

有機過酸によるブタジエンのエポキシ化反応

Epoxidation of Butadiene with Organic Peracids

浅原照三・雑賀大貳・高橋正利

Teruzo ASAHARA, Daini SAIKA and Masatoshi TAKAHASHI

1. 緒言

オレフィン類を過安息香酸、過酢酸などの有機過酸によって酸化してエポキシ化オレフィンを合成する研究は数多く報告されている¹⁾。

しかし、ジエン系オレフィンとくに鎖状のジエン系オレフィンを有機過酸によって酸化してエポキシ化オレフィンを得る研究はまだ少ない。

エポキシ化反応が比較的困難とされているブタジエンについても、過安息香酸²⁾および過酢酸³⁾によりエポキシ化反応を試みた例はすでに報告されているが、前者は反応温度が低いため反応に長時間を要し収率も低い。後者は特許報告のためその詳細は明らかでない。また有機過酸を用いるエポキシ化反応では溶媒の反応速度、収率におよぼす影響の大きいことが報告されている。

そこで溶媒、温度などの反応条件を変えて過安息香酸および過酢酸によるブタジエンのエポキシ化を行ない、

3,4 エポキシ 1-ブテンの生成反応を検討した。

2. 実験

1) 試薬

ブタジエン; ボンベよりガス状で取り出したものを乾燥してから冷却、凝縮させた(純度 99.3% 以上)。

過安息香酸; 過酸化ベンゾイルより Braun⁴⁾の方法で合成したものを脱溶媒した後、酢酸ブチルに溶解して用いた。

過酢酸; 酢酸と 90% 過酸化水素水溶液から Swern⁵⁾の方法で硫酸を触媒として合成し過酢酸を 30~40% 含む酢酸溶液として用いた。

2) 過安息香酸によるエポキシ化反応

反応は温度計、かくはん器、滴下ロートおよび揮発ガスをトラップに導く管を備えた四ツ口フラスコを冷却してブタジエンをとり、これに過安息香酸の酢酸ブチル溶液を液温 -5°C 以下に保ちながら滴下する。滴下終了後所定の反応温度で過安息香酸が完全に分解するまでかくはん放置した。過安息香酸の分解率は一定時間ごとにヨードメトリーにより求めた。図 1 に過安息香酸の分解曲線を示す。

反応終了後、分解生成した安息香酸の沈殿をロ過して得たロ液につき、臭化水素-氷酢酸法によるオキシラン酸素の定量を行ない、過安息香酸に対する 3,4 エポキシ 1-ブテンの収率を求めた。表 1 に反応条件および収率を

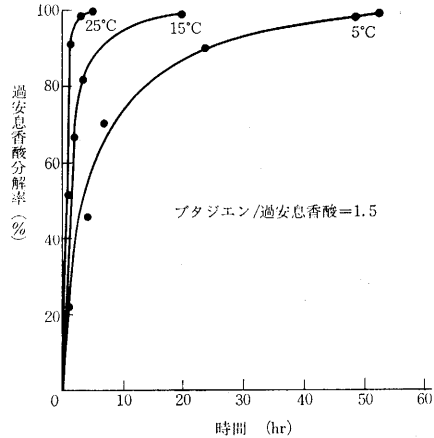


図 1 過安息香酸の分解曲線

示す。

分析後、ロ液を蒸留して、bp 62~105°C/760 mmHg の留分を得た。これを再び Widmar の分留管を用いて精留し、bp 68°C/760 mmHg の留分(収率60%)を得た。精留分につき赤外線吸収のスペクトル、オキシラン酸素の定量、ヨウ素価、元素分析などの測定を行ない、3,4 エポキシ 1-ブテンを確認した。

3) 過酢酸によるエポキシ化反応

反応は過安息香酸によるエポキシ化の場合と同様の操作により過酢酸が完全に分解するまで行なった。

反応終了後、無水炭酸ナトリウムを加え、酢酸を酢酸ナトリウムとして除き、ロ過して得た溶液を蒸留し、bp 62~110°C/760 mmHg の留分(I)を得た後、さらに減圧蒸留して bp 50~51°C/42~47 mmHg の留分(II)をとると粘調な液(III)が残った。未反応ブタジエンは蒸留の初期にトラップ中に凝縮された。

ガスクロマトグラムより、留分(I)は 3,4 エポキシ 1-ブテンおよび酢酸ブチル、留分(II)は酢酸ブチル、留分(III)は反応条件により 1 成分あるいは 2 成分より成っていた。2 成分から成る留分(III)は水に対する溶解度の差から両成分を分離、精製した。これらの成分は質量分析、赤外線吸収スペクトルおよび化学的方法によりそれぞれブタジエングリコールモノアセテート、ブタジエングリコールジアセテートであることを確認した。表 2 にこの反応の反応条件および収率を示す。

