(昭和39年8月4日受理)

脂肪族ジアミンの合成に関する研究 (第9報)

3-(2-テトラヒドロフリール) プロピルクロライドの塩化水素による開環反応, 主に 1,4,7-トリクロルヘプタンの合成

木村 午朗*・山本 耕介*・伊藤 勝

Studies on the Syntheses of the Aliphatic Diamines. IX.

The Ring Opening Reaction by Hydrogen Chloride of 3-(2-Tetrahydrofuryl) Propylchloride. Namely, Synthesis of 1,4,7-Trichloroheptane.

Goro KIMURA*, Kosuke YAMAMOTO* and Masaru ITO*

The ring opening reactions of 3-(2-tetrahydrofuryl) propanol and 3-(2-tetrahydrofuryl) propyl chloride by hydrogen chloride were investigated. At first, the effect of the kinds and amount of catalyst, the amount of hydrogen chloride, the reaction temperature and the rate of induction of hydrogen chloride were investigated for obtaining of 1,4,7-trichloroheptane as an end product with high yield from 3-(2-tetrahydrofuryl) propyl chloride. This ring opening reaction is an ionic reaction and the catalyst and water were required to proceed the reaction. Among the Friedel-Crafts type catalysts, zinc chloride was the best and the ring opening velocity as well as the percentage of yield became higher with more catalyst. The reaction at 120~160°C made the ring opening rate faster but the formation of polychloro ether increased, while the ring opening rate was slow at 70~85°C and the best result was obtained at around 100°C. The presence of 1~2 moles of water in concentrated hydrochloric acid against 1 mole of raw material gave greater ring opening velocity. An initial ring opening reaction with feed of less hydrogen chloride yielded 55~57% 1,4-dichloroheptanol-7 from the 1-2 cut and 43~45% of 1,7-dichloroheptanol-4 from 1-5 cut. In the intermediate stage of reaction, there was the formation of a mixture of 75~85% of 1,4,7-trichloroheptane and 10~15% of 1,7-dichloroheptene-3, but in the final stage the yield of 1,4,7-trichloroheptane was 95%. Namely, larger part of 1,4,7-trichloroheptane was formed from chlorination reaction of dichloroheptanol, while 1,7-dichloroheptene-3 was formed by

* 東洋高压工業 K.K 中央研究所 (横浜市戸塚区公田町)

* Central Research Laboratory, Tōyōkōatsu Industries. Inc., (Kudencho, Totsuka-ku, Yokohama, Japan)

the intramolecular dehydration reaction of 1,7-dichloroheptanol-4 and then yielded 1,4,7-trichloroheptane easily by addition of hydrogen chloride in the presence of zinc chloride catalyst. In case of using 3-(2-tetrahydrofuryl)propanol as a starting material, 1,4,7-trichloroheptane was obtained in 95% yield by the induction of hydrogen chloride in the presence of zinc chloride catalyst in the absence of water from the beginning.

I. 緒 言

フルフラールとアセトアルデヒドを原料とする 1,9-ノナメチレンジアミンの合成工程¹⁾に関連して出発原料に 3-(2-テトラヒドロフリール)プロパノール, 3-(2-テトラヒドロフリール)プロピルクロライドを用いた場合の塩化水素による開環反応について検討した。最終生成物として 1,4,7-トリクロルヘプタンの収率向上のため触媒の種類および量, 塩酸量, 反応温度, 塩化水素の導入速度などの反応条件について検討した。塩化水素による初期開環生成物の組成比を明らかにするとともに 1,7-ジクロルヘプテン-3 と塩化水素の付加反応による 1,4,7-トリクロルヘプタンの合成, 3-(2-テトラヒドロフリール)プロパノールより 1,4,7-トリクロルヘプタンの 1 段合成法などの検討をおこなった。これらの結果より 3-(2-テトラヒドロフリール)プロパノールの塩化水素

の開環反応による 1,4,7-トリクロルヘプタンの生成機構は 図1 に示すようにイオン反応によることを認めた。本反応に関しては東ドイツ特許²⁾に定性的に記載されているにすぎない。すなわち, この東ドイツ特許は 1,7-ジプロムヘプテン-3 の合成に関するもので, 塩化水素物の 1,7-ジクロルヘプテン-3, 1,4,7-トリクロルヘプテン生成物の物性, 収率については発表がない。本報告中に使用する物質略号を図1のカッコ内に示した。

II. 実験および分析法

1. 試薬類 塩化亜鉛, 塩化アルミニウム, 塩化第二鉄, 塩酸, 硫酸, ショウ酸, 各種の溶剤などは和光純薬製, 氷酢酸, 塩化アセチルは純正化学製の試薬一級および特級品を使用した。塩化水素ガスは濃塩酸+濃硫酸滴下法³⁾により発生ガスを濃硫酸で乾燥後, 使用した。

