オキシランおよびオキセタン類によるベンゼンのフリーデル・クラフツ反応^{*1}

(昭和 44 年 6 月 16 日 受理)

中本 義章・中 島 正・須賀 操平^{*2}

ルイス酸存在下での各種オキシランおよびオキセタンとベンゼンとの反応を研究した。1,2-ブテンオキシドは 2-フェニル-1-ブタノール、3-フェニル-1-ブタノールおよび 3 種のハロブタノール異性体を生成した。生成物の異性体組成は、反応温度と触媒の種類によって影響される。イソブテンオキシドとスチレンオキシドの反応では、ベンゼンのアルキル化と同時にオキシランのアルデヒドへの異性化が起こった。ベンジルエチレンオキシドおよびシクロヘキセンオキシドの反応では、アルキル化反応が起こらないで、ヒドロシナムアルデヒド、2-クロルシクロヘキサノールに変化した。トリメチレンオキシドおよび 2-メチルオキセタンは主として 3-フェニル-1-アルカノールを、また副生成物としてハロヒドリンを生成した。非対称環状エーテルの場合には、2 級 (または 3 級) 炭素と酸素間の結合が優先して切れることがわかった。

1 緒 言

オキシランによる芳香族炭化水素のフリーデル・クラフツ型アルキル化反応において、非対称オキシランであるプロピレンオキシドとベンゼンとの反応では、プロピレンオキシドが異常開環^{*3}した 2-フェニル-1-プロピルアルコールのみが生成し^{1,2)}、長鎖状 1,2-エポキシドの場合にも同様に第 1 アルコールが得られることが報告されている³⁾。また光学活性のプロピレンオキシドとベンゼンとの反応で、このアルキル化反応は完全な立体配置の反転を伴って進み、ベンゼンとオキシラン-ルイス酸錯体とが二分子的に反応することが明らかにされている⁴⁾。

しかし、著者らの予備的研究ではオキシラン化合物の種類によっては、これらの反応の経路とは必ずしも一致しないことがわかった。たとえば 1,2-ブテンオキシドを用いてベンゼンのフリーデル・クラフツ型アルキル化を行なうと、2-フェニル-1-ブタノール (Ia) の他に Ia のフェニル基が隣接炭素に転位した型の 3-フェニル-1-ブタノール (Ib) が得られた。また他のオキシラン化合物では、アルデヒドへの異性化、ハロヒドリンの生成が主となり、アルキル化はほとんど起こらない場合もあった。

本研究では、環状エーテルによるベンゼンのフリーデル・クラフツ反応において環状エーテルの置換基の生成物におよぼす影響を詳細に検討した。環状エーテルとしては、1,2-ブテンオキシド、イソブテンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、ベンジルエチレンオキシド、トリメチレンオキシド、2-メチ

ルオキセタンを用いた。

2 実 験

2.1 試 薬

ベンゼンは市販 1 級品を硫酸洗浄後精留し、金属ナトリウムで乾燥して用いた。二硫化炭素は水銀、塩化第 2 水銀の混合物とふりまぜ、口過した後、五酸化リンを加えて蒸留して用いた。

環状エーテル類：1,2-ブテンオキシド、イソブテンオキシド、スチレンオキシドは市販特級品を乾燥精留して用いた。シクロヘキセンオキシドは Guss の方法⁵⁾ により合成した。bp 129~130°C。ベンジルエチレンオキシドはエピクロルヒドリンとフェニルマグネシウムブロミドより得たベンジルエチレンクロルヒドリンを水酸化ナトリウムで環化して合成した。bp 85~87°C/11mmHg。トリメチレンオキシドは 1,3-プロパンジオールより合成した⁶⁾。bp 47~48°C。2-メチルオキセタンは 1,3-ブタンジオールより合成した^{7,8)}。bp 59~60°C。

ルイス酸：塩化アルミニウムは高純度アルミニウムと乾燥塩化水素より、臭化アルミニウムは上記アルミニウムと臭素よりそれぞれ合成した。塩化第 2 スズは市販特級品をそのまま用いた。

