(日本化学会誌, 1977, (12), p. 1789~1793)

活性アルミナ上におけるジクロロブテン類と メタノールの共熱分解機構¹⁾²⁾

(1977 年 5 月 28 日 受理)

篠 田 清 徳*

反応機構について解明し, 生成物のうちとくにメトキシ化合物の生成に有利な反応条件を探索する目的で, いろいろな反応条件下で活性アルミナを触媒とする 3,4-ジクロロ-1-ブテン(3,4-DCB-1)および *trans*-1,4-ジクロロ-2-ブテン(*trans*-1,4-DCB-2)の2種のジクロロブテン類のメタノールとの共熱分解を行なった。

二つのジクロロブテンはいずれもアリル位塩素をもつため, きわめて反応活性であり, 活性アルミナ上の塩基性点でメタノールの解離によって生成するメトキシドアニオンの求核的攻撃でこれらの塩素は S_N2 型機構でメトキシ置換体を生成し, とくに 3,4-DCB-1 では同位置の β 水素の引き抜き反応が競争的に起こる E2 機構でクロロブレンが生成すると考えられた。一方, アルミナの酸性点ではアリル塩素が脱離してカルボニウムイオンを生成し, このカルボニウムイオンの異性化反応と並行して起こる S_N1 型機構でのメトキシ化合物の生成と同時に E1 反応も進行して, 1-クロロ-1,3-ブタジエンが生成する結果, いずれの出発原料でもほぼ同じ組成の生成物分布が得られた。この仮定に基づいた反応の図式を示した。

メトキシ化合物は反応温度が 190~200°C 付近でよく生成した。ジクロロブテンに対するメタノールのモル比が増大するほどメトキシ化合物の収量は増加した。しかし, 時間因子 (W/F) は大きくなっててもメトキシ化合物の二次的接触分解が起こると考えられ, あまり効果は認められなかった。

1 緒 言

活性アルミナ上の 3,4-ジクロロ-1-ブテン (以下 3,4-DCB-1 と略記する) とメタノールとの共熱分解¹⁾ではクロロブレンと 1-クロロ-1,3-ブタジエンへの塩化水素脱離反応, 異性化反応およびメトキシ置換反応が起こり, また生成物に異性体が存在するため反応はきわめて複雑である。メトキシ置換体はアルミナの塩基性点上でのクロロブレンを生成する E2 反応と競争的に起こる S_N2 型機構で生成するほか, 酸性点では S_N1 型反応機構に基づく経路が考えられた。

このメトキシ置換体は塩素化エタン類の場合²⁻⁴⁾は観察されず, 3,4-DCB-1 の共熱分解特有の生成物であったことから, 3,4-DCB-1 のほか, *trans*-1,4-ジクロロ-2-ブテン (以下 *trans*-1,4-DCB-2 と略記する) も用いて, 活性アルミナ上での共熱分解を試み, メトキシ置換体の生成に有利な反応条件について探索し, ジエチルエーテルとの共熱分解反応⁵⁾との相違についても検討した。

2 実 験

2.1 アルミナ

出発原料が 3,4-DCB-1 の場合は住友化学活性アルミナ KHD-24, *trans*-1,4-DCB-2 では同 KHA-24 を用いた。ともに 2~4 mm 径の球状粒子である。

2.2 試薬および実験方法

3,4-DCB-1, *trans*-1,4-DCB-2 およびメタノールは前報¹⁾と同一試薬を使用した。アルミナの活性低下を考慮し, 各実験とも毎回新しくアルミナを 20 g 充てんし, 劣化の少ない範囲で各シリーズの反応が正確に比較できるようアルミナ g あたりのジクロロブテンの接触量 (g-mol) を一定にして実験した。実験および分析方法は前報に準じて行なった。

3 実験 結果

出発物質に 3,4-DCB-1, *trans*-1,4-DCB-2 のいずれを用いても脱塩化水素反応, 異性化反応およびメトキシ置換反応生成物が得られ, その生成割合は反応条件によって変化した。

3.1 反応温度

ジクロロブテンに対するメタノールの混合割合を 1:5 (容積比) に調製し, マイクロフィーダーで毎時 30 ml の速度で一定温度にたもったアルミナ触媒層に供給した。したがって, 3,4-DCB-1 の場合は MeOH/DCB (以下モル比と略記する) は 13.3,

1) この報文を「塩素化炭化水素の反応(第 21 報)」とする。

2) 前報(第 20 報), 篠田清徳, 日化, 1977, 1785.

* 富山工業高等専門学校, 930 富山市本郷町

3) K. Shinoda, *Chem. Lett.*, 1976, 1417.

4) K. Shinoda, *ibid.*, 1973, 877.

