トルエンの半回分式スルホン化反応における異性体分布^{*1}

(昭和42年3月31日受理)

竹中二郎・牧 征二・小高茂男・吉田俊男^{*2}

トルエンの半回分式スルホン化反応における異性体分布を確かめるために、そのスルホン化生成物をアルカリ融解し、クレゾール類として定量した。トルエン滴下速度(トルエンガス噴出流量)およびスルホン化反応温度と異性体分布の関係を確かめた結果、反応温度が約170°C以上になるとトルエンの滴下速度を遅くして反応速度を遅くしていくと異性化反応が無視できなくなり、各温度における異性体分布のうち、*p*-置換体は減少し *m*-置換体は増加していく。滴下速度を十分速くして反応速度を速めた場合には反応温度150°Cから190°Cの範囲の各温度において *p*-および *m*-置換体はほぼ一定となる。この場合、硫酸の反応率によって、*p*-および *m*-置換体の含量は変化しない。またアルカリ融解したクレゾール類中にフェノールおよび微量のキシレノール類の含まれること、また反応温度が高くなるにしたがってこれらが増加してゆくことから、スルホン化反応において脱メチル化反応および Jacobsen 転移の起こっていることが明らかになった。つぎにスルホン化生成物を190および200°Cの高温でそのまま保持すると *p*-クレゾールは急激に減少し、その量にほぼ近似してフェノールの増すことから、スルホン基に対してパラ位のメチル基は脱メチル化反応を起こし易いことが判明した。そこで前記のトルエン滴下速度と反応温度とを変えた場合の異性体分布のうち、フェノールを *p*-クレゾールと見做した場合には、*p*-および *m*-置換体の和がほぼ一定となることを確かめた。以上の結果からトルエンの滴下速度を十分速くした場合には、異性体分布は反応温度による配向性によってのみ決まるものと結論した。

1 緒 言

トルエンのスルホン化反応におけるモノスルホン酸の異性体分布に関して、Sixma ら¹⁻²⁾は77.6~98.8 wt% 硫酸を過剰に用いて反応温度5~65°Cの条件でスルホン化を行なった場合にパラおよびオルト置換体が主生成物であり、メタ置換体はわずかであること、また異性体分布はトルエンの反応率には無関係であり、異性化速度も非常に遅いことを指摘している。Holleman ら³⁾は100°C以下の温度で硫酸濃度およびトルエンと硫酸との量比を変えた実験を行ない、メタ置換体の最も多く得られる条件としてトルエンと96%硫酸との重量比を1:41.5とし、反応温度を100°Cで行なった場合のスルホン化生成物はパラ、メタおよびオルト置換体の生成比率が81.7%、14.4%および3.9%であることを報告している。つぎに硫酸中にトルエンを滴下し、反応生成水をトルエンとともに還流させてトルエンを循環使用する方法の場合にはパラ置換体は約83%であることがEnglund ら⁴⁾によって報告されている。したがってこの場合にはメタ置換体の生成はわずかであると考えられる。Spryskov⁵⁾は封管中で94%硫酸の過剰の存在下に100~200°Cの範囲でスルホン化を行ない、オルト5%、パラ41%およびメタ54%の平衡組成に達することを見出し、その反応機構としてスルホン化反応と加水分解が平行的に起こり、加水分解に対して安定なメタ置換体が次第に蓄積して平衡組成に至るものと説明している。Wanders ら⁶⁾は74.0±

0.3 wt% 硫酸を用いて140.8±0.5°Cで各置換体の異性化速度を検討し、オルソ置換体が最も不安定でパラ位ならびにメタ位に容易に異性化し、メタ置換体が最も安定で異性化され難いことを報告している。

本報においてはトルエンの半回分式スルホン化反応における異性体分布が反応温度および反応時間によってどのように変化するか、また異性化もしくは加水分解反応がどの程度異性体分布に影響をもたらすかについて検討した。本反応形式の場合は反応温度が高いためにジトリルスルホン(以下DTSと略す)およびジスルホン酸類の副生は避け難く、またその他に、微量ではあるが後述するようにメチル基の離脱や移動をともなう Jacobsen 転位が認められた。したがって従来の報告に見られるような定量法、例えばスルホン酸をスルホニルクロリドにしてその凝固点を測定する方法⁴⁾、ガスクロマトグラフィーによる方法⁷⁾、紫外吸収スペクトルによる方法^{8,9)}等による定量法は採用できない。そこでスルホン化生成物をアルカリ融解してクレゾール類にして定量した。以下、その詳細について報告する。

