

塩化ベンジルのクロルメチル化に関する製造的研究

広 岡 脩 二

The Preparative Study on Chloromethylation of Benzylchloride

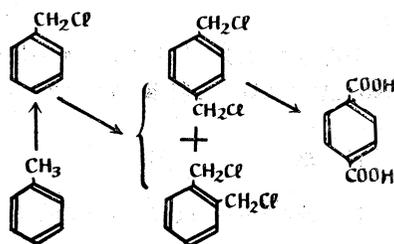
Syuzi HIROOKA

The preparation of xylylenedichloride by chloromethylation of benzylchloride in carbon-tetrachloride has been studied and the best results were obtained, when the molar ratios of benzylchloride-paraformaldehyde-zinc chloride were 1 : (1.5~2.5) : 1, and the reaction mixture was maintained at 60° C for about 16~20 hours with vigorous stirring. The preliminary liquification of paraformaldehyde is profitable, and is believed that it yields water, and this reduces the activity of zinc chloride to cause the undesirable higher condensates.

I. 緒 言

筆者は先に¹⁾、アルカリ性過マンガン酸塩酸化法により求めた、塩化ベンジルのクロルメチル化物中の *o*-*p*-キシリレンジクロライド (XDC) の比はほぼ 29 : 71 であること、又 Kulka²⁾ の四塩化炭素中パラホルムと塩化亜鉛を用いる方法及び若江・小西³⁾ の磷酸を添加する方法では XDC の収率が最高約 50% であることを報告した。上述の組成比は安東・高橋等⁴⁾ の赤外線吸収スペクトルによる分析によつても確かめられた。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 (XC) 中の *o*-*p*-化合物の比は 45 : 55 であり、且両異性体の分離が殆ど不可能であるのに比べ、XDC 中の *p*-体の比率が遙に大で且純粋な *p*-体の分離が比較的容易であり、且筆者の目的とするテレフタル酸への酸化も XC よりは容易であると考えられる。

然し乍ら、XC がトルエンより 86.3% 収率で合成されるに反し、塩化ベンジルより XDC の合成は好収率の報告にも拘らず^{2),3)}、前述の如く満足的なものではない。高橋等⁴⁾ の報告では 85% の収率が述べられているが、原料塩化ベンジルの 90% が未反応で回収され、実際に反応に与つた分量は極めて少い。之等の点より筆者は、特殊の試薬を必要とせず、又高次縮合物の副生量の少い Kulka⁵⁾ の方法に準じて、XDC 合成の製造的研究を行った。



II. 操作及び試薬

充分激しく攪拌しながら塩化水素ガスの導入下、四塩化炭素中で塩化ベンジル、パラホルム、無水塩化亜鉛を反応せしめた。使用した各試薬の製法及び純度は前報の如くである。四塩化炭素は工業用品を蒸溜後塩化カルシウム上に貯えた。塩化水素は濃塩酸 80~100cc から発生するものを、前報¹⁾の要領で乾燥、導入した。反応後の処理も前報⁶⁾と同様で、水、食塩水、重曹水、水で順次洗滌後、塩化カルシウムで乾燥し、湯浴上で軽度の減圧下に四塩化炭素を溜去後、b. p. 5 105~120°C、又は 15 125~140°C の溜分を XDC とした。No. 11 以後では、*p*-XDC の結晶が析出すれば、之を濾去後濾液のみを減圧蒸溜に附した。

