キャリヤガス He, 流速 42 ml/min, カラム温度 222°C。

赤外吸収スペクトルの測定は日本分光 DS-301 型を使用した。ガスクロマトグラフ分析で、試料が単一成分と認められる場合には液膜法を用い、多成分の場合にはガスクロマトグラフの各ピークに相当する排気を臭化カリウム粉末に吸収させ、錠剤にして測定した。

3 実験結果および考察

3.1 プロピレンオキシドとの反応

ベンゼンとの反応 結果を表 1 に、付加アルコールの赤外吸収スペクトルを図 1 に示した。なおフェニルマグネシウムブロミドとプロピレンオキシドとの反応の実験結果も同時に示した。

AlCl_3 触媒反応の場合、付加アルコール留分 (II 留分) のピー

表 1 プロピレンオキシドとベンゼンとの反応

反応温度 0~5°C, 反応時間 3 hr

試 薬	触 媒 (0.2 mol)	留分 (°C/mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	収量 (g)	収率 (%)	アルコール留分ガス クロマトグラム	
							保持時間 (min)	ピーク面 積比(%)
C_6H_6 (1.4 mol)	AlCl_3	I 60~114/21	1.5222	1.008	0.4	42.6	ピーク 1 3.0 ピーク 2 4.6	1 99
		II 115~124/21 (115~116/19) ^{b)}			11.6			
		III 125~130/21			0.3			
$\text{PO}^{\text{a)}$ (0.2 mol)	SnCl_4	II 103~106/17	1.5234	1.007	9.6	35.3	4.6	100
		残分			0.7			
		II 105~110/16	1.5208	1.009	2.6	9.0	4.6	100
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (0.17 mol) $\text{PO}^{\text{a)}$ (0.19 mol) Mg (0.17 mol)	TiCl_4	残分			0.3			
		104~108/20	1.5302		6.0	26.0	ピーク 1 3.0 ピーク 2 4.6	89 11

a) PO はプロピレンオキシドの略, b) 精製後の沸点, c) 収率はプロピレンオキシド基準

図 1 プロピレンオキシドのベンゼン付加アルコールの赤外吸収スペクトル

実線：2-フェニル-1-プロパノール (AlCl_3 触媒下 C_6H_6 と PO との反応 II 留分) (液膜法)

破線：3-フェニル-2-プロパノール ($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ と PO との反応ピーク 1) (KBr 錠剤法)

ク 2 は、その赤外吸収スペクトルの $\nu_{\text{C-O}}$ が 1000~1050, 980 cm^{-1} にあり、第一水酸基をもつと推定できる。この留分の *p*-ニトロベンゾエートは mp 65°C (N 分析値 4.85%, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ としての N 計算値 4.91%) で、文献¹⁰⁾と一致した。

一方、フェニルマグネシウムブロミドとプロピレンオキシドとの反応によって得られたアルコール留分のピーク 1 は $\nu_{\text{C-O}}$ が 1080~1120, 940 cm^{-1} にあり、このピークは第二水酸基をもっている。この留分の *p*-ニトロベンゾエートは、エタノールで再結晶をくりかえした結果、mp 60~60.5°C (N 分析値 4.88%, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ としての N 計算値 4.91%) であった。これは前者の場合のものと混融して融点降下し、明らかに第一アルコールとは異なっている。この場合のピーク 1, 2 は、それぞれ AlCl_3 触媒の

場合のピーク 1, 2 と保持時間も一致した。

すなわち, AlCl_3 触媒下ではプロピレンオキシドの異常開環による第一アルコール (C) が 99%, 正常開環による第二アルコール (D) が 1% 生じ, グリニャール試薬との反応では逆に 11% の (C) と 89% の (D) が生じた。 AlCl_3 以外

