



Title	$\epsilon$ -カプロラク톤の異性化反応について
Author(s)	丹, 一夫; Tan, Kazuo; 高橋, 謙二 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 70, 115-119
Issue Date	1974-02-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41194">https://hdl.handle.net/2115/41194</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	70_115-120.pdf



# ε-カプロラクトンの異性化反応について

丹 一 夫 高橋 謙 二

松田 敏雄 高田 善之

(昭和 48 年 7 月 30 日受理)

## Isomerization of ε-Caprolactone

Kazuo TAN

Kenji TAKAHASHI

Toshio MATSUDA

Yoshiyuki TAKATA

(Received July 30, 1973)

### Abstract

Isomerization of ε-caprolactone in a solution of ammonium halide was studied in connection with the synthesis of ε-caprolactam from ε-caprolactone. ε-Caprolactone in aqueous solution of ammonium chloride was heated at 300°C in an autoclave to give γ-caprolactone and a small amount of δ-caprolactone. The total yields: 40% of theory. The same reaction in diluted hydrochloric acid gave similar results.

It was shown that the isomerization of ε-caprolactone to γ-caprolactone and δ-caprolactone took place in the acidic aqueous solution at high temperatures.

### 1. 緒 言

ε-カプロラクトンとアンモニア水とを高圧下に高温度に加熱すると ε-カプロラクタムを生成する<sup>1)</sup>。この反応は肥料として需要が激減している硫酸を副生しない ε-カプロラクタムの製造反応として注目されている。しかし非常に苛酷な条件下で行なわれる為に、種々な触媒を添加して緩和な条件で反応させようとする研究が行なわれている<sup>2),3)</sup>。

著者らは ε-カプロラクトンとアンモニア水との反応による ε-カプロラクタムの生成に対して、ハロゲン化アンモニウム及び硫酸、スルファミン酸、β-ナフタリン酸スルホン酸、過塩素酸のアンモニウム塩がかなり強力な触媒作用を有することを認めた<sup>4)</sup>。

ハロゲン化アンモニウムを触媒にして ε-カプロラクトンとアンモニア水を反応させ、ε-カプロラクタムをクロロホルムで抽出した。この抽出液中には ε-カプロラクタムの他の数種類の少量の副生物が存在した。この副生物の量は ε-カプロラクトンに対してアンモニアが大過剰に存在する場合には少ないが、アンモニアの量が減少すると共に増加したので、アンモニアを加えないで ε-カプロラクトンと塩化アンモニウムの水溶液とを混合して加熱した。生成物をガスクロマトグラフィーで調べたが、量が非常に多くガスクロマトグラムの保持時間が短い化合物(成分 I)と量が非常に少なく保持時間が長い化合物(成分 II)の 2 成分より成ることを認めた。成分 I と II とは沸点が非常に近く、また、成分 II の量が非常に少ないために相互の分離は困難であった。

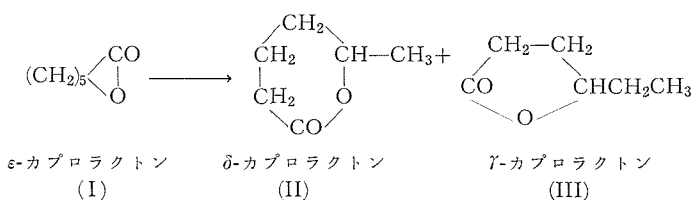
この混合物の赤外吸収スペクトルは、含有量の関係から成分 I のスペクトルが支配的と考えられるが、γ-カプロラクトンの赤外吸収スペクトルにはほぼ一致した。また成分 I のガスクロマトグラム-保持時間は γ-カプロラクトンの保持時間に一致した。沸点も γ-カプロラクトンの沸点に

近いので、成分 I は  $\gamma$ -カプロラクトンである事は明きらかである。

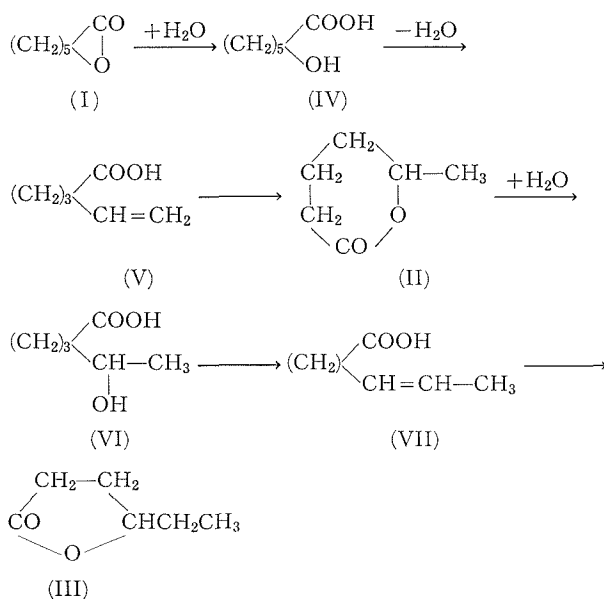
成分 II は純品の単離が出来なかったので確認は困難であるが、 $\delta$ -カプロラクトンにガスクロマトグラム-保持時間が一致したので、成分 II は  $\delta$ -カプロラクトンと考えられる。

