塩化銅(II)によるハロブタンの塩素置換反応の位置・立体選択性と 2-ブテンへの塩素付加反応の立体化学

(1980 年 6 月 7 日 受理)

御園生 誠*・武安 弘光**・米田 幸夫*

2-ハロブタンおよび 2-ブテンの塩素置換および塩素付加反応を、塩化銅(II)を用いて気-固反応系で行ない、反応の立体化学、位置・立体選択性を検討した。パルス法による量論反応を主として調べたが、ブテンへの塩素付加反応については、二元金属塩化物を用い塩化水素と酸素を再酸化剤とする触媒的なオキシ塩素化が可能であることを示した。

2-ハロブタンの場合、100°C 付近では酸塩基的なハロゲン交換、脱ハロゲン化水素が主反応であるが²⁾、反応温度が上昇するにしたがい、3 位水素が塩素と置換するようになる。さらに温度をあげると 2,3-ジクロロブタンが生成する。塩素置換は 3 位のみに起こり、かつ、*threo* 体が優勢に生成する。ブテンは、200°C 付近で容易に塩素付加され、その立体化学はほぼ 100% アンチ付加であった。

以上の立体化学、位置・立体選択性は、環状ハロゲン橋かけ中間体を経由する反応図式において、均一系で安定な *E* 体ではなく、固体表面との立体反発の小さい *Z* 体が安定であるとして、合理的に説明された。

1 緒 言

著者らは、固体酸塩基触媒反応の立体化学に関する一連の研究¹⁾の一環として、さきに塩化銅(II)を用いたハロアルカン類の脱ハロゲン化水素および塩化銅(II)とのハロゲン交換反応の立体化学、反応機構について報告した²⁾³⁾。たとえば、2-ブロモブタンの脱臭化水素反応はシン脱離ですみ、ハロゲン交換反応は立体配置の部分的反転をとまなうことを明らかにした²⁾。2,3-ジブロモブタンでは環状ハロニウムイオン中間体を経由するので、ラセミ化が速いにもかかわらず、見かけ上 100% 近く立体配置を保持したハロゲン交換が進行する³⁾。さらに、このハロゲン交換反応に関与する塩化銅中の塩素は、100°C 付近でもバルク全体の塩素の半分以上におよび、バルク中の塩素の拡散が速いことがわかった。

以上の反応は、いずれも酸塩基的な反応であるが、これらの実験の過程で、反応温度の上昇とともに電子移行をとまなう酸化還元型の塩素置換反応が容易に進行すること、また、生成オレフィンへの二次的塩素付加が起こることを見いだした。本研究では、これらの反応について、立体化学、位置および立体選択性を調べ、反応中間体さらに固体表面で起こる有機化学反応の特徴につ

いて検討することを目的とした。

飽和炭化水素の C-H 結合を活性化し官能基を導入する反応は、基礎研究としてもまた炭素資源の有効利用の面からも有意義なものである。メタンの部分酸化、プロパンからのアクリロニトリルの直接合成など、困難ながら興味深い反応が少なくない。塩素あるいは金属塩化物による塩素化反応を利用した飽和炭化水素への官能基の導入は、この観点からも注目してよい反応であろう。実際、メタンを塩素化したのち加水分解してメタノールやホルムアルデヒドを合成することが可能である⁴⁾。

液相均一系におけるオレフィンへのハロゲン付加反応については、すでに少なからず研究があり、塩化銅(II)を用いた例も報告されているが⁵⁾⁶⁾、固体触媒あるいは固体塩素化剤を用いた例は比較的少ない⁷⁾。したがって、固体表面を反応の場とした場合の特徴を明らかにしておくことは、有機合成の分野での固体触媒反応の一層の活用をはかる上で意味があると考えられる。

2 実 験

2.1 試薬および触媒

塩化銅(II)は、市販特級試薬 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) をメノウ乳バチ

4) たとえば, Sun Oil Co., U. S. P., 3,172,915(1965); 3,184,512(1965).

5) たとえば, K. Ichikawa, S. Uemura, Y. Takagaki, T. Hiramoto, *Bull. Jpn. Petrol. Inst.*, 12, 77(1970); G. Modena, G. Scorrano, "The Chemistry of the Carbon-Halogen Bond (Patai ed.), Part I, John Wiley and sons, New York (1973); S. Uemura, H. Okazaki, A. Onoe, M. Okano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1977, 676.

