(昭和44年12月20日受理)

4-クロルシクロヘキセンの合成および4-クロルシクロヘキセンと硫酸水溶液の反応[†]

天 笠 正 孝*・斎 藤 善 郎*
鈴 木 誉 一*・小 林 俊 昭*

Synthesis of 4-Chlorocyclohexene and Reaction of
4-Chlorocyclohexene with Aqueous Sulfuric Acid.

Studies on Utilization of Cycloolefins. III.

Masataka AMAGASA*, Yoshiro SAITO*
Yoichi SUZUKI* and Toshiaki KOBAYASHI*

Synthesis of 4-chlorocyclohexene from 1,4-cyclohexadiene and hydrogen chloride was investigated. And reaction of 4-chlorocyclohexene with aqueous sulfuric acid was carried out and the products were investigated.

When hydrogen chloride was bubbled through the reaction mixture consisting of 1,4-cyclohexadiene 6.0 g, zinc chloride 0.6 g, and glacial acetic acid 4.5 g at 20°C for seven hours, the products were 4-chlorocyclohexene (75%), dichlorocyclohexanes (21%) and 1,4-cyclohexadiene (4%).

When 4-chlorocyclohexene reacted with 65% sulfuric acid at 60°C for four hours, the products were mainly *cis*- and *trans*-isomers of 3- and 4-chlorocyclohexanols (yield 74 mol%), accompanied by small amounts of sulfates of chlorocyclohexanols, dichlorocyclohexanes and phenylcyclohexane.

Phenylcyclohexane and dichlorocyclohexanes were the main products when the reaction was carried out at 100°C with 60% Sulfuric acid.

概 要

不飽和脂環炭化水素の利用に関する研究の一環としてクロルシクロヘキサノールを得ることを目的とし、まず4-クロルシクロヘキセンの合成を検討し次いで4-クロルシクロヘキセンと硫酸水溶液との反応を行ない生成物

について検討した。

1. 反応器に 1,4-シクロヘキサジエン 6g, 塩化亜鉛 0.6g, 酢酸 4.5g を仕込み、塩化水素を導入しつつ、20°C で7時間かきまぜ反応させて 4-クロルシクロヘキセンの生成率 75% を得、他にジクロルシクロヘキサン 21%, 未反応 1,4-シクロヘキサジエン 4% を得た。

2. 4-クロルシクロヘキセン 65% と硫酸とを三口フラスコ中でかくはんしながら 60°C で、4時間反応させて、3-および 4-クロルシクロヘキサノールのシス、トランス異性体の混合物を対理論収率 74 モル%で得た。このとき、これらの硫酸エステルおよびジクロルシクロ

† 不飽和脂環炭化水素の利用に関する研究 (第3報)
「第2報」は有化 (投稿中)

* 東北大学工学部応用化学科 ()

* Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tohoku University ()

ヘキサン, フェニルシクロヘキサンが副生した。

60% 硫酸, 100°C の反応においては, ジクロロシクロヘキサンとフェニルシクロヘキサンが主生成物となった。

I. 緒 言

当研究室においては, 芳香族炭化水素から液安ナトリウム還元によって不飽和脂環炭化水素を選択的に得るプロセスが明かにされている¹⁾。この不飽和脂環炭化水素の利用に関する研究の一環として, クロルアジピン酸製造原料となる 4-および 3-クロロシクロヘキサノールを得ることを目的に, まず 1,4-シクロヘキサジエンと塩化水素の反応による 4-クロロシクロヘキセンの合成を検討し, 次いで 4-クロロシクロヘキセンと硫酸水溶液との反応を行ない, 生成物について検討した。

4-クロロシクロヘキセンについては, これまでシクロヘキセンと塩素の反応²⁾, ブタジエンと塩化ビニルの Diels-Alder 反応³⁾, 4-クロロシクロヘキサノールの脱水反応^{4,5)} による合成法が報告されており, また 1,4-シクロヘキサジエンと塩酸 (ZnCl₂ 触媒) の反応でも少量生成することが示されているが⁶⁾, 1,4-シクロヘキサジエンと塩化水素の反応によるものは現在まで, まだ研究された報文は見当たらない。本研究では 1,4-シクロヘキサジエンと塩化水素の反応について検討したので報告する。