$\epsilon$ -カプロラクトンと塩化アンモニウム水溶液との反応液は pH 3~4 を示し、ガスクロマトグラフィーにより少量の  $\epsilon$ -カプロラクタムの生成を認めた。 $\epsilon$ -カプロラクトンの異性化は液の酸性と密接な関係があるように考えられたので、希塩酸との加熱による異性化を検討した。 $\epsilon$ -カプロラクトンは希塩酸と 280°C に加熱する事により同様に  $\gamma$ -カプロラクトンと少量の  $\delta$ -カプロラクトンを生成した。

以上より  $\epsilon$ -カプロラクトンは酸性触媒の存在下に水と高温度に加熱することにより異性化して、 $\gamma$ -カプロラクトンと少量の  $\delta$ -カプロラクトンを生成することが明きらかになった。



5-ヘキセン酸は 50% 硫酸との加熱により  $\gamma$ -カプロラクトンを生成する<sup>9)</sup>ことが知られているので、 $\epsilon$ -カプロラクトンの  $\gamma$ -及び  $\delta$ -カプロラクトンへの異性化は次のような経路で進むものと考えている。即ち  $\epsilon$ -カプロラクトンは酸性触媒の存在下に水とともに 300°C に近い高温度に加熱されることにより、加水分解を受けて 5-ヒドロキシカプロン酸 (IV) を生成し、次に脱水により 5-ヘキセン酸 (V) になる。(V) が閉環して、より安定な  $\delta$ -カプロラクトン (II) を生成する。 $\delta$ -カプロラクトンは同様な経路で、加水分解により 4-ヒドロキシカプロン酸 (VI) を生成し、脱水して 4-ヘキセン酸 (VII) になり、閉環して最も安定な  $\gamma$ -カプロラクトンを生成する。異性化生成物として  $\gamma$ -カプロラクトンが非常に多く、 $\delta$ -カプロラクトンが少ないのは、 $\delta$ -カプロラクトンから  $\gamma$ -カプロラクトンへの再異性化が起るためであろう。



## 2. 実験と結果

### 2.1 ε-カプロラク톤の異性化

2.1.1 設定温度及び到達時間と異性体の収量； 内容積 500 ml のオートクレーブに ε-カプロラク톤 22.8 g, 塩化アンモニウム 8 g, 水 120 ml を入れて加熱, 所定温度に達した時に加熱を中止した\*。冷後に反応液をクロロホルムで数回抽出, 抽出液を塩化カルシウムで乾燥, クロロホルムを留去, 次に減圧蒸留した。Kp 94~96°C/13 mmHg で大部分が留出した。この留出物についてガスクロマトグラフィーにより組成を調べた。このガスクロマトグラムは2つのピークを示し, ガスクロマトグラムの保持時間が短かく大きなピーク (I) を示す物 (成分 I) と保持時間が長く非常に小さなピーク (II) を示す物 (成分 II) の存在を認めた。

ピーク I と II はそれぞれ γ-カプロラク톤及び δ-カプロラク톤のピークに一致した。留出物の赤外吸収スペクトルは γ-カプロラク톤のスペクトルにほぼ一致した。

以上より留出物は多量の γ-カプロラク톤と少量の δ-カプロラク톤の混合物であることが明きらかになった。

この反応の設定温度を 250~300°C の範囲で変えて反応させ, カプロラク톤異性体の収量を求めた。その結果を表 1 に示す。

表 1 設定温度及び到達時間と γ 及び δ-カプロラク톤の収率

設定温度 (°C)*	γ-及び δ-カプロラク톤		設定温度に達するまでの所要時間 (時間)
	収量 (g)	収率 (%)	
250	0.2	1	1.5
270	4.5	19.7	1.7
280	6.9	30.3	—
290	8.4	36.8	3.0
300	9.3	40.8	3.3