* 東京大学工学部合成化学科, 113 東京都文京区本郷

** 現在 旭硝子株式会社鹿島工場, 314 茨城県鹿島郡神栖町

1) 総説として, 御園生 誠, 触媒, 19, 411(1977); 表面, 14, 614(1976); 御園生 誠, 奥原敏夫, 有合化, 38, 47 (1980).

2) M. Ishikawa, M. Misono, Y. Yoneda, *Chem. Lett.*, 1976, 1229.

3) M. Misono, M. Ishikawa, Y. Yoneda, *ibid.*, 1976, 69.

で摩砕後, 110°C で乾燥したものである (表面積: $3.8\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。二元金属塩化物は, 塩化銅(II)と塩化白金酸 (H_2PtCl_6), 塩化バリウム, 塩化ニッケルまたは塩化カリウムの混合水溶液 (添加した金属塩化物は, 塩化銅に対し 1wt%) を蒸発乾固後, 同様に処理した。反応管中での予備処理として, 通常 200 または 300°C, 1 時間ヘリウム気流中で加熱した。200°C と 300°C の処理による差は小さかった。

流通法反応には, 塩化銅(II)のみあるいは塩化銅とアルカリ金属塩化物 (重量で 3:2) を少量の水に溶かしシリカゲル (Davison 社 ID ゲル, $250\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) に含浸させたものを触媒として用いた (担持量, 5wt%)。meso- および dl-2,3-ジブromobutan, ジクロロブタンは, さきに使用したもの⁹⁾ と同じである。他のハロブタン類は東京化成 (株) の特級試薬, ブテン類は Matheson 社製純度 99.9% 以上のものをそのまま使用した。

2.2 反応装置および分析

パルス反応には, オレフィン類分析用カラム (DMS, 4m, 室温または 0°C) とハロゲン化炭化水素類分析用カラム (3,3'-チオジプロピオニトリル, 2m, 76°C) を備えた通常のパルス反応装置を用いた。

流通法反応には, 固定床常圧流通反応装置を用いた。担体つき触媒 500 mg を充てんしたガラス反応管 (内径 8 mm) にブテン (0.19 atm), 塩化水素 (0.1 atm), 空気 (バランス) の混合ガスを流量約 $50\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で導入し, 生成物をトラップまたは注射器で採取し, パルス法と同様のカラムを用いガスクロマトグラフで分析した。

なお, 3.3 に述べる触媒反応以外は, すべてパルス法で行なった。

3 結 果

3.1 2-ハロブタンおよびブテンの塩素化反応

3.1.1 2-ハロブタンの反応: 2-ブromobutan は塩化銅(II)と反応して多様な生成物を与える。生起する反応は反応温度, 塩化銅量に依存して変化する。図 1 に反応温度による生成物分布の変化を示した。100~150°C ではハロゲン交換反応による 2-クロロブタンの生成, 200°C では 3 位の塩素化 (水素と置換, 以下塩素置換反応とよぶ) による 2-ブromo-3-クロロブタンの生成, 250~300°C では 2,3-ジクロロブタンの生成が主として起こっている。ブテンの生成は, 200°C 付近で極大を示すが, その異性体組成は平衡に近いものであった。

比較的低温 (約 100°C 以下) で主として起こる脱臭化水素反応とハロゲン交換反応は, 酸塩基的な反応であり, 炭素陽イオンを中間体としている⁹⁾。これらの反応の立体化学については, すでに報告したように, 脱離はシン脱離, ハロゲン交換は部分的な立体配置の反転をとともう⁹⁾。

2-クロロブタン, 2-ブromobutan の 300°C における反応生成物の塩化銅(II)量依存性を図 2 に示した。低触媒量で主生成物であ

Fig. 1 Reactions of 2-bromobutane over CuCl_2 (200 mg, pulse method)

●: 2,3-Dichlorobutane, ○: Butenes,
△: 2-Chlorobutane, □: 2-Bromo-3-chlorobutane

Fig. 2 Reactions of 2-halobutanes over CuCl_2 (300°C, pulse method)

A: 2-Chlorobutane, B: 2-Bromobutane
●: 2,3-Dichlorobutane, ○: Butenes,
△: 2-Chlorobutane, □: 2-Bromo-3-chlorobutane

ったブテンが触媒量の増加とともに減少し, かわりに 2,3-ジクロロブタンの生成が増大している。このことは, 後者が生成ブテンへの二次的塩素付加で生成していることを示している。