2.2 実験方法

かきまぜ機、温度計、滴下漏斗、塩化カルシウム管をつけた四つ口フラスコ中に、所定量のベンゼン、二硫化炭素、ルイス酸を入れ、所定温度に保ってかきまぜながら、環状エーテルのベンゼン溶液を滴下した。2~2.5 時間で滴下終了後さらに 30 分間かきまぜ、反応終了後、混合物を塩酸を含む砕氷上に注ぎ、油層を希塩酸、水、炭酸水素ナトリウム水溶液、水の順に洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、二硫化炭素、ベンゼンを除いた後減圧蒸留した。水層は塩析後エーテル抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、エーテルを除いた後減圧蒸留した。

生成物の確認は標品とのガスクロマトグラム保持時間の比較、赤外吸収スペクトル (以下 IR と略す)、NMR スペクトル、元素分析などによった。

*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 3 報)」とする。

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

*3 オキシランの開環方向について (A) を生ずる型を正常開環、(B) を生ずる型を異常開環とする；

R. E. Parker, N. S. Issacs, *Chem. Rev.*, 59, 737 (1959); および文献 1)。

1) 須賀操平, 中島 正, 高木 昭, 高橋武雄, 工化, 70, 487 (1967)。

2) N. Milstein, *J. Heterocyclic Chem.*, 5, 337 (1968)。

3) 畑 俊輔, 松田治和, 松田住雄, 工化, 70, 2291 (1967)。

4) T. Nakajima, S. Suga, T. Sugita, K. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2980 (1967); *Tetrahedron*, 25, 1807 (1969)。

5) C. O. Guss, R. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2549 (1955)。

6) C. R. Noller, "Organic Syntheses", Coll. Vol. III, 835 (1955)。

7) R. I. Meltzer, J. A. King, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1355 (1953)。

8) S. Searles, Jr., K. A. Pollart, F. Block, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 952 (1957)。

異性体組成はガスクロマトグラフィー（以下 VPC と略す）によって決めた。装置：島津 GC-3A。カラム：カルボワックス 20 M，含浸率 10%，担体ダイヤソリッド L，3 m およびアビエゾングリース L，含浸率 10%，担体ダイヤソリッド L，3 m。キャリアガス：He 30 ml/min。

IR は日本分光 DS-301 型によって測定した。NMR は日本電子 JNMC-60 H により，テトラメチルシランを内部標準として， CDCl_3 中で測定した。試料が異性体混合物である場合には各成分を VPC で分取（装置：柳本 GCG-5 DH，カラム：カルボワックス 20 M，含浸率 30%，担体 C-22，3 m）して測定した。

2.3 生成物の確認

各種環状エーテルの反応で得られた留分を表 1 にまとめて示した。

表 1 反応生成物の留分

原 料 環状エーテル	反 応 生 成 物	
	低沸点留分 ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$)	高沸点留分 ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$)
1,2-ブタンオキシド	88~91/87	114~117/15
イソブタンオキシド	~117/30	115~117/7
スチレンオキシド	60~61/5 80~120/5	157~160/5
ベンジルエチレンオキシド	86~95/6	125~180/6
シクロヘキセンオキシド	84/18	147~153/5
トリメチレンオキシド	70~73/21	94~96/4
2-メチルオキセタン	68~72/22	128~131/22

次に反応生成物の分析結果を示す。

2-フェニル-1-ブタノール (Ia) bp $124^{\circ}\text{C}/25\text{ mmHg}$ (文献値⁹⁾ $120\sim121^{\circ}\text{C}/15\text{ mmHg}$)。IR : 3340 (ν_{OH}), 1050 (第 1 水酸基 $\nu_{\text{C-OH}}$), 700 および 760 cm^{-1} (1 置換芳香核 δ_{CH})。NMR : τ 9.18 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 8.3 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 8.10 (s, 1 H, $-\text{OH}$), 7.35 (m, 1 H, $-\text{CH=}$), 6.30 (d, 2 H, $-\text{CH}_2\text{O-}$), 2.70 (s, 5 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$)。

α -ナフチルウレタン*4 : mp 72°C 。

分析値 C 78.10%, H 6.70%, N 4.14%

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ としての計算値

C 78.97%, H 6.63%, N 4.39%

3-フェニル-1-ブタノール (Ib) bp $126^{\circ}\text{C}/22\text{ mmHg}$ (文献値¹⁰⁾ $120^{\circ}\text{C}/11\text{ mmHg}$)。IR : Ia と同じ。NMR : τ 8.74 (d, 3 H, $-\text{CH}_3$), 8.18 (q, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 7.67 (s, 1 H, $-\text{OH}$), 7.18 (m, 1 H, $-\text{CH=}$), 6.48 (t, 2 H, $-\text{CH}_2\text{O-}$), 2.72 (s, 5 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$)。

