



有機化学学生実験における一考察 (4) :
次亜塩素酸を用いたtrans-2-クロロシクロヘキサノールの合成

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-11-20 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 林, 伸光, 伊藤, 詣二, 田中, 義光, 光井, 信二 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24729/00007916

有機化学学生実験における一考察 (IV)

— 次亜塩素酸を用いた trans-2-クロロシクロヘキサノールの合成 —

林 伸 光* 伊 藤 詣 二* 田 中 義 光* 光 井 信 二*

A Study of the Experiments of Organic Chemistry for Students (IV)

— Synthesis of trans-2-Chlorocyclohexanol with Hypochlorous Acid —

Nobuaki HAYASHI* Keiji ITO* Yoshimitsu TANAKA* Shinji MITSUI*

ABSTRACT

In the past, in addition reactions of hypochlorous acid to alkenes, the acid has been prepared from chlorinated lime and chloramine T in acidic conditions, or by introducing chlorine gas into a basic solution of mercury(II) chloride. We have tried the preparation of hypochlorous acid from sodium hypochlorite in an acidic condition because of economic, environment, and health advantages. By modifications of the reaction conditions and the post-treatments, cyclohexene reacted with hypochlorous acid prepared from sodium hypochlorite to give trans-2-chlorocyclohexanol in good yield. When our devised addition reaction was applied as a theme in our experiment of organic chemistry for students, they could obtain the products with good results, and they could learn planning of the clean experimental method, the mechanism of the addition reaction, and the identification of the products with IR and GC analysis.

1. 緒 言

近年、環境問題の重要性の観点から、各教育機関における有機化学の学生実験や講義実験に対して新しい試みがなされている。

本校有機化学実験においても、テーマの近代化、安価で安全でクリーンな実験方法の開発、試薬の少量化、および機器分析の導入などを行ってきた¹⁾。本報では、次亜塩素酸を用いた“シクロヘキセンから trans-2-クロロシクロヘキサノールの合成”について検討した結果を報告する。

従来、trans-2-クロロシクロヘキサノールの合成に必要な次亜塩素酸は、塩化水銀のアルカリ水溶液中に塩素ガスを吹き込む方法²⁾、クロラミンTを用いる方法³⁾、サラシ粉を用いる方法⁴⁾、によって得られていたが、いずれも危険性、有害性、経済性などの点で問題があった。

そこで我々は次亜塩素酸ナトリウム溶液を用いて、次亜塩素酸を発生させる方法を試みた。もし、この方法が有効であれば、安全性が高く、安価で有害廃液が出ないなどの利点がある。そこで文献を参考にし、反応条件お

よび、あと処理方法を工夫する事により、比較的良好な結果が得られたので、学生実験への適用結果とあわせて報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

次亜塩素酸ナトリウム溶液は、要薬品社製（有効塩素 12%、食品添加物）を再滴定の後、有効塩素 10.5%～12.0%のものを用いた。シクロヘキセン、亜硫酸水素ナトリウムは、和光純薬社製の一級試薬。酢酸、アセトン、水酸化ナトリウム、硫酸は、薬理化学工業社製の一級試薬を用いた。1-メチルシクロヘキセンは次の方法で合成した。すなわちシクロヘキサノン（和光純薬社、1級試薬）をグリニャール反応により 1-メチルシクロヘキサノールに変え、さらにこれを85%リン酸で脱水して、1-メチルシクロヘキセンを得た。

2.2 機 器

生成物の構造決定や純度の確認は、ガスクロマトグラフ分析 (GC)、赤外吸収スペクトル分析 (IR)、核磁気共鳴スペクトル分析 (¹H-NMR)、屈折率の測定により行った。機種・型式は下に示す。

GC：島津製作所 GC-4 CPF型ガスクロマトグラフを使用した。（カラム；ガラスカラム 4 mm × 1 m, 充填

昭和63年4月11日受理

*工業化学科 (Department of Industrial Chemistry)

剤; Silicone SE 30 10%, Chromosorb 60~80 メッシュ). 検知器; FID, 試料注入温度 300°C, カラム温度 80~250°C (昇温), キャリヤガス; 窒素, 流量 40 ml/min.

