

# 3-クロロホルミルプロピオン酸エチル エステルとトリエチルアミンの反応

田 崎 美 智 子

Study on the Reactions of 3-Chloroformyl-Propionic  
Acid Ethyl Ester with Triethylamine

Michiko TAZAKI

## Abstract

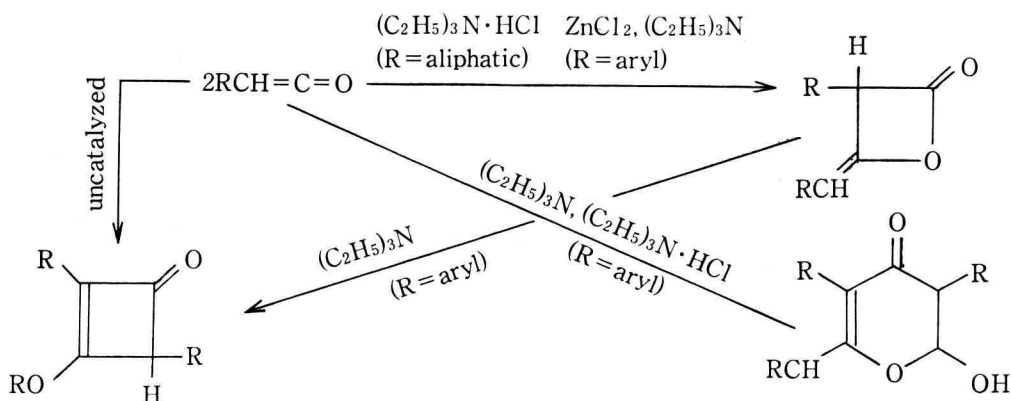
The dehydrohalogenation reactions of acid halides with tertiary amines lead ketenes under a certain condition. 3-Chloroformyl-propionic acid ethyl ester as acid halide was used to verify the fact of this reaction in present work. The result of this investigation showed that the ketene could be found in the forms of dimers, such as cyclobutanedione-type coexisting with a considerable amount of  $\beta$ -lactone-type, under the conditions conducted below  $0^{\circ}\text{C}$  in ethyl ether solution. These were reasonably satisfied by observing the features of IR spectra in the ordinary range from  $4000$  to  $650\text{ cm}^{-1}$  of these compounds.

## 結 言

アルキルアミンとクロロホルミル基を有する化合物との反応はケテンの合成法の一つとされている。この場合、反応系内にこの反応で生成したアルキルアミンの塩酸塩および使用した過剰アミンが存在すると、これらの物質が触媒的に作用して、ケテンは二量化または三量化してしまい単量体のままのケテンが存在することはないとされている。

D. G. Farnum らは、ケテンはつぎのように変化する

としている。つまり R が芳香族系の基であると塩化亜鉛を触媒とすると二量化し、トリエチルアミンまたはトリエチルアミンの塩酸塩が存在すると三量化してピロン型の化合物となる。また R が脂肪族系の基であると、同じような物質の共存下では二量化のみ起って  $\beta$ -ラクトン環をもつ化合物になるとしている。またケテンは触媒の存在しないときは二量化してシクロブタンジオンがエノール化した化合物となり、 $\beta$ -ラクトン環をもつ化合物も R が芳香族系の場合、トリエチルアミンが触媒となって  $\beta$ -ラクトン環がシクロブタンジオン環に異性化も



するとしている。ただし R が脂肪族系でカルボキシル基のある化合物については触れていない。また R, N. Lacey<sup>2)</sup> がケテンについてまとめたものにもカルボキシル基が R の末端にあるものは扱っていない。

先に著者<sup>3)</sup>は R が脂肪族でその末端にカルボキシル基がある場合、主鎖の炭素数が 6, 9, 10 の化合物では、他方の末端炭素がクロロホルミル基であると、これらの物質がトリエチルアミンによる脱塩化水素で、 $\beta$ -ラクトン環をもつケテンダイマーとなることを確認した。そしてそれらをアルカリで加水分解し、ケトジカルボン酸を経て、ウォルフ・キッシュナー法で還元し、それぞれ相当するジカルボン酸が生成することも確認した。