3.1.2 ブテンの反応: 150~300°C における cis-および trans-2-ブテンの塩化銅(II)での反応生成物は, 大部分が 2,3-ジクロロブタンであった。そのほか, 若干の 2-クロロブタン, 2,2-ジクロロブタンなどの生成がみられた。注目されることは, cis-2-ブテンの方が trans-2-ブテンより約 30% 反応性が高いことである。ブテンの転化率は, パルス回数とともに図 3 のように変化する。塩化銅(II)が塩化銅(I)に還元されるまでに放出される塩素量の約 60% が消費されるまでは, 転化率はほぼ一定である。その後, 転化率は漸減し, 第 8~9 パルスで 0 になるが, これまでに生成物に取り込まれた塩素量は, 塩化銅(II)が塩化銅(I)に還元されるさいの放出塩素量にほぼ等しい。塩化銅(II)が, 反応後に塩化銅(I)になっていることは, 粉末 X 線回折およびヨード滴定によって確認した。

なお, 臭化銅(II)を用いると, 100°C 付近でも立体特異的 (アンチ付加) な臭素付加がすみやかに起こり, 2,3-ジブromobutan

- 6) T. Koyano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 1439(1970).
- 7) 塩化銅(II)による気固系でのブテンへの塩素付加反応については, 例は少ないが報告がある⁹⁾。
- 8) R. P. Arganbright, W. F. Yates, *J. Org. Chem.*, **27**, 1205(1962); P. P. Nicholas, R. T. Carrol, *ibid.*, **33**, 2345(1968).
- 9) M. Misono, Y. Yoneda, *J. Catal.*, **33**, 474(1974).

Fig. 3 Chlorination of *cis*-2-butene to 2,3-dichlorobutane by CuCl_2 (H_2PtCl_4 added) at 300°C

が生成した。

3.1.3 二元系金属塩化物によるブテンの塩素付加反応：図4は、塩化銅(II)に他の金属塩化物を少量添加した場合の反応性の変化を、添加した金属塩化物の塩素あたりの生成熱に対してプロットしたものである。 H_2PtCl_6 , KCl , CsCl を添加した場合に顕著な添加効果がみられた。すなわち、Pt添加で活性がいちじるしく上昇し、アルカリ金属添加でいちじるしく活性は減少した。

Ptの塩化物を添加すると、2-プロモブタンの反応では、ブテンの生成が減少し、2,3-ジクロロブタンの生成が増加する。2-ブテンの反応では、塩素付加がいちじるしく増加し2,3-ジクロロブタンが生成する。Ptを添加した系では、小南ら¹⁰⁾が推定したように、 CuCl_2 からPtへClが移動し、Clを放出しやすいPtの上でブテンへの塩素付加反応がすみやかに起こっているものと考えられる。この場合も、*cis*-2-ブテンが*trans*-2-ブテンより

Fig. 4 Chlorine addition to *trans*-2-butene by $\text{CuCl}_2\text{-MCl}_x$. Effect of added metal chloride (300°C , pulse method)

Heats of formation of added metal chlorides are normalized to 1g-atom of chlorine.

反応性が高い。

3.2 立体化学と位置・立体選択性

3.2.1 位置選択性：3.1に述べた2-ハロアルカンの塩素化反応において、1~4位の水素のうちいずれの水素が塩素化されているか、いかにするとどの位置の炭素-水素結合が活性化されるかについて調べた結果を表1に示す。塩化銅(II)を用いた塩素化の場合、3位のみが塩素置換され、2-プロモブタンからは2-プロモ-3-クロロブタンが、2-クロロブタンからは2,3-ジクロロブタンが生成する。比較のために、均一系における塩素置換と臭素置換の位置選択性の例も表1にあげてあるが、この場合には、他の

