

## フェノールからクロラニルの製造方法\*

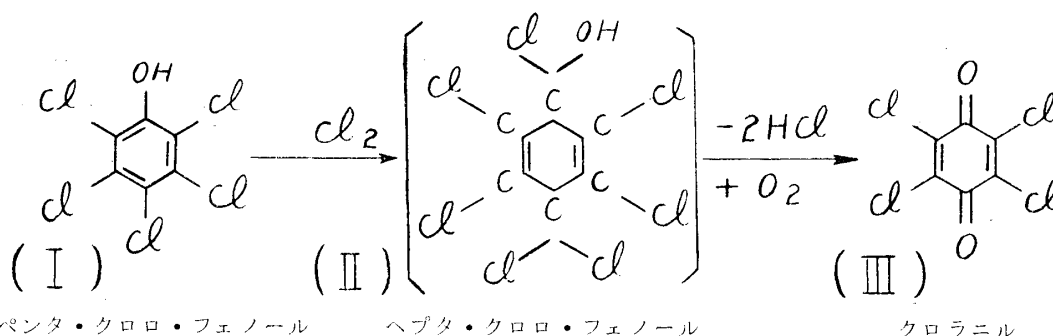
柴田林之助, 石川 成正, 片岡大祐, 萩 隆 男

クロラニルはヘリンドン染料, チアジンならびにオキサジン染料, および硫化染料などの合成の出発物となり, 単独に使用して酸化剤となり, しばしば合成化学的に使用されるほか, 農薬の一種として使用されることを考えると, その多量生産に役立つ方法を確立することは重要である。

その製造方法として, 古くから用いられている方法は, フェノールを王水で処理して, 酸化とともに塩素化する方法である。本法は収率低く (30%), かつ不愉快な操作である。比較的新しい方法として, Schulloff および Polsak (1932)<sup>1)</sup>による PCP. (ペンタ・クロロ・フェノール) から出発する方法がある。すなわちこのものをクロールスルホン酸, または10%位の低濃度の発煙硫酸溶媒中で塩素瓦斯を通じながら加熱攪拌する方法がある。

筆者は長い間, 冒頭に記した種類の研究に従事して来た関係上, たえずその製造法の進歩に関心をはらって来た。筆者の体験では PCP. 経由の方法は, 前者に比し, 操作的にはるかに軽快であり, かつ収率高く, 原報文の記載するところに, 若干の改良を加えれば, PCP. をほとんど定量的にクロラニルに変化せしめ得ることがわかった。さらに PCP. を経由することなしに, フェノールから出発して, これを直接にクロラニルとなし得る可能性あることを考え, さいわい好結果を挙げるのができた故に, ここに報告する。

最初に本研究の予備研究とも考えられる故に PCP. を出発物とする Schulloff ら<sup>1)</sup>の方法の踏襲で得た体験に就いてやや詳細に述べると次の如くである。先ず PCP. からクロラニル生成の反応式として Schulloff ら<sup>1)</sup>は下記の式の提案をしている:



この式中, ヘプタ・クロロ・フェノールは実際に捕捉, 確認しているのではなく, 単にこれを仮定し, 反応混合物を氷水中に注入する際, このものが酸化するとともに加水分解してクロラニルを生成すると説いているだけである。筆者の観察では, クロラニルは, 硫酸溶液を加熱攪拌中に, すでに, 生成し, 酸化は硫酸によって行われるものと考え。このことは, 反応器から出る廃瓦斯中多量の SO<sub>2</sub> を検出することによって明かである。なお, Schulloff ら<sup>1)</sup>は硫酸として, クロールスルホン酸使用の場合には, クロラニルの収率90%, 低度の発煙硫酸を

\*日本学術振興会第116. 芳香族化学委員会 (石炭および石油系) 業績報告, 9. pp. 134~136 (1956); 日本化学会中国・四国地方大会講演 (広島, (昭32. 9月22日).)