2. 原料の合成

TPA : 第7報⁴⁾に示すようにフルフラールとアセトアルデヒドの縮合により合成した 3-(2-フリール)アクロレインの水素化生成物を蒸留精製したもので, bp 104~5°C/10 mm Hg, d_4^{25} 1.0022, n_D^{25} 1.4562 である。

TPC : TPA を 80~85°C に加熱し, 塩化水素を導入し反応生成物を水洗後, 5%炭酸ナトリウム水溶液で中和洗浄し, ベンゼンで抽出, 無水硫酸ナトリウムで乾燥後, ベンゼンを留去し協和科学製コンセントリック型精留器(理論段数88段)を使用し還流比 1:5 にて減圧分留(本報に示す減圧分留はすべて同器を使用)した。bp 54~55°C/3 mm.

図1 TPA より TCH の生成反応機構

Hg, d_4^{22} 1.0458, n_D^{22} 1.4608 で収率 90.5% でえた。

元素分析 $C_7H_{11}ClO$ として

	C	H	Cl
計算値 (%)	56.56	8.81	23.86
実験値 (%)	56.48	8.75	23.90

3-(2-テトラヒドロフリール)プロピルアセテート：無水酢酸 180 g を 140~145°C に加熱し、還流させながら TPA 130 g を 1 hr を要して滴下し、滴下終了後、1 hr かきまぜを続けた後、無水酢酸を留去し水洗、中和、乾燥後、減圧分留し収率 92% でえた。bp 78~79°C/3 mm Hg, d_4^{20} 1.0154, $n_D^{24.5}$ 1.4401

元素分析 $C_9H_{16}O_3$ として

	C	H
計算値 (%)	62.76	9.36
実験値 (%)	62.82	9.31

3. 開環反応実験法 図2に示すように温度計、還流冷却器、塩化水素ガス導入管、試料採取口、かくはん器を備えた五ツ口フラスコに原料と一定量の触媒（多くの場合、塩化亜鉛）および 36% 塩酸を加え、窒素ガスを通じて空気を置換後、内容物をかきまぜながら処定温度（多くの場合 100~105°C）に加熱して乾燥塩化水素ガスを導入した。反応初期の 3~10 min は塩化水素の導入速度を大きくし、2 l/min 程度とし、反応系内を塩化水素で飽和させる。その後は還流冷却器上部から排気が 1~2 cc/sec 程度に導入速度を調節し、通常平均導入速度は 8~10 l/hr である。この開環反応を空気存在下で実施すると反応生成物の IR はカルボニル基の強い吸収を示し、ビス-(3-クロロプロピル) ケトン (bp 100°C/4 mm Hg) の生成が認められた。それゆえ、装置内の空気を窒素ガスで十分置換した後反応途中に空気の混入を予防しながら開環反応をおこなえばケトンは生成しない。このケトンは〔1〕式に示すように TPC の塩化水素初期開環生成物の 1,7 DCHA-4 の空気酸化により

生成したものと考えられる。

4. 開環反応生成物の分離および分析法

i. 精留、赤外線スペクトル (IR) の利用 反応生成物を水洗し、5% 炭酸ナトリウム水溶液で中和洗浄後、ベンゼンで抽出、乾燥し、ベンゼンを留去後、減圧分留し TPC, DCH, TCH をえた。ジクロルヒドリン類が混在の場合、TCH と 1,4 DCHA-7, 1,7 DCHA-4 は沸点が近似のため、分留が困難である。この混合物の分析は IR を使用し、水酸基の吸収を使用してベースライン法で算出した。この IR ベースライン法の分析誤差は ± 5% である。使用の赤外線分光器は Perkin-Elmer 21 型でサンドイッチ法により測定した。TPC, DCH, TCH の IR は図3に示した。DCH, TCH の沸点、比重、屈折率および元素分析結果を表1に示した。

表1 DCH, TCH の物性および元素分析

品名	元素分析			bp°C/ 3mm Hg	d_4^{25}	n_D^{25}
		C	H			
DCH ($C_7H_{12}Cl_2$)	計算値 (%)	50.32	7.23	42.45	70~72	1.0853 1.4700 (30°)
	実験値 (%)	50.11	7.20	42.50		
TCH ($C_7H_{10}Cl_2$)	計算値 (%)	41.31	6.43	52.26	81~82	1.1881 1.4875 (22°)
	実験値 (%)	41.38	6.39	52.22

