

大有機化学

第十卷

芳香族化合物II

大有機化学

10

芳香族化合物 II

小竹無二雄監修

朝倉書店

大有機化学編集委員

井 本 稔	大阪市立大学教授・工学博士
久保田尚志	大阪市立大学教授・理学博士
後藤良造	京都大学教授・理学博士
目武雄	大阪市立大学教授・理学博士
島村修	東京大学教授・理学博士
湯川泰秀	大阪大学教授・理学博士

(五十音順)

序

科学全般についていえることなのであろうが、戦前のわが国の化学 わけても有機化学は、先輩の人々の異常な精進と叡知によって世界の檣舞台に登場して見劣りしないまでになって招いたのである。それが思ひあがって戦争の過中に没入して、各国の文化から目も耳も完全に蔽われ結局は一人とりのこされる破目に立入ってしまったのである。ちょうど先輩達が丹精に丹精をつんで育てた花のすでに蕾もすくすくひび始めたのを、不心得にも雪や霜にあてて蕾ばかりか葉も茎も萎えしぼませてしまったのに似ており、一時は最早枯れて再生は不可能と思ひあきらめた人さえ少なかったのである。いや今度の場合はとり残されたというばかりでなく、この十年余りの鎖国の中に外国の有機化学は言葉にも想像にも絶した空前の進歩と発展をしたのであって、戦後の数年の間は外国の文献を手に入れ、これを人に先んじて読むことに優越感をもつ人が多かったほどで、これすら無理からぬことに思われて来たのである。

しかし幸なことに苦難に堪えうる国民性からか、あるいは若い学徒のたゆまぬ努力と学問に対する愛着の心からか、恐らくはこの双方からであろうがここ数年は着々と恢復の域にむかい立派な研究が続々と完成されて、再び花咲く春がまたれるまでになってきておる。とはいうもののそうでなくてさえ、言葉の上での負目に喘いでおるところへ、学制の変革はこの負担を倍にも三倍にも大きくして、これからの進歩は別としても、この十五年ばかりの各国の文献を整理してなどということは研究の片手間では到底なしうる事柄ではなくなってしまっておるのである。この点を解決するにはいかなる困難を排しても、できるだけ詳細な、少くとも重要な事柄や性質を洩れなく記載した邦書を刊行するよりはかに途がない。

幸い戦後はもはや戦前のような独善主義ではこれからの科学の進歩に追隨

することができないという自覚が醒め、一方六十年の科学的訓練がわが国の科学者の心身を成長させたので、学界に明朗な協調の精神がみなぎり、各方面の研究者が一つになって母国の有機化学の確立と発展のために、この困難を克服しようとする気運が勃興して来た。わが国の有機化学のためには、まことに悦びにたえぬことである。このように、ちょうど溶液が自然に濃度を増して来て、ついに過飽和の状態にまでなって来ておったところへ、偶然私が一片の種を投じたため一度に結晶にかたまったとも思えるように、この大有機化学の刊行が決行されることになったのである。その編集の形式などに従米のしきたりとは幾分違うところがあり、見る人々によっては奇異の感を抱かれるかもしれないが、これは編集委員の非常な熱意と検討の結果であっていくらか理想に走った傾もあるが、諒としていただきたいと思う。またほとんど日本の有機化学界を総動員しての仕事なのでぜひ分注意をしては来たが、重複や誤植もさげえないと思う。この点は諸賢の御厚意によって補正して行きたいと考えておる。御叱正をいただくことができれば幸甚である。

昭和32年5月

小 竹 無 二 雄

第10卷 芳香族化合物II

執筆 者

お	が	よし	ろう	京都大学工学部 助教授, 工学博士
小	方	芳	郎	
つち	だ		まさる	京都大学工学部
土	田		卓	
お	だ	りよう	へい	京都大学工学部 教授, 工学博士
小	田	良	平	
しょう	の	たつ	や	京都大学工学部
庄	野	達	哉	
の	むら	もと	てる	京都大学工学部
野	村	元	昭	
よし	だ	ぜん	いち	京都大学工学部, 工学博士
吉	田	善	一	
おか	の	まさ	や	京都大学化学研究所 助教授, 工学博士
岡	野	正	弥	
ふる	かわ	じやん	じ	京都大学工学部 教授, 工学博士
古	川	淳	二	
つる	た	てい	じ	京都大学工学部 助教授, 工学博士
鶴	田	禎	二	
まし	た	ふ	じ	京都工芸繊維大学 教授, 工学博士
増	尾	富士	雄	

