(昭和41年6月13日受理)

脂肪族ジアミンの合成に関する研究 (第14報)

ブタジエンのクロルメチル化反応

山本 耕介*・木村 午朗*

Studies on the Syntheses of the Aliphatic Diamines. XIV.

Chloromethylation of Butadiene.

Kosuke YAMAMOTO* and Goro KIMURA*

Chloromethylation of 1,3-butadiene gave a mixture of 3-chloro-(4-chloromethyl)-tetrahydropyran (1) and 4-chloro-(3-chloromethyl)-tetrahydropyran (2) in 95%

yield. The selectively hydrolyzed reaction mixture was hydrogenated to give tetrahydropyran-4-methanol (3) and tetrahydropyran-3-methanol (4). From the amounts of (3) and (4), the ratio of (1) and (2) was calculated to be 1:2.

The higher boiling product obtained by the chloromethylation of butadiene was considered to be chloro-(hydroxymethyl)-tetrahydropyrans (5), intermediates for (1) and (2). Starting from (1) and (2), the following compounds were prepared; 5,6-dihydro-(4-hydroxymethyl)-2H-pyran, 5,6-dihydro-(3-hydroxymethyl)-2H-pyran, tetrahydropyran-4-methanol, tetrahydropyran-3-methanol, a mixture of 3-chloro-(4-acetoxymethyl)-tetrahydropyran and 4-chloro-(3-acetoxymethyl)-tetrahydropyran, a mixture of 3-chloro-(4-hydroxymethyl)-tetrahydropyran and 4-chloro-(3-hydroxymethyl)-tetrahydropyran.

The reaction of butadiene with dichlorodimethyl ether gave dichlorodipentenyl ethers with some amount of by-products, chloro-(chloromethyl)-tetrahydropyrans. The major product was 5,5'-dichlorodipentenyl ether (6), and the amount of 1,2-addition product was much less than that of 1,4-adduct. From (6), 5,5'-dihydroxydipentenyl ether and 5,5'-dihydroxydipentyl ether were also prepared.

I. 緒 言

ジオレフィン類とホルムアルデヒドの縮合反応については多数の報告¹⁻⁴⁾があるが、クロルメチル化についての文献はないようである。しかし類似反応として、Pudovik⁵⁾, Dermer⁶⁾ および Emerson⁷⁾ らは各種のクロル

メチルアルキルエーテル類とジオレフィン類の Prins 型付加反応でクロルペンテニルアルキルエーテル類を合成した。一方、モノオレフィン類をクロルメチル化するとクロルヒドリンまたはジクロライドあるいは、それらの混合物が生成することはすでに知られている。

ホルムアルデヒドと塩酸の一次反応生成物であるクロルメタノールがモノオレフィン類の場合と同様に、ジオフィン類に Prins 型付加反応を生起すると〔1〕式のようにクロルヒドリンを生成し、次に、このクロルヒドリ

* 東洋高圧工業 K.K. 中央研究所 (横浜市戸塚区公田町)

* Central Research Laboratory, Tōyō Kōatsu Industries Inc. (Kuden-cho, Totsuka-ku, Yokohama, Japan)

ンの水酸基を塩素化すれば C_6 ジクロライドとなり、シアノ化後、水素化すれば C_7 ジアミンに誘導することができるのでなかろうかと考えた。

筆者らは、この考えのもとにブタジエンのクロルメチル化反応を検討した。この反応についての文献は発表されていない。ブタジエンを直接クロルメチル化したときは目的とする C_6 ジクロライドを単離することはできなかった。[1] 式によって生成したクロルヒドリンは塩素化反応よりも脱塩化水素反応による閉環の方が容易で、[2] 式のようにジヒドロピラン環を生成するものと考えられる。ジヒドロピランはさらにクロルメチル化されるので、ブタジエンのクロルメチル化最終生成物は 3-クロル-(4-クロルメチル)-テトラヒドロピラン (以下 3-C-4CMP と略記) と 4-クロル-(3-クロルメチル)-テトラヒドロピラン (以下 4-C-3CMP と略記) の混合物 (以下混合物を CCMP と略記) であった。