α -ナフチルウレタン*5 : mp $86\sim87^{\circ}\text{C}$ 。

分析値 C 78.47%, H 6.62%, N 4.53%

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ としての計算値

C 78.97%, H 6.63%, N 4.39%

1-クロル-2-ブタノール (IIa) クロルメチルエチルケトン在水素化リチウムアルミニウム還元して得た標品と VPC 保持時間および IR が一致した。bp $65\sim70^{\circ}\text{C}/64\text{ mmHg}$ (文献値¹¹⁾ $55^{\circ}\text{C}/17\text{ mmHg}$)。NMR : τ 9.01 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 8.45 (q, 2 H, $-\text{CH}_2-$),

7.27 (s, 1 H, $-\text{OH}$), 6.3 (m, 3 H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CH=}$)。

2-クロル-1-ブタノール (IIb) Markownikoff¹²⁾ と Freudenberg¹³⁾ の方法によって得た標品と VPC 保持時間が一致した。bp $75\sim78^{\circ}\text{C}/50\text{ mmHg}$ (文献値¹³⁾ $53\sim54^{\circ}\text{C}/15\text{ mmHg}$)。NMR : τ 8.94 (t, 3 H, $-\text{CH}_3$), 8.20 (m, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 7.15 (s, 1 H, $-\text{OH}$), 6.2 (m, 3 H, $-\text{CH}_2\text{O-}$, $-\text{CH=}$)。

3-クロル-1-ブタノール (IIc) クロトン酸に塩化水素を作用させ¹⁴⁾，これを水素化リチウムアルミニウム還元して得た標品¹⁵⁾と VPC 保持時間および IR が一致した。bp $68\sim73^{\circ}\text{C}/18\text{ mmHg}$ (文献値¹⁵⁾ $74^{\circ}\text{C}/16\text{ mmHg}$)。NMR : τ 8.42 (d, 3 H, $-\text{CH}_3$), 8.03 (q, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 7.30 (s, 1 H, $-\text{OH}$), 6.15 (t, 2 H, $-\text{CH}_2\text{O-}$), 5.7 (m, 1 H, $-\text{CH=}$)。

1-クロル-3-ブタノール (IId) 単離できなかったが，2-メチルオキセタンの塩酸分解によって 1-クロル-3-ブタノールと 3-クロル-1-ブタノールを得⁸⁾，VPC で前者と思われるピークと保持時間が一致した。

2-メチル-2-フェニル-1-プロピルアルコール (III) bp $113^{\circ}\text{C}/14\text{ mmHg}$ (文献値¹⁶⁾ $77^{\circ}\text{C}/3\text{ mmHg}$)。IR : 3360 (ν_{OH}), 1040 (第 1 水酸基 $\nu_{\text{C-OH}}$), 700 および 760 cm^{-1} (1 置換芳香核 δ_{CH})。NMR : τ 8.70 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 8.33 (s, 1 H, $-\text{OH}$), 6.47 (s, 2 H, $-\text{CH}_2\text{O-}$), 2.75 (s, 5 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$)。

α , α -ジメチルジベンジル (IV) bp $103\sim105^{\circ}\text{C}/5\text{ mmHg}$ (文献値¹⁶⁾ $116^{\circ}\text{C}/2\text{ mmHg}$)。NMR : τ 8.70 (s, 6 H, $-\text{CH}_3$), 7.15 (s, 2 H, $-\text{CH}_2-$), 2.9 (d, 10 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$)。

2,3-ジフェニルブタン(V) mp $124\sim125^{\circ}\text{C}$ (文献値¹⁷⁾ 124°C)。NMR : τ 8.99 (d, 6 H, $-\text{CH}_3$), 7.2 (m, 2 H, $-\text{CH=}$), 2.77 (s, 10 H, $-\text{C}_6\text{H}_5$)。

イソブチルアルデヒド (VI) 標品との VPC 保持時間が一致した。2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして単離した。mp $181\sim183^{\circ}\text{C}$ (文献値¹⁸⁾ 187°C)。