IR: 島津製作所 IR-27G 分光光度計を使用した.

$^1\text{H-NMR}$: 日立 R-24 型 スペクトロメーターを使用した. (内部標準物質; テトラメチルシラン)

屈折計: アタゴ社製を用いた.

2.3 反応装置および操作

シクロヘキセンと次亜塩素酸ナトリウム溶液との反応は, 文献³⁾を参考にした. また収率の向上および単一生成物を得ることを目的に反応条件や処理方法を検討した. **反応装置**: Fig 1 のように, 300 ml の四ツ口フラスコにかきまぜ機, 滴下ロート, 温度計, 還流冷却器を取り付けたものを使用した.

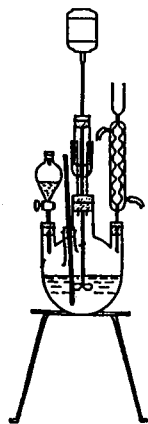


Fig 1

実験方法: 次の 4 種のいずれかの方法で行った.

A. フラスコにシクロヘキセン 0.15 mol と次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.15 mol を入れ, 激しくかきまぜながら, 室温から 45°C の間で, 濃硫酸 0.15 mol を滴下した. 滴下終了後さらに 30 分かきまぜた. 次に KI-デンプン紙を用いて未反応の次亜塩素酸を検出し, 検出されれば 10% 亜硫酸水素ナトリウム溶液を加え反応を停止させた.

B. フラスコにシクロヘキセン 0.15 mol と酢酸 0.15 mol とを入れ, 激しくかきまぜながら次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.15 mol を内温約 45°C に保つよう加えた. 滴下終了後 30 分かきまぜた. 以下, **実験方法 A** と同じ.

C. フラスコにシクロヘキセン 0.15 mol と酢酸 0.15 mol アセトン 60 ml, 水 60 ml を加え, 激しくかきまぜながら, 次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.10~0.15 mol を内温約 45°C に保つよう加えた. 滴下終了後 30 分かきまぜた. 以下 **実験方法 A** と同じ.

D. フラスコに 1-メチルシクロヘキセン 0.10 mol, 酢酸 0.10 mol, アセトン 40 ml, 水 40 ml を加え, 激しくかき

まぜながら, 次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.09 mol を内温約 45°C に保つよう加えた. 滴下終了後 30 分かきまぜた. 以下 **実験方法 A** と同じ.

処理方法: 反応混合物は次の 3 種のいずれかの方法で処理した.

a) 簡易水蒸気蒸留を行い, 50 ml の留分を得た. 塩析後粗生成物を得た.

b) 6 M-水酸化ナトリウム溶液で中和後, 食塩で飽和した後 簡易水蒸気蒸留を行った. 以下 **処理方法 a)** と同じ.

c) 6 M-水酸化ナトリウム溶液で中和後, 食塩で飽和し, その後アセトン層を分離し, 100 ml ナス型フラスコにて溶媒留去, 残渣に飽和食塩水を 70 ml 加えた. これを簡易水蒸気蒸留を行った. 以下 **処理方法 a)** と同じ.

2.4 生成物の同定と定量

生成物の同定と定量は 次のように行った.

