溶融塩存在下におけるシクロヘキサンと塩素との反応^{*1}

(昭和46年5月13日受理)

吉川 彰一・林 隆俊・山田 武史^{*2}

種々の溶融塩中でシクロヘキサンと塩素とを反応させると、塩の種類によって生成物分布に著しい差異が認められた。

例えば 300°C の溶融塩中で反応させた場合、塩化銅(Ⅰ)-塩化カリウム-塩化ナトリウム系混合溶融塩中では主にシクロヘキシルクロリドが生成するのに対し、塩化亜鉛-塩化カリウム-塩化ナトリウム系のそれでは生成物のほとんどはシクロヘキセンであった。また原料シクロヘキサン中にラジカル禁止剤であるシクロヘキセンをあらかじめ 20% 添加しておくことで反応率が著しく低下したが、シクロヘキシルクロリドをシクロヘキセンとともに溶融塩中に吹込むときには脱塩酸反応はほとんど阻止されなかった。

以上のことから、溶融塩中でのシクロヘキサンと塩素との反応は、(1)シクロヘキサンのラジカルの塩素化によるシクロヘキシルクロリドの生成、(2)シクロヘキシルクロリドのイオンの脱塩酸によるシクロヘキセンの生成、の2段階反応で進行すると思われた。また塩化亜鉛が脱塩酸反応に対し著しい触媒作用を示すのは分子性塩のルイス酸の塩素引きぬき作用によると推察した。

1 緒 言

脂肪族炭化水素の塩素化、脱塩酸反応は古くから行なわれているが、塩素ガスを用いた直接塩素化が著しい発熱反応であるため、例えばメタンの気相塩素化(反応温度 350~450°C)では、反応熱のため反応温度の維持が困難であり、4種(CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄)の塩化物の混合物が生成し、時には副反応にもとづくスス状炭素の析出が多く、遂には爆発の危険を生じることもあるなど種々の欠点をもっている。従ってメチルクロリドの合成を目的とする場合には、溶媒で希釈したり触媒を用いて反応速度を調節するなど温和な条件下で塩素化するための工夫が必要となってくる。

以上の欠点を補うものとして Gorin らは塩化銅(Ⅰ)-塩化カリウム系溶融塩中に塩素を吹込み、

の反応式に従って生成した塩化銅(Ⅱ)の浴中にメタンを通じることによってメチルクロリドを主成分とする塩化物が得られるという温和な塩素化法について報告している¹⁾。また最近になって塩化銅(Ⅱ)-塩化カリウム系溶融塩を用いるパラフィンおよびオレフィンの塩素化反応の速度および機構についての研究も報告^{2,3)}されているが、これらはいずれも溶融塩と炭化水素との反応で、炭化水素と塩素との混合物を溶融塩中に吹込んで反応させたは例あまり報告されていない。

著者は前報において溶融塩中での塩素化をクロルベンゼンやエチルベンゼンについて試み、溶融塩が単に熱媒体として働くのみでなく一種の溶媒効果または触媒効果をもつことを述べた⁴⁾。しかしエチルベンゼンは分子内に芳香核と脂肪族アルキル基とをもち、反応機構に対する溶融塩の役割を検討するには種々の難点があったので、今回は反応生成物が比較的熱安定性に富み異性体の種類も少ないと考えられるシクロヘキサンを原料に選び、これと塩素との反応を溶融塩中で行ない、その反応機構や溶融塩の触

媒作用などについて検討した。

2 実 験

2.1 試薬の調製

シクロヘキサンは市販1級品を通常の方法に従って精製した。

シクロヘキセン⁵⁾、シクロヘキシルクロリド⁶⁾、*cis*-および*trans*-1,2-ジクロルシクロヘキサン⁷⁾、1,3-シクロヘキサジエン⁸⁾は各々文献に従って調製した。それらの化合物の沸点および文献値を表1に示す。

