

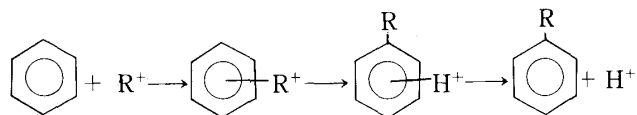
ルイス酸触媒による芳香族化合物の反応

III. アルカンをアルキル化剤とする 芳香族化合物のアルキル化

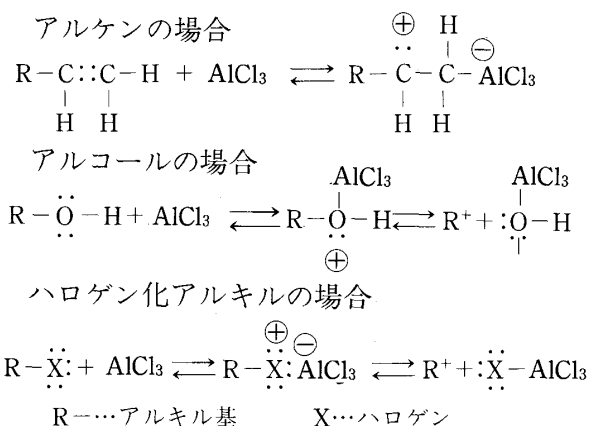
安井 博

I. はじめに

一般に芳香族化合物は、塩化アルミニウム AlCl_3 、三フッ化ホウ素 BF_3 などのルイス酸触媒を用いるとアルケン、ハロゲン化アルキル、アルコールなどのアルキル化剤により、アルキル化されることが知られている。アルキル化反応の機構については、前報で記したように¹⁾、この反応は electrophilic (親電子性) の反応であり、芳香族化合物にアルキルカチオンが付加して錯体を生成することによって進行する。



したがって、アルキル化剤として用いられる化合物はルイス酸触媒により容易にアルキルカチオンを形成する化合物、すなわち上記のアルケン、ハロゲン化アルキル、アルコールなどが通常用いられている。これらの化合物は、それぞれ塩化アルミニウム AlCl_3 のような電子不足分子であるルイス酸に付加し、次に示す機構にしたがってアルキルカチオンを形成する。

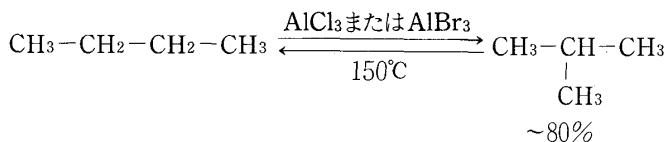


これに対してアルカンは一般に上記アルケンなどの化合物と異なり分子中に孤立電子対をもっていないため通常の反応条件ではルイス酸に付加しない。このため錯体を生成せず、アルキルカチオンを生成しない。したがって、アルカンをそのままの形でアルキル化剤とする芳香族のアルキル化反応は進行しないと考えられている。しかし、適当な反応条件を設定することによってアルカンからアルキルカチオンを形成し、さらにこれをアルキル化剤として芳香族をアルキル化するという報告も発表されている。このアルキル化反応の第一段階であるアルカンからアルキルカチオンの生成については、すでに多くの研究³⁾がある。

以下、アルカンから酸触媒によってアルキルカチオンを生成する反応について述べる。

II. アルカンの酸触媒による反応

アルカンを酸触媒で処理すると異性化をおこし、さらに高度に分岐したイソアルカンを生ずることが知られている。⁴⁾例えば、*n*-ブタンは、ハロゲン化アルミニウム触媒を用い100°Cまたはそれ以上に加熱すると約80%のイソブタンを生成して平衡に達する。



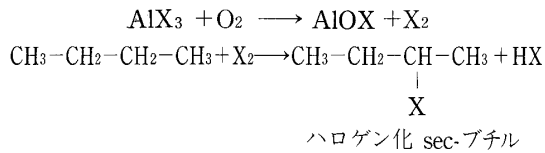
ただし、この反応の場合、ハロゲン化アルミニウムのみを単独で使用すると、上記の異性化反応はおこらず、この反応系に必ず痕跡量のハロゲン化アルキル⁵⁾、酸素⁶⁾、または水、ハロ