2,2-ジフェニルエタノール (VII) mp $52\sim53^{\circ}\text{C}$ (文献値¹⁹⁾ $54\sim55^{\circ}\text{C}$)。マススペクトル*6 : M^+ 198 ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}$)。IR : 3300~3400 (ν_{OH}), 1050 (第 1 水酸基 $\nu_{\text{C-OH}}$), 700 および 760 cm^{-1} (1 置換芳香核 δ_{CH})。フェニルウレタン : mp 137°C (文献値²⁰⁾ $138\sim139^{\circ}\text{C}$)。3,5-ジニトロベンゾエート : mp 137°C (文献値²¹⁾ 135°C)。

フェニルアセトアルデヒド (VIII) bp $60\sim61^{\circ}\text{C}/5\text{ mmHg}$ (文献値²²⁾ $84^{\circ}\text{C}/14\text{ mmHg}$)。2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン : mp

12) W. Markownikoff, *Ann.*, 153, 228 (1870)。

13) K. Freudenberg, W. Lwowski, *Ann.*, 597, 141 (1955)。

14) H. Scheibler, *Ber.*, 48, 1443 (1915)。

15) S. Searles, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 955 (1957)。

16) W. T. Somerville, P. E. Spoerri, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 2185 (1950)。

17) G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2106 (1939)。

18) I. Heilbron, H. M. Bunbury, "Dictionary of Organic Compounds", Vol. III, Eyre and Spottiswoode Ltd., London (1953) p. 72。

*6 日本電子 JMS-01 S 型質量分析装置によった。

19) K. E. Hamlin, A. W. Weston, F. E. Fischer, R. J. Michaels, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2735 (1949)。

20) "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie", E II, 6, 640 (1944)。

21) M. S. Kharasch, H. G. Clapp, *J. Org. Chem.*, 3, 355 (1938)。

22) E. B. Hershberg, *Helv. Chem. Acta*, 17, 351 (1934)。

*4 (−)-2-フェニル-1-ブタノール ($[\alpha]_D^{25}-12.3^{\circ}$ (C=5.9, ベンゼン)) の α -ナフチルウレタン。

9) P. Rampart-Lucas, M. Amagat, *Compt. rend.*, 184, 30 (1927)。

*5 (−)-3-フェニル-1-ブタノール ($[\alpha]_D^{23}-4.81^{\circ}$ (無溶媒)) の α -ナフチルウレタン。

10) H. Rupe, F. Van Walraven, *Helv. Chim. Acta*, 13, 361 (1930)。

11) W. T. Olson, F. M. Whitacre, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1019 (1943)。

109~110°C (文献値²³⁾ 116°C)。

2-クロル-2-フェニルエタノール (IX)

bp 110~120°C/5mmHg (文献値²⁴⁾ 97~99°C/1.2 mmHg)。Berti の方法²⁴⁾ により 2-クロル-2-フェニルエタノールを、またスチレンと次亜塩素酸から²⁵⁾ 1-クロル-2-フェニルエタノールを合成して IR を比較したところ、1-クロル-2-フェニルエタノールに特有の 875 cm⁻¹ の吸収がなく、前者の IR と完全に一致した。

ヒドロシナムアルデヒド (X) bp

86~95°C/5 mmHg (文献値²⁶⁾ 119°C/11 mmHg)。2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン: mp 145~148°C (文献値²⁷⁾ 147~149°C)。

2-クロルシクロヘキサノール (XI) bp 84°C/18 mmHg (文献値²⁸⁾ 90°C/20 mmHg)。シクロヘキセンオキシドと塩酸との反応で得た標品と VPC 保持時間および IR が一致した。

3-フェニル-1-プロピルアルコール (XII) bp 94~96°C/4 mmHg (文献値²⁹⁾ 98~100°C/2 mmHg)。IR: 3400(ν_{OH}), 1030~1060 (第1水酸基 ν_{C-OH}), 700 および 745 cm⁻¹ (1 置換芳香核 δ_{CH})。

3-クロル-1-プロピルアルコール (XIII) bp 70~73°C/21 mmHg (文献値³⁰⁾ 62°C/15 mmHg)。1,3-プロパンジオールと塩化水素より合成した標品³⁾ と VPC 保持時間および IR が一致した。