図3 TPC, DCH, TCH の IR

ii. ガスクロマトグラフ法 一定時間おきに試料採取口より反応生成物をサンプリングし、コタキ製ガスクロマトグラフ装置 Gu-12 型を使用し、カラムにシリコングリス（担体キセライト）を充填し、水素をキャリアーガスとして 180°C で分析した。反応中間体のジクロルヒドリン類はカラム中で脱塩化水素反応を生起して TPC のピークとなるため採取した試料のガスクロマトグラフは TPC, DCH および TCH の三つのピークのみとなる。これらの三成分の分析には精製品の検量線を作

図2 THFPC の塩化水素開環反応装置

製して分析をおこなった。このガスクロマトグラフ法はジクロロヒドリン類およびポリエーテル類を定量できない欠点があるが、DCH, TCH の敏速簡便定量法である。

iii. 1,7-DCHA-4, 1,4-DCHA-7 およびこれらのモノアセテートの分析法 初期開環生成物の確認のための分析法である。開環反応生成物を氷水中に投入して有機層を水洗, 5% 炭酸ナトリウム水溶液で中和後, エーテルで抽出する。水洗水もエーテルで抽出し, 有機層と合して無水硫酸ナトリウムで乾燥する。エーテルを留去後, 残さを無水酢酸と重量比 1:1 で還流下に 2 hr 加熱する。このアセチル化混合物を多量の水中で窒素ガスを吹き込みながら煮沸, 水洗 3 回後, ベンゼンで抽出, 乾燥後, 減圧分留し, TPC, DCH, TCH および 1,7-ジクロル-4-アセトキシヘプタン (1) と 1,4-ジクロル-7-アセトキシヘプタン (2) の混合物 (bp 105~115°C/2 mm Hg) をえた。沸点が近似のため精留が困難で次 5 節に示す方法で (1) および (2) の純品を合成分離し, これを標準としてガスクロマトグラフ法で分析した。

5. 1,7-ジクロル-4-アセトキシヘプタン (1), 1,4-ジクロル-7-アセトキシヘプタン (2) の合成法 TPC 148.5 g, 塩化アセチル 120 g, 塩化亜鉛 0.01 g の混合物を 60~80°C で 1 hr 還流下に加熱後, 水洗, 中和, 乾燥後, 蒸留し bp 105~115°C/2 mm Hg にて (1) および (2) の混合物 [元素分析 (%) C 47.61, H 7.03, Cl 31.33 (計算値 C 47.59, H 7.10, Cl 31.22)] を収率 94% でえた。この関係を [2] 式に示した。混合物のガスクロマトグラフの分析結果は第 1 と第 2 の二つのピークがえられた。それぞれをコールドトラップで採取し, 第 1 および第 2 のピークの IR を 図 4 に示した。第 1 ピークの IR は (1), 第 2 ピークの IR は (2) である。とくに第 2 ピークは 3-(2-テトラヒドロフルール) プロピルアセテートをチオニルクロリドで開環した最終反応生成物の 1,4-ジクロル-7-アセトキシヘプタン [3-(2-テトラヒドロフルール) プロピルアセテート 172 g (1 mol) ピリジン 10cc の混合液にチオニルクロリド 143 g (1.2 mol) を徐々に滴下し, 還流下 (65~95°C) に 6 hr かきまぜ, SO₂ ガスの発生が減少したのを認めた後, 反応物をかきまぜながら氷水中に添加し, ベンゼン抽出, 乾燥後, 減圧分留 bp 123~125°C/2.5~3 mm Hg) した。収率 87%。この関係を [3] 式に示した。] のガスクロマトグラフのピークおよび IR と一致し, かつ元素分析値が前記 (1) と (2) の混合物とよく一致する。これより第 2 ピークは 1,4-ジクロル-7-アセトキシヘプタン (2) と判断した。したがって第 1 ピークは 1,7-ジクロル-4-アセトキシヘプタン (1) になる。

図 4 1,7-ジクロル-4-アセトキシヘプタン (1) および 1,4-ジクロル-7-アセトキシヘプタン (2) の IR 実線 (1), 鎖線 (2)

6. 1,7-ジクロルヘプテン-3 (DCH) および 1,4,7-トリクロルヘプタン (TCH) の確認 TPA の臭化水素による開環反応でえた, 1,7-ジブromヘプテン-3, 1,4,7-トリブromヘプタンの物性については第 8 報³⁾に示すように他の原料からの合成により, 2~3 の文献発表があるが, 本報告でえられた DCH および TCH の物性および構造決定の報告が見当たらないので, その確認実験をおこなった。

