

o-キノイド型過塩素化フェノール類と ピリジン塩基との反応

隈 元 実 忠*

REACTION OF PERCHLORINATED PHENOLS OF THE O-QUINONOID TYPE WITH PYRIDINE BASES

Sanetada KUMAMOTO

Among perchlorinated phenols, those of the o-quinonoid type (3, 5-cyclohexadienone-1) are rich in reactivity (cf. S. Kumamoto, Kogyo Kagaku Zasshi, **64**, 181 (1961)). The reaction of 2, 2, 4, 6-tetrachloro-3, 5-dimethyl- (A) and 2, 2, 3, 4, 5, 6-hexachloro-3, 5-cyclohexadienone-1 (B) with pyridine bases were studied and obtained the following results.

(A) and (B) reacted with pyridine in chloroform solution to yield pyridinium chlorides (AP), (BP) involved 1 mol. water of crystallization respectively, which are easily soluble in water or alcohols. Treating (AP) and (BP) above with 28% NH_4OH or NaOH aq. yellow crystals of pyridinium hydroxide, (AP') and (BP') were obtained. And furthermore, it was found that (AP') and (BP') added conc. HCl to return to the original (AP) and (BP) respectively. Through the infrared spectra, these compounds were understood to be 2, 4, 6-trichloro-3, 5-dimethylphenoxy-pyridinium chloride (AP), -pyridinium hydroxide (AP') and 2, 3, 4, 5, 6-pentachloro-phenoxy-pyridinium chloride (BP), -pyridinium hydroxide (BP').

And in the reaction of other pyridine bases (α -, β -, γ -picoline and 2, 6-lutidine) with (A) and (B), pure compounds were not obtained.

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Kagoshima University: Kamoike-dori, Kagoshima-shi,
Kagoshima-ken, Japan.

Received June 5, 1961.

1. 緒 言

塩素化フェノール類をさらに適当な方法で塩素化すれば、o-キノイド型過塩素化フェノール類 (3, 5-シクロヘキサジエノン-1 の環構造) を収量よく合成することができる¹⁾²⁾。その構造は Denivelle¹⁾ が最初に考えたハイポクロライト型ではなくて、o-キノイド型であることを物理的方法²⁾³⁾、化学的方法²⁾で確かめられた。また、これらの o-キノイド型過塩素化フェノール類は反応性に富む化合物であつて、その基礎的反応性については Denivelle⁴⁾ が 2, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロル-3, 5-シクロヘキサジエノン-1 とベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンズアルデヒド、無水マレイン酸、ペンタクロルフエノールナトリウムなどとの反

応をきわめて簡単に述べているだけであつて、詳細な報告は見られない。著者は、アルコール類、メルカプタン類との反応⁵⁾⁶⁾ および シクロペンタジエン、無水マレイン酸との反応²⁾ についてはすでに報告した。

本報では、ピリジン塩基類との反応を実験し、ピリジンとの反応ではピリジニウムクロライドを生成し、アルカリで処理すればピリジニウムハイドロキシドとなり、塩酸の存在では再びピリジニウムクロライドになることを確かめた。また、それらの構造についても赤外吸収スペクトルの測定から若干の考察を試みた。なお、セチルピリジニウムクロライドのように、一般にピリジニウムクロライドは界面活性剤としての用途があり、本研究でえられたピリジニウムクロライドの表面張力を測定しセチルピリジニウムクロライドと比較した。

* 応用化学教室

2. 実 験

2.1. o-キノイド型過塩素化フェノール類の調製

o-キノイド型過塩素化フェノール類としては、つぎの2種類を著者がさきに報告した方法²⁾で合成した。すなわち、2, 4, 6-トリクロル-1, 3, 5-キシレノールのナトリウム塩およびペンタクロルフエノールナトリウムからそれぞれ 2, 2, 4, 6-テトラクロル-3, 5-ジメチル-3, 5-シクロヘキサジェノン-1 (A), 2, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロル-3, 5-シクロヘキサジェノン-1 (B) を調製した。

2.2. ピリジン塩基類の調製

本実験に使用したピリジン塩基類はピリジン, α -, β -, γ -ピコリン, 2, 6-ルチジンの5種類で、つぎの方法でそれぞれ精製または分離精製した。

2.2.1. ピリジン, α -ピコリン

ピリジンは市販品を第二塩化亜鉛と複塩をつくる方法⁷⁾、すなわち、その複塩をエタノールで再結晶し、つぎにカセイソーダで分解、脱水、蒸留して bp 115~116°C の留分を使用した。 α -ピコリンは α -ピコリン留分⁸⁾ (bp 123.5~131.5°C) を同じく複塩をつくって精製し、最後に脱水蒸留して bp 128~129°C の留分を用いた。