3 結果と考察

3.1 1,2-ブテンオキシドとベンゼンとの反応

種々の条件下での 1,2-ブテンオキシドによるベンゼンのフリーデル・クラフツ反応およびルイス酸、プロトン酸による開環反応の結果を表 2 に示した。

高沸点留分は 1,2-ブテンオキシドがベンゼンに付加した 2-フェニル-1-ブタノール (Ia) と Ia のフェニル基が隣接炭素に転位した型の異性体 3-フェニル-1-ブタノール (Ib) である。しかし 1,2-ブテンオキシドがベンゼンに開環付加した第 2 アルコールは生成しなかった。低沸点留分は 1,2-ブテンオキシドが開環した 1-クロル-2-ブタノール (IIa) と 2-クロル-1-ブタノール (IIb) および IIb の塩素が隣接炭素に転位した型の 3-クロル-1-ブタノール (IIc) の混合物であった。

表 2 ルイス酸存在下でのベンゼンと 1,2-ブテンオキシドとの反応および開環反応

反 応 条 件				フェニルブタノール			クロルブタノール			
ルイス酸または HCl	溶 媒	温 度 (°C)	時 間 (hr)	収 率 ^{a)} (%)	組 成 (%)		収 率 ^{a)} (%)	組 成 (%)		
					I a	I b		II a	II b	II c
AlCl ₃	C ₆ H ₆ -CS ₂ ^{b)}	-10	3	52	63.8	36.2	23	22.9	72.9	4.2
SnCl ₄	C ₆ H ₆ -CS ₂ ^{b)}	-10	3	41	94.8	5.2	33	2.5	62.6	34.9
AlCl ₃	C ₆ H ₆ ^{c)}	10	20	68	23.6	76.4	11	100	0	0
AlCl ₃	C ₆ H ₆ -CS ₂ ^{b)}	30	3	53	0	100	5	100	0	0
AlCl ₃	CHCl ₃ ^{d)}	-10	3				76	10.8	76.7	12.5
SnCl ₄	CHCl ₃ ^{d)}	-10	3				38	2.3	85.0	12.7
HCl	H ₂ O	0~5	3				57	63.2	36.8	0
HCl	CS ₂	-10	3				81	79.4	20.6	0

a) 収率は 1,2-ブテンオキシド (1,2-BO) 基準。

b) 1,2-BO 0.10 mol, ルイス酸 0.12 mol, C₆H₆ 1.0 mol, CS₂ 0.5 mol 使用。

c) 1,2-BO 0.05 mol, ルイス酸 0.06 mol, C₆H₆ 1.5 mol 使用。

d) 1,2-BO 0.05 mol, ルイス酸 0.05 mol, CHCl₃ 0.5 mol 使用。

フェニルブタノールの収率は触媒に AlCl₃ を用いた方が SnCl₄ の場合よりも高く、また Ib が生成しやすい。反応温度を高くすると Ib が増加し、たとえば 30°C, 3 時間の反応では付加アルコールはすべて Ib になった。クロルブタノールについても、一般には IIa, IIb, IIc の 3 種類であるが、反応温度を上げるとほとんど IIa しか得られなかった。

1,2-ブテンオキシドと塩酸または乾燥塩化水素との反応では、生成するクロルブタノールは IIa, IIb のみで IIc はまったく生成しなかった。したがって、この異性化反応にはルイス酸が確実に関係していることがわかる。

Ia から Ib への異性化がルイス酸によって起こる可能性が考えられるので次の実験を行なった。すなわち Ia と Ib の混合物を二硫化炭素中で等モルの AlCl₃ とともに 20°C で 20 時間放置した。反応混合物を上記の場合と同様に処理して VPC で調べたが、反応前後で Ia, Ib の組成は変化しなかった。またクロルブタノール IIa, IIb の混合物を二硫化炭素中、等モルの AlCl₃ と 20°C で 4 時間処理したが、反応前後で組成は変わらず、IIc はまったく生成しなかった。したがって Ia から Ib, IIb から IIc への AlCl₃ による二次的異性化は起こらないと考えられる。

AlCl₃ 触媒下で IIc をアルキル化剤としてベンゼンとの反応を行なうと、-10°C, 3 時間では収率 64%, 20°C, 20 時間では 84% で Ib が生成した。すなわち IIc を経て Ib が生成することは可能である。IIa をアルキル化剤とした場合には対応するフェニルブタノールは得られなかった。IIb は低温ではベンゼンと反応しないが、20°C, 20 時間の反応では異性化をとまなうアルキ

23) I. Heilbron, H. M. Bunbury, "Dictionary of Organic Compounds", Vol. IV, Eyre and Spottiswoode Ltd., London (1953) p. 95.