表1 化合物の沸点

化 合 物	沸点(°C) () 内の数値は文献値
シクロヘキサン	80.5/常圧 (80.7/1 atm)
シクロヘキセン	83.5~84/常圧 (83/1 atm)
1,3-シクロヘキサジエン	80~82/常圧 (80~82/常圧)
シクロヘキシルクロリド	140~141/常圧 (140.5~141.5/1 atm)
<i>trans</i> -1,2-ジクロルシクロヘキサン	75.0/17 mmHg (71.1/15 mmHg)
<i>cis</i> -1,2-ジクロルシクロヘキサン	67.5~68.5/8 mmHg (91/20 mmHg)

塩素ガス、窒素ガスは市販ボンペ入りのものを塩化カルシウムおよび濃硫酸で乾燥後使用した。

塩化亜鉛、塩化銅(Ⅰ)、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化ナトリウムは各々市販1級品をそのまま用いた。

2.2 実験方法

実験装置は前報⁴⁾とほぼ同様の装置を用いた。パイレックス製の枝付試験管中に無機塩を所定のモル比に混合して加え、電熱線で外部から加熱溶融し、15分間塩素ガスを吹込んだ後乾燥窒素ガスで脱気するとともに溶融塩を所定の温度に調節した後、所定のモル比に混合した試料を溶融塩中に吹込み反応させた。反応終了後、塩中に30分間窒素ガスを吹込み反応器中の残留試料を充分追出した。

2.3 分析方法

氷-食塩トラップに捕集した反応混合物は、飽和食塩水で洗い、無水塩化カルシウムまたは無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ガスクロマトグラフィーにより成分の確認および定量を行なった。

5) G. H. Coleman, H. F. Johnstone, "Org. Syntheses", Coll. Vol. 1, 183 (1941).

6) A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1809 (1948).

7) B. Carroll, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 5382 (1951).

8) "Die Praxis des Organischen Chemikers", von H. Wieland, p.101 (1952),

*1 本研究を「溶融塩を用いる有機反応(第2報)」とする。

*2 Shoichi KIKKAWA, Takatoshi HAYASHI, Takeshi YAMADA 大阪大学工学部応用化学教室: 吹田市山田上。

1) E. Gorin, C. M. Fontana, G. A. Kidder, *Ind. Eng. Chem.*, 40, 2128 (1948).

2) 功力, 富永, 沢登, 塗師, 工化, 72, 2385 (1969).

3) 功力, 富永, 西村, 工化, 73, 170 (1970).

4) 吉川, 林, 谷, 大嶋, 工化, 73, 964 (1970).

分析カラムにはシリコン DC 550 (3.0 m) とベントン 34 (1.5 m) の直列カラムを用い、カラム温度は生成物の沸点に応じて 70°C, 100°C, 150°C の 3 種類とし、水素キャリアーにより島津製 GC-2 C 型 (熱伝導度式) デテクターで測定した。

3 実験結果および考察

3.1 熔融塩温度と生成物分布との関係

熔融塩として塩化亜鉛-塩化カリウム-塩化ナトリウム系、塩化銅(I)-塩化カリウム-塩化ナトリウム系の 2 種の混合塩を用い、シクロヘキサンと塩素とを所定のモル比に混合したものを窒素ガスを希釈剤として熔融塩中に吹込んで反応させた。塩の温度を変化させた場合の結果を表 2 に示す。

熔融塩を用いた反応では、シクロヘキシクロリド以外に多くのシクロヘキセンが生成し、反応条件によっては少量の低沸点物 (シクロヘキサンの熱分解により生成したと思われるアルカンまたはアルケン類) やシクロヘキサジエン、ジクロルシクロヘキサンなども生成した。

実験 7 のごとく塩素濃度の濃い場合には反応率^{*3}は増大するが、副反応物の種類や量が非常に多くなり、反応条件と生成物分布との関係を検討するのが困難であったから、塩素濃度の濃い場合に

についてはこれ以上検討しなかった。

今回の研究は、緒言に述べたように塩の特異性がシクロヘキサンと塩素との反応におよぼす影響を考察することが目的であるから、著者らは比較的塩素濃度の低い条件下で反応を行ない、その主生成物であるシクロヘキシクロリドおよびシクロヘキセンの生成比に着目して検討した。

