(昭和42年7月4日受理)

クロル-s-トリアジンと芳香族化合物とのフリーデル・クラフツ反応とその誘導体の合成(第5報)[†]

クロルベンゼンとの反応

石川 倶 通*・石井 東 一 郎*

The Friedel-Crafts Reaction of Chloro-s-triazines with Aromatic Compounds and the Synthesis of their Derivatives. V.

Reaction with Chlorobenzene

Tomomichi ISHIKAWA* and Toichiro ISHII*

The kinetics of the Friedel-Crafts reaction of chlorobenzene with each one of cyanuric chloride and 2,4-dichloro-6-methoxy-s-triazine (DCMT) were investigated.

In all cases, large excess of chlorobenzene was used, and the progress of reaction was followed by measuring the hydrogen chloride formed.

Three chlorines of cyanuric chloride were thus reacted with chlorobenzene by consecutive reactions, and the apparent velocity constants k_1 's at 100, 110, and 120°C in the first step were found to be 1.34×10^{-3} , 1.89×10^{-3} , and 2.18×10^{-3} (min^{-1}), respectively. The relative ratio of rate constants in the three steps was approximately $k_1 : k_2 : k_3 = 3 : 2 : 1$.

In the reaction of chlorobenzene with DCMT, it was found that the yield of the condensed products increased with an increasing amount of anhydrous aluminum chloride used, and one mole of anhydrous aluminum chloride consumed for the demethylation of DCMT.

概 要

塩化シアヌルおよび2,4-ジクロル-6-メトキシ-s-トリアジン(DCMT)とクロルベンゼンとのフリーデル・クラフツ反応を速度論的に検討し、反応機構を知ることが目的とした。クロルベンゼンを大過剰に使用し、発生

する塩化水素ガスを定量することにより反応を追跡した結果、凝一次の逐次反応で進行し、100, 110 および 120°C で第一段階での見かけの速度定数 k_1 はそれぞれ 1.34×10^{-3} , 1.89×10^{-3} および 2.18×10^{-3} [min^{-1}] であり、各段階での速度定数の比は近似的に $k_1 : k_2 : k_3 = 3 : 2 : 1$ であることが認められた。

DCMT との反応では無水塩化アルミニウムの量を増すと縮合物の収量が増加し、塩化アルミニウム1モルはDCMTの脱メチル反応に消費されることがわかった。

[†] 第4報：有化 25 60 (1967)

* 東京都立大学工学部(東京都世田谷区深沢町1-950)

* Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University (950, 1-Chome, Fukazawacho, Setagaya-ku, Tokyo)

I. 緒 言

塩化シアヌルの三つの活性塩素のアミン類やアルコール類などの求核試薬による置換反応についての速度論的研究についてはこれまでに多くの報告がなされている。しかし求電子的置換反応に関しては純合成的見地から芳香族化合物とのフリーデル・クラフツ反応による置換-s-トリアジン類の合成についての研究がなされているのみである。そこで本報ではクロルベンゼンをもちいて塩化シアヌルとのフリーデル・クラフツ反応を速度論的に検討し、反応機構を明らかにすると同時に三つの活性塩素の反応性についてしらべることを目的とした。またこの反応については、反応系に塩化水素を導入しつつ、無水塩化アルミニウムを触媒として反応させることにより、2,4,6-トリス(*p*-クロロフェニル)-s-トリアジン (TPCT) が合成できるという特許¹⁾があるが、その詳細については不明である。なお TPCT は別法としてベンゾニトリル類²⁾、ベンズアルデヒド類³⁾、アミジン類⁴⁾などを原料として重合反応により合成されることが知られているがあまり収率は良好とはいえない。

さきに著者らは 2,4-ジクロル-6-メトキシ-s-トリアジン (DCMT) と芳香族化合物とのフリーデル・クラフツ反応による生成物から反応機構を推論したが⁵⁾、さらに速度論的にクロルベンゼンとの反応を検討することによって明確にし、反応における DCMT の挙動と生成物についてあらたな知見を得たのでその結果についても報告する。

II. 実 験

1. 試薬 塩化シアヌルは市販一級品をクロロホルムで再結晶して使用した。mp 144~145°C。無水塩化アルミニウムは試薬特級品から結晶が大きくてきれいなものを選別しこれを細粉してもちいた。後述するように大気中の水分による分解で発生する塩化水素の反応速度測定におよぼす影響は無視できる程度であることが認められた。クロルベンゼンは試薬一級品を塩化カルシウムで乾燥後蒸留し、ガスクロマトグラフィーで不純物を含まないことをたしかめて使用した。bp 131~132°C。DCMT は前報⁵⁾でのべたと同じ方法で合成したのもをもちいた。

