

The Structure of Condensation Product of 2,4-Dichlorophenol or 2,4-Dichloroanisole with Chloral The Studies on Condensation Products of Chlorinated Phenols with Chloral I. Masayuki HAMADA (Takei Laboratory, Institute for Chemical Research, Kyoto University, Takatsuki) Received Feb. 20, 1957. *Botyu-Kagaku* 22, 231, 1957, (with English Résumé 234).

41. 2,4-Dichlorophenol 及び 2,4-dichloroanisole と chloral の縮合生成物の化学構造について* 塩化フェノール類とクロラルの縮合物に関する研究 第1報 浜田昌之(京都大学化学研究所 武居研究室) 32. 2. 20. 受理

2,4-Dichlorophenol と chloral を縮合させたのちメチル化してえた 1,1-bis-(x'-methoxy-y', z'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane と 2,4-dichloroanisole と chloral を縮合させてえた 1,1-bis-(x'-methoxy-y', z'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane は夫々分解, 脱塩素すると前者からは bis-(2-hydroxyphenyl)-methane 後者からは bis-(3-hydroxyphenyl)-methane をえた。したがって前者は 1,1-bis-(2'-methoxy-3', 5'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane 後者は 1,1-bis-(3'-methoxy-4', 6'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane であると結論した。よつて両者は Riemschneider が指摘したような回転障害にもとづく立体異性体ではなく, 単に位置異性体であることが結論された。

さきに Riemschneider は 2,4-dichlorophenol と chloral を濃硫酸で脱水縮合させると 1,1-bis-(2'-hydroxy-3', 5'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane (mp 187°) がえられ, これを diazomethane でメチル化すると 1,1-bis-(2'-methoxy-3', 5'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane (mp 154°) となり, 一方 2,4-dichloroanisole と chloral を濃硫酸で脱水縮合させると 1,1-bis-(2'-methoxy-3', 5'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane (mp 160°) がえられることを報告した。更に Stuart 型分子模型を用いて両者が同一置換位置の化合物であるが, 回転障害のために立体異性体をなしているとして何れか一方は鏡面異性体をもつはずであるとした。更に彼は両者を脱塩酸して2つの 1,1-bis-(2'-methoxy-3', 5'-dichlorophenyl)-2,2-dichloroethylene (mp 166° 及び 157°) をえ, これらも亦同様に回転障害にもとづく立体異性体であるとした。

しかしながら Riemschneider のこの結論においては phenyl 基の置換位置については従来の経験にもとづく推測にすぎず, 分解, 確認等の実験的な根拠が薄弱であると共に, 回転障害にもとづく立体異性体という点に関しても実験的な裏付けを欠いている。著者はこの場合にも果して回転障害にもとづく立体異性体が存在するか否かに興味をもち, 同様な化合物を合成したうえ, これらを分解, 脱塩素等の反応に付して置換位置の確認に関する研究を行った。

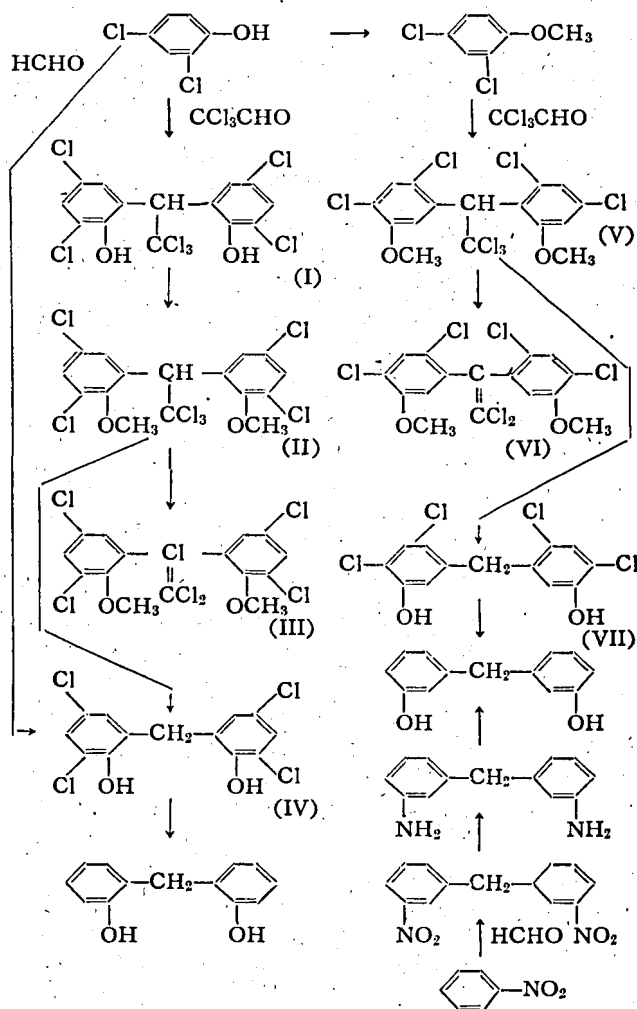
まず 2,4-dichlorophenol を出発化合物とした場合は図の左側の通りである。すなわち chloral と濃硫酸で脱水縮合させると 1,1-bis-(x'-hydroxy-y', z'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane (mp 185 ~