表 2 の結果では、熔融塩温度 250~350°C (実験 1~3, および実験 8~10) の範囲では温度の上昇にともなって反応率がかなり増加しているのに対し、350~450°C の温度範囲では塩化亜鉛系 (実験 3~5), 塩化銅(I) 系 (実験 10, 11) のいずれにおいても、熔融塩温度が上昇しても反応率の増加はほとんどみられず、特に塩化亜鉛系での反応率はほぼ一定値を示していた (これらの理由については後章で考察する)。

生成物分布においてシクロヘキセン生成率^{*4} (以下 CHE 生成率とする) が塩化銅(I) 系の塩と塩化亜鉛系の塩との間で著しく異なっていることは特徴的である。前者においては塩の温度によって CHE 生成率にかなりの差異がみられ、熔融塩温度の上昇に従ってその値が増大する傾向を示しているのに対し、後者の 300°C 以上での CHE 生成率はほぼ一定で、熔融塩の温度に関係なく 95% 以上の値を示した。しかも同じ温度について比較した場合、CHE 生成率は反応率の低い 250°C の場合を除いて塩化亜鉛系の場合の方が塩化銅(I) 系のそれよりも常に大きい値を示した。

次に熔融塩の組成や種類などを変化させた場合の実験結果を表 3 に示す。

表 3 の実験 20 は反応の予備段階として熔融塩に接する以前にシクロヘキサンがガラス管ノズル中で行なうと思われる無触媒気相状態での反応について平行試験を行なったものである。

今回の反応方法によると、外部から熔融塩で加熱されているガラス管 (内径 4 mm, 長さ 10 cm) 中を原料ガス混合物 (シクロヘキサン+塩素+窒素) が通過し、気相状態で熱的な反応を起しつつ直径 1.0~1.5 mm のノズルの出口から泡状で熔融塩中に吹出され、熔融塩中に放出された原料ガス混合物は 10 cm の深さの熔融塩層を塩と接触しつつ上昇して反応を続けるのであるから、反応率や反応混合物の分析値はガラス管ノズル中の無触媒気相反応と熔融塩中での反応の両者を含み、これら両者の全反応を合算した結果を示していることになる。熔融塩中での正味の反応率を考える場合にはこのガラス管ノズル中での熱的気相反応率の寄与を考慮すべきであると思われる

表 2 熔融塩温度と生成物分布との関係^{a)}

実 験 No.	1	2	3	4	5	6 ^{b)}	7 ^{c)}	8	9	10	11	12 ^{b)}	
塩 の 種 類	ZnCl ₂ : KCl : NaCl=3 : 1 : 1 (モル比)							CuCl : KCl : NaCl =3 : 1 : 1 (モル比)					
溶 融 塩 温 度 (℃)	250	300	350	400	450	450	450	250	300	350	450	450	
反 応 率 (%)	7.7	19.4	27.8	26.3	26.8	53.1	82.1	5.4	18.5	27.7	32.2	64.1	
回 収 液 体 量 (g) ^{d)}	30.2	33.4	34.3	34.0	35.0	17.9	17.9	33.6	32.8	34.0	34.8	17.5	
反 応 混 合 物 分 布 ^{e)}	シクロヘキサン	92.3	80.6	72.2	73.7	73.2	46.9	17.9	94.6	81.5	72.3	69.8	35.9
	シクロヘキセン	t	18.5	25.5	23.3	23.9	44.4	38.8	t	5.9	11.9	16.4	34.4
	シクロヘキシ クロリド	6.6	0.9	1.1	1.0	1.0	2.3	11.6	5.4	12.6	11.9	10.1	18.5
	そ の 他	1.1	0	1.2	1.5	1.9	6.4	31.7 ^{f)}	0	0	3.9	3.7	11.2 ^{g)}
シクロヘキセン生成率 (%)	t	95.5	95.5	96.0	96.0	95.0	77.0	t	31.9	50.0	61.8	65.0	
a) 反応条件: シクロヘキサンの流速=0.2 mol/hr, 混合比=シクロヘキサン:塩素:窒素=2:1:1 (モル比)													
b) シクロヘキサンの流速=0.1 mol/hr, 混合比=シクロヘキサン:塩素:窒素=1:1:1 (モル比) で反応させた。													
c) シクロヘキサンの流速=0.1 mol/hr, 混合比=シクロヘキサン:塩素:窒素=1:2:1 (モル比) で反応させた。													
d) 2 hr 反応させて得られた反応混合物量を示す。													
e) モル%で示し、t は 0.5% 以下であることを示す。													
f) ベンゼン 15.4%, シクロヘキサジエン 8.8%, シクロルシクロヘキシクロリド 6.7%, 低沸点未知物質 0.8%													
g) ベンゼン 4.1%, シクロヘキサジエン 1.3%, シクロルシクロヘキシクロリド 5.8%													

