カルボン酸とアルキレンオキシドの反応におけるチオエーテルの触媒作用と三級化反応

(昭和 43 年 3 月 6 日 受理)

上 島 亮・宗 像 秀 明^{*1}

カルボン酸とエチレンオキシドの反応をチオエーテルの存在下で行なうと、反応が著しく促進されることを見出した。触媒として添加したチオエーテルは、まずエチレンオキシドによってアルキル化され、三級スルホニウムカルボン酸塩が生成し、これによってカルボン酸とエチレンオキシドの反応が促進されることを結論づけた。

安息香酸の存在下でジメチルスルフィドとエチレンオキシドの反応を行なうと、ジメチル β -オキシエチルスルホニウムベンゾエートを単離、確認した。チオエーテルのエチレンオキシドとの反応性には、チオエーテルのアルキル基の立体効果が大きく影響し、アルキル基が大きくなるほど、また枝分れが多くなるほど反応性は低下する。種々のチオエーテルの、エチレンオキシドによる三級化反応の容易さと、カルボン酸とエチレンオキシドの反応促進作用とはよく対応する。

1 緒 言

一般にカルボン酸とアルキレンオキシドの反応は塩基性物質の添加によって促進されることはよく知られている¹⁾。近年テレフタル酸をエチレンオキシドでエステル化して、得られたエチレングリコールエステルを重縮合するポリエステル製造方法が注目されているが、この反応の場合にも特許に水酸化アルカリ金属やアミン類が触媒として挙げられている。

著者らはテレフタル酸とエチレンオキシドの反応触媒の探索研究を行なっているうちに、チオエーテルがこの反応に触媒作用を示すという興味ある結果を得た。しかしチオエーテルの塩基性は小さく、テレフタル酸とエチレンオキシドの反応にチオエーテルそれ自体が塩基として関与していることは考えがたい。以下カルボン酸とアルキレンオキシドの反応における、チオエーテルの触媒活性とその作用機構について研究したので、結果を報告する。

2 実 験

2.1 チオエーテルとエチレンオキシドの反応

小型の耐圧反応容器にチオエーテル 0.03 mol, エチレンオキシド 0.03 mol, 安息香酸 0.03 mol, ベンゼン 40 ml を仕込み、所定温度の反応浴中で回転させて反応を行なった。反応後は反応混合物をメタノールで 100 ml に希釈して、分析に供した。

2.2 反応生成物の分析

2.2.1 安息香酸 分析試料 10 ml をとってメタノール 30 ml を加え、N/10-水酸化ナトリウムメタノール溶液で滴定した。

2.2.2 チオエーテル²⁾ 試料溶液 10 ml を共栓三角フラスコにとって、40 ml の氷酢酸に溶かし、水 10 ml を加える。つぎに濃塩酸 3 ml を加えて、0.1 N 臭素酸カリウム-臭化カリウム溶液により、臭素の過剰による黄色が認められるまで滴定する。終点を見分けるのに必要な臭素の過剰を補正するのに、別に溶剤だけについて、これと同じ操作で空試験を行なう。

2.2.3 β -オキシエチルスルホニウムベンゾエート 分析試料 10 ml を三角フラスコに採取して、水 50 ml を加える。この上にエーテル 30 ml を加えてよく振り、安息香酸をエーテル層に分離

する。メチルオレンジを指示薬にして、よく振りながら、0.1 N 塩酸で滴定する。

3 実 験 結 果

3.1 チオエーテル存在下でのテレフタル酸とエチレンオキシドの反応

テレフタル酸とエチレンオキシドの反応を、触媒量のジメチルスルフィド、ジエチルスルフィドを添加して行なった。テレフタル酸とエチレンオキシドは触媒を添加しないと、ほとんど反応しないが、チオエーテルを添加すると容易に反応し、テレフタル酸のエステル化が起こる。結果を図 1 に示す。反応は添加したチオ

図 1 チオエーテル存在下のテレフタル酸とエチレンオキシドの反応

○: エチルスルフィド 0.5 mol%, ●: エチルスルフィド 0.25 mol%,
△: メチルスルフィド 0.5 mol%

テレフタル酸 0.12 mol, エチレンオキシド 0.24 mol, 反応温度 120°C

表 1 種々のチオエーテル類の存在下における
テレフタル酸とエチレンオキシドの反応

チオエーテル	テレフタル酸のエステル化率 (%)
(CH ₃) ₂ S	69.7
(C ₂ H ₅) ₂ S	71.2
(n-C ₄ H ₉) ₂ S	68.0
(iso-C ₄ H ₉) ₂ S	59.0
(tert-C ₄ H ₉) ₂ S	3.8
(iso-C ₃ H ₇) ₂ S	18.5
(C ₆ H ₅) ₂ S	0
(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ S	6.1
(CH ₃) ₂ SO	5.2

テレフタル酸 0.12 mol, エチレンオキシド 0.24 mol, チオエーテル 0.0012 mol, 反応温度 120°C, 反応時間 120 min.

