

芳香族エステルの転位によるジケトンの合成 (IV)

伊藤俊彦・半田芳夫*

Research in the Preparation of Aromatic Diketone by Transformation of Ester (IV)

Toshihiko ITO and Yoshio HANDA

(1999年11月11日受理)

We examined the transformation of 2-(2-chlorobenzoyloxy) acetophenone and 2-(4-chlorobenzoyloxy) acetophenone into 1-(2-chlorophenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-1,3-propanedione and 1-(4-chlorophenyl)-3-(2-hydroxyphenyl)-1,3-propanedione respectively by using phase transfer catalyst. We found that steric hindrance of 2-chloro atom on aromatic ring reduced the rate of transformation.

1. 緒言

筆者らはこれまでベンゼン環のo位にメチル基あるいはニトロ基, p位にメチル基あるいはメトキシ基を有するエステル誘導体を相間移動触媒を用いた転位反応によって, ジケトン誘導体を合成する反応条件について検討を行った¹⁾²⁾³⁾。この転位反応は古くから Baker-Venkataraman 転位として知られ, ソジウムエトキシドを用いた F. CRAMER ら⁴⁾による検討が行われてきたが, 目的のジケトン誘導体の収率はあまり高くない。近年, J.K. MAKRANDI ら⁵⁾によって相間移動触媒を用いた反応条件の検討が行われかなり高い収率でジケトン誘導体を得ている。しかし, 筆者らの検討によってベンゼン環の置換基の種類あるいは置換位置によって, 適切な相間移動触媒の種類や量などの反応条件が大きく異なり, さらにジケトン誘導体の反応率に大きな差があることを見出している。したがって本研究ではスキーム1に示したようにベンゼン環の置換基としてo位とp位の塩素誘導体について, それぞれの転位反

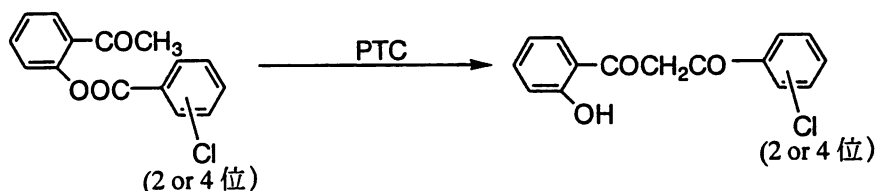
応に適切な相間移動触媒の種類などいろいろな反応条件とジケトン誘導体の反応率の関係について比較検討した。

ジケトン誘導体は紫外線吸収作用を有することが知られている⁶⁾。

2. 結果および考察

2.1 相間移動触媒の種類と反応率

2-(2-クロロベンゾイルオキシ)アセトフェノン(2-クロロエステル体と略称)あるいは2-(4-クロロベンゾイルオキシ)アセトフェノン(4-クロロエステル体と略称)を相間移動触媒(PTCと略称)とアルカリの存在下に転位させて, 2-ヒドロキシフェニル-2'-クロロフェニル-1,3-プロパンジオン(2-クロロジケトン体と略称)あるいは2-ヒドロキシフェニル-4'-クロロフェニル-1,3-プロパンジオン(4-クロロジケトン体と略称)を高い反応率で得るため, 最初に適切なPTCの探索を行った。使用した10種類のPTCの構造と記号は表1の通りである。



* 秋田高専専攻科修了生

表1 PTCの構造と記号

記号	構造式
A	$C_6H_5N(CH_3)_3Br$
B	$(C_4H_9)_4NBr$
C	$(C_4H_9)_4PBr$
D	$(C_4H_9)_4NH_4SO_4$
E	$C_6H_5CH_2N(C_4H_9)_3Br$
F	$CH_3P(C_6H_5)_3Br$
G	$C_4H_9P(C_6H_5)_3Br$
H	$(C_6H_5)_4PBr$
I	$C_6H_5CH_2P(C_6H_5)_3Br$
J	$(C_{10}H_{21})_4NBr$

基本となる反応条件はつぎの通りである。

2-or4-クロロエステル体：10 mmol

飽和炭酸カリウム水溶液：30 ml

ベンゼン：40 ml

PTC：最初 5 mmol

反応温度：60°C

反応時間：60 min

(1) 4-クロロエステル体の転位反応と PTC の種類
10種類の PTC を 5 mmol 使用し、他は基本反応条件で4-クロロエステル体に適切な PTC を探索した実験結果を表2に示した。理論収量は全実験を通じて2.75 g。

