ブタンスルホン酸ナトリウムのアルカリ溶融反応生成物

(昭和 45 年 9 月 8 日 受理)

中西 三郎・吉村 太^{*1}

n-ブタン-, *s*-ブタン-, *i*-ブタン- および *t*-ブタンスルホン酸ナトリウムのアルカリ溶融反応を行ない、生成ガスをガスクロマトグラフで分析した。

生成物は、*n*-ブタン-と *s*-ブタンスルホン酸については、1-ブテン、トランスとシスの 2-ブテンおよび少量のメタンと水素で、*i*-ブタンと *t*-ブタンスルホン酸については、イソブテンと少量のメタンと水素であった。オレフィンが脱離反応によって生じ、メタンと水素の副生は水の存在が原因すると考えた。また *s*-ブタンスルホン酸の短時間のアルカリ溶融反応では、1-ブテンが多く生じたことから、2-ブテンの生成は 1-ブテンがアルカリによって異性化したものと考えられ、脱離反応は、Hofmann 則に従うと推定された。また反応生成物のうち、2-ブテンのトランス体とシス体の比は、いずれの反応でもほぼ同じで、この比は、1-ブテンのアルカリによる異性化の場合とほぼ一致した。

以上の結果からスルホン酸のアルカリ溶融反応は、E2 脱離反応と考えられ、これは既報¹⁾の結果と一致した。

1 緒 言

既報¹⁾で、脂肪族スルホン酸塩のアルカリ溶融反応の熱分析から、反応温度はスルホン酸基の切れ易さと β 水素の酸性度に関係することを述べたが、本報告では、反応生成物の分析からこれらのことを確かめ、反応機構について考察した。

スルホン酸塩のアルカリ溶融反応の生成物に関して、Brindley²⁾ および Nakagawa ら³⁾ の報告があるが、いずれも加熱温度は反応する温度よりかなり高温であるために、副反応が起る可能性があり、脱離反応によって生じたオレフィン異性体の生成比や配向性が判定されにくい。

そこでこれらのことを明らかにする目的で、ブタンスルホン酸塩のアルカリ溶融反応を反応開始温度付近で行ない、生成ガスをガスクロマトグラフで分析し、それらの結果から反応機構の考察を行なった。

2 実 験

2.1 アルカリ溶融反応

反応装置は図 1 に示した。

反応容器は内径 3cm、高さ 25cm の銅製円筒状容器で、内部に水銀温度計を入れた外径 5cm の銅管をさし込み、この先端を反応容器の底に接触させて、反応温度を測定した。加熱は管状電気炉を用いて行なった。

スルホン酸ナトリウム 0.5g とこの 3 倍モル量のアルカリをよく粉碎、混合して容器に入れ、コック(A)を開いて真空ポンプで排気しながら外部より電気炉で加熱した。200~220°C で約 30 分間保ち、アルカリに含まれている水を十分追出したのち、コック

図 1 反応装置

A: コック, B: 滴下漏斗, C: シリコンゴム管, D: 銅製反応容器, E: 温度計

ク(A)を閉じて排気をとめる。さらに温度を上昇させ、既報¹⁾で求めたスルホン酸塩のアルカリ溶融反応開始温度になってから、温度上昇速度を約 5°C/min とし、既報¹⁾で測定した反応速度が最大になる温度まで上げ、その温度で所定時間加熱した。所定時間反応温度で保持したのち、室温まで放冷し、ついで滴下漏斗(B)より水を反応容器に入れて、生成ガスを反応容器から追出しガスビュレットに捕集した。また別に反応時に滴下漏斗(B)から数滴の水を反応容器内に滴下し、反応時におよぼす水の影響について検討した。

2.2 ブテンの異性化反応

ブテンのアルカリによる異性化をみるために、まず銅網を円筒状(直径約 1cm、長さ約 5cm)に巻き、これを溶融したアルカリに浸して、銅網にアルカリを付着させたものをつくり、この銅網を 2.1 で用いた反応容器に入れて、アルカリ溶融反応と同様の操作でアルカリの乾燥を十分に行ない、さらに所定の温度にまで上げてからブテンを導入して、一定時間所定温度に保ち反応させた。