i. 1,7-ジクロルヘプテン-3 (DCH) の確認 DCH は 図 3 の IR に示すように 970 cm⁻¹ に単独トランス二重結合の深い吸収があり, 水添するとこの吸収は完全に消失する。水添生成物の 1,7-ジクロルヘプタンをジニトリル化後, 加水分解するとアゼライン酸が生成する。また DCH をアセテートにかえ, 加水分解して 3-ヘプテン-1,7-ジオールを得た後, 硝酸酸化するとコハク酸が生成した。マロン酸とコハク酸の混合物が得られる筈であるが, マロン酸は酸化分解して炭酸ガスと酢酸になり, 二塩基酸としてコハク酸のみをえた。次に DCH をジニトリル化後, 加水分解し生成した 3-ヘプテン-1,7-ジカルボン酸を硝酸酸化するとコハク酸とグルタル酸がえられる。前記の 3-ヘプテン-1,7-ジオール, 3-ヘプテン-ジカルボン酸の IR は 図 5 に示すように 970 cm⁻¹ 付近に単独トランス二重結合の深い吸収があり, 第 8 報³⁾で得られた 1,7-ジブromヘプテン 3-から合成した 3-ヘプテン-1,7-ジオール, 3-ヘプテン-ジカルボン酸のそれぞれの IR と全くよく一致する。これらの結果より DCH

は 1,7-位に 2 個の塩素を有し, 3 位に二重結合を有する構造の 1,7-ジクロルヘプテン-3 であることが確認された。検討をおこなった合成コースを 図 6 に示した。

図 5 3-ヘプテン-1,7-ジオール (1), 3-ヘプテン-1,7-ジカルボン酸 (2) の IR
実線…(1) 鎖線…(2)

図 6 DCH より各種誘導体の合成

1,7-ジクロルヘプタンの合成: DCH 50 g をメタノール 200 cc に溶解し, 白金触媒 5 g の存在下に常圧水添すると二重結合 1 個に相当する水素の吸収が認められ, 減圧分留すると bp 97~98°C/2 mm Hg, d_4^{25} 1.0410, n_D^{25} 1.4570 にて 1,7-ジクロルヘプタンを収率 93% でえた。

アゼロニトリルの合成: 1,7-ジクロルヘプタン 30g, シアン化ナトリウム 19.5 g, メチルセロソルブ 60 g の混合液を 127~130°C で 6 hr 反応後, 塩化ナトリウムをロ別, 溶媒を留去後, 減圧分留し, bp 183~184°C/11 mm Hg, n_D^{25} 1.4426 でアゼロニトリルを収率 90% でえた。

アゼライン酸の合成: アゼロニトリルより第 8 報⁹⁾の方法と同様の加水分解法により, アゼライン酸を収率 80% でえた。bp 226°C/10 mm Hg, mp 106°C (水から再結晶), 中和価 596.5 (第 8 報の結果とよく一致)。このアゼライン酸はオレイン酸のオゾン酸化分解法でえたアゼライン酸と混融試験の結果, 融点降下は認められなかった。

1,7-ジアセトキシヘプテン-3 の合成: DCH 84 g, 氷酢酸 400 g, 酢酸ナトリウム 124 g の混合液を還流下に 3 hr 反応後, 氷酢酸を留去し, 塩化ナトリウムをロ別後, ベンゼンで抽出, 中和, 水洗, 乾燥後, 減圧分留し 1,7-ジアセトキシヘプテン-3 を bp 118~119°C/5 mm Hg

(文献値⁹⁾ 110~112°C/3 mm Hg) で収率 83% でえた。

3-ヘプテン-1,7-ジオールの合成: 1,7-ジアセトキシヘプテン-3 42.8 g, カセイソーダ 22 g, 水 60 cc を 90~100°C にて 5 hr かきまぜ反応後, 酢酸で中和し, 減圧下に水を留去後, エーテルで抽出, 乾燥後, 減圧分留し bp 147~149°C/10 mm Hg, d_4^{20} 0.9892, n_D^{25} 1.4664 (文献値⁹⁾ 156°C/19 mm Hg) にて 3-ヘプテン-1,7-ジオールを収率 90% でえた。

コハク酸の合成: 3-ヘプテン-1,7-ジオール 20 g を 60% 硝酸 60 cc と 65~95°C で 8 hr かきまぜ反応後, 濃縮し, 結晶を水から再結晶すると mp 184~5°C 中和価 952.0 (計算値 950.3) のコハク酸を収率 75% でえた。純品コハク酸と混融試験の結果, 融点降下は認められなかった。

1,7-ジシアノヘプテン-3 の合成: DCH 60 g シアン化ナトリウム 37.5 g ジメチルスルホオキシド 150 g の混合液を 90~130°C で 2 hr 加熱後, 溶剤を留去, ろ過後, ベンゼンで抽出, 水洗, 乾燥後, 減圧分留し bp 176°C/10 mm Hg, d_4^{20} 0.9432, n_D^{25} 1.4632 (第 8 報⁹⁾と一致) で 1,7-ジシアノヘプテン-3 を収率 93% でえた。

