活性アルミナ上でのメタノールによる 1,3-ジハロプロパン のメトキシル化反応¹⁾²⁾

(1983 年 4 月 11 日 受理)

篠田 清徳*・安田 賢生

活性アルミナ上で 1-プロモ-3-クロロプロパン (BCP) とメタノールとを反応温度 200°C 付近で反応させると脱ハロゲン化水素反応はまったく起こらず, かなり多量の 1-プロモ-3-メトキシプロパン, 1-クロロ-3-メトキシプロパンおよび 1,3-ジメトキシプロパンを生成する。

メタノールの存在で, BCP から脱離したハロゲンがハロゲン化メチルとして固定されるため, BCP のカルボニウムイオンとハロゲン化物イオンの解離にはじまる 1,3-ジプロモプロパン (DBP) および 1,3-ジクロロプロパン (DCP) への不均化反応の平衡関係は大きくくずれて, メトキシル化反応は円滑に進行した。

メトキシル化反応率はメタノールの濃度 (モル比) が増加するとほぼ一定の値を示し, 反応温度や時間因子 (W/F) の増加で増大した。BCP のほか, DBP や DCP についてもメトキシル化反応を試み, メタノール過剰の反応条件では反応速度は基質濃度の一次に比例するとして動力学的解析を行なった。その結果, 臭素原子が塩素原子より容易に置換反応を受け, $DBP > BCP \gg DCP$ の順に反応性は低下することをみいだした。

反応は活性アルミナの塩基点上でメタノール分子が解離して生成したメトキシドイオンが 1,3-ジハロプロパンの電子密度の小さい末端炭素を求核的に攻撃する S_N2 反応によって進むものと考えた。

1 緒 言

活性アルミナを用いる塩素化炭化水素類とアルコール類との触媒反応では脱塩化水素反応は高い選択性を示し, 1,1,2-トリクロロエタンから塩化ビニリデン^{3)~6)}, 3,4-ジクロロ-1-ブテンからはクロプレンが得られている⁷⁾⁸⁾。

本型式の反応の拡張を目的として, 基質に 1,3-ジハロプロパンを選び, 活性アルミナを用いるメタノールとの接触反応を試みた結果, 従来の共熱分解や熱分解でみられる脱ハロゲン化水素反応はまったく観察されず, 高い収率でハロゲン原子のメトキシ置換反応が進行することを確認したので, この反応機構について検討した。

2 実 験

2.1 活性アルミナ

直径 2~4 mm の球状の住友化学製活性アルミナ KHD-24 を

富山工業高等専門学校, 930-11 富山市本郷町

- 1) この報文を“塩素化炭化水素の反応 (第 31 報)”とする。
- 2) 前報 (第 30 報), 篠田清徳, 安田賢生, 富山工業高等専門学校紀要, 17, 13(1983)。
- 3) K. Shinoda, *Chem. Lett.*, 1973, 877.
- 4) 篠田清徳, 安西修三, 日化, 1975, 316.
- 5) 篠田清徳, 安西修三, 日化, 1975, 637.
- 6) 篠田清徳, 安西修三, 日化, 1975, 661.
- 7) 篠田清徳, 日化, 1977, 629.
- 8) 篠田清徳, 日化, 1977, 1987.

触媒として用いた。

2.2 試 薬

1,3-ジクロロプロパン (以下 DCP と略記する) および 1-プロモ-3-クロロプロパン (以下 BCP と略記する) は東京化成の GR 試薬, 1,3-ジプロモプロパン (以下 DBP と略記する) は東京化成の EP 試薬を用いた。メタノールは半井化学の特級試薬で, いずれもとくに精製することなく使用した。

2.3 実験方法

管状炉で加熱して反応温度にたもった活性アルミナ固定床に一定割合の基質-メタノール混合液をマイクロフィダーで送りこむさきの実験装置を用い, 実験方法も準じて行なった⁴⁾。反応開始前, 30 分間, 250°C で窒素ガスを流して, アルミナの吸着水分を除去して実験を開始した。捕集した生成物はガスクロマトグラフィー (PEG 6000, 100°C および 60°C, He) で分析した。

