(日本化学会誌, 1979, (11), p. 1507~1513)

© 1979 The Chemical Society of Japan

1, 2, 3, 4-テトラクロロブタンと含水メタノール中における水酸化ナトリウムとの反応¹⁾²⁾

(1979年2月24日受理)

篠 田 清 徳*

1, 2, 3, 4-テトラクロロブタン (TCB) は含水メタノール中における水酸化ナトリウムによって脱塩化水素されて 2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン (2, 3-DCB-1, 3) および 1, 2-ジクロロ-1, 3-ブタジエンに転化した。また, *cis*-1, 2, 4-トリクロロ-2-ブテンは *meso*-TCB の脱塩化水素によって生成し, さらに置換反応によって *cis*-1, 2-ジクロロ-4-メトキシ-2-ブテンおよび *cis*-1, 4-ジメトキシ-2-クロロ-2-ブテンに転化した。*dl*-TCB からは *trans*-1, 2, 4-トリクロロ-2-ブテン, *trans*-1, 2-ジクロロ-4-メトキシ-2-ブテンおよび *trans*-1, 4-ジメトキシ-2-クロロ-2-ブテンが生成した。

meso-TCB は 2, 3-DCB-1, 3 に収率よく転化するが, *dl*-TCB の場合はかなり多くの量のメトキシ化合物を生成した。出発物質としての *dl*-TCB からの塩化水素のトランス脱離による 2, 3-脱離は容易に起こるので, 2-オレフィンはかなり割合で生成した。*dl*-TCB に対して, *meso*-TCB では立体障害のため 1, 2-脱離が優先し, その結果, 2, 3-DCB-1, 3 が好収率で得られたものと考えられる。

その他の実験結果をつぎのようにまとめることができた。(1) 2, 3-DCB-1, 3 の収率は水に対するメタノールの比に依存し, 75~85 vol% 範囲に最高値を示した。(2) 水酸化ナトリウムの濃度が増加すると *meso*-体からの 2, 3-DCB-1, 3 の収率は減少したが, *dl*-TCB からは増大した。(3) 反応温度が高くなると *meso*-TCB からの 2, 3-DCB-1, 3 の生成の選択性は減少したが, *dl*-TCB では増加した。

3-DCB-1, 3 生成の最適条件の探索実験を行なった。

1 緒 言

1, 2, 3, 4-テトラクロロブタン (以下 TCB と略記する) には *meso* および *dl* の二つの立体異性体が存在し, 常温ではそれぞれ固体および液体である³⁾。Carothers ら⁴⁾ によってメタノール性水酸化カリウムを用いる TCB の脱塩化水素で高分子単量体 2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン (以下 2, 3-DCB-1, 3 と略記する) が得られたことから, いろいろなアルカリや溶媒を用いる TCB の塩化水素脱離反応が検討されている⁵⁾⁻¹⁰⁾。

しかしながら, いずれの反応も 2, 3-DCB-1, 3 の収率は十分ではなく, 副生物についての報告はまったく見あたらない。これらのうちでもっとも経済性がよい方法と考えられたメタノール性水酸化ナトリウムを用いる反応を試み, 副反応生成物の確認と 2,

2 実 験

2.1 試 料

TCB はいずれも東洋曹達 (株) の供試品で, *meso* 体は四塩化炭素を用いて数回再結晶をくり返した純品であり, *dl* 体試料は減圧蒸留により精製したもので, その組成は *dl* 体 92.5% で, *meso* 体 7.5% を含む混合物である。メタノールおよび水酸化ナトリウムは市販特級試薬をとくに精製することなく使用した。