粗生成物を GC 分析したところ, 保持時間 1.39 分と, 2.78 分に主なピークが検出された. そこでこの粗生成物をカラムクロマトグラフに付した. ワコーゲル C-200 を用い 展開溶媒は次のような混合溶媒を順次使用した. 石油エーテル対酢酸エチル (体積比) $f_1=79:1$, $f_2=78:2$, $f_3=76:4$, $f_4=72:8$, $f_5=68:12$, その結果, f_1 の留分で保持時間 1.39 分の成分が, f_3, f_4 の留分で保持時間 2.79 分の成分が溶出し, それぞれの生成物を単離する事ができた. IR および $^1\text{H-NMR}$ 分析の結果, 保持時間 1.39 分の成分は, 1, 2-エポキシシクロヘキサン 保持時間 2.78 分の成分は, trans-2-クロロシクロヘキサノールであることがわかった. 結果を下に示す.

◎スペクトルデータ

○trans-2-クロロシクロヘキサノール

$n_D^{20} 1.4881$, IR (neat) ν (cm^{-1}): 3410, 2940, 2860, 1451, 1070, $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.0-2.4$ (8 H. m) 2.8 (1 H. s) 3.2-3.8 (2 H. m).

○1, 2-エポキシシクロヘキサン

$n_D^{20} 1.4520$, IR (neat) ν (cm^{-1}): 2980, 2930, 2860, 1440, 960. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.0-1.7$ (4 H. m) 1.7-2.2 (4 H. m) 3.2 (2 H. d).

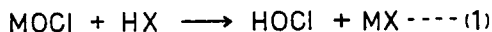
粗生成物の GC 分析により, この 2 成分だけが全ピークのはほとんどを占める場合は GC 分析による同定・定量を行った. つまり, あらかじめ trans-2-クロロシクロヘキサノールと, 1, 2-エポキシシクロヘキサンの純品を, 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4 (モル比) で混合し, GC 測定する. そして実際に用いた割合と, それから得られたガスクロマトグラム面積比とのグラフを作成し, 実験で得られた粗生成物のガスクロマトグラムは, このグラフから逆算して, その生成物の trans

2-クロロシクロヘキサノールと1,2-エポキシシクロヘキサンの割合を求めた。

3. 結果および考察

結果を Table 1 に示した。

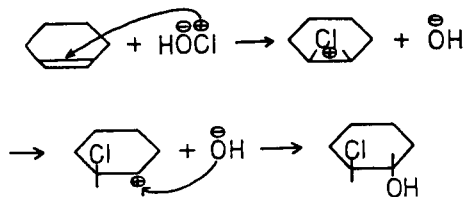
酸性溶液中で次亜塩素酸塩を次亜塩素酸に変え、これとシクロヘキセンを反応させて、trans-2-クロロシクロヘキサノールを生成させる反応式を下に示す。



前述のように、反応式(1)による次亜塩素酸の発生方法は、種々開発されている。すなわちサラシ粉やクロラミンTを酸で処理する方法や、アルカリ溶液中で塩化水銀に塩素ガスを吹き込む方法などである。これらの方法は、いずれも危険性、有害性、経済性などの点で問題があった。そこで我々は従来用いられていない次亜塩素酸ナトリウム溶液を用いる事ができれば、上記の試薬を用いた時の問題点は解決されると考えた。まず最初に酸として文献³⁾にみられる硫酸を用いて、反応および処理を行った (Run 1)。生成物についてGC分析した結果、多数の生成物からなる複雑なクロマトグラムを示した。IR分析の結果、目的物と考えられる水酸基の吸収が見られたが、単離はできなかった。次に硫酸のかわりに酢酸を用いて、実験方法B、処理方法a)で行った(Run 2)。結果はRun 1と同様、複雑なガスクロマトグラムを示した。Run 3では、アセトン-水系で反応を行った、GC分析の結果、主に2成分の存在を示した。混合物をカラムクロマトグラフィーに付し、生成物を単離した。IR、¹H-NMRスペクトルにより、trans-2-クロロシクロヘキサノールと、1,2-エポキシシクロヘキサンであることがわかった。1,2-エポキシシクロヘキサンの生成した理由として、系内の塩基性成分と、生成したtrans-2-クロ