研 究 速 報

3. 結果および考察

表1から明らかなように、ブタジエンの溶解度の高い酢酸ブチルを溶媒に使って、反応温度を上げていくと、反応時間を短縮し、3,4 エポキシ 1-ブテンを常に 82%以上の収率で得ることができた。しかし反応温度の上昇に伴い、過安息香酸の急激な分解がしばしば認められる。そこで表1の条件下では温度は 15~30°C が適当と思われる。

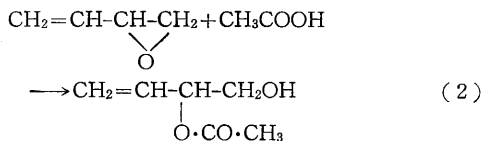
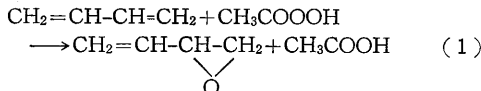
表 1 過安息香酸によるエポキシ化反応の反応条件および収率

No.	ブタジエン (mol)	過安息香酸 (mol)	酢酸ブチル 0.474 mol		
			反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	収 率 (mol %)
1	0.204	0.146	5	52	83.5
2	0.204	0.164	15	20	85.3
3	0.241	0.164	25	5	82.4
4	0.241	0.164	30	4	82.3

Pummerer らの報告における収率(粗収率 42%)が著しく低いのは、分解生成した安息香酸を炭酸ナトリウム水溶液で除いた点に問題があるように思われ、溶媒の相違によるものかどうかは不明である。

過酢酸酸化の場合、初めに 1965 年度のポーランド特許による報告どおりに追試した(表 2-1, 2)。

過酢酸は 2 日後完全に分解していたが、3,4 エポキシ 1-ブテンの収率は 6%で、他に反応生成物としてブタジエングリコールモノアセテートが少量得られた。したがって、この反応は次式に示すように進むものと思われる。



報告では 3,4 エポキシ 1-ブテンの収率は 98.8%で副反応生成物は得られていない。

また図 2 から明らかなように、反応系中に酢酸が共存すると 3,4 エポキシ 1-ブテンはそのオキシラン環を開環、ブタジエングリコールモノアセテートを生ずる。

そこで反応(2)を抑えるために、反応系中に無水炭酸ナトリウムを共存させ、反応系中の酢酸および分解生成する酢酸を除きながらエポキシ化反応を行なった。(表 2-3, 4) この場合、炭酸ナトリウムが溶媒に溶けず酢酸と有効に働かなかった。

反応生成物の収量が低く、過酢酸が有効に作用していないことから、過酢酸によるブタジエンのエポキシ化反応が平衡反応であって、反応が右へと進まないために過

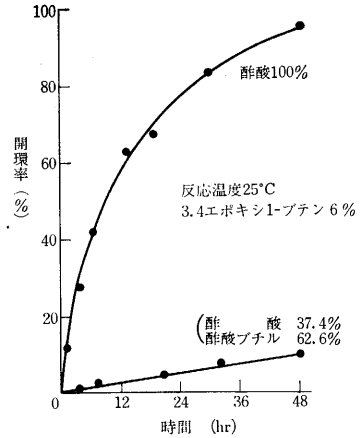


図 2 3,4 エポキシ 1-ブテンの開環

表 2 過酢酸によるエポキシ化反応の反応条件および収率

No.	ブタジエン (g)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	3,4エポキシ 1-ブテン (mol %)	グリコールアセテート (g)	硫酸 (wt%)
1	37	25	48	6.3	4.0	—
2	35	35	48	6.1	4.0	—
3	26	5	96	2.1	1.5	—
4	17	25	72	5.1	1.0	—
5	37	30	7	微量	38.9	1
6	37	25	24	〃	32.8	1
7	33	15	45	〃	23.3	1

(ブタジエン)/(過酢酸)=1.5

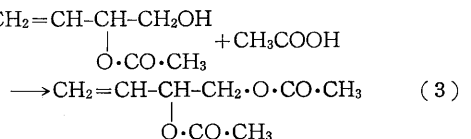
酢酸が単独分解を起こしたということも考えられる。

そこで反応系中に硫酸を触媒として加え、3,4 エポキシ 1-ブテンをグリコールアセテートとして除いたときの反応生成物の収率につき検討した(表 2-5, 6, 7)。

しかしこのときも生成物の収率は高くなく、この反応を単なる平衡反応として説明してよいかは疑問である。

この反応においては純粋の過酢酸が得られないために反応にあずかる因子が多く、過酢酸の作用機構については不明な点が多い。

また、反応系中に硫酸の存在することにより、ブタジエングリコールモノアセテートはさらにアセチル化されて、ブタジエングリコールジアセテートを生成した。



反応(3)は反応温度の上昇、硫酸濃度の増加により顕著となる。(1967年6月21日受理)

文 献

- 1) D. Swern, Org. Reactions, 7, 378 (1953).
- 2) Pummerer and Reindel, Ber., 66, 335 (1933).
- 3) Instytut Tworzyw Sztucznych, Pol. 49690 (1965).
- 4) G. Braun, Org. Syntheses, Col. voll. I. 431 (1956).