CCMP は 96~98°C/12mmHg で留出する無色透明な液体で、通常の条件下でガスクロマトグラフィーにかけてもピークは1つであり、当初は単一物質かとも考えたが、これより各種誘導体を合成し、CCMP が 3-C-4CMP と 4-C-3CMP の混合物であることを確認した。また、反応生成物の構造確認のために CCMP を出発原料として二、三の新規物質を合成した。無水の態状態でジクロルジメチルエーテルとブタジエンを反応したときは [3] 式に示すように、Prins 型付加反応を生起しジクロルジベンテニルエーテルを主生成物として得、CCMP が副生することを見出した。この合成法および構造確認のための誘導体合成について報告する。

II. 結果と考察

1. ブタジエンのクロルメチル化反応 ブタジエンをクロルメチル化したときの主留分は 96~98°C/12mm

Hg で留出し、普通の条件 (充テン物はシリコングリース, 180°C, キャリヤー水素ガスの流速 30cc/min) でガスクロマトグラフィーにかけてもピークは1つであり、当初は単一物質と考えていた。元素分析値は $C_6H_{10}Cl_2O$ となり、酸素原子1個が存在し、この酸素は赤外線吸収スペクトル (IR) (図 2) より水酸基やカルボニル基の酸素ではなく、エーテル状酸素であることがわかった。このエーテル結合は安定で、アセチルクロライドやチオニルクロライドと長時間反応してもほとんど反応しなかった。そこで、2個の塩素を加水分解してジオールを合成する目的で、カセイソーダ水溶液で加水分解したところ二重結合を有する1価のアルコール、すなわち 5,6-ジヒドロ-(4-ヒドロキシメチル)-2H-ピランと 5,6-ジヒドロ-(3-ヒドロキシメチル)-2H-ピランの混合物が95%の高収率で生成した (3-i)。このアルコールを水素化すると既知物質のテトラヒドロピラン-3-メタノールおよびテトラヒドロピラン-4-メタノールが生成した (3-ii)。したがって、これらの反応は [4] 式のように進行したのと考えられる。

生成したテトラヒドロピラン-4-メタノールとテトラヒドロピラン-3-メタノールの割合が1:2であることなどから、ブタジエンのクロルメチル化反応の主留分は 3-C-4CMP と 4-C-3CMP が 1:2 の混合物であったと考えられる。ジヒドロピランメタノールの二重結合がビニルエーテル型の二重結合としての反応性⁽¹²⁾を示さないことから、二重結合は3位に存在するものと考えられる。

CCMP を [5] 式に示したように酢酸ナトリウムでアセチル化後 (3-iii), メタノリシス (3-iv) して、3-クロル-(4-ヒドロキシメチル)-テトラヒドロピランと 4-ク

ロール-(3-ヒドロキシメチル)-テトラヒドロピラン混合物 (以下 CHMP と略記) を合成した。

この CHMP の IR は、ブタジエンをクロルメチル化したときの高沸点留分の IR (図 3) と全く同一で、沸点、比重および屈折率も近似していた。さらに CCMP より合成した CHMP およびブタジエンを直接クロルメチル化したときの高沸点留分を、それぞれ希カセイソーダ水溶液で処理すると脱塩化水素反応が生じ、5,6-ジヒドロ-(4-ヒドロキシメチル)-2H-ピランと 5,6-ジヒドロ-(3-ヒドロキシメチル)-2H-ピランが生成した (3-

v)。また、塩化亜鉛触媒の存在下に塩化水素と反応すると CCMP が高収率で合成できた (3-vi)。

以上の結果より、ブタジエンをクロルメチル化したときの高沸点留分は CHMP であることがわかった。したがって、クロルメチル化反応終期に反応系を加熱すれば CHMP がさらに塩素化されて CCMP に変化するの、CCMP の収率が向上したものと考えられる (表 1, No. 7, 8, 表 2, No. 18, 19)。

Dermer ら⁴⁾はブタジエンとホルムアルデヒドの反応で 5,6-ジヒドロ-2H-ピランを単離しているが、筆者らのクロルメチル化反応において低温かつブタジエン過剰の条件下で反応したが (表 2, No. 20), 5,6-ジヒドロ-2H-ピランを単離することはできなかった。したがって、5,6-ジヒドロ-2H-ピランのクロルメチル化反応速度は急速であると考えられる。

以上の結果よりブタジエンのクロルメチル化反応は [6] 式のように進行するものと考えられる。

2. ブタジエンとジクロルジメチルエーテルの反応

筆者らがブタジエンのクロルメチル化反応を検討しているときに、Marcus ら¹⁴⁾のブタジエンとジクロルジメチ

ルエーテルの反応による 4-C-3CMP の合成に関する特許がでた。Marcus らはブタジエンとジクロルジメチルエーテルを塩化亜鉛触媒の存在下に反応し 4-C-3CMP を 56% 収率で合成している。

