

ベンジルククロライドのクロルメチル化 (第二報)

小 野 勲
藪 田 晃 一

§ 緒 言

前報告において、クロルメチル化の触媒として、塩化亜鉛のみを使用した場合に重合体の生成のため、パラキシレンダイクロライドの収量は、わずかに40%程度に過ぎないことを述べた。この原因は、塩化亜鉛の活性が強すぎるためと考えられたから、文献を参照して、三二酸化比素及びリン酸の使用を試みた。^{2) 3)} たまたま実験の終り頃になって、若江、小西の報文⁴⁾ が発表され、良好な成績を示しているのので、若江氏の意見を加味して実験を行った。

本報告では、その結果及び異性体の確認、重合体等の構造の推定、反応機構の解釈について述べる。

§ 実験方法

実験に使用した装置及び方法は殆んど前報告と同じであるので省略する。特別な点に関しては次項において説明する。

§ 実験結果及びその考察

実験結果は別表第1のとおりである。このうちNo. 32~34 は前報告を引継いで、温度が転化率に及ぼす影響を検討したものである。No.36以下において三二酸化比素及びリン酸の効果を観察した。

(1) 温度の影響

前報告の結果と合わせて、温度の影響をみるため

第 1 表

実験 番号	原 料 ※				反 応		生 成 物			転 化 率 %	p-クロ ライドの 消費ベン クロに対 する収量 %	p-クロ ライド p+ o+ mクロラ イド	重 合 体 p+ o+ mクロラ イド	備 考	
	ZnCl ₂ モル比	AS ₂ O ₃ g	H ₃ PO ₄ g モル比	溶 剤 g	反応 時間 hr	反応 温度 °C	p-	o-及 m- 異性体 g	重 合 体 g						
No. 32	0.25			CCl ₄ 300	4	60	15.0	6.4	4.3	53.4	32.1	70.0	20.2	反応液黒褐色 重合体中に多い リン酸のみでは反 應進まず	
33	0.25			C ₂ H ₂ Cl ₄ 300	4	80	17.0	9.0	17.0	88.5	22.0	65.5	65.5		
34	0.50			C ₂ H ₂ Cl ₄ 300	4	80	10.0	5.2	24.9	95.9	11.9	65.6	163.0		
35	—		1.0	CCl ₄ 100cc	10	60	反応生成物なし								
36	0.25		1.0	CCl ₄ 300	4	60	3.1	1.6	2.5	10.7	24.1	66.0	53.2		
37	0.25	5		CCl ₄ 300	4	60	14.3	8.0	2.3	40.0	40.8	64.0	10.3		
38	0.25	5		C ₂ H ₂ Cl ₄ 300	4	80	22.0	9.8	15.0	90.0	27.9	69.2	47.2		
39	—	10		CCl ₄ 300	6	80	反応生成物なし								三二酸化比素のみ では反応進まず
40	0.50	5		CCl ₄ 300	4	60	23.0	10.8	14.6	85.0	30.9	68.0	43.1		
41	0.70		1.0	CCl ₄ 300	4	60	28.8	18.0	17.5	86.6	38.0	61.5	37.4		
43	1.00		1.0	CCl ₄ 300	4	40	27.0	14.0	7.0	57.3	53.9	66.0	17.1		
45	0.70		1.0	CCl ₄ 300	4	40	22.9	17.4	10.1	64.0	40.8	56.7	27.8		
46	1.00		1.0	なし	4	40	30.0	15.5	20.5	97.6	35.0	65.8	45.1		
47	1.00		1.0	なし	4	40	28.1	14.1	20.4	94.0	34.8	66.4	48.4		
48	1.00	5	1.0	なし	4	40	33.7	15.6	17.0	95.1	40.4	68.4	35.5		
49	1.00		1.0	なし	4	40	20.6	11.0	14.5	76.4	29.9	64.5	46.7		
50	1.00		1.0	なし	4	40	30.5	17.0	10.0	74.0	47.0	64.2	21.0		