(執筆順)

装 幀 原 弘

目 次

ベンゼン誘導体

15. ハロゲンのほかにさらに1種の置換基を有するベンゼン誘導体	1
15.1 ハロベンゼンスルホン酸類	1
15.2 ハロフェノール類およびハロチオフェノール類	6
15.3 ハロニトロベンゼン類およびハロニトロソベンゼン類	26
15.4 ハロアニリン類	42
15.5 NHNO_2 , NHOH または NHNH_2 をもつハロベンゼン類	52
16. アルデヒド基以外にさらに1種の置換基を有するベンゼン誘導体	57
16.1 ベンズアルデヒドスルホン酸	59
16.2 オキシベンズアルデヒド	60
16.3 ニトロベンズアルデヒドおよびニトロソベンズアルデヒド	78
16.4 アミノベンズアルデヒド	83
16.6 ヒドラジノ, オキシアミノおよびニトロソアミノベンズアルデヒド	89
16.6 ハロベンズアルデヒド	90
17. アル基以外にさらに1種の置換基を有するベンゼン誘導体	97
17.1 アセトフェノンおよびベンゾフェノンスルホン酸	97
17.2 オキシアセトフェノンおよびオキシベンゾフェノン	98
17.3 ニトロアセトフェノンおよびニトロベンゾフェノン	116
17.4 アミフアセトフェノンおよびアミノベンゾフェノン	119
17.5 ヒドラジノ, オキシアミノ, およびニトロソアミノ アセトフェノンおよびベンゾフェノン	127
17.6 ハロアセトフェノンおよびハロベンゾフェノン	127
17.7 アセトフェノンアルデヒドおよびベンゾフェノンアルデヒド	133
18. 1種類の置換基を有するベンゼンカルボン酸	136
18.1 スルホカルボン酸	136
18.2 オキシカルボン酸	140
18.3 ニトロソおよびニトロカルボン酸	164

18.4	アミノカルボン酸	169
18.5	オキシアミノカルボン酸, ヒドラジノカルボン酸およびニトロソアミノカルボン酸	179
18.6	ハロゲンカルボン酸	181
18.7	アルデヒドカルボン酸	193
18.8	ケトカルボン酸	196
19.	3種以上ことなった置換基を有するベンゼン, トルエン誘導体	201
19.1	スルホン酸誘導体	202
19.2	カルボン酸誘導体	208
19.3	カルボニル化合物	237
19.4	オキシ化合物	251
19.5	ハロゲンニトロアニリン誘導体	263
20.	アラルキル化合物	267
20.1	側鎖にハロゲンをもつアルキルベンゼンとその核置換体	267
20.2	側鎖にニトロ基をもつアルキルベンゼン	278
20.3	側鎖にスルフィオン酸基またはスルホン酸基をもつアルキルベンゼン	280
20.4	側鎖にアミノ基をもつアルキルベンゼンとその核置換体	282
20.5	側鎖に水酸基をもつアルキルベンゼンとその核置換体	295
20.6	側鎖にアルデヒドまたはケトン基をもつアルキルベンゼン	309
20.7	側鎖にカルボキシル基をもつアルキルベンゼンとその核置換体	315
20.8	側鎖に2種のことなった置換基をもつアルキルベンゼン	327
21.	ベンゼンスルホン酸および同族体	341
22.	ジアゾ化合物およびアゾ化合物	349
22.1	ジアゾニウム塩	349
22.2	ジアゾニウム塩の構造および性質	350
22.3	ジアゾニウム塩の化学的挙動	352
22.4	アゾベンゼン	370
22.5	アゾキシ化合物	372
23.	芳香族不飽和化合物	379
23.1	不飽和炭化水素	379