3-ヘプテン-1,7-ジカルボン酸の合成: 第 8 報⁹⁾に示す加水分解法と同様の操作法により, 1,7-ジシアノヘプテン-3 から 3-ヘプテン-1,7-ジカルボン酸を bp 180~182°C/1 mm Hg, mp 68.5~69.5°C (水から再結晶), 中和価 598.5 (第 8 報の結果と全く一致) で収率 92% でえた。

コハク酸, グルタル酸の合成: 3-ヘプテン-1,7-ジカルボン酸 40 gr を 60% 硝酸 140 cc と 65~100°C で 10 hr かきまぜ酸化反応後, 濃縮し, えた結晶をエチルエステル化後, 減圧分留し, bp 85~86°C/6 mm Hg, n_D^{25} 1.4202 にてコハク酸ジエチルエステル, bp 103~104°C/7 mm Hg, n_D^{25} 1.4240 でグルタル酸ジエチルエステルをえた後, 各留分をケン化後, 塩酸酸性とし, 濃縮後, 水から再結晶し mp 184~185°C, 中和価 951.0 (計算値 950.3) のコハク酸と mp 97~98°C 中和価 849.2 (計算値 849.4) のグルタル酸をえた。

ii. 1,4,7-トリクロルヘプタン (TCH) の確認

1,4,7-トリアセトキシヘプタンの合成: TCH 101.7 g 酢酸ナトリウム 135 g, 氷酢酸 250 cc の混合液を 8 hr 還流下に反応後, 酢酸を留去し, ロ別後, ベンゼン抽出, 乾燥後, 減圧分留すると bp 142~143°C/10 mm Hg, n_D^{25} 1.4443 (文献値⁷⁾ bp 142°C/10 mm Hg, n_D^{25} 1.4440) に

て 1,4,7-トリ アセトキシヘプタンを収率 80% でえた。

1,4,7-ヘプタントリオールの合成: 1,4,7-トリアセトキシヘプタン 55 g, カセイソーダ 20 g, 水 100 cc を 90°C にて 5 hr かきまぜ反応後, 酢酸で中和し, 減圧下に水を留去後, エタノールで抽出, 濃縮, 口過を3回くりかえした後, 減圧分留し bp 203~205°C/11 mm Hg, n_D^{22} 1.4743, d_4^{20} 1.0834(文献値 bp 202~4°C/11 mm Hg⁷⁾ n_D^{25} 1.4773⁸⁾, d_4^{20} 1.0840⁹⁾ にて収率 75% で 1,4,7-ヘプタントリオールを得た。

コハク酸の合成: 1,4,7-ヘプタントリオール 20 g を 60%硝酸 80 cc と 65~100°C で 10 hr 酸化するとコハク酸を収率 70% でえた。

以上の結果より開環生成物の TCH は 1,4,7-位に塩素を有する 1,4,7-トリクロルヘプタンと認められた。

III. 実験結果とその考察

1. 3-(2-テトラヒドロフリール) プロピルクロライド (TPC) の塩化水素による開環予備実験 第8報⁵⁾ で得た TPA の臭化水素開環反応の知見を応用して TPC の塩化水素の1段開環反応により, DCH を高収率で取得することを当初の目的として無触媒下で 100~105°C にて TPC に塩化水素 (導入速度 8 l/hr/mol) を長時間反応させたが, 開環速度が遅く, DCH の収率 2~3%, TCH の収率 5~6% にすぎなかった。また別個の実験にて TPC と 36% 塩酸を 50~60°C に長時間加熱する

と 1,7-DCHA-4, 1,4-DCHA-7 のジクロルヒドリン類を生成し, 次にジクロルヒドリン類を常圧あるいは減圧下 (20~25 mm Hg) に 100°C 以上に加熱すると容易に脱塩化水素反応を生起して出発原料の TPC にもどり, DCH の収率は僅少であった。これらの事実から開環速度を促進し, かつ DCH の収率を増加するために反応系内に濃塩酸としての水の存在, 適正触媒の選定, 塩化水素の導入量の増加, 反応温度および時間の影響を検討することにより, 手がかりを得られるものと考え, 検討した結果を表 2, 3 に示した。反応生成物は 4 の分析法により測定した。

表 2 に示すように Friedel-Craft 型触媒として塩化アルミニウム, 塩化第二鉄を用いた場合は開環速度が遅く, 硫酸は濃度の増加とともに開環速度は大となるが, 重合物が増加する欠点がある。この点, 触媒として塩化亜鉛が好適と考えられ, 使用量の増加するほど開環速度は大となる。しかし DCH に対し TCH の生成比率が増加する。当初反応系内に存在させる 36% 塩酸量の多いほど開環速度は遅くなるが, DCH の生成比率が増加する。36% 塩酸を用い, 反応温度 100~160°C の影響について検討した結果 (表 3) では高温ほど開環速度が大となるが 120°C 以上の高温では重合物の生成量が多く, 低温ほど DCH の生成比率が増加する。すなわち DCH の生成比率を大きくするためには塩化亜鉛の触媒量を少なく, 塩酸量を多くし, 100°C 前後で反応させればよいということになる。しかしこの反応条件下では反応速度