2.4 生成物の確認同定

反応で得られた生成物を水中に投入し, メタノールを分離したのち, ガスクロマトグラフにかけ, ピークを分取した。それぞれを IR, NMR および MS を用いて構造決定を行なった。

IR スペクトルは日立 215 型スペクトロメーターにより測定し, NMR スペクトルは TMS を内部標準として四塩化炭素を溶媒に用い, 日本電子 JNM-MH-100 型スペクトロメーター (100 MHz) で測定した。また, MS スペクトルは SE-30 を充填したカラムを 40°C とした日立 RMU-6 MG 型質量分析装置で, 加圧電圧 1500 V, イオン化電圧 20 eV にたもって測定した。

2.4.1 1,3-ジメトキシプロパン

IR (CCl₄)(cm⁻¹) : 1115, 2825 (-OMe), 2870 (-CH₂-)

NMR (CCl₄)δ(ppm) : 1.72 (2 H, m, -CH₂-, J=6.3 Hz), 3.27 (6 H, s, -OCH₃), 3.34 (4 H, t, -CH₂OMe, J=6.3 Hz)

MS : 72 (100), 71 (22.4), 57 (19.5), 45 (73.2), 42 (17.2)

2.4.2 1-ブロモ-3-メトキシプロパン

IR (CCl₄)(cm⁻¹) : 1120, 2825 (-OMe), 2875 (-CH₂-)

NMR (CCl₄)δ(ppm) : 2.02 (2 H, m, -CH₂-, J=5.8 Hz), 2.24 (3 H, s, -OCH₃), 3.39 (2 H, t, -CH₂Br, J=5.1 Hz), 3.39 (2 H, t, -CH₂OMe, J=6.4 Hz)

MS : P+2=154(15.9), P=152(14.3), 122(17.2), 120(17.2), 120(17.2), 73(100), 43(20.5), 42(23.1)

2.4.3 1-クロロ-3-メトキシプロパン

IR (CCl₄)(cm⁻¹) : 1120, 2820 (-OMe), 2870 (-CH₂-), 660 (-Cl)

NMR (CCl₄)δ(ppm) : 1.87 (2 H, m, -CH₂-, J=6.0 Hz), 3.19 (3 H, s, -OCH₃), 3.35 (2 H, t, -CH₂Cl, J=6.0 Hz), 3.49 (2 H, t, -CH₂OMe, J=6.0 Hz)

MS : P+2=100(2.8), P=108(7.9), 76(6.5), 45(100)

3 実験結果

基質に BCP を選び、一定割合に調製したメタノール混合液を活性アルミナ固定床に供給して反応を行なった。触媒能の経時変化を吟味したのち、反応条件として触媒量、BCP に対するメタノールの混合割合を変化させて実験した。

3.1 触媒能の劣化

触媒能の劣化が予想されたことから、BCP に対するメタノールの割合を 12.2 (モル比) に固定し、220℃ にたもった反応管内のアルミナ量 (以下 W と略記する : g) を 20 g, BCP の供給速度 (以下 F と略記する : mol/h) を 0.034 mol/h として反応を行なった。

BCP の転化率およびメトキシ化率の経時変化を図 1 に示した。ここで、メトキシ化率をつぎのように定義した。

メトキシ化率(%)

$$= \frac{\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{Br} + \text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{Cl} + 2\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OMe}}{\text{BCP}} \times 100 \quad (1)$$

(1) 式での BCP は出発原料, MeO(CH₂)₃Br, MeO(CH₂)₃Cl および MeO(CH₂)₃OMe はそれぞれ 1-ブロモ-3-メトキシプロパン, 1-クロロ-3-メトキシプロパンおよび 1,3-ジメトキシプロ

Fig.1 The effect of the reaction time on the catalytic activity

○ : Conversion of BCP, ● : Methoxylation (%)

パンの生成物中の組成 (mol%) を示す。触媒能の劣化は比較的少なかったが、以後、実験ごとに触媒を新しく充填し、W に対する基質の接触量はすべて一定 (0.5 ml/g) とした。