23.2	不飽和アルコール	453
23.3	不飽和アルデヒド	457
23.4	不飽和ケトン	467
23.5	不飽和カルボン酸	479
24.	ポリフェニルおよびその誘導体	508
24.1	ビフェニルおよびその誘導体	509
25.	ジフェニルメタン系化合物	546
25.1	ジフェニルメタンおよびその誘導体	546
25.2	1,1-ジフェニルパラフィン	553
25.3	対称ジフェニルエタン (ビベンジル)	554
25.4	ω, ω' -ジフェニルパラフィン	560
25.5	トリフェニルメタンおよびその誘導体	561
26.	芳香族化合物におけるラジカル反応	578
26.1	ラジカル付加	578
26.2	芳香族からの水素の引抜き	581
26.3	ラジカル置換一般論	583
26.4	芳香族ラジカル源	588
26.5	置換基効果	594
26.6	分子内のラジカル置換	599
26.7	水素以外の基とラジカルとの置換	600
索 引		603

ベンゼン誘導体

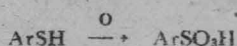
15. ハロゲンのほかにさらに1種の置換基を有するベンゼン誘導体*

15.1 ハロベンゼンスルホン酸類†

15.1.1 一般的生成

(1) ハロベンゼンのスルホン化¹⁾ ニトロ化と同様、スルホン化は陽性置換であるから、ベンゼン自体よりもハロベンゼンにスルホン化されにくく、置換はもっぱらパラ位置に起る。ハロゲンとスルホンの両基が存在すれば、スルホン化はメタ位置に起る。スルホン化剤としては、普通もちいられるように、濃硫酸、発煙硫酸のほかクロルスルホン酸や(無水硫酸+ピリジンまたはジオキサン)がもちいられる。なおポリハロベンゼンのスルホン化ではハロゲンの移動が起ることがある²⁾。

(2) チオフェノール類、スルフィン酸類、スルフィド類、ジスルフィド類、スルホキシド類を種々の酸化剤〔過マンガン酸カリウム、酸化クロム(VI)、過酸化水素、硝酸、臭素水〕で酸化して得られる。このなかでチオフェノール類の酸化が重要である。



アミノ基からジアゾニウム塩を経て、SH、SO₃Hとして、のも酸化で種々のスルホン酸誘導体にかえることもできる。

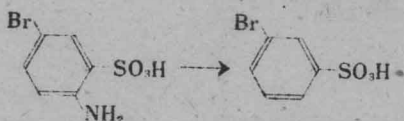
(3) アミノベンゼンスルホン酸をジアゾ化し、Sandmeyer 反応でハロゲンと置換する方法もある。おおよび *m*-ハロベンゼンスルホン酸は主としてこの方法でつくられる。

(4) ハロアミノベンゼンスルホン酸をジアゾ化して次亜リン酸ナトリウムなどの還元剤で元素置換する方法、たとえば、

* 執筆担当 小方秀貞、土田 卓。

† 表 10.1 の分類による。

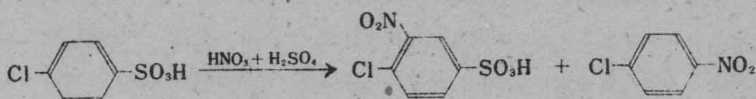
1) C. M. Suter, "Organic Reactions", Vol. 3, p. 141 (1946) に説あり。 2) L. I. Smith, O. W. Cass, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 1612 (1932); L. I. Smith, A. Lux, *ibid.*, 51, 2997 (1929)。



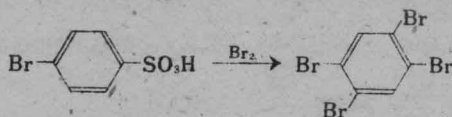
(5) スルホン酸をハロゲン化する方法.