*1 Akira UEZIMA, Hideaki MUNAKATA 東洋紡績株式会社 繊維研究所: 滋賀県大津市本堅田町,

1) H. F. Conrat, H. S. Olcott, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1421 (1944).

2) S. Siggia, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 20, 938 (1948).

エーテルの量に比例して速くなる。

表 1 は種々のチオエーテルの存在下でテレフタル酸とエチレンオキシドの反応を行なった結果を示すものである。チオエーテルのアルキル置換基の立体効果がテレフタル酸とエチレンオキシドの反応に大きく影響する。*n*-アルキルスルフィドの触媒活性は、いずれもほとんど変わらないが、 α -炭素の枝分れが多くなるに従って触媒活性は低下する。ジ-*tert*-ブチルスルフィドは触媒としての効果は非常に小さく、またジフェニルスルフィドは触媒として働かない。ジメチルスルフィドよりジメチルスルホキシドの方がむしろ塩基性が大きいと考えられるが、テレフタル酸とエチレンオキシドの反応促進効果は小さい。

3.2 ジメチル β -オキシエチルスルホニウムベンゾエートの単離

カルボン酸とエチレンオキシドの反応における、チオエーテルの触媒作用を調べる目的で、等モル量のジメチルスルフィド、エチレンオキシド、および安息香酸をエーテル中で反応させた。反応溶液は最初は均一であるが、しばらくすると白濁をはじめ、1 昼夜放置すると 2 層に分離した。下層は水に溶け、水溶液はアルカリ性を示す。チオエーテルとエチレンオキシドの反応で、塩基性物質が生成して、これが触媒となってカルボン酸とエチレンオキシドの反応を促進していると考えられる。エーテル溶液から分離した下層は、メタノールに溶かしてエーテル中に沈殿させて、再沈殿精製をくり返した後、五酸化リン上減圧下で乾燥したところ結晶化した。この結晶は 48.0~49.0°C で融け、非常に吸湿性である。

この結晶は、図 2 に示した赤外吸収スペクトルから、安息香酸の塩であると推定される。

図 2 ジメチル β -オキシエチルスルホニウムベンゾエートの赤外吸収スペクトル

ジエチルスルフィドを同様にエチレンオキシドおよび安息香酸と反応させて、塩基性の塩を得たが、この化合物は粘稠な液状であった。またテレフタル酸の存在下でジメチルスルフィドとエチレンオキシドを反応させると、結晶の化合物が得られるが、この

図 3 ジメチル β -オキシエチルスルホニウム塩-塩化白金酸コンプレックスの赤外吸収スペクトル

図 4 ジメチル β -オキシエチルスルホニウムベンゾエートの NMR スペクトル
溶媒: D_2O

化合物は融点はなく、高温に加熱すると分解した。

ジメチルスルフィド、エチレンオキシド、および安息香酸の反応で得た結晶化合物の NMR スペクトルを重水中で測定した(図 4)。 τ 値 6.98, 6.42, 5.73, 4.94 ppm のピークは、それぞれ $>S^+-CH_3$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-OH$ に帰属がきめられる。このスペクトルから、この化合物はジメチルスルフィドがエチレンオキシドでアルキル化されて生成したジメチル β -オキシエチルスルホニウムベンゾエート $(CH_3)_2S^+(C_2H_4OH)-OOC C_6H_5$ と推定される。

この化合物を若干量のエタノールに溶かし、塩化白金酸のアセトン溶液で処理すると、黄橙色の結晶が析出した。水-エタノール溶液から再結晶すると、黄色の針状結晶が得られた。この結晶は 190.5~191.0°C で融ける。このコンプレックスの赤外吸収スペクトルを図 3 に示す。スペクトルはもとの化合物にあったカルボキシレートの吸収が見られず、ジメチル β -オキシエチルスルホニウムクロリド、 $(CH_3)_2S^+(C_2H_4OH)Cl^-$ を塩化白金酸で処理して得た結晶のスペクトルと一致する。また元素分析値も $(CH_3)_2S^+(C_2H_4OH)Cl^-$ と塩化白金酸とのコンプレックス $[(CH_3)_2S-$