86°) (I) をえ, これを diazomethane でメチル化すると 1,1-bis-(x'-methoxy-y', z'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane (mp 154~55°) (II) がえられる。このものは酒精加里と煮沸すると 1,1-bis-(x'-methoxy-y', z'-dichlorophenyl)-2,2-dichloroethylene (mp 165~66°) (III) となる。一方 II を diethylene glycol 中で濃苛性加里水溶液と共に 160~70° で5時間加熱すると mp 167.5~68.5° の酸性物質がえられる。この反応は DDT を出発物質として 130~40° に加熱した場合²⁾ に bis-(4-chlorophenyl)-acetic acid をうる反応であり, 更に温度をあげると脱炭酸が行われて bis-(4-chlorophenyl)-methane がえられる反応である。また anisole は酒精加里と共に封管中で 180° 附近に加熱すると phenol となることが知られている。³⁾ 本反応では中性物質は殆どえられず, mp 167.5~68.5° の酸性物質のみがえられたが, 上述の加水分解, 脱炭酸, 脱メチルの諸反応が同時に行われて bis-(x-hydroxy-y, z-dichlorophenyl)-methane (IV) がえられたと考えると元素分析値がよく一致する。一方 2,4-dichlorophenol と paraformaldehyde とを硫酸中で縮合させてえられる bis-(2-hydroxy-3,5-dichlorophenyl)-methane は mp 167~68° であつて, さきにえられた化合物と混融して融点降下を示さず同一化合物であることを確認した。この 2,4-dichlorophenol と paraformaldehyde の縮合物の置換位置は既に確定的なものとされている⁴⁾ が, 更にこのものを液相中に金属ナトリウムを溶したものに⁵⁾ 中に加えて脱ハロゲン⁶⁾ を行くと bis-(2-hydroxyphenyl)-me-

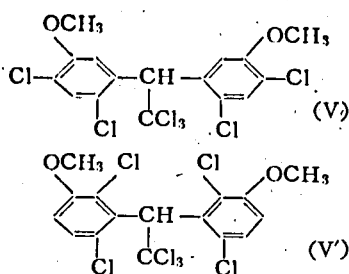
* 京都大学化学研究所, 第58回業績発表講演会。昭和31年12月1日で発表。

thane(mp 117~18°)がえられることから、bis-(2-hydroxy-3,5-dichlorophenyl)-methane がえられたことが再確認された。従つてI, II, III の各化合物は図に示すような化学構造で、Riemschneiderが示した置換位置と全く同一である。