2.2 実験装置および方法

Dimroth 冷却器および温度計を取り付けた内容積 500 ml 三つ口平底フラスコを恒温槽に浸し, 一定濃度の水酸化ナトリウムのメタノール水溶液に重合防止剤フェノチアジン 0.1 g を加え, マグネチックスターラーでかきまぜながら, *meso*-TCB は瞬時に投入した。また, *dl*-TCB は 30 分間かけて滴下した。一定時間間隔に反応液 10 ml を採取し, 蒸留水に投入して反応を停止させた。分液漏斗を用いてジクロロメタンで反応生成物を抽出し, ガスクロマトグラフィーによる分析に供した。

2.3 分析方法

ガスクロマトグラフは島津 GC-5A 型を使用し, キャリヤーガスにヘリウム, 充てん剤に PEG-6000 を用い, 130°C で生成物を定量した。IR スペクトルは日本分光 Model IR-E により測定し, NMR は TMS を内部標準とし, 四塩化炭素を溶媒として用い, 日本電子 JUM 100 型 (100 MHz) で測定した。質量スペク

- 1) この報文を“塩素化炭化水素の反応 (第 23 報)”とする。
- 2) 前報 (第 22 報), K. Shinoda, *Chem. Lett.*, 1978, 883.
- * 富山工業高等専門学校, 930-11 富山市本郷町
- 3) 篠田清徳, 日化, 1973, 1089.
- 4) G. J. Berchet, W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 2004 (1933).
- 5) R. T. O'Donnell, U. S. P., 2, 459, 760 (1949).
- 6) K. C. Eberly, R. J. Reid, U. S. P., 2, 626, 964 (1953).
- 7) British Cellophane Ltd., *Fr. P.*, 1, 349, 547 (1964).
- 8) British Cellophane Ltd., *Brit. P.*, 985, 070 (1965).
- 9) British Cellophane Ltd. *Brit. P.*, 1, 084, 742 (1967).
- 10) J. M. Mallan, E. L. Kay, U. S. P., 3, 514, 496 (1970).

Table 1 Product distribution (mol%) in the reaction of *meso*-TCB with sodium hydroxide in aqueous methanol at 30°C

Product	Reaction time (min)						
	15	30	45	60	85	120	180
2,3-DCB-1,3	47.2	61.3	70.5	73.7	76.7	80.2	79.8
<i>cis</i> -ClCH=CClCH=CH ₂ [Y]	—	0.1	0.3	0.3	0.5	0.5	0.7
2,3,4-TCB-1	0.8	0.5	0.3	0.2	0.1	—	—
<i>cis</i> -MeOCH ₂ CH=CClCH ₂ OMe [6]	—	0.1	0.1	0.2	0.3	0.5	1.1
<i>trans</i> -MeOCH ₂ CH=CClCH ₂ Cl [3]	—	0.3	0.5	0.6	1.2	1.2	1.8
<i>cis</i> -MeOCH ₂ CH=CClCH ₂ Cl [4]	0.6	1.9	2.9	3.6	5.2	6.0	8.4
<i>trans</i> -ClCH ₂ CH=CClCH ₂ Cl [1]	0.3	1.1	1.0	1.1	1.3	1.3	0.7
<i>cis</i> -ClCH ₂ CH=CClCH ₂ Cl [2]	4.6	8.4	8.8	10.0	10.2	8.2	7.5
<i>meso</i> -TCB	46.5	26.3	15.6	10.3	4.5	2.1	—

Table 2 Product distribution (mol%) in the reaction of *dl*-TCB with sodium hydroxide in aqueous methanol at 15°C