- a) 反応条件：シクロヘキサンの流速=0.2 mol/hr, 混合比=シクロヘキサン：塩素：窒素=2:1:1 (モル比)
b) シクロヘキサンの流速=0.1 mol/hr, 混合比=シクロヘキサン：塩素：窒素=1:1:1 (モル比) で反応させた。
c) シクロヘキサンの流速=0.1 mol/hr, 混合比=シクロヘキサン：塩素：窒素=1:2:1 (モル比) で反応させた。
d) 2 hr 反応させて得られた反応混合物量を示す。
e) モル%で示し、t は 0.5% 以下であることを示す。
f) ベンゼン 15.4%, シクロヘキサジエン 8.8%, ジクロルシクロヘキシクロリド 6.7%, 低沸点未知物質 0.8%
g) ベンゼン 4.1%, シクロヘキサジエン 1.3%, ジクロルシクロヘキシクロリド 5.8%

表 3 熔融塩の影響^{a)} (熔融塩温度 450°C)

実 験 No.	6	13	14	12	15	16	17	18 ^{b)}	19 ^{c)}	20 ^{d)}	
塩 の 種 類	ZnCl ₂ -KCl-NaCl			CuCl-KCl-NaCl			LiCl ^{e)}	無触媒気相反応			
塩 組 成 (モル比)	3:1:1	2:1:1	1:1:1	3:1:1	2:1:1	1:1:1	3:1:1				
反 応 率 (%)	53.1	40.4	39.2	64.1	54.4	51.2	34.0	14.2	39.4	21.1	
回 収 液 体 量 (g) ^{f)}	17.9	18.3	17.7	17.5	16.8	17.2	14.6	32.8	14.0	14.8	
反応混合物分布 ^{g)}	シクロヘキサン	46.9	59.6	60.8	35.9	45.6	48.8	66.0	85.8	65.1	78.9
	シクロヘキセン	44.4	35.2	19.4	34.4	30.3	14.5	13.8	0	13.0	6.2
	シクロヘキシクロリド	2.3	2.1	9.7	18.5	15.1	24.4	15.1	14.2	15.0	10.6
	そ の 他	6.4	3.1	10.1	11.2	9.0	12.3	5.1	0	6.9	4.3
シクロヘキセン生成率(%)	95.0	94.4	66.8	65.0	66.7	37.3	47.7	0	46.5	36.9	

- a) 反応条件：シクロヘキサンの流速=0.1 mol/hr, 混合比=シクロヘキサン：塩素：窒素=1:1:1 (モル比)
b) ガラス管の長さ 20 cm を 300°C に加熱し、シクロヘキサンの流速=0.2 mol/hr, 混合比=シクロヘキサン：塩素：窒素=2:1:1 (モル比) で反応させた。
c) ガラス管の長さ 20 cm を 450°C に加熱し、流速等の反応条件は a) と同じにして反応させた。
d) ガラス管の長さ 10 cm を 450°C に加熱し、他の反応条件は a) と同じにして反応させた。
e) LiCl-KCl-NaCl 系混合塩を用いた。
f) 表 2 の d) と同じ。
g) 表 2 の e) と同じ。

$$*3 \text{ 反応率} = \frac{(\text{反応混合物}) - (\text{未反応シクロヘキサン})}{(\text{反応混合物})} \times 100 \text{ (モル比)}$$

$$*4 \text{ シクロヘキセン生成率 (CHE 生成率)} = \frac{(\text{シクロヘキセン})}{(\text{シクロヘキセン}) + (\text{シクロヘキシクロリド})} \times 100 \text{ (モル比)}$$