24) G. Berti, F. Bottari, P. L. Ferrarini, B. Macchia, *J. Org. Chem.*, **30**, 4091 (1965).

25) W. S. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 516 (1945).

26) W. D. Kumler, L. A. Strait, E. L. Alpen, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1463 (1950).

27) C. Kaiser, A. Burger, L. Zirngibl, C. S. Davis, C. L. Zirke, *J. Org. Chem.*, **27**, 768 (1962).

28) G. H. Coleman, H. F. Johnstone, "Organic Syntheses", Coll. Vol. I, 158 (1941).

29) S. Searles, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2313 (1954).

ル化により Ib を生成した。これらの結果から反応過程は次のようになる。

3.2 その他のオキシランとベンゼンとの反応

1,2-ブテンオキシド以外の各種オキシランとベンゼンとの反応結果を表3に一括して示した。

イソブテンオキシドとベンゼンとの反応についてすでに Somerville ら¹⁶⁾ はアルコール成分として 2-メチル-2-フェニル-1-プロピルアルコール (Ⅲ) が、炭化水素成分としてⅢがベンゼンと縮合した α, α -ジメチルジベンジル (Ⅳ) と 2,3-ジフェニルブタン (Ⅴ) が得られると報告しているが、これらの生成物の収率は極めて低い。本実験ではイソブテンオキシドがベンゼンに開環付加したⅢが Somerville らの実験よりも多く生成し、さらにベンゼンがⅢに縮合したⅣ, Ⅴが得られた。反応温度が高いと特にⅣ, Ⅴの収率が多くなった。

またフリーデル・クラフツ反応生成物以外にオキシランが異性化したイソブチルアルデヒド (Ⅵ) が得られた。他に VPC で数多くの構造不明の成分が認められたが、いずれも収率は低く、未反応部分がかなり存在すると思われる。

スチレンオキシドとベンゼンとの反応では、生成した付加アルコールは 2,2-ジフェニルエタノール (Ⅶ) で、第二アルコールは得られなかった。その収率は AlBr_3 , AlCl_3 , SnCl_4 の順に減少し、 SnCl_4 触媒では 2-クロル-2-フェニルエタノール (Ⅷ) が主生成物であり、やはり対応する第二ハロアルコールは認められなかった。また、 AlCl_3 , SnCl_4 触媒では、スチレンオキシドが異性化したフェニルアセトアルデヒド (Ⅷ) が生成した。3種類の触媒いずれの場合にも、多量の重合物が得られた。

ベンジルエチレンオキシドとの反応では、付加アルコールは生成しないで、オキシランの異性化物およびヒドロシナムアルデヒド (Ⅹ) が主として得られた。他に構造不明の高沸点物が生成した。

シクロヘキセンオキシドの場合も付加アルコールは得られず、主生成物は 2-クロルシクロヘキサノール (Ⅺ) と重合物と思われる高沸点物であり、微量のシクロヘキサノンが生成した。

3.3 オキセタンとベンゼンとの反応

トリメチレンオキシドおよび 2-メチルオキセタンについての反応結果を表4に示した。

トリメチレンオキシドは -10°C ではまったく反応しなかったが、 25°C , 20 時間の反応では Searles²⁰⁾ の研究結果と同様、3-フェニル-1-プロピルアルコール (Ⅻ) および 3-クロル-1-プロピ

表3 ルイス酸存在下でのベンゼンと各種オキシランとの反応

オキシラン 0.10 mol, ルイス酸 0.12 mol, ベンゼン 1.0 mol, 二硫化炭素 0.5 mol, 使用, 反応温度 -10°C , 反応時間 3 hr