2.3 反応生成ガスのガスクロマトグラフ

ガスクロマトグラフは島津製作所製 GC-2C 型を用い、カラムは内径 3mm、長さ 4.5m のステンレス管で、充填剤は McKenna ら⁴⁾の方法によって、活性アルミナを担体とする 21.8wt% 炭酸プロピレンを使用した。カラム温度は 35°C、窒素キャリアー、水素炎イオン化検知器を使用した。また水素の分析には、モレキュラーシーブ 5A をつめた長さ 2.5m のカラムを用い、カラム温度は室温、キャリアーガスは窒素を用い、熱電導度検知器を使用した。4 種のブタンスルホン酸塩の水酸化カリウムとの溶融反応における生成ガスのガスクロマトグラフを図 2 に例示した。

3 結果および考察

3.1 アルカリ溶融反応の生成ガス

各ブタンスルホン酸ナトリウムのアルカリ溶融反応の生成ガス組成をガスクロマトグラフから求め表 1 に示した。

アルカリ溶融反応の生成ガスは、表 1 のように大部分がブテン異性体の混合物であり、生成ガス収率は 30 分の反応でスルホン酸に対しほぼ 100 mol% であることから、スルホン酸のアルカリ溶融反応は、スルホン酸基の解離によってオレフィンが生成する脱離反応である。しかしすべての反応について、少量のメタンと

4) T. A. McKenna, Jr., J. A. Tdleman, *Anal. Chem.*, **32**, 1299 (1960).

*1 Saburo NAKANISHI, Eutoru YOSHIMURA 大阪府立大学工学部：堺市百舌鳥梅町。

1) 中西, 吉村, 工化, **74**, 87 (1971).

2) P. B. Brindley, *J. Chem. Soc., C*, 163 (1966).

3) T. Nakagawa, K. Miyajima, T. Uno, *J. Gas Chromatog.*, **6**, 292 (1968).

図2 ブタンスルホン酸ナトリウムのアルカリ溶融反応における生成ガスのガスクロマトグラフィー

- (1): *n*-ブタンスルホン酸ナトリウム, アルカリ: KOH, 反応時間: 30 分
 (2): *s*-ブタンスルホン酸ナトリウム, アルカリ: KOH, 反応時間: 30 分
 (3): *i*-ブタンスルホン酸ナトリウム, アルカリ: KOH, 反応時間: 30 分
 (4): *t*-ブタンスルホン酸ナトリウム, アルカリ: KOH, 反応時間: 30 分

水素が生成したが、これについてはあとで詳しく述べる。

またスルホン酸塩のアルカリ溶融反応はかなり高温であるけれども、アルキル基の炭素鎖の分解は併起しないと既報¹⁾で推定したが、このことは表1の結果と一致する。しかし、スルホン酸塩の熱分解以上の温度でアルカリ溶融反応を行なえば、アルキル基の分解を伴う危険がある。すなわちブタンスルホン酸ナトリウ

ムの熱分解温度で生成したガス組成は表2となる。したがってスルホン酸塩のアルカリ溶融反応を考察する場合には、熱分解温度以上の加熱は避けねばならない。

3.2 生成オレフィンの異性化

アルカリ溶融反応が、 β 水素とスルホン酸基が脱離してオレフィンが生ずるとすれば、*n*-ブタンスルホン酸からは1-ブテンのみが生ずるはずである。ところが表1のように2-ブテンが多量に生成するほか、異性体の割合は反応時間および用いたアルカリの相違によって変化する。

Brindley²⁾は、*n*-ブタンスルホン酸を水酸化ナトリウム水溶液とオートクレーブ中で反応させて、1-ブテンが23%、トランス-2-ブテンが46%、シス-2-ブテンが31%生成したと述べているが、2-ブテンが生じた機構については何も述べていない。