Table 1 Regio- and stereoselectivity of halogenation of 2-halobutanes

Reagent	Temperature(°C)	Distribution of chlorinated products (%)				<i>erythro</i> / <i>threo</i> or <i>meso</i> / <i>dl</i> ratio	Ref.	
		CH ₃ ————CHX	————CH ₂ ————	————CH ₃				
Chlorination								
X=Br	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CuCl}_2 \\ \text{(gas-solid)} \end{array} \right.$	100~300	0	0	100	0	0.33	This work
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{ROCl} \\ \text{(photo, liq)} \end{array} \right.$	-78	0	53	26	4	3.3	11) ^{a)}
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SbCl}_5 \\ \text{(liq)} \end{array} \right.$	25	0	0	100	0	~1	12)
X=Cl	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CuCl}_2 \\ \text{(gas-solid)} \end{array} \right.$	100~300	0	0	100	0	0.30	This work
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ \text{(photo, gas)} \end{array} \right.$	78	4	26	50	20	2.5	14)
		35	4	26	51	19	2.4	
Bromination								
X=Br	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{(photo, liq)} \end{array} \right.$	60	0	16	84	0	2.3	13)
		15	0	15	85	0	2.5	11)
	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{(photo, gas)} \end{array} \right.$	146	0	100	0	0	—	14)
X=Cl	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Br}_2 \\ \text{(photo, liq)} \end{array} \right.$	60	0	92	8	0	1.5	13)
		~42	0	85	15	0	1.7	11)

a) Other chlorinated products: 17%

10) 小南直也, 河原崎九州男, 山崎義昭, 桜井勲男, 触媒, 7, 359, 363(1965).

11) P. S. Skell, R. R. Pavlis, D. C. Lewis, K. J. Shea, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 6735(1973).

12) J. L. Luche, J. Bertin, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 759.

13) W. Thaler, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2607(1963).

14) D. S. Fredericks, J. M. Tedder, *J. Chem. Soc.*, 1960, 144; 1961, 3520.

Table 2 Addition of chlorine to 2-butenes

Metal chloride	Temp. (°C)	meso/dl ratio from		Ref.
		cis-2-Butene	trans-2-Butene	
CuCl ₂	200	3/97	96/4	This work
(gas-solid)	300	13/87	79/21	
CuCl ₂ /pumice	290	0/100	80/20	8)
(gas-solid)				
CuCl ₂	120	63/37	65/35	6)
(liq)				
Pt/CuCl ₂	200	16/84	22/78	This work
(gas-solid)	300	23/77	33/67	

位置もハロゲン置換されることが多い。

3.2.2 立体選択性：3.2.1 に述べたように 2-ハロアルカンの塩素化は 3 位のみであった。このとき 3 位の二つの水素のうち、いずれが塩素と置換するかという立体選択性を問題にすることができる。すなわち、2-ブロモブタンからは *erythro*-および *threo*-2-ブロモ-3-クロロブタンが、2-クロロブタンからは *meso*- および *dl*-2,3-ジクロロブタンが生成し得る。結果を表 1 中に均一系の結果とともに示した。塩化銅(II)を用いた場合、*threo*, *dl* 体がそれぞれ *erythro*, *meso* 体の約 3 倍生成している。均一系では、逆に *erythro*, *meso* 体が多くなるかあるいはほぼ等量である。このように、立体選択性が均一系と不均一系で逆になっていることが注目される。

3.2.3 立体化学：2-ブテンを塩化銅(II)で塩素付加して得られる 2,3-ジクロロブタンの異性体比を表 2 に示す。*cis*-2-ブテンからは *dl* 体が、*trans*-2-ブテンからは *meso* 体が主として生成し、塩素付加反応はアンチ付加である。200°C 付近ではほぼ 100% アンチ付加であるが、反応温度の上昇とともにアンチ付加の割合は減少する。この反応温度によるアンチの割合の低下は、*trans*-2-ブテンの方がやや低温で起こる。液相均一系の場合には、*trans*-, *cis*-2-ブテンのいずれからも *meso* 体が優勢に生成し、立体特異性がみられないという報告がある⁹⁾。

塩化銅(II)に白金塩化物を添加すると、塩素付加が速くなることを 3.1.3 で述べたが、立体選択性についてみると、*trans*-, *cis*-2-ブテンのいずれからも、*dl* 体が優勢に生成し立体特異性はみられない。

3.3 触媒的塩素付加反応の試み

塩化銅(II)による 2-ブテンへの塩素付加反応は、100% 近い割合でアンチ付加であり、この反応は立体特異的である。しかし、この反応は量論反応であって、塩化銅(II)が塩化銅(I)にまで還元されると反応が停止する。そこで、オキソ塩素化反応によりこの反応を触媒的に進行させることを試みた。すなわち、塩化水素と酸素を供給し、反応で還元された塩化銅(I)を再酸化できれば、式(1)、(2)の反応により全反応(式(3))は触媒的になるはずである。