のルイス酸触媒を用いた場合には, (D) の生成を認めなかった。

その他の炭化水素との反応 結果はまとめて表 2 に示した。

アルコール留分 (II) は赤外吸収スペクトルの $\nu_{\text{C-O}}$ が $1000\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ にあり, 主として第一アルコールである。しかし AlCl_3 触媒の場合には, ガスクロマトグラフ分析の結果, この留分に微量

の第二アルコールが含まれていることを認めた。ガスクロマトグラムの面積比から求めたアルコール異性体の生成割合を表 3 に示した。

トルエン, エチルベンゼン, クメンの場合には, 第二アルコールの生成はこん跡程度であった。

これらのアルコール留分は, それぞれ核置換異性体を含んでいるが, 2・3 に述べたカラムを使用してガスクロマトグラフ分析を行ない, おのおのを効果的に分離することができた。分離された各ピークについて赤外吸収スペクトルを測定し, その $\delta_{\text{C-H}}$ (面外) の吸収から対応する核置換異性体の帰属を決め, ガスクロマトグラムの面積比から混合割合を決めた。第一アルコールについての結果を表 4 に示した。

なお, 原料炭化水素と反応後回収した炭化水素とを分析した結果, 反応中に置換基の異性化はほとんど起こっていないことを認めた。

副生成物について 反応混合物を加水分解した水層のエーテル抽出物は $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ (E) (3, 5-ジニトロベンゾエート,

表 2 各種炭化水素とプロピレンオキシドとの反応

反応条件: 炭化水素 1.4 mol, プロピレンオキシド 0.2 mol, ルイス酸 0.2 mol, 反応温度 $0\sim 5^\circ\text{C}$, 反応時間 3~4 hr

炭化水素	ルイス酸	留 分 ($^\circ\text{C}/\text{mmHg}$)	n_D^{20}	d_4^{20}	収量 (g)	α_D^{20} 収率 (%)	II 留分の C, H 分析値 (%) および 3, 5-ジニトロベンゾエート ^{c)}
o-キシレン	AlCl_3	I 70~134/19			0.5		C 80.55(80.44) ^{d)}
		II 135~144/19(143~145/19) ^{b)}	1.5283	0.985	13.4	56.1	H 10.02(9.82) ^{d)}
		III 160~165/5			2.4		
	SnCl_4	II 144~146/25	1.5290	0.993	17.5	53.3	
m-キシレン	AlCl_3	II 136~143/16	1.5381	0.996	10.1	30.8	
		III 残 分			0.3		
		II 70~135/19			1.6		C 80.50(80.44) ^{d)}
	SnCl_4	II 138~145/20(139~141/19) ^{b)}	1.5270	0.998	14.1	43.0	H 10.02(9.82) ^{d)}
p-キシレン	AlCl_3	III 165~170/5			8.5		
		II 134/17	1.5283	0.990	17.8	54.3	
		III 残 分			0.2		
	SnCl_4	I 70~130/18			1.1		C 80.75(80.44) ^{d)}
トルエン	AlCl_3	II 135~138/18(140/20) ^{b)}	1.5261	0.994	14.8	45.4	H 9.83(9.82) ^{d)}
		III 141~150/3			2.4		{3, 5-ジニトロベンゾエート mp 132~132.5 $^\circ\text{C}$
		II 136~138/18	1.5272	0.985	16.4	50.0	{フェニルウレタン mp 72~73 $^\circ\text{C}$
	SnCl_4	II 129~133/20	1.5298	0.995	13.9	46.0	C 79.26(80.00) ^{e)}
エチルベンゼン	AlCl_3	III 残 分			0.2		H 9.56(9.33) ^{e)}
		II 130~133/15	1.5200	0.978	14.7	44.8	C 81.61(80.44) ^{d)}
		III 残 分			0.1		H 9.96(9.82) ^{d)}
	SnCl_4	II 139~140/18	1.5215	0.963	16.2	45.5	C 80.81(80.90) ^{f)}
クメン	SnCl_4	III 残 分			0.2		H 10.31(10.11) ^{f)}

a) 収率はプロピレンオキシド基準。b) 精製後の沸点。c) p-キシレンの場合以外は核置換異性体の混合物であるため, 再結晶による分別はできなかった。d) $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ としての計算値。e) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ としての計算値。f) $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ としての計算値。