表2 PTCの種類と反応率

種類	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
A	1.11	36.0	14.5
B	3.88	32.7	46.2
C	4.20	33.5	52.6
D	3.89	33.7	47.6
E	4.12	29.0	43.4
F	3.17	28.5	32.9
G	4.24	14.5	22.4
H	3.74	0.4	0.5
I	4.03	2.5	3.6
J	5.99	18.8	40.9

表2の結果から反応率が40%以上になった B, C, D, E, J の PTC について、10 mmol で比較実験を行い結果を表3に示した。

結果からわかるように触媒 J の効果が最も高く、他の4つの触媒はいずれも55%以上の反応率で大きな差はなかった。触媒 B と E は反応物の処理段階で

エマルジョンを形成して後処理が困難なため、この後の実験は C, D および J について検討することにした。

表3 PTCの種類と反応率

種類	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
B	4.69	34.2	58.3
C	4.74	32.2	55.5
D	4.92	33.9	60.7
E	5.32	31.6	61.1
J	8.32	25.1	75.9

(2) 2-クロロエステル体の転位反応と PTC の種類
4-クロロエステル体と同じように最初は10種類の PTC を 5 mmol 使用して実験を行い結果を表4に示した。

表4からわかるように反応率は4-クロロエステル体の転位反応率よりもかなり低いことがわかった。2位のクロルが転位反応の障害になっているものと考えられる。この結果から反応率25%以上の B, C, D, E, J の5触媒について10 mmol で実験を行い結果を表5に示した。

表4 PTCの種類と反応率

種類	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
A	1.41	37.9	19.4
B	3.82	23.0	31.9
C	4.52	18.1	29.8
D	3.80	21.5	29.7
E	3.87	17.8	25.0
F	3.50	14.7	18.7
G	2.29	18.2	15.2
H	3.78	2.1	2.8
I	3.88	3.5	5.0
J	5.93	13.6	29.4

表5 PTCの種類と反応率

種類	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
B	5.23	29.1	55.4
C	6.05	24.2	53.2
D	5.13	26.0	48.5
E	5.74	24.4	50.9
J	8.69	15.8	49.9

芳香族エステルの変位によるジケトンの合成 (IV)

表の結果から変位反応率は触媒量を増やしても5つの触媒で大きな差はなかった。したがってこの後の反応条件検討にはB, CおよびDの3触媒を使用することにした。B, C, Dに絞ったのは3触媒ともテトラブチル基で塩部分の構造が異なるだけであり、この構造の違いが反応率とどのように関係にあるかを解明することにした。

2.2 炭酸カリウム水溶液の濃度と反応率

PTCの探索実験では基本反応条件として飽和炭酸カリウム水溶液(約50%)を使用してきた。これは前報³⁾までの検討結果から炭酸カリウム濃度が高い方が反応率も高い傾向にあったためである。しかし、ここでは置換基としてクロル基を持つ誘導体については詳細が不明なので再度検討を行った。これまでの結果も考慮して4-クロロエステル体のみについてPTCもCとDに絞って検討した。実験結果を表6と7に示した。

表6 炭酸カリウム濃度と反応率¹⁾

濃度 (%)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	2.58	0	0
15	4.16	8.9	13.5
30	4.82	9.5	16.7
50 ²⁾	4.74	32.2	55.5

1) 触媒C 2) 飽和濃度

表7 炭酸カリウム濃度と反応率¹⁾

濃度 (%)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	2.58	0	0
15	3.76	14.7	20.1
30	3.69	34.5	46.3
50 ²⁾	4.92	33.9	60.7

1) 触媒D 2) 飽和濃度

触媒Cによる表6の結果では飽和濃度の約50%とそれより低い濃度とでは反応率に非常に大きな差があることが分かった。表7もほぼ同じ結果でこの変位反応には炭酸カリウム水溶液は飽和濃度が最も適切であることを確認した。

2.3 PTCの量と反応率

PTCの探索および炭酸カリウム水溶液濃度の検討では、2あるいは4-クロロエステル体10 mmolに

対してPTCの量を5 mmolに固定して実験を行った。したがって変位反応率を高めるPTCの量を見出すためおよびPTCの量と反応率の関係を解析するため、PTCを0, 2.5, 5, 10および20 mmolに変化させて実験した。

(1) 4-クロロエステル体の変位反応とPTC量

触媒C, DおよびJによる実験結果をそれぞれ表8, 表9および表10に示した。

表8 触媒Cの量と反応率

量 (mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	2.49	0	0
2.5	3.00	24.8	27.0
5	4.20	33.5	52.6
10	4.74	32.2	55.5
20	5.34	30.0	58.2