またNakagawa³⁾は、*n*-オクタン-1-スルホン酸のアルカリ溶融反応で、1-オクテンと種々の内部オレフィンが生じ、内部オレフィンの生成は、加熱温度が400°Cという高温であることから、1-オクテンが熱異性化して生じたと述べている。

n-ブタンスルホン酸の場合、2-ブテンはアルカリ溶融反応によって生じた1-ブテンがアルカリの作用による異性化で生成することが考えられたので、これを確かめるため、実験2.2の方法で1-ブテンのアルカリによる異性化について調べた。その結果が表3である。なおアルカリが存在しない場合は、1-ブテンを同じ条件で加熱しても異性化はまったくおこらなかった。

表3のように、アルカリによって1-ブテンは2-ブテンに異性化するが、この場合2-ブテン/1-ブテンの比は、*n*-ブタンスルホン酸のアルカリ溶融反応生成ガスの場合より小さいが、2-ブテンのトランス体とシス体の比は大きな差異はない。

また表3から、1-ブテンの異性化は温度が高いほどおこりやすく、また水酸化カリウムは、水酸化ナトリウムより異性化させやすい。これはアルカリによるオレフィンの異性化が、塩基による

表1 ブタンスルホン酸のアルカリ溶融反応の生成物

スルホン酸 ナトリウム	反 応 条 件			反 応 生 成 物 (mol%)								
	アルカリ	温 度 (°C)	時 間 (min)	生 成 率 (%)	水 素	メ タ ン	1-ブテン	イソブテン	トランス- 2-ブテン	シス- 2-ブテン	2-ブテン/ 1-ブテン	トランス/ シス
<i>n</i> -ブタン	KOH	260~275	5	58	0.2	2.0	38.0	0	22.5	37.3	1.58	0.60
	KOH	260~310	30	100	0.4	3.1	42.0	0	19.6	34.9	1.30	0.56
	NaOH	290~300	5	50	0.2	1.4	57.5	0	14.1	26.8	0.70	0.53
	NaOH	290~330	30	98	0.1	2.3	42.7	0	23.7	31.2	1.29	0.76
<i>s</i> -ブタン	KOH	245~258	7	53	0.1	2.8	51.0	0	15.7	30.4	0.90	0.52
	KOH	245~268	30	97	0.1	1.6	34.4	0	26.0	37.9	1.86	0.69
	NaOH	260~270	2	6	0.1	0.3	95.3	0	1.7	3.0	0.05	0.56
	NaOH	260~300	30	102	0.2	2.6	76.2	0	6.9	15.1	0.29	0.46
<i>i</i> -ブタン	LiOH	310~330	5	18	0.1	0.7	68.2	0	13.4	17.6	0.45	0.77
<i>t</i> -ブタン	KOH	290~310	30	105	0.3	3.3	0	96.4	0	0	—	—
	KOH	200~250	30	101	0.1	2.7	0	97.2	0	0	—	—

表2 ブタンスルホン酸塩の熱分解

スルホン酸 ナトリウム	反 応 条 件		反 応 生 成 物 (mol%)													
	温 度 (℃)	時 間 (min)	水 素	メタン	エタン	エチレン	プロパン	プロパン	<i>n</i> -ブタン	イソブタ ン	1-ブテン	イソブテ ン	トランス- 2-ブテン	シス- 2-ブテン	2-ブテン/ 1-ブテン	トランス /シス
<i>n</i> -ブタン	380~430	20	9.4	42.2	1.1	6.0	1.3	4.8	1.1	0	21.1	0	21.1	0	7.6	1.41
<i>s</i> -ブタン	405~430	20	15.4	24.4	0.2	1.4	0.2	1.4	2.0	0	14.4	0	22.9	17.6	2.81	1.30
<i>i</i> -ブタン	380~430	20	1.7	20.1	0	0.7	0	0.9	0	0.3	0	76.3	0	0	—	—
<i>t</i> -ブタン	380~430	20	3.6	16.5	0	0.5	0	0.5	0	1.0	0	77.9	0	0	—	—