Product	Reaction time (min)				
	0	30	90	180	300
2,3-DCB-1,3	19.0	35.0	47.5	48.2	49.1
<i>trans</i> -ClCH=CClCH=CH ₂ [X]	0.9	1.5	2.1	2.5	3.1
<i>cis</i> -ClCH=CClCH=CH ₂ [Y]	0.1	0.4	0.6	0.7	1.0
<i>trans</i> -MeOCH ₂ CH=CClCH ₂ OMe [5]	0.1	0.1	0.1	0.6	1.0
<i>cis</i> -MeOCH ₂ CH=CClCH ₂ OMe [6]	—	—	—	—	0.1
<i>trans</i> -MeOCH ₂ CH=CClCH ₂ Cl [3]	1.4	3.4	8.3	14.9	20.8
<i>cis</i> -MeOCH ₂ CH=CClCH ₂ Cl [4]	0.1	0.2	0.4	0.6	0.7
<i>trans</i> -ClCH ₂ CH=CClCH ₂ Cl [1]	19.4	32.8	34.4	30.7	23.3
<i>cis</i> -ClCH ₂ CH=CClCH ₂ Cl [2]	0.1	0.3	0.5	0.6	0.5
<i>dl</i> -TCB	54.5	24.4	5.8	1.2	0.4
<i>meso</i> -TCB	4.4	1.9	0.3	—	—

トルは日本電子のガスマス装置を使用し、JGC-20KP型ガスクロマトグラフはPEG-20Mを充てんしたカラムを110°Cに、JMS-D 100型質量分析装置は加圧電圧3000V、イオン化電圧75eVにたもって測定した。

3 実験結果

3.1 化合物の同定

3.1.1 *meso*-TCBとメタノール性水酸化ナトリウムの反応：0.15molの水酸化ナトリウムを90vol%メタノール水溶液220mlに溶解し、*meso*-TCB 0.05molを投入し、温度30°Cで反応を行なった。一定時間間隔にサンプリングして、ガスクロマトグラフで分析した結果を表1に示した。

3.1.2 *dl*-TCBとメタノール性水酸化ナトリウムの反応：恒温槽の温度を15°Cにたもち、0.3molの水酸化ナトリウムを含む80vol%メタノール水溶液75mlをかきまぜながら0.1molの*dl*-TCBを滴下した。実験結果を表2に示した。

3.1.3 幾何異性構造の決定：反応生成物のガスクロマトグラムが数多くのピークを示したので、それらの副生成物に有利な反応条件で反応させ、反応液の蒸留をくり返したのち、それらのピークをガスクロマトグラフィーで分取し、IR、NMRおよびMSを用いて構造決定を行なった。

クロロブレンへの塩素の1,4-付加体は*trans*-1,2,4-トリクロロ-2-ブテンと報告されており¹¹⁾、化合物[1]が同法で合成され

た電気化学(株)の供試品やPetrovらのIRスペクトル¹²⁾と一致したことから化合物[1]を*trans*体と同定した。一方、その幾何異性体[2]を*cis*-1,2,4-トリクロロ-2-ブテンと推定した。[1]および[2]は二重結合配置に関係のないアリル位塩素のメトキシ置換反応によってそれぞれ[3]、[5]および[4]、[6]を生成したので[3]、[5]を*trans*-1,2-ジクロロ-4-メトキシ-2-ブテン、*trans*-1,4-ジメトキシ-2-クロロ-2-ブテンとし、[4]、[6]を*cis*-1,2-ジクロロ-4-メトキシ-2-ブテン、*cis*-1,4-ジメトキシ-2-クロロ-2-ブテンと決定した。

表3に各種スペクトルの解析結果を示した。[3]および[4]を含水エタノール中の水酸化ナトリウムで処理して得た生成物*trans*-および*cis*-1-エトキシ-2-クロロ-4-メトキシ-2-ブテン[7]および[8]のNMRスペクトルを併記した。メトキシ置換同様エトキシ置換によるメチレンシグナルの高磁場側へのシフトが観察できる。

なお、[1]および[2]の塩化水素脱離で*trans*-および*cis*-1,2-ジクロロ-1,3-ブタジエン[X]、[Y]が生成することはすでに報告されている¹³⁾¹⁴⁾。

3.2 TCBと含水メタノール中における水酸化ナトリウムとの反応

メタノール水溶液に対する*meso*-TCBの溶解度は小さかった

12) A. A. Petrov, O. Babayan, Zh. Obshch. Khim., 34, 2633(1964).