塩化銅(II) (シリカゲル担持) を触媒とし、ブテン、HCl、空

Table 3 Oxychlorination of *trans*-2-butene over CuCl₂-alkali chloride catalysts at 250°C

Alkali chloride added	Rate (cm ³ ·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	%Anti addition
none	0.2	77
LiCl	0.4	81
NaCl	0.6	80
KCl	1.7	82
CsCl	2.4	81

Catalyst: CuCl₂-alkali chloride supported on silica gel, 500 mg

気の混合ガスを供給し、200~300°C で反応を行なったが、塩化銅(II)はすみやかに還元され、反応はほとんど停止してしまった。これは、ブテンの反応性が高いため、触媒的にオキソ塩素化がすすむことが知られているエチレンの場合と異なり、再酸化反応(式(2))が追いつかないためであろうと考えた¹⁵⁾。そこで、塩化銅(II)に他の塩化物を添加して、再酸化と還元のパランスをとることを試みた。3.1.3 に述べた添加効果を勘案し、アルカリ金属塩化物を添加したところ、この反応を触媒的に進行させることができた。結果の例を表 3 に示す。立体特異性は、CsCl 添加の場合で 85% 程度であった。遷移金属やアルカリ土類金属の塩化物を添加した場合は副反応が多く、活性、立体特異性とも低くなった。

アルカリ金属塩化物の添加は、ブテンへの塩素付加速度を抑制するとともに、塩化銅の再酸化を促進しているものと考えられるが、これらの点を含め触媒的塩素付加反応については、立体特異性の向上を含め、現在さらに検討中である。

4 考 察

4.1 2-ハロブタンおよびブテンの反応のまとめ

すでに述べたように、2-ブロモブタンは塩化銅(II)上で各種の反応を起こす。これらの反応は、図 5 の反応図式にまとめられる。(i) 脱臭化水素によるブテン類の生成、(ii) ハロゲン交換による 2-クロロブタンの生成および (iv) 2-クロロブタンの脱塩化水素によるブテン類の生成は、酸塩基的な反応であり、比較的低温で起こる。(iii) 3 位の塩素置換による 2-ブロモ-3-クロロブタンの生成と (v) ブテン類への塩素付加反応は、比較的高温で起こり、塩化銅(II)の還元をとまなう。図 3 にみられるように、ブテンへの塩素付加は塩化銅(I)まで還元されると停止するので、この反応はつぎの量論反応である。

15) パルス法で求めた相対的反応性は、エチレン：プロペン：2-ブテン ≡ 1：2：10 (250°C) であった。

Fig. 5 Scheme of the reactions of 2-bromobutane over CuCl_2

2,3-ジクロロブタンの生成経路としては、(v)~(vii)が考えられる。2-ブロモブタンと異なり、(vi)の2-クロロブタンの塩素化は非常に起こりにくいこと、図2に示したように、ジクロロブタンの増加はブテンの減少にともなっていることから、(v)がおもな経路であろうと推定した。2-クロロブタンの反応は図5の(iv)、(v)に、2-ブテンの反応は(v)に相当している。2-ハロブタンの塩素置換反応は、 CuCl_2 の還元をともなう式(1)に類似した式(4)で表わされると考えられる。

4.2 立体化学、選択性と反応中間体

以上述べた塩化銅(II)上の反応の立体化学、位置・立体選択性は、つぎのようにまとめられる。2-ハロブタンの塩素化は、3位のみが起こり、生成物は *threo*, *dl* 体が *erythro*, *meso* 体に対して優勢である。2-ブテンへの塩素付加はアンチ付加であり、*cis*-2-ブテンの方が *trans*-2-ブテンより反応速度が大きく、高温における立体特異性も高い。

オレフィン二重結合へのハロゲン付加反応は、アンチ付加で起こることが多い(とくに均一系の臭素やヨウ素の付加反応)¹⁶⁾。本実験におけるアンチ付加も、これらと同様に図6に示したハロゲン橋かけ中間体で説明するのが妥当であろう。すなわち、橋かけしている Cl の反対側から第2の Cl が付加してジクロロブタンを与えるため、アンチ付加になる。この環状中間体には、両端のメチル基が同一方向の *Z* 体と反対方向の *E* 体との二つの立体異性体があり(図6, *E* と *Z*)、*cis*-2-ブテンからは *Z* 体が、*trans*-2-ブテンからは *E* 体が生成するので、二つめのハロゲン原子が付加したい、前者は *dl* 体を、後者は *meso* 体を与えることになる。反応が立体特異的であることは、*Z* 体 $\rightleftharpoons$ *E* 体の変換が遅いことを意味している。この中間体がラジカルであるか