表 2 開環反応生成物におよぼす触媒の種類および量の影響
TPC 148.5 g (1 mol), 塩化水素導入速度 8 l/hr, 反応温度 100~105°C

実験 No	触 媒		36% 塩 酸 (水のモル数) g	反応時間 hr	反 応 生 成 物 (mol)					
	種 類	g			TPC	ジクロル ヒドリン	DCH	TCH	生成物合計	蒸留残 (g)
1	—	—	28 (1)	22	0.810	0.138	0.025	0.061	1.034	未測定
2	AlCl ₃	24	42 (1.5)	22	0.660	0.190	0.030	0.180	1.060	"
3	FeCl ₃	30	42 (1.5)	22	0.686	0.065	0.071	0.123	0.945	"
4	AlCl ₃ +FeCl ₃	15+15	42 (1.5)	22	0.640	0.087	0.089	0.079	0.895	"
5	30% H ₂ SO ₄	470	0	15	0.387	0.053	0.212	0.296	0.948	"
6	50% H ₂ SO ₄	620	0	15	0.148	0.040	0.330	0.425	0.943	"
7	60% H ₂ SO ₄	770	0	20	0.059	0.007	0.272	0.474	0.812	"
8	ZnCl ₂	8	28 (1)	22	0.708	0.058	0.074	0.172	1.012	1
9	"	15	28 (1)	22	0.217	0.178	0.140	0.420	0.955	15
10	"	20	28 (1)	22	0.145	0.061	0.127	0.601	0.934	15
11	"	30	28 (1)	22	0.017	0.041	0.088	0.785	0.931	10
12	"	60	28 (1)	22	0.011	0	0.012	0.928	0.951	7
13	"	60	57 (2)	22	0.012	0	0.037	0.868	0.917	10
14	"	60	113 (4)	22	0.011	0	0.082	0.765	0.858	7
15	"	60	169 (6)	22	0.118	0.008	0.085	0.728	0.939	5
16	"	60	253 (9)	22	0.124	0.011	0.194	0.657	0.986	2
17	"	60	338 (12)	22	0.240	0.089	0.186	0.486	1.001	3

表 3 開環反応生成物におよぼす反応温度の影響

TPC 148.5 g (1 mol), 塩化亜鉛 15 g, 36% 塩酸 400 g をガラス製オートクレープ中で 22 hr かきまぜ (電磁式)

実験 No	反応温度 °C	反 応 生 成 物 (mol)					蒸留残 (g)
		TPC	ジクロロヒドリン	DCH	TCH	生成物合計	
1	100	0.259	0.023	0.205	0.490	0.977	3
2	120	0.200	0.011	0.175	0.550	0.936	3
3	140	0.029	0.002	0.123	0.729	0.883	11
4	160	0.013	0.001	0.082	0.711	0.807	13

が遅い欠点があり、いづれにしろ本反応形式では DCH のみを 1 段で高収率で合成することは困難と考えられる。蒸留残の IR は水酸基の吸収がなく、エーテル結合の吸収が強い。蒸留残を常圧下で強制高温蒸留すると分解しながら留出し、留出物は TPC, DCH, TCH の混合物であった。また蒸留残に塩化亜鉛を加え、100~110°C で塩化水素を導入反応後、蒸留すると留出物の大部分は TCH であった。したがって蒸留残重合物の主成分はジクロロヒドリン類の脱水生成物、および開環重合生成物であるポリクロルエーテル類と考えられる。

2. 3-(2-テトラヒドロフリール) プロピルクロライド (TPC) よりトリクロロヘプタン (TCH) の合成
前節の実験により DCH を 1 段で合成することは困難と考えられたので、本節では TPC より TCH を高収率で合成するための反応条件としてさらに反応系内の塩酸量、反応温度、塩化亜鉛触媒量の影響について検討した。反応生成物中の TCH の分析は ii 法 (ガスクロマトグラフ) により測定した。図 7 には反応系に当初から存在させた塩酸量の影響について示した。塩酸量の多いほど比例的に TCH の生成速度が遅くなる。この理由は多量の水が存在すると触媒の活性が低下するためと考えられる。TPC 1 mol に対し 36% 塩酸 57 g (水の存在量

