研究ノート

ジアリールメタン類に関する研究 (第5報)

1, 2, 4-トリメチルベンゼンとフォルムアルデヒドとの縮合
におけるヘキサメチルジフェニルメタン類の生成経路*

河 合 是**, 山 崎 康 男**, 湯 橋 秀 栄**

Studies on Diarylmethanes (Part 5)

Formation of Hexamethyldiphenylmethanes in the Condensation
of 1, 2, 4-Trimethylbenzene with Formaldehyde*

by Tadashi Kawai**, Yasuo Yamazaki** and Shuei Yuhashi**

Summary : In the condensation of 1, 2, 4-trimethylbenzene (1, 2, 4-TMB) with formaldehyde bis (2, 4, 5-trimethylphenyl) methane was formed as the main product while a few asymmetric hexamethyldiphenylmethanes (HeMDPM) such as 2, 3, 6, 2', 4', 5'-HeMDPM were formed as by-products.

The reaction of 1, 2, 4-TMB with 2, 4, 5-trimethylbenzylalcohol (2, 4, 5-TMBA) and/or the reaction of 1, 2, 4-TMB with 2, 3, 6-TMBA are assumed, as the routes for the formation of 2, 3, 6, 2', 4', 5'-HeMDPM. These TMBA are produced as primary products in the condensation of 1, 2, 4-TMB with formaldehyde.

To clarify the scheme of the condensation, we determined product distributions in the reaction of 1, 2, 4-TMB with formaldehyde, 2, 4, 5-TMBA and 2, 3, 6-TMBA respectively, and obtained the following results.

- 1) The product distribution in the condensation of 1, 2, 4-TMB with formaldehyde was 2, 4, 5, 2', 4', 5'-84%, 2, 3, 6, 2', 4', 5'-15%, 2, 3, 6, 2', 3', 6'-0.6%, and 2, 3, 5, 2', 4', 5'-HeMDPM 0.4%.
- 2) The distribution of TMBA formed as an intermediate product in the condensation reaction was 2, 4, 5-96%, 2, 3, 6-3.8% and 2, 3, 5-0.2%.
- 3) The distribution of HeMDPM formed in the reaction of 1, 2, 4-TMB with 2, 4, 5-TMBA was 2, 4, 5, 2', 4', 5'-87%, 2, 3, 6, 2', 4', 5'-12% and 2, 3, 5, 2', 4', 5'-0.2%.
- 4) 2, 3, 6, 2', 4', 5'-HeMDPM, a primary asymmetric product formed in the condensation of 1, 2, 4-TMB with formaldehyde, was formed predominantly through the reaction of 1, 2, 4-TMB with 2, 4, 5-TMBA.

1 結 言

著者は、1, 2, 4-トリメチルベンゼン（以下、1, 2, 4-TMBと略記する）とフォルムアルデヒドとの縮合反応および縮合生成物の接触水素化分解により高純度の1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン（以下、1, 2, 4, 5-TeMBと略記する）が高収率で得られることを報告^{1), 2)}した。

縮合反応生成物はビス（2, 4, 5-トリメチルフェニル）メタンを主成分とする4種のヘキサメチルジフェニルメタン（以下HeMDPMと略記する）からなっている³⁾。

これら副生成物の生成経路を明らかにするために本研究を行った。

2 実 験

2.1 1, 2, 4-TMBの合成

次の過程により純物質を合成した。

得られた1, 2, 4-TMB (b.p. 167~169°C)の純度は99.9%であった。

2.2 トリメチルベンジルアルコール類の合成

2, 4, 5-トリメチルベンジルアルコール（以下、2, 4, 5-TMBAと略記する）は前報³⁾により合成した。m.p. 83~84°C, 純度98%以上。

2, 3, 6-TMBAは、2, 3, 6-トリメチルベンズアルデヒドのCannizzaro反応により合成した⁴⁾。m.p. 83~85°C, 純度98%

* 昭和48年11月19日受理

** 東京都立大学工学部 (158 東京都世田谷区深沢 2-1-1) Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University (2-1-1, Fuka-zawa, Setagaya-ku, Tokyo 158)

以上。

2, 3, 5-TMBA を 2, 3, 6-TMBA と同様の方法により合成しようと試みたが, 中間物である 2, 3, 5-トリメチルベンズアルデヒドの合成ができず断念した。