15.1.2 一般反応

スルホン基はかなり強い電子吸引基であるから、一般に陽性試薬の反応にはかなりはげしい条件を必要とし、スルホン基のメタ位置に置換が起る。たとえば *p*-ブロムベンゼンスルホン酸を濃硝酸と長時間加熱すれば、1-ブロムベンゼン-3,4-ジスルホン酸のほかに、臭素移動生成物であるジブロムベンゼンスルホン酸、ジ-, テトラ-, ヘキサブロムベンゼンを生ずる¹⁾。また *p*-クロルベンゼンスルホン酸を硫酸でニトロ化すると、4-クロル-3-ニトロベンゼンスルホン酸とともに *p*-クロルニトロベンゼンが生ずる²⁾。



p-ハロベンゼンスルホン酸は塩化チオニル³⁾、塩素、臭素、ヨウ素⁴⁾のようなハロゲン化剤と封管中で加熱すれば、 SO_3H 基がハロゲンと置換せられ、場合によりそれ以上のハロゲン化が起ることもある。たとえば⁵⁾

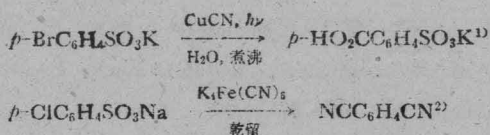


スルホン基はアルカリ性溶媒中で陰イオン形 SO_3^- にかわり、その電子吸引力が減ずるから、陰性試薬の置換は、ハロニトロベンゼンなどの場合よりも困難である。たとえば、*p*-ハロベンゼンスルホン酸を *p*-フェノールスルホン酸にかえるには、アルカリ水中銅のような触媒とともに $100 \sim 180^\circ$ に強熱する必要がある。もしアルカル融解を行うときは、スルホン基も水酸基で置換せられるが、置換位置がことなる。たとえば、



1) J. Herzig, *Monatsh.*, **2**, 192 (1881). 2) P. Fischer, *Ber.*, **24**, 3188 (1891). 3) H. Meyer, *Monatsh.*, **36**, 721 (1915). 4) F. H. Carten, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 511 (1940). 5) R. I. Datta, J. C. Bhoomik, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 314 (1921).

同様な融解によって、シアノ基との置換も行い得る。



還元剤に対してスルホン基は比較的安定であるが、塩化スルホニルはスルフィン酸やチオール類に還元される。しかしフッ化スルホニルは非常に安定である。

15.1.3 ハロベンゼンスルホン酸誘導体

***p*-フルオルベンゼンスルホン酸** (*p*-fluorobenzenesulfonic acid), $p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ はフルオルベンゼンのスルホン化³⁾ および *p*-アミノベンゼンスルホン酸のジアゾ化物をとって⁴⁾ 合成される。そのカリウム塩を封管中で濃塩酸とともに加熱すれば、フルオルベンゼンにかわる。その酸塩化物は催涙性で、板状または針状の結晶, mp 36°, その酸アミドは mp 123°。

***o*-クロルベンゼンスルホン酸** (*o*-chlorobenzenesulfonic acid), $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ は *o*-アミノベンゼンスルホン酸のジアゾ化物を濃塩酸と加圧下に加熱して得られる⁵⁾。その酸塩化物は mp 28.5°。塩化白金の存在でスズと塩酸で還元すれば、*o*-クロルチオフェノールになる⁶⁾。その酸アミドは mp 188°。

***m*-クロルベンゼンスルホン酸** (*m*-chlorobenzenesulfonic acid), $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ は *m*-アミノベンゼンスルホン酸のジアゾ化物と塩酸の反応⁷⁾ または 4-アミノ-1-クロル-3-ベンゼンスルホン酸のジアゾ化後還元⁸⁾ によりつくる。そのカリウム塩をシアニ化カリウムとともに乾留すればイソフタル酸ジエトリルになる⁹⁾。酸塩化物は油状、酸アミドは mp 148°。

***p*-クロルベンゼンスルホン酸** (*p*-chlorobenzenesulfonic acid), $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ の製法は一般の製法を参照¹⁰⁾。シロップ状。1分子の水とともに結晶化し, mp 68°。そのナトリウム塩をバリタ水とともに、または希カセイソーダ水中で 300° に加熱すると、*p*-フェノールスルホン酸塩が得られる¹¹⁾。カリ融解によってレゾルシンを生ずる。銅塩の存在で