表3 ブテンの異性化と水によるメタンへの分解

ブ テ ン	反 応 条 件			反 応 生 成 物 (mol%)								
	アルカリ	温 度 (°C)	時 間 (min)	水 の 添 加	水 素	メ タ ン	1-ブテン	イソブテン	トランス- 2-ブテン	シス- 2-ブテン	2-ブテン/ 1-ブテン	トランス/ シス
1-ブ テ ン	KOH	320~330	70	無	0.1	0.7	86.1	0	4.9	8.2	0.15	0.60
	KOH	320~330	30	有	0.6	17.2	78.4	0	1.4	2.4	0.05	0.58
	KOH	360~370	40	無	0.3	1.7	70.0	0	10.3	17.7	0.40	0.58
	NaOH	320~330	70	無	0.1	0.5	95.4	0	1.5	2.5	0.04	0.60
イソブテン	KOH	320~330	30	無	0	0	0	100	0	0	—	—
	KOH	320~330	30	有	6.1	28.0	0	65.9	0	0	—	—

アリル位のプロトンを引き抜くアニオン機構が考えられていることから⁵⁾、異性化の程度はアルカリの塩基性に依存し、水酸化カリウムは水酸化ナトリウムより塩基性が大きいと考えられた。このように考えると表1の *n*-ブタンスルホン酸塩のアルカリ溶融反応で、水酸化ナトリウムを用いた場合の方が水酸化カリウムを用いたときより、2-ブテン/1-ブテンが小さくなることが説明できる。これらのことから *n*-ブタンスルホン酸のアルカリ溶融反応で、2-ブテンの生成は、E1 脱離反応によって生じたカルボニウムイオンを経由したと考えるよりも、生成した1-ブテンの異性化によるものとする方が妥当と考えられた。

また *s*-ブタンスルホン酸についても、2-ブテン/1-ブテンの比は、*n*-ブタンスルホン酸の場合と同様に、アルカリの種類および反応時間と反応温度によって変化する。すなわち水酸化カリウムの反応では、水酸化ナトリウムとの反応よりも2-ブテン/1-ブテンの比が大きく、さらに反応時間が長くなると2-ブテン/1-ブテンの比は増加する。また水酸化ナトリウムとの2分間の反応では1-ブテンが圧倒的に多い。しかし水酸化リチウムは水酸化ナトリウムより塩基性が弱いにもかかわらず、2-ブテン/1-ブテンの比が大きいが、これは水酸化リチウムの方が反応温度が高いためであろうと考えられた。

このような結果から、*s*-ブタンスルホン酸の反応は、*n*-ブタンスルホン酸の場合と同じく、まず1-ブテンが生じ、ついでアルカリによって一部分が2-ブテンに異性化したと考えられた。したがって *s*-ブタンスルホン酸のアルカリ溶融反応におけるオレフィンの生成は、Hofman 則に従うと思われた。これはスルホン酸基のイオウが電子吸引性の酸素のために陽に荷電しているため通常のオニウム塩と同じ型の反応をするものと考えられた。

一方、*i*-ブタンスルホン酸と *t*-ブタンスルホン酸からは、イソブテンのみ生成し、1-ブテンあるいは2-ブテンの生成はないので、アルカリによるオレフィンの異性化は、二重結合の移動のみで、炭素骨格の異性化はおこらない。

つぎに *n*-ブタンおよび *s*-ブタンスルホン酸から生じた2-ブテンのトランス体とシス体との生成比をみると、いずれの反応についてもシス体が多く生成し、その比はいずれもほぼ同じである(表1)。またこの比は1-ブテンをアルカリで2-ブテンに異性化させたときの比(表3)に非常に近い。これらは前述したように、2-ブテンは1-ブテンのアルカリによる異性化で生成すると考えれば説明できる。また熱力学的に不安定なシス体がトランス体より多く生ずるのは、異性化に対するアルカリの特異な作用と考えられる。すなわち、Bank⁶⁾は、*t*-ブチルアルコールによる1-ブテンの異性化で、シス-2-ブテンがトランス-2-ブテンより10倍以上多く生じた原因を、中間体のアリルアニオンがメチル基と π 電子との静電的相互作用でシス体が安定化するためであると述べている。また Haag⁷⁾

