

1, 1, 1-トリクロルエタンと α, β -不飽和化合物との反応The Reaction of α, β Unsaturated Compounds with 1, 1, 1-Tetrachloroethane.

佐 藤 隼*・妹 尾 学*・浅 原 照 三*

Tōru SATO, Manabu SENŌ and Teruzō ASAHARA

1. 緒 言

亜リン酸トリエチル～塩化鉄系開始剤¹⁾、四塩化炭素～エチレン系のテロメリゼーションより生成する $n=1$ テロマー (1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパン) をテローゲンとしエチレンをタクソーゲンとする再テロメリゼーションにおいて、通常のラジカル開始剤と異なり、選択的にトリクロルメチル基に対しエチレン単位が付加した化合物 (主生成物は、1, 3, 3, 5-テトラクロロペンタン) を与える。また、ヘキサメチルリン酸トリアミド (以下 H. M. P. A. と略) ～塩化鉄系²⁾も四塩化炭素をテローゲンとするテロメリゼーションに対して有効な開始剤として働くことを先に報告した。本報告では、これらの開始剤系によるトリクロルメチル基に対する選択的ラジカル付加に対しさらに一般性を与え、また、主として 1:1 付加体の合成化学的利用の観点から、比較的低毒性の塩素系有機溶剤として用いられている 1, 1, 1-トリクロルエタン (メチルクロロホルム) をテローゲンとし各種 α, β -不飽和化合物をタクソーゲンとしたテロメリゼーションについて検討した。

2. 実 験

(1) 原料および試薬

1, 1, 1-トリクロルエタン、各種 α, β -不飽和化合物は市販品を脱水蒸留して用い、常温においてガス状のモノマーはそのまま使用した。H. M. P. A. (日本オイルシール製)、塩化第一鉄 (特級) は市販品をそのまま使用した。

(2) 方法および装置

反応は上下電磁攪拌式オートクレーブ (材質 SUS 32, 内容積 200 ml) を用い 1, 1, 1-トリクロルエタン 100 ml (約 1 モル)、各種モノマー約 0.3 モル (常温において、ガス状のモノマーは、トリクロルエタンに冷却下溶解)、さらに開始剤として H. M. P. A., $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ 0.01 モルを加え、オートクレーブを密封し、内部を窒素ガスで数回置換し、窒素圧約 10 kg/cm² に加圧し、反応温度まで加熱昇温 130°C において 2 時間反応を行なう。

反応後、常温に冷却、加圧ガスを放出、アンモニア水にて塩化水素の発生の有無を試験した後、反応液を取り出す。反応液は水洗後減圧下に未反応トリクロルエタンおよびモノマーを留去し、さらに減圧度を高め生成物を分留する。

3. 結果と考察

表-1 に各モノマーよりのテロマー収量およびその組成を示す。表より明らかなように、いずれのモノマーにおいても $n=1$ テロマーの選択率は高く、ヘキセン-1、オクテン-1 などの α -オレフィンではほぼ定量的に $n=1$ テロマーを与え、さらに、スチレン、塩化ビニルなどの単独ラジカル重合性を示すモノマーにおいても約 60～70 wt% の選択率で $n=1$ テロマーを得ることができる。モノマーの変化率はおよそ次の順である。2-メチルブテン-1、イソプチレン>ヘキセン-1、オクテン-1>スチ

表 1 各種オレフィンと 1, 1, 1-トリクロルエタンのテロメリゼーション

条 件 1, 1, 1-トリクロルエタン 100 ml

開始剤 HMPA 1/100 モル

 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1/100 モル

反応温度・時間 130°C 2 hrs.


窒素圧 10 kg/cm²

オレフィン 及びモル数	$n=1$ テロマー 収量 (g)	$n=2$ テロマー 収量 (g)	$n=1$ wt%	$n=2$ wt%	モノマー 変化率 mole%	HCl 発生
n -オクテン-1 0.3	52.5	2	96.3	3.7	71.4	無
n -ヘキセン-1 0.3	45.8	2.9	94.2	5.8	70.2	無
アリルクロリド 0.3	15.7	3.7	80.9	19.1	24.9	無
イソプチレン 0.32	43.8	9	82.5	17.5	77.1	多
プロピレン —	11.8	3.6	77	23	—	無
塩化ビニル 0.26	21.9	13.5	61.9	38.1	43	無
スチレン 0.3	46.8	17.2	73.1	26.9	67	無
酢酸アリル 0.3	43	5.3	89	11	61.4	無
エチレン* —	43.6	10.1	81.2	18.8	—	無
メタアリルクロリド 0.29	7.4	2.7	74	26	11.4	無
2-メチルブテン-1 0.36	49.3	6.3	86.8	13.2	77.9	無
アリルクロリド 0.3	14.8	3.5	81	19	23.5	無