1) K. W. Rosenmund, K. Luxat, W. Tiedemann, *Ber.*, **56**, 1953 (1923). 2) R. Otto, *Ann.*, **145**, 327 (1868). 3) A. F. Hollemann, *Rec. trav. chim.*, **24**, 30 (1905). 4) W. Lenz, *Ber.*, **10**, 1136 (1877). 5) A. Bahlmann, *Ann.*, **186**, 325 (1877). 6) P. Friedländer, F. Mauthner, *Chem. Zentr.*, **1904**, II, 1174. 7) E. Kiesselinsky, *Ann.*, **180**, 108 (1875). 8) C. Paal, *Ber.*, **34**, 2754 (1901). 9) V. Meyer, O. Stüber, *Ann.*, **165**, 166 (1873). 10) J. N. Rây, M. L. Dey, *J. Chem. Soc.*, **117**, 1407 (1920). ヨウ素がスルホン化の触媒にもちいられる。 11) F. Willson, K. H. Meyer, *Ber.*, **47**, 3163 (1914) [*Frdl.*, **12**, 159 (1917)].

アンモニアと加熱すれば、スルファニル酸を生ずる¹⁾。その酸化物²⁾, mp 55°, bp 141° (15 mm); 酸臭化物, mp 56°; 酸フッ化物, mp 49°; 酸アミド, mp 144°; 酸アニリド, mp 104°; メチルエステル, mp 50.5°, bp 155° (8 mm)。クロルスルホン酸メチルとクロルベンゼンを 135° に加熱しても得られる³⁾。エチルエステル, mp 26°, bp 172° (15 mm)。

2,4-ジクロルベンゼンスルホン酸 (2,4-dichlorobenzenesulfonic acid), $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$ は *m*-ジクロルベンゼンのスルホン化で得られる。酸塩化物, mp 55°; 酸アミド, mp 182°。

o-ブロムベンゼンスルホン酸 (*o*-bromobenzenesulfonic acid), $o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ の製法は一般的生成参照。カリ融解でレゾルシンを得る⁴⁾。酸塩化物, mp 51°; 酸アミド, mp 186°。

m-ブロムベンゼンスルホン酸 (*m*-bromobenzenesulfonic acid), $m\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ は 4-アミノ-1-ブロム-3-ベンゼンスルホン酸の脱アミノ⁵⁾ またはベンゼンスルホン酸の封管中臭素との反応 (100°)⁶⁾ で得られる。またベンゼンスルホン酸銀と臭素水の反応でも生ずる⁷⁾。そのアルカリ塩をアルカリ融解すればレゾルシンを生じ⁸⁾、カリウム塩の黄塩塩との乾留ではイソフタル酸ジニトリルを得る⁹⁾。その酸塩化物は油状。酸アミド, mp 154°。

p-ブロムベンゼンスルホン酸 (*p*-bromobenzenesulfonic acid), $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ の製法は一般的生成参照¹⁰⁾。過剰の臭素水で 1,2,4,5-テトラブロムベンゼンを生じ¹¹⁾。塩素を作用させると *p*-クロロブロムベンゼンを生ずる¹²⁾。15% カセイカリ水溶液中で二硫化炭素とともに煮沸すると、*p*-ブロムベンゼンスルフィン酸が生ずる¹³⁾。酸塩化物, mp 75°; bp 153° (15 mm); 酸臭化物, mp 77°; 酸アミド, mp 166°; メチルエステル, mp 60°, bp 176° (15 mm); エチルエステル¹³⁾, mp 39.5°, bp 182° (15 mm)。

2,5-ジブロムベンゼンスルホン酸¹⁴⁾ (2,5-dibromobenzenesulfonic acid), $2,5\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$ は 2,5-ジブロムベンゼンのスルホン化で得られる。その酸塩化物, mp 71°; 酸臭化物, mp 114°; 酸アミド, mp 194°; メチルエステル, mp 63°; エチルエステル