2.3 縮合反応

1, 2, 4-TMB と フォルムアルデヒドの縮合は, ぎ酸を触媒として前報¹⁾と同様に行った。

1, 2, 4-TMB と TMBA との縮合も前報¹⁾と同様に行った。

2.4 分析

ガスクロマトグラフィーにより定量を行った。分析条件は前報¹⁾と同様である。

TMBA 類のガスクロマトグラフィーによる分離は, 種々のカラムについて検討したが不十分であった。そこで別途合成した TMBA の純度は水素化分解²⁾により求めた。

縮合反応生成物の構造決定は粗縮合物を再結晶して得た純物質またはガスクロ分取試料の IR および NMR スペクトル測定により行った。

IR スペクトルの測定は, 日立 EPI-G 2 により, NMR スペクトルは, 溶媒として四塩化炭素を, 内部標準として TMS を使って VARIAN A-60 A により測定した。

3 結果および考察

1, 2, 4-TMB と フォルムアルデヒドとの縮合による HeMDPM の生成は, 中間に TMBA が生成し, これらがさらに 1, 2, 4-TMB と縮合することによるものと考えられる。

各段階の異性体生成比を調べるために, 1, 2, 4-TMB と フォルムアルデヒド, 2, 3, 6-または 2, 4, 5-TMBA との縮合反応を行い生成する HeMDPM の生成物分布を調べた。

Table 1 に生成した HeMDPM のガスクロマトグラム相対保持時間, IR および NMR スペクトルを示した。ガスクロマ

Table 1 Spectra & Structures of HeMDPM

Peak No.	t_R	IR spectra(cm^{-1})		NMR spectra(δ)		Structure
		isolated	adjacent	methylene	ring	
	1.0					
1	6.8	870	810	3.80	6.14, 6.85, 6.89	
2	7.7	890 ~ 870		3.70	6.56, 6.83	
3	8.7		810	4.04	6.77	
4	10.7					
5	12.5					

t_R : Relative retention time

トグラムピーク 4 および 5 は 1, 2, 4-TMB と 2, 4, 5-または 2, 3, 6-TMBA の縮合反応においてそれぞれ生成する量が少なく分取できなかった。従ってそれぞれの構造は確認できた他の異性体との関連において推定した。

それぞれの縮合反応における生成物分布を Table 2 に示した。

Table 2 Isomer Distributions of Condensation Products

Structure	2,4,5-TMBA + 1,2,4-TMB	2,3,6-TMBA + 1,2,4-TMB	1,2,4-TMB + HCHO
	12.2 %		15.2 %
	87.6 %	95.2 %	83.9 %
	0.2 %		0.3 %
		4.2 %	0.6 %
		0.6 %

これらの結果を総括して各段階の異性体生成比率を計算すると, 左のようになる。

これらの計算結果を確認するために, 2, 4, 5-TMBA 96%, 2, 3, 6-TMBA 4% の混合物を 1, 2, 4-TMB と反応させ生成物組成を調べた。その結果は, ビス (2, 4, 5-トリメチルフェニル)メタン 85.3%, 2, 3, 6, 2', 4', 5'-HeMDPM 14.7% であり計算結果とよい一致を示した。

高純度の 1, 2, 4, 5-TMBA を得るためには, ビス (2, 4, 5-トリメチルフェニル)メタンが選択的に生成することが望ましい。上記の結果から明らかなように 2, 4, 5-TMBA は極めて高い選択率で生成するにもかかわらず, HeMDPM の生成段階で選択率が低下する。

本反応における TMBA の生成段階を類似反応であるクロロメチル化反応と対比してみると次のとおりである^{1), 3)}。

すなわち TMBA の生成の方がトリメチルベンジルクロライドの生成におけるよりも 1, 2, 4, 5-体の選択性が高くなっている。その理由は次のように考えられる。TMBA 生成のための攻撃試薬はメチロールカチオン (CH_2OH^+) であり、クロロメチル化の攻撃試薬はクロロメチルカチオン (CH_2Cl^+) である。後者のカチオンは、Cl のより強い電子吸引性により、より高い陽性を持つものと考えられる。従ってクロロメチルカチオンの方がより親電子性に富み、配向性については選択性が低くなるものと考えられる。もちろん、溶媒の誘電率等も考慮しなければならないが、上記の結果はそれ以上の差があるものと考えられる。

