

## ベンゼンクロライドのクロルメチル化

小野勲  
藪田晃一

## § 緒 言

本研究は、ポリエステル合成繊維の基礎原料であるテレフタル酸の製造を目的として、始めたものである。

テレフタル酸の合成は、P-キシレンの空気酸化によるのが普通であるが、石油化学の発展に伴い過剰生産が問題とされるトルエンを出発原料とするテレフタル酸の製造が亦注目されて居る。

トルエンを原料としてテレフタル酸を得る方法にも数方法があるが、その一つとしてトルエンのクロルメチル化によつてキシレンの塩素置換体を合成し、之を酸化するか、或は六塩素化物迄塩素化した後加水分解して製造する方法がある。

トルエンのクロルメチル化によつて生成するキシリレンジクロライドは、O-、及び、P-の混合物で、その割合は大体、O-体、35~45、P-体50~60%でこの比は、反応条件の変化によつて大して変らないことが、H. Brown, N. Rabjohn, 秋吉, 広岡, 高橋, 等の研究によつて明らかにされている。

本研究は、トルエンの代りに、その側鎖の、一塩素置換体であるベンゼンクロライドをクロルメチル化すれば、O-異性体の生成が少なくなるのではないかとの電子論的説明の観点から始めたもので、之に類した報文は、H. Stephen, Usp, 広岡, 等の発表が見られるが何れもデータ少く不満足感をまぬがれない。

## § 実験方法及び装置

実験に使用した装置は少しづつ改良を加えたが、No. 5 以下の実験には、次のような装置を用いた。

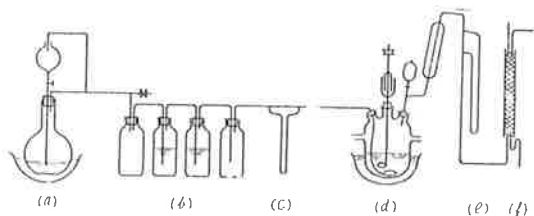


Fig 1 クロルメチル化実験装置

(a) は塩酸ガス発生装置で、1 l の平底フラスコに先端を毛細管にした 500cc の分液漏斗を附した

- もので、50~60°C に加温した硫酸 200cc の中に塩酸を少しづつ加えながら塩酸ガスを発生させる。
- (b) は塩酸ガス乾燥用の硫酸を入れたガス洗滌塔
- (c) は塩酸ガスの流量測定用のオリフイスメーター
- (d) は反応フラスコでガス吹込に便利なように、上、下、に二分できるようになっている。したがってガス分散板として G-3 のガラスフィルターを容易につけることができる。その外に温度計、分液漏斗、クーラー及び気密攪拌器を備える。
- (e) 排塩酸ガスの流量測定用オリフイスメーター
- (f) 同ガラスの水洗吸収管

実験は最初の 2, 3 回の失敗の経験から、No. 4 から次の操作を基準とした。

即ち、反応フラスコに溶剤、パラホルム、及び、 $ZnCl_2$  をこの順序に一定量入れ、加温して温度の所定値に近づくと、塩酸ガス  $\Delta P=40\%$  の流速で 15 m n 通ず。次いでベンゼンクロライドを 15 分間で流下する。大体 60 分~90 分経過すると両方のオリフイスの差圧が同じようになり、殆んど飽和されていることを知る。その後、 $\Delta P=20\%$  の差圧にして、合計 240 分~270 分間塩酸ガスを通ず。次いで塩酸ガスをストップした後、15~30 分攪拌を続けて、余分の塩酸ガスを追出す。

反応生成物を取り出し、回収塩酸で 3 回洗滌、次いで炭酸ソーダ液で 2 回洗い、最後に水洗の後、乾燥して、先づ常圧蒸溜によって溶剤を回収し、次いで減圧によって未反応ベンゼンクロライドを回収する。

実験の最初のうちは、この残渣より P-キシリレンジクロライドをアルコールで再結晶させたが、結晶は着色して居り、容易に精製されないので、残渣を再び 15~20% Hg の真空下に蒸溜し、溜出物から P-キシリレンジクロライドを再結晶で取り出すことにした。

## § 第一次実験結果及び考察

第一次の実験結果は、別表第一の通りである。これらの結果から反応条件と転化率の関係、転化率と収率との関係、最後に生成物の確認について述べる。

(1) 反応条件と転化率との関係  
本実験では、反応条件の変数として、 $ZnCl_2$ /クロライド モル比、温度、及びパラホルム/クロライド モル比、の三要因を採用した。