※原料のうち ベンジルククロライドは 毎回 0.5モル (63.3gr) パラホルムは 0.5モル (16gr) 塩酸は濃塩酸 200cc を使用した。

† リン酸は 比重約1.7 濃度85%のものを使用した。+ 溶剤は60°C 以下の場合は四塩化炭素, 80°C の場合はテトラクロロエタンを使用した。

に、実験結果を再記すれば、別表第2のとおりである。即ち塩化亜鉛のモル比が0.5及び0.25の場合について、それぞれ40°C、60°C、80°Cの実験結果を並べると、転化率は温度の高くなるにつれて、急上昇しており、温度の影響が大きいことがうかがわれる。

特に No.34 は重合体の生成が極めて多く、そのためパラキシリレンダイクロライドの収量は非常に少い。反応温度は60°Cが適当と思われる。

第2表

実験番号	ZnCl ₂ モル比	反応温度 °C	反応時間 hour	転化率 %	p-キシリレンダイクロライド収量 %	重合体生成の割合 %
NO. 28	0.25	40	4	26.5	19.0	15.4
32	//	60	//	53.4	32.1	20.2
33	//	80	//	88.5	22.0	65.5
31	0.50	40	//	26.2	20.0	45.2
23	//	60	//	68.4	24.3	64.6
34	//	80	//	95.9	11.9	163

※重合体生成の割合 = $\frac{\text{重合体}}{\text{全キシリレンダイクロライド}} \times 100$

上表を Fig 1 に示すと、この温度の影響が明らかに観察される。

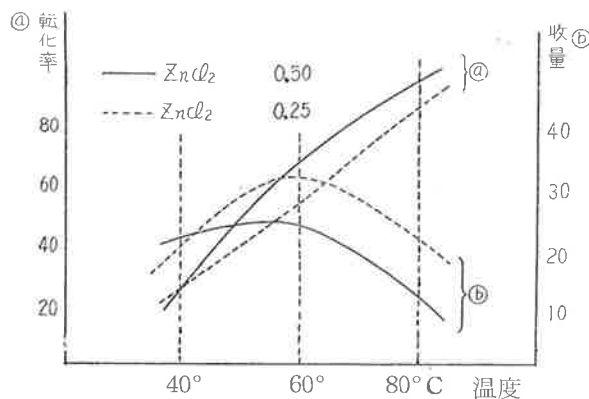


Fig 1 反応温度の影響

(2) 三二酸化比素の影響

F. O. Cockerille²⁾ は、ナフタリンのクロルメチル化においてジフェニルメタン系の生成物を防ぐ手段として、三二酸化比素を用いているが、塩化亜鉛は全然使用していない。筆者らも塩化亜鉛を用いずに、三二酸化比素のみを使用して、クロルメチル化を行ったが (No. 39), その結果は反応生成物は無

く、ベンジルクロライドが如何に反応性が小さいかを知らされた。そこで塩化亜鉛の助剤として三二酸化比素を用いてみたのが、No.37, 38, 49の実験である。これらの結果を、塩化亜鉛のみの場合と比較するために、前報告のNo.18, 23及び本報告のNo. 33の結果とを、まとめて表示すれば別表第3のとおりである。

第3表

実験番号	ZnCl ₂ モル比	AS ₂ O ₃ g	反応温度 °C	転化率 %	p-体の収量 %	重合体生成率 %
No. 37	0.25	5	60	40.0	40.8	10.3
18	//	0	//	59.0	28.9	45.0
40	0.50	5	60	85.0	30.9	43.1
23	//	0	//	68.4	24.3	64.6
38	0.25	5	80	90.0	27.9	47.2
33	//	0	//	88.5	22.0	65.5