Fig. 6 Reaction scheme of halogen addition to 2-butenes chlorination of 2-halobutane

陽イオンであるかは、橋かけ中間体の反結合性 π 軌道と塩化銅の Fermi 準位の相対位置で決まると考えられるが、現段階ではいずれとも断定できない。酸塩基的なハロゲン交換では、触媒酸性質との相関などから、陽イオン中間体であろうと推定した⁹⁾。

2-ブロモブタンの塩素置換反応が3位のみが起こったことも、3位水素が解離したあとに橋かけ中間体が生成するとして説明される。2,3位の橋かけ中間体が、1,2位のものより安定であることは、実験的にも分子軌道計算によっても示されている¹⁷⁾¹⁸⁾。

ハロゲン橋かけ中間体は、両端メチルが反対側にある *E* 体の方が安定であると考えられるが、固体表面では、表面との立体反発のために、むしろ *Z* 体が安定になることが十分にありそうである¹⁹⁾。このように考えると、2-ブロモブタンの3位塩素化による生成物が均一系では *erythro* 体が多いのに反し、塩化銅(II)上では *threo* 体が多くなっていることが理解される。*cis*-2-ブテンの方が、*trans*-2-ブテンより反応しやすいことも、*Z* 型中間体の安定性と関わっているものと思われる。

塩素付加反応の立体特異性が高温で低下するのは、中間体において *Z* 体 $\rightleftharpoons$ *E* 体の変換が起こるためと推定されるが(2-ブテン、ジクロロブタンの異性化は遅い)、このとき、*trans*-2-ブテンの方が早く立体特異性を失うことは、中間体で *Z* $\rightarrow$ *E* よりも *E* $\rightarrow$ *Z* が起こりやすいとして理解できる。

以上のように、本実験で得られた立体化学、位置・立体選択性は、ハロゲン橋かけ中間体において、*Z* 体が *E* 体よりも安定であると仮定した図6の反応図式で合理的に理解されるものである。

本研究の遂行にあたり予備的検討を行なった渡辺 仁、青木信雄の両氏に謝意を表する。

(1978年10月および1979年10月、触媒討論会(A)講演)

- 17) J. W. Larsen, A. V. Metzner, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1614(1972); G. A. Olah, T. R. Hockswender, Jr., *ibid.*, **96**, 3574(1974).
- 18) W. J. Hehre, P. C. Hiberty, *ibid.*, **96**, 2665(1974).
- 19) 固体触媒上での β 脱離によるオレフィン生成では、*cis*-オレフィンが多くなることが少なくない¹⁾。

16) R. C. Fahey, *Top. Stereochem.*, **3**, 237(1968).

Regio- and Stereoselectivity of Substitution of 2-Halobutanes
by Chlorine and Stereochemistry of Chlorine Addition
to 2-Butenes with Copper(II) Chloride

Makoto MISONO, Hiromitsu TAKEYASU and Yukio YONEDA

*Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
The University of Tokyo; Hongo, Bunkyo-ku,
Tokyo 113 Japan*

Chlorination of 2-halobutanes and chlorine addition to 2-butenes with CuCl_2 were investigated from the viewpoints of stereochemistry, regio-, and stereoselectivity. The reactions studied were mostly non-catalytic. But as for the chlorine addition, it was demonstrated that the reaction proceeded catalytically when CuCl_2 -alkali chlorides were used as catalysts and HCl and O_2 as oxidizing reagents (Table 3).

At about 100°C , the main reactions of 2-halobutanes were acid-base reactions such as halogen exchange and dehydrohalogenation, which had been studied previously²⁾. At higher temperatures, halogenation and halogen addition became predominant (Fig. 1). Chlorination was exclusively at carbon-3, and *dl* or *threo* form was major product (Table 1). The chlorine addition proceeded almost completely by anti-addition (Table 2).

All of these results are rationally explained by a reaction scheme which assumes a halogen-bridged cyclic intermediate. Of this intermediate the *Z* form is assumed to be more stable than the *E* form, owing to the repulsive interaction between the methyl groups and the surface (Fig. 6).