オキシラン ^{a)} (g)		ルイス酸	生成物						残分 (g)
			付加アルコール ^{b)}		ハロヒドリン ^{c)}		アルデヒド ^{d)}		
			収量 (g)	収率 ^{e)} (%)	収量 (g)	収率 ^{e)} (%)	収量 (g)	収率 ^{e)} (%)	
イソブテンオキシド (7.20)	{	AlCl ₃	0.33	2.2	—	—	0.44	6.1	2.3
		AlBr ₃	0.90	6.0	—	—	0.19	2.6	5.9
スチレンオキシド (12.00)	{	AlCl ₃	3.97	20.0	—	—	0.76	6.3	5.5
		AlBr ₃	10.36	52.5	—	—	—	—	4.7
		SnCl ₄	1.64	8.3	5.38	34.3	0.20	1.6	3.8
ベンジルエチレンオキシド (13.40)		AlCl ₃	—	—	—	—	2.95	22.0	6.7
シクロヘキセンオキシド (9.80)		AlCl ₃	—	—	5.30	39.3	こん跡	—	4.5
a)	$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{O} \end{matrix}$	b)	$R_2 - \overset{R_1}{\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{C}}} - \text{CH}_2\text{OH}$	c)	$R_2 - \overset{R_1}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}} - \text{CH}_2\text{OH}$	d)	$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \text{C} \text{CHCHO}$		
e) 収率はオキシラン基準。

c) 収率はオキシラン基準。

表4 ルイス酸存在下でのベンゼンとオキセタンとの反応および開環反応

オキセタン 0.10 mol, ルイス酸 0.12 mol, ベンゼン 1.0 mol, 二硫化炭素 0.5 mol 使用

オキセタン	ルイス酸または HCl	溶媒	温度 ($^\circ\text{C}$)	時間 (hr)	生成物		
					付加アルコール 収率 (%) ^{a)}	クロルヒドリン 収率 (%) ^{a)}	組成 (%)
							Ⅱd Ⅱc
トリメチレンオキシド	AlCl_3	$\text{C}_6\text{H}_6\text{---CS}_2$	-10	3	—	—	—
	AlCl_3	$\text{C}_6\text{H}_6\text{---CS}_2$	25	20	57	18	—
2-メチルオキセタン	AlCl_3	$\text{C}_6\text{H}_6\text{---CS}_2$	-10	3	36	32	4.2 95.8
	AlCl_3	$\text{C}_6\text{H}_6\text{---CS}_2$	0	3	52	25	15.6 84.4
	HCl	H_2O	0~5	3	—	71	77.2 22.8
	HCl	H_2O	0~5	3	—	—	—

a) 収率はオキセタン基準。

ルアルコール (ⅩⅢ) が生成した。一方、2-メチルオキセタンはこれよりはるかに反応性に富み、低温において好収率で 3-フェニル-1-ブタノール (Ⅱb) が得られた。この反応性の増大はメチル基の電子放出性によるものと考えられる。

非対称オキセタンにおいても付加アルコールはすべて第1アルコールであり、第二アルコールは生成しなかった。また副生クロルヒドリンは 3-クロル-1-ブタノール (Ⅱc) と 1-クロル-3-ブタノール (Ⅱd) で、その割合は反応条件により多少異なるが、第1アルコールが主であった。

4 結 論

以上の結果から、ルイス酸存在下でのオキシランおよびオキセタンとベンゼンとの反応では、次の三つの型の反応が競争的に起こっていると考えられる。(1) フリーデル・クラフツ反応による付加アルコールの生成、(2) ルイス酸によるハロヒドリンの生成、(3) オキシランの異性化によるアルデヒドの生成。このほかオキシランのカチオン重合も考えられる。これらの反応は環状エーテルの種類により著しく影響される。

すなわち、1,2-ブテンオキシド、スチレンオキシド、イソブテンオキシド、およびオキセタンは、収率に差異はあるが付加アル

コールを生成する。一方、ベンジルエチレンオキシド、シクロヘキセンオキシドは付加アルコールを生成しない。

また、非対称オキシランおよびオキセタンの開環方向については、酸性媒体中では中性あるいは塩基性下における場合に比べて異常開環が増加することは一般によく知られた事実である^{30,31,32)}。しかし、ルイス酸を用いるこれら環状エーテルの開環方向はすべて異常開環であり、第1付加アルコールのみが生成する。ただし、ハロヒドリンの生成についてこれがあてはまらない理由は現在のところ明らかでない。

オキシランのルイス酸によるカルボニル化合物への異性化についてはすでに一部報告があるが³³⁾、本実験で明らかのようにオキシランの置換基によって影響を受ける。すなわち、アルキル1置換オキシランは異性化しないが、アルキル2置換またはアリル置

換オキシランは対応するアルデヒドへ容易に異性化する。これは置換基の電子的効果により、次のような型のカルボニウムイオンが比較的安定に存在し、このカルボニウムイオンはすみやかにカ