2.2.2. β -, γ -ピコリン, 2, 6-ルチジン

高沸点ピコリン1号⁸⁾ (bp 140~145.8°C) 中に含まれる3成分をつぎの方法で分離精製した。すなわち、高沸点ピコリン1号留分に無水シュウ酸を加えて β -ピコリン, γ -ピコリンをそれぞれシュウ酸塩として分離、精製する方法⁹⁾で β -ピコリン-シュウ酸塩 (mp 119~121°C) と γ -ピコリン-シュウ酸塩 (mp 137~138°C) をえて、これを50%カセイソーダで分解、蒸留して γ -ピコリン (bp 144.5°C) と β -ピコリン (bp 143~144°C) をえた。 β -, γ -ピコリンをシュウ酸塩として分離した残液中に 2, 6-ルチジンが含まれるので、これを昇コウ塩として分離⁹⁾粗 2, 6-ルチジンをえた。 β -ピコリンは、さらに無水フタル酸、無水酢酸と処理する方法¹⁰⁾で精製した。また、粗 2, 6-ルチジンは尿素付加物として精製する方法¹¹⁾を用いて精製し、bp 142~143°C のものを使用した。

2.3. (A), (B) とピリジン塩基類との反応

一般にアルキルピリジニウムハライドはハロゲン化アルキルとピリジンとから直接合成されるが、30%程

度過剰のピリジンと長時間加熱する必要がある¹²⁾。しかるに、o-キノイド型過塩素化フェノール類 (A) (B) は非常に活性な塩素をもっているので、ピリジンとは室温ですみやかに反応してピリジニウムクロライドを生成した。

2.3.1. 2, 4, 6-トリクロル-3, 5-ジメチル-フェノオキシ-ピリジニウムクロライド (AP)

クロロホルム 20g にピリジン 0.8g を加えた溶液に、(A) 2.0g のクロロホルム溶液を少量づつ滴下し、室温で数時間放置すれば反応液は褐色になって針状結晶を析した。1夜放置後、ろ過すればほとんど無色の粗結晶 1.5g をえた。これをごく少量の水で再結晶し、さらにアセトンで再結晶し無色板状結晶 (AP) 0.82g をえた。mp 219~225°C (210°C 附近からしだいに褐色をおびてくる)。元素分析値は結晶水 1 分子を含むピリジニウムクロライドとしての計算値とよく一致した。なお、結晶水の定量は試料を 100~110°C で数時間加熱してその減量を測定する方法¹³⁾で行った。

元素分析値: $C_{13}H_{11}ONCl_4 \cdot H_2O$ として

| | C(%) | H(%) | N(%) | Cl(%) | 結晶水の数 |
|-----|-------|------|------|-------|-------|
| 計算値 | 43.73 | 3.67 | 3.92 | 39.72 | 1 |
| 実測値 | 43.87 | 3.74 | 3.91 | 39.53 | 0.96 |

2.3.2. ペンタクロルフエノオキシ-ピリジニウムクロライド (BP)

クロロホルムにピリジンを加えた溶液に (B) 2.0g を (AP) の場合と同じように添加して処理すれば無定形の粗結晶 1.45g をえた。これを少量の水に溶解してアセトンを徐々に加えて放置すれば無色針状結晶を析出する。さらに、エチルアルコールに溶解してエチルエーテルを添加してゆくと無色針状結晶 (BP) 0.63g がえられた。mp 300°C 以上 (190°C 付近からしだいに褐色をおびてくる)。元素分析値は結晶水 1 分子を含むピリジニウムクロライドとしての計算値とよく一致した。

元素分析値: $C_{11}H_9ONCl_6 \cdot H_2O$ として

| | C(%) | H(%) | N(%) | Cl(%) | 結晶水の数 |
|-----|-------|------|------|-------|-------|
| 計算値 | 33.20 | 1.77 | 3.52 | 53.40 | 1 |
| 実測値 | 33.45 | 1.84 | 3.58 | 53.71 | 0.93 |

2.3.3. (A), (B) と α -, β -, γ -ピコリン, 2, 6-ルチジンとの反応

(A), (B) に対して α -, β -, γ -ピコリン, 2, 6-ルチジンをいずれもクロロホルム溶媒で 2.3.1 と同一条件で室温で反応させると間もなく赤褐色または黒褐色

