

フェノール類とハロゲン化ベンジルとの混合物の 金属アルミニウムによる脱ハロゲン化水素反応

浅岡 忠知、作道 栄一
三矢 栄蔵、松本 久弘
田中 貢

Dehydrohalogenation Reaction of Mixtures of Phenols and Benzyl Halides with Gritty Aluminum.

Tadatomo ASAOKA, Eiichi TSUKURIMICHI
Eizo MITSUYA, Hisahiro MATSUMOTO
Mitsugu TANAKA

Our studies of this series which have been reported as "Studies on the Reactivity of Some Halogenohydrocarbons with Various Metals, No. I~VI," were chiefly related to the reaction between benzyl halides or their derivatives and various metals, and also to the promoting or inhibiting action of some organic reagents for these reactions.

In one of these reports, the promoting action of small quantities of phenols for the self-condensation reaction of benzyl chloride with gritty aluminum was shown. In this report, for the case of the existing quantity of phenols to benzyl halides being 1:1 or the more in mol ratio the reaction of dehydrohalogeno-condensation with aluminum was checked. Furthermore, it is investigated that the self-condensation of benzyl halides and the benzylation of phenols both occur simultaneously as competitive reaction. The result obtained is as follows:

- (i) From the determined values of mean molecular weight for respective reaction products, it was shown that the benzyl halides were mostly di-benzyliated and the phenols mainly mono-benzyliated.
- (ii) The proportion of benzyl phenols in these reaction product was increased by the order of phenol, *m*-cresol > *o*-cresol > *p*-cresol for the mol ratio 1:1 and by the increasing of mol numbers of phenols used. The elevation of reaction temperature increased, not altered and decreased this proportion for mol ratio 1:1, 2:1 and 3:1 respectively.

1. 緒 言

著者らはハロゲン化ベンジルまたはその誘導体と金属類との反応ならびにそれらの反応に対する各種の有機試薬類の添加効果などについての一連の研究結果を「ハロゲン化炭化水素と金属類との反応性の研究第

1~6報」として報告^{1)~6)}しているが、そのうちの第3報³⁾では金属Alによる塩化ベンジルの自己縮合反応が少量のフェノール類の添加によって促進されることについて述べておいた。本報ではハロゲン化ベンジルとのモル比が1:1またはそれ以上のフェノール類が存在する場合のAlによる脱ハロゲン化水素縮合の反応について検討し、ハロゲン化ベンジルの自己

縮合とフェノール類のベンジル化の反応とが同時競争反応として起こることを認めたので、その詳細について報告する。

2. 試料および実験方法

(I) 試料 塩化ベンジルは市販化学用品を蒸留したもので分子量124(127), n_D^{15} 1.5408(1.5415), bp 175~177°C(179°C), 臭化ベンジルはトルエンを臭素化して作り, それを蒸留精製したもので分子量170(171), bp192~204°C(198°C), フェノール類は市販一級品を減圧または常圧下で蒸留して精製したもので, フェノールはmp40.8°C(40.8°C), bp 178~180°C(182°C), *o*-クレゾールはmp31.5°C(32.0°C), bp189~191°C(191°C) *m*-クレゾールは分子量110(108), bp199~203°C(202°C), *p*-クレゾールはmp36.2°C(36.5°C), bp197~198°C(202°C)のものを使用した。ニトロベンゼンも市販一級品を蒸留したもので, 分子量122(123), mp5.65°C(5.7°C), n_D^{15} 1.5542(1.5533)のものを使用した。そして金属ア

ルミニウムは化学用品で砂状 20mesh のものを使用した。なお, 上記の括弧内数値は純品の値である。

(II) 実験方法 塩化ベンジルの70.0g(0.55モル)あるいは臭化ベンジルの94.5g(0.55モル)とフェノールの51.76g(0.55モル)あるいはクレゾール類の60.0g(0.55モル)とニトロベンゼンの2.0g(0.0162モル)の混合物にAlの10.0g(0.3706モル)を添加して各温度で反応させて発生するHXを窒素気流で搬出して, 水酸化ナトリウム水溶液に吸収させて反応速度を測定し, さらに反応生成物の吟味を行なった。またこの1/10量についての反応速度の測定も行なった。反応生成物より, アルカリ水溶液に可溶のベンジルフェノール類(ROH)と不溶の自己縮合物(RX)とを分離して, 平均分子量の測定などを行なって競争反応の比率を推定した。