13) A. A. Petrov, J. Gen. Chem., 13, 102(1944); Chem. Abstr., 38, 329(1944).

14) A. A. Petrov, V. O. Babayan, Zh. Obshch. Khim., 34, 2633(1964); Chem. Abstr., 61, 14511(1964).

11) Zh. G. Gegelyan, N. G. Nonezyan, M. I. Boshnyakova, G. J. Martivosian, Arm. Khim. Zh., 28, (2), 107 (1975); Chem. Abstr., 83, 91983x(1975).

Table 3-(1) Spectral data for compounds [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7] and [8]

Compounds	IR (cm ⁻¹)	NMR (CCl ₄) δ(ppm)	MS (m/e) (%)
<i>trans</i> -ClCH ₂ CH=CClCH ₂ Cl [1]	720 (C-Cl), 1440 (-CH ₂ -C=C), 1665 (C=C), 2940 (-CH ₂ -)	4.17 (2 H, d, J=7.8 Hz) [=C< ^H CH ₂ Cl], 4.17 (2 H, s) [=C< ^{Cl} CH ₂ Cl], 6.17 (H, t, J=7.8 Hz) [=C< ^H CH ₂ Cl]	P+4=162 (6.4), P+2=160 (19.8), P=158 (21.8), 125 (65.6), 123 (100), 109 (54.6), 87 (64.3)
<i>cis</i> -ClCH ₂ CH=CClCH ₂ Cl [2]	725 (C-Cl), 1455 (-CH ₂ -C=C), 1645 (C=C), 2900 (-CH ₂ -)	4.05 (2 H, d, J=8.9 Hz) [=C< ^H CH ₂ Cl], 4.25 (2 H, s) [=C< ^{Cl} CH ₂ Cl], 6.03 (H, t, J=8.9 Hz) [=C< ^H CH ₂ Cl]	P+4=162 (6.9), P+2=160 (23.6), P=158 (20.5), 125 (64.3), 123 (100), 109 (68.6), 87 (64.8)
<i>trans</i> -MeOCH ₂ CH=CClCH ₂ Cl [3]	715 (C-Cl), 1460 (-CH ₂ -C=C), 1680 (C=C), 2910 (-CH ₂ -), 1130, 2840 (-OCH ₃)	3.24 (3 H, s) [=C< ^H CH ₂ OMe], 4.00 (2 H, d, J=5.7 Hz) [=C< ^H CH ₂ OMe], 4.06 (2 H, s) [=C< ^{Cl} CH ₂ Cl], 5.91 (H, t, J=5.7 Hz) [=C< ^H CH ₂ OMe]	P-1=153 (0.5), 121 (67.3), 119 (100), 79 (100)
<i>cis</i> -MeOCH ₂ CH=CClCH ₂ Cl [4]	725 (C-Cl), 1455 (-CH ₂ -C=C), 1650 (C=C), 2900 (-CH ₂ -), 1125, 2810 (-OCH ₃)	3.34 (3 H, s) [=C< ^H CH ₂ OMe], 4.00 (2 H, d, J=7.5 Hz) [=C< ^H CH ₂ OMe], 4.26 (2 H, s) [=C< ^{Cl} CH ₂ Cl], 5.92 (H, t, J=7.5 Hz) [=C< ^H CH ₂ OMe]	P-1=153 (0.6), 121 (66.9), 119 (100), 79 (100)
<i>trans</i> -MeOCH ₂ CH=CClCH ₂ OMe [5]	1460 (-CH ₂ -C=C), 1695 (C=C), 2930 (-CH ₂ -), 1130, 2830 (-OCH ₃)	3.25 (3 H, s) [=C< ^H CH ₂ OMe], 3.29 (3 H, s) [=C< ^{Cl} CH ₂ OMe], 3.88 (2 H, s) [=C< ^{Cl} CH ₂ OMe], 4.02 (2 H, d, J=5.7 Hz) [=C< ^H CH ₂ OMe], 5.81 (H, t, J=5.7 Hz) [=C< ^H CH ₂ OMe]	P-1=149 (0.9), 120 (49.0), 83 (100), 75 (100), 55 (69.5), 45 (100), 41 (61.8)
<i>cis</i> -MeOCH ₂ CH=CClCH ₂ OMe [6]	1455 (-CH ₂ -C=C), 1655 (C=C), 2910 (-CH ₂ -), 1115, 2810 (-OCH ₃)	3.27 (3 H, s) [=C< ^H CH ₂ OMe], 3.30 (3 H, s) [=C< ^{Cl} CH ₂ OMe], 3.97 (2 H, d, J=7.5 Hz) [=C< ^H CH ₂ OMe], 4.06 (2 H, s) [=C< ^{Cl} CH ₂ OMe], 5.91 (H, t, J=7.5 Hz) [=C< ^H CH ₂ OMe]	P-1=149 (3.3), 105 (89.7), 83 (100), 75 (100), 55 (85.4), 53 (53.8), 47 (53.8), 41 (100)