ゲン化水素⁷⁾などの助触媒の存在が必要である。

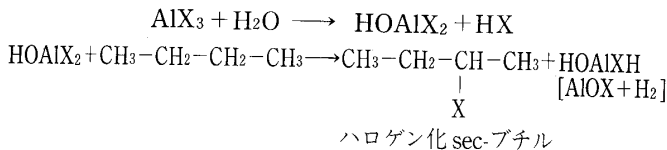
このことは、これらの微量の助触媒が、アルカンの異性化反応における中間生成物としてのアルキルカチオンを生成するのに必要であること、すなわち、異性化反応が、助触媒により初期段階で微量のハロゲン化アルキルを生成し、次いでアルキルカチオンを形成して進行することを示している。

例えば、*n*-ブタンの異性化反応において助触媒として酸素を用いた場合も、また水を用いた場合も、次に示す経路で中間体としてハロゲン化 sec-ブチルを生成することが知られている。

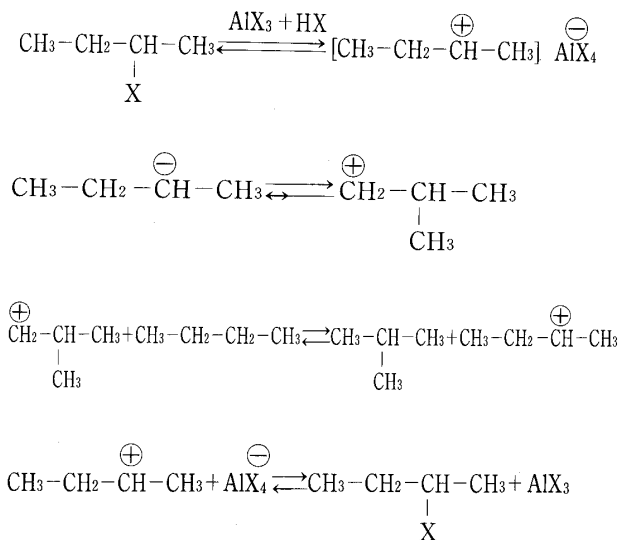
酸素を助触媒としたとき。(X…ハロゲン)



H₂Oを助触媒としたとき。



このようにして生成したハロゲン化 sec-ブチルから、次に示すようにアルキルカチオンを経由して異性化反応が進行し、*n*-ブタンがイソブタンに異性化する。



同様な反応条件下で、*n*-ペンタンから2-メチルブタン、*n*-ヘキサンから2,2-ジメ

チルブタンその他数種類の異性体混合物への異性化反応が報告されている。⁸⁾ところが炭素数7以上のアルカンの場合には、異性化よりもC-C切断反応がおこること。たとえば、*n*-ヘプタンは、水素気流中でルイス酸触媒で処理するとイソブタンとプロパンを生ずることが報告されている。⁹⁾