*1 八幡化学工業株式会社製

溶液となつてタール状生成物をえた。そこで $-10\sim-15^{\circ}\text{C}$ で反応させ冷却放置すると粉末状結晶を析出し、アセトンまたはエチルエーテルで再結晶を試みたが、純粋物はえられなかつた。しかしピリジニウムクロ

ライドは一般に水に易溶であるから、それぞれ水で抽出してその水溶液を室温で真空蒸発してえられた生成物の性状は表1の通りである。

表1 (A) (B) とピリジン塩基類との反応生成物の性状

| | ピリジン | α -ピコリン | β -ピコリン | γ -ピコリン | 2,6-ルチジン |
|-----|--|-----------------|---------------|----------------|----------------|
| (A) | 無色長方形結晶 mp. $219\sim 225^{\circ}\text{C}$ | 茶色をおびた 無定形粉末 | 黒褐色粘稠物 | 褐色粘稠物 | うす茶色をおび た結晶 |
| (B) | 無色針状結晶 mp. 300°C 以上 | 茶色をおびた 無定形粉末 | 黄褐色粘稠物 | 黄褐色粘稠物 | うす茶色をおび た結晶 |

2.4. (AP), (BP) の性質

(AP), (BP) は水、アルコールに易溶で、アセトン、エチルエーテルには僅かに溶ける。しかし、クロロホルム、四塩化炭素、石油エーテル、ベンゼンなどには不溶である。また、これらのピリジニウムクロライドはアルカリによつてピリジニウムハイドロオキシドとおもわれる黄色結晶を生成し、塩酸で処理すれば、もとのピリジニウムクロライドになることがわかつた。

2.4.1 2, 4, 6-トリクロル-3, 5-ジメチル-フェノオキシ-ピリジニウムハイドロオキシド (AP')

(AP) 0.5g を少量の水に溶解して、28%アンモニア水を加えると黄色溶液となり、しばらく加温後放冷すれば黄色沈でん物 0.38g を析出した。メタノールから再結晶して黄色結晶 (AP') 0.32g, mp 275°C 以上 (210°C 付近から褐色をおびてしだいに黒褐色に変る) をえた。また、(AP) を水酸化ナトリウム 10% 水溶液で処理しても、同じく黄色結晶 (AP') をえた。元素分析値はピリジニウムハイドロオキシドとしての計算値とよく一致した。なお、結晶水の定量¹³⁾をおこなつたが、結晶水は含まない。

元素分析値 $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}_3$ として

| | C(%) | H(%) | N(%) | Cl(%) |
|---------------------|-------|------|------|-------|
| 計算値 | 48.79 | 3.75 | 4.37 | 33.28 |
| 実測値(アンモニ アから) | 49.24 | 3.74 | 4.35 | 33.39 |
| 実測値(水酸化ナト リウムから) | 48.98 | 3.82 | 4.32 | 33.46 |

2.4.2. ペンタクロルフエノオキシ-ピリジニウムハイドロオキシド (BP')

(BP) 0.6g を 28%アンモニア水で (AP) の場合と同じように処理すれば黄色沈でん物 0.48g をえてメタノール-アセトン混合溶媒で再結晶すれば黄色針状結

晶 (BP') 0.35g, mp 300°C 以上 (180°C から褐色をおびてしだいに黒褐色に変る) をえた。元素分析値はピリジニウムハイドロオキシドとしての計算値とよく一致した。

元素分析値: $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}_5$ として

| | C(%) | H(%) | N(%) | Cl(%) |
|-----|-------|------|------|-------|
| 計算値 | 36.55 | 1.67 | 3.87 | 49.05 |
| 実測値 | 36.68 | 1.72 | 3.84 | 48.85 |

2.4.3 (AP'), (BP') 塩酸との反応

これらの黄色結晶 (AP'), (BP') に濃塩酸を加えて軽く加温溶解して放冷すれば、それぞれ無色結晶を析出し、アセトン、エチルエーテルで再結晶した。元素分析値はそれぞれ (AP), (BP) としての計算値と一致した。

元素分析値 (AP): $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ONCl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ として

| | C(%) | H(%) | N(%) |
|-----|-------|------|------|
| 計算値 | 43.73 | 3.67 | 3.92 |
| 実測値 | 43.52 | 3.59 | 4.04 |

元素分析値 (BP): $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{ONCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ として

| | C(%) | H(%) | N(%) |
|-----|-------|------|------|
| 計算値 | 33.20 | 1.77 | 3.52 |
| 実測値 | 33.51 | 1.90 | 3.48 |