しかし、この一連の反応の中で主鎖の炭素数が 4 ケの物質については、同じような実験条件下では他の物質の結果から推定されるようなデータが得られなかった。

炭素数 6, 9, 10 などの物質についての反応が比較的スムーズに行なえたのは、これらの物質が炭素数 4 のものよりアルキル化合物に近い性質をもっているためである。炭素数 4 のもので、例えばジメチルケテンについては R. H. Hasek<sup>4)</sup>らが一連の反応を調べている。

無水コハク酸より得られる 3-クロロホルミルプロピオン酸エチルエステル(コハク酸エチルエステル塩化物)がトリエチルアミンと反応すると、定量的に脱塩化水素する。今回はこの反応時の温度が 0°C 以下でしかもトリエチルアミンが過剰の場合について脱塩化水素反応を行なった。 $\beta$ -ラクトン環のある化合物およびシクロブタ

ンジオン環のある化合物が同時に生成されるという結果が得られた。同時により重合した物質も生成したようだがこれらについては検討を試みなかった。

## 実験および結果の考察

### 1. 試料および装置

3-クロロホルミルプロピオン酸エチルエステルは無水コハク酸より前報<sup>3)</sup>の方法で合成し、沸点 96~98°C (20 mmHg) のものを使用した。トリエチルアミンは市販の試薬を酸性カリで乾燥し、蒸留して用いた。また溶媒のエーテルも市販試薬一級品を脱水乾燥して用いた。生成物の赤外線吸収スペクトルは日立 EPI-SII 型を用いて測定した。

### 2. 実 験

諸実験の条件は Table 1 に示した。反応装置は四つ口フラスコ (200 ml) で、塩化カルシウム管をつけたコンデンサー、攪拌装置、温度計、および滴下漏斗をつけておく。反応器は NaCl-ice 浴で冷却し、内温を所定温度に調節しながら、滴下漏斗よりトリエチルアミンのエーテル溶液を滴下していく。この間、系内の攪拌はスムーズに行なわれなければならない。反応中の滴下温度、滴下時間、滴下終了後の攪拌温度、攪拌時間などは Table 1 に示してあるが、主として滴下温度の相違が生成物の状態に関係しているようである。

Table 1 よりわかるように本報での反応はすべてトリ

Table 1. Reactions of  $(C_2H_5)_3N$  and ClOC  $(CH_2)_2$  CO $_2$ C $_2$ H $_5$

ex no	Materials				Reaction Conditions		Yield g	$\beta$ -lactone- type ketene dimer <sup>a)</sup> %
	$(C_2H_5)_3N$ g (mol)	$(C_2H_5)_2O$ ml	ClOC $(CH_2)_2$ CO $_2$ C $_2$ H $_5$ g (mol)	$(C_2H_5)_2O$ ml	Temp. °C	Time min		
					Drop Stir	Drop Stir		
1	6 (0.059)	20	7 (0.042)	80	-10~-9 -10→-5	90 60	6	—
2	6 (0.059)	20	7 (0.042)	80	-5~-3 -5→15	20 90	5.8	—
3	6 (0.059)	15	7 (0.042)	100	-5~-1 —	12 0	4	—
4	7 (0.069)	20	8 (0.049)	80	-5~-4 -5→0	60 60	5.5	10.5
5	2.5 (0.025)	15	3 (0.018)	80	-2~-10 -12→-8	65 60	2.5	22 3

a) The result of the reaction with monomethylamine.

