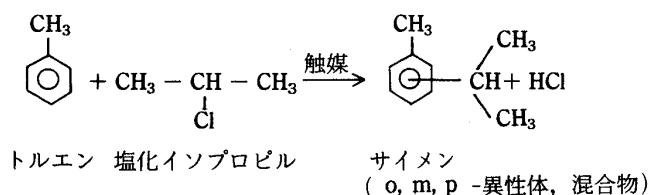


# 塩化アルミニウム—有機酸素化合物触媒による トルエンのアルキル化 第2報

安井 博 安藤雅夫  
(一般教育・自然科学)

## 1. 緒言

さきの報告<sup>1)</sup>において、筆者らは、次式に示すトルエンのイソプロピル化反応における触媒の活性について検討を行なった。



このとき使用した触媒は、塩化アルミニウムに各種の有機酸素化合物を1:3モル比で共存させた配位化合物触媒であり、生成したサイメンの収率から塩化アルミニウムと有機酸素化合物との配位結合の強さ、すなわちそれぞれ添加した有機酸素化合物にふくまれる酸素原子の電子密度の高さを推定し、その高さの順位は

メチルエチルケトン ≧ エチルエーテル > メチルアルコール > ジフェニルエーテル であることを報告した。

塩化アルミニウムに有機酸素化合物を添加した触媒のアルキル化活性が、塩化アルミニウムを単独で触媒として用いた場合に比して、その活性が異なることは既に明らかにされている。<sup>2)</sup>

たとえば、アルカンのアルケンまたはハロゲン化アルキルによるアルキル化の際に、塩化アルミニウム単独触媒では、重合、異性化などの副反応が優勢におこるのに対し、アルコールやエーテルなどの有機酸素化合物を加えた塩化アルミニウム触媒を使用すると大巾にこれらの副反応が抑制され、アルキル化生成物が増大することが知られている<sup>3)</sup>。このことは、有機酸素化合物にふくまれる酸素原子が非共有電子対をもつためルイス塩基として作用し、塩化アルミ

ニウムなどのルイス酸と配位化合物を形成するためと考えられている。したがって、その他にもルイス酸単独触媒では重合などの副反応がおこり易い多環芳香族炭化水素のアルキル化反応において、適当なルイス塩基を添加したルイス酸—ルイス塩基配位化合物触媒を使用し、アルキル化を円滑に進行させた報告がある。たとえば、ナフタリンのイソプロピル化反応において、ルイス酸として三フッ化ホウ素、ルイス塩基としてリン酸を加えた配位化合物触媒を使用して、イソプロピルナフタリンを高収率で得たとの報告がある<sup>4)</sup>。

なお、トルエンなどのモノアルキルベンゼンをアルキル化して、ジアルキルベンゼンを合成する場合、塩化アルミニウム単独触媒を使用すると、一般に異性化反応が優勢におこり、メタジアルキルベンゼンを多く生成するが、この触媒にニトロメタンやメルカプタン、スルフィドなど、それぞれ非共有電子対をもつNまたは、S原子をふくむルイス塩基を塩化アルミニウムに加えた触媒を用いるとメタ異性体への異性化が抑制され、オルトおよびパラジアルキルベンゼンが主として生成することが明らかにされている<sup>5)6)</sup>。

本報告では第1報と同様に塩化アルミニウムに各種の有機酸素化合物を、それぞれ添加した触媒を用いてトルエンのイソプロピル化を行ない、生成したサイメンの収率から各有機酸素化合物の配位結合の強さすなわち塩化アルミニウムと有機酸素化合物の配位化合物触媒のもつアルキル化活性についてしらべ次に示す知見を得た。