つぎに2,4-dichloroanisole を出発化合物とした場合は図の右側の通りである。すなわち2,4-dichloroanisole と chloral を硫酸で縮合させると1,1-bis-(x'-methoxy-y', z'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane(mp 161~62°)(V)がえられる。このものはRiemschneiderが指摘するようにIIと混融すると融点降下を示し明らかに別の化合物である。このものを酒精加里で脱塩酸すると1,1-bis-(x'-methoxy-y', z'-dichlorophenyl)-2,2-dichloroethylene(mp 154~55°)(VI)となるが、これはIIIとは異つた化合物である。つぎにVをdiethylene glycol中で濃苛性加里水溶液と共に160~70°で5時間加熱させた処、さきの場合と同様に元素分析値からbis-(x-hydroxy-y, z-dichlorophenyl)-methane と考えられる酸性物質がえられた。このものはmp 152.5~53.5°の結晶でさきのIVとは別の化合物である。またbis-(2-hydroxy-3,5-dichlorophenyl)-methane においてはStuart型分子模型をもつてしても回転障害にもとづく立体異性体の存在は考えられない。したがつて2,4-dichloroanisole を出発物質とした際のbis-(x-hydroxy-y, z-dichlorophenyl)-methane はIV以外の化合物でなければならない。2,4-Dichloroanisole を出発化合物とした場合に methoxy 基に対してortho位又はmeta位にしか縮合反応は起りえないから、こゝにえられるbis-(x-hydroxy-y, z-dichlorophenyl)-methane の2つの水酸基はmeta-meta'位又はortho-meta'位以外には考えられない。更にこの点を確かめるためにVIIをさきの場合と同様に液安中で金属ナトリウムを用いて脱塩素反応を行うとmp 96~97°の化合物がえられた。このものは元素分析の結果bis-(x-hydroxyphenyl)-methane であるが、勿論さきの場合のbis-(2-hydroxyphenyl)-methane とは異つている。Bis-(3-hydroxyphenyl)-methane は文献⁷⁾によればmp 103°とあるのでこのものゝ合成を試みた。すなわちnitrobenzene と formalin を硫酸の存在で縮合させて⁸⁾ bis-(3-nitrophenyl)-methane



(mp 174°)とし、これを塩化第1錫と塩酸で還元してbis-(3-aminophenyl)-methaneとし、ジアゾ化後加水分解するとbis-(3-hydroxyphenyl)-methaneがえられたが、このものはmp 103°ではなく96~97°でさきにえられたものと混融しても融点降下を示さず同一化合物であることを確認した。よつてこの場合bis-(3-hydroxyphenyl)-methaneがえられることがわかつた。2,4-Dichloroanisoleを出発化合物としてmeta-meta'位に水酸基が存在する化合物をうるためにはVとしては2種類の縮合生成物が考えられるが、4個の塩素がVの場合はpara位、ortho位に各2個存在し、V'の場合はortho位に4個共存することとなり、Vの方が立体障害少く生成しやすいと考えられるから、縮合生成物はVと考えるのが至当である。更にVI, VIIの各化合物は図に示すような化学構造であると結論されて、Riemschneiderの示した構造式と異つている。



以上の研究の結果から途中の diethylene glycol を用いる反応において置換位置の変換でも行われない限り、2,4-dichlorophenol を出発化合物とした場合は Riemschneider の示したのと同様な置換位置の化合物がえられ、2,4-dichloroanisole を出発化合物とした場合は彼が示した構造式とは異つた置換位置の化合物が得られることがわかつた。したがつて II と V 及び III と VI は夫々 Riemschneider が指摘したような回轉障害にもとづく立体異性体ではなく、単にベンゼン核の置換位置を異にした位置異性体であると結論された。更に本縮合反応の結果から 2,4-dichlorophenol の場合は塩素の ortho-para 位支配よりも水酸基の ortho 支配が優先的にはたらき、2,4-dichloroanisole の場合は methoxy 基の ortho 位支配よりも塩素の ortho-para 位支配の方が優先的にはたらきことがわかつた。

実 験*

1,1-Bis-(2'-hydroxy-3',5'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane(I)—抱水クロラル 3g と濃硫酸 50cc とを氷冷攪拌しつゝ 2,4-dichlorophenol 6g を少量宛添加する。その後 5 時間氷冷攪拌を続けたのち、氷水中に注ぎ、えられた沈澱を濾集する。次に *n*-hexane、四塩化炭素混液(1:1)から再結すると mp 185~86° の無色結晶 2.5g をえた。Riemschneider¹⁾: mp 187°。

Subst. 3.862mg Found C 36.47 H 1.90

$C_{14}H_7O_2Cl_7$ Calcd. C 36.88 H 1.54

1,1-Bis-(2'-methoxy-3',5'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane(II)—上の化合物 0.8g を ether 20 cc に溶し diazomethane の 3% ether 溶液 20cc を加えて氷冷放置し、更に 5 時間後に同溶液 5cc を加えて一夜放置したのち、ether を追い、ethanol, acetone 混液 (2:1) から再結すると mp 154~55° の無色結晶 0.6g をえた。Riemschneider¹⁾: mp 154°。

Subst. 3.417mg Found C 40.09 H 2.47

$C_{16}H_{11}O_2Cl_7$ Calcd. C 39.71 H 2.20

1,1-Bis-(2'-methoxy-3',5'-dichlorophenyl)-2,2-dichloroethylene(III)—II 0.5g を 5% 酒精加里 25cc