しかし、一方各種クロルメチルアルキルエーテル類とブタジエンを反応するときは Prins 型付加反応が生起することはすでに知られており、筆者らはジクロルジメチルエーテルも同じように Prins 型付加反応を生起することができると考えた。

そこで、新たに合成したジクロルジメチルエーテルに乾燥したブタジエンをできるだけ無水の状態で反応したところ (2-iii), 予想通り Marcus の結果と異なりジクロルジペンテニルエーテルが主生成物で、CCMP が副生した。特に、新たに精製した塩化亜鉛を触媒としたとき

は CCMP の生成量が少い (2-iii, No. 107)。したがって、CCMP は少量の水の触媒作用により生成するものと考えられた。このとき副生した CCMP をブタジエンの直接クロルメチル化で合成した CCMP の場合と同じように、加水分解処理後、水素化するとジヒドロピランメタノール混合物が生成した。したがって Marcus の場合も 4-C-3CMP だけでなく、3-C-4CMP との混合物である CCMP が生成しているのではなかろうかと考えられる。

ジクロルジペンテニルエーテルのうち 5,5'-ジクロルジペンテニルエーテルが多量に生成し、すなわち 1,4-付加反応生成物が多い事実は時に興味がある。5,5'-ジクロルジメチルペンテニルエーテルは新規物質と考えられるので、この構造確認のために [7] 式に示すように、アセチル化後 (3-vii), 加水分解し (3-viii), さらにそれを水素化し (3-ix), 既知物質である 5,5'-ジヒドロキシジペンテニルエーテルを合成した。

III. 実験の部

1. 試薬類 1,3-ブタジエン(以下ブタジエン)は純度 99.5% 以上のものを使用した。塩化亜鉛, 塩化アルミニウム, 塩酸, 硫酸, メチルアルコール, 37%ホルマリンおよびパラホルムアルデヒドは純正化学製, 四塩化炭素は和光純薬製, 亜硫酸ナトリウム, 炭酸ナトリウム, 酢酸ナトリウムなどは関東化学製の試薬を使用した。ジクロルジメチルエーテルは Schneider⁸⁾ の方法にしたがって合成した。パラホルムアルデヒド 150 g を濃硫酸(d_4^{25} 1.84) 500 g に懸濁し, 10~20°C で塩化水素をふき込み飽和すると, 二層に分離するので, 有機層を分取し, 塩化カルシウムで乾燥後蒸留した。常圧下に精留して b.p. 99~101°C の留分のものを使用した。

2. ブタジエンのクロルメチル化反応 パラホルムアルデヒドおよびホルマリンのいずれの場合も 図 1 に示す反応装置を使用した。

図 1 ブタジエンのクロルメチル化反応装置

i. ホルマリンを使用したブタジエンのクロルメチル化反応 所定量の 37% ホルマリンをそのまままたは塩化亜鉛触媒を添加して塩化水素ガスを吹き込み飽和した。塩化水素を飽和した後, 反応液を 30~40°C の温度に加熱し, 塩化水素を 20cc/min 程度の流速で吹き込みながら別の吹き込み口よりブタジエンを導入した。反応初期においてはブタジエンの吸収ははやくや発熱反応である。ブタジエンが飽和すれば, 第2アルカリ洗気ビンの廃気が1泡/sec程度となるようにブタジエンのふき込み速度を調節し, その状態で 30min かきまぜて反応を終了した。反応液は静置後, 有機層を分離し, 水層をエーテルで2回抽出した。有機層とエーテル液は合して水洗後, 5% 亜硫酸ナトリウム水溶液で洗い, さらに水洗して無水硫酸ナトリウムで乾燥後, 蒸留した。CCMP が主留分で b.p. 96~99°C/12mmHg で留出し, 高沸点留分として CHMP が b.p. 100~105°C/2mmHg で留出した。反応条件および結果を表 1 に示した。

表 1 ホルマリンを使用したブタジエンのクロルメチル化反応

実験 番号	反 応 条 件				生 成 物		CCMP*2 収 率
	ホルマリン*1		塩化 亜鉛 (g)	反応 温度 (°C)	CCMP (g)	CHMP (g)	
	(g)	(mol)					
1	80	1	0	30	12	2	14.2
2	80	1	0	30	39	8	46.1
3	80	1	0	40	31	12	36.7
4	80	1	10	30	67	12	79.3
5	160	2	30	30	148	17	87.5
6	160	2	40	40	156	10	92.3
7*3	160	2	40	40	161	4	95.2
8*3	160	2	40	40	163	2	96.4