使用の場合には収率60%と報告している。筆者らの追試では、硫酸としてモノヒドレート硫酸以下、濃度95%のものまでを試験した。すなわちこれら硫酸中に PCP. を溶解し、乾燥塩素瓦斯を通じながら、温度 130°C 附近に加熱したのであるが、良質の PCP. (mp. 180°C 以上のもの) を原料として使用すれば、収率97.5%を挙げ、粗悪な PCP. (mp. 130~150°C) からは、同じ条件下で収率70%に低下するのであった。硫酸の濃度に就いては97%以上を宜しとするものの如く、95%濃硫酸では収率70%と激減するのであった。しかしクロールスルホン酸、ならびに10%発煙硫酸では収率99.5%と高昇し、ほとんど定量的に PCP. はクロラニルに変化するのであった。これらのことから本合成は硫酸の酸化に俟つものであることは明である。また PCP. 自体塩素原子5ヶを有する故に、この場合には或は塩素の気流は不用なのではないかと考える故に、塩素を通じることを止め、単に硫酸溶液に加熱攪拌して見たが、クロラニルの生成は全然無しであった。途中で塩素を通じ初めるとクロラニルはただちに生成を開始し、塩素ガスを通すことは絶対必要のことを認めた。なお、塩素の通入量は1モル・スケールの製造までは、200cc./min. 以上を好適とするものの如くであった。ここにおいて PCP. からクロラニルの生成機構上、PCP. 分子内の塩素以外の塩素の演ずべき役の存在は確實と認めざるを得ないのである。すなわち Schulloff ら<sup>1)</sup>の式を正しいとは考えないけれども、ヘプタクロロフェノール(式 II)にあらざる、ほかの中間体の経由をば必要と観察したのであった。

他面フェノールは気体塩素で塩素化し、容易にトリ・クロロフェノールを生成することは衆知の通りである。このことから筆者は、フェノールを出発物とし、モノヒドレート硫酸中で塩素瓦斯を通じれば、最初に先ず、トリクロロフェノールを生成し、条件によりては、ペンタクロロフェノールから出発せし場合と同様の進行に入り、特に PCP. より出発することは無用のこととなり、Schulloff ら<sup>1)</sup>の方法をさらに改良することになり得べしと考えたのである。普通フェノールから PCP. の合成では、トリ以上の塩素化の段階で Sb, Fe (III), または Al などの塩化物を触媒となすに対し、筆者らのフェノールからクロラニルの合成においては、先ず第1段階でトリクロロフェノールの生成までとし、その反応混合物に触媒として、少量の沃度を加えることとし、そのほかの操作は、さきの予備実験、すなわち PCP. から出発する場合と全く同一の操作を行った。かくしてわれわれはやはり同様に品位高き (mp. 294°C, 再結晶を行うこと無しに、合成原料として採用し得る高純度の) クロラニルを好収率(約80%)で合成することができたのである。

この収率は、さきに記した PCP. からの97%台に比して、数字上は一見、明かに低いが、しかし、フェノールから PCP. 製造の部当りが、工場でも、研究実験<sup>3)</sup>でも普通82~83%であることを考えに入れると、われわれの方法は PCP. から出発する場合に批べて、収率の上でも、まさるともおとるものではないことがわかる。さらに操作上のことを比較するならば、バッチの変更無く、所要時間の総計においても、むしろ短縮するものであり、斯くしてわれわれは本法をクロラニルの製造方法としてあらたに推奨し得るものとするのである。

なお実験結果によれば、一貫して無触媒でも、低収率ではあるが、クロラニルは生成し、また第1段のはじめから沃度を添加すればトリクロロフェノールの生成をも促進し一層有利の如く観察し、すなわち後に記する如き標準操作法をうちたてた次第である。また生成機構の吟味については他日にゆづりここには割愛することとした。

## 実 験 の 部

経過。フェノールを四つ口フラスコに採り、これを10倍容量のモノヒドレート硫酸にとか

し、攪拌下、加熱しながら、乾燥塩素瓦斯を通じた。最初、はじめから温度を高いところから行ったが(130°C, ならびに100°C), 何れも黒褐色のハルツ状物質となるのみで失敗であった。フェノールがトリクロール化までは容易に行い得ることは衆知のことであるので、このところを一段とし、トリクロール化に所要の塩素吸収によるフラスコの目方の増加を確かめた後に、温度をあげることにし、次第に良好な結果をあげるようになった。トリクロール化の段階の後、沃度を触媒として加えることにしてから、さらに一段の高収率をおさめることとなった。沃度を反応のはじめから加えることは、トリクロール化の促進で時間的に有利であるが、沃度は気散する故、昇温にあたり、追加の必要あり、所要触媒量を2分して、第1段、トリクロール化(このとき室温から40°C附近まで上昇する)の初め、および第2段昇温(120°C~130°C)の初めに加えるのが有利であることが判明した。

