

トルエン誘導体のクロルメチル化反応

広 岡 脩 二

Chloromethylation of the Derivatives of Toluene

Syūzi HIROOKA

Xylylenedichloride is prepared by chloromethylation of benzylchloride. But there have been two opinions as to the position where the second chloromethyl group is introduced. The author found that the reaction product is a mixture of para and ortho isomer, and the ratio of them is 71 : 29, based on the phthalic and terephthalic acid content of the alkaline permanganate oxidation product.

When chloromethylation method is applied to benzyl acetate, only benzylchloride is obtained and no chloromethylated ester can be found.

1. 緒言及び概要

最近注目されているテレフタル酸の合成には、パラキシレン又はクロルメチル化トルエンの酸化による方法が多数報告されている。然し乍らパラキシレンは生産量に限度がある。⁽¹⁾ 又トルエンのクロルメチル化により得られるキシリルクロライド (Xylylchloride) は、オルト及びパラ体の混合物で、オルト体の混在量がかなり多く、且その分離が困難である。従つてテレフタル酸の原料としては難点がある。ベンジルクロライドのクロルメチル化により、極めて好収率でパラキシレンジクロライド (p-Xylylenedichloride) が得られ、而も殆ど異性体を含まないとの報告があるので、^{(2)a} 之について追試した。その生成物を酸化して得られるテレフタル酸及びフタル酸の量より、キシリルクロライドの場合よりは少いけれども、尚かなりの量のオルト体の混在が認められた。又ベンジルアセテートについてクロルメチル化を試みたが、主としてベンジルクロライドを生じ、目的物は得られなかつた。之等につき報告する。

2. ベンジルクロライドのクロルメチル化について

2-1 クロルメチル化

筆者は比較的詳細に知ることのできた若江、小西の報告^{(2)a} に基いて次の合成反応を試みた。ベンジルクロライド (BzC) 25g, パラホルムアルデヒド (PF) 6g, 無水塩化亜鉛 (Z) 27g, 磷酸 (d=1.70) 31g (モル比 1 : 1 : 1 : 1) の混合物に、40°C, 2時間で約10モル比の乾燥塩化水素を導入する。食塩水及び重曹水で洗滌した反応生成物は粘稠な半流動体である。之を減圧蒸溜すると、BzC が3.0g 回収され、b. p. 122~132°Cのキシリレンジクロライド (XDC) 13.7gが得られ、室温にて固化する。収率は PF 基準で39.7% (消費された BzC からは45.3%) であつた。残溜物は約6g。反応時間を長くすると却つて収率が低下するとの原報に反し、3時間の反応では46.7%に上昇した。時間を増せば収率は尚若干増加するようであるが、原報の収率約80%よりは遙に低かつた。

又 Kulk⁽⁴⁾ の方法に従い、BzC 25g, P F 6.5~8.8g, Z 8.1~11.2g (モル比 1 : (1.1~1.5) : (0.3~0.42)) に四塩化炭素 50cc を加え、60°Cで10時間反応を行うと、BzC の回収6~9g XDC 12~15g を生じ、残渣は1~2g であつた。収率は前記とはほぼ同等であるが、回収BzCの多いこと及び蒸溜残渣の少いことが特徴的である。

2-2 キシリレンジクロライドの組成

トルエンのクロルメチル化により得られるキシリルクロライドはパラ体のみから成るとの報告が多数ある。然し乍ら最近の研究によれば、オルト：パラの比は (37~45) : (63~55), (1 : (2.6~1.3)) の程度である。⁽³⁾ BzC のクロルメチル化により得られる XDC についても、パラ体のみであるとするもの⁽²⁾、及びオルト体をも含むとするものがある。⁽⁴⁾ Kulka は酒精を用いる分別結晶法等により分析した。その報告は明瞭ではないが、それより算出される数値はオルト：パラ=1 : 3.25 (メタは0.24) である。又 Pinkernelle⁽⁴⁾ によれば、分析方法は不明であるが 1 : 6 である。^{(3)b}

筆者は 2-1 の XDC 中のオルト：パラの比を求めるために、キシリルクロライドの場合と同様にアルカリ性過マンガン酸塩により酸化を行った。即ち XDC 8.0g, か性ソーダ 5g, 水 110cc の混合物に 90~100°C で、過マンガン酸カリウム 22g を攪拌下に 2 時間で加える。過剰の酸化剤を少量の木精で分解後、二酸化マンガンの沈でんは熱水で繰返しよく洗う。全濾液を約 200cc に濃縮後熱時酸性とし、生ずる白色沈でん (I) を熱時濾過する。濾液を放冷すれば結晶 (II) が析出する。その濾液をアルカリ性で約 50cc まで濃縮後再び酸性とすれば、更に結晶が析出する。之を少量の水から再結晶する (III)。I 中の水の大部分を 70°C の空気浴中で蒸発させた後、I, II, III を真空デシケーター中、濃硫酸上に恒量になるまで乾燥する。I, II, III の重量は夫々 6.48g, 0.55g, 及び 0.42g, 計 7.45g, 酸化反応の収率は 98.4% である。