は、Na 触媒による1-ブテンの異性化で、アリルアニオンとナトリウムイオンとの相互作用でシス体が多く生じると考えている。ブタンスルホン酸のアルカリ溶融反応で、シス体が多く生ずるのもこのような原

因によるものと思われた。しかし Brindley²⁾の実験ではトランス体が多く生じたと報告しているが、これは実験条件が著者らの場合と異なるためと思われた。

3.3 メタンおよび水素の生成

表1のように、すべての反応で少量のメタンと水素が生成した。メタンが生成したにもかかわらず、それに対応するフラグメントの炭化水素が生じないことから、アルキル基の熱分解のように炭素-炭素結合の切断によってメタンが生じたとは考えられない。

既報¹⁾で述べたように、脱離反応では水の生成を伴うので、メタンの生成は水蒸気が存在が原因するものと思われた。このことを確かめるため、反応時に少量の水を添加してアルカリ溶融反応を行なった結果を表4に示した。

表4から、いずれのスルホン酸も、ブテン異性体のほかに多量のメタンと水素が生じた。しかしフラグメントの炭化水素の生成はみられなかった。この際ブテン異性体の間の生成比は、表1の水を添加しない場合とほぼ同じである。また表3の1-ブテンとイソブテンのアルカリによる異性化でも、水を添加するとメタンと水素が多く生じた。それ故にアルカリ溶融反応によって生じたメタンと水素は、溶融反応によって生じた少量の水がアルカリの存在でブテンと作用して生じたものと考えられた。

ブテンがメタンと水素に分解する機構はわからないが、石油炭化水素を金属酸化物の触媒の下で水蒸気と作用させて、水素、メタンおよび低分子炭化水素に分解する方法は古くから行なわれている⁸⁾ので、これに類似した反応によってメタンと水素が生じたのであると考えられた。

以上のように、アルキルスルホン酸のアルカリ溶融反応では、アルカリに含まれている水の除去をあらかじめ十分に行なわないとメタンが著しく生成する。しかしオレフィンの異性化に対しては、水の影響はないと考えられた。

3.4 脱離反応機構

n-ブタンスルホン酸のアルカリ溶融反応で、2-ブテンが生成したことは、スルホン酸基が解離してカルボニウムイオンを生じるE1 脱離の可能性を示すように思われるが、3.2 でのべたように1-ブテンがアルカリの存在で2-ブテンに異性化した、また *s*-ブタンスルホン酸の短時間の反応で、1-ブテンが多く生ずるので、オレフィン生成の配向性は、Hofmann 則に従うことから、スルホン酸のアルカリ溶融反応は、E2 脱離と考えられた。このことは既報¹⁾で反応温度が、 β 水素の酸性度と C-S 結合力に関係づけられた事実にも一致した。

アルキルスルホン酸のアルカリ溶融反応が、E2 脱離反応である原因は、スルホン酸基が離れにくく、また強い電子吸引基であり、一方アルカリは非常に強い塩基であるから、スルホン酸の β 水素が解離しやすくなるためであると考えられた。

表4 水を添加したアルカリ (KOH) 溶融反応

スルホン酸 ナトリウム	反応条件		反 応 生 成 物 (mol%)							
	温 度 (°C)	時 間 (min)	水 素	メタン	1-ブテン	イソブテ ン	トランス- 2-ブテン	シス- 2-ブテン	2-ブテン/ 1-ブテン	トランス /シス
<i>n</i> -ブタン-	260~330	30	1.2	35.5	27.0	0	17.4	19.9	1.38	0.88
<i>s</i> -ブタン-	245~270	30	0.2	6.5	45.3	0	18.1	29.9	1.06	0.61
<i>i</i> -ブタン-	290~330	30	8.5	37.9	0	53.6	0	0	—	—
<i>t</i> -ブタン-	200~250	30	5.4	22.3	0	72.3	0	0	—	—

5) D. J. Cram, "Fundamentals of Carbanion Chemistry", Academic Press Inc., New York (1965) p.175.

6) S. Bank, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3246 (1965)

7) W. D. Haag, H. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 387 (1960).

8) 山本, 森田, 熊田, 田中, 工化, **57**, 682 (1954).