*1 ホルマリンのホルムアルデヒド濃度 37.5% (亜硫酸ソーダ法による)

*2 ホルムアルデヒドベース

*3 反応終了後, ブタジエンのふき込みをやめて 95°C に 1.5h 加熱攪拌した

ii. パラホルムアルデヒドを使用したクロルメチル化

反応 パラホルムアルデヒドおよび塩化亜鉛を所定量の四塩化炭素に懸濁し, はげしくかきまぜながら塩化水素を吹き込み飽和した。塩化水素が飽和すれば, 所定の反応温度に保持し, i と同様の操作法にしたがい塩化水素ガスおよびブタジエンを導入した。反応液は静置後, 有機層を分取し, 水層はエーテルで2回抽出した。有機層とエーテルは合して水洗液, 5% 亜硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し, さらに水洗し無水硫酸ナトリウムで乾燥後蒸留した。反応条件および結果を表 2 に示した。CCMP 留分を精留

し, b.p. 96~98°C/12mmHg の留分 (d_4^{25} 1.2452, n_D^{25} 1.4883) を得た。

	C	H	Cl
分析値 (%)	42.98	5.70	41.77

理論値 ($C_6H_{10}Cl_2O$) (%) 42.63 5.96 41.95

CHMP を精留し, b.p. 103~104.5°C/2mmHg の留分 (n_D^{25} 1.4882, d_4^{25} 1.2104) を得た。

	C	H	Cl
分析値 (%)	47.02	7.36	24.10
理論値 ($C_6H_{11}ClO$) (%)	47.85	7.36	23.54

図 2 ブタジエンの直接クロルメチル化主留分(CCMP)のIR

図3 プタジエンの直接クロルメチル化高沸点分(CHMP)のIR

CCMP および CHMP の IR を 図2 および 図3 に示した。

表2 パラホルムアルデヒドを使用したプタジエンのクロルメチル化反応

実験番号	反 応 条 件					生 成 物		CCMP*2 収 率
	パラホルム*1		塩化亜鉛 (g)	四塩化炭素 (g)	反応温度 (°C)	CCMP (g)	CHMP (g)	
	(g)	(mol)						(%)
11	62	2	20	250	40	150	15	88.7
12	62	2	30	100	40	114	34	67.4
13	62	2	40	200	40	132	31	78.1
14	62	2	15	200	55	141	21	83.4
15	62	2	25	280	55	151	12	89.3
16	62	2	30	120	55	146	16	86.4
17	62	2	30	200	55	151	14	89.3
18*3	62	2	30	200	55	156	10	92.2
19*3	124	4	30	450	55	316	15	93.5
20*4	62	2	30	200	-20	110	59	62.2

*1 パラホルムアルデヒド純度 97.2% (亜硫酸ソーダ法による)

*2 ホルムアルデヒドベース

*3 反応終了後、プタジエンの吹き込みをやめて還流下に 2hr かきまぜた

*4 プタジエン 290cc (3.5mol) 中に塩化水素を徐々に導入しながら、塩化水素飽和パラホルムアルデヒド-四塩化炭素溶液を滴下した

iii. プタジエンとジクロルジメチルエーテルの反応

ジクロルジメチルエーテルに触媒を加え所定温度に冷却または加熱して、乾燥プタジエンを吹き込み飽和した。プタジエンが飽和すれば廃気が1泡/sec程度になるようにプタジエンの吹き込み速度を調節し、その状態で1.5hr かきまぜて反応を終了した。反応液を水洗後、無

水硫酸ナトリウムで乾燥し蒸留した。未反応ジクロルジメチルエーテルおよび CCMP を留去後、b.p. 100~120°C/1mmHg でジクロルジペンテニルエーテル混合物が留出した。反応条件および結果を 表3 に示した。

ジクロルジペンテニルエーテル留分を精留すると、b.p. 100~110°C/1mmHg で 3,5'-ジクロルジペンテニルエーテルと 3,3'-ジクロルジペンテニルエーテルの混合物 (1,2 付加生成物) が約 20% 留出し、さらに b.p. 114~120°C/1mmHg で 約 80% が留出した。この留分が 5,5'-ジクロルジペンテニルエーテルであった。5,5'-ジクロルジペンテニルエーテル留分を精留し、116~119°C/1mmHg の留分 (d_4^{20} 1.1016, n_D^{25} 1.4890) を得た。