表 3 アルコール異性体の生成割合

炭化水素	触 媒	第二アルコール	第一アルコール
o-キシレン	AlCl_3	4	96
	SnCl_4	0	100
m-キシレン	AlCl_3	5	95
	SnCl_4	0	100
p-キシレン	AlCl_3	3	97
	SnCl_4	0	100
トルエン	AlCl_3	コン跡	>99
	SnCl_4	0	100

mp 82.5 $^\circ\text{C}$, 文献値⁹⁾ mp 82.8~83.5 $^\circ\text{C}$) および $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{OH}$ (F) (3, 5-ジニトロベンゾエート, mp 78.5 $^\circ\text{C}$, 文献値⁹⁾ mp 78.0~78.3 $^\circ\text{C}$) を含んでいた。

AlCl_3 存在下で o-キシレンとの反応で, 約 1.2 g のエーテル抽出物を得たが, ガスクロマトグラムから求めた両者の割合は, (E) 20%, (F) 80% であった*5。

I 留分のガスクロマトグラム, 赤外吸収スペクトルを, 別途合成した標品*6 と比較した結果から, この中には上記クロルプロパノールにさらにプロピレンオキシドが付加したつぎのような化合

表 4 アルコール留分 (II) の核置換異性体

炭 化 水 素	o-キシレン		m-キ シ レ ン			パ-キシレン	ト ル エ ン			エチルベンゼン			ク メ ン			
	核置換様式	1,2,3-a)	1,2,4-b)	1,2,3-c)	1,2,4-d)	1,3,5-e)	1,2,4-f)	1,2-g)	1,3-h)	1,4-i)	1,2-j)	1,3-k)	1,4-l)	1,2-m)	1,3-n)	1,4-o)
$\delta_{\text{C-H}}$ cm ⁻¹ (面外)	{	721	818		815	703	810		704		704		826	753	705	828
		776	878	768	870	845	881	759	785	815	755	795	826	753	791	828
ガスクロマトグラム 保持時間 (min)	{	11.8	10.2	11.0	9.4	7.4	9.0	6.0		6.6	7.2	7.8	8.4	7.6	8.4	9.8
核置換異性 体の混合割 合 (%)	{	AlCl ₃	39	61	16	65	19	100	63	37	29	26	45	33	13	54
		SnCl ₄	46	54	18	73	9	100	58	42	29	36	35	35	22	43
		TiCl ₄	45	55												

a) 2-(2, 3-ジメチルフェニル)-1-プロパノール, b) 2-(3, 4-ジメチルフェニル)-1-プロパノール, c) 2-(2, 6-ジメチルフェニル)-1-プロパノール, d) 2-(2, 4-ジメチルフェニル)-1-プロパノール, e) 2-(3, 5-ジメチルフェニル)-1-プロパノール, f) 2-(2, 5-ジメチルフェニル)-1-プロパノール, g) 2-(2-メチルフェニル)-1-プロパノール, h) 2-(3-メチルフェニル)-1-プロパノール, i) 2-(4-メチルフェニル)-1-プロパノール, j) 2-(2-エチルフェニル)-1-プロパノール, k) 2-(3-エチルフェニル)-1-プロパノール, l) 2-(4-エチルフェニル)-1-プロパノール, m) 2-(2-イソプロピルフェニル)-1-プロパノール, n) 2-(3-イソプロピルフェニル)-1-プロパノール, o) 2-(4-イソプロピルフェニル)-1-プロパノール。