また、(AP'), (BP') からえられた無色結晶の紫外吸収スペクトルも (AP), (BP) の吸収曲線 (図1) と完全に一致した。

2.5. (AP), (BP) および (AP'), (BP') の紫外吸収スペクトル

いづれも水を溶媒として、 $220\sim 350\text{m}\mu$ の波長範囲を測定し図1の吸収曲線がえられた。極大吸収: (AP): $252\text{m}\mu$ ($\epsilon: 6250$), $301\text{m}\mu$ ($\epsilon: 2850$), (BP): $257\text{m}\mu$ ($\epsilon: 12300$), $318\text{m}\mu$ ($\epsilon: 3720$), (AP'): $252\text{m}\mu$ ($\epsilon: 10100$), $319\text{m}\mu$ ($\epsilon: 5200$), (BP'): $257\text{m}\mu$ ($\epsilon: 16700$),

321m μ (ϵ : 4700).

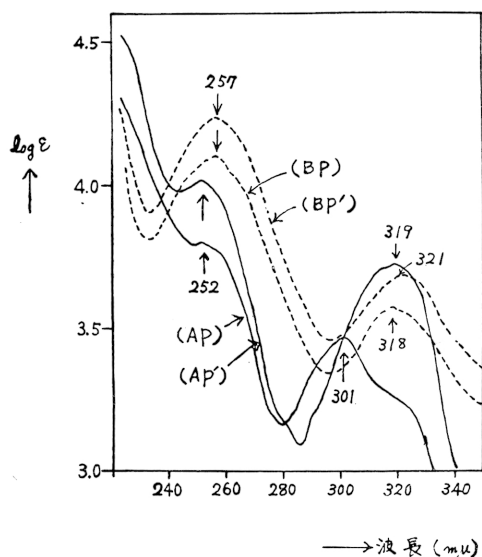


図1 紫外吸収スペクトル

2.6. (AP), (AP') の赤外吸収スペクトル

(AP), (AP') の 2.5~7.5 μ の赤外吸収スペクトルを図2に示した。

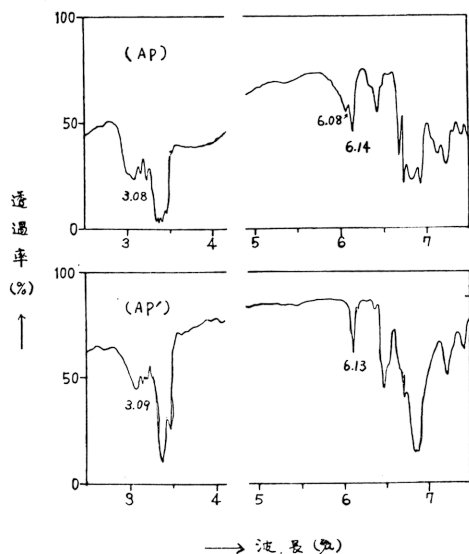


図2 (AP), (AP') の赤外吸収スペクトル (Nujol mull method)

2.7. (AP), (BP) の表面張力

(AP), (BP) の界面活性能を知る一端として表面張力を毛細管法で測定した。水溶液の濃度はセチルピリ

ジニウムクロライドについて Hauser ら¹⁴⁾が測定した濃度と同一濃度で測定し図3の結果をえた。

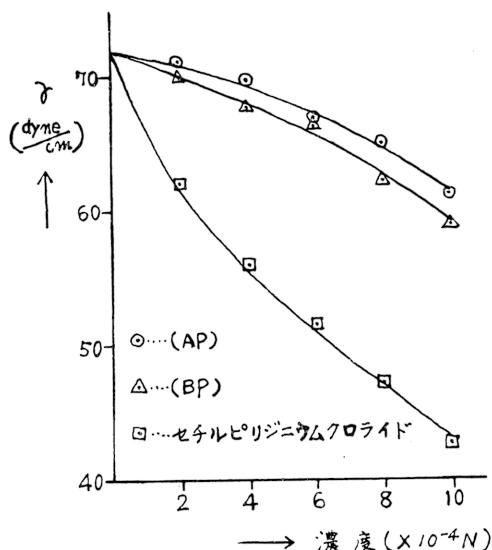
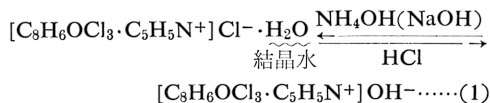