	C	H	Cl
分析値 (%)	53.66	7.33	32.01
理論値 (C ₁₀ H ₆ Cl ₂ O) (%)	53.82	7.23	31.78

3. 各種誘導体の合成

i. CCMP の加水分解反応によるジヒドロピランメタノールの合成 CCMP 169g (1mol) を 6% カセイソーダ水溶液 1700g に加え、はげしくかきまぜながら還流下に均一層となるまで反応した。反応に約 17hr を要した。加水分解水溶液をエーテルで 24hr 連続抽出し、エーテル液よりエーテルを留去後、減圧分留した。b.p. 110~115°C/20mmHg で 5,6-ジヒドロ-(4-ヒドロキシメチル)-2H-ピランが 33g (0.29mol) 留出後、b.p. 120~124°C/20mmHg で 5,6-ジヒドロ-(3-ヒドロキシメチル)-2H-ピランが 75g (0.66mol) 留出した。合計収率 95%。各留分の精留後の物理定数および元素分析結果は次の通りである。

5,6-ジヒドロ-(4-ヒドロキシメチル)-2H-ピラン
b.p. 112~115°C/20mmHg, n_D^{25} 1.4882, d_4^{25} 1.0826

	C	H
元素分析値 (%)	62.67	8.90
理論値 (C ₆ H ₁₀ O ₂) (%)	63.14	8.83

表3 プタジエンとジクロルジメチルエーテルの反応

実験番号	反 応 条 件				生 成 物						
	(CICH ₂) ₂ O		触 媒	反応温度 (°C)	回収原料 (g)	反 応 率 (%)	CCMP		ジクロルジペンテニルエーテル		合計収率*1 (%)
	(g)	種 類					(g)	収 率 (%)	(g)	収 率 (%)	
101	58	AlCl ₃	15	-10	0	100	7	8.3	6	5.4	13.7
102	"	"	8	"	0	"	5	5.9	5	4.5	10.4
103	58	ZnCl ₂	8	20	17	71.4	25	41.4	26	32.6	74.0
104	115	"	10	"	15	87.0	62	42.2	74	38.1	80.3
105	"	"	20	"	7	93.9	46	29.0	97	46.3	75.3
106	"	"	20	25	3	97.4	30	18.2	127	58.4	76.6
107*2	230	"	30	"	4	98.3	51	15.4	266	60.6	76.0

*1 収率は反応したジクロルジメチルエーテルに対する収率

*2 新たに精製した塩化亜鉛⁹⁾を使用した。

水酸基価測定値 493.2 (理論値 491.6), ヨウ素価測定値 220.4 (理論値 222.4)。

5,6-ジヒドロ-(3-ヒドロキシメチル)-2H-ピラン

b.p. 122~124°C/20mmHg, n_D^{20} 1.4896, d_4^{25} 1.0875

	C	H
元素分析値 (%)	63.12	9.11
理論値 ($C_6H_{10}O_2$) (%)	63.14	8.83

水酸基価測定値 492.7 (理論値 491.6), ヨウ素価測定値 219.8 (理論値 222.4)。

ii. テトラヒドロピラン-3 および 4-メタノールの合成 5,6-ジヒドロ-(3-ヒドロキシメチル)-2H-ピラン 57g (0.5mol), 99% メチルアルコール 100cc の溶液にラネーニッケル触媒 (W-4) 4g (wet) を加えて, 水素圧 100atm, 温度 130°C で 6hr 振とうして水素化した。触媒を別後, メチルアルコールを常圧で留去し, さらに減圧下に蒸留するとテトラヒドロピラン-3-メタノールが 55g 留出した。収率 94.7%

5,6-ジヒドロ-(4-ヒドロキシメチル)-2H-ピラン 57g (0.5mol) を原料とし, 上記同様に水素化処理してテトラヒドロピラン-4-メタノール 54.5g を得た。収率 93.8%。精留後の物理定数および分析結果は次の通りである。

テトラヒドロピラン-3-メタノール

b.p. 111~114°C/20mmHg, n_D^{22} 1.4624, d_4^{22} 1.0387

(文献値¹⁰⁾ b.p. 104°C/11mmHg, n_D^{20} 1.4624)