また 4-クロロシクロヘキサノールはすでに 1,4-シクロヘキサンジオールと塩酸との反応^{7,8)}, 1,4-シクロヘキサンジオールモノシレートと塩化リチウムの反応⁸⁾ により合成されている。また トランス 4-クロロシクロヘキサノールは 1,4-エポキシシクロヘキサンと塩化水素⁹⁾ または塩酸¹⁰⁾ との反応で得られている。また 3-クロロシクロヘキサノールを合成したという報告はなく, 1,3-シクロヘキサンジオールと塩酸との反応においても生成するのは主として 4-クロロシクロヘキサノールであることが報告されている¹¹⁾。

一方, さきに当研究室において, シクロヘキセンを 50% 硫酸と処理することにより シクロヘキサノール収率 71%, シクロヘキシルサルフェート 10% で得られることが明らかにされた¹²⁾。このことより 4-クロロシクロヘキセンと硫酸水溶液の反応に期り 4-および 3-クロロシクロヘキサノールの生成を期待し本研究を行ない種々の知見を得たので報告する。

II. 4-クロロシクロヘキセンの合成

1. 実験

i. 試薬 1,4-シクロヘキサジエンは千代田化工建設研究所製造のもの (約 5~8% のベンゼンおよびわずかのシクロヘキセンを含む) を硫酸第一鉄の 10% 水溶液にて茶かっ色の着色がなくなるまでくりかえし洗浄し, 水洗し過酸化物を除去した後, 塩化第二銅にて脱水し, 蒸留したものを使用。濃塩酸, 濃硫酸, 氷酢酸は市販一級品をそのまま使用。

塩化亜鉛は市販一級品を蒸発皿で溶融乾燥後, 乾燥箱中, 乳鉢で粉碎後, 真空デシケータ中で乾燥したものを使用した。

ii. 反応装置 反応器は 図 1 に示すガラス製のものを使用した。塩化水素は濃硫酸に濃塩酸を滴下して発生させ, 濃硫酸, 塩化カルシウムで乾燥したものを反応器に導入した。濃硫酸 200 ml を用いた場合, 濃塩酸滴下

図 1 反応装置

量が 50 ml までは

$$y = 0.4x$$

y : 塩化水素発生量 g
x : 濃塩酸滴下量 ml

なる直線関係がほぼ成立した。

iii. 反応操作 1,4-シクロヘキサジエン, 溶媒および触媒を反応器中で混合し, 所定温度でかきまぜながら, 徐々に塩化水素を通した。所定量の濃塩酸を滴下した後, 塩化水素発生が止まるのを待って反応を終了させた。反応混合液は他の容器に移し, センをして, 一昼夜冷蔵庫内 (約 3~5°C) に放置した後, 蒸留水, 飽和食塩水, 蒸留水の順に各数回ずつ洗浄し, 触媒を除き, 無水硫酸ナトリウムで脱水した後, ガスクロマトグラフィー (日立 F6-D 昇温ガスクロマトグラフィー, ゴーレイカラム Z, 110°C, キャリヤガス窒素) により分析した。

2. 反応生成物について

i. 4-クロロシクロヘキセン 反応生成物を減圧蒸留して、副反応生成物のほとんどの部分を除いた後、ガスクロで主反応生成物を分取した。

分取条件; 島津 GC-2C 型, カラム充填剤 ポリエチレングリコール, カラム温度 150°C, キャリヤガス窒素。

このものは過マンガン酸カリ水溶液を脱色し, 二重結合の存在を示した。さらに, IR スペクトルは 図 2 に示

図 2 4-クロロシクロヘキセンの IR スペクトル

す通りで, 1-クロロシクロヘキセン, 3-クロロシクロヘキセンとは明らかに異なり, 4-ブromoシクロヘキセンの IR スペクトルと極めてよく一致することを確認した。さらに塩素分析(液安法)の結果は次のとおりであった*1。

塩素含量 10.39%

C₆H₉Cl に対する計算値 10.43%

ii. ジクロロシクロヘキサン ガスクロマトグラムでジクロロシクロヘキサンと思われる 4 個のピークの保持時間の短い方から仮に C₁, C₂, C₃, C₄ とした。反応生成物から減圧蒸留をくりかえて得た C 留分の塩素含量はジクロロシクロヘキサンの塩素含量の計算値に対して 94.26% あり, C 留分はほぼジクロロシクロヘキサン類であると推定した。C 留分中 C₂ は結晶として析出してくる。これをろ過して分け, メタノール-水から再結晶したところ, mp 102°C であり, 文献値¹¹⁾のトランス 1,4-ジクロロシクロヘキサンと一致した。