ZnCl <sub>2</sub> /クロライド		
0.25	0.37	0.5
温度		
40	60	80
パラホルム/クロライド		
0.5	0.8	1.0

整然としたデータではないが、次のことが言えるのではないかと思う。

(i)  $ZnCl_2$  の使用量は、反応の進行率に著しい影響を与える。即ち 0.5 モルの使用の場合 (No.6, 9) 転化率が他より著しく大である。但し、No.8 は次の温度の効果で中程度の反応を示している。

モル比が 0.25 に低下すると、60°C の反応条件では、転化率は不良である。

(ii) No.7 は  $ZnCl_2$  の使用量が 0.25 にもかかわらず転化率大である。又 No.6 と No.8 の比較からも温度の効果の著しく大きいことを知ることができる。

(iii) パラホルム/ベンジルクロライド のモル比は、前の者に比べてその効果は大きいものとは思えないが、これは後に述べるように、キシレンの Bis Chloromethylation 反応速度が零次反応であるという文献からも理解できるところである。

(No.6 と No.9 No.5 と No.11)

(2) 転化率と収量について

転化率が非常に低いと、実験損失の占める割合が大きくなって、ダイクロライドの収量は問題にならない位に低い。反対に転化率を 90% にもすると、副反応の進行のため収量は低下する。したがって転化率は、70~80% 程度が比較的良い結果を示している。しかしそれでも 35% 程度の収量であるから、後に述べるよう

第 1 表 実験結果

実験番号	原		料		反 応		生 成 物		◎ 転 化 率 %	消費クロライドに対するダイクロライドの収量 %	備 考
	ベンジルクロライド g (mol)	パラホルム g (mol)	ZnCl <sub>2</sub> g (mol)	溶 剤 g	反応時間 h	反応温度 °C	未反応クロライド g	キシレンクロライド g			
No. 4	63.3 (0.5)	ホルマリン 37.2cc (0.5)	41.0 (0.3)	CCl <sub>4</sub> 100	4+1	60±2	54.3	1.1	4.0	14.3	ホルマリンには少くとも $ZnCl_2$ を当量使用する必要がある。
5	"	パラホルム 16.0 (0.5)	17.0 (0.125)	"	3.5+0.5	"	51.0	6.0	5.1	19.4	
6	"	"	34.0 (0.25)	CCl <sub>4</sub> 250	40+0.5	55~10	11.8	21.9	34.5	21.3	
7	"	"	17.0 (0.125)	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> 250	"	80~82	16.5	22.3	36.0	23.9	
8	"	"	34.0 (0.25)	CCl <sub>4</sub> 250	3.0+0.5	40~42	35.3	14.0	8.0	44.2	
9	"	12.8 (0.8)	"	CCl <sub>4</sub> 300	4.0	60±1	7.0	13.4	重合	89.0	反応液黒褐色となる。蒸溜に際して重合した。
10	"	"	25.5 (0.185)	"	"	60±2	19.0	17.2	32.2	70.0	HCl ガスを最初 60 分通した後、クロライドを滴下した。
11	"	8.0 (0.25)	17.0 (0.125)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> 200	"	50±2	55.0	0.8	2.0	11.5	
12	"	16.0 (0.5)	AS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0g	塩酸 200	4.5	35~40	55.0	0	1.1	13.1	反応殆んど進行してない。

◎ 転化率 =  $1 - \frac{\text{未反応クロライド}}{\text{原料クロライド}}$  したがって実験損失を含んでいる値である。  
回 収 量 副生物からダイクロライドを回収しない値である。

に、副生物溜分からのダイクロライドを回収したとしても、50%以下の成績では問題にならない。

要は非結晶質の副生物の生成を押さえることが主眼で、No.12は文献によってこの意味で行ったものであるが、転化率不良で使用価値が少いと思う。

### (3) 生成物の確認

#### (i) P-キシリデンダイクロライド

##### (1) 元素分析値 (東大薬学科)

	実測値	計算値
C	54.95%	54.85%
H	5.03	4.57
Cl	—	40.58

##### (2) 融点 (アルコールより再結した針状結晶)

	実測値	文献値
	99~100.5°C (Cor)	100°C

##### (3) 酸化, エステル化

四頸フラスコ (200cc) 中に、試料3.0gr NaOH, 5gr, 水100ccを入れ、90~95°Cで攪拌しながら  $\text{KMnO}_4$  9.5gr の微粉末を投入、4hrs 反応を続ける。その後、少量のメタノールで脱色し、 $\text{MnO}_2$  の沈澱を濾過し、濾液を HCl で酸性に乾燥する。収量 2.5gr, これにメタノール30cc, conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2cc を加え、湯煎上で環流すること 3 hrs. 内容物が透明に溶解するからメタノールを蒸溜後、 $\text{CCl}_4$  で抽出、m.p. 110~120°C のもの 3.2gr を得た。之をアルコールで再結すると、m.p. 139~140 (cor) のもの 2.6 grとなる。文献値からジメチルテレフタレートの m.p. は、140°C であるからよく一致している。