Table 3-(2) Spectral data for compounds [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7] and [8]

Compounds	IR (cm ⁻¹)	NMR (CCl ₄) δ (ppm)	V/S (m/e) (%)
<i>trans</i> -MeOCH ₂ CH=CClCH ₂ OCH ₂ CH ₃ [7]			
		1.20 (3H, t, J=7.2Hz) $\left[=C \begin{smallmatrix} Cl \\ \diagup \end{smallmatrix} CH_2OCH_2CH_3 \right]$	
		3.24 (3H, s) $\left[=C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \end{smallmatrix} CH_2OMe \right]$	
		3.40 (2H, q, J=7.2Hz) $\left[=C \begin{smallmatrix} Cl \\ \diagup \end{smallmatrix} CH_2OCH_2CH_3 \right]$	
		3.92 (2H, s) $\left[=C \begin{smallmatrix} Cl \\ \diagup \end{smallmatrix} CH_2OC_2H_5 \right]$	
		4.01 (2H, d, J=5.9Hz) $\left[=C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \end{smallmatrix} CH_2OMe \right]$	
		5.78 (H, t, J=5.9Hz) $\left[=C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \end{smallmatrix} CH_2OMe \right]$	
<i>cis</i> -MeOCH ₂ CH=CClCH ₂ OCH ₂ CH ₃ [8]			
		1.20 (3H, t, J=6.8Hz) $\left[=C \begin{smallmatrix} Cl \\ \diagup \end{smallmatrix} CH_2OCH_2CH_3 \right]$	
		3.23 (3H, s) $\left[=C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \end{smallmatrix} CH_2OMe \right]$	
		3.44 (2H, q, J=6.8Hz) $\left[=C \begin{smallmatrix} Cl \\ \diagup \end{smallmatrix} CH_2OCH_2CH_3 \right]$	
		3.94 (2H, d, J=7.5Hz) $\left[=C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \end{smallmatrix} CH_2OMe \right]$	
		4.06 (2H, s) $\left[=C \begin{smallmatrix} Cl \\ \diagup \end{smallmatrix} CH_2OC_2H_5 \right]$	
		5.83 (H, t, J=7.5Hz) $\left[=C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \end{smallmatrix} CH_2OMe \right]$	

ので, *dl*-TCB に比較してより低い濃度で実験した。TCB からの正常な塩化水素の脱離反応 (1,2-脱離と定義する) では 2,3,4-トリクロロ-1-ブテン (以下 2,3,4-TCB-1 と略記する) を経て 2,3-DCB-1,3 が生成し, 異常脱離反応 (2,3-脱離と定義する) の場合, *dl*-TCB よりは [1], *meso*-TCB からは [2] が生成する。これらの [1] および [2] の4位のアリル塩素がメトキシドアニオンの攻撃を受けてメトキシ置換体 [3] および [4] が生成し, さらに1位の塩素が置換されて [5] および [6] が得られるほか, 競合して起こる脱離反応によって [X], [Y] が生成する。そこで, 1,2-脱離および 2,3-脱離反応割合をつぎのように定義した。出発物質が *meso*-TCB の場合