実験結果は第1表の通りである。

第 1 表

実験 番号	反 応 条 件								収 量	
	第 1 段				第 2 段					
	解 媒 (沃度g.)	温 度 (°C.)	時 間 (hrs.)	目方増 (g.)	触 媒 (沃度g.)	温 度 (°C.)	時 間 (hrs.)	目方増 (g.)	(g.)	(%)
6	不 用	18—40	4.5	9	不 用	100—130	6.5	5	18	47
8	不 用	13—25	6	10	不 用	120—130	4	3.5	15.5	39.5
15	1	20—40	4	15	1	120	6	4	33.0	84.1
17	1	20—40	3	16	1	120—130	5	4	31	79.0
19	1	30—40	4.5	13.5	1	120—130	6	6	30.3	77.8
20	1	30—40	5	14	1	120—130	6	3.5	30.5	79.1
21	1	30—40	4	14.5	1	120—130	6	2.3	30.4	78.1
※ 23	1	45	5	24	1	120	7	3.5	48	61.2
※ 24	1	45	4	25	1	120	3	0	35	44.6

〔註〕 (1) フェノール採取量, 15g, 但し※印の実験では30g.

(2) モノハイドレート硫酸量は凡て150cc.

(3) 実験, 15ではメタノール洗滌を省略した。

**操作法。** 15g フェノールを150cc. モノハイドレート硫酸に溶解し、これに微粉末とした沃度1gを加え、常温で攪拌し、沃度が十分溶解したとき、直ちに乾燥塩素瓦斯を通じつつ攪拌をつづける。フラスコ内部の温度は約40°Cまで上昇し、反応液の色は次第に赤褐色となる。2時間経過後から黄色の結晶の析出を認める。4時間後フラスコ内の重量増は約14gに達し、増加は停止するにいたる。この点でさらに第2回目の沃度1gを追加し、昇温して120~130°Cで約6時間、加熱下、攪拌を継続する。この間にフラスコ内には光輝ある黄色の結晶が多量析出し来たるを認める。フラスコの目方の増加は約3.5gである。この点で反応をやめ、冷後内容物を800g氷水中に注加すれば、橙黄色の美しい結晶を沈澱する。プッフナー・ファンネル上に濾別、水洗の後、90%メタノールで洗滌すれば、金黄色鱗片状結晶, mp. 293.5~294°C, 30.3gを得、収率77.8%である。

メタノール洗液は褐色、これに水を加え、約60%メタノールとなせば、淡黄色の第2収量を

得る。mp. 254~284°C. 約0.5g. 昇華の状態および混融試験により、このものはやや不純なるクロラニルであることがわかる。

附記。(1) 表1. 実験15. ではメタノール洗滌無しで収量を測った。(2). 実験23および24では、モノハイドレート硫酸はそのまま、フェノール採取量を2倍とした。すなわち硫酸量を半減したときの結果である。この場合には、クロラニル析出量多大なるに比し、液量の増がなかったため、攪拌と塩素瓦斯の接触不十分におちいり、収率の減退を招いた結果となった。(3). しかし、硫酸量は上記操作法におけるよりも減量することが出来ると思っている。(4). 塩素瓦斯通入の速度は、約 200cc/min. とし攪拌機回転数は測らなかった。単に激しく攪拌することが有利であることを記しておく。

### 引 用 文 献

- 1) R. Schulloff u, R. Polsak: Chem. Ztg., **56**, 569—570(1932).
- 2) この実験(ここにいわゆる予備実験)は三井化学工業株式会社目黒研究所で行った。同所研究係員佐久間功二、社内報告、ここに誌して同君の労を深く感謝する。
- 3) 太田暢人および今村寿一: 東・工・試・報告, **52**, 142~148 (昭. 32) (1957).