\* ε-カプロラク톤 22.8 g, 塩化アンモニウム 8 g, 水 120 ml を加熱, 設定温度に達した時に加熱中止

設定温度の上昇とともに異性体の収量が増加した。

ガスクロマトグラフ： 島津製作所製 GC-3 AH, カラム； 内径 3 mm, 長さ 2 m, 充填剤：ポリエチレングリコール 6000 (25%, 担体：シマライト 60~80 メッシュ) 温度：180°C キャリアーガス：水素

2.1.2 反応温度及び反応時間と異性体の収量； 2.1.1 の実験からは反応時間と異性体の収量との関係が明きらかではないので, 反応時間と異性体の収量との関係を求めた。

ε-カプロラク톤 22.8 g, 塩化アンモニウム 8 g, 水 120 ml を加熱して 260°C, 280°C, 300°C の所定温度に達した時から  $2\frac{1}{2}$  時間の範囲で反応時間を変えて反応させ, 異性体の収量を求めた。その結果を表 2 に示す。

反応温度が 260°C では, 反応時間が長くなるとともに異性体の収率が増加した。280°C では, 反応時間が  $\frac{1}{2}$  時間の時に 43% の最高収率を与え, それ以上に反応時間が長くなると収率は低下した。反応温度が 300°C では, 300°C に達した時に直ちに加熱を中止した場合に約 41% の最高収

\* ε-カプロラク톤, アンモニア水, 塩化アンモニウムを加熱して ε-カプロラクタムを合成する場合に, 所定温度に達するまでの所要時間が長いと副生物の量が多いので, このような条件を選んだ。

表 2 反応温度及び反応時間と  $\gamma$  及び  $\delta$ -カプロラクトンの収率

反応時間* (時間)	反 応 温 度 (°C)					
	260		280		300	
	収 量 (g)	収 率 (%)	収 量 (g)	収 率 (%)	収 量 (g)	収 率 (%)
0**	—	—	6.9	30.3	9.3	40.8
1/2	4.6	20.2	9.9	43.4	7.4	32.5
1	5.2	22.8	9.5	41.7	4.6	20.2
1 1/2	6.3	28.9	9.3	40.7	—	—
2	7.6	33.1	—	—	—	—
2 1/2	8.0	35.1	8.3	36.4	3.2	14.0

$\delta$ -カプロラクトン 22.8 g, 塩化アンモニウム 8 g, 水 120 ml を反応させた。

\* 設定温度に到達後に加熱した時間 \*\* 設定温度に達した時に加熱停止

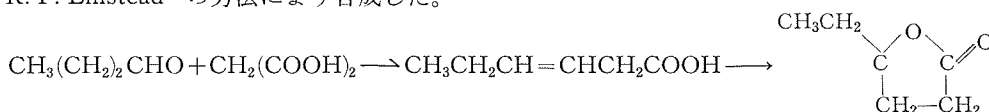
率を与え、反応時間が長くなるとともに収率が低下した。

**2.1.3** 希塩酸による  $\epsilon$ -カプロラクトンの異性化;  $\epsilon$ -カプロラクトンの異性化は酸による接触反応の可能性が多いので、希塩酸による  $\epsilon$ -カプロラクトンの異性化について検討した。

$\epsilon$ -カプロラクトン 21.5 ml, 水 100 ml, 濃塩酸 14.7 g を 280°C に  $\frac{1}{2}$  時間加熱した。反応液をクロロホルムで抽出、抽出液からクロロホルムを留去、減圧蒸留した。収量 10.4 g, ガスクロマトグラフィーにより、多量の  $\gamma$ -カプロラクトンと少量の  $\delta$ -カプロラクトンの混合物であることが明きらかになった。

## 2.2 $\gamma$ -カプロラクトンの合成

R. P. Linstead<sup>6)</sup> の方法により合成した。



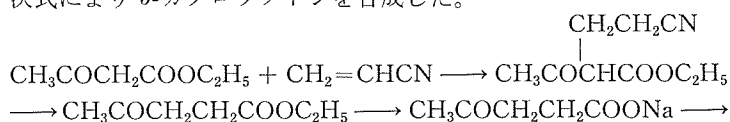
**2.2.1** 3-ヘキセン酸; トリエチルアミン 20 g を氷冷、攪拌下にマロン酸 8.7 g, 次に n-ブチルアルデヒド 7.7 ml を徐々に加えた。一夜室温に放置、還流下に水浴中で 9 時間加熱した。炭酸ガスを発生して反応し、粘稠な液体を生成した。冷後に希硫酸中に注加、硫酸を飽和してエーテルで抽出した。エーテルを留去、減圧蒸留して Kp 104~106°C/13 mmHg の留分を集めた。収量 3.0 g