表9 触媒Dの量と反応率

量 (mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	2.49	0	0
2.5	2.97	13.3	14.3
5	3.89	33.7	47.6
10	4.92	33.9	60.7
20	4.13	31.6	47.5

表8の結果から触媒Cでは、5 mmol以上で反応率は50%を超えるが、20 mmolでも60%以下で、触媒を増やしても反応率はあまり改善されなかった。

表10 触媒Jの量と反応率

量 (mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	2.49	0	0
2.5	4.37	12.4	19.8
5	5.99	18.8	40.9
10	8.32	25.1	75.9
20	16.63	12.9	77.9

表9の触媒Dでは20 mmolで反応率は低下した。この結果についてははっきりした原因は不明である。

表10の触媒Jでは20 mmolで反応率は少し高くなったが、10 mmolと比較して大きな改善はなかった。

以上の結果から3つのPTCとも触媒量を増やしても反応率は大きく上昇しないことがわかった。したがってこの後の実験では触媒間の比較ができるように3つのPTCとも10 mmolに統一することにした。

(2) 2-クロロエステル体の転位反応と PTC 量

触媒 B, C および D による実験結果を, 表11, 12 および13に示した。

表11 触媒 B の量と反応率

量 (mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	2.63	0	0
2.5	3.05	13.5	15.0
5	3.82	23.0	31.9
10	5.23	29.1	55.4
20	5.16	20.9	39.1

表12 触媒 C の量と反応率

量 (mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	2.63	0	0
2.5	3.32	8.7	10.5
5	4.52	18.1	29.8
10	6.05	24.2	53.2
20	6.27	15.0	34.1

表11, 12および13の結果からわかるように3種類のPTCとも2-クロロエステル体10 mmolに対してPTCも10 mmolが最も反応率が高く, 20 mmolに増やしてもいずれも反応率は低下した。全体的に4-クロロエステル体の反応率より低く転位反応は進みにくいことが明らかになった。また, 4-クロロエステル体と同じようにPTCが無いと反応は全く進まず, 転位反応にPTCは必ず必要であることが明らかになった。この後の検討では3触媒とも10

表13 触媒 D の量と反応率

量 (mmol)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
0	2.63	0	0
2.5	2.97	6.6	7.1
5	3.80	21.5	29.7
10	5.13	26.0	48.5
20	4.53	23.2	38.2

mmolに固定して使用することにした。

2.4 反応温度と反応率

これまでの検討によって2つのエステル体の転位反応に適切なPTCの選択および適切な量, 炭酸カリウム水溶液の濃度などを明らかにしてきた。ここではこれまで60°Cに固定してきた反応温度を, 20, 40, 60および還流温度(71°C)に変えて, 反応率との関係を明らかにする実験を行った。

(1) 4-クロロエステル体の転位反応と反応温度

PTCのC, D, Jによる実験結果をそれぞれ表14, 15および16に示した。

表14 反応温度と反応率 (触媒 C)

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
20	3.36	6.0	7.3
40	5.21	13.2	25.1
60	4.74	32.2	55.5
71 ¹⁾	5.11	13.1	24.3

1) 還流温度

表15 反応温度と反応率 (触媒 D)

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
20	4.82	25.0	43.8
40	4.61	35.9	60.1
60	4.92	33.9	60.7
71 ¹⁾	4.20	33.0	50.4

1) 還流温度

表16 反応温度と反応率 (触媒 J)

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
20	12.2	1.3	5.9
40	9.46	6.3	21.5
60	8.32	25.1	75.9
71 ¹⁾	10.3	13.8	51.8

1) 還流温度

表の結果によれば3つの触媒とも60°Cまでは反応率は上昇したが, 還流温度の71°Cでは低下した。これは71°Cでは生成した4-クロロジケトン体が分解したためと考えられる。したがってこの後の反応条件検討では反応温度を60°Cに固定した。

芳香族エステルの転位によるジケトンの合成 (IV)

(2) 2-クロロエステル体の転位反応と反応温度

PTCのC, D, Eによる検討結果を表17, 18および19に示した。

表の結果によればどの触媒でも還流温度の71°Cでもっとも反応率は高くなった。4-クロロエステル体の転位では還流温度で反応率が低下したのに対して、2-クロロエステル体の転位では還流温度でもっとも反応率が高く2-クロロジケトン体は安定であることがわかった。