II 及び III がフタル酸であることは、200°C の浴より完全に昇華すること、又アニリン塩は m. p. 148~149°C, パラニトロベンジルエステルは m. p. 153°C で文献記載の値と一致し、又市販のフタル酸から合成したものと混融しても融点降下を示さないことから明らかである。⁽⁵⁾

I はレゾルシンと濃硫酸によるフルオレスセインの蛍光反応⁽⁶⁾を示し、フタル酸の混在が認められる。パラメチルアセトフェノンより合成されたテレフタル酸⁽⁴⁾は蛍光反応を示さず、又クロム酸混液で処理されてもフタル酸のように炭酸ガスを出して分解しない。I の 1.756g をクロム酸混液と約 7 時間沸騰させると、炭酸ガスを出して一部分分解する。分解されずに残る量は 1.431g で、81.5% に当る。このように処理されたものが純粋なテレフタル酸であることは、蛍光反応を示さないこと、又木精と濃硫酸により 95% の収率でメチルエステル m. p. 139.5°C になり、標準品と混融しても降下を示さないことから明らかである。分解したものをフタル酸とすれば、I 6.48g はテレフタル酸 5.28g, フタル酸 1.20g より成ることとなる。

従つて酸化により生じた前記の 7.45g はフタル酸 2.17g, テレフタル酸 5.28g より成り、29.1 : 70.9 の組成比となる。メタ体の量は前記の事情より極めて少量と考えられる。之より原 XDC 中のオルト：パラ化合物の比も、ほぼ 29 : 71 (1 : 2.43) であると考えられる。^{(3)b}

トルエンのクロルメチル化物について筆者が得た値は、オルト：パラ=45 : 55 (1 : 1.22) である。BzC のクロルメチル化は、トルエンの場合に比べ、生成物中のパラ体の量が 2 倍になっている。(但し反応の収率は低い)。

2-3 パラキシレンジクロライドの分離

2-1 に於いて減圧蒸溜された XDC の混合物を酒精から再結晶すれば、或程度純粋なパラ体が得られる。然し乍ら次のように操作すれば、容易に純粋なパラ体を分離することができる。即ち減圧蒸溜を行う前の反応生成物 (或は蒸溜後の XDC) にベンゼンを加えると微細な結晶が析出する。之を酒精から再結晶すると大部分が m. p. 98°C の薄板状結晶に変わり、文献記載のパラ-XDC と一致する。この 3.5g をか性ソーダ 2.5g, 水 50cc と混ぜ、90~100°C で攪拌下に過マンガン酸カリウム 9.6g で酸化すれば 3.2g のテレフタル酸を生じ (収率 96%), フタル酸の混在は認められない。従つてベンゼンで処理した際の析出物は比較的純粋なパラ体と考えられる。

3. ベンジルアセテートのクロルメチル化

B_ZC (b. p. ₁₆ 69~71°C)と無水酢酸ソーダより合成し、再蒸溜したベンジルアセテート(b. p. ₁₅ 95~102°C) 1 に対し、PF, Z, 乾燥塩化水素ガスを、酢酸中でモル比 1.2 : 0.5 : 1.5 (A) 及び 3.5(B), 又磷酸中でモル比 1.2 : 1 : 10(C) に加え、40°C で夫々、4, 8, 5 時間反応させた。その結果 A, B では 10g のエステルより約 6g の b. p. ₁₅68~70°C の B_ZC を生じ、又 C の場合は B_ZC の他 b. p. ₁₄128~132°C の室温で固化する結晶が少量得られた。之は酒精から二回再結晶されると、m. p. 96~8°C の薄板状結晶となり、2-3 のパラ XDC と混融しても降下を示さない。

従つてベンジルアセテートに対する上記の反応条件ではクロルメチル化は起らず、エステル部分で分解して B_ZC を生じ、条件によつては之がクロルメチル化を受けて XDC を生じたものと考えられる。

本研究の費用の一部は昭和30年度科学研究助成補助金によるもので、謝意を表します。

文 献

- 1) 桜井, 小方, 板垣; 有機合成化学協会誌, 13, 293 (1955)
- 2) a. 若江, 小西; 日本化学会第8年会講演(要旨集108頁) (1955)
b. S. V. Zhuravlev; Chem. Abst. 46, 10126 (1952). G. Blanc; Chem. Abst. 17, 1630 (1923). Stephen, Short, Gladding; J. Chem. Soc. 117, 510 (1920)等
- 3) a. H. C. Brown; J. Am. Chem. Soc., 75, 6292(1953). N. Rabjohn; ibid. 76, 5479(1954). W. Griehl; Chem. Abst. 49, 6886 (1955). 等
b. 広岡; 工業化学雑誌投稿中
- 4) M. Kulka; Can. J. Research. 23, B 106 (1945). Chem. Abst. 39, 4319 (1945); 米国特許, 2, 666, 786. Chem. Abst. 49, 1806 (1955). Pinkernelle; P. B. 580.
- 5) H. Meyer; "Nachweis u. Bestim. org. Verbindungen". P. 321 (1933).
- 6) Org. Syntheses. 26, 95 (1946).