

メチルベンゼン類のポリ塩素化の検討

西村 繁, 北澤千和

A Study of The Polychlorination of Methylbenzenes

In order to investigate the reasonable condition for the syntheses of hexasubstituted chloromethylbenzenes by use of sulfuryl chloride, the polychlorination of methylbenzenes were attempted under various conditions. The products of various chloromethylbenzenes were obtained in reasonable yields when treated moderately reflux in the range of about 50°C to 70°C for half an hour.

Key Words :

hexasubstituted benzene (六置換ベンゼン), chloromethylbenzene (クロロメチルベンゼン), polychlorination (ポリ塩素化), sulfuryl chloride (塩化スルフリル), methylbenzene (メチルベンゼン)

はじめに

1930年に Pauling が, 結晶中の分子が回転運動をする可能性について論じて以来¹⁾, 種々の物質の固相における研究が誘電測定, 核磁気共鳴吸収, 熱測定, あるいはX線測定等の方法によってなされてきた²⁻⁵⁾. 我々は, 熱刺激電流法 (Thermally Stimulated Current Method, TSC) により一連の六置換ベンゼン誘導体結晶における分子の動的挙動について研究するため, クロロメチルベンゼン類の合成を試みた. アルキルベンゼンの塩素化

について Töhl, Eberhard らは, 塩化スルフリルと塩化アルミニウムを用いて150~170°Cで反応させスルホン誘導体を合成する際, 塩化物が生成することを報告しているが⁶⁾, 関連する多くの報告²⁻⁵⁾では, 単に直接塩素化すると言った記載のみで合成法の詳細が不明確であった. そこで我々は, Töhl らの報告にならいペンタメチルベンゼンを反応温度150°Cで塩化スルフリルと塩化アルミニウムで処理したところベンゼン環の塩素化と, 側鎖の塩素化が並行して進行し, 目的とする核置換塩化物が得られなかった. 原因は反応させる温

表1 原料と生成物

原料 (省略名)	生成物 (省略名)
ペンタメチルベンゼン pentamethylbenzene (PMB)	クロロペンタメチルベンゼン chloropentamethylbenzene (CPMB)
1,2,3,4-テトラメチルベンゼン 1,2,3,4-tetramethylbenzene (1,2,3,4-TMB)	1,2-ジクロロテトラメチルベンゼン 1,2-dichlorotetramethylbenzene (1,2-DCTMB)
1,2,3,5-テトラメチルベンゼン 1,2,3,5-tetramethylbenzene (1,2,3,5-TMB)	1,3-ジクロロテトラメチルベンゼン 1,3-dichlorotetramethylbenzene (1,3-DCTMB)
1,2,4,5-テトラメチルベンゼン 1,2,4,5-tetramethylbenzene (1,2,4,5-TMB)	1,4-ジクロロテトラメチルベンゼン 1,4-dichlorotetramethylbenzene (1,4-DCTMB)
1,2,3-トリメチルベンゼン 1,2,3-trimethylbenzene (1,2,3-TMB)	1,2,3-トリクロロトリメチルベンゼン 1,2,3-trichlorotrimethylbenzene (1,2,3-TCTMB)
1,2,4-トリメチルベンゼン 1,2,4-trimethylbenzene (1,2,4-TMB)	1,2,4-トリクロロトリメチルベンゼン 1,2,4-trichlorotrimethylbenzene (1,2,4-TCTMB)

度が150℃と高いこと、および塩化アルミニウムを加える方法にあると考え、種々条件を変えて合成を試みた結果、合理的な反応条件を見出すことが出来たので報告する。

実験

1. メチルベンゼン類

原料の6種のメチルベンゼン類(東京化成製)、塩化スルフリルおよび塩化アルミニウムは市販のものをそのまま用いて表1に示す一連のクロロメチルベンゼンを合成した。

2. 塩素化の一般的方法^{6,7)}

(1)丸底フラスコに原料のメチルベンゼン(5g)を室温で塩化スルフリル(12.5g)に溶解し、(2)還流冷却器をつけてフラスコを油浴中徐々に加熱して50~70℃で緩やかに還流する。(3)別に塩化アルミニウム(0.25g)を塩化スルフリル(12.5g)に溶解して第2液とする。(4)複数個の塩素化を行う場合、反応溶液の内部から気泡が発生し始めた35℃付近で第2液を分液ロートから1秒間に約3滴の割合でゆっくり滴下し、加え終わってから約30分間還流し、(5)固化し始めたら加熱を中止して徐々に冷却する。(6)生成した固体物質は、未