即ち何れのグループにおいても、三二酸化比素の少量の添加は、重合体等の生成をかなり減少させており、そのためパラキシリレンダイクロライドの収量も若干向上している。しかし反応生成物を洗滌する際に、三二酸化比素を使用したものはエマルジョンを作りやすく、実験操作に可成りの困難を感じるようであったが、その理由は明らかでない。転化率への影響については、この表からでは一定の傾向は云々できないようである。

(3) リン酸の影響

クロルメチル化の触媒としては、塩化亜鉛が最も普通に用いられるが、この他に塩化アルミニウム、硫酸、リン酸、塩化スズ、弗化ホー素等が、それぞれ特殊の用途に使用されている。このうち塩化アルミニウムは塩化亜鉛よりも活性が強く、又硫酸はジフェニルメタン系の生成が多く、塩化スズはベンジルクロライドの触媒としては活性が不足である。そこでリン酸の使用を試みたわけであるが、リン酸のみでは、No. 35に示す如く、反応速度が遅いので、塩化亜鉛と併用する実験を行った。

これらの実験のうちNo. 36, 41, 43, 45は溶剤を使用しており、No. 47~50は、若江氏の報文を参考にして溶剤を使用しなかった。リン酸を使用した場合と使用しない場合のデータをまとめて表示したのが第4表である。

第 4 表

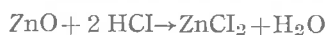
実験番号	ZnCl ₂	H ₃ PO ₄	反応温度 °C	転化率 %	収量 (p-体) %	重合体生成率 %
	モル比	モル比				
No. 36	0.25	1.0	60	14.7	24.1	53.2
18	//	0	//	39.0	28.9	45.0
41	0.75	1.0	//	86.6	38.0	37.1
27	//	0	//	76.0	32.0	65.6
45	//	1.0	40	64.0	40.8	27.8
29	//	0	//	18.0	12.7	19.2
43	1.0	1.0	//	57.3	53.9	17.1
30	//	0	//	14.7	11.8	22.7

上表からリン酸を塩化亜鉛と併用した場合の効果について次のことが観察される。塩化亜鉛の使用量が少いと (0.25 モル), 著しく転化率が減少する。この事は, 塩化亜鉛の活性が, リン酸に含まれている水分のため, 減少するものと考えられるが明らかでない。

塩化亜鉛の使用量を0.75にすると反応速度を増加せしめるだけでなく, 重合体等の生成を押えているので, パラキシリレンダイクロライドの収量は著しく改善されている。

塩化亜鉛のみの場合には, 反応温度 40°C, 4時間の反応で転化率が極めて小であったが, リン酸を加えると, 40°C においてもかなり進んでいることがわかる。しかし塩化亜鉛の量を 0.75—1.0 に増加すると, 転化率が逆に減少していることは, リン酸を加えない場合と同様の現象である。

No. 40~47は主反応より副反応がすすみすぎて, 若江氏の報文にはるかに及ばないので, No. 50 は 0.5 モルの水を加えて反応を行った。塩化亜鉛と同モルの水の使用は次式に示す如くして



酸化亜鉛を生じ, その使用と同じ効果が得られると考えたからである。結果は第 1 表に示す如く, 実験成績としては上位に位するものであった。

No. 49は若江氏の報文を追試したものである。即ち酸化亜鉛を, リグロイン中に懸濁せしめながら塩化水素ガスを飽和させ, 塩化亜鉛を生成させ, 次にリグロインを留去した後, 常法に従って, クロルメチル化を行ったものである。しかしかくして得られた反応生成液は, 黒褐色を示し, 重合体等の生成が多く, 期待した様な成績は得られなかった。