*5 この (E) の中には, 発生した HCl とプロピレンオキシドとが反応してできたものも含まれると考えられる。

*6 HCl とプロピレンオキシドとの反応で合成したクロルプ

ロパノール ((E) および (F) を含む) に, 硫酸存在下でプロピレンオキシドを反応させたもの, A. Dewael, Bull. Soc. Chim. Belg., 39, 395 (1930)。

物が含まれていることがわかった。

(G)

(H)

(G')

(H')

しかし、これらの生成割合については明らかにできなかった。(G), (G'), (H), (H') にさらにプロピレンオキシドが付加したと考えられるものもこの程度存在した。

III 留分は、その赤外吸収スペクトルに芳香族および脂肪族炭化水素の吸収のみがあらわれること、および前報¹⁾の結果から類推して、生成したアルコールと炭化水素とが縮合して生じた (I) 型の化合物が主であると考えられる。

3.2 触媒の種類と生成物との関係

AlCl_3 以外の触媒を用いた場合には、I, III 留分がほとんど得られず、第二アルコールも生成しなかった。アルコール留分の収率は AlCl_3 を用いた場合に最も良く、 SnCl_4 でもこれに匹敵する程度であった。付加アルコール合成の目的には、副生物をほとんど生じないので、触媒としては SnCl_4 が好適である。 TiCl_4 ではアルコールの収率は低い。

表 4 から明らかなように、 AlCl_3 のように活性の強い触媒では対称性のよい置換体 (1,3-, 1,4-, 1,3, 5- 置換体) が生じ易く、 SnCl_4 , TiCl_4 と触媒活性が減少するにつれて非対称性の置換体 (1,2-, 1,2,3- 置換体) が生じ易い傾向がみられる。すなわち活性の弱い触媒を用いると既置換基の隣接位に付加が起こり易い。

3.3 プロピレンオキシドの開環付加反応機構

ルイス酸を触媒とする酸化エチレンなどの付加反応においては、まずエポキシド酸素にルイス酸が付加し、ついで $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^+\text{AlCl}_3$ のような炭素陽イオンが生成して¹¹⁾、これが芳香族炭化水素と反応することが知られている¹²⁾。Edwards¹³⁾、Colclough¹⁴⁾ はプロピレンオキシドと BCl_3 , FeCl_3 のようなルイス酸との錯体の生成を確認している。したがって、この反応の当初においてはルイス酸とプロピレンオキシドとの錯体およびエポキシ環の開環による錯体イオンの生成が考えられる。

プロピレンオキシドのような非対称エポキシドは酸触媒下で異常開環しやすいことが知られており、これはエポキシ環に隣接したメチル基の電子放出効果あるいは超共役効果によると説明されている^{2,8)}。本実験の場合にはつぎに示す (J) 型錯体において、メチル基に隣接した炭素が δ^- となって異常開環し易くなり、酸素原子に付加するルイス酸の強い電子吸引性によってさらにこれが促進されると思われる。たとえば、Chitwood⁴⁾ や Parker¹⁵⁾

らも酸性溶媒中でのプロピレンオキシドの開環反応を検討して、プロトン濃度の増大とともに異常開環の割合の多くなることを認めている。しかし異常開環の割合は多くても 60% 程度で、本実験のように 95% 以上も異常開環した例は他にみられない。その原因の一つとして考えられることは、実験方法からもわかるように反応中エポキシドに対してルイス酸濃度が非常に大きいという事実である。 AlCl_3 の場合に SnCl_4 と異なって正常開環がわずかながら起こる理由は、この両者の錯体の配位構造の差によるとも考えられる。しかし本実験の反応開始時において AlCl_3 は相当量固体のままで残っており、これに比べて SnCl_4 は完全溶解し高濃度を保っており、このルイス酸の濃度の差が最も影響しているように思える。

AlCl_3 のときの第一アルコールの生成についての反応過程を図示すればつぎのようになる。

すなわち、生成した錯体イオン (J) がベンゼンに付加する反応、自ら安定化し、または生成した HCl と付加してクロルプロパノールを生ずる反応およびさらにエポキシドと付加する反応などが競争的に起こっていると考えられる。