2. 実験装置 四口フラスコにかくはん装置、温度計、還流冷却器およびガス導入管をそれぞれ装備し、ガス導入管から乾燥空気を一定流量で送り、反応により生成する塩化水素ガスを追だし、還流冷却器を経、先端を細管としたガラス管を通してカセイソーダ水溶液中

に送り込み吸収されるようにした。乾燥空気の精製および送気は柳本製炭水素分析装置 MC-2 型の恒圧ガス発生装置を使用した。

3. 速度の測定 反応の経過は Steele⁶⁾ および Martin⁷⁾ が別種のフリーデル・クラフツ反応で行なったように、反応によって生成する塩化水素を定量することによってしらべた。

クロルベンゼン 100 cc, 塩化シアヌル 1.84 g (0.01 モル) および無水塩化アルミニウム 4.00 g (0.03 モル) をまぜ、徐々に加熱して 30 分後に所定の温度まで昇温し同時にガス導入管より乾燥空気を 10 cc/min の流量で送りはじめ、ガス出口を 1*N*-カセイソーダ水溶液を 25cc 入れた容器の中に差し込み、反応中に生成する塩化水素ガスを吸収させた。一定時間後に吸収液をとりかえて 10 倍にうすめたのち *N*/10-塩酸でメチルレッドを指示薬として滴定し塩化水素の発生量を定量した。

この方法では無水塩化アルミニウムの粉碎の状態により、かくはんを始めてから塩化水素が発生しはじめるまでの時間が異なるが、反応が定常状態に達してからの反応状態の再現性は良好であった。この反応ではかなり長い誘導期が存在し、100°C で約 5 hr, 110°C で約 3 hr, 120°C では約 2 hr と異なることが認められた。これは塩化アルミニウムと塩化シアヌルと錯体を作る反応が温度により異なるためであると解釈される⁸⁾。この間塩化水素の発生は全く認められないから、無水塩化アルミニウムが大気中の水分により分解し、発生した塩化水素が触媒に吸着しているためにおこる実測値の過大による誤差は無視できると認めた。また Steele⁶⁾ および Martin⁷⁾ は溶媒に吸収される塩化水素の量を補正しているが本実験では比較的溫度が高いことと、生成物の収量は後述する反応速度式から求められる計算量とほぼ一致することから、この測定方法で反応の経過を知ることができることがわかった。

4. 生成物の分離

i. 塩化シアヌルとの反応 クロルベンゼン 51.0 g と塩化シアヌル 9.23 g (0.05 モル) をまぜ、無水塩化アルミニウム 20.0 g (0.15 モル) を少しずつ 30 分間に加え、徐々に加温して 30 分間に 90°C まで昇温し、この温度で 10 hr かくはんした。反応物を氷水中にかけ、水蒸気蒸留し、沈殿物をろ過水洗乾燥しカッ色粉末 20.5 g (mp 190~284°C) を得た。これをクロルベンゼンで再結晶し無色針状結晶 7.54 g (mp 320~324°C) を得た。

元素分析: $C_{21}H_{12}N_3Cl_3$ として計算値 $N=10.18\%$

実験値 $N=9.96\%$

このものは IR 判定および元素分析結果より、TPCT で

あることを確認した。収率 36.4%

つぎに再結晶の際の残液を約 100cc まで濃縮し、カッ色針状結晶 5.58 g を得た。これをベンゼンで再結得し、TPCT 1.00 g を得た。このロ液にエタノールを加えて生じた沈殿をろ過乾燥し、無色針状結晶 3.68 g (mp 189~199°C) を得た。

元素分析: $C_{21}H_{13}N_3Cl_3$ として計算値 $N=10.18\%$

実験値 $N=9.89\%$

このものは TPCT と元素分析値は同じ値を示したが、IR 判定の結果、クロルベンゼンの *o*-置換体と *p*-置換体の混合体であると認めた。収率 17.6%

ii. DCMT との反応 クロルベンゼン 50.0 g と無水塩化アルミニウム 4.00 g (0.03 モル) をまぜ、加熱して 30 分後に 100°C まで昇温し、DCMT 1.80 g (0.01 モル) を添加し、この温度で 7 hr をかくはんした。反応終了後生成物を氷水中にかけたのち水蒸気蒸留、沈殿をろ過水洗乾燥し淡カッ色粉末 1.91 g (mp 295~319°C) を得た。これを μ -アミルアルコールより再結晶し無色針状結晶 0.50 g (mp 336~339°C) を得た。水蒸気蒸留後沈殿物をろ別した残液を減圧下に 50°C で濃縮し、無色粉末を得た。mp 288~291°C、このものは既知のモノメチルイソシアヌル酸と混融試験の結果融点降下を示さなかった。無水塩化アルミニウムの添加量を変えて、収量の変化を知るとともに塩化シアヌルの場合と同様に発生する塩化水素を定量した。