* 東京大学生産技術研究所 第4部

* エチレン圧 20 kg/cm², 20°C

表 2 $n=1$ テロマーの沸点及び元素分析値

テ ロ マ ー	沸 点	元素分析 上段計算値 下段測定値			
		C	H	Cl	O
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$	85~86°C/1 mmHg	48.87 49.43	7.79 7.85	43.34 42.72	
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$	56~57°C/1 mmHg	43.73 44.22	6.88 7.02	49.39 48.76	
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$	48~49°C/1.5 mmHg	28.59 28.72	3.84 3.81	67.57 67.47	
$\text{CH}_3\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$	70~71°C/18.5 mmHg	38.00 38.11	5.85 5.86	56.15 56.03	
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$	66~67°C/26 mmHg	34.19 34.33	5.16 5.20	60.65 60.47	
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$	66~68°C/19.5 mmHg	24.50 23.57	3.09 2.90	72.41 73.57	
 - $\text{CHClCH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$	98~99°C/1.5 mmHg	50.53 50.54	4.67 4.67	44.80 44.79	
$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CHClCH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$	80~81°C/1.5 mmHg	35.98 36.02	4.75 4.70	46.06 46.91	13.21 12.37
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	69°C/39 mmHg	29.73 29.77	4.37 4.31	65.90 65.92	
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$	58~60°C/3 mmHg	32.14 34.97	4.46 4.86	63.40 61.17	
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	60~62°C/5.5 mmHg	41.28 42.20	6.39 6.45	52.33 51.35	

ただし: C, H は実測値(%), Cl は $100-(\text{C}+\text{H})(\%)$, O は $100-(\text{C}+\text{H}+\text{Cl})(\%)$. この時 Cl は実測値

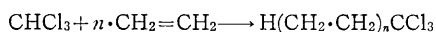
レン>酢酸アリル>塩化ビニル>アリルクロリド>メタ
リルクロリド. 表-2 に $n=1$ テロマーの沸点および元
素分析値を示す.

メチルクロロホルムはクロロホルムと同じように, ラ
ジカル的にメチル基の水素引き抜き, あるいはトリクロ
ルメチル基の塩素引き抜きによるテロマーを与える可能
性がある. よって 1:1 付加体の構造としては次の二つ
が考えられる.

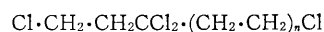
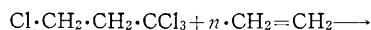
- 1) $\text{CH}_3\text{CCl}_3 + \text{RCH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{RCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CCl}_3$
水素引き抜き
- 2) $\text{CH}_3\text{CCl}_3 + \text{RCH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{RCHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$
塩素引き抜き

たとえばエチレンをモノマーとして用いた場合, $n=1$
テロマーの構造は $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_3$ (I) あるいは
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (II) となる.

ここで化合物 (I) はクロロホルムをテローゲンとしア
ゾビスイソブチロニトリルを開始剤としたエチレン系の
テロマーと類以の構造を示し,



また化合物 (II) は, 1, 1, 1, 3-テトラクロルプロパン~エ
チレン系テロマー

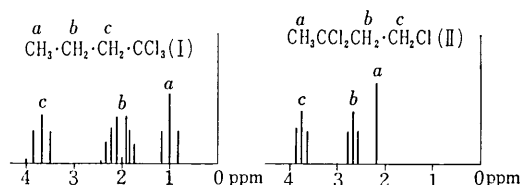


と近似した構造を示し, これらの化合物の NMR スペ
クトルはすでに解析されている¹³⁾. その結果を表-3 に
示す.

表-3 各種テロマーのプロトン NMR ケミカルシフト

CH_3	$-(\text{CH}_2)-$	$-\text{CH}_2\text{Cl}$	$-\text{CH}_2\text{CCl}_3$	$-\text{CH}_2\text{CCl}_2-$	ppm
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$	1.00	1.60		2.70	
$\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}_3$			3.85	3.14	
$(\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CCl}_2$				3.85	2.64

上表より化合物 (I) および (II) に対して予想される
NMR スペクトルはそれぞれ次のようになる.