Beilstein 反応では、塩素の痕跡が表われる。

#### (ii) 副生物

No.7, No.10の副生物を真空蒸溜すると、次の沸点範囲のものが得られた。

##### No.7

(a)	10%	105~130°C	22.0gr
(b)	5%	130~200°C	4.1
	残渣		3.5

##### No.10

(a)	7%	92~120°C	17.0gr
(b)	3.5	120~200°C	6.0
	残渣		6.1

(a) 溜分はいずれも一兩日放置するうちに、針状結晶が析出してくるので、これを濾過し、アルコールで再結すると、m.p. 92~97°C のものがNo.7で 3.5gr, No.10 で 1.2gr 得られた。これを再びアルコールで再結して、既製の純粋なダイクロライドと混融した結果、同一物であることを確認した。

(b) 溜分も一兩日おくと、粘稠な液から小さい結晶が析出するようになる。

#### (イ) 酸化, エステル化

No.10の (a) 溜分を蒸溜して、7% 92~97°C のもの 7.0gr を前と同様に  $\text{KMnO}_4$  で酸化すると 5.0gr の酸化生成物を得た。m.p. 高く 135°C でも熔融しないので、これをメタノール及び硫酸でエステル化したところ 1.5gr の斜状結晶と、2.1gr の油状物を得た。前者は m.p. 63~102°C であった。又一方 (a) 溜分の元素分析値は、C. 54.20%, H. 45.3% でダイクロライドの分析値によく一致している。

したがって (a) 溜分は、キシリデンダイクロライドの各異性体の混合物でないかと思われる。(ジメチルフタレート m.p. 55°C, ジメチルイソフタレート m.p. 67°C)

しかし、酸化収量が著しく不良であるから、文献にあるようなジフェニルメタン (bp<sub>5</sub> 107°C) の生成も考えられるのであるが、元素分析からみれば、納得できない。

又No.10の (b) 溜分 6.0gr を同じような条件で酸化したが、これは、酸化生成物 0.3gr しか得られなかった。

(文献にあるような P-Cl  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (bp<sub>15</sub> 182°C) 或は、(P-Cl  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ )  $\text{CH}_2$  (bp<sub>15</sub> 195°C) な形であれば、酸化される筈であるが)

#### (ロ) 副生物の赤外スペクトルについて

副生物の確認のため赤外スペクトルを撮った所、Fig. 5 に示す如きスペクトルが得られ、物質構造の判定に苦しむ結果となった。それで更にエステル化したもののスペクトルを撮りたいと考えている。

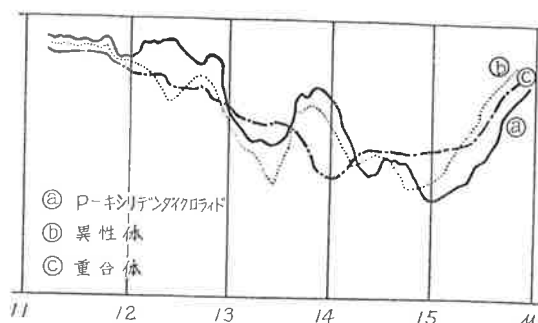


Fig 2 生成物の赤外スペクトル

## § 第二次実験結果及び考察

第一次実験結果によると、ベンゼンクロライドのクロルメチル化は思ったより簡単でなく、目的であるP-キシリレンダイクロライドの収量は最良のところでは40%程度のものであり、その異性体と思われるもの及び重合物等が副生して、これ以上好収量を期待する

のは困難ではないかと考えられた。しかし、何分データの数も少く、系統的な計画による実験ではないので再び、データの確認といった意味で行った実験の結果は別表第2の通りである。その結果をグラフにまとめたのが、次頁の図である。

図で明らかなように、反応条件のうち、 $ZnCl_2$  のモル比、及び反応時間の影響について、検討したものである。

(1)  $ZnCl_2$  モル比の影響

60°C 及び 40°C に於ける  $ZnCl_2$  モル比の影響は Fig. 1 の如くである。即ち、60°C の場合は、 $ZnCl_2$  の使用量の増加とともに、転化率は増加している