5) K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 2406(1974).

6) 篠田清徳, 安西修三, 日化, 1975, 316.

7) 篠田清徳, 日化, 1977, 629.

Table 1 The effect of the reaction temperature on the composition of the product obtained by co-pyrolysis of 3,4-DCB-1 and methanol on activated alumina (MeOH/3,4-DCB-1=13.3, $W/F=214.8$ g·hr/mol)

Reaction temperature (°C)	Product composition (mol%)										
	CP ^{a)}	[1]	CB ^{a)}	[2]	[3]	3,4-DCB-1	[5]	[6]	[7]	cis-1,4-DCB-2	trans-1,4-DCB-2
170	—	1.38	1.03	2.33	1.44	54.34	16.28	0.32	18.90	0.34	3.64
190	0.92	4.53	4.75	4.80	2.44	42.08	30.87	0.75	3.27	0.45	5.14
210	6.84	6.10	5.33	6.64	2.31	34.90	32.44	0.46	2.14	0.42	2.42
230	7.19	5.06	7.41	4.98	2.43	36.23	28.20	0.99	2.64	0.33	4.54
250	23.29	5.89	11.35	13.59	—	23.87	17.35	0.88	1.48	1.08	1.22
270	56.64	4.44	10.69	6.68	2.06	10.87	4.46	—	—	1.10	3.06

a) CP: Chloroprene, CB: 1-Chloro-1,3-butadiene.

Table 2 The effect of the reaction temperature on the composition of the product obtained by co-pyrolysis of trans-1,4-DCB-2 and methanol on activated alumina (MeOH/trans-1,4-DCB-2=13.1, $W/F=211.3$ g·hr/mol)

Reaction temperature (°C)	Product composition (mol%)										
	CP ^{a)}	[1]	CB ^{a)}	[2]	[3]	3,4-DCB-1	[5]	[6]	[7]	cis-1,4-DCB-2	trans-1,4-DCB-2
150	1.07	4.39	1.95	4.57	6.59	20.37	20.18	0.63	11.10	0.75	28.40
170	1.96	7.23	4.05	3.55	6.52	15.86	27.50	0.60	11.69	0.40	20.64
190	2.55	10.20	4.44	5.75	6.50	15.91	29.56	0.75	9.88	0.23	14.33
210	5.43	14.52	6.44	11.70	7.43	15.55	24.99	1.03	5.43	0.15	7.33
230	19.45	18.48	7.88	17.18	—	9.90	22.93	0.78	0.24	1.84	1.84
250	29.31	15.56	7.96	17.19	—	8.20	20.42	—	—	1.36	—

a) CP: Chloroprene, CB: 1-Chloro-1,3-butadiene.

Fig. 1 The effect of the reaction temperature on the composition of the product obtained by co-pyrolysis of 3,4-DCB-1 and methanol on activated alumina

○: S (Substitution) (%), ●: E (Elimination) (%),
●: Conversion (%), ●: E/(E+S) (%)

Fig. 2 The effect of the reaction temperature on the composition of the product obtained by co-pyrolysis of trans-1,4-DCB-2 and methanol on activated alumina

○: S (%), ●: E (%), ●: Conversion (%),
●: E/(E+S) (%)

時間因子 W/F は 214.8 (g·hr/mol) で, trans-1,4-DCB-2 はモル比 13.1, W/F は 211.3 (g·hr/mol) である。ここで, W はアルミナの g 数, F はジクロロブテンの供給速度 (mol/hr) を表わす。

実験結果をそれぞれ表 1 および 2 に示した。100 - (3,4-DCB-1 + trans-1,4-DCB-2 + cis-1,4-DCB-2) を転化率(%), 脱塩化水素生成物クロロブレン + 1-クロロ-1,3-ブタジエンを E (%), メトキシ置換生成物の合計を S (%) と定義し, 表 1 および 2 の結果を整理して図 1 および 2 として示した。

いずれの出発原料の場合も共熱分解の温度が上昇するにつれて, E (%) は単調に増加するのに対し, S (%) は 200°C 付近でピークを示したのち減少した。

3.2 モル比

供給割合 (モル比) に応じて, マイクロフィダーを調節し, W/F が 3.1 の場合と同一になるよう供給速度を変化させた。

生成物組成におよぼす反応温度の効果が出発物質の違いによってあまり影響されなかったことから, 3,4-DCB-1 は 230°C , trans-1,4-DCB-2 の場合は 190°C とかえて共熱分解した。

実験結果を図 3 および 4 に示した。モル比の増加で S (%) は確実に増加した。しかしながら, E (%) は trans-1,4-DCB-2 では低温反応のため低く, 明瞭な傾向はみられないが, 3,4-DCB-1 の場合はモル比が増加するといちじるしい減少を示した。

