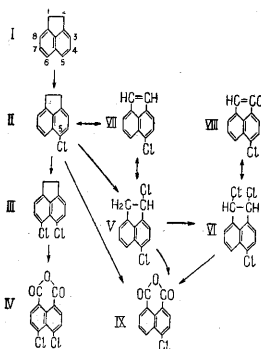


有機酸と金属を用いるアセナフテンの塩素化について

後藤 信行 ・ 永井 芳男



アセナフテン(I)をエタノール、ベンゼン等の有機溶媒に溶し、塩素ガスまたは塩化スルフルルを用いて塩素化する場合、60~70%程度の理論収率で5-クロルアセナフテン(II)が得られる。¹⁾この際未反応アセナフテンの他に相当量のハルツ状物質を副生する。直接Iより、あるいはIIを更に塩素化して5,6-ジクロル・アセナフテン(III)を製する場合収量は著しく減少し、エタノール、メタノール、ベンゼン、氷酢酸等の溶媒を用いた場合20%前後の理論収率で融点160°C以上の粗ジクロル・アセナフテンを得るに止った(純5,6-ジクロル・アセナフテンの融点:168°C)。²⁾また原料に対し5%のヨードを添加した場合も殆んど収率は変わらない。

一方、塩化スルフルルを塩素化剤に用い、クロロフォルム、ジクロルエタン等を溶媒として低温で反応させると、IIより無触媒で40%、ヨードを用いる場合は58%の対理論収率でIIIが得られる。³⁾また五塩化磷を触媒に用いた場合Iより直接65%程度の対理論収率でIIIを得た⁴⁾。しかし塩化スルフルルを低温で用いる方法によってジクロル化以上の高次塩素置換を行うことは極めて困難であり、この為前述の塩素ガスによるジクロル置換の収率を何等かの方法で向上させる必要がある。

筆者等はある考えにもとずき、氷酢酸を溶媒とし、これにZn, Fe, Sn等の金属粉末を添加して盛に水素を発生させると同時に塩素ガスを導入し、5-クロルアセナフテン(II)の塩素化を行ったが、原料の1.25倍の亜鉛末を用いた場合、48.6%の理論収率で融点160°C以上のIIIを得た。塩化亜鉛を代りに用いた場合IIIの収率は17%程度に止ったがそれでもなお氷酢酸のみの場合に比すれば収率は可成向上している。また鉄、錫粉等亜鉛以外の金属粉末を用いた場合も結果は良好であるがなお研究中である。

金属粉末を用いることなく、IIのメタノール、氷酢酸、四塩化炭素等の溶液に塩素ガスを通ずるとIIIと共に常に大量の赤色のべたべたした物質を生ずる。これを真空蒸溜すると溜出物より品位の低いIIIを生じ、高温では塩化水素を発生して最後にハルツ状の物質を残す。これはもとの物質より塩素含量が小さい。

また上述のべたべたした物質はIIIとほぼ等しい塩素含量を有するがこれをそのまま氷酢酸に溶解重クロム酸酸化して得たナフタール酸無水物の塩素含量は、ジクロルナフタール酸無水物(IV)とモノクロルナフタール酸無水物(V)の塩素含量のほぼ中間である。

これらの事実の一つの解釈としてIIを塩素化する場合V, VIのようにメチレン橋に塩素の導入された化合物がまず生成されることを推定し得る。これらの化合物は不安定で脱塩酸または脱塩素してVII, VIIIのようなアセナフチレン誘導体となりHClの存在、または加熱によりポリマーを生成するのではないかと考えられる。またV, VIを酸化するとそれぞれ塩素を失ってIXとなり、塩素が全部ナフタリン核に導入された場合に比し生成物の塩素含量は少い筈である。

塩素化に際し金属粉末を触媒として用いることは早くから行われているが、筆者等はこれを過剰に加えて不可避的に生成する塩化水素を補促し、その悪影響を除くと同時に水素を盛に発生せしめた、塩素化反応に及ぼすこれらの効果を一々説明することは困難であるが、結論としてIIからVへ進む反応が阻止されるか、あるいはまたVが一旦生成してもVIIを経てIIへ戻ることが考えられる。塩化スルフルルを用いる場合、低温で塩素化が行われる為ハルツの生成の少いということ以外に、何等かの理由でIIからVまたはVIへ行く反応が阻止されるのかもしれない。

以上の結果はなお不十分で未だ検討、究明の余地を残しているが、アセナフチレン誘導体のように厄介な副生物を生成し易い物質の合成に対し一つの解決法を与え⁵⁾、また一般に側鎖を有する芳香族炭化水素の塩素化の問題に何等かの示唆を与えるものと信ずる(1954.1.12)

No.	5-クロル ²⁾ アセナフテン (g)	溶媒 (cc)	塩素 (mol)	添加剤 (g)	温度 (°C)	5,6-ジクロルアセナフテン ³⁾ 得量 (g)	収率 (%)	副生物 ⁴⁾ (d)
1.	4.00	メタノール 40	1.3	ナシ	66°	0.97	20.3	2.26
2.	"	"	1.2	Jod 0.20	"	0.94	19.7	2.62
3.	"	ベンゼン	"	Jod "	70°	0.94	19.7	3.20
4.	"	氷酢酸	1.25	ナシ	90°	0.36	7.5	3.38
5.	"	"	1.1	zncl ₂ ⁴⁾ 0.80	"	0.81	17.1	2.65
6.	5.00	"	"	zncl ₂ 5.00	"	0.71	12.0	4.44
7.	4.00	"	1.75	zn ⁵⁾	"	2.30	48.6	1.73
8.	"	"	1.65	zn 1.00	95°	1.85	39.1	2.30
9.	"	"	1.75	Fe ⁶⁾	90°	1.16	37.3	—
10.	7.55	クロロフォルム 15	以下so ₂ cl ₂ (mol)	ナシ	室温	3.64	40.8	5.24
11.	21.0	" 40	1.75	Jod 3%	"	14.4	58.0	11.7

註 1) No. 1. 2. 3. 4. 10. 11 の実験値は工化誌報文中に掲載 (本年中に発表予定)

2) 融点 68~70°C 3) 3E-80mesh 4) 塩化亜鉛無水物 5) 3E-80mesh 6) 100 mesh

1) 後藤、永井、工化、55 505. 660 (1952)

2) 後藤、永井、日化第5年会講演

3) 後藤、永井、工化誌投稿済 (本年中掲載予定)

4) I. G. P. B, 73484 F of 27

5) 特許出願中、昭 28-18078