図 7 TCH の生成速度におよぼす塩酸量の影響

TPC 1 mol (148.5 g), 塩化亜鉛 60 gr, 反応温度 100~105°C
塩化水素導入速度 8~10 l/hr

図 8 TCH の生成速度におよぼす反応温度の影響

TPC 1 mol (148.5 g), 塩化亜鉛 60 gr, 36% 塩酸 57 gr
(水 2 mol 相当), 塩化水素導入速度 8~10 l/hr

図 9 TCH, DCH の生成速度におよぼす塩化亜鉛触媒量の影響

TPC 1 mol (148.5 g), 36% 塩酸 28 gr (水 1 mol 相当),
反応温度 85 ± 2°C, 塩化水素導入速度 8~10 l/hr

2 mol) 以下で反応させることが望ましく、とくに 36% 塩酸 28 g (水 1 mol 相当) 存在のときに TCH の生成速度が最大となる。前節では反応温度の影響として 100~160°C で検討し、高温よりも 100°C がポリクロルエーテルの副生少なく好ましいことを示したが、100°C 以下の低温の場合の検討を実施していなかったため図 8 にはこれらの結果を示した。70, 85°C よりも 100°C の方が TCH の生成速度が大であることがわかった。図 9 には塩化亜鉛触媒量の影響について示し、触媒量の多いほど TCH の生成速度がはやくなる。

3. 塩化水素の付加反応によるジクロロヘプテン (DCH) よりトリクロロヘプタン (TCH) の合成 図 9 に示すように TPC の塩化水素による開環反応で TCH とともに DCH も生成するが、その生成率は原料に対し

14~15% が最高で、反応時間の推移および TCH の生成率の増加とともに、反応中期から後期にかけて徐々に減少し開環最終生成物は TCH のみになる。この傾向は DCH に塩化水素が付加して TCH のみを生成するためと考えられるので、この証明実験をおこなった。すなわち DCH 167 g (1 mol), 36% 塩酸 28 g (水 1 mol 相当), 塩化亜鉛 33 g の混合液を 85°C に加熱し、十分かきまぜながら乾燥塩化水素ガスを導入 (30 l/hr) した。反応生成物を 30 min 毎に採取しガスクロマトグラフ (分析法 ii) で分析し、この結果を表 4 に示したが、塩化亜鉛触媒の存在下で DCH に塩化水素は容易に付加して TCH を生成することが判明した。

表 4 DCH に対する塩化水素の付加反応

DCH 1 mol (167 g), 36% 塩酸 28 g (水 1 mol 相当), 塩化亜鉛 33 g, 反応温度 85°C, 塩化水素ガス導入速度 30 l/hr

実験 No	反応時間 hr	TCH の生成率 mol %
1	0.5	13.3
2	1.0	38.5
3	1.5	61.1
4	2.0	80.6
5	2.5	87.5
6	3.0	93.8
7	3.5	97.1
8	4.0	98.8

4. テトラヒドロフリール・プロピルクロライド (TPC) の塩化水素による初期開環生成物の組成比 TPC の塩化水素による初期開環生成物である 1,7-DCHA-4 と 1,4-DCHA-7 の生成比率を測定した。これらのジクロロヒドリン類を無水酢酸でアセテートにかえた後、ガスクロマトグラフ法で分析した。TPC 1 mol, 36% 塩酸 28 g (水 1 mol 相当), 塩化亜鉛 30 g の混合液を反応温度 100±2°C に加熱しながら塩化水素を導入速度 2 l/hr にて 1,2 hr 反応後、反応生成物を分析法 iii 法により TPC, DCH, TCH および 1,7-ジクロール-4-アセトキシヘプタン (1), 1,4-ジクロール-7-アセトキシヘプタン (2) の組成比を測定した。この結果を表 5 に示した。これより TPC の塩化水素による初期開環生成物の組成比は〔4〕式に示すとおりで 1~2 開裂の方が 1~5 開裂に比較して僅少であるが優先することが判明した。

この実験の目的は反応機構の検索のほかに、エーテル結合の開裂に選択性があり、もしも 1,7-DCHA-4 が初期開環生成物として選択的に得られる可能性があるならば、開環と同時に脱水反応を生起させるような 1 段反応で DCH を高収率で合成する方法を種々検討したいと考えたからである。しかしながら表 5 の実験結果は 1~2 の開裂の方がやや優先することが判明し、1 段反応による DCH の高収率合成の可能性は非常に少ないことが明白になった。すなわち DCH の合成は TPA より TCH を合成し、次に TCH の脱塩化水素反応により DCH を合成することが最良と考えられるに至った。この実験結果は第 10 報⁹⁾に示す。すなわち第 8 報⁹⁾に示した TPA より 1,7-ジブロムヘプテン-3 の合成法と同一結論に達したことになる。