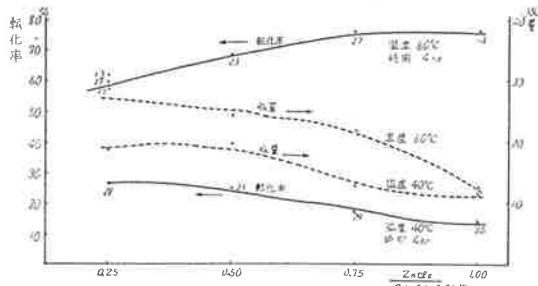


Fig 3  $ZnCl_2/C_6H_5CH_2Cl$  モル比の影響

が、収量はかえって低下の傾向を見せている。ところが反対に 40°C の場合は、 $ZnCl_2$  のモル比の増加と共に、転化率及び収量ともに、少しずつ低下の傾向である。

(2) 反応時間の影響

40°C の場合において、 $ZnCl_2$  を増加しても、転化率が殆んど変化しない理由を検討する意味において、反応時間を 6 hrs, 8 hrs, に延長してみたのが、Fig. 4 に示す結果である。これを見ると、40°C に於ては、4 hrs. では反応不充分で、(1)に示したように  $ZnCl_2$  を増加するも効果なく、反応時間を延長することが先決であることを知る。(60°C に於ける反応時間の影響は、未だ試みてないが、6 hrs, 8 hrs, の場合を行ってみたいと思っている。)

(3) 転化率と重合体生成量の関係

第1表の実験結果から、転化率と重合体生成量との関係をピックアップして図に示すと Fig. 5 の曲線の如くなる。

即ち、転化率を上げると、重合体の生成量が二次曲線的に増加する。

(4) 転化率とP-キシリデンダイクロライドの収量との関係。

第1表の実験結果から、転化率とキシリデンダイクロライドの収量との関係をプロットしてみると、Fig6 の曲線の如くなる。

(3) から考えられることは、転化率を小さくすることは、重合体の生成を押えるから、P-キシリデンダイクロライドの収量を増加するはずであるが、転化率が余りに小さいと、かえって低下している。

これは実験損失の影響が現われているためである。

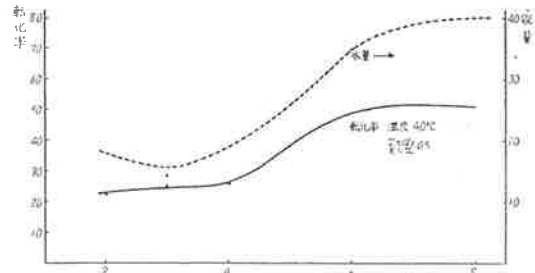


Fig 4 反応時間の影響 (温度40°C)

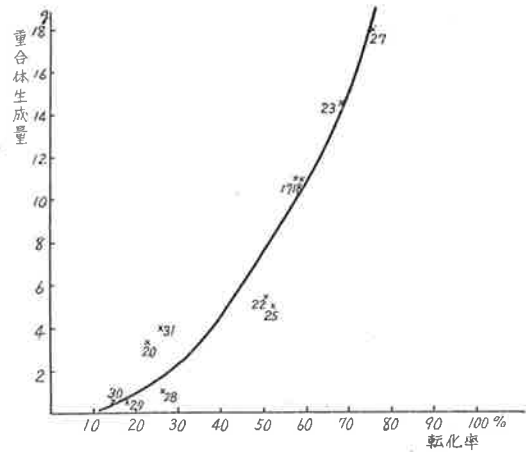


Fig 5 転化率と重合体生成量

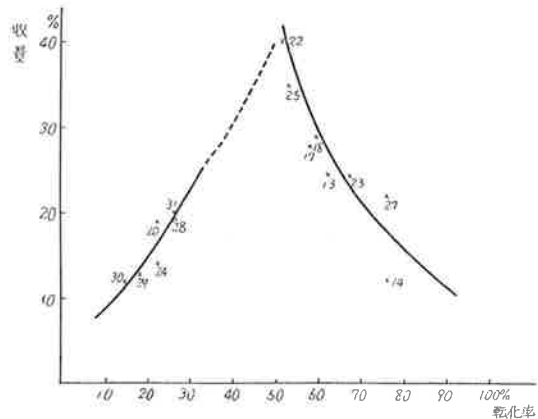


Fig 6 転化率と収量

§ 結 言

以上述べたところは、研究としては、甚だ不完全なもので、十二分に反応の真の姿を伝えていないが、ベンジルクロライドのクロルメチル化は、簡単に好収量は

第 2 表 実験結果 (No.13~31)