* こゝに示す融点は全部未補正值である。

と共に 1 時間煮沸したのち、水を加えてえられる沈澱を濾過し ethanol から再結する。mp 165~66° の無色結晶 0.4g をえた。Riemschneider¹⁾: mp 166°。

Subst. 3.933mg Found C 43.32 H 2.62

$C_{26}H_{10}O_2Cl_6$ Calcd. C 42.95 H 2.20

II の分解による bis-(2-hydroxy-3,5-dichlorophenyl)-methane (IV)—II 1.9g と diethylene glycol 20cc とを混じて加熱し 100° 附近に達したとき苛性加里 2g に水 1cc を加えてとかした溶液を加えたのち 160~70° で 5 時間加熱攪拌する。反応終了後氷水中に注ぎ、生成した少量の沈澱は活性炭と共に煮沸して濾去したのち濾液を酸性として、えられた褐色油状物を ether に溶し、水洗、脱水し ether を追う。Benzene から再結を繰返すと mp 167.5~68.5° の無色針状結晶 0.4g をえた。

Subst. 3.490mg Found C 46.12 H 2.63

3.540mg Cl 41.64

$C_{13}H_8O_2Cl_4$ Calcd. C 46.15 H 2.37

Cl 41.72

2,4-Dichlorophenol より bis-(2'-hydroxy-3',5'-dichlorophenyl)-methane(IV)。—2,4-Dichlorophenol 11g, paraformaldehyde 1g, 氷醋 7cc 及び濃硫酸 1cc を混じて 60~70° で 4 時間加熱攪拌する。つぎに水を加えて水蒸気蒸溜を行つて未反応の 2,4-dichlorophenol を溜出せしめ、残液を ether 抽出し、水洗、脱水ののち ether を追い、benzene から再結すると mp 167~68° の無色針状結晶がえられる。文献¹⁾ mp 165~66°。また diacetate は mp 108~109° の無色針状結晶である。

このものはさきに II の分解でえた化合物と混融しても融点降下を示さず同一化合物であることを確認した。Bis-(2-hydroxyphenyl)-methane-IV 0.6g を ether 100 cc にとした溶液を、液体アンモニア 130 cc に金属ナトリウム 0.8g を溶した濃紺色溶液に徐々に滴下し、15 分ののちに反応液の濃紺色が丁度消失するまで粉末塩化アンモンを添加する。つぎに室温で攪拌をつづけてアンモニアを揮散させたのち注意して濃塩酸を加えて酸性とし、ether 戸を分取し、水戸は更に ether で抽出し ether 戸を合して水洗、芒硝で脱水し ether を追う。つぎに chloroform, *n*-hexane 混液から再結を繰返すと mp 117~18° の無色針状結晶をえた。文献¹⁾ には mp 118~19° とあり目的物に相違ない。

Subst. 4.018mg Found C 78.10 H 6.25

$C_{13}H_{12}O_2$ Calcd. C 77.98 H 6.04

1,1-Bis-(3'-methoxy-4',6'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane (V)—抱水クロラル 8g と濃硫酸

120ccの混液を氷冷(0~5°)攪拌しつゝ、2,4-dichloro-anisole 16g を徐々に添加したのち 10~20° で6時間攪拌をつづける。その後氷水中に注ぎ沈澱物を ether に溶して水洗、脱水後 ether を追う。Ethanol, acetone 混液から再結すると mp 161~62° の無色結晶 8.0g をえた。Riemschneider¹⁾: 160°。

Subst. 3.390 mg Found C 39.90 H 2.33

C₁₆H₁₁O₂Cl₇ Calcd. C 39.71 H 2.20

1,1-Bis-(3'-methoxy-4',6'-dichlorophenyl)-2,2-dichloroethylene(VI)—V 0.3g を5%酒精加里 20cc と共に1時間煮沸したのち、水を加えて生成した沈澱を濾集し、ethanol から再結すると mp 154~55° の無色結晶をえた。Riemschneider¹⁾: mp 157°。

Subst. 3.450mg Found C 42.71 H 2.46

C₁₆H₁₀O₂Cl₆ Calcd. C 42.95 H 2.20

Bis-(3-hydroxy-4,6-dichlorophenyl)-methane (VII)—V 4.5g を diethylene glycol 60cc にとかし、苛性加里 6g に水 3cc を加えてとかした溶液を加えて 160~70° で6時間加熱攪拌する。冷後氷中に注ぎ少量の不溶物は活性炭と共に煮沸して濾過して除き、硫酸々性とする。黒褐色油状物が沈降するから ether で抽出し水洗、脱水したのち ether を追う。Benzene から再結を繰返すと mp 152.5~53.5° の無色プリズム状結晶をえた。収量 1.5g。