No. 48は No. 46~47の方法とは, 只三二酸化比素を加えた点が異っている。結果はある程度の効果が認められた。

(4) 異性体について

キシリレンダイクロライドの異性体の確認については, 別項で詳しく述べるので, ここではその量的関係にだけふれることにする。

即ちパラキシリレンダイクロライドを分離した残液は, 少量のパラ体の他に, オルソー及びメターキシリレンダイクロライドから成っている。したがって全異性体量 (オルソー体+メタ体+パラ体) に対するパラ体の生成量の比を, 各実験結果について求めてみると, 第 1 表に示される様に, パラ体の生成比は, 二, 三の例外を除いて, 大体65~70%である。この数字は三二酸化比素, リン酸の使用に無関係であるように思われる。

5 重合体について

重合体等は別項において明らかにするように, ジフェニルメタンのクロルメチル化誘導体及び, クロルメチル基の入ったベンジル基を単位とする重合体と考えられる。転化率が大きくなると, これらが多く生成することは前報においてのべたとおりであるが, 三二酸化比素及びリン酸を用いた場合でも, 全く同様な関係がある。したがって, パラキシリレンダイクロライドの収量をよくするためには, これらの生成を押えること, 即ち, 転化率を 60%程度にとどめることが必要で, この事は前報においても強調した。Fig 2 及び Fig 3 に転化率と重合体生成量との関係及び転化率とパラキシリレンダイクロライドの収量との関係を示す。三二酸化比素及びリン酸の効果も, これらの図からよく観察される。

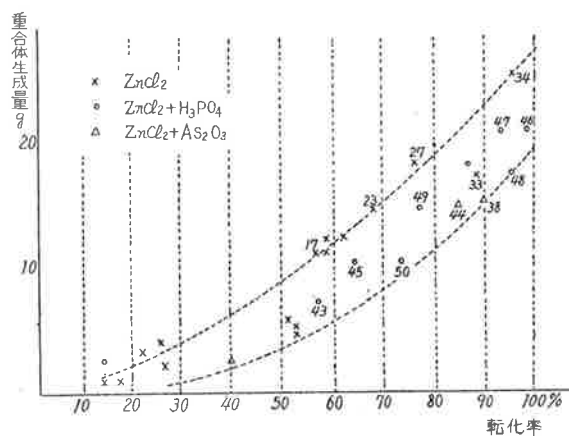


Fig 2 転化率と重合体生成量

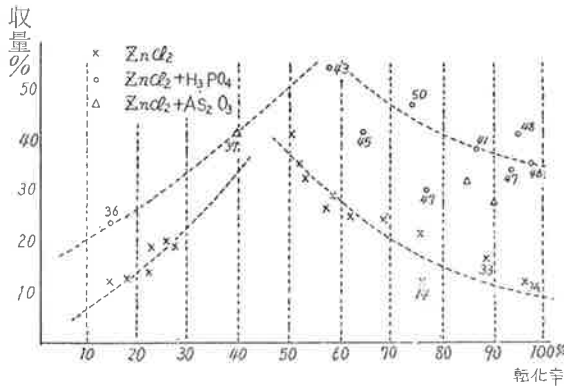


Fig. 3 転化率と収量

§ キシリレンジクロライド各異性体の確認

前報告においてなした、パラキシレンジクロライドの確認はそれで十分であったが、その他の副生成物についてのそれは、未だ十分でなかったため、引続いて、その確認を行った。

(1) オルソキシレンジクロライド

No.25~34の実験において、パラキシレンジクロライドを分離した残液を集めて(45g)、これを0°Cに冷却すると、結晶を析出するので、これを冷時ろ過し、メタノールで再結すると、パラダイクロライドとは変わった結晶型をもった、即ち単斜晶型の結晶を得た(15.5g)。この物質の融点は、50~56°Cで、塩素含有量は39.63%で、オルソキシレンジクロライドの融点55°C及び塩素含有量(理論値)30.58%にかなりよく一致している。更にこれを常法にしたがって、アルカリ性過マンガン酸カリで酸化すれば、190~195°Cで昇華する二塩基性酸となり、昇華物の融点は130~131°Cで無水フタル酸であることがわかった。故にこのダイクロライドはオルソ体であることが確認できたわけである。なお過マンガン酸カリによる酸化の収量は40~50%位であまり良くないので、硝酸で酸化してみたが、かえって完全に分解して、酸化生成物は得られなかった。