表17 反応温度と反応率 (触媒 B)

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
20	3.83	12.0	16.8
40	5.08	24.3	44.9
60	5.23	29.1	55.4
71 ¹⁾	5.47	29.5	58.8

1) 還流温度

表18 反応温度と反応率 (触媒 C)

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
20	4.11	10.5	15.7
40	4.96	23.1	41.7
60	6.05	24.2	53.2
71 ¹⁾	5.91	25.0	53.8

1) 還流温度

表19 反応温度と反応率 (触媒 D)

温度 (°C)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
20	5.72	9.5	19.7
40	5.72	21.0	43.8
60	5.13	26.0	48.5
71 ¹⁾	5.22	28.4	53.8

1) 還流温度

2-クロロエステル体の適切な転位反応温度と4-クロロエステル体の適切な転位反応温度が異なる結果となった。つぎの反応時間の検討ではまず60°Cで両エステル体の転位反応について検討を行い、さらに2-クロロエステル体については還流温度で検討した。

2.5 反応時間と反応率

これまでの検討によって2-クロロエステル体および4-クロロエステル体の転位反応に適切な PTC の種類と量, 適切な炭酸カリウム水溶液濃度および適切な反応温度を見出した。最後にこれらの適切な結果を使用してこれまで60 minに固定してきた反応時間を変化させて反応率との関係を検討した。

(1) 4-クロロエステル体の転位反応と反応時間

C, DおよびJのPTCについて, 反応時間を15, 30, 60, 90, 120および180 minで実験を行った結果を, 表20, 21および22に示した。なお, 触媒CとDについては15 minのデータがばらついたので記載していない。

表20 反応時間と反応率 (触媒 C)

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
30	5.25	11.3	21.5
60	4.74	32.2	55.5
90	5.49	14.6	29.2
120	5.42	10.7	21.1
180	5.44	9.8	19.3

表21 反応時間と反応率 (触媒 D)

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
30	4.78	21.9	38.1
60	4.92	33.9	60.7
90	4.86	26.1	46.2
120	4.84	23.2	40.9
180	4.95	20.8	37.5

表22 反応時間と反応率 (触媒 J)

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
15	8.99	8.5	27.6
30	8.79	19.7	62.9
60	8.32	25.1	75.9
90	9.36	17.2	58.7
120	8.22	19.7	58.8
180	8.08	19.2	56.6

3つの表からわかるように反応時間はいずれも60 minが最も高い反応率となることがわかった。反応時間が長くなると反応率が低下するのは1度生成し

た4-クロロジケトン体が分解するためと考えられる。触媒 J の場合に転位反応率が最も高く 75.9%であった。

(2) 2-クロロジケトン体の転位反応と反応時間

PTC の B, C および D について, 反応時間15, 30, 60, 60, 120および180 min で実験を行い, 反応率との関係を調べた。反応温度の検討結果から60度と還流温度の71度について実験を行った。最初に触媒それぞれについて60度の結果を表23, 24および25に示した。

表23 反応時間と反応率 (触媒 B-60°C)

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
15	4.86	25.1	44.3
30	5.45	25.7	50.8
60	5.23	29.1	55.4
90	5.67	29.5	60.8
120	5.52	29.8	59.9
180	5.20	30.8	58.2

表24 反応時間と反応率 (触媒 C-60°C)

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
15	5.45	19.8	39.3
30	5.85	21.2	45.2
60	6.05	24.2	53.2
90	6.01	21.1	46.2
120	5.87	19.9	44.5
180	5.20	20.9	44.5

表25 反応時間と反応率 (触媒 D-60°C)

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
15	5.06	24.3	44.8
30	4.89	24.1	42.8
60	5.13	26.0	48.5
90	5.04	24.1	44.2
120	5.44	21.8	43.1
180	5.24	24.5	46.7

表23, 24および25によれば, 触媒 B では90 min で最も高い反応率60.8%に達することがわかった。C と D では60 min で最も高い反応率となったが60%には達しなかった。この結果から2-クロロエステル体の2-クロロジケトン体への転位反応は PTC とし

て B を用いたときに最も高い反応率となることがわかった。

つぎに反応温度の検討結果から還流温度の71度で実験を行い, 触媒別の結果を表26, 27および28に示した。

表26 反応時間と反応率 (触媒 B-71°C)

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
15	5.32	30.3	58.6
30	4.96	33.5	60.4
60	5.47	29.5	58.8
90	5.21	31.3	59.3
120	5.46	29.4	58.3
180	4.95	28.2	50.7