3.1 にも述べた (G), (G'), (H), (H') が生成することは、錯体イオン (J) に対してプロピレンオキシドが付加するさいにエポキシ環の正常開環と異常開環とが同時に起こっていることを示しており、さらに反応途中において 1,4-ジオキサン環が生成してその再開裂が行なわれる可能性を示している。

3.4 エピクロルヒドリンとベンゼンとの反応

AlCl_3 触媒下での実験結果を表 5 に示した。

表 5 エピクロルヒドリンとベンゼンとの反応生成物

反応条件：ベンゼン 1.4 mol, エピクロルヒドリン 0.2 mol, AlCl_3 0.2 mol, 反応温度 0~5°C, 反応時間 3.5 hr

留分 (°C/mmHg)	n_D^{25}	d_4^{25}	収量 (g)	ガスクロマトグラム		a) 収率 (%)
				保持時間 (min)	面積比 (%)	
I 43~45/4	1.4831	1.3592	2.0			7.8
II 105~122/5	1.5261	1.2130	7.3	ピーク 1 8.6	58	12.3
III 161~210/5	1.5290	1.2534	2.0	ピーク 2 11.0	42	7.1
残分			1.9			

a) 収率はエピクロルヒドリン基準

図 2 に (II) 留分のガスクロマトグラムピーク 1, 2 の赤外吸収スペクトルを示した。

I 留分は、その物性値、赤外吸収スペクトルから 1,3-ジクロル-2-プロパノールであり、II 留分のピーク 1 は赤外吸収スペクトルから 1-クロル-3-フェニル-2-プロパノールであって文献⁸⁾と一致している。II 留分にはピーク 2 も含まれ、これは別途合成した標品⁷⁾のガスクロマトグラフ分析、および赤外吸収スペクトル

11) D. J. Worsfold; A. M. Eastham, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 897 (1957).

12) 小方芳郎, “有機反応論”, 丸善 (1962) p. 360.

13) J. D. Edwards, W. Gerrard, M. Lappert, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 348.

14) R. O. Colclough, G. Gee, W. C. E. Higginson, J. B. Jackson, M. Litt, *J. Polymer Sci.*, **34**, 171 (1959).

15) J. K. Addy, R. E. Parker, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 915.

*7 四塩化炭素中で AlCl_3 とエピクロルヒドリンとの反応によって得た。 b_D^{133} 133~135°C (文献値¹³⁾ b_D^{140} 140°C, n_D^{25} 1.4942 (文献値¹³⁾ n_D^{21} 1.4911。Cl 分析値 47.3%, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}_2$ としての Cl 計算値 48.1%。

図 2 ベンゼンとエピクロルヒドリンとの反応生成物の赤外吸収スペクトル

A: II 留分, ピーク 1 (1-クロル-3-フェニル-2-プロパノール) (KBr 錠剤法)
 B: II 留分, ピーク 2 (KBr 錠剤法)
 C: 1-クロル-3-(2-クロル-1-クロルメチルエトキシ)-2-プロパノール (液膜法)

(図 2) との比較から, 1,3-ジクロル-2-プロパノールにエピクロルヒドリンが付加した $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{OH}$ であることを確かめた。III 留分および残分は, さらにエピクロルヒドリンが付加した $\text{Cl}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\text{O})_n\text{H}$ であろうと推定される。

結局この反応では生成するアルコールがすべて第二水酸基を有していることから, エピクロルヒドリンがルイス酸媒体下で 100% 正常開環することを示している。これは従来の酸性触媒中での開環反応の例^{9,10)}とも一致している。すなわち, クロルメチル基の電子吸引性によって, 隣接した α 炭素が $\text{ClCH}_2\text{CH}^{\alpha}-\text{CH}_2^{\beta}$ δ^+ となり, 正常開環し易い。また異常開環したときに生じる α 炭素のカルボニウムイオンは, 正常開環をしたときに生じる β 炭素のカルボニウムイオンよりも反応に際してクロルメチル基による立体障害を受け易く生成し難い。これらの理由によって正常開環の起こることが定性的には説明できる。しかしプロピレンオキシドとまったく対照的な結果を示すことを説明するには, これらの付加錯体の生成および構造についてさらに検討しなければならない。