$$1,2\text{-脱離}(\%) = \frac{2,3,4\text{-TCB-1} + 2,3\text{-DCB-1,3}}{100 - \text{meso-TCB}} \times 100 \quad (1)$$

$$2,3\text{-脱離}(\%) = 100 - 1,2\text{-脱離}(\%) \quad (2)$$

また, *dl*-TCB の場合は 7.5% の *meso* 体を含有するので, つぎの式を導いて求めた。

$$2,3\text{-脱離}(\%) = \frac{[1] + [3] + [5] + [X] + [Y]}{92.5 - \text{dl-TCB}} \times 100 \quad (3)$$

$$1,2\text{-脱離} = 100 - 2,3\text{-脱離}(\%) \quad (4)$$

ここでの *meso*-TCB および *dl*-TCB はそれぞれ仕込量を 100 としたときの残存量, 2,3,4-TCB-1, 2,3-DCB-1,3, [1], [3], [5], [X] および [Y] は, それぞれの化合物への転化率を示す。

3.2.1 溶媒比: メタノール水溶液一定量に水酸化ナトリウムを溶解し, 水酸化ナトリウムに対し 1/3 倍量の TCB を添加して

Fig. 1 The effect of ratio MeOH/H₂O on the rate of 1,2-elimination

Substrates—

○: *meso*-TCB

NaOH conc.: 1.2N

Mole ratio (NaOH/*meso*-TCB): 3.0

●: *dl*-TCB

NaOH conc.: 4.0N

Mole ratio (NaOH/*dl*-TCB): 3.0

Fig. 2 The effect of the NaOH concentration on the rate of 1,2-elimination

Substrates—

○ : *meso*-TCB

meso-TCB conc.: 0.42 mol/l

Solvent ratio (MeOH/H₂O) : 2.67

● : *dl*-TCB

dl-TCB conc.: 1.1 mol/l

Solvent ratio (MeOH/H₂O) : 2.0

Fig. 3 The effect of the H₂O concentration on the rate of 1,2-elimination

Substrates—

○ : *meso*-TCB

MeOH : 80 ml, NaOH : 0.15 mol, Mole ratio : 3.0

● : *dl*-TCB

MeOH : 20 ml, NaOH : 0.10 mol, Mole ratio : 3.0

反応液とした。反応液に用いたメタノール-水の割合(以下溶媒比と略記する)をいろいろと変えて実験した結果を図1に示した。溶媒中の水の割合が増加すると反応は遅くなり、2,3-脱離反応も高率で起こった。一方、メタノール割合の増加で反応は加速されたが、メトキシ置換体も生成し、1,2-脱離反応はいくらか減少する傾向がみられた。

3.2.2 水酸化ナトリウム濃度：一定の溶媒比のメタノール水溶液の一定量に加える水酸化ナトリウムの量を変化させて実験した。アルカリ濃度の増加で反応率は向上したが、出発物質が *meso* 体の場合は1,2-脱離反応は低下し、*dl* 体ではその割合は増大した(図2)。また、一定量のアルカリに対し、溶媒量をかえた実験結果もまったく同様の傾向を示した。

しかしながら、一定量の水酸化ナトリウムおよびメタノールに加える水の量を変化させた実験では水の割合の増加はアルカリ濃

Fig. 4 The effect of the reaction temperature on the rate of 1,2-elimination

Substrates—

○ : *meso*-TCB

meso-TCB conc.: 0.42 mol/l, Mole ratio : 3.0,

Solvent ratio : 2.67

● : *dl*-TCB

dl-TCB conc.: 1.33 mol/l, Mole ratio : 3.0,

Solvent ratio : 4.0

度の減少でもあり、2,3-DCB-1,3の収量は *dl* 体の場合は減少したが、*meso* 体ではピークを経たのち減少が観察された(図3)。いずれの実験も *dl* 体ではアルカリ濃度の高い条件が1,2-脱離に有利であることを示した。