が、実験結果から判断すると溶融塩組成の変化が反応生成物分布におよぼす影響を考察する場合には各実験に共通の効果をもつもので、この共通因子の影響を特別に考慮する必要もないと思われる。

表3の実験 6, 13, 14 や実験 12, 15, 16 の分析値を比較すると、溶融塩中の塩化亜鉛または塩化銅(I)そのものの濃度が反応率や生成物分布(特に CHE 生成率)に著しい影響を与えている。これに対して塩化リチウム系塩を用いた場合の反応結果(実験 17)は、これと反応条件のほぼ等しいと思われる実験 19 の無触媒気相反応の結果とよく類似している。また実験 18 の気相反応を、同じ温度条件の実験 2(表2)の反応結果と比較すると、生成物分布に著しい差異があり、この温度(300°C)での無触媒気相反応ではシクロヘキシルクロリドのみしか生成していないのに対し、塩化亜鉛系溶融塩では生成物の大部分がシクロヘキセンであった。

以上のことから、溶融塩中の塩化亜鉛や塩化銅(I)はシクロヘキサンと塩素との反応に対して単なる熱媒体として作用しているのみでなく、著しい触媒作用をおよぼしていることが推察された。塩化リチウム系の溶融塩にはこのような塩の特異性はほとんどないと思われる。

3・2 シクロヘキセン添加の影響と反応機構

反応機構を検討するため、原料シクロヘキサンにあらかじめシクロヘキセンを添加しておき、反応率に与える影響を検討し、またシクロヘキサンと塩素との混合物を用いる代りに、シクロヘキシルクロリドを溶融塩中に吹込んだ場合についても検討した。これらの結果を表4に示す。

表4の実験 21 に示すごとく、シクロヘキサンを塩素と反応させる場合にラジカル禁止作用をもたないベンゼンをあらかじめモル比で 20% 添加しても、シクロヘキサンの反応はほとんど妨害を受けず、かなりのシクロヘキセンを生成しベンゼンによる希釈作用は認められなかったが、実験 22 や 25 にみられるごとくベンゼンの代りにラジカル禁止作用のあるシクロヘキセンを 20% 添加した場合には溶融塩の種類にかかわらず、シクロヘキサンはほとんど反応しなかった(反応前のシクロヘキサンとシクロヘキセンとの比が反応後もほとんど変化しておらず、他の化合物も生成していなかった)。

次にシクロヘキサンと塩素とを反応させる代りにシクロヘキシルクロリドを、窒素をキャリアーとして溶融塩中に吹込んで反応

させた場合には(実験 23, 24, 26)シクロヘキセンを添加してもシクロヘキシルクロリドの脱塩酸反応はほとんど阻止されていなかった。

以上の結果から、塩化銅(I)系塩中での反応はもちろんのこと塩化亜鉛系塩中での反応でも多量に生成しているシクロヘキセンは、次式のごとく塩素がシクロヘキサンの水素を直接に引きぬいて生

成したのではなく、シクロヘキサンと塩素とから一旦シクロヘキシルクロリドを生成((2)式)し、これが2次の脱塩酸((3)式)

によってシクロヘキセンになったと考えられる。

(3)式に示したシクロヘキシルクロリドの脱塩酸反応は、塩の種類によってその反応性が著しく異なること、およびシクロヘキセンの添加によって阻止されていないことなどから、溶融塩の触媒作用を受けてイオンの進行しているものと思われる。以上の観点から、表3や表4に示した CHE 生成率は溶融塩の脱塩酸力の目安と考えられ、この値から判断すると塩の脱塩酸触媒としての強さは塩化亜鉛>塩化銅(I)>塩化リチウムの順であると思われる。