(2) メタキシレンジクロライド

上記の如くしてオルソ体を分離した液は、更にこれを-10°Cに冷却すると、結晶が析出してくる。これを冷時ろ過して得た結晶は、常温においては液体で、オルソ体以外のものと思われた。そこで減圧蒸留すると、20mmHgで130~133°Cの範囲で留出した。パラ体及びオルソ体の沸点は何れも20mmHgで120~125°Cであり、メタ体は16mmHgで131~132°Cであると文献にあるので、上記のもの

はメタ体ではないかと思われた。そこで塩素含有量を測定した処38.80%で理論値よりかなり低く、又メタ体の融点が34.2°Cであることからその判定に苦しんだ。

一方前報告にのべたように、これをアルカリ性過マンガン酸カリで酸化すると(硝酸酸化は良結果を与えない)、収量約70%でジカルボン酸を得た。この物質の融点を測定した処、190~200°C付近で昇華する物質がみられ、大部分は305~310°Cにおいて褐色物質に分解した(イソフタルの融点は345°C)。よってこのものにはなお少量のオルソ体が含まれていることがわかった。

更にこのジカルボン酸をジメチルエステルとし、アルコール再結して融点をわかれば、60~63°Cで(ごく少量120°C位まで残る)、イソフタル酸ジメチルエステルの融点67°Cに近い。その炭素水素の分析値は次の如くである。

ジカルボン酸ジメチルエステルの炭素分析値

	実測値	理論値
C	62.1 %	61.8 %
H	4.98	5.15

以上のことから、このものは、少量のオルソ及びパラダイクロライドを含んだメタダイクロライドと推定された。(以下擬メタ体と略称する)更に確かめるために赤外吸収スペクトルをとって検討した。

(3) 赤外吸収スペクトルによる検討

一般にベンゼン置換体の各種異性体を判定する手段としては、11.7~14.0μ(波長)における-C-Hの面外振動の吸収スペクトルが使用される。即ち、二置換体ならば、次の波長領域の特性吸収が経験的に求められている。

パラ置換体	11.99~12.60 μ
メタ //	12.50~13.25
オルソ //	13.16~14.00

故に上述の如くして我々が得たパラ、オルソ、擬メタのフタル酸ジメチルエステルの11~15μにおける吸収スペクトルをとれば、簡単に判定出来ると思ひ、スペクトルの撮影を依頼した。

その結果は、別図 Fig. 4 に示すごとくパラ及び擬メタ体は13.63~13.65μに極めて深い吸収を示しているばかりでなく、擬メタの13.95における吸収を除いては両者の判定は困難である。

そこで更に、8.2~9.5μにおける-C-Hの伸縮振動の吸収スペクトルも合せて考察する必要を感じ、なおイソフタル酸ジメチルエステルをメタキシレン

より合成すれば、更に判定が容易になると考えたので、後述の如き方法で、合成したイソフタル酸ジメチルエステル（置換基はメタ位）、及び上記の擬メタ体の2~16 μ にわたる赤外吸収スペクトルをとった。