3.2.3 反応温度：TCBに対し3倍量の水酸化ナトリウムを用い、反応温度をかえて実験した結果を図4に示した。反応温度が上昇すると1,2-脱離は *meso* 体では低下し、*dl* 体の場合は向上する傾向がみられる。

4 考 察

生成物の経時変化を示した表1,2に見られるように[1]は増加したのち減少し、[3]および[5]は増加している。同様な傾向が[2]、[4]および[6]にも観察され、それらの化合物は逐次反応生成物の関係にあることが示唆される。

メトキシドアニオンが比較的电子密度の小さい2-位の水素を求核的に攻撃し、同時に脱離する塩素が1-位であるか、3-位であるかによってそれぞれ2,3,4-TCB-1か[1](または[2])が生成する。2,3,4-TCB-1はさらに脱塩化水素されて2,3-DCB-1,3に転化する。

2,3-DCB-1,3は *meso* 体からは高収率で得られるのに対し、*dl* 体の場合は50~60%と低い。すなわち、出発物質が *meso* 体の場合は1,2-脱離が優勢であるのに対し、*dl* 体では2,3-脱離がかなりの割合で起こることを意味する。この原因は二つの化合物の立体構造の相違に関係すると考えられる。二つの異性体とその塩化水素脱離生成物、それから得られるメトキシ置換体をNewmanの投影式で示したのが図5である。図5にみられるように両異性体の反応にもっとも有利な配座について考えてみると、塩化水素のトランス脱離(2,3-脱離)の確率は *dl* 体に比較して、*meso* 体の場合は1/2と小さいことがわかる。したがって、*meso* 体では2-位の水素がメトキシドアニオンの求核攻撃を受けると同時に1-位の塩素が離れる1,2-脱離による2,3,4-TCB-1の生成がそなわれることなく、高収率で2,3-DCB-1,3が得られる

Fig. 5 1,2-Elimination and methoxylation

Mechanism A

 $\text{S}_{\text{N}}2$ reaction

E2 reaction

Mechanism B

と考えられる。

一方、TCB の 2,3-脱離で生成する [1] (または [2]) は引きつづき、アリル位塩素が置換してメトキシ化合物を生成するが、その第1段の置換が 1-位に起こるか 4-位におこるかは興味がある。クロロメチル基の塩素がメトキシル基によって置換されるとそのメチレン基プロトンの NMR シグナルが高磁場側にシフト¹⁵⁾したことから、生成物の NMR データを合わせ考えると [3] および [4] のいずれの化合物も 4-位の塩素が置換したのち、1-位の置換が進むと推定できる。同様な傾向は Hatch ら¹⁶⁾

の塩化アリル類とエタノール中のナトリウムエトキシドの反応実験でも確認されている。このことはビニル位塩素の +R 効果が 4-位の塩素の反応を加速するとして説明できる。

溶媒中の水の割合が多くなると反応系は不均一となり、反応速度が小さくなると同時に水酸化ナトリウムとの直接反応も起こり、1,2-脱離反応は減少した。一方、メタノール過剰ではメトキシドアニオン濃度が増加するために反応は加速されるが、メトキシ置換体の生成割合も増大し、1,2-脱離を経て 2,3-DCB-1,3 を得るためには適当な溶媒比があることが暗示された (図1)。水の割合が増加し、アルカリ濃度の減少した図3の場合はメトキシドアニオン濃度が低下した結果、反応が遅くなると同時に 1,2-脱離は減少したと考えられる。これに対して、水酸化ナトリウム濃度 (図2) や反応温度 (図4) が高くなると反応速度は加速され、脱

15) 篠田清徳, 日化, 1977, 1785.