反応率の大小はその反応機構から考えて(3)式に示した脱塩酸反応の速度によって支配されるのではなく、(2)式に示す塩素化反応の速度に支配されるが、表5の実験 22 や 25 のようにシクロヘキセンを添加した実験では、反応率が極めて低くシクロヘキサンの塩素化反応並びに脱塩酸反応がほぼ全面的に禁止されているのは、(3)式の脱塩酸反応に先行する(2)式の塩素化反応が、添加されたシクロヘキセンにより阻止されていることを示すとともに、この反応がラジカル反応であることを示唆している。また表2の実験 3~5 にみられるごとく、溶融塩温度が 350~450°C の範囲で反応率がほぼ一定となっているのも、塩化亜鉛がシクロヘキシルクロリドの脱塩酸に対し著しい触媒作用をもち、この作用により生成したシクロヘキセンがシクロヘキサンのラジカル塩素化反応をおさえ、結果的には溶融塩温度を上げても反応率があまり増加しなかったのであろうと思われる。

溶融塩中での脱塩酸反応の速度を支配しているのは塩中に多量に含まれている塩素陰イオンによるルイス塩基的な水素引きぬきによる場合や塩中のルイス酸による塩素引きぬきによる場合などが考えられる。もし脱塩酸の速度支配が前者の機構によるとすれば、塩化リチウムや塩化銅(I)系の溶融塩の方が、分子性をもつ塩化亜鉛系の溶融塩よりも完全解離した塩素陰イオンを多量に含んでいると考えられるから、後者よりも大きい CHE 生成率を示さなければならないのに対し、

表4 シクロヘキセン添加の影響^{a)}(溶融塩温度 350°C)

実 験 No.		21	22	23	24	25	26	
		ZnCl ₂ -KCl-NaCl				CuCl-KCl-NaCl		
塩 の 種 類								
反 応 原 料		シクロヘキサン		シクロヘキシルクロリド		シクロヘキサン	シクロヘキシ ルクロリド	
添 加 物 ^{d)}		ベンゼン	シクロヘキ セン	な し	シクロヘキ セン	シクロヘキ セン	な し	
使 用 ガ ス		Cl ₂ +N ₂ ^{b)}	Cl ₂ +N ₂ ^{b)}	N ₂ ^{c)}	N ₂ ^{c)}	Cl ₂ +N ₂ ^{b)}	N ₂ ^{c)}	
反 応 率 (%)		24.7	約 0.7	96.5	98.4	t	63.2	
反応混合 物分布 ^{e)}		シクロヘキサン	60.4	80.3	—	80.8	—	
		シクロヘキセン	19.9	19.1	96.5	93.8	19.2	63.2
		シクロヘキシ ルクロリド	t	0.6	1.3	1.6	—	36.8
		ベンゼン	19.7	—	—	—	—	—
		その他	0	0	2.2	4.6	0	0

a) 反応条件: 塩のモル比=3:1:1, 反応原料の流速=0.1 mol/hr

b) 混合比: シクロヘキサン: 塩素: 窒素=1:1:0.8 (モル比)

c) 混合比: シクロヘキシルクロリド: 窒素=1:1 (モル比)

d) 添加物は反応原料に対してモル比で 20% 加えた。

e) 表2の e) と同じ。

実際にはルイス酸の分子性を示す後の方が大きい。CHE 生成率を示していることから見ると、熔融塩中での脱塩酸反応の機構は主に塩のルイス酸的塩素引きぬき作用によって進んでいると思われる。

以上のことから判断して塩化亜鉛系熔融塩中でのシクロヘキサンと塩素との反応は主に(4)~(9)式に示す経路に従って進行すると推察した。

4 総 括

熔融塩中でのシクロヘキサンと塩素との反応では、熔融塩の種類や温度によって生成物分布に著しい差異の生じることを認めた。例えば 300°C の熔融塩中で反応させた場合、塩化銅(I)-塩化カリウム-塩化ナトリウム系熔融塩では主にシクロヘキシルクロリドが生成するのに対し、塩化亜鉛-塩化カリウム-塩化ナトリウム系熔融塩では生成物のほとんどがシクロヘキセンであった。またシクロヘキサンと塩素とを反応させる代りにシクロヘキシルクロリドを、窒素をキャリアーとして熔融塩中に吹込むと塩化銅(I)系の塩ではあまり脱塩酸反応が起らないが、塩化亜鉛系の塩ではシクロヘキシルクロリドはほぼ完全に脱塩酸された。