3.2 触媒量

モル比 12.2 の BCP-メタノール混合溶液を調製し、W を変化させ、その変化に応じて F を変え、時間因子 (以下 W/F と略記する : g·h/mol) を 394.7 g·h/mol と一定にたもって、温度 220℃ で反応させた。

実験の結果を表 1 に示した。BCP の DBP や DCP への不均化反応⁹⁾のほか、ハロゲン原子のメトキシ置換反応が進行したが、通常の熱分解や接触反応で観察される脱ハロゲン化水素はまったく認められなかった。触媒量が増加しても BCP の転化率 (残存量) は一定の値を示した。これに対し、メトキシ化率は触媒の適当量 (10.0, 13.3, 20.0 g) ではほぼ一定の値が得られたが、少なすぎる場合は増加し、多すぎる場合には減少する傾向がみられた。

3.3 モル比 (MeOH/BCP)

W 20 g の触媒を 220℃ にたもって、モル比を変化させて実験した。W/F は 394.4 g·h/mol に固定した。実験の結果を図 2 に示した。モル比の増加でメトキシ化率は向上したのち、ほぼ一定の値で推移している。

以上の結果、W を 20 g, モル比 12.2 (容量比 5) で実験すれば再現性よく反応が進行することが確認できたので、以後、この条件を採用し、BCP のほか、DBP および DCP を用いて反応温度および W/F の効果について実験した。

Table 1 The effect of the amount of the catalyst on methoxylation of BCP at 220℃

Amount of catalyst (g)	Product composition (mol%)						Methoxylation (%)
	MeO(CH ₂) ₃ ·OMe	Cl(CH ₂) ₃ ·OMe	Br(CH ₂) ₃ ·OMe	DCP	BCP	DBP	
6.67	25.8	14.3	6.0	19.3	30.6	4.0	71.9
10.0	16.2	20.2	3.3	28.3	27.5	4.5	55.9
13.3	13.1	20.5	4.6	26.3	30.5	5.0	51.3
20.0	15.2	19.3	10.2	23.7	25.8	5.8	59.9
26.8	6.5	19.3	3.7	33.7	33.1	3.8	36.0
40.0	7.8	11.7	4.2	41.7	30.3	4.3	31.5

9) 篠田清徳, 安田賢生, 日化, 1982, 1840.

Fig. 2 The effect of mole ratio on methoxylation at 220°C

3.4 反応温度

基質のメタノール溶液を毎時 40 ml の速度で触媒床に送りこんだ。メトキシル化率におよぼす反応温度の効果を図 3 に示した。

反応温度の上昇でメトキシル化率は確実に上昇した。実験を行なった反応温度の範囲ではメトキシル化率は DCP < BCP < DBP の順で増大し、臭素が塩素より容易にメトキシ置換反応を受けることがわかった。

3.5 時間因子 (W/F)

触媒床の温度を 220°C にたもち、原料液の供給速度を変化させて実験した。実験結果を図 4 に示した。

W/F の増加でメトキシル化率は増大し、基質の反応性は DCP < BCP < DBP の順位で増加し、反応温度の効果と同じ傾向がみられた。

メタノール過剰の条件でメトキシル化反応は擬一次反応で進行すると仮定し、(2) 式にしたがって反応速度定数を計算した。

$$k = \frac{2.303}{W/F} \times \log \frac{200}{200 - [\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{OMe} + \text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OMe} + 2\text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OMe}]} \quad (\text{mol/g} \cdot \text{h}) \quad (2)$$

また、臭素および塩素のメトキシ置換反応速度定数をそれぞれ

Fig. 3 The effect of reaction temperature on methoxylation

● : DCP, ◐ : BCP, ○ : DBP

Fig. 4 The effect of W/F on methoxylation at 220°C

● : DCP, ◐ : BCP, ○ : DBP

(3) および (4) 式で表わされる k_{Br} および k_{Cl} として求めた。

$$k_{\text{Br}} = \frac{2.303}{W/F} \log \frac{100}{100 - [\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OMe} + \text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OMe}]} \quad (\text{mol/g} \cdot \text{h}) \quad (3)$$

$$k_{\text{Cl}} = \frac{2.303}{W/F} \log \frac{100}{100 - [\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{OMe} + \text{MeO}(\text{CH}_2)_3\text{OMe}]} \quad (\text{mol/g} \cdot \text{h}) \quad (4)$$