C₁, C₃, C₄ については単離できなかったので文献¹²⁾によるガスクロの保持時間と比較してジクロロシクロヘキサンと推定した。

3. 反応条件の検討

i. 溶媒の種類による影響 (表 1)

表 1 溶媒の種類による影響

溶 媒
酢 酸	14%	66%	19%
クロロホルム	14	62	24
エチルエーテル	17	62	21
メタノール	87	13	0
テトラヒドロフラン	90	10	0

6.0 g, 溶媒 4.5 g, ZnCl₂ 0.6 g, HCl 60 ml (3 hr), 反応温度 20°C

溶媒としては酢酸, エーテル, クロロホルムが良く, メタノール, テトラヒドロフランではほとんど反応しない。酢酸は後処理の水洗で除去できるから都合がよい。

メタノールやテトラヒドロフランは触媒あるいは塩化水素と錯体を形成して付加反応が遅くなると思われる。

ii. 触媒の種類による影響 (表 2) ZnCl₂ が最もよい効果を示した。この反応における触媒効果については実験不足のためくわしい検討はできなかったが, 今後の研究に期待したい。

表 2 触媒の種類による影響

触 媒	濃 塩 酸
FeCl ₃	60 ml 3 hr	95%	5%	0%
AlCl ₃ ^{a)}	60 3	100	trace	0
HgCl ₂	60 3	71	29	trace
CuCl ₂ ^{a)}	20 3	100	trace	0
CuCl ^{a)}	60 3	100	trace	0
SnCl ₄	20 3	30	52	18
ZnCl ₂	60 3	14	66	19

6.0 g, 酢酸 4.5 g, 触媒 0.6 g, 反応温度 20°C

a) 不均一反応

iii. 触媒 ZnCl₂ 量の影響 (表 3, 図 3) 触媒量の増加と共に転化率の急激な上昇がみられた。なお 4-ク

表 3 触媒 (ZnCl₂) 量の影響

ZnCl ₂ 量
0 g	100%	trace %	0%
0.1	88	12	0
0.3	51	44	5
0.6	14	66	19
1.0	trace	60	40
2.0	trace	10	91

6.0 g, 酢酸 4.5 g, 塩酸 60ml (3 hr), 反応温度 20°C

*1 n.m.r. スペクトルは, L.H. Slaugh, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 1522 (1965) の 4-クロロシクロヘキセンの n.m.r. スペクトルと一致した。

図 3 触媒 ZnCl_2 量の影響

ロルシクロヘキセン収率最大の ZnCl_2 0.6 g は原料 1,4-シクロヘキサジエンに対して 0.07 モル比に当る。

また、溶媒酢酸量は原料 1,4-シクロヘキサジエンと等モルにおいて 4-クロルシクロヘキセンの収率最大を示すことが確かめられた。

iv. 反応時間の影響 (表 4, 図 4)

表 4 反応時間の影響

時間 (塩酸量)			
1 hr (2.6 ml)	87%	13%	0%
2 (4.8)	71	29	0
3 (6.8)	43	56	1
4 (8.8)	29	65	6
5 (12.4)	14	72	13
6 (15.4)	10	73	16
7 (18.0)	4	75	21
7.5 (20.0)	4	71	25

6.0 g, 酢酸 4.5 g, ZnCl_2 0.6 g, 反応温度 20°C , 塩酸滴下速度 2.7 ml/hr (平均)

図 4 反応時間の影響

濃塩酸滴下速度をできるだけ一定にし、反応系内の塩化水素濃度がほぼ一定と思われる状態で反応時間の影響を検討した。結果は逐次反応型を示している。

4. 結果および考察 以上より、この付加反応は触媒なくしては進まず、反応を進めるためには触媒塩化亜鉛-溶媒酢酸系が最もよく、塩化水素はその導入速度をできるだけ小さくした方が、4-クロルシクロヘキセンの選択収率を増加させる。

