ケミカルス覚え書き

2-クロロ-4,5-ジヒドロ-1,3-ジメチル-1*H*-イミダゾリウム クロライド(DMC)

磯 部 敏 男*

2-Chloro-4,5-dihydro-1,3-dimethyl-1*H*-imidazolium Chloride

Toshio ISOBE*

2-クロロ-4,5-ジヒドロ-1,3-ジメチル-1*H*-イミダゾリウム クロライド(以下 DMC と略す)は、上記標題に示した化学名の他に 2-Chloro-1,3-dimethylimidazolium Chloride とも呼ばれる。

1. 製 法^{1,2)}

DMC は、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)とオキザリルクロライド、ホスゲン、トリクロロメチルクロロホルメート(TCF)などのハロゲン化試薬との反応により製造される。オキザリルクロライドとの反応は加熱下に、ホスゲンおよび TCF との反応は室温または冷却下に行われる。現在、工業的にはオキザリルクロライド法で実施されている。

2. 性 質²⁾

DMC は、分子式 C₅H₁₀Cl₂N₂、分子量 169.05 の白～黄色結晶で、融点は 95～100℃ である。溶解性は、水、エタノール、クロロホルムに易溶、エーテル、ベンゼン、

四塩化炭素に難溶である。

結晶は強い吸湿性を示し、吸湿したものを放置すると徐々に DMI と塩化水素に変化する。この反応は塩基存在で加速される。

3. 規格・用途

3.1. 規 格

白鳥製薬(株)の品質規格は純度 97% 以上(滴定法)である。

3.2. 用 途

DMC は、2 位に極めて活性の高い塩素原子を有し、種々の官能基と容易に反応することから広範囲の有機合成反応に利用されている。また、DMC を用いれば中性に近い条件での反応が可能であり、加熱することなく短時間で反応が完結することから、酸あるいは塩基に対して鋭敏な化合物や熱的に不安定な化合物の合成に適している。さらに、副生する DMI が水溶性であるため、生成物が難溶性でも分離精製が容易であるという利点も有している。

以下に代表的な応用例を挙げる。

(1) カルボン酸エステルの合成³⁾

立体障害の大きなカルボン酸やアルコールを用いた場合でも対応するエステルが収率よく得られる。

(2) カルボン酸アミドの合成²⁾

ペプチド合成に有効である。

* 白鳥製薬(株)中央研究所 ()

* Shiratori Pharmaceutical Co., Ltd. ()

(3) アルコールのクロル化反応⁴⁾

一級アルコールのみを選択的にクロル化することができる。

(4) ニトリルの合成⁵⁾

(5) 複素環の合成^{6,7)}

他に、カルボン酸無水物⁸⁾、カルボジイミド⁹⁾、イソチオシアナート¹⁰⁾、イソシアニド¹¹⁾などの合成にも用いられる。

4. 取り扱い上の注意

4.1. 貯蔵時

DMCは吸湿性があるため密封して保存する。密封状態では長期間安定である。

4.2. 使用上の注意

取り扱う際には、保護眼鏡、ゴム手袋等の保護具を着用する。万一、直接の接触や汚染があった場合は、直ちに大量の水で洗い流す。

5. 識別名番号・適用法規・その他

CAS Reg. No. 37091-73-9

文 献

- 1) A. Hamed, E. Muller, J.C. Jochims, *Tetrahedron*, 42, 6645 (1986)
 - 2) H.B. König, W. Schröck, K.G. Metzger, H. Disselnkötter, Ger. Pat. DE 2104579
 - 3) T. Fujisawa, T. Mori, K. Fukumoto, T. Sato, *Chem. Lett.*, 1982, 1891
 - 4) 磯部敏男, 副田行夫, 斉藤正昭, 高師美穂, 特開平 4-308538
 - 5) 磯部敏男, 斉藤正昭, 特開平 5-97714
 - 6) 磯部敏男, 特開平 6-247946
 - 7) 磯部敏男, 細貝昭彦, 特開平 7-206833
 - 8) 磯部敏男, 斉藤正昭, 特開平 5-25155
 - 9) 磯部敏男, 特開平 6-234725
 - 10) 磯部敏男, 特開平 6-157454
 - 11) 磯部敏男, 細貝昭彦, 特開平 7-215942
- (平成 7 年 12 月 4 日受理)