さらに環状のシクロアルカンのルイス酸触媒および前記助触媒による異性化反応については、シクロヘキサンのメチルシクロペンタンへの異性化が最もよく知られている。¹⁰⁾

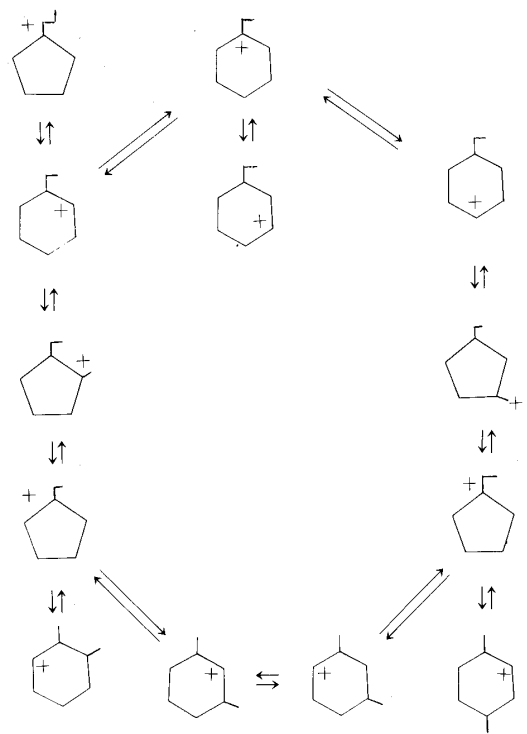
一般にシクロアルカンによる異性化反応は、

- (1) アルキル側鎖の cis-, trans-異性化。
- (2) 側鎖の環のまわりへの分散, 移動。
- (3) 環員数の増減を伴う骨格異性化。

以上3つの反応が同時に進行すると報告されている。¹¹⁾

例えば、エチルシクロペンタン、および *n*-プロピルシクロペンタンの異性化反応の場合には、いずれも速やかに反応が進行し、前者はメチルシクロヘキサンと、これを中間体として、さらに異性化したジメチルシクロペンタンを生成するのに対し、後者は、エチルシクロヘキサ

図-1 エチルシクロヘキサンの異性化における各種カルボニウムイオンの生成経路



ンに異性化し、さらに、これが異性化した多量のジメチルシクロヘキサン類を生成することが明らかにされている。これらの異性化反応は、いずれもカルボニウムイオン機構によって進行するものであり、図-1にエチルシクロヘキサンの場合の異性化反応を示した。¹²⁾

なお、構造上高ひずみをもつシクロプロパンやシクロブタンなどのシクロアルカンは、前記のシクロヘキサンやシクロペンタンと異なり、ふつう用いられる反応条件では、ルイス酸触媒による異性化反応を行なわないことが明らかにされている。

近年 Olah らによって100%硫酸よりも100万倍も強い酸である超強酸 (super acid または Magic acid) が見出された。¹³⁾

この酸を使用すると従来のルイス酸触媒では、きわめて苛酷な条件でなければ進行しない反応が、温和な条件で容易に進行することが明らかにされた。¹⁴⁾ さらに、この超強酸中では、従来の酸の中では不安定である種々のカチオン中間体が安定に長期間存在するため、これらカチオン中間体のはたらきを十分検討することができるといふ大きな利点をもっている。

おもな超強酸とその酸強度を表-1に示す。¹⁵⁾

表-1 おもな超強酸の酸度関数H₀*¹

超強酸	酸強度 H ₀ 値
HF* ²	-10.2
H ₂ SO ₄ * ²	-11.93
HNO ₃ * ²	-6.3
H ₂ SO ₄ -SO ₃ (1:0.2)	-13.41
ClSO ₃ H	-13.80
FSO ₃ H	-15.07
FSO ₃ H-SbF ₅ (1:0.1)	-18.94
FSO ₃ H-SbF ₅ (1:0.2)	-20
FSO ₃ H-TaF ₅ (1:0.2)	-16.7
HF-TaF ₅ * ³	-18.85
HF-SbF ₅ (1:0.03)	-20.3

* 1…酸度関数H₀は酸のプロトン供与性をあらわすものであって、有機合成における酸の強さを表わすものと解釈でき、数値が負値で大きいものほど強い酸ということになる。

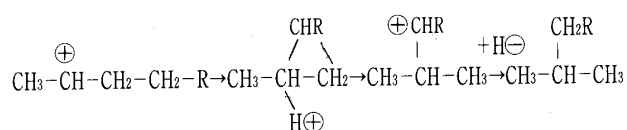
* 2…超強酸でなく強酸であるが、比較のため記した。

* 3…モル比不明

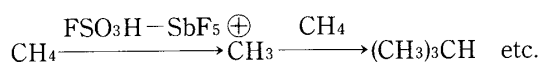
表中の括弧内はモル比

アルカンの異性化反応においても超強酸を使用すると反応は、温和な条件で容易に進行する。

例えば、HF - SbF₅を触媒として2-メチルペンタンを異性化すると、3-メチルペンタン、2,3-ジメチルブタン、2,2-ジメチルブタンを生成することが知られている。¹⁶⁾そして、この場合のような分岐側鎖の程度が変化する異性化反応は、プロトン化シクロプロパンを中間体として進行する機構が示されている。