3.3 時間因子 (W/F)

モル比 5.33 の 3,4-DCB-1 およびメタノール混合液を調製し, 230°C の活性アルミナ層にマイクロフィダーの速度をかえて

Fig. 3 The effect of the molar ratio of methanol to 3,4-DCB-1 on the composition of the product obtained by co-pyrolysis on activated alumina

○: S(%), ●: E(%), ●: Conversion(%),
○: E/(E+S)(%)

Fig. 4 The effect of the molar ratio of methanol to *trans*-1,4-DCB-2 on the composition of the product obtained by co-pyrolysis on activated alumina

○: S(%), ●: E(%), ●: Conversion(%),
○: E/(E+S)(%)

Fig. 5 The effect of the time factor (W/F) on the composition of the product obtained by co-pyrolysis of 3,4-DCB-1 and methanol on activated alumina

○: S(%), ●: E(%), ●: Conversion(%),
○: E/(E+S)(%)

送りこみ、共熱分解した。

実験結果を図5に示した。 W/F が増大するとS(%)はいくらか増加するのに対し、E(%)は転化率とともに増加し、塩化水素脱離反応が容易になることを確認できた。

4 考 察

さきに行なった活性アルミナ上の3,4-DCB-1とジメチルエー

Fig. 6 The effect of the reaction time on the catalytic activity

○: S(%), ●: E(%), ●: Conversion(%),
○: E/(E+S)(%)

テルとの共熱分解⁷⁾同様メタノールの場合も脱離する塩化水素はほぼ当量の塩化メチルとなって固定されるため、単なる熱分解^{8,9)}や接触熱分解¹⁰⁾に比較して平衡関係が大きくずれ、低温でも反応は進行し、転化率もきわめて高い。メタノール性水酸化ナトリウムとの反応でもメトキシ置換体は生成するが²⁾、この溶液置換反応と異なって脱離する塩化水素は水酸化ナトリウムの消費をとまわらないことがこの共熱分解反応の特徴である。

また、アルカリ水溶液¹¹⁾やアルコール溶液^{12,13)}と3,4-DCB-1の反応では脱塩化水素反応が進行し、クロロブレンが定量的に生成するが、メタノールとの共熱分解ではメトキシ誘導体である3,4-ジメトキシ-1-ブテン〔1〕、3-メトキシ-4-クロロ-1-ブテン〔2〕および3-クロロ-4-メトキシ-1-ブテン〔3〕の置換体が相当量生成する。これらは通常の溶液反応では生成しない特異な化合物である。

前報²⁾の結果を3.1の方法に準じて整理し、触媒能の経時変化として図6に示した。反応時間の経過でS(%)およびE(%)は転化率とともに減少するが、反応生成物の組成分布には特徴的な変化は認められず、塩化水素脱離反応の割合($E/(S+E)$)はほぼ一定の値で推移することがわかる。3,4-DCB-1とジエチルエーテルとの共熱分解の場合も触媒であるアルミナの活性が反応時間の経過で漸次低下したが、クロロブレンの選択率〔クロロブレン/クロロブレン+1-クロロ-1,3-ブタジエン〕がほぼ一定であったことと類似している。この使用触媒を空气中で焼成すると触媒能を回復することや置換および脱離反応の割合が一定で推移することから、触媒表面がジエン類などの重合や炭化によって被覆され、その固体塩基性点および酸性点のいずれもが同じ傾向で劣化することを意味していると考えられる。

さきに考えた⁵⁾活性アルミナの塩基性点でメタノールは解離してメトキシジアニオンを生成し、このメトキシジアニオンが3,4-

- 8) M. L. Adams, G. W. Hearne, U. S. P., 2,391,827(1945).
- 9) 富永博夫, 川久保宏之, 功力泰碩, 工化, 73, 709(1970).
- 10) 富永博夫, 中村 忠, 荒井弘通, 功力泰碩, 工化, 74, 199(1971).
- 11) 中谷治夫, 化学経済, 13, 1360(1966).
- 12) A. A. Petrov, N. P. Sopov, J. Gen. Chem., 15, 981 (1945); Chem. Abstr., 40, 6406(1946).
- 13) A. A. Petrov, N. P. Sopov, J. Gen. Chem., 17, 1105 (1947); Chem. Abstr., 42, 4518(1948).