	C	H
元素分析値 (%)	61.89	10.08
理論値 ($C_6H_{12}O_2$) (%)	62.04	10.41

水酸基価測定値 484.6 (理論値 483.0)

テトラヒドロピラン-4-メタノール

b.p. 106~108°C/20mmHg, n_D^{22} 1.4621, d_4^{25} 1.0425

(文献値¹¹⁾ b.p. 105~110°C/20mmHg, n_D^{20} 1.460)

元素分析値: C, 62.55; H, 10.01%

水酸基価測定値 485.3 (理論値 483.0)

iii. 3-クロル-(4-アセトキシメチル)-テトラヒドロピランと 4-クロル-(3-アセトキシメチル)-テトラヒドロピラン混合物の合成 CCMP 169g (1mol), 酢酸ナトリウム 164g (2mol) および氷酢酸 300g の混合溶液をはげしくかきまぜながら 12hr 還流下に加熱反応した。反応液を氷水中に投入し, 有機層をエーテルで抽出した。エーテル液を水洗後, 無水硫酸ナトリウムで乾燥し, 蒸留すると 3-クロル-(4-アセトキシメチル)-テトラヒドロピランと 4-クロル-(3-アセトキシメチル)-テトラヒドロピラン混合物が 147g 留出 (b.p. 138~140

°C/18mmHg, n_D^{20} 1.4627, d_4^{25} 1.1798) した。収率 76.3%。

	C	H	Cl
元素分析値 (%)	50.41	6.39	17.82
理論値 ($C_8H_{13}ClO_2$) (%)	49.88	6.80	18.40

iv. 3-クロル-(4-アセトキシメチル)-テトラヒドロピランと 4-クロル-(3-アセトキシメチル)-テトラヒドロピラン混合物のメタノリシスによる CHMP の合成

3-クロル-(4-アセトキシメチル)-テトラヒドロピランと 4-クロル-(3-アセトキシメチル)-テトラヒドロピラン混合物 96g (0.5mol) にメチルアルコール 300cc, 濃塩酸 (d_4^{25} 1.18) 4cc を触媒として加え, 20hr 還流下に反応した。冷却後, 反応液に炭酸ナトリウム粉末を加えて中和後, 過剰の炭酸ナトリウムを別し, 母液を蒸留した。CHMP が 70g 留出 (b.p. 90~92°C/1mmHg, n_D^{22} 1.4842, d_4^{20} 1.2153) した。収率 93%。

	C	H	Cl
元素分析値 (%)	47.77	7.49	24.21
理論値 ($C_6H_{11}ClO_2$) (%)	47.85	7.36	23.54

v. CHMP の脱塩化水素反応 CHMP 75g (0.5mol) に 6% カセイソーダ水溶液 400g を加え, かきまぜながら還流下に均一層となるまで反応した。反応生成液をエーテルで 20hr 連続抽出し, エーテル液よりエーテルを留去後, 減圧下に分留した。5,6-ジヒドロ-(4-ヒドロキシメチル)-2H-ピラン 16g (0.14mol) と 5,6-ジヒドロ-(3-ヒドロキシメチル)-2H-ピラン 36g (0.315mol) を得た。合計収率 91.2%。

vi. CHMP の塩素化反応 プタジエンを直接クロルメチル化したときの高沸点留分である CHMP 75g (0.5mol) に塩化亜鉛 8g を加え, 100~105°C に加熱して, はげしくかきまぜながら塩化水素を飽和した。塩化水素が飽和すれば塩化水素の吹き込み速度を 50cc/min 程度に調節し, この状態で 6hr 反応した。反応生成物は常法により水洗後, 乾燥して蒸留した。CCMP が 75g 留出した。収率 88.7%。

vii. 5,5'-ジアセトキシジペンテニルエーテルの合成 5,5'-ジクロルジペンテニルエーテル 112g (0.5mol), 酢酸ナトリウム 99g (1.2mol), 氷酢酸 300cc をかきまぜながら還流下に 5hr 加熱反応した。反応生成物を氷水中に投入し, 有機層を分取後, 乾燥して蒸留した。5,5'-ジアセトキシジペンテニルエーテルが b.p. 132~135°C/1mmHg で 115g 留出 (n_D^{22} 1.4561, d_4^{25} 1.0322) した。収率 82.5%。