3. 実験結果および考察

(I) 実験結果 反応条件と反応生成物についての概要は表-1として示される

表-1 反応条件および反応生成物の概要

フェノール類の種類	使用モル数	反応温度(°C)	反応時間(分)	自己縮合物			OH含有縮合物		
				得量(g)	生成物中の%	平均分子量	得量(g)	生成物中の%	平均分子量
フェノール	1	100	48	24.3	34.6	312	46.0	65.4	191
		75	127	36.8	52.3	300	33.5	47.7	192
<i>o</i> -クレゾール	1	100	38	33.9	46.1	257	39.7	53.9	206
		75	94	43.5	56.3	268	33.8	43.7	198
<i>m</i> -クレゾール	1	100	26	27.0	37.8	283	44.4	62.2	216
		75	45	27.1	44.1	303	34.4	55.9	212
<i>p</i> -クレゾール	1	100	65	31.8	49.5	303	32.4	50.5	203
		75	100	47.5	66.2	310	24.3	33.8	206
フェノール	2	100	98	11.4	13.6	315	72.3	86.4	211
		75	168	11.1	13.7	325	69.8	86.3	226
<i>o</i> -クレゾール	2	100	91	27.6	32.2	249	58.0	67.8	205
		75	174	21.5	24.6	277	65.9	75.4	215
<i>m</i> -クレゾール	2	100	118	8.7	10.9	283	71.2	89.1	218
		75	157	9.1	11.2	305	72.4	88.8	226
<i>p</i> -クレゾール	2	100	212	28.6	34.0	261	55.6	66.0	205
		75	250	30.4	36.6	298	52.6	63.4	196

フェノール	3	100	37	2.9	3.6	313	78.5	96.4	209
		75	114 (121)	10.8 (9.9)	13.3 (13.7)	304 (325)	70.4 (62.3)	86.7 (86.3)	221 (218)
o-クレゾール	3	100	96	21.5	23.7	239	69.4	76.3	199
		75	295	5.3	5.5	290	90.3	94.5	200
m-クレゾール	3	100	109	6.6	7.4	301	82.1	92.6	211
		75	204	3.2	3.3	293	94.1	96.7	202
p-クレゾール	3	100	232	16.1	19.2	303	67.7	80.8	200
		75	268	10.6	11.9	292	78.3	88.1	219
フェノール	(1.5)	100	71	16.5	20.5	312	64.0	79.5	221
		75	196	21.9	28.1	329	56.0	71.9	220
o-クレゾール	(1.5)	100	131	27.7	34.6	272	52.4	65.4	210
		75	370	20.3	25.1	275	60.7	74.9	216
m-クレゾール	(1.5)	100	149 (142)	5.6 (6.4)	6.9 (7.1)	337 (301)	75.8 (83.2)	93.1 (92.9)	235 (235)
		75	218	12.9	14.9	341	73.6	85.1	222
p-クレゾール	(1.5)	100	201	30.4	38.7	281	48.2	61.3	208
		75	335	27.0	26.3	279	75.5	73.7	231
m-クレゾール	※ 1	100	19	28.1	37.6	307	46.6	62.4	212
		75	103	29.8	40.6	302	43.6	59.4	229
		40	188	17.3	26.7	421	47.6	73.3	201
	※ 2	100	45	18.4	21.7	266	66.2	78.3	229
		75	144	15.6	18.5	300	68.7	82.5	209
	※ 3	100	69	4.7	6.4	323	69.0	93.6	234
75		161	9.5	10.5	299	81.1	89.5	228	

この表はフェノール、o-, m-, p-クレゾールの順で、フェノール類がハロゲン化ベンジルに対して1倍モル、2倍モル、3倍モルの順にならべ、おのおのについて100°Cと75°Cの反応が示してある。大部分が塩化ベンジルについてであり、終りの方の三つが臭化ベンジルについての反応であって、これには※印を付しておいた。ハロゲン化ベンジルの自己縮合物とベンジル化フェノール類の各場合における得量が示してあるが、これは反応生成物をアルカリ水溶液に対する溶解度によって分離したものを精製し、未反応物や溶剤を減圧下で留去した残量である。両者の比率を算出したものおよびそれぞれの平均分子量の測定値も掲げている。