III. 実験結果ならびに考察

1. 塩化シアヌルとクロルベンゼンとの反応について

塩化シアヌルの化学的性質は酸塩化物と類似していることが知られている。したがってフリーデル・クラフツ反応の速度は塩化シアヌルと塩化アルミニウムによって生成する錯体の濃度とクロルベンゼンの濃度の積に比例することが予想される。そこでクロルベンゼンを大過剰に用い、塩化シアヌルと塩化アルミニウムが錯体をつくるに必要な理論量のモル比 1:3 とし、その初濃度を変化させて初速度との関係をしらべた。その結果図 1 に示した如く直線関係が認められ、

一般のアシル化反応の場合と同様に速度は式〔1〕で表わ

すことができる。

$$v = k[\text{Cy} \cdot \text{Cl} \cdot \text{AlCl}_3] \cdots \cdots \cdots \text{〔1〕}$$

図 1 初速度におよぼす錯合体初濃度の影響 (100°C)

塩化シアヌルには活性塩素が 3 つあるが 1 つずつ逐次反応すると考えれば、反応はつぎのように進行する。

したがって反応の速度式はクロルベンゼン大過剰の場合

それぞれ次のように表わされる。

$$\frac{dB}{dt} = -k_1 B \quad \text{[2]}$$

$$\frac{dD}{dt} = k_1 B - k_2 D \quad \text{[3]}$$

$$\frac{dE}{dt} = k_2 D - k_3 E \quad \text{[4]}$$

$$\frac{dG}{dt} = k_1 B + k_2 D + k_3 E \quad \text{[5]}$$

$$\frac{dF}{dt} = k_3 E \quad \text{[6]}$$

式 [2], [3], [4] および [6] をそれぞれ積分して

$$B = A_0 e^{-k_1 t} \quad \text{[2']}$$

$$D = \frac{A_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \text{[3']}$$

$$E = A_0 \left\{ \frac{k_1 k_2}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} e^{-k_2 t} + \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} e^{-k_3 t} \right\} \quad \text{[4']}$$

$$F = A_0 \left\{ \frac{k_1 k_2 k_3}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} e^{-k_1 t} + \frac{k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} e^{-k_2 t} + \frac{k_1 k_2 k_3}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} e^{-k_3 t} \right\} \quad \text{[6']}$$

式 [5], [2'], [3'] および [4'] より

$$\frac{G}{A_0} = \left\{ 1 + \frac{k_2}{k_2 - k_1} + \frac{k_2 k_3}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} \right\} (1 - e^{-k_1 t}) + \left\{ \frac{k_1}{k_1 - k_2} + \frac{k_1 k_3}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} \right\} (1 - e^{-k_2 t}) + \left\{ \frac{k_1 k_2}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \right\} (1 - e^{-k_3 t}) \quad \text{[7]}$$

塩化シアヌル分子は対称形であるから置換位置間の相互作用が全くない場合には反応の各段階の速度定数の比は統計学的に $k_1 : k_2 : k_3 = 3 : 2 : 1$ となるはずである。したがってこの関係を式 [7] に入れたと式 [8] のように簡単に示される。

$$\frac{3A_0 - G}{3A_0} = e^{-\frac{1}{3} k_1 t} \quad \text{[8]}$$

一方、式 [7] において $k_2/k_1 = K_1$, $k_3/k_2 = K_2$ のようにあらわし、 K_1 および K_2 をパラメーターとして図式解法⁹⁾によって K_1 および K_2 を求めた結果、 $K_1 = 0.7$, $K_2 = 0.5$ となることが認められたので近似的に式 [8] で表わすことができることがわかった。そこで実験値を式 [8] に入れて計算し、 k_1 の一定性をしらべた。