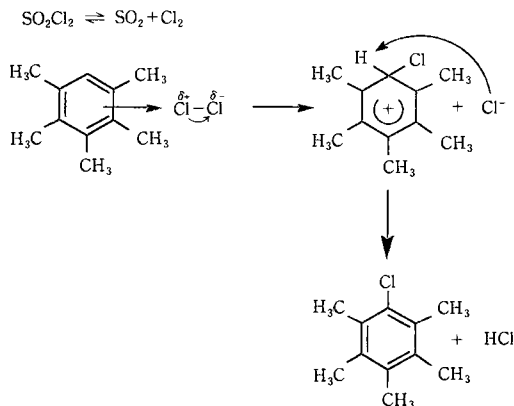
反応の塩化スルフリルをアンモニア性アルコールで中和した後、ろ別して、生成物はエタノールまたはベンゼンを用いて再結晶、あるいは昇華することにより精製した。

結果と考察

1. 一塩化物 CPMB

ペンタメチルベンゼン(PMB)の塩化スルフリル溶液を、まず150℃で4時間還流をおこなったが、CPMBの収率は10%以下であった。そこで、PMBの塩化スルフリル溶液の調製、および昇温過程における変化を注意深く繰り返し観察した結果、反応温度の設定に問題のあることが明らかになったので、PMBを氷冷した塩化スルフリルに溶解し、徐々に昇温した後、50℃で穏やかに還流して反応させたところ、CPMBが無色の板状結晶(mp 152~153℃)として42%の収率で得られた。

メチル基は弱い電子供与性のグループであるため、ペンタメチルベンゼンは活性化されており、平衡状態にある塩素分子のような弱い分極($\overset{\delta+}{\text{Cl}}\text{---}\overset{\delta-}{\text{Cl}}$)でも求電子置換反応が起こってCPMBが生成したものと考えられる。



2. 二塩化物

1) 1,2-DCTMB

1,2,3,4-TMBの塩化スルフルル溶液を徐々に加熱して気泡の発生が見られる35℃付近で第2液の予定量(12.5 ml)をゆっくり滴下した後、さらに70℃で還流したところ、1,2-DCTMBが無色の針状晶(mp 189~192℃)として12%の収率で得られた。この生成物の収率が他の1,3-DCTMBおよび1,4-DCTMBに比べて悪い原因は、主として立体効果よることが考えられる。すなわち、塩素化する部位が隣接しているため塩素原子間相互に反発力が働いて2番目の塩素原子の置換を不利にする傾向があるのではないかとと思われる。

2) 1,3-DCTMB

1,2,3,5-TMBの塩化スルフルル溶液を徐々に加熱して気泡の発生が見られた35℃付近で第2液を予定量の1/5に当たる約2.5 ml加えたところ、50℃前後から反応が進行して固化が始まった。さらに70℃で還流を続け約30分後反応を終了した。1,3-DCTMBが無色の針状晶(mp 186~190℃)として57%の収率で得られた。1,2-DCTMBと比較して立体的な阻害効果が小さく、収率が良いことが考えられる。

3) 1,4-DCTMB

1,2,4,5-TMBの塩化スルフルル溶液を徐々に加熱して気泡が発生し始めた35℃付近で第2液(2.5 ml)を加えて70℃で還流を続けたところ、1,4-DCTMBが無色の針状晶(mp 192~193℃)として70%の収率で得られた。Töhlらは過剰の塩化スルフルルを用いて120℃に加熱し1,4-DCTMBが得られたことを報告しているが、50℃も低い温度において塩素化反応が起ることが明らかになった。

3. 三塩化物

1) 1,2,3-TCTMB

1,2,3-TMBの塩化スルフルル溶液を徐々に加熱して気泡が発生し始めたところで第2液(12.5 ml)を加え、さらに温度を70℃に上げて還流した。置換する塩素の個数が3個と多い上、置換位置が隣接することから70℃より高い反応温度を選択する必要性が考えられたが、第2液を加えて暫くしてから固体物質の生成が始まり、1,2,3-TCTMBが無色の針状晶(mp 217~219℃)として33%の収率で得られた。

2) 1,2,4-TCTMB

1,2,4-TMBの塩化スルフルル溶液を徐々に加熱し、第2液を固体物質の生成状況を慎重に見極めながら加えていき、所定の1/5量(2.5 ml)を加えて還流したところ、1,2,4-TCTMBの無色の針状晶(mp 213~214℃)が40%の収率で得られた。