実験範囲内において、4-クロルシクロヘキセン収率についての最適条件は 1,4-シクロヘキサジエン 0.6 g に対し、塩化亜鉛 0.6 g, 酢酸 4.5 g を用い (このとき酢酸/ モル比 1, 酢酸量がこれより多い場合も、少ない場合も 4-クロルシクロヘキセンの生成率は低下した)、濃塩酸滴下速度 2.7 ml/hr で、 20°C で 7 時間反応の場合、4-クロルシクロヘキセンの生成率 75% で、ほかにジクロルシクロヘキサン 21%, 未反応 1,4-シクロヘキサジエン 4% 生成した。反応時間が長くなると、ジクロルシクロヘキサンの生成が増加するから、4-クロルシクロヘキセンを目的とした場合には転化率の低いところで反応を打切る必要がある。

この方法により 1,4-シクロヘキサジエン 60 g を用い、塩化水素を濃塩酸滴下速度 22 ml/hr で 2 時間 45 分通した後、水洗して触媒と溶媒を除去して得た有機層から減圧蒸留をくりかえして、4-クロルシクロヘキセンに富む留分 (bp $45\text{--}53^\circ\text{C}/22\text{ mmHg}$) 28.4 g を得た。ガスクロマトグラフィー (ゴーレイカラム HB 2000) により純度 92% であった。

III. 4-クロルシクロヘキセンと硫酸水溶液の反応

1. 実験

i. 試薬 硫酸水溶液は試薬一級の濃硫酸を蒸留水を用いて所定濃度まで希釈して調製した。

4-クロルシクロヘキセンは前項の合成法により得られたものを使用した。ガスクロマトグラフィーにより、純度約 92% で混入物としてクロルシクロヘキサン、ジクロルシクロヘキサン、シクロヘキセンおよび微量の未確認物質があった。

ii. 反応装置 反応には三口フラスコにかくはん装置、温度計および還流冷却器を付したものを使用した。

iii. 反応操作 4-クロルシクロヘキセンと所定の濃度、モル比の硫酸とを三口フラスコに入れて所定温度で所定時間反応させた。図 5 にしたがって分離して、主としてかさ色油状物 L と少量の固体 S_1 , S_2 を得た。L のガスクロマトグラム (ゴーレイカラム HB 2000) に

図5 実験方法および反応生成物の後処理

は生成物として保持時間の短い方から A, B, C, D および E の 5 個のピークが認められた。S₁, S₂ は IR スペクトルからクロルシクロヘキシルサルフェートと推定された。

反応経過はかくはん開始直後に、反応液は赤味を帯び、約 5 分後には暗赤紫色になった。30 分から 1 時間で青色になり、さらにしだいに青紫色になり、反応終了時は濃青紫色ないしは暗紫色であった。これらの特徴ある色は水で希釈しエーテル抽出すると消失し、水層は無色～淡黄色透明であり、エーテル層は暗かっ色であった。エーテル層を中和すると黄色～黄とう色になり、得られた油状物 L は暗かっ色であった。なお 10% 硫酸第一鉄水溶液洗い、水洗、乾燥、蒸留した 4-クロルシクロヘキセンを用いた場合にも着色は防止されなかった。

iv. 生成物の分析確認法

a. 確認法 IR スペクトル、質量スペクトル、ガスクロマトグラフィー、その他の方法によった。実験結果の項で詳述する。

b. ガスクロマトグラフィー 4-クロルシクロヘキセンおよびそれと硫酸との反応で生成した油状物等は次の条件で分析した。

装置：日立 F6-D 型昇温ガスクロマトグラフ、キャリアガス：窒素、カラム：ゴーレイカラム HB 2000、温度：150°C。

4-クロルシクロヘキセンと硫酸との反応で生成した油状物については、4-クロルシクロヘキセン、ジクロルシクロヘキサン、フェニルシクロヘキサン、トランス 4-クロルシクロヘキサノールについての検量線を作成し、これから各成分の含有量を定量した。クロルシクロヘキサノール異性体の感度はすべてトランス 4-クロルシク

ロヘキサノールに等しいとみなした。

2. 反応生成物について

i. クロルシクロヘキサノール 油状物 L のガスクロマトグラムの一例を図 6 に示した。L 中の 5 個の生成物 A, B, C, D および E のうち、B, C, D および E は 3- および 4-クロルシクロヘキサノールのシス およびトランス異性体と推定されたが、蒸留およびガスクロの分取による単離が困難なので予想される標準物質を合成して、ガスクロによる比較法および添加法によって定めることにした。