III. 実験結果

塩化ベンジルのクロルメチル化

番号	パラホルム (g)	塩化亜鉛 (g)	燐酸 (g)	温度 (°C)	時間	回収塩化ベンジル (g)	XDC (g)	残留物 (g)	
1	6	27	16	40	3.5	1.3	13.8	6.8	
2	"	"	26	"	3	少量	16.0	6	
3	"	"	31	"	2.5	3	13.7	6.5	
4	"	16	26	"	12	15.5	少量	少量	
			四塩化炭素 (c.c)						
5	6.5	8.1	50	50~5	11	6	12.9	2	
6	8.8	"	"	"	10.5	8.2	13.8	1.0	
7	"	11.3	"	"	8	7.6	11.0	5.5	
8	"	"	"	"	11	8.4	12.9	1.5	水 1.6g 添加
9	7.5	13.5	"	60	9	4.5	15.9	4.2	
10	"	"	"	"	10	2.6	16.6	5.0	水 0.9g 添加
11	"	"	"	"	11.5	5.6	16.9	4.4	" 1.3g "
12	"	20.2	"	"	17	1.7	14.5	12	
13	"	"	"	"	"	—	24.9	6.3	水 0.8g 添加
14	"	"	"	65~70	"	2.4	14.2	8.0	" 1.0g 添加
15	9.4	"	"	60	"	0.8	19.2	9.6	
16	"	"	"	"	28	0	22.2	9.0	
17	"	"	"	"	16	0.7	23.9	6.5	
18	7.5	13.5	"	"	15	0.9	23.3	3.7	
19	9.4	"	"	"	16	2.0	23.6	4.7	
20	"	"	"	"	24	1.0	23.9	5.5	
21	11.9	"	"	"	21	0.9	25.4	4.5	
22	15.0	"	"	"	18	1.5	25.2	3.4	
23	11.9	"	"	55	21	2.3	21.7	5.0	
24	"	11.3	"	"	26	1.1	24.5	4.0	
25	"	8.1	"	"	28	8.8	18.0	1.4	
※	6	13.6					34.4		

全番号を通じて塩化ベンジルの使用量は 25g である。※の欄は各試薬及び XDC の理論量である。No. 21 の XDC の収率は 74% で、蒸溜に先立つて濾取された p-XDC の結晶は 12g であった。

IV. 考 察

1. No. 1~4 は若江・小西の方法に準じて行つたものである。塩化亜鉛の使用量が多く、そのため残留物の量が比較的多く、又その使用量を減ざると No. 4 の如く長時間反応を行つても XDC は殆ど生じなかつた。後述の如き水による塩化亜鉛の減力を考慮するならば、使用した 89% 燐酸は、少量の水を含んだ溶媒の役割を果していると考えられる。即ち塩化亜鉛の使用量が比較的に少いときは、燐酸中の水によつて全部減力され、最早クロルメチル化反応を促進しなくなるために上述の如き結果を生じたものと考えられる。

2. No. 5~6 は Kulka²⁾に準じて行つたもので、IV-1. に比べ、塩化亜鉛の使用量が少いにも拘らず、収量はほぼ同様で、且残留分が少くて、未反応で回収される塩化ベンジルの量が多い。特に反応時間が遙かに大となつてゐる。

3. 高次縮合物の生成量は、No. 6~9, 13, 15 等より明らかな如く、塩化亜鉛の使用量の増大と共に増加する。然し乍ら、塩化亜鉛に対するパラホルムの量を増せば、高次縮合物の生成が抑制

される傾向がある。之は次式にしたがつて反応の初期にパラホルムが液化する際に生ずる水の量が、

$$2\text{H}\cdot\text{CHO}+2\text{HCl}\rightarrow\text{O}(\text{CH}_2\text{Cl})_2+\text{H}_2\text{O}$$

パラホルム量の増加と共に多くなつて、塩化亜鉛の高次縮合促進能が減少させられるとして説明される。この水による減力の考えはトルエンのクロルメチル化の場合に確められたが、⁶⁾ 予め水を加えて行つた No. 7~14 の結果より、塩化ベンジルの場合にも成立することが判る。トルエンはかなり反応性に富んでいるので、比較的水の量を多くしても、塩化亜鉛のクロルメチル化促進能に著しい悪影響を与えることはなく、高次縮合促進能のみを著しく減少させることができたけれども、塩化ベンジルのベンゼン核上の水素の置換に関しては、トルエンに比べて反応性に乏しく、XDC の生成量に悪影響を及ぼすことなく、高次縮合物の生成を抑制できる許容範囲は狭く、外部から加えることのできる水の量は、本実験の場合は精々 1g 程度であつた。従つて外部から水を添加する方法ではトルエンの場合程に大きな効果を得ることはできなかつた。