ロシクロヘキサノールとが反応したと考えた。Run 4では、次亜塩素酸ナトリウムの量を、0.10モルとした。その結果trans-2-クロロシクロヘキサノールの生成比は向上し、収率も上がった。Run 5では処理において、アセトン層を分離後、溶媒留去、簡易水蒸気蒸留した結果、trans-2-クロロシクロヘキサノールの収率がさらに向上した。Run 6では、次亜塩素酸ナトリウム溶液を0.13モルとした結果、シクロヘキセンを基準とした時の収率が最も大であった。

これらの反応のメカニズムとして⁵⁾次亜塩素酸が、二重結合に求電子付加したものと考えられる。酸素は塩素より電気陰性度が大きいので、HO^{δ+}-Cl^{δ-}のような分極をしている。そこで分極した塩素原子による求電子付加がおこり、クロロニウムイオンが生じて、次にOH⁻がトランス付加して、trans-2-クロロシクロヘキサノールが生じる。



また、この付加はマルコニコフ則に従う。そのことを明らかにするために、1-メチルシクロヘキセンと次亜塩素酸との反応を行った (Run 7) その結果、低収率ではあるが、相当する生成物を与えた。

学生実験にはRun 6の実験方法、処理方法を課した。この方法はシクロヘキセンを基準にした時のtrans-2-クロロシクロヘキサノールの生成量が最も多かったためである。また、この方法では主生成物のtrans-2-クロロシクロヘキサノールと副生成物のエポキシが生成するが、学生実験では、混合物をそのまま次の反応原料として使い、エポキシの生成までを課した。

Table 1

Run	Cyclohexen (mol)	Acid (mol)	Acetone (ml)	H ₂ O (ml)	NaOCl (mol)	実験方法	処理方法	trans-2-Chlorocyclohexanol (Yield %)	1,2-Epoxycyclohexane (Yield %)
1	0.15	H ₂ SO ₄ (0.15)	—	—	0.15	A	a)	—	—
2	0.15	AcOH (0.15)	—	—	0.15	B	a)	—	—
3	0.15	AcOH (0.15)	60	60	0.15	C	a)	26 [26]	11 [11]
4	0.15	AcOH (0.15)	60	60	0.10	C	b)	67 [45]	8 [5]
5	0.15	AcOH (0.15)	60	60	0.10	C	c)	76 [51]	5 [3]
6	0.15	AcOH (0.15)	60	60	0.13	C	c)	81 [53]	14 [12]
7	1-Methyl-cyclohexene 0.10	AcOH (0.10)	40	40	0.09	D	c)	2-Chiro-1-methyl-cyclohexanol 28	1-Methyl-1,2-epoxy-cyclohexane 8

・実験方法、A、B、C、D、および処理方法、a)、b)、c)、は2、3項実験および操作を参照。
 ・Yield は NaOCl を基準とした。〔 〕は Cyclohexene を基準としたときの Yield を示した。

4. 学生実験への適用

○シクロヘキセンオキシドの合成○

1) シクロヘキセンとHOClとの反応

還流冷却器, 滴下ロート, かきまぜ機, 温度計を付した 300 ml 四ツ口フラスコに, シクロヘキセン 0.15 mol, 酢酸 0.15 mol, アセトン 60 ml, 水 60 ml を入れる. 激しくかきまぜながら次亜塩素酸ナトリウム溶液 0.13 mol を, 内温 35~45°C となるように加える. 滴下終了後 30 分かきまぜ, KI-デンプン紙を用いて遊離の次亜塩素酸を検出し, 検出されれば, 10% 亜硫酸水素ナトリウム溶液を加え反応を停止させる. その後フェノールフタレイン指示薬を数滴加え, 中和するまで 6 M-水酸化ナトリウム溶液を加える. 次に飽和するまで食塩を加え, 分液ロートに移し有機層を分離, 100 ml のナス型フラスコに移す溶媒を留去し, 残留物に飽和食塩水 70 ml を加え簡易水蒸気蒸留を行う. 留出液に食塩を加え, 分離してきた粗製の trans-2-クロロシクロヘキサノールを得る. GC, IR の測定を行う.