表 2 ジアルキル β -オキシエチルスルホニウム塩およびその塩化白金コンプレックス

スルホニウム塩	形状	融点 (°C)	塩化白金コンプレックス				
			融点 (°C)	元素分析 ^{a)} (%)			
				C	H	S	Cl
$(CH_3)_2S(C_2H_4OH)OOC C_6H_5$	結晶	48.0~49.0	190.5~191.0	15.83(15.43)	3.74(3.54)	9.96(10.29)	34.24(34.24)
$(CH_3)_2S(C_2H_4OH)OOC C_6H_4COO(C_2H_4OH)S(CH_3)_2$	結晶	—	190.0~191.0	15.50(15.43)	3.62(3.54)	10.14(10.29)	34.15(34.24)
$(CH_3)_2S(C_2H_4OH)Cl$	液状	—	191.0	15.39(15.43)	3.54(3.54)	10.31(10.29)	34.34(34.24)
$(C_2H_5)_2S(C_2H_4OH)OOC C_6H_5$	液状	—	152.5	21.75(21.24)	4.50(4.42)	9.28 (9.44)	31.67(31.42)

a) カッコ内は計算値 (スルホニウムクロリド塩化白金塩として)。

($\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$) と一致する。

スルホニウムベンゾエートを塩化白金酸で処理すると、次式で示すように、安息香酸が遊離して、スルホニウムクロリドの塩化白金コンプレックスを生成しているものと考えられる。

テレフタル酸の塩からも、同じコンプレックスが得られる。カルボン酸の存在下でチオエーテルとエチレンオキシドを反応させて得られるジアルキル β-オキシエチルスルホニウム塩、およびその塩化白金コンプレックスの性質を表2にまとめる。

3.3 安息香酸存在下でのチオエーテルとエチレンオキシドの反応

チオエーテル存在下で、カルボン酸とエチレンオキシドを反応させるさいに、β-オキシエチルスルホニウム塩の生成について検討するために、安息香酸の存在下で、チオエーテルとエチレンオキシドの反応を行なった。

ベンゼン溶液中でジエチルスルフィド、エチレンオキシド、および安息香酸を反応させ、一定時間ごとに、生成する β-オキシエチルスルホニウム塩、未反応の安息香酸およびジエチルスルフィドを定量し、β-オキシエチルスルホニウム塩の生成および安息香酸のエステル化を追跡した。図5に β-オキシエチルスルホニ

図5 安息香酸存在下におけるエチルスルフィドとエチレンオキシドの反応

Δ: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, x: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, O: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}^+(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})-\text{OOC}_6\text{H}_5$
エチルスルフィド 0.03 mol, エチレンオキシド 0.03 mol, 安息香酸 0.03 mol, ベンゼン 40 ml, 反応温度 60°C

表3 種々のチオエーテルとエチレンオキシドの反応

R_2S	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 消費量 ($\times 10^{-2}$ mol)	R_2S 消費量 ($\times 10^{-2}$ mol)	$\text{R}_2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})-\text{OOC}_6\text{H}_5$ 生成量 ($\times 10^{-2}$ mol)
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	1.189	0.941	0.928
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	1.046	0.775	0.760
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$	0.958	0.704	0.722
$(iso\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$	0.421	0.337	0.312
$(iso\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$	0.765	0.621	0.583
$(tert\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$	0.114		0.076
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	0.019		0

チオエーテル 0.03 mol, エチレンオキシド 0.03 mol, 安息香酸 0.03 mol, ベンゼン 40 ml, 反応温度 60°C, 反応時間 60 min

ウム塩の生成、および安息香酸、ジエチルスルフィドの消費を示す。

スルホニウム塩が生成するに従って、ジエチルスルフィドが減少し、エチルスルフィドの消費量とジエチル β-オキシエチルスルホニウムベンゾエートの生成量はよく一致する。安息香酸はエチルスルフィドより多く消費される。この差は安息香酸がエチレンオキシドでエステル化されてオキシエチルエステルになったものである。

種々のチオエーテルとエチレンオキシドを安息香酸の存在下で反応させて、おのおののチオエーテルのエチレンオキシドとの反応性を調べ、それとカルボン酸とエチレンオキシドの反応における各チオエーテルの触媒活性と比較した(表3)。