## 2. 実験

### 2・1 試薬

塩化アルミニウム： 米山薬品工業（株）製一級品、淡黄色結晶をそのまま使用した。

トルエン： 米山薬品工業（株）製特級品を蒸留し（沸点 110°C）、金属ナトリウムで乾燥後使用した。

塩化イソプロピル： アルドリッチ化学社製（純度 99%）をそのまま使用した。

シクロヘキサン： 米山薬品工業（株）製を蒸留（沸点 80°C）後、金属ナトリウムで乾燥して使用した。

エチルエーテル： 昭和エーテル（株）製一級品に金属ナトリウムを加えて乾燥したのち使用した。

酢酸エチル： 米山薬品工業（株）製一級品（純度 99%）をそのまま使用した。

ジフェニルエーテル： 米山薬品工業（株）製一級品、白色結晶（融点 27°C）をそのまま使用した。

メチルエチルケトン： 米山薬品工業（株）製一級品（純度 98%）をそのまま使用した。

メタノール： 米山薬品工業（株）製一級品を蒸留（沸点 65°C）して使用した。

### 2・2 実験操作

トルエン 9.2g (0.1 モル)、塩化アルミニウム 0.534g (0.004 モル)、有機酸素化合物 (0.004 モル) およびシクロヘキサン 60ml を反応容器に入れ、80°C に加熱してかきまぜ、ついで塩化イソプロピル 1.57g (0.02 モル) を、シクロヘキサン 20ml に溶かしたものを滴下し、滴下後 2 時間、加熱かきまぜを続けた。反応終了後、反応液を室温に冷却し、アルカリ水溶液ついで水で洗浄し、塩化カルシウムを用いて乾燥した。得られた反応生成油は、次に示す条件を用いてガスクロマトグラフィーにより分析した。ガスクロマトグラフィーによる分析条件は次のとおりである。

カラム： アピエゾン L (25%) 75cm

キャリアーガス： ヘリウム、キャリアーガス流速 30ml/min

カラム温度： 180°C

検出器： 熱伝導度検出器

## 3. 結果および考察

有機酸素化合物（それぞれアルコールとしては、メタノール、エーテルとしては、エチルエーテル、ジフェニルエーテル、ケトンとしては、メチルエチルケトン、およびエステルとしては、酢酸エチルを使用）と塩化アルミニウムとの 1 : 1 モル比の混合物を触媒としたトルエンのイソプロピル化反応を行ない、表-1 に示す結果を得た。

表-1  $\text{AlCl}_3$ -有機酸素化合物 (1:1 モル比) 触媒を用いたトルエンのイソプロピル化の結果

添加有機酸素化合物		サイメン収率 (%)
名称	式	
なし	—	100
メタノール	$\text{CH}_3\text{OH}$	74
エチルエーテル	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	58
ジフェニルエーテル	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	92
メチルエチルケトン	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	痕跡
酢酸エチル	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	痕跡

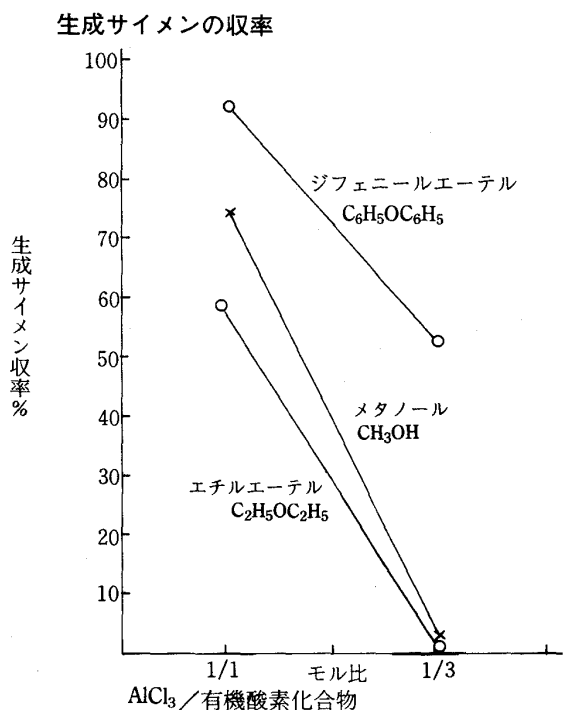
表-1 の結果は、第 1 報で報告した結果とほとんど同じ傾向を示している。すなわち、サイメンの収率は塩化アルミニウムとそれぞれ添加された有機酸素化合物との配位結合の強さの順に低下している。配位結合の強さは有機酸素化合物中の酸素原子の電子密度の高さによるものである。表-1 をみるとメチルエチルケトンおよび酢酸エチルを添加した場合、ほとんどアルキル化活性を消失しているが、このことはこれらの化合物が、いずれも分子中にふくまれる酸素原子の電子密度が高いカルボニル基をもち、塩化アルミニウムと強固な配位化合物を形成するためと考えられる。これに対し第 1 報では塩化アルミニウムに対して 3 倍モル添加したためアルキル化活性を示さなかったエチルエーテルが、等モル添加の場合には、メタノールを等モル