常法にしたがって、基質が DCP の場合について例示した動力学プロットが図 5 である。ほぼ満足できる直線関係が得られている。直線の勾配から求めた反応速度定数を用いて、Arrhenius プロットし、図 6 に示した。図 6 から得られたそれぞれの基質のメトキシ化反応の活性化エネルギーおよび活性化エントロピーを表 2 に示した。

BCP の臭素は DBP、塩素は DCP とほぼ同じ大きさの活性化エネルギーを示し、臭素のメトキシ化がより容易であるという結果が得られた。

4 考 察

活性アルミナ上で BCP は DBP および DCP へ不均化し、反

Fig. 5 Methoxylation rate of DCP

Reaction temperature (°C) :

○ ; 160, ◐ ; 190, ● ; 220, ◐ ; 250, ○ ; 280

Fig. 6 Arrhenius plots for methoxylation of 1,3-dihalopropanes

● : DCP, ◐ : BCP, ○ : DBP

Table 2 Activation energies and entropies of activation of the methoxylation

Substrate	Substituted group	Activation energy (J/mol)	Entropy of activation (J/deg·mol at 220°C)
BCP	Br and Cl	58100	-202
	Br	52600	-211
	Cl	63900	-192
DBP	Br	53200	-211
DCP	Cl	59600	-210

応温度を変えても、転化率 50% 付近で平衡に達した⁹⁾。しかしながら、1,3-ジハロプロパンとメタノールとの反応では、いずれの出発物質を用いてもメタノールの存在で、基質から脱離したハロゲンがハロゲン化メチルとして固定されるため、反応温度が高くなったり、 W/F が増加すると転化率は順調に増大した。また、通常の熱分解や接触熱分解で観察される脱ハロゲン化水素反応はまったく認められず、きわめて特異な反応である。

すなわち、BCP の場合、不均化反応とメトキシ化反応は並行して進行し、臭素原子が塩素原子に比較して炭素との結合エネルギーが小さいこと¹⁰⁾や立体障害が大きいことなどから、容易にメトキシ化を受けて、1-クロロ-3-メトキシプロパンを生成し、最終的に 1,3-ジメトキシプロパンを生成すると考えられた。

なお、BCP を含水メタノール中で水酸化ナトリウムを用いて処理する場合、大部分は脱ハロゲン化水素反応であり、メトキシ置換反応はきわめて少ない。

触媒が適量ではメトキシ化反応率はほぼ一定の値を示したが、少なすぎても、多すぎても偏倚した事実は興味ある結果であるが、その原因については明快に説明することはできない。

しかしながら、BCP の不均化反応で生成する DBP および DCP もメトキシ化反応を受けるが、表 1 で DBP の生成量が少ないことや、図 2 および 3 にみられるように DBP のメトキシ化がすみやかであったことから考えて、生成した DBP が容易に消費されるため見かけ上のメトキシ化は DBP と BCP の間であまり差異は認められなかったと考えられる。

活性アルミナ上でのメタノールとの共熱分解で基質が 1,1,2-トリクロロエタンおよび 3,4-ジクロロ-1-ブテンではメトキシドイオンによる求核的攻撃によって脱塩化水素反応が選択的に起こって、それぞれ塩化ビニリデン^{3)~6)}およびクロロブレン⁷⁾⁸⁾を生成する。また、2-クロロエチル化合物とメタノールとの共熱分解では反応が求核的であることを示す反応定数 ρ^* 値として +0.49 が得られている¹¹⁾。一方、活性アルミナ上での BCP の DBP と DCP への不均化反応機構として、解離生成したハロゲン化物イオンが BCP を攻撃する S_N2 機構が考えられている⁹⁾。