Subst. 7.387mg Found C 46.12 H 2.67

C₁₃H₈O₂Cl₄ Calcd. C 46.15 H 2.37

VII の脱塩素による bis-(3-hydroxyphenyl)-methane—VII 0.7g を ether 100cc にとかし、液安 150cc に金属ナトリウム 0.8g をとかした濃紺色液に徐々に滴下する。次に反応液の紺色が消失するまで塩化アンモン粉末を加え、室温でアンモニヤを揮散させる。濃塩酸を加えて酸性とし ether 抽出を行い水洗、脱水のち ether を追う。Chloroform, n-hexane の混液から再結すると mp 96~97° の無色鱗片状結晶をえた。収量 0.2g。

Subst. 4.005mg Found C 78.04 H 6.25

C₁₃H₁₂O₂ Calcd. C 77.98 H 6.04

Nitrobenzene より bis-(3-hydroxyphenyl)-methane—Nitrobenzene 150g と 37% formalin 150g の混液を氷冷振盪しつゝ、濃硫酸 500cc を徐々に添加したのち 40~50° に一週間放置する。つぎにこれを氷水中に注ぎ水蒸気蒸溜に附して未反応の nitrobenzene を除くとフラスコ内に結晶を生ずる。これを濾集し氷醋酸から再結すると微黄色鱗片状の bis-(3-nitrophenyl)-methane の結晶 11g をえた。mp 173。文献⁸⁾: 174°。

塩化第1錫 100g と濃塩酸 100cc の混液を氷冷攪拌

しつゝ上の化合物 8g を 99% 酒精 100cc に溶したものを滴下する。その後4時間煮沸攪拌したのち放冷し氷水中に注ぐ。苛性ソーダ液でアルカリ性としたのち ether で抽出し水洗、脱水のち ether を追う。Bis-(3-aminophenyl)-methane の結晶は析出しにくいのでこのまゝ次の反応に使用した。なお diacetate は水、ethanol 混液から再結すると mp 190~91° の無色結晶である。文献⁹⁾ mp 193°。

上の粗製品 4g を稀硫酸にとかして氷冷攪拌しつゝ亜硝酸ソーダ 3g の水溶液を徐々に加えてデアゾニウム塩とし、これに水蒸気を通入して加水分解すると赤褐色半油状物を生ずる。このものを ether で抽出し、水洗、脱水したのち ether を追う。つぎに chloroform, n-hexane 混液から再結すると無色鱗片状の bis-(3-hydroxyphenyl)-methane の結晶がえられた。mp 96~97°、収量 0.3g。

このものはさきに VII の脱塩素でえた化合物と混融して融点降下を示さないから同一化合物に間違いはない。

終りに臨み本研究を行うに当り終始御懇切な御指導御鞭撻を賜つた武居、大野両教授に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) R. Riemschneider: J. Am. Chem. Soc. **76**, 4853 (1953)
- 2) O. Grummit, A. Buck, and R. Egan: Organic Synthesis **26**, 21 (1946)
- 3) R. Stoermer, u. B. Kahlert: Ber. **34**, 1812 (1901)
- 4) 東敬一・大石敏夫・井本英二: 工化 **58**, 981 (1955)
- 東敬一・井本英二: 工化 **57**, 307 (1954)
- 5) 山崎太郎: 工化 **57**, 307 (1954)
- 6) 山崎太郎: 工化 **58**, 972 (1955)
- 7) K. Auwers, u. E. Rietz: Ann. **356**, 157 (1907)
- 8) M. Schopff: Ber. **27**, 2321 (1894)
- 9) L. Thorp, and E. A. Wildmann: J. Am. Chem. Soc. **37**, 347, (1915)

Résumé

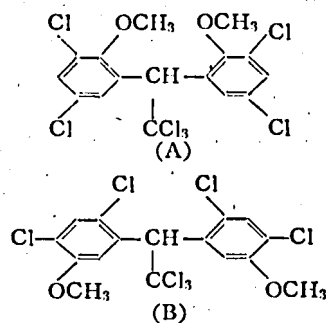
In a recent paper, Riemschneider obtained a compound (A), mp. 154°, by methylating condensation product of 2,4-dichlorophenol with chloral and a compound (B), mp. 160°, by condensing 2,4-dichloroanisole with chloral. He proposed (1) these two were stereoisomer of 1,1-bis-(2'-methoxy-3',5'-dichlorophenyl)-2,2,2-tri-

chloroethane resulting from the restricted rotation of benzene rings, and (2) the corresponding dichloroethylene compounds (mp: 166° and 157°) were also the same type stereoisomers.