図3 (AP), (BP) の表面張力

3. 結果および考察

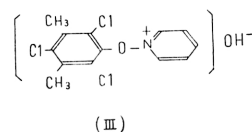
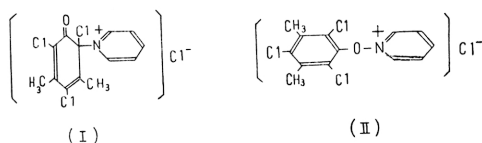
3.1. ピリジニウムクロライド (AP), (BP) のアルカリ、塩酸に対する性質

たとえば、ピリジニウムクロライド (AP) とピリジニウム・ハイドロオキシド (AP') との間にはアルカリ、塩酸によつて反応式(1)で示されるような可逆反応がおこることがわかつた。



3.2. ピリジニウムクロライド、ピリジニウム・ハイドロオキシドの構造

(A) は $>\text{C}=\text{O}$ 基の α -位に活性塩素をもつてい



るので $>C=O$ 基の α -位にピリジンが結合した (I) の構造式が考えられる。

しかし、図2に示した (AP) の赤外吸収スペクトルを考察すると $5.5\sim 6.0\mu$ の間には吸収帯は存在せず、 $6.0\sim 6.5\mu$ にも $C=O$ 伸縮振動の吸収帯とおもわれるような強い吸収帯は認められない。もし、(I) の構造と仮定すれば、3, 5-シクロヘキサジェノン-1 の環構造をもっているわけで、(A) の $>C=O$ 基の $C=O$ 伸縮振動の吸収 5.81μ (1721cm^{-1})⁵⁾ に近い領域に $>C=O$ 基の吸収が存在するはずである。それゆえ、この領域に吸収帯が認められないことから、(A) の $>C=O$ 基の酸素原子とピリジンの窒素原子とが結合して、 $>C=O$ 基が消失した (II) の構造式を推定した。また (BP) の赤外吸収スペクトルも $C=O$ 伸縮振動の吸収帯は認められなかつた。なお、(AP) の 3.08μ (3247cm^{-1}) の幅広い吸収帯は結晶水 ($2\cdot 3\cdot 1$) による吸収ともおもわれ、 6.08μ (1645cm^{-1}) の弱い吸収帯は結晶水の $H-O-H$ 変角振動によるものではなからうか。(AP') にはこのような吸収帯は認められず、 3.09μ (3236cm^{-1}) にあまり幅広くない吸収帯がある。一方、元素分析、結晶水の定量分析から結晶水を含まないことがわかつているので、この 3.09μ の吸収帯は OH^- によるものではなからうか。また、(AP) と同じく (AP') にも $C=O$ 伸縮振動の吸収帯は認められない。それゆえ、(AP') の構造は (III) 式を推定した。

3.3. 界面活性能

図3の (AP), (BP) の表面張力の測定結果は $10\times$

$10^{-4}N$ 濃度で水の表面張力を約 10γ 低下させているが、セチルピリジニウムクロライドと比較すると界面活性能はかなり劣ると考えられる。

4 文 献

- 1) L. Denivelle, R. Fort: Compt. rend. **235** 1514 (1952); Chem. Abst. **48** 553 (1954)
 - 2) 隈元: 工化 **64** 188 (1961)
 - 3) L. Denivelle, R. Fort, J. Frave: Compt. rend. **237** 340 (1953); Chem. Abst. **48** 11382h (1954)
 - 4) L. Denivelle, R. Fort: Compt. rend. **238**, 124 (1954); Chem. Abst. **49** 1600h (1955)
 - 5) 隈元, 加藤: 工化 **60** 1325 (1957)
 - 6) 隈元: 工化 **63** 2168 (1960)
 - 7) J. G. Heap, W. J. Jones, J. Speakman: J. Am. Chem. Soc. **43** 1936 (1921)
 - 8) A. G. Lidstone: J. Chem. Soc. **1940** 241.
 - 9) O. Flashner: J. Chem. Soc., **95** 668 (1909); J. Meisenur: Ann. **420** 190 (1920)
 - 10) G. Riethof, S. G. Richards, S. A. Savitt, D. F. Othmer: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18** 458 (1946)
 - 11) D. F. Othmer, S. A. Savitt: Ind. Eng. Chem. **40** 168 (1948)
 - 12) R. S. Shelton, et al: J. Am. Chem. Soc. **68** 757 (1946)
 - 13) 落合, 津田: 有機微量小量定量分析法 p. 108 (昭和23) [南山堂]
 - 14) E. A. Hauser, G. E. Niles: J. Phys. Chem., **45** 954 (1941)
- (昭和34年4月, 日化第12年会講演)