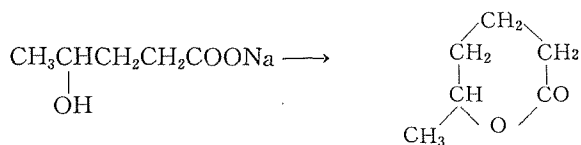
p-トルイジドは Fp 93°C, 文献値 Fp 95°C

**2.2.2**  $\gamma$ -カプロラクトン; 3-ヘキセン酸 2 g に 50% 硫酸を加えて直火で加熱、成る可く速やかに沸騰させた。5 分間還流、冷却、水 10 ml を加えて加熱し 10 分間還流、冷後に硫酸を飽和した。エーテルで抽出、エーテル溶液を無水ボウ硝で乾燥、エーテルを留去、残留物を減圧蒸留して Kp. 95~96°C/13 mmHg の留分を集めた。収量 1.7 g

## 2.3 $\delta$ -カプロラクトンの合成

次式により  $\delta$ -カプロラクトンを合成した。





2.3.1 α-シアノエチルアセト酢酸エチルエステル<sup>7)</sup>; 還流冷却器, 攪拌器, 滴下ロートを備えた1ℓの3ロフラスコに無水エタノール20ml, ベンゾール260ml, アセト酢酸エチルエステル180mlを入れ, 冷却下にナトリウム4.6gを加えて溶解, アクリロニトリル54gとベンゾール180mlの混液を1時間を要して滴下した。この間温度を35~40°Cに保ち, 更に1時間同じ温度で反応させた後に水浴で20分間加熱した。水200mlを加えて塩酸酸性にし, ベンゾール層を減圧蒸留してKp 130~133°C/2mmHgの留分を集めた。収量100g

2.3.2 γ-アセト酢酸エチルエステル<sup>7)</sup>; α-シアノエチルアセト酢酸エチルエステル250gに50%エタノール性硫酸320gを加えて還流下に10時間加熱した。冷後に水200mlを加え, ベンゾール60mlずつで5回抽出した。ベンゾール溶液からベンゾールを留去, 残留物を減圧蒸留してKp 101~109°C/14mmHgの留分を集めた。収量130g

2.3.3 δ-カプロラクトン<sup>8)</sup>; γ-アセト酢酸エチルエステル100gを20%水酸化ナトリウム水溶液200mlと5時間加熱して加水分解した。この溶液をオートクレーブに入れ, ラネーニッケル触媒3gを加えて水素初圧100~120気圧, 140~160°Cで還元した。約5時間反応させた後に冷却, 触媒を濾別, 濾液を塩酸酸性にして一夜放置, 遊離した油状物をエーテルで抽出, 抽出液よりエーテルを留去, 減圧蒸留してKp 105~110°C/14mmHgの留分を集めた。収量53g

### 3. ま と め

1. ε-カプロラクトンとアンモニア水とをハロゲン化アンモニウム触媒の存在下に加熱してε-カプロラクタムを製造する際の副生物の研究に関連して, ε-カプロラクトンをハロゲン化アンモニウム水溶液及び希塩酸と加熱した時の生成物を調べた。

2. ε-カプロラクトンはハロゲン化アンモニウムの水溶液と約300°Cに加熱することによりγ-カプロラクトンと少量のδ-カプロラクトンの混合物に異性化する事を認めた。またε-カプロラクトンを希塩酸と加熱しても同様な結果を得た。

ε-カプロラクトンは酸性触媒の存在下に水と300°C付近に加熱することによりγ-カプロラクトンと少量のδ-カプロラクトンに異性化することが明きらかになった。

### 文 献

- 1) U. S. Pat. 3,000,880 (1961), 日特公: 昭38-26,358. 昭41-2,711.
- 2) 日特公: 昭41-88,89. 4,703. 4,704. 8,225. 9,296. 11,447. 12,908. 14,983.
- 3) 日特公: 昭41-17,964.
- 4) 丹 一夫, 高橋謙二, 石橋耀一, 松田敏雄, 高田善之: 北大工学部研究報告, No. 66 (昭48) p. 97.
- 5) Ansell, M. F., Palmer, M. H.: J. Chem. Soc. (1963) 2,640.
- 6) Linstead R. P.: J. Chem. Soc. (1932) 115.
- 7) 中沢浩一, 松浦 信: 有機化合物合成法, 5 (昭27) p. 80, 技報堂.
- 8) Winterfeld, K., Rönnsberg, H. Ew.: Arch. Pharm. 274, 44 (1936).