This study was undertaken to ascertain the above result and obtained the following conclusion. To a mixture of above 1,1-bis-(x'-methoxy-y', z'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane and diethylene glycol was added a concd. potassium hydroxide solution. The mixture was refluxed at 160-70° for 5 hours to obtain bis-(x-hydroxy-y, z-dichlorophenyl)-methane (C), mp. 167.5-8.5°, from A through hydrolysis, decarboxylation and following demethylation. Compound C was not identical to the corresponding methane (D), mp. 152.5-3.5°, obtained from B. Compound C was also obtained by condensing 2,4-dichlorophenol with paraformaldehyde. This was dechlorinated to bis-(2-hydroxyphenyl)-methane with sodium in liquid ammonia. From the above, it is confirmed that the structure of A is 1,1-bis-(2'-methoxy-3', 5'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloro-

roethane.

However, since compound D was dechlorinated to bis-(x-hydroxyphenyl)-methane, mp. 96-7°, which was identified as bis-(3-hydroxyphenyl)-methane derived from bis-(3-nitrophenyl)-methane, the structure of B should be 1,1-bis-(3'-methoxy-4', 6'-dichlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane. From these it is concluded that A and B are not stereoisomers, but positional isomers of two benzene rings and that the corresponding 1,1-bis-(methoxydichlorophenyl)-2,2-dichloroethylenes are also positional isomers, but not stereoisomers.



Examination about Decrease of Adhered Lindane and its Effect to Insects Injurious to Stored Cereals. Effect of Lindane Aerosol to Insects Injurious to Stored Cereals. III

Motoi, INA (Food Agency of the Ministry of Agriculture and Forestry,) and Shiro KATSUYA (Shiba High School) Received April 13, 1957. *Botyu-Kogaku* 22, 235, 1957, (with English résumé, 240).

42. 附着 Lindane の経時変化とその殺虫効果に関する研究 Lindane aerosol の貯殺害虫に対する防除効果 第3報 伊田 基 (食糧庁), 勝尾志朗 (芝高等学校) 32.4.13 受理

実用倉庫及び実験室内に於いて Lindane をくん煙した場合の附着 Lindane 量の低減を実測し、残存 Lindane 量を求める実験式 $R = ae^{-kt}$ を得た。この式よりコクゾウが4日間て100%致死する附着 Lindane 量を推定すると $0.006\text{g}/95\text{cm}^2$ となる。又倉庫内で $15\text{g}/1000\text{尺}^3$ の Lindane をくん煙した場合の床及び壁面の防殺虫有効 Lindane 量保有日数を求めると床面125日、壁面110日となる。

Lindane の殺虫効果については従来速効性であつて、効果の持続性は余り期待出来ないものとされていた。しかし前報した筆者等の実験結果^{1,2)}はいずれも従来言われていたことに反し、長期間防殺虫効果を有していることを示した。事実現在食糧倉庫に使用せられていくん蒸薬品、クロールピクリン、メチルプロマイド等は殺虫効力を一時的に発揮し、残効性がないため、くん蒸後短日時を経過すると、倉庫内は再び貯殺害虫の被害を受けることになる。したがつてこれ等の薬品を使用した場合はくん蒸を繰返し実施する必要を生じる。しかし経費が嵩むのみか^{*}、その殺虫の食

味を著しく害するので数回のくん蒸を行い、完全に穀類を害虫の被害よりまもることは不可能である。Lindane のくん蒸を行った場合は筆者等の実験結果より明かな如く、実用範囲内の量では繰返し行つても、食味を害することがなく、かつ極めて安価^{*}にすむ。したがつて食糧倉庫の防殺虫法として Lindane のくん蒸は最良のものと考えられる。しかし殺虫効果の持

* 食糧庁の調査によると倉庫内容積 1000尺^3 (27.82m^3) をクロールピクリンでくん蒸した場合は244円で、Lindane くん蒸は107円の経費を要す。³⁾