さらに超強酸はアルカンの中で最も安定なメタンのC-H結合さえプロトン化分解してメチルカルボカチオンをつくり、これが他のメタンのC-H結合へ、アルキル化して、より炭素数の多いアルカン類を生成するという特異な作用を行うことが知られている。¹⁷⁾



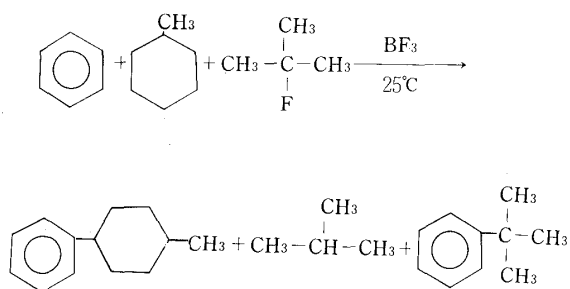
III. アルカンと芳香族化合物との反応

酸触媒すなわち前述のルイス酸触媒や超強酸触媒などを使用するとアルカンがアルキルカチオンを生成し、ひきつゞき異性化等の反応を行うことが判明した。したがって反応条件さえ適当にえらべば、これらのアルカンをそのまま、アルキル化剤とする芳香族化合物のアルキル化が可能であると思われる。

事実、BF₃-H₂O触媒を用いたとき、アルケン存在下でトルエンがイソブタンによってアルキル化され、tert-ブチルトルエンを生成することが認められている。¹⁸⁾このアルキル化反応は、まず共存しているアルケンから生じたカチオンが、イソブタンからヒドリドイオンを引き抜き、tert-ブチルカチオンを生成することによっておこると考えられている。

一般に、アルキルカチオンを生成し易いアルカンは第3級 (tertiary) の水素を含むイソアルカンである。したがってイソアルカンまたは、アルキ

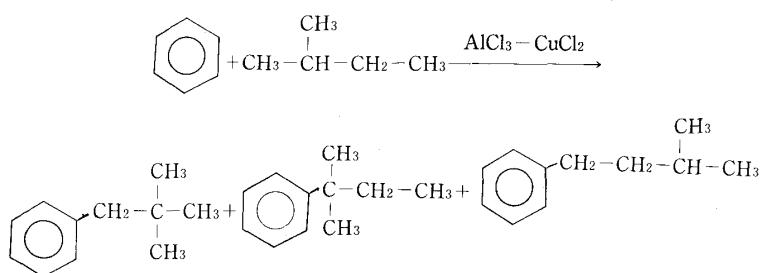
ルシクロアルカンなどをアルキル化剤とする場合は、*n*-アルカンをアルキル化剤とする場合より容易に芳香族化合物と反応してアルキル化を行う。例えば、BF₃触媒と tert-フッ化ブチル、tert-フッ化アミル、2-フッ化-2, 3-ジメチルブタンなどのハロゲン化アルキルとの混合物を用い、イソアルカン、アルキルシクロアルカンによる芳香族化合物のアルキル化を行ったことが報告されている。¹⁹⁾例えば、ベンゼンのメチルシクロヘキサンによるアルキル化は次式のように進行する。



同様に、AlCl₃ 触媒に助触媒として塩化アルキルを加えた触媒を用い、シクロヘキサン²⁰⁾、メチルシクロヘキサン²¹⁾、デカリン²²⁾などをアルキル化剤としてアルキル化を行い、それぞれシクロアルキルベンゼンを得たとの報告がある。