Fig 5 及び Fig 6 に示す。

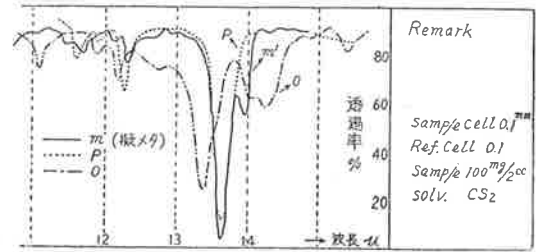


Fig 4 各種フタル酸ジメチルエステルの赤外吸収スペクトル（一部）

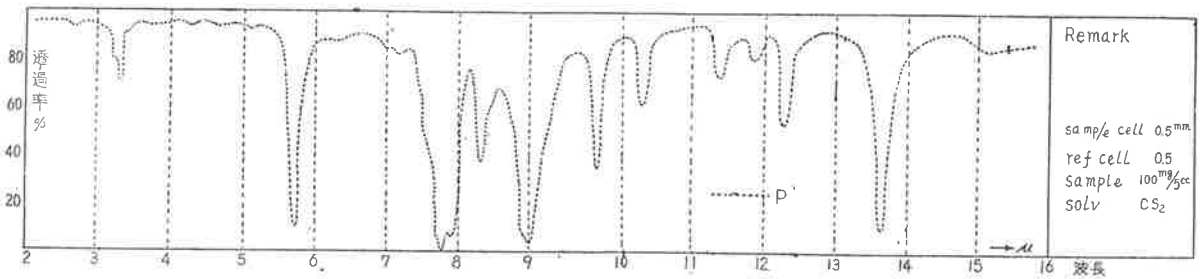


Fig 5 イソフタル酸ジメチルエステルの赤外吸収スペクトル

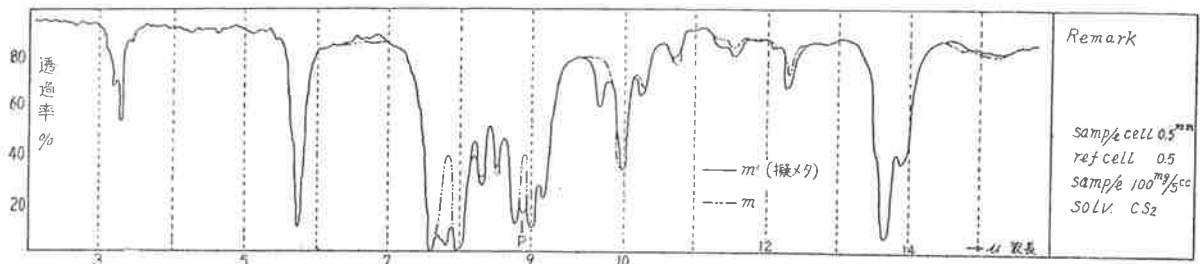


Fig 6 テレフタル酸ジメチルエステルの赤外吸収スペクトル
(註、赤外分光光度計は Baird double beam 型)

先ずメタ体とパラ体とを比較すると、3.3 μ 附近のC-H伸縮振動、5.65 μ におけるC=Oの特性吸収帯は殆んど一致しているが、8.0~9.0 μ 附近のエステルの特性吸収帯(-C-O-)は上述の8.2~9.5 μ に現われるべきC-Hの伸縮振動によって多分に影響されている。特に両者の明らかな相違は上述の13.95 μ の吸収をはじめ、10.00, 9.20, 8.77, 8.50 μ 等にメタ体の深い吸収が認められるのに対し、パラ体ではこれらの吸収は認められず、逆にメタ体に認められないところの9.72, 8.95, 及び7.78 μ に深い吸収が見られ、両者は明らかに異物質であると判定出来る。

次にメタ体と擬メタ体とを比較すると、両者はきわめてよく一致しているが、9.72, 8.92, 及び7.78 μ において非常な差異が見られるが、この吸収は前述の如くパラ体の特性吸収帯であるから、擬メタはかなりのパラ体を含んでいることがわかる。即ちメタ

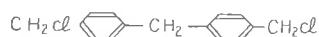
キシリレンダイクロライドとして分離した物質は、オルソ及びパラ体を含んでおり、これらの完全な分離は非常に困難であることが理解されるのである。