エチルアミン量が、一方の酸クロライドより過剰の状態で行なった。つまり反応終了時においてトリエチルアミンが未反応で残っていることになる。もしこれが生成物が二量化する際の  $\beta$ -ラクトン環形成の触媒となるのであれば、他のダイマーの存在は生成物中には考えられないことになる。

### 3. 結果および考察

3-クロロホルミルプロピオン酸エチルエステルとトリエチルアミンの反応では、他の同系列の化合物 (炭素数 6, 9, 10) の場合のように脱塩化水素反応は定量的に進んだ。そしてケテンが生成したと考えられる。しかし  $\text{RCH-C-O}$  という物質のまま安定するのではなくポリメリゼーションなどが起りやすいものと推定される。こ

れをできるだけ小さくしようと低温で反応を行った結果も、生成したケテンが単量体で存在することはなく、二量化などの重合を起している。その二量化した物質の一つは  $\beta$ -ラクトン環をもつ物質であり、もう一つはシクロブタンジオンの環をもつ化合物である。

3-クロロホルミルプロピオン酸エチルエステルが脱塩化水素するとカルボエトキシメチルケテン (I) が生成する。これはすぐに (II) または (III)、あるいは (IV) となる。この (II) または (III) の化合物はいずれの条件下でも生成され、(II) はしだいにその含量を減じていく。一方 (III) はエノール化を起して比較的安定に存在するようである。

これらの反応物の赤外線吸収スペクトルを測定する

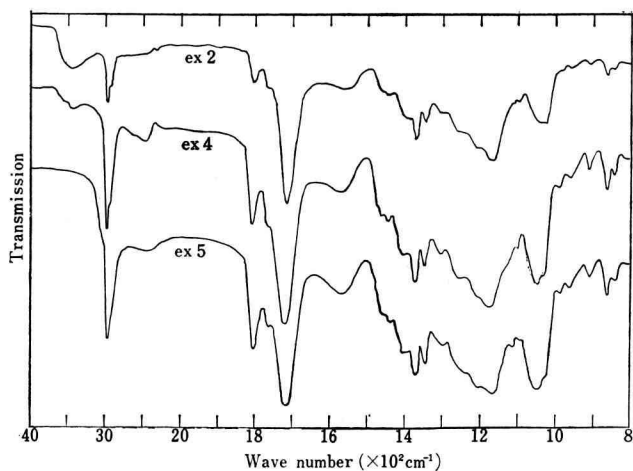
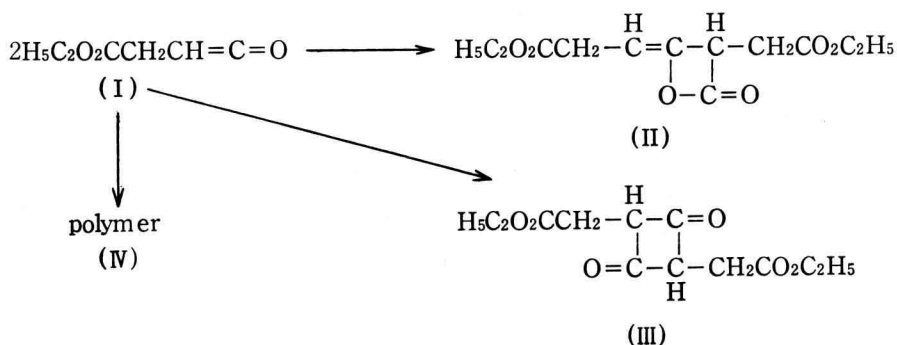
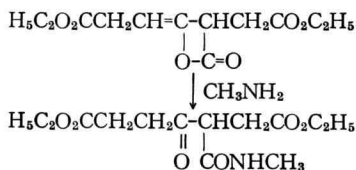


Fig. 1 Infrared spectra of the reaction products

と、実験番号 2, 4, 5 について Fig. 1 のようなスペクトルが得られた。

この吸収スペクトルで  $\beta$ -ラクトン環のカルボニル基の吸収は  $1810\text{cm}^{-1}$  付近であり、いずれの反応にもこのピークは認められる。またシクロブタン環をもつジオンの特徴ある吸収は  $1560\text{cm}^{-1}$  の近くで非常に幅広いピークとなっている。これは本来のカルボニル基の性質はなくなっており、エノール化して存在していることを示している。