図6 油状物 L のガスクロマトグラム

まず文献¹⁰⁾にしたがって、1,4-シクロヘキサジオールを脱水して、1,4-エポキシシクロヘキサンとし、これに塩化水素を付加して、トランス 4-クロルシクロヘキサノールを合成し、これが B のピークと同一であることを確かめた。3-クロルシクロヘキサノールの合成に関する報文はないので、種々の方法を用いて合成を試みたが、3-クロルシクロヘキサノールは得られなかった。

これより C, D および E の成分に相当すると思われるものを別々に合成することは困難と思われた。一方 3-シクロヘキサノールに塩化水素を下記のように反応させたところ、生成物として主として B, C, D および E を得た。

4-クロルシクロヘキセンに水和した生成物の B, C, D, E と一致したこと, およびはじめに用いた原料の化学構造から, またこのうちの B がトランス 4-クロルシクロヘキサノールであることから B, C, D および E は 3-および 4-クロルシクロヘキサノールのシスおよびトランス異性体であると推定した。

4-ブロムシクロヘキセンでは臭素がアクシャルの方がエクソトリアルよりわずかに安定でポテンシャルエネルギー差は 50 cal であることが知られている¹⁴⁾。このことから 4-クロルシクロヘキセンでもそれほど大差ないと考えたとアクシャル, エカトリアルともほぼ 50% ずつ存在することになる。これに水がトランスジアキシャル付加したとすると 3-および 4-クロルシクロヘキサノールのシス, トランス異性体の生成が推定されるが, 塩素の誘導効果を考慮して 3-クロルシクロヘキサノールの生成が少ないと思われる。さらに双極子モーメントはトランス 4-クロルシクロヘキサノール < 3-クロルシクロヘキサノール < シス 4-クロルシクロヘキサノールであることが推定されることから, 生成割合の少ない C, D が 3-クロルシクロヘキサノールであり, E がシス 4-クロルシクロヘキサノールであると考えられる。

ii. フェニルシクロヘキサン 60% 硫酸, 反応温度 100°C において生成した油状物の減圧蒸留をくりかえして A 含量 90% の留分を得, これをガスクロで分取して (島津 GC-2C, 分取カラム Ucon oil HB 2000, 37cm, 4本, 160°C, キャリヤガス He 350 ml/min) 純度ほぼ 100% に近い A を得た。これを以下の方法により分析した。

質量スペクトルは親ピーク (P) 160 で, 塩素を含まないことを示し, P : P+1 : P+2 はほぼ $C_{12}H_{16}$ (分子量 160) に相当した。フラグメントピークからフェニルシクロヘキサンであることが推定された。また IR スペクトルは別にベンゼンとシクロヘキセンを硫酸で処理して得た¹⁵⁾ フェニルシクロヘキサンと同じであった。質量スペクトルを図 7 に, IR スペクトルを図 8 に示した。さらにガスクロによる比較法, 添加法をゴーレイカラム HB 2000 およびゴーレイカラム Z について行ない, A が標準のフェニルシクロヘキサンと同一であることを確かめた。なお A の bp 73°C/2 mmHg

図 7 A の質量スペクトル

図 8 A の IR スペクトル

はフェニルシクロヘキサンの bp の文献値¹⁵⁾ 107°C/13 mmHg とほぼ一致した。

以上より A はフェニルシクロヘキサンであることが確認された。

iii. サルフェート サルフェートと思われる固体成分を *n*-プロパノールから再結晶して得た白色結晶は約 160°C で分解したが, 以下の方法により分析し, クロルシクロヘキシルサルフェートナトリウム塩であることを確かめた。なお再結晶母液より溶媒を蒸発して得た固体も上記白色結晶と同様の IR スペクトルを示した。

過マンガン酸カリウム水溶液を脱色せず二重結合が存在しないことを示した。塩素の定性 (Beilstein test および Na 溶融法) は陽性であり, S の定性 (Na 溶融法) も陽性であった。IR スペクトルはクロルシクロヘキシルサルフェートと思われる吸収のほかに, 3550, 1616 cm^{-1} に結晶水と思われる吸収を示した。

分析値 C 28.94%, H 4.73%, Na 8.98%

$C_6H_{10}O_4SClNa \cdot H_2O$ としての

計算値 C 28.30%, H 4.75%, Na 9.03%

なお, この試料を五酸化リンと共に真空デシケータ中

に2週間保った後の元素分析値は次のとおりで、一部無水物になっていることを示している。

分析値 C 29.86%, H 4.93%

$C_6H_{10}O_4SClNa$ としての

計算値 C 30.45%, H 4.26%

以上よりクロルシクロヘキシルサルフェートナトリウムの1水塩であると推定した。

なお 69% 硝酸を用いて 50°C, 4時間 で酸化したところ, 約 62% の収率で β -クロルアジピン酸を得たことから, 塩素の位置は硫酸エステル基に対して 3-または 4-の位置であることが推定される。