1) A. G. Anilin Fabrik., D. P., 205,150 (1908) [*Frdl.*, 8, 117 (1911)]. 2) R. G. Shepherd, J. P. English, *J. Org. Chem.*, 12, 449 (1947); M. Kulka, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1216 (1950). 3) M. Frèrejacque, *Compt. rend.*, 183, 607 (1926). 4) H. Limpricht, *Ber.*, 7, 1352 (1874). 5) R. E. Twist, S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, 127, 1251 (1925). 6) B. Geoz, *Ber.*, 2, 405 (1869). 7) E. Noetting, A. Plawski, *Ber.*, 8, 819 (1875). 8) H. Limpricht, *Ber.*, 7, 1352 (1874). 9) H. Limpricht, *Ann.*, 160, 92 (1875). 10) たとえばブロムベンゼンのスルホン化は, L. Demény, *Rec. trav. chim.*, 50, 53 (1931). 11) R. L. Datta, J. C. Bhounik, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 314 (1921). 12) S. C. J. Oliver, *Rec. trav. chim.*, 33, 104 (1914). 13) M. S. Morgan, L. H. Cretcher, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 375 (1948). 14) H. Bons, *Ann.*, 187, 37 (1877); A. Bahmann, *ibid.*, 186, 312 (1877).

ル, mp 106°.

3,4-ジブロムベンゼンスルホン酸 (3,4-dibromobenzenesulfonic acid), $3,4\text{-Br}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$ は3分子の結晶水をもつ結晶をつくる. 酸塩化物, mp 34°; 酸アミド, mp 175°.

o-ヨードベンゼンスルホン酸 (*o*-iodobenzenesulfonic acid), $o\text{-IC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ は *o*-アミノベンゼンスルホン酸のジアゾ化後ヨウ化カリウムとの反応でつくる¹⁾. 酸塩化物, mp 51°; 酸アミド, mp 170°.

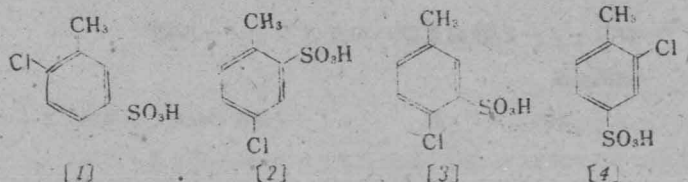
m-ヨードベンゼンスルホン酸 (*m*-iodobenzenesulfonic acid), $m\text{-IC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ は4-アミノ-1-ヨード-3-ベンゼンスルホン酸の脱アミンでつくられる²⁾. 酸塩化物, mp 23°; 酸アミド, mp 152°.

p-ヨードベンゼンスルホン酸 (*p*-iodobenzenesulfonic acid), $p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ はヨードベンゼンのスルホン化など一般的生成でのべた方法でつくられる. その一般反応も同様である. その酸塩化物は mp 87°. 酸ヨウ化物はナトリウム塩とヨウ素溶液の反応でつくられる³⁾. mp 95°. 酸アミド, mp 183°; エチルエステル, mp 51°.

2,4-ジヨードベンゼンスルホン酸⁴⁾ (2,4-diiodobenzenesulfonic acid), $2,4\text{-I}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$ 無水物, mp 167°. 1分子の結晶水をとって結晶化する. 水, エーテルに可溶. 酸塩化物, mp 77.8°; 酸アミド, mp 230°; メチルエステル, mp 78°.

3,4-ジヨードベンゼンスルホン酸⁵⁾ (3,4-diiodobenzenesulfonic acid), $3,4\text{-I}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$ は1分子の結晶水をとって結晶化. 110°で乾燥後 mp 125°. 水, エーテルに可溶. その酸塩化物, mp 82°; 酸アミド, mp 227°; メチルエステル, mp 93°.

6-クロルトルエン-3-スルホン酸⁶⁾ (6-chlorotoluene-3-sulfonic acid), [1] は1/2分子の結晶水をとって結晶化する. その酸塩化物, mp 65°; 酸臭化物, mp 67.5°; 酸アミド, mp 128°.



4-クロルトルエン-2-スルホン酸 (4-chlorotoluene-2-sulfonic acid), [2] その酸塩

1) H. J. Barber, S. Smiles, *J. Chem. Soc.*, 1926, 1143. 2) M. Boyle, *J. Chem. Soc.*, 95, 1694 (1909). 3) J. Troeger, F. Hurdbrink, *J. prakt. Chem.*, [2] 65, 87 (1902). 4) M. Boyle, *J. Chem. Soc.*, 95, 1709 (1909). 5) M. Boyle, *J. Chem. Soc.*, 95, 1694 (1909). 6) W. P. Wyne, *J. Chem. Soc.* 61, 1040 (1892).