塩化シアヌル濃度 0.100 mol/l で各温度における塩化水素の測定結果と式 [8] をもちいた場合の k_1 の計算値とを表 1 に示した。

表 1 塩化水素発生の際時変化と見かけの速度定数

120°C			110°C			100°C		
時間*	HCl ×10 ⁴	k ₁ ×10 ⁸	時間*	HCl ×10 ⁴	k ₁ ×10 ⁸	時間*	HCl ×10 ⁴	k ₁ ×10 ⁸
(min)	(mol)	(min ⁻¹)	(min)	(mol)	(min ⁻¹)	(min)	(mol)	(min ⁻¹)
32	7.63	2.38	30	6.61	2.12	30	4.94	1.61
92	18.46	2.09	90	17.08	1.92	90	11.45	1.29
152	30.59	2.12	150	28.03	1.95	150	18.67	1.28
212	42.76	2.18	210	38.17	1.92	210	25.50	1.27
272	53.93	2.18	270	47.68	1.92	270	33.17	1.31
332	64.09	2.18	330	57.34	1.92	330	49.77	1.33
392	74.04	2.17	390	66.44	1.94	390	48.08	1.34
452	83.63	2.18	450	74.74	1.91	450	55.05	1.35
578	103.03	2.18	510	82.57	1.89	510	60.35	1.32
654	113.40	2.18	570	90.54	1.89	585	68.64	1.33
714	121.44	2.18	666	103.14	1.89	645	75.24	1.34
774	192.22	2.19	746	112.59	1.89	705	80.81	1.34
834	136.01	2.18	806	119.40	1.89	765	86.23	1.33
894	142.45	2.16	866	125.93	1.88	825	90.99	1.34
954	148.68	2.16	926	131.30	1.87	平均 1.34		
平均 2.18			986	136.50	1.85			
			1046	141.50	1.83			
			1106	147.18	1.83			
			平均 1.89					

* 時間は誘導期間を差し引いたものを示した。

この結果から測定値は式 [8] をよく満足することが認められ、塩化シアヌルの 3 つの塩素は反応式 (1)~(5) にしたがって逐次反応で進行するものと考えられ、それぞれの反応の見かけの速度定数 k_1 , k_2 および k_3 は表 2 の如く示されることがわかった。

表 2 各温度における見かけの速度定数

反応温度 °C	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	k ₃ (min ⁻¹)
120	2.18×10 ⁻⁸	1.45×10 ⁻⁸	7.25×10 ⁻⁴
110	1.89×10 ⁻⁸	1.27×10 ⁻⁸	6.35×10 ⁻⁴
100	1.34×10 ⁻⁸	8.94×10 ⁻⁴	4.47×10 ⁻⁴

また式 [3'], [4'] および [6'] を用いて塩化水素ガス発生量と生成物 D, E および F の生成量との関係を図示し、図 2 の結果が得られた。この図からある条件のもとで得られる生成物量を計算により求めることができる。そこで実際に得られた収量を比較して表 3 の結果を得た。ここで実験収量は反応終了後内容物を水の中にかき出し、水蒸気蒸留して得られた沈殿物の量である。また生成物 D および E の残存塩素はすべて水蒸気蒸留の際、

加水分解され、ヒドロキシル基に置換されるものとして計算した。

図2 塩化水素発生量と縮合生成物との量的関係

表3 縮合生成物の実験値と計算値との比較

反応温度 °C	HCl発生量 ×10⁴ mol	実験収量 g	計 算 値			
			(D) g	(E) g	(F) g	(D+E+F) g
120	52.88	1.17	0.805	0.248	0.050	1.20
120	148.68	2.28	0.837	1.18	0.516	2.53
110	72.75	1.35	0.954	0.388	0.062	1.40
110	147.18	2.30	0.850	1.15	0.495	2.50
100	85.80	1.43	0.990	0.535	0.103	1.63
100	90.99	1.61	0.996	0.589	0.120	1.70

2. DCMT とクロルベンゼンとの反応について

前報⁵⁾において著者らはDCMTとベンゼンおよびトルエンとの反応で、DCMTのメトキシ基の脱メチル反応を伴う反応機構を考察した。このことに関して本実験で反応終了後反応物を水の中にあけて水蒸気蒸留し、留液からエーテルで抽出した未反応物のガスクロマトグラフィーにより p -クロルトルエンの存在が明らかに認められたが、これは反応(6)および(7)により生成したものと考えられる。この場合無水塩化アルミニウムの量を増すとクロルトルエンの生成量が増加する傾向が認められた。

図3に無水塩化アルミニウムの添加量を変えた場合の塩化水素の発生状態を示した。この結果時間無限大では添加した無水塩化アルミニウム量から1モルを差し引いた量に相当する塩化水素が発生することが認められた。

図4にDCMT濃度を一定とし、無水塩化アルミニ

図3 DCMTの反応における AlCl_3 濃度の影響

DCMT=0.01 mol, 反応温度 100°C

—□— $\text{AlCl}_3=0.035$ mol, —×— $\text{AlCl}_3=0.030$ mol
—○— " =0.025 mol, —●— " =0.020 mol
—△— " =0.015 mol.