2 実 験

実験装置および操作法は既報と同様とし、98%硫酸1233gを使用し、所定温度に達すればトルエンを所定速度で滴下し、そして気化して吹き込む、いわゆる一段法¹⁰⁾でスルホン化反応を行なった。異性体の定量はスルホン化生成物をカセイソーダで中和した後、スルホン酸ナトリウムに対して理論量よりも25 mol% 過剰のカセイソーダを使用し、窒素気流中で反応温度350~360°Cでアルカリ融解を行なって水に溶解し、塩酸で中和後イソプロピル

*1 この報文を「芳香族化合物のスルホン化およびアルカリ融解反応による芳香族ヒドロキシ化合物の合成法(第5報)」とする。

*2 Jiro TAKENAKA, Seiji MAKI, Shigeo KODAKA, Toshio YOSHIDA 田岡染料製造株式会社研究部：大阪市東淀川区十八条町。

1) L. Vollbracht, H. Cerfontain, F. L. J. Sixma, *Rec. Trav. Chim.*, 80, 11 (1961).

2) H. Cerfontain, F. L. J. Sixma, L. Vollbracht, *ibid.*, 82, 659 (1963).

3) A. F. Holleman, P. Caland, *Ber.*, 44, 2504 (1911).

4) S. E. Englund, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 189 (1953).

5) A. A. Spryskov, *Zh. Obshch. Khim.*, 30, 2449 (1960).

6) A. C. M. Wanders, H. Cerfontain, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, 174 (1963).

7) J. B. Himes, I. J. Dowbak, *J. Gas. Chromatog.*, 3, 194 (1965).

8) H. Cerfontain, H. G. J. Duin, L. Vollbracht, *Anal. Chem.*, 35, 1005 (1963).

9) I. S. Hershberg, F. L. J. Sixma, *Proc. Ser. B.*, 65, 244, 256 (1962).

10) 竹中二郎, 工化, 70, 476 (1967).

表 1 トルエン滴下速度および反応温度とクレゾール組成の関係

組成 (wt%)		150					160				170			180			190	
		5.0	17.1	20.5	25.0	30.0	5.0	17.1	25.0	30.0	5.0	25.0	30.0	5.0	25.0	30.0	5.0	30.0
フェノール		1.8	3.1	2.9	4.1	2.6	1.8	2.3	8.1	5.3	3.0	5.7	6.1	3.0	6.8	8.5	3.8	9.1
o-クレゾール		8.8	10.0	8.7	9.2	9.1	7.8	9.3	8.0	8.7	10.6	7.7	7.8	8.1	7.3	7.2	7.2	6.3
p-クレゾール		82.3	78.0	79.0	78.0	81.0	78.7	77.4	71.0	74.0	68.1	71.0	71.0	60.0	63.0	61.8	54.9	56.0
m-クレゾール		6.96	8.7	9.1	8.4	7.1	11.56	10.8	12.2	11.7	18.09	14.8	15.0	28.79	22.4	22.2	33.86	28.0
キシレノール類		0.14	0.2	0.3	0.3	0.2	0.14	0.2	0.7	0.3	0.21	0.3	0.4	0.11	0.3	0.3	0.24	0.6

エーテルで抽出し単蒸留を行なってクレゾール類を得る。これを Brooks¹¹⁾ の方法でガスクロマトグラフィーによって定量した。

3 実験結果と考察

3.1 トルエン滴下速度および反応温度と異性体分布の関係

反応温度を 150, 160, 170, 180 および 190°C とし、トルエン滴下速度は 5.0, 17.1, 20.5, 25.0 および 30.0 ml/min とした。その他の操作条件はベンゼンの場合の $L_{27}(3^4)$ 型直交配列実験計画において採用した水準¹⁰⁾のうち P_2 (かきまぜ速度: 96 rpm), R_2 (吹込管の位置) および S_2 (吹込管径 6 mm) とし、反応の終点は留出水量が約 220 ml の点で終えた。実験の結果を表 1 に示す。この表においてクレゾール類以外にフェノールおよびキシレノール類の生成していることが明らかになった。パラトルエンスルホン酸ナトリウムを本実験と同じアルカリ融解条件で行なった場合にはフェノール 1.5% およびパラクレゾール 98.5% であり、アルカリ融解による脱メチル化反応はわずかしき起こらないことが確かめられた。表 1 において、スルホン化反応温度が高くなるにしたがってフェノールが増えていくことから、スルホン化反応において脱メチル化反応が起こるものと推測された。