化物, mp 24°; 酸アミド, mp 145°.

4-クロルトルエン-3-スルホン酸²⁾ (4-chlorotoluene-3-sulfonic acid), [3], その酸塩化物, mp 56°; 酸アミド, mp 156°.

2-クロルトルエン-4-スルホン酸²⁾ (2-chlorotoluene-4-sulfonic acid), [4] は *p*-トルエンスルホン酸ナトリウム水溶液に 20° で塩素を通じてつくる³⁾. その酸塩化物, mp 38°, bp 178°(36 mm); 酸アミド, mp 137°.

表 15.1 ハロベンゼン-1-スルホン酸類の融点 (°C)

ハロゲンの位置	クロル		ブロム		ヨード	
	SO ₂ Cl	SO ₂ NH ₂	SO ₂ Cl	SO ₂ NH ₂	SO ₂ Cl	SO ₂ NH ₂
2	28	188	51	186	51	170
3		148		154	23	152
4	53	143	75	166	87	183
2,3						
2,4	54.6	182	79.5	190	78	230
2,5	38	166	71	193	132	
2,6						
3,4	22.4	140	34	175	82	227
3,5			57.5	203	93	218
2,3,4						
2,3,5			86	225(分解)	123	>280
2,3,6						
2,4,5			86.5	224	135	>260
2,4,6			64.5	228(分解)		
3,4,5			127	210	145	>250
2,3,4,5			120	240(分解)	162	
2,3,4,6			96.5	240(分解)		
2,3,5,6						
2,3,4,5,6			154	>290		

15.2 ハロフェノール類およびハロチオフェノール類*

15.2.1 一般的生成

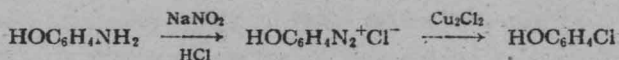
(1) フェノール類のハロゲン化 フェノール類を溶媒なしで塩素化するとオルトとパラに塩素化 (パラが多い) され, 2,4-ジクロルー, 2,4,6-トリクロルフエノール類を生ずる. 氷酢酸, クロロホルム, 四塩化炭素などを溶媒として行うときは適当にモノ, ジ, ト

* 表 10.1 の分類による. またハロチオフェノール類の一般的生成および反応についてはチオフェノールの項および 15.2.1, 15.2.2 を参照されたい.

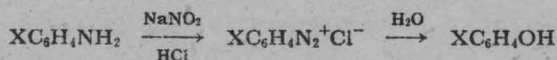
1) W. P. Wyne, J. Bruce, *J. Chem. Soc.*, 73, 731, 772 (1898). 2) W. Davies, *J. Chem. Soc.*, 119, 860 (1921). 3) M. Lucius, *Frdl.*, 12, 105 (1917).

リタロール化合物が得られる。臭素化も通常水酢酸、二硫化炭素などの溶媒中で行われる。ヨウ素化は通常フェノールのアルカリ水溶液中にヨウ素を加えて行われる。一般にフェノール類のハロゲン化は水溶液中では非常にはやく、たとえばフェノールの臭素化は希薄水溶液中で定量的に不溶性の2,4,6-トリブロムフェノールをあたえる。したがってこの反応はまた水溶液中の微量(1/100,000程度)のフェノールの検出にもちいられる。OH基の配向性は非常に強く、たとえばハロフェノール類、クレゾール類のハロゲン化はほとんどOHのオルト、パラに行われる。

(2) アミノフェノール類をジアゾ化したのち、Sandmeyer反応によりハロゲンを導入する方法。



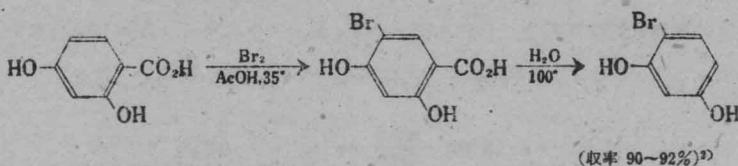
(3) ハロアニリン類をジアゾ化したのち、水またはアルコールと加熱してOH基を導入する方法。