2) trans-2-クロロシクロヘキサノールと NaOH との反応, trans-2-クロロシクロヘキサノールに対して, 1.2 当量の 4.5 M 水酸化ナトリウム溶液を Fig 1 の装置に入れ, そこへ粗製の trans-2-クロロシクロヘキサノールを激しくかきまぜながらすばやく滴下し, 室温で 1 時間かきまぜる. 内容物を分液ロートに移し, 有機層を分離, 洗浄後, 粗製の 1, 2-エポキシシクロヘキサンを得る. GC, IR の測定を行う.

4.1 実施結果

学生実験での実施結果を Fig 2 に示す. 学生の半分

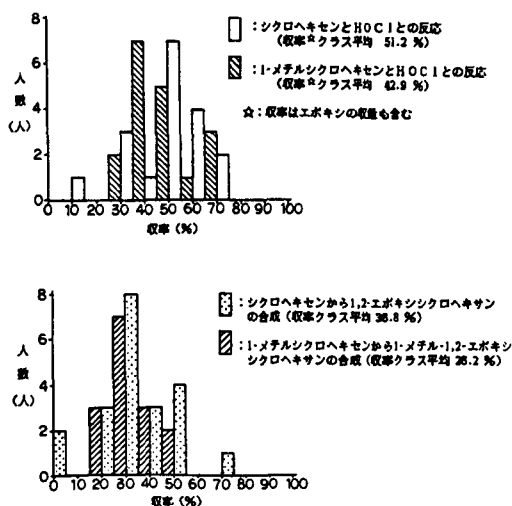


Fig 2

は, 1-メチルシクロヘキセンを原料薬品として用いた.

5. まとめ

以上の結果から, 有害な塩素ガスや塩化水銀を用いる事なく, また比較的高価なクロラミンT (1 mol 当り 2030 円, 次亜塩素酸ナトリウム溶液は 1 mol 当り 22 円) を用いる事なくシクロヘキセンから trans-2-クロロシクロヘキサノールを合成することができた.

次亜塩素酸ナトリウム溶液は前報でも述べたとおり, プール用塩素殺菌剤として用いられ, 比較的安全に用いられる. またこの反応における目的物以外の廃液は無機塩など, すべて無害なものばかりである.

学生実験では, シクロヘキセン, 1-メチルシクロヘキセンを原料として実験を行った. また合成した 2 種のクロロヒドリンを用いてエポキシの合成までを課した. 収率も, シクロヘキセンと HOCl との反応において, クラス平均が 51.2% と, ほぼクロラミンT を用いて行った文献 (文献記載収率 60%) に近い値であった. 1-メチルシクロヘキセンと HOCl との反応においても, 収率は少し劣るが, 相当するクロロヒドリンを与えた.

これらの実験を学生に課することによって, 反応の理論や原理, 薬品の物性, 有効な実験技術などの他に, 環境保全の問題や反応過程の計画, 安全性, 経費の節減, 分析機器の利用など, 化学者として取るべき態度を, より生きたものとして体験させることができ, 教育上大きな効果があったものと考えられる.

参考文献

- 林 伸光, 伊藤詣二, 田中義光, 光井信二: 有機化学学生実験における一考察, (II), および(III), 大阪府立高専研究紀要, Vol 19, P73~79(1985). Vol 20, P 27~32(1986), Vol 21, P 43~48(1987)
- G. H. Coleman and H. F. Jonstone, Org. Synth., Coll Vol 1 158 (1967)
- 吉村壽次他共訳「総合有機化学実験 1」森北出版株式会社, 昭和60年 3月
- G. Hilgetag and A. Martini., "Preparative Organic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc. (1972)
- 飯田弘忠「有機合成化学」培風館株式会社, 昭和53年 4月