これらの実験結果と合わせ考えると、一連の反応機構はつぎのように考えられる。

不均化反応

メトキシ化反応

ハロゲン化メチルの生成反応

(7) 式に示すように、アルミナの活性点で BCP がカルボニウムイオンとハロゲン化物イオンに解離し、生成したハロゲン化物イオンが BCP を攻撃する S_N2 機構でハロゲン置換が起こり、不均化反応は進行する。メトキシ化反応の場合は、活性アルミナの塩基点上でメタノール分子のヒドロキシル基の水素結合によってアルコール分子が吸着する結果、メトキシドイオンの生成が容易となり¹²⁾、この陰イオンが BCP の電子密度の小さい末端炭素を攻撃する S_N2 機構でメトキシドが生成する。したがって(8)式と(11)式は競合するが、不均化反応で生成した DBP や DCP も同様の機構でメトキシ化を受けるので最終的には(12)式によって 1,3-ジメトキシプロパンを生成することになる。

本反応で遊離の塩化水素や臭化水素が一部存在することのほか、ほぼ同じ温度条件で活性アルミナ上でメタノールと塩化水素の反応によって塩化メチルが生成することが知られている^{13)~15)}

11) K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1236(1981).

12) J. R. Jain, C. N. Pallai, *J. Catal.*, **9**, 322(1967).

10) J. A. Kerr, *Chem. Rev.*, **66**, 465(1966).

ことから考えて、(13) および (14) 式にしたがってハロゲン化メチルが生成すると考えた。

隣位に塩素が存在する 1,2-ジクロロプロパン¹⁶⁾、1,2,3-トリクロロプロパン¹⁷⁾や塩素化エタン類¹⁸⁾では電子密度の低い水素

- 13) M. S. Thyagarajin, R. Kumar, N. R. Kuloor, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **5**(3), 209(1966).
- 14) E. B. Svetlanov, R. M. Flid, D. A. Gareeva, *Zh. Fiz. Khim.*, **40**, 2302(1966).
- 15) E. B. Svetlanov, R. M. Flid, *ibid.*, **40**, 3055(1966).
- 16) K. Shinoda, *Chem. Lett.*, 1978, 883.
- 17) K. Shinoda, K. Yasuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 633(1981).

原子がメトキシドイオンの求核攻撃を受けると同時に隣位の塩素が脱離する脱塩化水素反応 (E2) で 2-クロロプロペン、2,3-ジクロロプロペンや塩素化エチレン類のオレフィン類を生成したのに対し、1,3-ジハロプロパンがプロトン脱離しないのは攻撃点水素原子の酸性 (電子密度が高い) が低いことと、隣位にハロゲンが存在しないため、末端炭素をメトキシドイオンが求核攻撃し、ハロゲンが置換反応を受けてメトキシ置換体を生成するものと考えている。

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養田実博士に深謝いたします。

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

Methoxylation of 1,3-Dihalopropanes with Methanol over Activated Alumina Catalyst†

Kiyonori SHINODA* and Kensei YASUDA

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

1-Bromo-3-chloropropane (BCP) was methoxylated with methanol over activated alumina into 1-halo-3-methoxypropanes and 1,3-dimethoxypropane, and the catalytic reaction was accompanied by the disproportionation of BCP into 1,3-dibromopropane (DBP) and 1,3-dichloropropane (DCP) at the temperature range from 160 to 280°C. Furthermore, no dehydrohalogenation of BCP into allyl halides was observed in the catalytic reaction over the activated alumina with methanol.

Since halogen atoms were converted into methyl halides, methoxylation of BCP was always more favorable than disproportionation of BCP into DBP and DCP. The degree of methoxylation was found to be almost constant with the increase in the molar ratio of methanol to BCP. The yields of products due to methoxylation increased with the increase of the reaction temperature as well as with the increase in the contact time for the reaction (W/F). The bromine atom in 1,3-dihalopropanes was more preferentially replaced by the methoxyl group than the chlorine atom. The kinetic results obtained also indicated the lower reactivity of 1,3-dihalopropanes in the following order: DBP > BCP >> DCP.

It is considered that the methoxide ion generated on the basic sites of activated alumina attacks the terminal carbon of 1,3-dihalopropane through a S_N2 reaction mechanism.

† Reaction of Chlorohydrocarbons. XXXI.