表 5 開環反応中間体の組成

反応条件: TPC 1 mol, 36% 塩酸 28 g, 塩化亜鉛 30 g
塩化水素導入速度 2 l/hr

反応時間 hr	クロライド組成(mol)			計	アセテート組成(mol)			蒸留残* (mol)
	TPC	DCH	TCH		(1)	(2)	計	
1	0.617	0	0	0.617	0.140 (43.0)	0.186 (57.0)	0.326 (100)	0.057
2	0.363	0.076	0.152	0.591	0.147 (45.4)	0.176 (54.6)	0.323 (100)	0.040

注 * ポリエーテルのダイマーと仮定して、蒸留残量数より換算した。

5. テトラヒドロフリール・プロパノール (TPA) よりトリクロルヘプタン (TCH) の一段合成法 TPA を出発原料とする場合、反応の初期段階で TPC と水が生成するので反応率に当初から濃塩酸を存在させる必要

表 6 TPA より TCH の一段合成法

TPA 1 mol (130 g), 塩化水素導入速度 20 l/hr, 添加水なし

実験 No	反 応 条 件			生成物収率 (mol %)			蒸留残 (g)
	ZnCl ₂ g	反応温度 °C	反応時間 hr	TPC	DCH	TCH	
1	60	100	3	33.5	7.4	47.0	16
2	60	100	5	9.0	9.8	69.8	13
3	60	100	7	0.0	3.4	92.0	6
4	80	85	8	0.0	0.3	97.5	4
5	80	100	7	0.0	0.6	94.2	4
6	70	100	8	0.0	0.7	95.2	4

がなく、前 2,3 節の実験結果より塩化水素の導入量を多くすることにより TPA から一段反応で TCH を高収率で合成することが容易と考えられる。この実験結果は表 6 に示すように反応時間の短いときには未反応物の TPC およびポリクロルエーテル

類の蒸留残が多いが、反応時間を長くした場合、すなわち導入量の多いときには TCH を収率 94~97% で得ることができた。

IV. 結 論

TPA, TPC を出発原料とし、最終生成物として TCH を高収率でうるための開環反応条件について検討した。無触媒下では TPA から塩素化反応により容易に TPC を生成するが、テトラヒドロフラン環の開裂速度はおそい。フランエーテル基の開裂反応はイオン反応により、触媒および濃塩酸としての水の存在が必要で、Friedel-Craft 型触媒について検討した結果、塩化亜鉛が最もすぐれ、触媒の多いほど開環速度がはやく、かつ収率も増加する。反応温度は 120~160°C では開環速度がはやいが、ポリクロルエーテル類の生成量が多い。70~85°C では開環速度が遅く、100°C 付近が最良である。原料 1 mol に対し、濃塩酸として水 1~2 mol 存在させると開環速度が大である。初期開環生成物としてエーテル結合の 1~2 開裂により 1,4-DCHA-7 を 55~57%, 1~5 開裂により 1,7-DCHA-4 は 43~45% 生成する。反応中期には TCH 75~85% と DCH 10~15% の混合

物が生成し、最終生成物は TCH に収斂し、収率 95% でうることに成功した。すなわち TCH の大部分は DCHA の塩素化反応で生成し、DCH は 1,7-DCHA-4 の分子内脱水反応により少量生成するが、塩化亜鉛触媒の存在下で塩化水素を容易に付加して TCH を生成することが判明した。これらの結果より、TPA より TCH の生成反応機構は図 1 に示すとおりと考えられる。

付言 本研究の発表を許可された東洋高圧工業 KK 石毛会長、野村社長、大塚専務に深謝します。

文 献

- 1) 木村, 近岡, 有合化 **22** 643 (1964)
- 2) *GP (East)* 11, 021 (1956)
- 3) 実験化学講座 **9** 6 丸善発行
- 4) 木村, 加藤, 有合化 **22** 930 (1964)
- 5) 木村, 山本, 丹羽, 有合化 **22** 936 (1964)
- 6) F. Runge, R. Hueter, H.D. Wulf, *Chem. Ber.* **87** 1438 (1954)
- 7) H. Hinz et al., *Chem. Ber.* **76** 676 (1943); *PB* 52, 020
- 8) C.R. Russell et al., *J. Am. Chem. Soc.* **74** 4543 (1952)
- 9) 木村, 山本, 末吉, 有合化投稿中

協会誌専用

フ ァ イ ル

協会誌専用の保存ファイルを準備しております。

ご希望の方は実費でお頒け致します故代金を添えてお申込み下さい。

定 価 1 部 1 5 0 円 (12 冊 綴 り)

送 料 1 部 6 0 円

ただし東京都内23区の場合のみ5部までは小包送付できますので50円で可。