なおメタキシレンからイソフタル酸の合成は次の如くである。

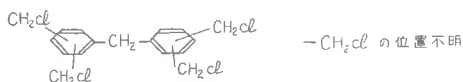
市販の特級メタキシレンをKharaschの方法に順じて、過酸化ベンゾイルを触媒として、スルフルクロライドで塩素化し、生成したキシリルクロライドを更に同方法で塩素化すると、沸点131~132°C 120mmHgのメタキシリレンダイクロライドが得られた。このものは常温で液状であり、メタ体の融点(文献値)34.5°Cに一致しない。之を酢酸ソーダで酢酸エステルにし、アルカリ性過マンガン酸カリで酸化、イソフタル酸を得、メタノールと硫酸でエステル化、イソフタル酸でメチルエステルを合成した。(収量65%)

§ 重合体等の推定

(1) 実験 No. 40~43の蒸留残渣 (65g) を減圧蒸留すると、150~200°C/13mmHgの範囲で、やや粘調な液体が留出しできた (32g)。このものは、常温では微細な結晶を析出しスラリー状となったので、これを減圧ろ過し、ケーキをメタノールで再結晶すれば、融点 106~108°C 白色の針状結晶が得られた (7.0グラム)。このものの塩素含有量は 26.87% である。これは次に示す、ビスー (パラクロルメチルフェニル) メタン (融点は 108°C) の塩素含量理論値 26.75% とかなりよく一致する。

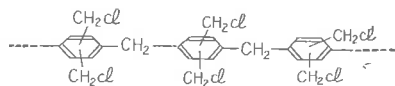


(2) ビスー (パラクロルメチルフェニル) メタンを分離した液体はやや粘調な液体であるが、沸点範囲がきわめて広いので、混合物と推定されるが、その塩素含有量 (39.74%) 及びアルコール性硝酸銀で容易に塩化銀を生成することから、次のようなものと推定される。

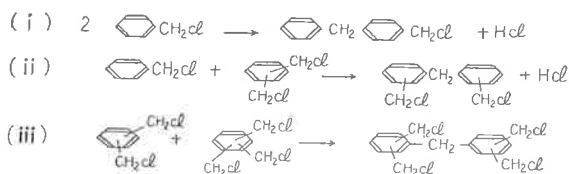


ビスー (ジクロルメチルフェニル) メタン
(Cl 39.48%)

蒸留残渣も又ベンゼン核が次のように並んだものであろう。



以上のものは恐らく次のようにして生成したのであろう。



そしてこの反応は塩化アルミニウム、硫酸等の触媒によって促進されることが実験的にも確かめられているから、塩化亜鉛触媒の性質から、多くの重合体の生成は不可避であろう。

§ クロルメチル化反応について

異性体の項において述べたように、ベンジルクロライドのクロルメチル化によって得られるキシリレンダイクロライドは、オルソー、メター、パラ体の混合物で、その厳密な生成割合の測定は不可能であったが、一応実験結果に示したような数字を用いると、パラ体は、65~70% であり、更に冷却法によって得られた、オルソ・メタの割合、40:60を用いると

$$\begin{aligned} (\text{オルソ}) : (\text{メタ}) : (\text{パラ}) \\ = (10 \sim 15) : (20 \sim 25) : (65 \sim 70) \end{aligned}$$

となる。

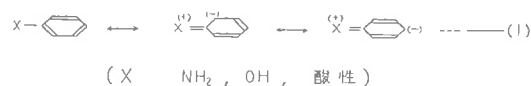
このことはトルエンのクロルメチル化によって得られるキシリルクロライドの異性体比

$$\begin{aligned} (\text{オハソ}) : (\text{メタ}) : (\text{パラ}) \\ = (45 \sim 40) : (1 \sim 0) : (55 \sim 60) \end{aligned}$$

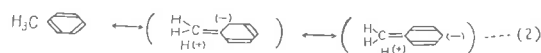
に較べると、オルソ体が減少してメタ体が増えていることになる。そしてパラとオルソの比が著しく大になっている。(勿論この事を予期して実験を始めた)