実験 番号	原 料			反 応		生 成 物			消費ベンゼン <sup>2)</sup> クロライドに 対する P- クロライド の収量 %	備 考			
	ベンザル クロライド g (mo.)	パラホルム g (mol)	ZnCl <sub>2</sub> g (mol)	溶 剤 g	反応時間 hr	反応温度 °c	未反応ク ロライド g	P-キシリ ンダイク ロライド g			P-キシリ ンダイク ロライドの異性 体 g	重合体 g	転 化 率 %
No.13	63.5(0.5)	8.0(0.25)	17.0(0.125)	CCl <sub>4</sub> 300	4	60	24.0	13.3	12.0	—	62.1	24.5	
14	"	16.0(0.5)	68.0(0.5)	"	"	"	15.0	8.0	8.6	—	76.3	12.0	
17	"	8.0(0.25)	17.0(0.125)	"	"	"	27.0	31.0	10.0	11.0	57.4	27.0	蒸溜装置改良
18	"	"	"	"	"	"	26.0	15.0	9.5	11.0	59.0	28.9	"
20	"	16.0(0.5)	34.0(0.25)	"	2	40	49.0	3.7	1.5	3.5	22.6	19.0	"
22	"	"	"	"	8	"	31.0	18.0	7.6	5.5	51.1	40.4	"
23	"	"	"	"	4	60	20.0	14.5	8.0	14.5	68.4	24.3	"
24	"	"	"	"	3	40	49.0	2.6	1.6	分解	22.6	14.0	"
25	"	"	"	"	6	"	30.0	16.0	6.0	5.0	52.6	35.0	"
27	"	"	51.0(0.375)	"	4	60	15.2	14.5	13.0	18.0	76.0	22.0	"
28	"	"	17.0(0.125)	"	"	40	46.5	4.5	2.0	1.0	26.5	19.0	"
29	"	"	51.0(0.375)	"	"	"	51.9	2.0	0.6	0.5	18.0	12.7	"
30	"	"	68.0(0.5)	"	"	"	54.0	1.5	0.7	0.5	14.7	11.8	"
31	"	"	34.0(0.25)	"	"	"	46.7	4.5	2.3	4.0	26.2	20.0	"

1) 転化率とは  $\left(100 - \frac{\text{未反応ベンザルクロライド}}{\text{原料ベンザルクロライド}} \times 100\right) \%$  で表わされるものである。故に実験損失を含んでいるから、正確な意味での転化率とは言えない。利用率とも言うべきものである。

2) 3) P-キシリレンジンダイクロライドの異性は、P-キシリレンジンダイクロライドと殆んど同じ沸点で溜出するものであって、しかも、メタノールで再結晶した場合に、母液に残る部分をいう。これは後に述べるように、P-キシリレンジンダイクロライドと、O-キシリレンジンダイクロライドとの混合物である。したがって収量の欄に記載されている数字は厳密には、この量を加えなければならぬ。

期待できないという程度の見透しを得ることができたわけである。しかし、まだ、いろいろの試案がないわけではなく、例えば、J. Wood<sup>10)</sup>等は、P-キシレンのチ、クロルメチル化を、塩酸、ホルマリンの混液に塩酸ガスを通じた後、(HCHO)<sub>3</sub>を添加することによつて、55%の収量で、チクロルメチル化物を得ているし、或は又、ベンザルクロライドの代りに、ベンザルクロライド、及びベンゾトリクロライドの使用も電子論的説明からでは興味がないかも知れないが、試みたい私案である。

しかし、とにかく、石井等<sup>11)</sup>がキシレンのクロルメチル化、及びチクロルメチル化の研究において明らかにしているように、前反応は、三次反応形式をとつて、反応速度が極めて早い、後者は零次反応の形をとり、極めて反応速度の遅いものであるから、簡単には好結果を得ることは困難であろうと思う。

本研究に際して、いろいろ助言を戴いた安東教

授、井川顧問、及び野田研究部次長に厚く感謝致します。

## 参考文献

- 1) H. Brown, J.A.C.S. 75, 6292 (1953)
- 2) N. Rabjohn, J.A.C.S. 76, 5479 (1954)
- 3) 秋吉 日本化学会第8年会講演
- 4) 広岡 //
- 5) 高橋 日本化学会9年会講演
- 6) H. Stephen, J. Chem. Soc. 117, 510 (1920)
- 7) USP. 2610211 (1952) California Research Corp.
- 8) 広岡 日本化学会第9年会講演
- 9) USP. 2541408 Ciba Pharmaceutical Pro. Co.
- 10) J. Wood, Bis-chlormethylation of Aromatic Comp. J.A.C.S. 72, 2989 (1950)
- 11) Y. Ishii, C. A. (1954)