3. 反応条件の検討

i. 反応温度の影響 表 5 および 図 9 に反応温度の

影響を示した。温度が高くなるとジクロルシクロヘキサ

図 9 反応温度の影響

表 5 反応温度の影響

No.	反応温度 ℃	油 状 物			収 率 モ ル %					サル フ エ ー ト モル% ^{a)}	アルコー ル 成 分 収率モル% ^{b)}
		クロルシクロヘキサノール (B : トランス 4-)						
					B	C	D	E	(計)		
1	40	80	1	trace	2	trace	trace	trace	(2)	2	4
2	60	53	1	0.2	14	3	3	6	(26)	3	29
3	80	24	7	3.5	12	11	8	11	(42)	2	44
4	100	4	33	41	trace	trace	trace	trace	(trace)	3	3

5 g, 60% 硫酸, モル比 $H_2SO_4 / \text{クロルシクロヘキサン}$ = 5, 4 hr

a) $OSO_3Na \cdot H_2O$ としての収率, b) クロルシクロヘキサノール+サルフェート

表 6 硫酸濃度の影響

No.	反 応 温 度 ℃	硫 酸 温 度 %	油 状 物			収 率 モ ル %					サル フ ニ ー ト モル%	アルコー ル 成 分 収率モル%
			クロルシクロヘキサノール(B：トランス4-)						
						B	C	D	E	(計)		
1 ^{a)}	60	50	80	6	0	0	0	0	0	(0)	0	0
2		60	53	1	0.2	14	3	3	6	(26)	3	29
3		65	8	3	0.7	27	16	13	18	(74)	8	82
4		70	5	5	1.0	15	13	14	19	(61)	13	74
5	70	55	60	2	0.3	7	3	2	5	(17)	1	18
6	80	50	61	1	0.6	6	2	2	4	(14)	2	16
7		60	24	7	3.5	12	11	8	11	(42)	2	44
8 ^{b)}		65	16	31	11.6	ガスクロで分離不充分				(13)	1	14

5 g, モル比 5, 4 hr.

原料組成 (面積%)
 a) 94, 1, 3, など 1
 b) 98, 2, tr., tr.
 その他は 92, 2, 1, 5

表 7 反応時間の影響

No.	硫酸濃度 %	反応時間 hr	油 状 物			収 率 モ ル %					サル フ ェ ー ト モル%	アルコー ル 成 分 収率モル%
			クロルシクロヘキサノール(B：トランス4-)						
						B	C	D	E	(計)		
1	60	4	53	1	0.2	14	3	3	6	(26)	3	29
2		10	38	2	0.6	19	6	10	14	(49)	2	51
3		20	15	2	0.4	24	8	14	19	(65)	4	69
4		30	7	2	0.9	20	11	17	23	(71)	7	78
5 ^{a)}	65	2	3	1	tr	27	12	9	20	(68)	9	77
6		4	8	3	0.7	27	16	13	18	(74)	8	82
7		6	3	4	0.8	16	13	10	24	(63)	10	73
8	70	1	5	3	0.4	25	11	8	18	(63)	9	72
9		2	4	4	0.6	21	14	9	22	(66)	7	73
10		4	5	5	1.0	15	13	14	19	(61)	13	74

5g, モル比 5, 60°C.

原料組成 (面積%)
a) 97%, 2, 0, など 1
その他は 92, 2, 1, 5

図 10 クロルシクロヘキサノール収率に及ぼす硫酸濃度の影響

図 11 クロルシクロヘキサノール収率に及ぼす反応時間の影響

ンおよびフェニルシクロヘキサノールが急激に増加し、クロルシクロヘキサノールは減少した。100°C では反応中塩化水素ガスの発生が観察された。

ii. 硫酸濃度の影響 クロルシクロヘキサノールに着目し、副反応の比較的小さい 60°C において硫酸濃度の影響をみた。また低濃度硫酸を用いて高温の反応ではどうなるかを調べた 70°C, 80°C での実験結果と共に 表 6 および 図 10 に示した。最適硫酸濃度は高温の方が低く、最適濃度におけるクロルシクロヘキサノールの収率も高温における方が低くなった。

iii. 反応時間の影響 反応温度 60°C において、60%, 65%, 70% の硫酸について反応時間の影響をみたところ 表 7 および 図 11 に示す結果を得た。