本反応によって得られたテロマーの NMR スペク
トルは図-1 に示すように, 明らかに構造式 (II) のそれ

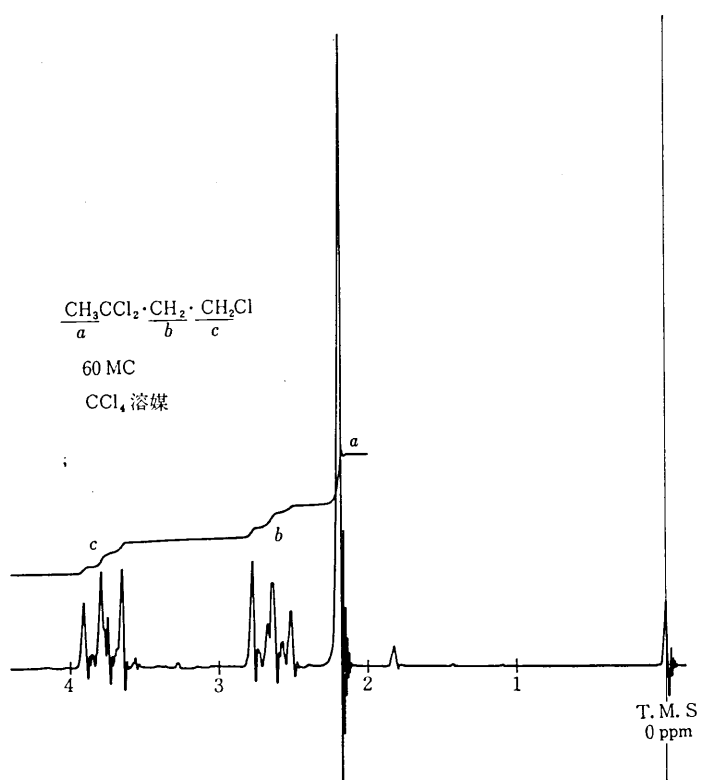


図 1 エチレン

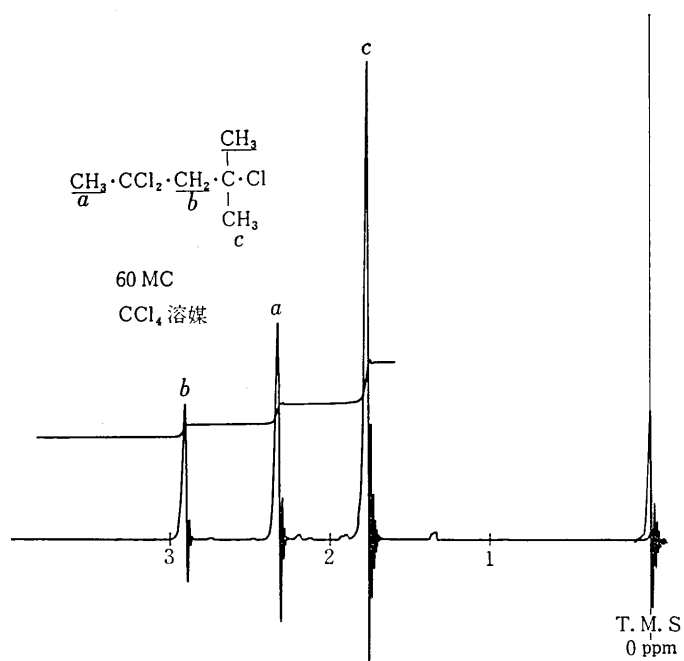


図 2 イソブチレン

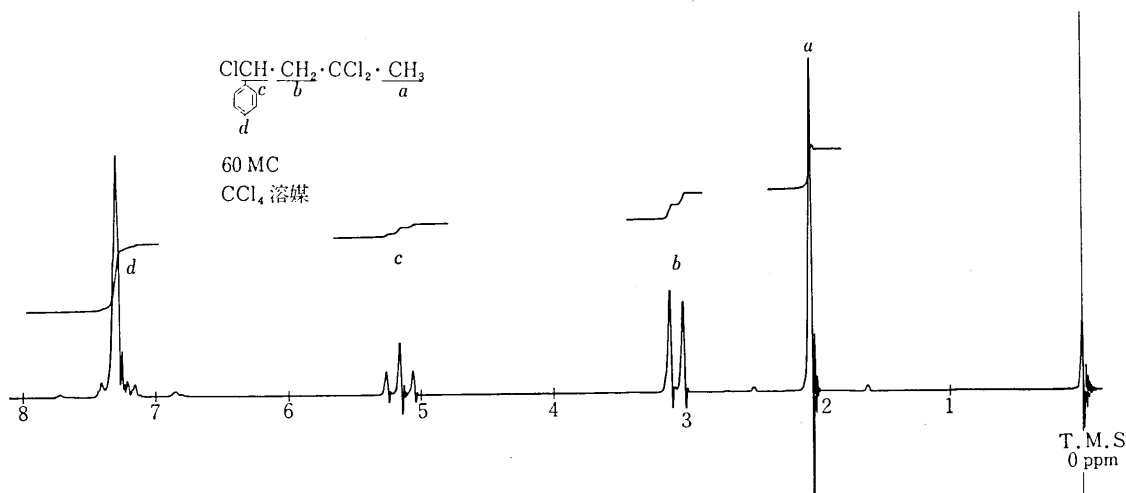


図 3 スチレン

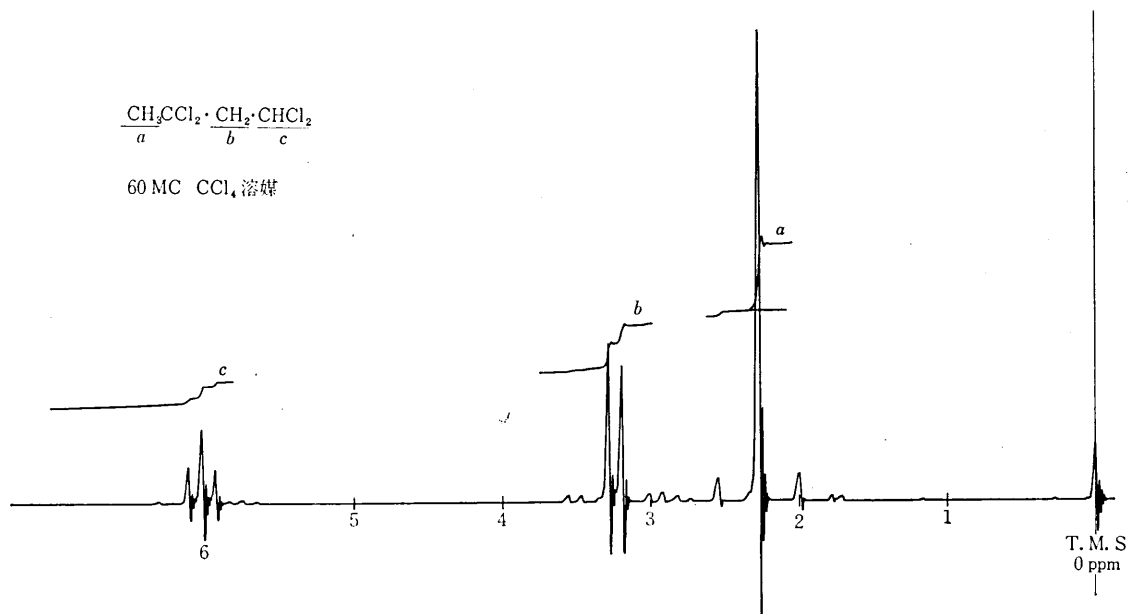
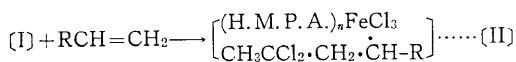
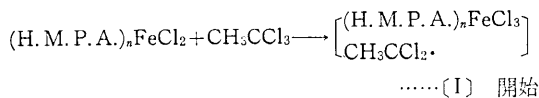


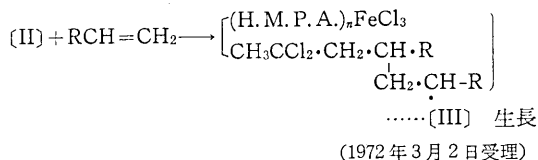
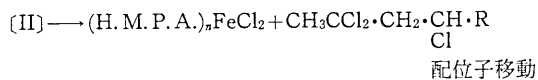
図 4 塩化ビニル

と一致する。図-2, 図-3, 図-4 にそれぞれ, イソブチレ, スチレン, 塩化ビニルよりの $n=1$, テロマーの NMR スペクトルを示す。いずれもテロゲンよりの塩素引き抜き型のテロマーと解釈される。

反応は次のように進むと考えられる。



生長



文 献

- 1) 浅原・佐藤: 工化, 74, 1847 ('71)
- 2) 浅原・佐藤: 生産研究, 23, 138 ('71)
- 3) 浅原・呉: 工化, 70, 1197 ('67)