(昭和 41 年 4 月 1 日, 日本化学会第 19 年会講演)

16) J.K. Addy, R.E. Parker, *J. Chem. Soc.*, 1965, 644.

各種置換基を有するトリフルオルメチルフェニルイソシアナート類の合成

(昭和 41 年 9 月 16 日 受理)

犬 飼 鑑・牧 保 夫^{*1}

クロル, ニトロ, トリフルオルメチル, メトキシ置換のトリフルオルメチルアニリンをエチレングリコールジメチルエーテルに溶解し, ホスゲンを導入して加熱反応させることによって新しい対応する 11 種のクロル, ニトロ, トリフルオルメチルまたはメトキシ基の置換したトリフルオルメチルフェニルイソシアナートを合成し, さらに水との反応により対応する対称型尿素誘導体を得た。これらの反応条件, 物理的性質を明らかにするとともに, 各種の置換基のイソシアナート基におよぼす影響を検討するためベンゼン中での *m*-ニトロアニリン, アセトン中での水との反応を行ないイソシアナート類の相対的反応性を明らかにした。その結果, 電子吸引性の強い置換基を有するイソシアナートが最も反応性が大であった。

1 緒 言

さきに著者らは *o*-, *m*-, *p*-ブロムベンゾトリフルオリドおよび 2,4-, 2,5-, 3,4-ジブロムベンゾトリフルオリドを出発原料とし, 一連の合成経路によりそれぞれ対応するトリフルオルメチル置換のフェニルイソシアナート¹⁾ およびフェニレンジイソシアナート²⁾ の合成を行ない, さらにまた 2,5-, 3,5-ジアミノベンゾトリフルオリドとホスゲンとの反応によって対応するトリフルオルメチルフェニレンジイソシアナート³⁾ が得られることを報告した。一般にトリフルオルメチル基の置換した芳香族イソシアナート類は, いろいろな合成中間体として有用なものと考えられるが, これまで前記の報告以外にはこの方面の研究⁴⁾ はほとんどな

い。トリフルオルメチル基のほかに, 第二の置換基を持つフェニルイソシアナート類についても同様であり, わずかに二, 三の特許⁵⁾ にビストリフルオルメチルフェニルイソシアナートよりの尿素誘導体の合成が発表されているが, このイソシアナートの合成, 物理的性質についてはまったく記載されていない。

このため著者らは既報³⁾の結果にもとづき, クロル, ニトロ, トリフルオルメチル, メトキシなどの置換基を持つトリフルオルメチルアニリン誘導体を出発物質とし, これとホスゲンとを反応させて対応する 11 種のクロル, ニトロ, トリフルオルメチル, メトキシ置換のトリフルオルメチルフェニルイソシアナート類を合成し, その物理的性質を明らかにした。さらに尿素誘導体の合成, イソシアナート基の反応性などを検討したのでその結果を報

*1 Kan INUKAI, Yasuo MAKI 工業技術院名古屋工業技術試験所: 名古屋市北区平手町。

1) 犬飼 鑑, 牧 保夫, 工化, 67, 807 (1964).

2) 犬飼 鑑, 牧 保夫, 工化, 68, 315 (1965).

3) 犬飼 鑑, 牧 保夫, 工化, 69, 2229 (1966).

4) A.E. Pavlath, A.L. Leffler, "Aromatic Fluorine Compounds", Reinhold Pub. Co., (1962).

5) (a) Brit. P., 921,682 (1963); (b) Belg. P., 630,411 (1963).