次に反応の初期に、前記の式によつて生ずる水の量は 3~6g であるので、之により塩化亜鉛を予め減力する可能性について研究した。No. 17 以降では、反応の初期に 70°C、約 1 時間で、パラホルムの固相が消失し、四塩化炭素層の下に水を含むと思われる層が生じた後、塩化ベンジルを加えて 60°C で反応を行い、表の如く収率の向上及び残溜物の減少を図ることができた。ベンゼンのクロルメチル化に於いても、70°C に 15 分予熱すると残溜物を少くすることが見出されており、その原因として、恐らくパラホルムと塩化亜鉛の間に活性錯化合物が生成するのであらうとされている。⁷⁾ 筆者は生ずる水による塩化亜鉛の減力をその原因と考えているのであるが、必ずしも明瞭ではない。

4. 反応温度が 60°C を越えると、それ以下では殆ど無色であつた生成物が褐色を帯びて来る。又之より低い時は収率が低くなる (No. 21, 23) 傾向がある。

5. 反応時間は、前述の如く塩化ベンジルの反応性が低いので、少くとも 15~17 時間であることが望ましい。

6. 表中への記載は省略したが、縮合剤として、塩化亜鉛と無水塩化カルシウムの混合物 (No. 25 の反応混合物に塩化カルシウムを更に添加する) 或いは、無水塩化カルシウム、塩化アルミニウムを夫々単独に加えて行つた実験では、殆ど XDC が生じなかつた。又溶媒として四塩化炭素の代りに氷酢酸を用いた場合も XDC の収量は僅微であつた。塩化アルミニウム、氷酢酸は夫々トルエン及びナフタリンの如き比較的反應性に富んだもののクロルメチル化の場合に使用されて満足すべき結果が報告されているのであるが、塩化ベンジルの反応性に乏しいので此の様な差が生じたのであるかも知れない。

7. XDC は蒸溜中に一部樹脂化する傾向があるので、No. 11 以降は蒸溜に先立つて、一部析出した p- 体の結晶を瀘取し、瀘液のみを減圧蒸溜に附した結果、p- 体の収率が増加した。之から判断すれば p- 体の方がより樹脂化し易いようである。又このようにして純粋な p- 体が容易に単離され、その量は No. 16~24 に於いて約 11g 内外である。

V. 結 論

1. 塩化ベンジル：パラホルム：塩化亜鉛の量をほぼ 1 : (1.5~2.5) : 1 モル比に使用し、パラホルム、塩化亜鉛及び四塩化炭素の混合物に 65~70°C で塩化水素を導入して約 1 時間で液化させた後、塩化ベンジルを加えて、60°C で約 16~20 時間、激しい攪拌下に反応を行えば、最高約 75% の収率で XDC が得られ、この物は o-及び p- 体の混合物である。

2. トルエンの場合に倣い、塩化ベンジルのクロルメチル化に際して、その収率には殆ど無影響のまま、水の添加によつて塩化亜鉛の高次縮合促進能のみを低下させる試みは効果が少ない。
3. パラホルム、塩化亜鉛、塩化水素のみを予め反応させ、之等が液化した後塩化ベンジルを加えてクロルメチル化する方法による時は収率が向上し、且残溜物が減少する。
4. 無水塩化カルシウムの添加は塩化亜鉛の作用を減殺し、無水塩化アルミニウム、氷酢酸等の添加も同様な結果を生ずる。

(昭和31年4月 日本化学会講演)

文 献

- 1) 広岡；本誌, 7 40 (1956)
- 2) M. Kulka；米国特許 2,666,786, Chem. Abst. 49, 1806 (1955)
- 3) 若江, 小西；日本化学会第8年会講演(要旨集 108頁)(1955)
- 4) 安東, 山本, 高橋, 岩淵；全上第9年会講演(要旨集 52頁)(1956)
- 5) J. Manka, J. Tomaszewski, M. Wajnryb; Chem. Abst. 50 10045 (1956)
- 6) 広岡；工化, 59 858 (1956)
- 7) A. Ginsberg et al; Ind. Eng. Chem. 38, 478 (1946)