つぎに従来から、多数のメチル基を有するベンゼン誘導体をスルホン化する場合にメチル基が離脱や移動することが認められている¹²⁻¹³⁾。そしてこのようなスルホン化のさいの異常反応は Jacobsen 転位と呼ばれている。この反応はポリメチルベンゼン類のうち、テトラおよびペンタメチルベンゼン類に認められ、モノおよびトリメチルベンゼン類は濃硫酸によって単にスルホン化されるだけであり、Jacobsen 反応に類似した反応はまったく知られていない¹⁴⁾。本実験においてキシレノール類が生成していることはスルホン化反応において明らかに上述の転移がトルエンの場合にも起こることを示している。しかしながらその転移はわずかで、メチル基の離脱の大部分は硫酸によるメチル基の酸化、分解によるものと推察される。そして後述するようにスルホン基に対してパラ位のメチル基が脱メチル化反応を起こし易いことが判明したので、表 1 の組成において、フェノールを *p*-クレゾールと見做し、またキシレノール類は微量であるためにこれを無視して、*o*、*p* および *m*-クレゾールの 3 異性体だけについて、表 1 の結果を再整理した。そして各組成と反応温度およびトルエン滴下速度との関係を図 1~3 に示した。

この図において、反応温度が 150~160°C の場合には、トルエン滴下速度による異性体の変化は認められないが、170°C 以上に

図 1 トルエン滴下速度および反応温度と *o*-クレゾール含有率との関係

—○—: 150°C, —□—: 160°C, —△—: 170°C, —●—: 180°C, —×—: 190°C

図 2 トルエン滴下速度および反応温度と *p*-クレゾール含有率との関係

—○—: 150°C, —□—: 160°C, —△—: 170°C, —●—: 180°C, —×—: 190°C

図 3 トルエン滴下速度および反応温度と *m*-クレゾール含有率との関係

—○—: 150°C, —□—: 160°C, —△—: 170°C, —●—: 180°C, —×—: 190°C

なるとトルエン滴下速度を遅くして、スルホン化反応速度を遅くする¹⁵⁾と *p*-クレゾールは減少し、逆に *m*-クレゾールは増加し

15) 竹中二郎, 南九二一, 小高茂男, 吉田俊男, 工化, 70, 1690 (1967).

- 11) V. T. Brooks, *Chem & Ind.*, 1317 (1959).
- 12) L. I. Smith "Organic Reaction Vol. I", John Wiley & Sons, Inc., New York (1942) p. 370.
- 13) A. W. Weston "Organic Reaction Vol. 3", John Wiley & Sons, Inc., New York (1946) p. 141.
- 14) 鈴木仁美, 後藤良造, 日化, 84, 435 (1963).

ていく。そして反応温度が高くなるにしたがってこの傾向は顕著に表われてくる。また滴下速度を速くして反応速度を速める¹⁵⁾と *p*- および *m*-クレゾールは各温度について一定値を示すようになる。つぎに反応温度 185°C, トルエン滴下速度を 20.5 ml/min とした場合の使用硫酸に対する TSA 生成率と異性体分布の関係を図 4 に示す。異性体分布のうち、フェノールは *p*-クレゾールと見なし、またキシレノール類は微量のため無視した。この図から明らかなように、硫酸の反応率 (TSA 生成率) によって異性体分布は変化しないことが確かめられた。

図 4 TSA 生成率とクレゾール組成の関係

○—: *o*-クレゾール, □—: *p*-クレゾール, △—: *m*-クレゾール

以上の結果から、トルエンの半回分式スルホン化反応においてトルエンの滴下速度を十分速くした場合には異性化反応がほとんど無視されて、反応温度にもとづく配向性のみが異性体分布を決定することが明らかになった¹⁶⁾。配向性の問題については次報において詳述する。

3.2 スルホン化反応におけるメチル基の転移

トルエンの半回分式スルホン化生成物のアルカリ融解後のクレゾール中にキシレノール類が微量含まれていることから、スルホン化反応においてメチル基の移動の起こることが判明した。そしてガスクロマトグラフィーによって沸点の低い順に A, B そして C の三つのキシレノール異性体が生成していることが確かめられた。そこでこの三成分の構造を推定するために粗クレゾールの蒸留によって得られた後留を集めて大科式精密蒸留塔 (理論段数 34 段) で還流比 20, 減圧 30 mmHg で三成分の分留を試みた。その結果, bp 111°C でクレゾールが留出した後, 徐々に沸点が 131°C まで上昇し, 131°C ではほぼ一定となる。この沸点の留分は固化して, mp 63~65°C の白色結晶となり, ガスクロマトグラフィーによって, C 成分であることが確認された。そして赤外吸収スペクトル, 沸点および融点等から C 成分が 3,4-キシレノールであることを同定した。赤外吸収スペクトルの結果を図 5 に示す。つぎに bp 111~131°C までの留分中に A および B 成分が含まれ, この両者を分留によって単離することは非常に困難であることが判明したので, この留分がほぼ 2/3 程度留出した時に蒸留を中止し, 蒸留残液をそのまま室温で固化させると蒸留釜の器壁に白色針状の昇華物が付着し, これをガスクロマトグラフィーにかけた結果, 比較的純度の高い (約 90% 前後) B 成分であることが確かめられた。結晶の融点は 64~69.0°C で, 図 6 に示した赤外吸