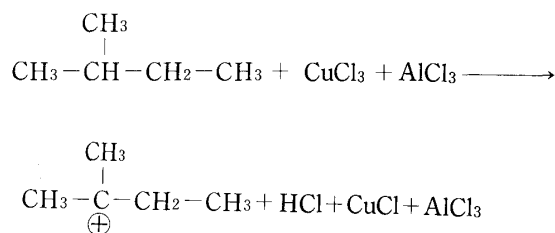
これらの反応は、いずれも助触媒であるハロゲン化アルキルがルイス酸と結合してカチオンを生成し、これがアルカンから水素引き抜きを行ってアルキルカチオンを生成し、これが芳香族のアルキル化を行うものと考えられる。

その他、AlCl₃-CuCl₂ 触媒を用い、イソアルカンをアルキル化剤としたアルキル化反応が報告されている。²³⁾



この反応は、CuCl₂が下式のようにCuClに還元されることからCuCl₂が酸化剤として作用してア

ルカンから水素引き抜きを行い、アルキルカチオンを生成して進行するものと考えられている。

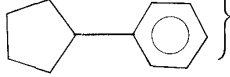


一方、Olah²⁴⁾はこの反応に対し、反応系中に僅かに存在する少量のプロトン供与不純物と、AlCl₃との反応によってできた触媒が、超強酸と同じようにアルカンの第三級C-Hに作用してアルキルカチオンを形成し、その際、引き抜かれたHが、CuCl₂で酸化されHClとなり、さらにAlCl₃と反応してH⁺AlCl₄⁻を生成してアルキル化を行うという機構を示している。

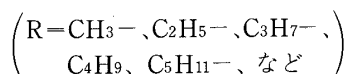
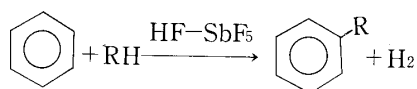
なお、シクロアルカンをアルキル化剤とした場合のうち、とくにシクロプロパンやシクロブタンのような構造物に“ひずみ”をもつ化合物を、アルキル化剤とした場合、これらの化合物が開環して芳香族化合物をアルキル化することが知られている。シクロプロパンにより、AlCl₃ 触媒を用いてベンゼンをアルキル化した場合、反応は容易に進行し、*n*-プロピルベンゼンを約65%の収率で得たことが報告されている。²⁵⁾一般に、ベンゼンの*n*-プロピル化は困難であり、アルキル化剤として、*n*-プロピルアルコールを用いた場合の*n*-プロピルベンゼンの収率が約52%であり、プロピレンをアルキル化剤とした場合は、イソプロピルベンゼンしか得られないこと²⁶⁾が知られており、芳香族化合物の*n*-プロピル化には、アルキル化剤としてシクロプロパンが最も適していることがよく知られている。²⁷⁾

その他のシクロアルカンによる芳香族化合物のアルキル化反応例を表-2に示す。

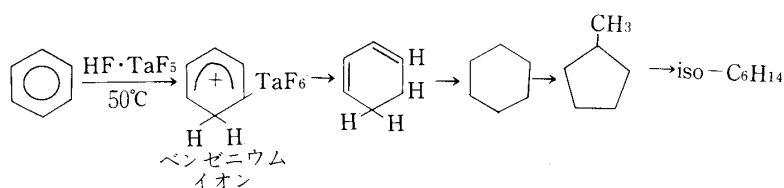
表-2 シクロアルカンをアルキル化剤とした芳香族のアルキル化

芳香族	アルキル化剤	触媒	生成物	収率%	文献
ベンゼン	エチル シクロプロパン	HF	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	混合物 として 41%	28)
同上	同上	AlCl_3	同上	50.5	28)
同上	同上	H_2SO_4	同上	46.5	28)
同上	メチル シクロプロパン	AlCl_3	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	48	29)
同上	ジメチル シクロプロパン	HF	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_5$ <p style="text-align: right;">混合比</p> <p style="text-align: right;">83~87%</p> $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}_3\text{H}_7$ $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{C}_2\text{H}_5$ <p style="text-align: right;">} 10~14%</p> $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ <p style="text-align: right;">} 2~3%</p>	42.5	29)
同上	メチル シクロブタン	AlCl_3-HCl	イソアミルベンゼン 混合物	25	30)
同上	シクロ ペンタン	AlCl_3-HCl	アミルベンゼン 	8	30)
m-キシレン	シクロ プロパン	AlCl_3	$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	40	30)