4. 結果および考察 以上のことより、ジクロルシクロヘキサノールやフェニルシクロヘキサノールを副生する反応は反応温度が高く、硫酸濃度が高く、また反応時間が長いほど多くなり、とくに反応温度の影響が著しいことがわかった。またクロルシクロヘキサノールの生成については硫酸濃度、反応温度および時間いずれにも収率極大を示す値があり、実験範囲内では 65% 硫酸、60°C、4 時間のときが最適で、このときクロルシクロヘキサノールの収率は 74%、サルフェートの収率 8% で合計 82% であった。

なお、60% 硫酸を用いた場合、100°C においてジクロルシクロヘキサノールとフェニルシクロヘキサノールが生成物の

大部分を占めるがこれらは高温で4-クロルシクロヘキセンの脱塩化水素で生ずる1,3-または1,4-シクロヘキサジエンなどを経て生成され则认为られる。そこでこの推定を確かめる為にこれらのジエンを60%硫酸と94°Cで4時間反応させその生成物を検索した。フェニルシクロヘキサンは1,3-シクロヘキサジエンからはほとんど生成せず、1,4-シクロヘキサジエンからは約24%の収率で生成するが、大部分が重合物となり、また油状物中にフェニルシクロヘキサン以外の不明物質が、かなり含まれていた。この事実より4-クロルシクロヘキセンから中間に1,4-または1,3-シクロヘキサジエンを生成し、さらに反応が進んでジクロルシクロヘキサン、フェニルシクロヘキサンが生成されたということのみは考えにくいことになる。

IV. 総 括

1,4-シクロヘキサジエンと塩化水素の反応では逐次反応で4-クロルシクロヘキセンおよびジクロルシクロヘキサンが生成した。

触媒としてZnCl₂、溶媒として酢酸が最も有効で、触媒なしでは、この反応はほとんど進行しない。

4-クロルシクロヘキセンは硫酸水溶液と反応して主としてアルコールを生成した。

シクロヘキセン¹²⁾に比べて、4-クロルシクロヘキセン

は置換塩素のため、水和反応に対しては、かなり活性が低くなる。またこの塩素は比較的高温では分解しやすく、2次的な反応を起こし、フェニルシクロヘキサンを副生することなどが明らかになった。

終りに、1,4-シクロヘキサジエンを提供された千代田化工建設株式会社に感謝の意を表します。

付記 本報の一部は1968年10月3日、日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会において講演発表。

文 献

- 1) 天笠正孝, 山口格, 田中盛久, 小松聡, 石油学会 第6回研究発表会講演 (1963年9月26日)
- 2) M.L. Poutsma, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 2161 (1965)
- 3) 松田佳雄, 吉川彰一, 木村甚三郎, 福島三郎, 工化 **69** 248 (1966)
- 4) T.W. Lunney, A.M. Whaley, H.W. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 3428 (1952)
- 5) S.F. Birch, R.A. Dean, N.J. Hunter, *J. Org. Chem.* **23** 1026 (1958)
- 6) M. Hanack, *Chem. Ber.* **96** 2937 (1963)
- 7) M.M.S. Sabetay, L. Palfray, *Bull. Soc. Chim. France* [4] **43** 908 (1928)
- 8) L.N. Owen, P.A. Robins, *J. Chem. Soc.* **1949** 320
- 9) E.A. Fehnel, S. Goodyear, J. Berkowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 4978 (1951)
- 10) E.L. Bennett, C. Niemann, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 5076 (1952)
- 11) M.B. Rothstein, *Ann. Chim. (Paris)* [10] **14** [1930] 461
- 12) 天笠正孝, 斎藤善郎, 水野葉子, 鈴木誉一, 有合成 (投稿中), 不飽和脂環炭化水素の利用に関する研究 (第1報) シクロヘキセンと硫酸水溶液の反応
- 13) G.A. Russell, A. Ito, R. Konaka, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2988 (1963)
- 14) 坂下潔, 日化 **80** 972 (1959)
- 15) 有機合成化学協会, 有機化合物合成法第2集 p. 60, 技報堂