ルボニル化合物に異性化し、ベンゼンのアルキル化には関与しないと考えられる。ベンゼンのアルキル化反応およびハロヒドリンの生成反応はカルボニウムイオンを経るよりはむしろプロピレンオキシドの場合⁴⁾と同様に二分子的反応であろう。すなわち、(1)、(2)の反応と(3)の反応は本質的に異なると考えるのが合理的である。

また、1,2-ブテンオキシドの場合に、異性化した型の付加アルコール Ib とクロルヒドリン IIc が得られたが、他の長鎖状1,2-エポキシドの場合にも同様な転位型反応が起こることが確かめられている³⁴⁾。この反応過程にはオキシラン環の拡大あるいはカルボニウムイオン中間体が考えられるが、詳細な反応機構についてはさらに検討したい。

(昭和 43 年 4 月 3 日、日本化学会第 21 年会講演)

34) 著者ら未発表。

- 30) D. Swern, G. N. Billen, H. B. Knight, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1152 (1949).
- 31) C. A. Stewart, C. A. Vanderwerf, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1259 (1954).
- 32) H. C. Chitwood, B. T. Freure, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 680 (1946).
- 33) E. L. Eliel, D. W. Delmonte, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1744 (1958).

テレフタル酸クロリドモノフェニルエステル処理による木綿の紫外線劣化防止^{*1}

(昭和 44 年 6 月 12 日 受理)

礪波 宏明・綿本 春枝・Maung Kyaw Myint^{*2}

木綿に対し耐洗たく性のすぐれた紫外線劣化防止処理をうる目的で、セルロースと反応性を有する紫外線吸収剤として、テレフタル酸ジクロリドとフェノールからテレフタル酸クロリドモノフェニルエステルを合成し、これを木綿と反応させ、その紫外線劣化防止効果を研究した。この反応性紫外線吸収剤は一端の酸クロリドによってセルロースの OH 基と反応し、またフェニルエステル部分は紫外線照射によって繊維上でフリース転位をおこし、オルトヒドロキシベンゾフェノン構造に変化することによって紫外線吸収能を高め、すぐれた紫外線劣化防止効果がえられることがわかった。

1 緒 言

紫外線吸収剤として用いられているものには、従来からオキシベンゾフェノン系、サリチル酸フェニルエステル系、ベンゾトリアゾール系などの化合物があるが、プラスチックに対しては練りこみによって使用されるものが多い。繊維に対する応用としては、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤が多く用いられ、たとえばこれら吸収剤のエマルジョンを用いてアセテート繊維を処理し染色耐光堅牢性が向上し、ナイロンの強度劣化も若干減少することが報告され¹⁾、またスルホン基を有する水溶性ベンゾフェノン化合物を羊毛黄変防止に使用して効果あることが報告されている²⁾。

これらのものは市販品も多く (Cyasorb UV 284, General Anilin Film Corp Vinnl MS-40, DS-49 など) あるが、いずれも繊維と結合するものではなく、ドライクリーニングまたは洗たくによって脱落する。最近紫外線吸収剤と母体高分子との結合については関心がもたれ、重合性の不飽和基を有するモノマー型紫外線吸収剤を共重合^{3,4,5)}させたり、カルボキシル基を有する紫外線吸収剤をポリエステルやポリアミドの重縮合に添加する方法⁶⁾などが発表されている。しかし繊維に対する結合については、反応性染料型の塩化シアヌル系紫外線吸収剤の特許⁷⁾があるほかは

*1 この報文を「反応性紫外線吸収剤に関する研究 (第1報)」とする。

*2 Hiroaki TONAMI, Harue WATAMOTO, Maung Kyaw Myint 東京工業大学工学部繊維工学科：東京都目黒区大岡山。

1) R. A. Coleman, W. H. Peacock, *Text. Res. J.*, 28, 784 (1958).

2) W. Gordon Rose, Mayo K. Waldem, Josph E. Moore, *Text. Res. J.*, 31, 495 (1961).

3) J. Fertig, A. I. Golaberg, M. Skoultchi, *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, 903 (1965); *ibid.*, 10, 663 (1966).

4) U. S. P., 3173893.

5) 大河原信, 谷 澄男, 井本 英二, 高分子化学, 23, 131 (1966).

6) 日特公, 昭 40-15839.

7) 日特公, 昭 41-14647, 41-14736.