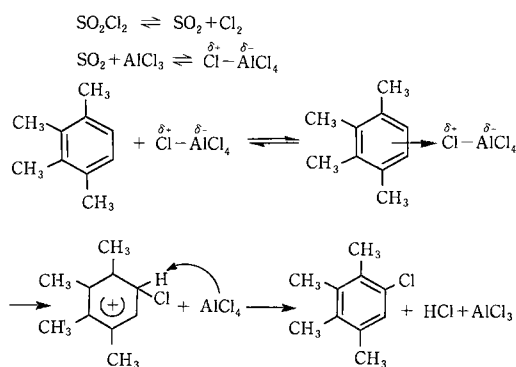
メチルベンゼン類のポリ塩素化は、環へ置換する塩素原子の配向性、あるいは塩素原子が水素原子に比べて大きな空間を占有することが、立体的に置換反応を阻害し、高い反応温度や長い反応時間を要し、さらに低収率になるなど反応条件に影響することが考えられたが、結果的に穏やかな反応温度(50℃~70℃)において比較的短時間(約1時間)

表2 生成物

生成物 (省略名)	収率 (%)	融点 (°C)	
		実測値	文献値
クロロペンタメチルベンゼン chloropentamethylbenzene (CPMB)	42	152~153	154 ^{4,8)}
1,2-ジクロロテトラメチルベンゼン 1,2-dichlorotetramethylbenzene (1,2-DCTMB)	12	189~192	193 ⁸⁾
1,3-ジクロロテトラメチルベンゼン 1,3-dichlorotetramethylbenzene (1,3-DCTMB)	57	186~189	190 ⁸⁾
1,4-ジクロロテトラメチルベンゼン 1,4-dichlorotetramethylbenzene (1,4-DCTMB)	70	192~193	189~190 ⁸⁾
1,2,3-トリクロロトリメチルベンゼン 1,2,3-trichlorotrimethylbenzene (1,2,3-TCTMB)	33	217~219	225 ⁸⁾
1,2,4-トリクロロトリメチルベンゼン 1,2,4-trichlorotrimethylbenzene (1,2,4-TCTMB)	40	213~214	210 ⁸⁾

に反応が進行して生成物が得られることが分かった。この研究で得られた一連の生成物の収率と融点を表2にまとめて挙げた。

ポリ塩素化反応は、塩化アルミニウムのようなルイス酸が塩素原子の非共有電子対を受け入れることにより、塩素原子を分極させて求電子的に起り、さらにこの反応が繰り返されて二、および三塩化物が得られると考えられる。



まとめ

塩化スルフリルを用いたメチルベンゼン類の塩素化反応を検討し、次のような結果を得

た。

(1)メチルベンゼン類の環の塩素化反応は50~70°Cの穏やかな温度で行うことが適当である。150°Cといった高い温度では副生物が生成しやすい。

(2)2個、3個の塩素を置換する場合、塩化アルミニウム溶液を適量加える必要がある。また、隣接した塩素化には立体的な障害があり、収率が低くなる傾向がある。例えば、二塩化物の場合、塩素が互いにオルト>メタ>パラの位置をとる順序に立体的障害が減少し収率が増した。三塩化物の場合、1,2,3-TCTMBに比べ1,2,4-TCTMBの生成は収率がよく、反応が円滑に進行する傾向が見られた。

この研究を進めるにあたり御指導頂いた信州大学理学部化学科藤森邦秀助教授に厚く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) L. Pauling: Phys. Rev., **36**, 430 (1930).
- 2) A. H. White, B. S. Biggs, S. O. Morgan: J.

- Am. Chem. Soc., **62**, 16 (1940).
- 3) M. Eveno, J. Meinnel: J. Chim. Phys., **63**, 108 (1966).
- 4) H. Gyoten, Y. Yoshimoto, T. Atake, H. Chihara: J. ChemPhys., **77**, 5097 (1982).
- 5) C. Brot, I. Damon: J. Chem. Phys., **53**, 2271 (1970).
- 6) A. Töhl, O. Eberhard: Chem. Ber., **26**, 2940.
- 7) M. Ballester, C. Molinet, J. Castaner: J. Am. Chem. Soc., **82**, 4254 (1960).
- 8) B. M. Bussian, H. H. Eysel: Spectrochimica Acta, **41A**, 1149 (1985).

受付日: 1995年10月17日

受理日: 1995年11月21日