(Ⅱ) 実験結果の考察 塩化ベンジルについての反応では、生成物の平均分子量の測定値が、自己縮合物は

260~310であり、ベンジル化フェノール類は190~230であることから、ハロゲン化ベンジルはジベンジル化されたものが、そしてフェノール類はモノベンジル化されたものが多いことが推定される。縮合生成物中のOH含有物の生成比率はモル比1:1の場合については、100°Cでフェノール>m-クレゾール>o-クレゾール>p-クレゾール、75°Cでm-クレゾール>フェノール>o-クレゾール>p-クレゾールであり、m->o->p-の順であることは両温度について同じであった。そして同種フェノール類については温度の高い方が大であった。使用モル数(1.5)として示してあるのは、他の反応の時のように反応成分の混合物の全部を初から入れないで、まずフェノール類の2/3量と塩化ベンジルの1/2量との混合物すなわちモル比2:1のものを入れて反応を開始させて、これに反応

の進行に伴って残りのモル比1:1のものを追加添加するやり方によったものである。臭化ベンジルについての反応では*m*-クレゾール以外は反応が激しくて噴くことが多かったので、ここに示しただけを行うのに止めた。(ただし、後記の1/10量の反応では*o*-クレゾールについての反応の速度の測定も行なうことができた。)この場合についても両生成物の平均分子量や生成比率は塩化ベンジルの場合とほぼ類似している

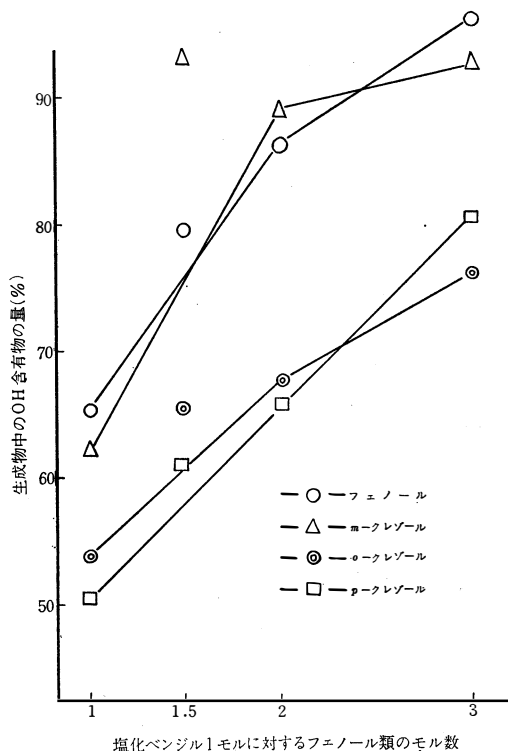


図-1 反応成分の量比とベンジル化フェノール類の生成比率との関係 (100°C)

ことが認められた。

表-1の結果をさらに要約したのが図-1および図-2であって、図-1は100°Cでの反応の反応成分の量比とベンジル化フェノール類の生成比率との関係をまとめたもので、塩化ベンジルの1モルに対するフェノール類のモル数の増加によってこの生成比率が著しく増加することが明かである。そしてフェノールと*m*-クレゾールとはほぼ近似であり、*o*-クレゾールと*p*-クレゾールとも近似である。しかし前者の組と後者の組とはかなりの差がみられる。(1.5)のところでは前述のやり方であるために、ふつうの1.5のモル

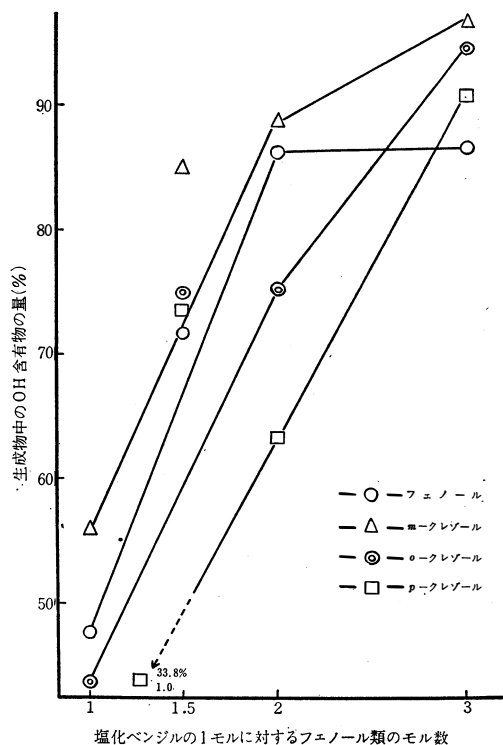


図-2 反応成分の量比とベンジル化フェノール類の生成比率との関係 (75°C)