この考え方にたつと、1, 2, 4, 5-TeMB を選択率よく得るためには、メチロールカチオンと同様かまたはそれ以上に親電子性が弱く、また第一段の縮合段階で反応が停止するような攻撃試薬を選ぶことが望ましい。

4 総 括

1, 2, 4-TMB とフォルムアルデヒドの縮合反応において生

成する HeMDPM 類の生成経路を明らかにした。結果を総括すると次のとおりである。

- 1) 中間生成物 (TMBA) の生成比率は、2, 4, 5-体 : 2, 3, 6-体 : 2, 3, 5-体 = 96 : 3.8 : 0.2 であった。
- 2) 2, 4, 5-TMBA からビス (2, 4, 5-トリメチルフェニル) メタンへの選択率は 87% であった。
- 3) 主な副生成物である 2, 3, 6, 2', 4', 5'-HeMDPM は主として 2, 4, 5-TMBA と 1, 2, 4-TMB の反応により生成した。

(昭和 48 年 9 月 石油学会第 16 回研究発表会において一部講演)

文 献

- 1) 河合, 山崎, 石油誌, 10, (6), 484 (1973).
- 2) 河合, 山崎, 佐野, 石油誌, 10, (6), 490 (1973).
- 3) 河合, 山崎, 佐野, 石油誌, 10, (7), 567 (1973).
- 4) Golivets, G.I. et al., *Zh. Prikl. Khim.*, 41, (1), 148 (1968).
- 5) Jhonson, J. E. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, (11), 3664 (1948).
- 6) Kawai, T., Yamazaki, Y., Yuhashi, S., *Bull. Chem. Soc. Japan* 投稿中.
- 7) 河合, 山崎, 石油誌, 10, (9), 749 (1973).
- 8) Rake, R., Carson, B., *J. Org. Chem.*, 24, (11), 1823 (1959); Mironov, G.S. et al., *Zh. Org. Khim.*, 3, (2), 1639 (1966).

新刊紹介

「Petroleum Geology」

Richard E. Chapman 著

著者は Australia, Queensland 大学の教授であるが、1952 ~ 1963 年間、Royal Dutch/Shell Group の地質家として活躍した人である。

本書は、主として厚い海退砂・泥たい積物より成る生長構造に早期に形成された石油鉱床を対象とするユニークな石油地質学のテキストである。その意味で、デルタ地域の探鉱には好適な参考書といえる。

前半 (1 ~ 7 章) は、これらの探鉱にとって重要な主として理論面を展開し、後半 (8 ~ 12 章) はその実際面で必要な地下地質調査法の解説である。2, 8, 12 章以外ははじめに要約があり、各章ともおわりに豊富な参考文献が紹介されている。巻末には Glossary と文献、事項索引がある。

第 1 章「たい積盆地」では、海進・海退のたい積機構を根源岩と貯留岩の位置関係と層厚から解説、海退相の重要性は背後にくりかえし出でる。第 2 章は以下に続く重要テーマの景としての「石油地質学概論」である。第 3 章は粘土の「圧緊とその意義」を説く重要な章で、圧緊即ち間げき水の排出機構と異常高圧の関係は AAPG, 58, 790, (1972) に発表し

ている。第 4 章はたい積同時「生長構造」について、含油構造が多いにもかかわらず従来のテキストで等閑視されていた分野を、海退相との関連において強調し、生長構造に伴う層序間げきの識別の重要性を説きつつ、この構造成因論は次の第 5 章「ダイアビル」に発展する。第 6 章「石油の生成と移動」には AAPG, 58, 2185 (1972) に発表した論文が収録され、初期移動の仮説の紹介とこれをユニークな間げき水の排出機構から考察する重要な章である。以上の中心テーマのプロセスは第 7 章で見事に総括される。後半は地下地質データを得るために必要な掘さく (第 8 章) と坑内検層法 (第 9 章) から始まる。第 10 章「対比とコンパイレーション」は地下地質調査法の解説であるが、生長構造の看破に重点が置かれ、これは更に第 11 章で、特に重要で難解な、坑井における「断層と層序間げきの識別」の問題へ進む。ここでは会社時代に著者が開発した統計学を応用する独自の方法が紹介される。

最後の第 12 章は報告書の書き方で終るが、石油地質家として実務につく学生のため、その任務に対し説く著者のことばは厳しい企業の地質家としての経験からくる気概にあふれている。

発行所: Elsevier Scientific Publishing Co.

ページ: 304

定 価: 7,410 円

(藤田 嘉彦)