$\beta$ -ラクトン環をもった化合物は、今井ら<sup>5)</sup>がアルキルケテンダイマーを分析する方法としてケテンダイマーの  $\beta$ -ラクトン環と定量的に反応するというモノメチルアミンを用いて含量を測定してみた。これは次式のように  $\beta$ -ラクトン環とモノメチルアミンが反応するというものである。



本報では実験番号 4, 5 についてその分析を行ない前報<sup>3)</sup>の値 (赤外線吸収スペクトルではあいまいだったがモノメチルアミンとの反応は認められたので測定した) と合わせて Fig. 2 のような結果を得た。(図の反応温度はトリエチルアミン・エーテル溶液の滴下時の平均値である)。

低温で反応が行なわれるほど  $\beta$ -ラクトン環型のケテンダイマーの含量は大きい。これは Fig. 1 のスペクトル

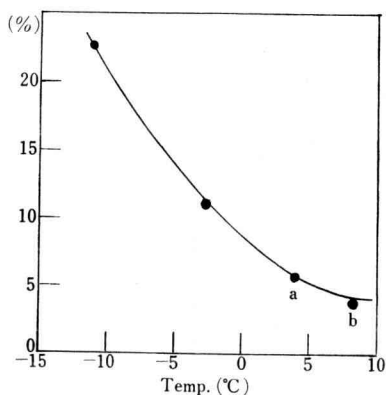


Fig. 2 Relation between reaction temp. and  $\beta$ -lactone type dimer. (a, b.... in the previous report<sup>3)</sup>)

ルの  $1810\text{cm}^{-1}$  の吸収とよく対応していると考えられる。またこの  $\beta$ -ラクトン環をもつ物質は室温で放置しておくと、しだいに変化してこの特徴ある吸収はなくなっていく。これは炭素数 6, 9, 10 の場合と同じである。シクロブタンジオン環型の化合物については、さらに詳細な検討が必要であるが、赤外線吸収スペクトルからでは、それは比較的安定であると推定される。

## む す び

3-クロロホルミルプロピオン酸エチルエステルは、トリエチルアミンとの脱塩化水素反応でケテンの重合体となる。そのうちのダイマーは構造的にはシクロブタンジオン型のもつ  $\beta$ -ラクトン型となる。さらにより重合したのも生成するようである。 $\beta$ -ラクトン型の構造をもつ化合物は反応時の温度が低いほど多く生成される。しかしこれは他の同系列の物質が時間経過とともに変化してその含量を減じていったのと同じように、時間とともに減少していく傾向がある。この  $\beta$ -ラクトン型の構造をしたダイマーがどのように変化していくのか、シクロブタンジオンへの異性化も考えられるし、あるいはさらに重合していくことなど推定される。これらについてはさらに検討を試みたい。

おわりに本報告をするにあたり終始温かい御助言をして下さった芳崎徳蔵教授に厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) D.G. Farnum, J.R. Johnson, R.E. Hess, T.B. Marshall and B. Webster, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5191 (1965).
- 2) R.N. Lacey in "The Chemistry of Alkenes" (Ed. S. Patai), Interscience Publishers, New York, 1964, p. 1161.
- 3) 幾徳工大研究報告, **B-1**, 71 (1976).
- 4) a) R.H. Hasek, E.U. Elam, J.C. Martin and R.G. Nations, J. Org. Chem., **26**, 700 (1961).  
b) R.H. Hasek, E.U. Elam and J.C. Martin, J. Org. Chem., **26**, 4340 (1961).  
c) R.H. Hasek, R.D. Clark and J.H. Chaudet, J. Org. Chem., **26**, 3130 (1961).  
d) J.C. Martin, R.D. Burpitt and H.U. Hostettler, J. Org. Chem., **32**, 210 (1967).  
e) R.H. Hasek, R.D. Clark, E.U. Elam and R.G. Nations, J. Org. Chem., **27**, 3106 (1962).
- 5) 今井, 若林ら, 油化学, **8**, 279 (1959).