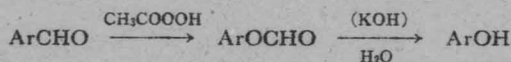
(3) および(4)の方法は一定位置にハロゲンまたはOH基を有する化合物の製造に重要である。

(4) ポリハロゲンベンゼン類を酒精アルカリと高温で反応させる方法によると、種々のポリハロゲンフェノール類が得られる¹⁾。

(5) スルホン基、カルボキシル基、アミノ基の脱離を利用する方法は、特定位置にハロゲンをもつフェノール類の製造にもちいられる。たとえば



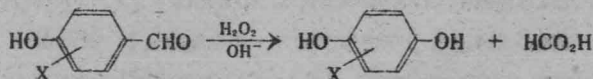
(6) ハロアルデヒド類を過酢酸で酸化したのち、加水分解する方法³⁾



1) A. F. Holleman, *Rec. trav. chim.*, **37**, 103, 201 (1918); **39**, 435 (1919); T. de Crauw, *ibid.*, **49**, 1063 (1929). 2) R. B. Sandin, R. A. McKee, "Organic Syntheses", Coll. Vol. 2, p. 100 (1948).

3) R. I. Meltzer, J. Doczi, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4986 (1950).

(7) *o*- または *p*-オキシベンズアルデヒド類のアルカリ溶液を希過酸化水素水で処理すると、ポリオキシン化合物が得られる (Dakin 反応)。



(8) そのほか、キノン類を亜硫酸ナトリウムで還元する方法、フェノール類を過硫酸カリウムで酸化する方法 (Elbs 酸化) などについては、フェノールの項を参照されたい。

15.2.2 一般反応と性質

環置換ハロゲンのためにフェノールの酸性は増し、たとえばトリクロルフェノールや、リブromフェノールは炭酸カリウム水溶液から炭酸ガスを発生させる。また、ペンタクロルフェノールはこれを希アルコール水中でアルカリ規定液により滴定することができる¹⁾。

環置換反応はハロゲンの存在で、フェノール自身よりは若干困難であるが、OH 基の強い電子供給性のために種々の陽性置換反応、たとえば、ニトロ化、スルホン化、ハロゲン化、水銀化などが容易にそのオルト、パラ位置に起る。アゾカップリング反応、Friedel-Crafts 反応、Gattermann-Koch 反応、Kolbe-Schmidt 反応、Dakin 反応なども起る。また、アセト酢酸エステル、オキサロ酢酸エステル、アセトンジカルボン酸などの β -ケトエステル類と反応し (硫酸中)、クマリン誘導体を生ずる (Pechmann 反応)²⁾。ホルムアルデヒドとも容易に反応し、ジフェニルメタン形の化合物をあたえる。これらの反応の詳細についてはフェノールの項を参照されたい*。

一方、OH 基の電子供給性のためハロゲンの反応性は非常に乏しく、アルカリ水中、銅塩の存在で 160~200° に加熱してはじめてハロゲンと OH 基が置換する。アルカリ融解を行うときは同時に転位が起り、たとえば *o*-, *m*-, *p*-ハロフェノール類はいずれもレゾルシンをあたえる³⁾。このような転位はアミノ化にもみられ、たとえば *o*-ブromアエゾール



* O-アルキル化、O-アシル化についてもフェノールの項を参照されたい。ここでは O-アルキル化、O-アシル化生成物の簡単な性質だけを記す。

1) T. S. Carswell, H. K. Nason, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 622 (1938). 2) S. Sethna, R. Phadke, "Organic Reactions", Vol. 7, p. 1 (1953) 参照. 3) C. F. Boehringer, D. P., 269,544 (1914) [*Frdl.*, **11**, 190 (1915)]; F. Bayer, D. P., 249,939 (1912) [*Frdl.*, **10**, 1330(1913)]; A. G. Anilin Fabrik, D. P., 349,794 (1922) [*Frdl.*, **14**, 428 (1926)].