表27 反応時間と反応率 (触媒 C-71°C)

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
15	5.61	24.6	39.9
30	6.25	21.7	49.4
60	5.91	25.0	53.8
90	5.70	24.2	50.1
120	5.88	19.2	40.9
180	5.69	16.8	34.7

表28 反応時間と反応率 (触媒 D-71°C)

時間 (min)	収量 (g)	含有率 (%)	反応率 (%)
15	5.10	21.3	39.5
30	5.14	23.0	43.1
60	5.22	28.4	53.8
90	5.24	22.7	43.3
120	5.40	22.1	43.4
180	5.15	20.4	38.1

還流温度の結果は60度の結果とほぼ同じような傾向を示した。すなわち60度と同じように触媒 B で最も高い反応率60.4%を示した。60度の反応では最高の反応率は90 min であったが, 還流温度では反応温度が高いため最高の反応率は30 min になった。触媒 C と D の結果も60度の時とほぼ同じで, 60 min で最高の反応率となったが60%には達しなかった。また, 全体として反応温度を高くしても反応率向上にはほとんど効果はなかった。

芳香族エステルの転位によるジケトンの合成 (IV)

3. ま と め

4-クロロエステル体の4-クロロジケトン体への転位反応および2-クロロエステル体の2-クロロジケトン体への転位反応について、いろいろな条件の検討を行ったが、最も高い転位反応率の条件を表29にまとめた。

表29 転位反応条件検討結果

目的化合物	4-クロロジケトン体	2-クロロジケトン体
原料	4-クロロエステル体 10 mmol	2-クロロエステル体 10 mmol
PTC	(C ₁₀ H ₂₁) ₄ NBr 20 mmol	(C ₄ H ₉) ₄ NBr 10 mmol
炭酸カリウム	飽和濃度	飽和濃度
水溶液	30 ml	30 ml
ベンゼン	40 ml	40 ml
反応温度	60°C	60°C
反応時間	60 min	90 min
反応率	77.9%	60.8%

(1) 4-クロロエステル体の転位反応

いろいろな反応条件について検討した結果、PTCとしてJを使用した場合、基本反応条件で触媒探索を行ったときの転位反応率40.9%から77.9%まで高くする条件を見出すことができた。しかし、反応条件検討の過程で副生成物が確認されている。したがって副生成物の構造および生成過程が解明できれば転位反応率をさらに高くする条件を見出すことができると考えている。

(2) 2-クロロエステル体の転位反応

10種類の PTC では B が最も適切な触媒であり、触媒探索時の反応率31.9%から60.8%まで上げる反応条件を見出した。反応率が4-クロロエステル体の転位反応よりも低い結果となった理由として、2位のクロル基が転位の立体障害となっていること、および4-クロロエステル体と同じように副生成物の影響が考えられる。

4. 実 験

4.1 定量分析法

いろいろな反応条件で合成した生成物中に含まれる1-(4-クロロフェニル)-3-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3-プロパンジオン(略称4-クロロジケトン体)

あるいは1-(2-クロロフェニル)-3-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3-プロパンジオン(略称2-クロロジケトン体)を高速液体クロマトグラフで定量分析した。内部標準物質として2-クロロ-5-ニトロ-N-ブチルベンズアミドを使用した。分析条件および分析操作はつぎの通りである。

(1) 装置および分析条件

装置：日立 L6000型高速液体クロマトグラフ

D-2500型インテグレーター

カラム：GL サイエンス社 Inertsil SIL

4.6×250 mm：4-クロロジケトン体

4.6×150 mm：2-クロロジケトン体

溶媒：ヘキサン:クロロホルム = 1.5 : 1

2.0 ml/min：4-クロロジケトン体

1.5 ml/min：2-クロロジケトン体

内部標準物質：2-クロロ-5-ニトロ-N-ブチルベンズアミド

(2) 分析操作

精製した4-クロロジケトン体^{a)}あるいは2-クロロジケトン体^{b)}と内部標準物質の重量比と面積比から検量線を作成し、いろいろな条件で合成した反応物中に含まれる4-あるいは2-クロロジケトン体の含有量を定量分析して含有率を求め、つぎの式に従って反応率を算出した。

$$\text{反応率(\%)} = \frac{\text{反応物(g)} \times \text{含有率(\%)}}{\text{理論収量(g)}} \times 100$$

a) 合成した4-クロロジケトン体をカラムクロマトによって精製した後エタノールとメタノールの混合溶媒から再結晶して使用した。mp 122.1~124.3°C (文献値122~124°C)⁷⁾。