シクロヘキサンと塩素とを熔融塩中で反応させる場合に、ラジカル禁止剤であるシクロヘキセンをあらかじめ添加しておく、塩の種類に関係なく反応はほぼ完全に阻止されたが、シクロヘキシルクロリドの脱塩酸反応はシクロヘキセンの添加によって禁止されなかった。

以上のことから判断して、熔融塩中でのシクロヘキサンと塩素との反応は、主に(1)シクロヘキサンのラジカル的塩素化によりシクロヘキシルクロリドを生成し、次に(2)生成したシクロヘキシルクロリドのイオンの脱塩酸反応によりシクロヘキセンが生成するという2段階の反応で進行すると思われる。塩化亜鉛が他の塩と比較して脱塩酸に対する著しい触媒作用を示すのは、この分子性塩のルイス酸的塩素引きぬき作用によると推察した。

α -ハロクロトン酸塩化物のエステル化反応^{*1,*2}

(昭和46年2月18日受理)

尾関 紀嗣・久坂 政勝・橋本 俊明^{*3}

第三級アミン存在下でのクロトン酸塩化物のエステル化反応において、二重結合が α, β -位から β, γ -位へ転位することはすでに報告した¹⁾。今回は α -ハロクロトン酸塩化物のエステル化反応を検討した。 α -クロル体の場合、生成物は二重結合の転位した α -クロルビニル酢酸エステルおよび α -クロルクロトン酸エステルであり、温度が低いほど、アルコールの立体要求度の大きいものほど、およびアミンの塩基度ならびに立体要求度の大きいものほど、二重結合の転位した α -クロルビニル酢酸エステルの生成が多い。これはクロトン酸塩化物の場合の転位傾向と一致する。 α -ブロム体では様子が異なり、生成物は α -ブロムクロトン酸エステル、あらたに臭素原子が α -位から γ -位に転位した γ -ブロムクロトン酸エステルおよび少量の二重結合の転位した α -ブロムビニル酢酸エステルであった。この場合、臭素原子の転位の傾向が α -クロル体における二重結合の転位の傾向とよく類似している。

1 緒 言

著者らは先に²⁾、クロトン酸塩化物とアルコールの反応を有機溶媒中第三級アミンの存在下に行なわせたところ、予想されるクロトン酸エステルのほかに、条件によって二重結合が α, β -位から

β, γ -位に転位したビニル酢酸エステルが主成分として生成することを報告した。この場合の条件として、i) 使用するアミンの塩基性が大きいこと、ii) アミンおよびアルコールの立体的要求度が大きいこと、iii) 温度は室温以下であることが転位生成物の生成には有利であった。また、他の事実から反応中間体にケテン構造をとる反応経路を提案した^{2a)}。

最近、岩倉ら³⁾は著者らと全く同じ事実を見出して報告している。また Truce ら⁴⁾はトリエチルアミン共存下で、プロペン-1-

*1 この報文を「クロトン酸塩化物の異性化を伴うエステル化反応に関する研究(第4報)」とする。

*2 前報(第3報), 尾関, 久坂, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2686 (1967).

*3 Toshitsugu QZEKI, Masakatsu KUSAKA, Toshiaki HASHIMOTO 協和油化(株)四日市研究室: 四日市市大協町。

1) T. Ozeki, M. Kusaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1232 (1967).

2) a) T. Ozeki, M. Kusaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2686 (1967); b) T. Ozeki, M. Kusaka, U. S. P., 3,474,130 (1969); c) 尾関, 久坂, 日特公, 昭 43-29924.

3) Y. Iwakura, F. Toda, R. Iwata, Y. Torii, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 841 (1969).