16) L. F. Hatch, H. E. Alexander. *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1037(1949).

17) L. F. Hatch, S. G. Ballin, *ibid.*, 71, 1041(1949).

離反応の選択性は低下して *meso* 体の 1, 2-脱離が減少したのに対し, *dl* 体の場合は増大した。

2, 3-脱離で生成した [1] (または [2]) の 4-位のアリル塩素が 2-位のビニル塩素の +R 効果によって活性化され, 脱離して生成するカルボニウムイオンを中間体とする一分子反応の競争関係で置換生成物 [3], [4] と脱離生成物 [X], [Y] が生成する反応機構 A, または +R 効果で活性化された 4-位のアリル塩素へのメトキシドアニオンによる求核置換反応によって [3], [4] が, 4-位の塩素の脱離によって [X], [Y] が生成する二分子反応機構 B のいずれかで反応は進行すると考えられる。アルカリ濃度の増加で反応がいちじるしく加速されるほか, 生成物中に [3] (または [4]) の異性体である 3, 4-ジクロロ-3-メトキシ-

1-ブテンが認められないことやメタノール水溶液を用いて反応温度 60°C で長時間行なった [1] の加溶媒分解が原料回収に終わったことなどから反応機構 B が合理的であると考えられる。すなわち, 置換反応 (S_N2) と脱離反応 ($E2$) が併発形式で進行し, 表 1 および 2 にみられるように置換反応がはるかに優勢である。

2, 3-DCB-1, 3 を収率よく得るためには出発物質が *meso* 体の場合はより温和な反応条件を選び, *dl* 体では反応温度や水酸化ナトリウムの濃度を高くして 1, 2-脱離をより確実に通る方法を工夫すべきである。

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長林良二博士に深謝いたします。

(1978 年 4 月, 日本化学会第 37 春季年会講演)

Reactions of 1, 2, 3, 4-Tetrachlorobutanes with Sodium Hydroxide in Aqueous Methanol†

Kiyonori SHINODA

Toyama Technical College; Hongo, Toyama-shi 930-11 Japan

1, 2, 3, 4-Tetrachlorobutanes (TCB) were dehydrochlorinated by sodium hydroxide in aqueous methanol to give 2, 3-dichloro-1, 3-butadiene (2, 3-DCB-1, 3) and 1, 2-dichloro-1, 3-butadiene. Dehydrochlorination of *meso*-TCB gave *cis*-1, 2, 4-trichloro-2-butene together with the substitution products, *cis*-1, 2-dichloro-4-methoxy- and *cis*-1, 4-dimethoxy-2-chloro-2-butenes. On the other hand, *dl*-TCB was converted into *trans*-1, 2, 4-trichloro-, *trans*-1, 2-dichloro-4-methoxy-, and *trans*-1, 4-dimethoxy-2-chloro-2-butenes.

meso-TCB was converted into 2, 3-DCB-1, 3 in a good yield, whereas a fairly large amount of the methoxy compounds was obtained from *dl*-TCB. Since 2, 3-elimination took place by the *trans*-elimination of hydrogen chloride from *dl*-TCB as a starting material, 2-alkenes were favorably formed. 1, 2-Elimination dominated in *meso*-TCB because of steric requirement and, as a result, 2, 3-DCB-1, 3 was obtained in a good yield.

Further results obtained are summarized as follows.

(1) The yield of 2, 3-DCB-1, 3 depended on the ratio of methanol to water, and showed a maximum in the range 75~85 vol%.

(2) As the concentration of sodium hydroxide increased, the yield of 2, 3-DCB-1, 3 from *meso*-TCB decreased, and that from *dl*-TCB increased.

(3) With the increasing reaction temperature, the selectivity for the formation of 2, 3-DCB-1, 3 from *meso*-TCB decreased and that from *dl*-TCB increased.

† Reaction of Chlorohydrocarbons. XXIII.