	C	H
元素分析値 (%)	62.83	8.18
理論値 ($C_{14}H_{22}O_3$) (%)	62.20	8.20

viii. 5,5'-ジヒドロキシジペンテニルエーテルの合成 5,5'-ジアセトキシジペンテニルエーテル 90g (0.33 mol), メタノール 300cc に濃塩酸 (d_4^{25} 1.18) 3cc を触媒として加え, 10hr 還流下に反応した。冷却後, 反応液に炭酸ナトリウム粉末を加え中和後, 過剰の炭酸ナトリウムをロ別し, ロ液を蒸留した。5,5'-ジヒドロキシジペンテニルエーテルが b.p. 150~152°C/2mmHg で 58g 留出 (n_D^{25} 1.4792) した。収率 93.5%。

	C	H
元素分析値 (%)	65.07	9.80
理論値 ($C_{10}H_{18}O_3$) (%)	64.49	9.74

ix. 5,5'-ジヒドロキシジペンテニルエーテルの合成 5,5'-ジヒドロキシジペンテニルエーテル 46.6g (0.25 mol) をメチルアルコール 100cc に溶解し, 酸化白金触媒 20mg を用いて常圧水素化すると水素を 11.28l 吸収した。白金触媒をロ別し, メチルアルコールを留去後, 減圧下に蒸留すると 5,5'-ジヒドロキシジペンテニルエーテルが 46g [b.p. 146~148°C/1mmHg, n_D^{25} 1.4576, d_4^{20} 0.9779, (文献値¹³⁾ b.p. 141~142°C/0.5mmHg, n_D^{25} 1.4570, d_4^{25} 0.9727)] 留出した。収率 96.6%。

	C	H
元素分析値 (%)	62.65	11.88
理論値 ($C_{10}H_{22}O_3$) (%)	63.12	11.65

IV. 結 論

i. ブタジエンをクロルメチル化すると CCMP が 95% の高収率で生成した。この CCMP を加水分解後, 水素化し, 生成したテトラヒドロピラン-4-メタノールとテトラヒドロピラン-3-メタノールの割合より CCMP 中の 3-C-4CMP と 4-C-3CMP の比率が 1:2 であることを確認した。

ii. クロルメチル化高沸点留分は反応中間体と考えら

れる CHMP で, これはさらに塩素化して CCMP に転化することができた。

iii. ジヒドロピランメタノール, クロル-(アセトキシメチル)-ピランおよび CHMP などを合成した。

iv. ブタジエンとジクロルジメチルエーテルを反応したときの主生成物はジクロルジペンテニルエーテルで, CCMP が副生した。生成したジクロルジペンテニルエーテルは 1,4-付加生成物である 5,5'-ジクロルジペンテニルエーテルが主成分で, 1,2-付加異性体混合物が混在していた。

付記 本研究の発表をご許可下された東洋高圧工業 K.K. 石毛会長, 野村社長, 大塚専務に深謝します。

文 献

- 1) S. Olsen et al., *Acta. Chem. Scand.* **6** 641 (1952), **8** 420 (1954)
- 2) W.D. Friedrichsen, *DP* 800,298 (1950)
- 3) W.F. Gresham, W.E. Grigsby, *USP* 2,493,964 (1950)
- 4) D.C. Dermer, L. Kohm, W.J. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 5869 (1951)
- 5) A.N. Pudovik, V.I. Nikitina, S.Kh. Aigistova, *J. Gen. Chem (U.S.S.R)* **19** 279 (1948)
- 6) O.C. Dermer, J.J. Hawkins, S. Okla, *USP* 2,524,777 (1950)
- 7) W. Emerson, G.E. Deebel, R.I. Longley, *J. Org. Chem.* **14** 696 (1949)
- 8) H. Schneider, *Angew. Chem.* **51** 244 (1938)
- 9) 田中, 浅羽, 実験化学講座 **9** 406 昭和 33 年 (丸善)
- 10) R.H. Hall, *Chem. and Ind.* **1955** 1772
- 11) A. Burger, L.B. Turnbull, J.G. Dinwiddie, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 5512 (1950)
- 12) L.E. Schniepp, H.H. Geller, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 1646 (1946); G.F. Woods, D.N. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 2246 (1947)
- 13) K. Alexander, L.E. Schniepp, *J. Am. Chem. Soc.* **70** 1839 (1948)
- 14) E. Marcus, J.T. Fitzpatrick. *USP* 3,014,045 (1961)