チオエーテルのエチレンオキシドとの反応性は、チオエーテルの種類によってかなり異なり、アルキル置換基の立体効果が大きく影響する。エチレンオキシドとの反応性はアルキル基が大きくなるほど、また枝分れが多くなるほど低下する。ジ tert-ブチルスルフィドはエチレンオキシドとの反応性は小さく、またジフェニルスルフィドはエチレンオキシドとの反応によってスルホニウム塩を作らない。このチオエーテルのエチレンオキシドとの反応性は、これらのチオエーテルを触媒として、テレフタル酸をエチレンオキシドでエステル化した実験結果(表1)とよく対応している。

4 考 察

一般にカルボン酸のエチレンオキシドによるオキシエチルエステル化は、アミン等の塩基性物質によって促進されることが知られている。しかしチオエーテルそれ自体はルイス塩基としては、エーテル化合物よりも塩基性は小さい。エーテル化合物の添加によって、カルボン酸とエチレンオキシドの反応が促進されることはないで、チオエーテルそれ自体がカルボン酸とエチレンオキシドの反応に、ルイス塩基として、反応に関与しているとは考えられない。

三級アミンが酸触媒の存在下で、エチレンオキシドによって四級化される反応はよく知られている^{4,5,6)}。チオエーテルもカルボン酸の存在下でエチレンオキシドと反応して三級化され、スルホニウムカルボン酸塩が生成していることを上記の実験によって確かめた。カルボン酸とエチレンオキシドの反応系にオニウム塩基が生成すると、これがカルボン酸のエステル化を促進することは、四級アンモニウム化合物がカルボン酸とエチレンオキシドの有効な触媒であることから充分考えられることである。著者らは別に、三級スルホニウム化合物がカルボン酸とアルキレンオキシドの反応を著しく促進し、テレフタル酸とエチレンオキシドの反応触媒としても有効であることを見出している。

したがって、チオエーテルの触媒作用機構はつぎのように考えられる。チオエーテルの存在下で、カルボン酸とエチレンオキシドの反応が行なわれるさいに、まずチオエーテルとエチレンオキ

- 4) L. Smith, S. Mattsson, S. Anderson, *Kgl. Fysiograf. Sällskap. Lund. Handl.*, 42, 1 (1946).
- 5) J. Hansson, *Svensk. Kem. Tid.*, 60, 183 (1948); *Chem. Abst.*, 43, 926 (1949).
- 6) A. M. Eastham, B. de B. Darvent, P. E. Beaubien, *Can. J. Chem.*, 29, 575 (1951).

シドが反応して、ジアルキル β -オキシエチルスルホニウムカルボン酸塩が生成する。スルホニウム塩が生成すると、これが触媒となって、同時にカルボン酸のエステル化が進行する。

エチレンオキシドはチオエーテルと β -オキシエチルスルホニウムベンゾエートとに競争的に反応し、チオエーテルとの反応でスルホニウム塩を生成し、安息香酸スルホニウム塩と反応して、これをオキシエチルエステル化する。

カルボン酸とエチレンオキシドの反応に対するチオエーテルの触媒作用は、チオエーテルの置換基の種類によって著しく異なり、 α 炭素の枝分れが多くなるに従って、触媒としての能力は低下する。一方、チオエーテルのエチレンオキシドによる三級化反応はチオエーテルのアルキル基が大きくなるほど、また枝分れが多く

なるほど起こりにくくなる。このチオエーテルの三級化反応の容易さと、カルボン酸とエチレンオキシドの反応触媒としての強さとはよく対応する。三級アミンのエチレンオキシドによる四級化反応においても、アミンのアルキル基の種類によって反応速度が左右される³⁾。ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィドは三級化反応も容易であり、カルボン酸とエチレンオキシドの反応触媒としての働きも大きい。ジ *tert*-ブチルスルフィドがカルボン酸とエチレンオキシドの反応を促進する効果の少ないのは、ジ *tert*-ブチルスルフィドの置換基の立体効果によって、エチレンオキシドとの反応性が低く、活性触媒種であるスルホニウム塩の生成が遅いためである。またジフェニルスルフィドの存在下でテレフタル酸とエチレンオキシドが全然反応しないことは、ジフェニルスルフィドがエチレンオキシドとの反応でスルホニウム塩を作らない事実から、先に提案した反応機構によって説明される。

本研究の報告にあたり、発表を許可された東洋紡績株式会社森本佐一常務取締役、長井栄一繊維研究所所長に感謝致します。