¹H-NMR：4-クロロジケトン体はケト型29%、エノール型71%の混合物である。δ値(ケト型)：4.57(s,CH₂)6.75~7.92(m,ring8H), 11.97(s,OH)。δ値(エノール型)：6.75~7.92(m,CH+ring-8H), 15.47(s,OH)

b) a) と同じような操作で精製しエタノールから再結晶した。mp 92.8~93.7°C。

¹H-NMR：2-クロロジケトン体は20%のケト体と80%のエノール体の混合物である。δ値(ケト型)：4.68(s,CH₂), 6.77~7.74(m,ring-8H), 11.96(s,OH)。δ値(エノール型)：6.77~7.74(m,CH+ring-8H), 15.21(s,OH)。

4.2 原料合成

(1) 2-(4-クロロベンゾイルオキシ)アセトフェノン
温度計、冷却器およびかきまぜ機をつけた三口フ

ラスコに2-ヒドロキシアセトフェノン68 g (0.5 mol) とピリジン400 ml を入れ、30~35°C で4-クロロベンゾイルクロライド113 g (0.65 mol) を滴下した。滴下終了後、徐々に昇温して55~60°C で1時間かきまぜて反応を終了した。反応液をかきまぜながら氷上加えて結晶化させた。冷却しながら希塩酸を加えて酸性にした後、吸引ろ過しよく水洗した。結晶をエタノールから再結晶して2-(4-クロロベンゾイルオキシ)アセトフェノン(4-クロロエステル体)105.0 g を得た。収率76.5%。mp 91.3~92.4°C (文献値92.0~93.0°C)⁷⁾。

(2) 2-(2-クロロベンゾイルオキシ)アセトフェノン
 (1)の4-クロロエステル体の合成法と同様の操作で合成し含水メタノールから再結晶して2-(2-クロロベンゾイルオキシ)アセトフェノン(2-クロロエステル体)78.3 g を得た。収率57.0%。mp 61.3~62.5°C。

4.3 転位反応条件の検討

2-(4-クロロベンゾイルオキシ)アセトフェノン(略称4-クロロエステル体)から1-(4-クロロフェニル)-3-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3-プロパンジオン(略称4-クロロジケトン体)あるいは2-(2-クロロベンゾイルオキシ)アセトフェノン(略称2-クロロエステル体)から1-(2-クロロフェニル)-3-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3-プロパンジオン(略称2-クロロジケトン体)への転位反応条件としてつぎの項目について検討した。実験方法には基本的な実験操作を記載した。反応条件を変えた場合の操作は、2項の結果と考察に記載した。

- (A) PTCの種類と反応率の関係
- (B) 炭酸カリウム水溶液の濃度と反応率の関係

- (C) PTCの量と反応率の関係
- (D) 反応温度と反応率の関係
- (E) 反応時間と反応率の関係

(1) 基本実験操作

温度計、冷却器およびかきまぜ機をつけたフラスコに、4-クロロエステル体あるいは2-クロロエステル体2.75 g (10 mmol)、PTC 5 mmol、飽和炭酸カリウム水溶液30 ml およびベンゼン40 ml を入れ60°C で60 min かき混ぜた。ベンゼン層、中間層および水層に分け、水層は捨てた。ベンゼン層は3回水洗し、中間層はクロロホルムに溶解して3回水洗した。ベンゼン層とクロロホルム層を一緒にして無水塩化カルシウムで乾燥した後、減圧下に溶媒を留去し、ついで真空ポンプで残存する少量の溶媒を除いて反応生成物とした。反応生成物に含まれる4-クロロジケトン体あるいは2-クロロジケトン体を高速液体クロマトグラフで定量分析して反応率を算出した。

5. 参考文献

- 1) 伊藤俊彦, 秋田工業高等専門学校・研究紀要, 第31号, 78 (1996)
- 2) 伊藤俊彦, 秋田工業高等専門学校・研究紀要, 第32号, 35 (1997)
- 3) 伊藤俊彦, 秋田工業高等専門学校・研究紀要, 第33号, 43 (1998)
- 4) F. Cramer, *Berichte*, **89**, 1 (1956)
- 5) J.K. MAKRANDI, *Synthesis*, 697 (1985)
- 6) 小田良平, *表面*, **24**, 210 (1986)
- 7) W, Baker, *J. Chem. Soc.*, 1294 (1952)