添加した場合に次ぐ活性を示している。またジフェニルエーテルは、塩化アルミニウムに対して3倍モル添加した場合には、生成サイメンの収率が低くアルキル化活性の低下が認められたが、等モル添加した場合には、生成サイメンの収率は90%であり、塩化アルミニウム単独触媒の場合とほとんどかわらないことが認められた。このことは、ジフェニルエーテルのフェニル基の極性効果のため、この分子中の酸素原子の電子密度がエチルエーテルの場合とは逆に低下し、塩化アルミニウムとの配位結合がほとんど行なわれていないと考えられるためである。

以上、塩化アルミニウムと有機酸素化合物とを、1:1モル比で混合した触媒を用いて行なった実験結果から各有機酸素化合物にふくまれる酸素原子の電子密度の高さの順位は、次のとおりになる。

メチルエチルケトン ≧ 酢酸エチル > エチルエーテル > メチルアルコール > ジフェニルエーテル

次に、塩化アルミニウムと各有機酸素化合物の1:1モル比および、1:3モル比混合触媒を使用した場合の生成サイメンの収率の変化を図-1 塩化アルミニウム-有機酸素化合物混合触媒と



有機酸素化合物としてメチルエチルケトン、酢酸エチルを使用した場合は1/1モル比1/3モル比いずれもサイメイ収率は痕跡程度

で示すと図-1のとおりである。

塩化アルミニウムと添加する有機酸素化合物の混合比が大きくなるにつれて生成するサイメンの収率は、いずれも低下することおよび、添加物がメタノール、エチルエーテルの場合は、対塩化アルミニウムのモル比が3以上になるとアルキル化活性をほとんど消失することが認められた。なお、塩化アルミニウムとほとんど配位結合しないと考えられるジフェニルエーテルを添加した場合も、添加量が増加するにつれてアルキル化活性が低下することが認められた。

本実験を行なうにあたり、とくにガスクロマトグラフィー分析に関して御懇篤な御援助を頂いた岐阜大学五島文韶教授に深く感謝すると同時に、本研究に対し、多大の御支援を頂いた本学神谷一三理事長ならびに神谷みゑ子学長に深甚な謝意を表する。

## 文 献

- 1) 安井, 安藤, 東海女子短期大学紀要 **8**, 9 (1982)
- 2) Olah, G., "Friedel-Crafts and Related Reactions, vol. II, Part I" p.1 (1964) Interscience Pub. Inc.
- 3) Schmerling L., "石油炭化水素化学" **7**, P.197 (1967), 共立出版
- 4) Friedman, H.H., J. Org. Chem., **34**, 3211 (1969)
- 5) 鈴村, 安井, 有岡, 日特公昭 40 - 2860 同上, アロマティックス **20**, 14 (1968)
- 6) 安井, 有岡, 越智, 日特公昭 41 - 14094 同上, 工化誌 **70**, 1518 (1967)