Scheme 1 Reaction scheme of co-pyrolysis of dichlorobutenes and methanol on activated alumina

DCB-1 の β 位 (二重結合に対し) の水素を攻撃し、隣りの塩素が脱離する E2 反応でクロブレンが生成する。競争的に起こる S_N2 型反応で [3] を生成する。また、アルミナの酸性点上でアリル位塩素が脱離してカルボニウムイオンを生成し、アリル特有の共鳴の結果、1,4-DCB-2 を生成する。1,4-DCB-2 の二重結合に接続する炭素 (α 位) よりも電子密度の低い隣 (β 位) の炭素はこのメトキシアニオンの攻撃を受けやすく、 S_N2 型機構にしたがって反応は進行し、1-クロロ-4-メトキシ-2-ブテン [6] および [7] に変化し、さらに引きつづき段階的に置換反応が進行して 1,4-ジメトキシ-2-ブテン [4] および [5] が生成するほか、酸性点上でアリル位塩素が脱離して生成するカルボニウムイオンを経由する S_N1 および E1 型反応も競合しているものと考えた。

1,4-DCB-2 はメタノール性水酸化ナトリウムとの S_N2 反応で容易に 1,4-ジメトキシ-2-ブテンに変化すること¹³⁾ や 1,1,2-トリクロエタンとメタノール¹⁴⁾、3,4-DCB-1 とジエチルエーテルとの共熱分解¹⁵⁾ では固体塩基濃度が増加すると E2 機構で生成する塩化ビニリデンやクロブレンの生成選択性が増加したことを、表 1 および表 2 にみられる高温になるほどクロブレンの生成割合が増加することとを合わせ考えると、この脱離と競合する S_N2 型反応が S_N1 型よりもかなり優位に進行しているものと思われる。

これに対し、ジエチルエーテルを用いる共熱分解ではエチル基の電子供与性のため電子密度の高まった酸素原子が活性アルミナ上に吸着した 3,4-DCB-1 の β 位の水素を攻撃する E2 脱離機

構でクロブレンは生成する。攻撃種の型が異なり、置換体が生成し難かったと考えられる。

これらの考えをもとにした反応式を図式 1 に示した。

図 1 および 2 にみられるように、高温になると置換反応に比較して脱離反応が有利になるのはエタノール中での臭化イソプロピルとエトキシジアニオンとの 2 分子反応¹⁵⁾ や、塩化 *o*-ブチルの溶媒と分解 (1 分子反応)¹⁶⁾ でも観察されており、溶液反応との類似性がみられる。メトキシ置換体は熱的に不安定であるため、滞留時間や反応温度が高くなるとアルミナ表面でアルコールやエーテルとして脱離して、ジオレフィンや重合物に二次的に分解するためにメトキシ置換体の生成に時間因子 (W/F) はあまり効果的ではなかった (図 5)。

ジエチルエーテルとの共熱分解で 3,4-DCB-1 に対するジメチルエーテルの供給割合が増加すると E2 または E1cB 機構で生成するクロブレンの選択性が向上したと S_N2 型機構で進行するメトキシ置換反応を対比、類推すれば、モル比が増大するとメトキシ置換体の収率が増加することが予想でき、これを裏付ける実験結果 (図 3 および 4) が得られたと考えている。

これらの結果、メトキシ置換体の生成割合を多くするためにはジクロブテンに対するメタノールの供給割合を多くし、200°C 付近で共熱分解反応を行えばよいことがわかった。

終りに、いろいろと御鞭撻下さった富山工業高等専門学校校長林良二博士に深謝いたします。

15) K. A. Cooper, E. D. Hughes, C. K. Ingold, G. A. Maw, B. J. MacNulty, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2049.

16) C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell Univ. Press (1953) p. 460.

14) 篠田清徳, 安西修三, 日化, 1975, 661.

Co-pyrolysis of Dichlorobutenes and Methanol on Activated Alumina[†]

Kiyonori SHINODA

Toyama Technical College; Hongo, Toyama-shi 930 Japan

The co-pyrolysis of dichlorobutenes (3,4-dichloro-1-butene and *trans*-1,4-dichloro-2-butene) and methanol on activated alumina was carried out to find the optimum conditions necessary for the formation of methoxy compounds and to elucidate the reaction mechanisms.

The reaction was likely to take place in terms of S_N2 and E2 mechanisms on basic sites,

and in terms of $S_N 1$ and $E1$ mechanisms on acidic sites of activated alumina. The probable reaction scheme is given on the basis of the experimental results.

Other results obtained are as follows:

- (1) The methoxy compounds are formed in higher yield with increasing molar ratio of methanol to dichlorobutene than with constant one.
- (2) The optimum reaction temperature is $190\sim 200^\circ\text{C}$.
- (3) The time factor (W/F) has a minor effect on the yield of the methoxy compounds, because the thermal decomposition of the products occurs on the surface of activated alumina.

† Reaction of Chlorohydrocarbons. XXI.

~~~~~