比として予想されるよりも相当上の位置にあるのは妥当な結果である。図-2は75°Cの反応についてのものであって、モル比の影響や(1.5)のプロットが高いところにあることも前図と同じ傾向であるが、四者の差がはっきりしているし、細かい点ではフェノールと*m*-クレゾールの順が逆になっているといえる。

これらの結果は、 $AlCl_3$ を触媒とする塩化アルキルによるフェノールのアルキル化において、*o*-位置へも

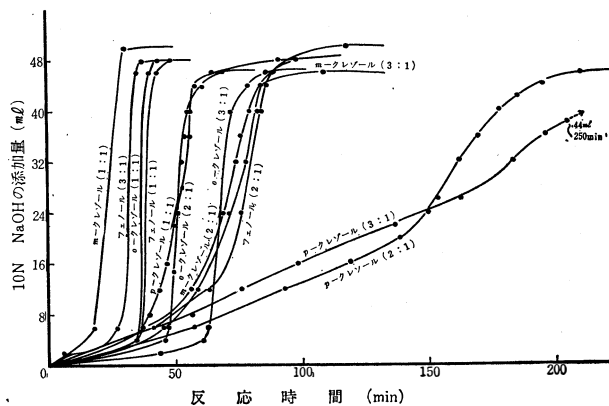


図-3 フェノール類の種類および反応成分の量比と反応速度との関係 (100°C)

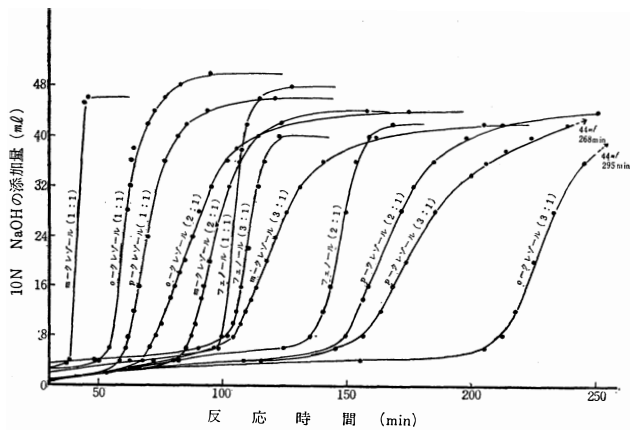


図-4 フェノール類の種類および反応成分の量比と反応速度との関係 (75°C)