図4 DCMTの反応における AlCl_3 の影響 (100°C)

ウムの添加量を変えた場合の初速度変化を示した。この場合直線関係が認められたが無水塩化アルミニウム添加量が1モルの場合に初速度が零になることがわかった。

これらのことは無水塩化アルミニウム1モルは縮合反応以外の反応に消費されることを意味し、DCMTの脱メチル反応に関与するためであると考えられる。

また表4に各条件におけるDCMTとクロルベンゼンとの反応の実験結果を示した。反応生成物をn-アミルアルコールで再結晶して得られた無色針状結晶の元素分析結果は次の通りであった。

元素分析: $C_{15}H_9Cl_2N_3O$ として計算値 $N=13.21\%$

$C_{16}H_{11}Cl_2N_3O$ として計算値 $N=12.65\%$

実験値 $N=12.91\%$

表4 DCMT との反応条件ならびに実験結果

実験 No.	クロル ベンゼン g	DCMT g	AlCl ₃ g	DCMT 対AlCl ₃ モル比	反応条件 温度 時間 °C min	縮合生 成物 g	MMIC g
1	50.0	1.80	2.00	1:1.5	100 420	0.03	0.21
2	50.0	1.80	2.67	1:2	100 480	0.62	0.87
3	50.0	1.80	3.34	1:2.5	100 420	1.51	0.71
4	50.0	1.80	4.00	1:3	100 410	1.91	0.61
5	50.0	1.80	4.66	1:3.5	100 450	2.54	0.25

一書 評

IP Standards For Petroleum and its Products 26 Edition, 1967, The Institute of Petroleum

今日は石油の時代である。家庭での、LPG、灯油、しみ抜きベンゼンの類から、路上での自動車のガソリン、軽油、工場での燃料、潤滑油まで、われわれの日常生活に石油製品は広く深く浸透している。石油を原料とする化学製品、合成繊維やプラスチックをも含めば、われわれは石油の洪水の中に生活している。石油を抜きにして現代の産業や文明を考えることはできない。

石油製品を正しく使いこなすためには、石油製品の品質を良く理解しなければならない。品質に関する規格は

さらに未反応の DCMT が加水分解したとおもわれるモノメチルイソシアヌル酸 (MMIC) が同時に得られた。

以上の結果から縮合生成物として化合物 H, I および J の三つの生成が予想される。

生成物の IR スペクトルにおいて 3400 cm^{-1} 付近の NH 吸収帯と 2900 cm^{-1} に CH_3 吸収帯が認められることから、生成物は H, I および J などの混合物であり、さらに 750 cm^{-1} と 800 cm^{-1} の吸収帯とは o-体と p-体の混合体であることを示しており、複雑な混合体であると認めた。

終りに本実験の一部に協力された本学卒論学生岡本翼君ならびに山中吉則君に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, BP 731,135 (1955)
- 2) I.S. Bengelsdorf, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1442 (1958)
- 3) O. Davis, *J. Chem. Soc.* **87** 1831 (1905)
- 4) F.C. Schaefer, I. Hechenbleikner, G.A. Peters, V.P. Wystrach, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1466 (1959)
- 5) 石川俱通, 石井東一郎, 金井茂, 森脇照敬, 木暮佳祐, 有合化 **24** 406 (1966)
- 6) B.D. Steele, *J. Chem. Soc.* **83** 1470 (1903)
- 7) L.F. Martin, P. Pizzolato, L.S. McWaters, *J. Am. Chem. Soc.* **57** 2584 (1935)
- 8) 小方芳郎, 有機反応論 p. 186 (1965) 丸善
- 9) 八田正和, 伊藤輝彦, 化学と工業 **18** 1426 (1965)

特定の試験法を基準として定められている。わが国においては日本工業規格 (JIS) があり、石油関係では約160の規格が関連の官庁、学界、産業界の努力によって整備されている。

これらの試験法の多くは、ASTM, UOP 試験法、および表題の本書 IP 等を基礎として定められている。IP についていえば約 220 の規格が収録されており、JIS, ASTM 等と共通もしくは類似のものも少なくない。しかし、IP 独自の特色ある試験法もある。長年にわたって検討を重ね、改訂の加えられてきたこれらの試験法は権威あるものであり、石油に関連ある研究者、技術者にとって大いに参考になることはいうまでもない。会社、工場、大学等のオフィスに研究室に備えられれば、折にふれて役立つことは間違いないであろう。

(富永 博夫)