図 5 C 成分の赤外吸収スペクトル (溶媒: 四塩化炭素)

図 6 B 成分の赤外吸収スペクトル (溶媒: 四塩化炭素)

収スペクトルによって, B 成分が 2,3-キシレノールであることが推定された。つぎに A 成分は単離するに至らなかったが, メタクレゾールの bp 111°C/30 mmHg と C 成分 (3,4-キシレノール) の bp 131°C/30 mmHg を基準にして, ガスクロマトグラフィーの保持時間 (RT) から A 成分の沸点を推算し次表の結果を得た。

表 2 キシレノール異性体の沸点

() は推算による沸点

成 分	RT	沸 点 (°C)		キシレノール異性体沸点 (°C)
		30 mmHg	760 mmHg	
<i>m</i> -クレゾール	16.0	111	202.8	<i>m</i> -クレゾール: 202.8
A 成 分	21.3	(118)	(209.8)	{2,4-キシレノール: 211.5 2,5-キシレノール: 211.5}
B "	26.0	(125)	(216.8)	2,3-キシレノール: 218
C "	30.5	131	225.0	3,4-キシレノール: 225

したがって A 成分は 2,4- もしくは 2,5-キシレノールと推定された。ここで A 成分を仮に 2,5-キシレノールと仮定すると, メチル基の移動はすべてスルホン基に対してメタ位に起こっていることになり興味深い結果を示している。

つぎに表 1 の実験を補足し, 反応温度によって A, B そして C のキシレノール異性体がどのように変化するかを確かめ, 図 7 の結果を得た。

これより, A 成分が最も生成し易く, 次に C そして B の順になることが判明した。

3.3 スルホン化生成物の異常反応

反応温度 150°C, トルエンの滴下速度 30 ml/min で一段法でスルホン化を行ない, トルエンスルホン酸 (TSA) 89.8%, 硫酸 2.2% およびジトリルスルホン (DTS) 1.5% の組成を有するスルホン化生成物を調製し, トルエンの吹き込みを止めてそのまま

16) 竹中二郎, 牧 征二, 南九二一, 竹川健輔, 日本特許出願中

図 7 スルホン化反応温度とクレゾール中のキシレノール類の含有率との関係

—○—: A成分, —△—: C成分, —×—: B成分

所定温度まで昇温した後, 所定時間保温した場合の組成の変化を追跡した。表3に保温後のスルホン化生成物の組成を, また図8にそのスルホン化生成物をアルカリ融解して得られたクレゾール類の異性体の変化を示す。

表 3 保温温度および時間とスルホン化生成物の組成との関係

組成 (wt%)		保温温度(°C)		保温時間(hr)		
		190			200	
T S A 硫 酸 D T S 計		1.0	3.0	5.0	1.0	2.0
		90.6	85.2	85.2	85.2	80.7
		3.8	4.7	5.4	4.2	5.5
		3.5	7.0	9.5	8.7	11.3
		97.9	96.9	100.1	98.1	97.5

図 8 スルホン化生成物の保温時間と組成の関係

—○—: *o*-クレゾール, —□—: *p*-クレゾール, —×—: *m*-クレゾール, —△—: フェノール, 保温温度 190°C

表3において保温時間が長くなるにしたがって, 硫酸およびDTSの増えていくことから, 保温中に脱スルホン化反応およびスルホン化反応が起こることが明らかになった。また図8において, 保温時間が長くなるにしたがって *p*-クレゾールが急激に減少し, 逆にフェノールが増加することから, スルホン化生成物の保温中に *p*-TSAの脱メチル化反応が急激に起こることが判明した。このようにスルホン酸濃度がほぼ極大に達したスルホン化生成物をトルエンの吹き込みを中止して高温度で保持する場合には, 上記の異常反応が非常に起こり易いという興味ある結果が得られた。

終りに本研究の発表を許可されました玉井申二郎社長ならびに終始, 本研究にご協力下さった南 九二一, 中野英若氏らに深い謝意を表します。