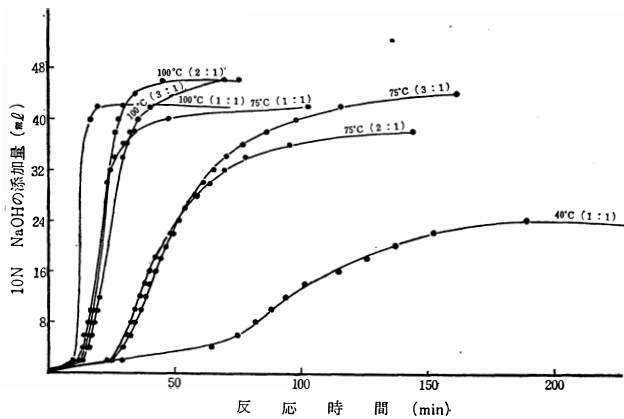


図-5 *m*-クレゾールと臭化ベンジルの量比および温度と反応速度との関係

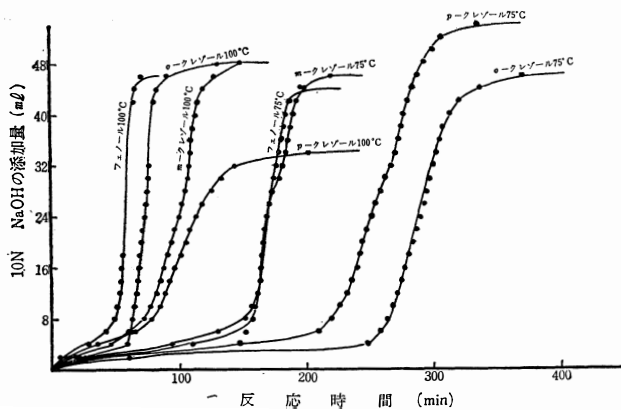


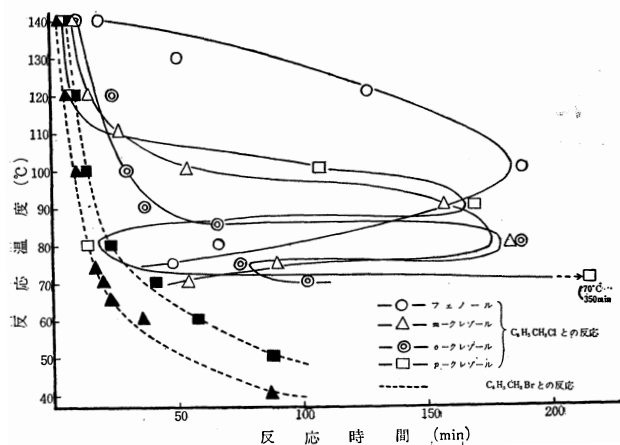
図-6 反応成分混合物を追加添加した際のフェノール類の種類および温度と反応速度との関係

o-の位置があいている程ベンジル化フェノール類ができやすいことを示している。

さらに、図-3にはフェノール類の種類および反応成分の量比と反応速度との関係を 100°Cのものについて示してあり、だいたいクレゾールについては *m*-*o*、*o*-*p* の順で、モル比についてはそれが増すほど反応が遅くなる傾向であるが、両競争反応が同時に起こっているために単純でない。図-4は75°Cのもので、ほぼ同傾向が見られる。図-5は臭化ベンジルについての場合で、温度やモル比の影響がわりに判っきりしている。図-6は反応成分混合物を追加添加した際のもので図-3および図-4のモル比 2:1のものとかかなり類似している。

図-7は約50%反応に要する時間と反応温度との関係を示したもので、これは全部10分の1量の反応についての結果である。これは主体実験に先行して小規模でより幅のある温度範囲で多数の測定を行なったものを総括して示したものである。この図はある温度以下で反って反応が速くなるという興味ある結果であって、これからして両競争反応が起こっていてしかもその各々の速度の比が温度によって異なっており、フェノール類のベンジル化は温度の高い方が速く、塩化ベンジルの自己縮合反応はある温度で速度が最大になるといことが推定される。もちろん規模の違った場合との比較は、反応成分の量以外に反応容器の形状なども異なっているので、この曲線と既掲の結果を直接つき合わせることはできないが、図-7の事実を考慮に入れて既掲の結果においての生成比率や反応速度の順についての少しの矛盾を諒解してもよいかと考えられる。

とも導入されやすく、o-位置への導入はこれに次ぐことが知られているのと合致している。これは *o*-*p* や



図一七 温度による反応速度の変化 (1/量)

4. 総括

(i) 反応生成物の平均分子量の測定値から、ハロゲン化ベンジルはジベンジル化され、フェノール類はモノベンジル化されることが多いことが知られた。

(ii) 反応生成物中のベンジル化フェノール類の生成比率はモル比1:1の場合についてフェノール、*m*-クレゾール>*o*-クレゾール>*p*-クレゾールの順であった。そしてこの生成比率はフェノール類の使用モル数の増加によって増加した。また、反応温度の上昇はモル比1:1のときは生成比率を増加し、モル比2:1のときはあまり変化なく、モル比3:1のときはこの比率の低下をきたした。

文献

※ 日本化学会第21年会(昭和43年4月2日)に発表

- (1) 浅岡, 作道, 柳田, 中野, 高桑 : 本誌 14, 59 (1963)
- (2) 浅岡, 作道, 久下, 奥山, 水上 : 本誌 15, 37 (1964)
- (3) 浅岡, 作道, 常本, 長瀬 : 本誌 16, 84 (1965)
- (4) 浅岡, 作道, 富田, 平田 : 本誌 17, 36 (1966)
- (5) 浅岡, 作道, 飯田, 太田, 棚直元: 本誌 18, 50 (1967)
- (6) 浅岡, 作道, 金子, 小杉, 長谷川: 本誌 19, 33 (1968)

(昭43.10.28受付)