次に以上の結果を電子論的に考察して見よう。

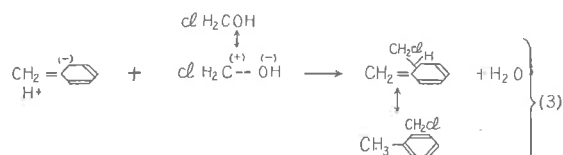
一般にクロルメチル化反応は、陽イオン置換反応と考えられている。アニリンやフェノールでは次図に示す通り、共鳴効果により、オルソ及びパラ位の電子密度が増加し、ベンゼンに比し、そのクロルメチル化反応速度は大である。



トルエンの場合はアミノ基や水酸基の如き遊離電子対を持たないが、次のような超共役の効果が考えられている。



一方塩酸とフォルムアルデヒドからクロルメチルアルコールを生じ、次のように反応すると考えられる。



しかるにベンジルクロライドの場合は、(2)式の共鳴式に於て、塩素の電子吸引性のために、メチル炭素の電子密度が比較的減少し、この為、超共役の効果が減

少し、オルソ、パラ位の電子密度は、トルエンの場合程メタ位より大でなく、従って、相対的にメタ位の生成物が増加し、且つその反応速度はトルエンに比し小となったと考えられる。オルソ体の生成が少ないのは、先ず立体障害のためと説明されよう。

§ 総 括

ベンジルクロライドのクロルメチル化について、前報告及び本報告の実験結果を総括すれば次のようである。

- (1) ベンジルクロライドのクロルメチル化は、クロルメチル基の塩素の電子吸引性のため、トルエンのクロルメチル化に比べて反応速度が非常に小さい。
- (2) そのために強力な触媒が必要であるが、塩化亜鉛以外の触媒は実用的でない。即ち必要以上に強力であれば、目的物以外の重合体等の生成が急に増加するからである。
- (3) 塩化亜鉛のみを触媒に用いた場合の、最適条件は大体次のようである。

塩化亜鉛モル比 0.5

反応温度 40°C

反応時間 8時間

この場合の転化率41%収量 40.4%

- (4) 転化率を上げると重合体等の生成が増加する。これはリン酸や三二酸化比素を塩化亜鉛に加えた場合も同様である。転化率に最も影響を与えるのは、塩化亜鉛のモル比及び反応温度である。温度は40~60°C が適当である。
- (5) 塩化亜鉛にリン酸或は三二酸化比素を添加すると、重合体の生成が可成り減少し、最高収量55~60

%を得た。

- (6) 副生成物はオルソー及びメターキシリレンダイクロライドと、ビスー(パラクロルメチルフェニル)メタン或はクロルメチル基をもったベンジル基を単位とする重合体と考えられる。

§ 結 言

本実験はテレフタル酸の製造を目的として始めたのであるが、期待した成績を挙げ得なかったのは甚だ残念である。反応機構の説明に於て述べた様に、オルソ及びメタ異性体等の生成のため、目的物のパラキシリレンダイクロライドの収量はあまり良くない。更に苛酷な条件で実験を行えば、或は違った結果が得られるかも知れぬ。

本研究に際して、いろいろと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。赤外スペクトル撮影は田中誠之氏に依頼した。ここに厚く感謝します。

参 考 文 献

- 1) 小野, 藪田: 東洋曹達研究報告 VOL. 1 No. 1 P65 [1957]
- 2) F. Cockerille: U.S.P 2541408 (1951)
- 3) 広岡: 日本化学会第8年会講演集 [1955]
- 4) Quelet: Bull. Soc. Chim: 1794 [1936]
- 5) 若江, 小西: 有機合成協会誌: 14, 10, P616 [1956]
- 6) C. maquim: Compt-rend 234, 629 [1951] C.A. [1953]
- 7) H. Symant: J.A.C.S., 71, 3763 [1949]
- 8) H. Brown: J.A.C.S., 75, 6292 [1953]