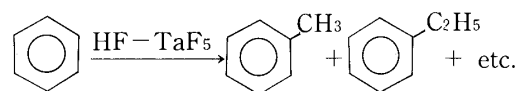
次に、超強酸を触媒としたアルカンによる芳香族化合物のアルキル化は、次のように進行する。たとえば HF - SbF₅ 触媒を用いた場合、容易にアルカンからアルキルカチオンを生成し、芳香族へのアルキル化がおこることが知られている。³¹⁾



なお超強酸の存在下では、ベンゼンそのものがプロトン化して、ベンゼニウムイオンになるが、アルカンが共存する場合は、このイオン化より早くアルカンがアルキルカチオンとなり、このカチオンが、ベンゼンに対して親電子反応を行ってベンゼンのアルキル化がおこるものと考えられている。しかしこの反応系に水素やイソアルカンのような、とくに水素引き抜き反応をうけ易い化合物が共存する場合は、きわめて温和な条件、50°Cでもベンゼンから生成したベンゼニウムイオンが水素引き抜きを行い、この水素で自らが水素化してシクロヘキサンとなり、これがさらに異性化してメチルシクロペンタンとなり、また一方では C-C 切断を行って鎖状のアルカンとなる反応が見出されている。³²⁾



このようにして生成したアルカンが、さらにプロトン分解してアルキルカチオンとなり、もとのベンゼンをアルキル化する反応も認められている。すなわち、HF - TaF₅ 触媒を用い、水素共存下、200°Cでベンゼンのみを単独で処理したとき、生成物としてトルエン、エチルベンゼンが、それぞれ 36%、40%の収率（ベンゼン転化率40%）で得られたことが報告された。³³⁾



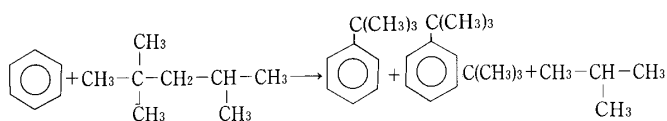
なお、ベンゼン単独をルイス酸処理したときも、その条件が苛酷であるか、または長時間にわたるときは、ビフェニル、エチルベンゼンを生じたり³⁴⁾、ジフェニルシクロヘキサンを生ずる³⁵⁾などの反応例がある。

IV. おわりに

以上述べたようにアルカンをアルキル化剤とする芳香族化合物のアルキル化反応は、一般にアルキル化剤として使用されるアルケンやハロゲン化アルキル、アルコールなどを使用する場合と異なり、アルカン自身の反応性が乏しいため、通常のルイス酸触媒を用いるときは、反応条件を苛酷にする必要がある。またアルキル化剤としてのアルカンも、H⁺を離脱してアルキルカチオンを生成し易い、すなわち第三級の水素をもつ構造のイソアルカン、または構造的に“ひずみ”をもつシクロプロパンなどのシクロアルカンを用いることが必要である。

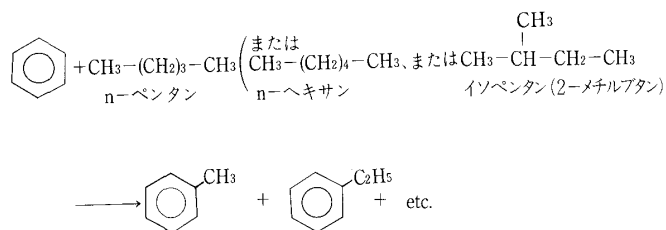
したがって、通常のルイス酸触媒を使用する場合には、高温、長時間の苛酷な反応条件で反応が行われる。しかし、このようなきびしい反応条件ではアルカンが C-C 切断し、アルケンを生じ、これがアルキル化剤となって芳香族化合物をアルキル化する反応がおこる。この反応を一般に分解アルキル化反応とよんでいる。

この分解アルキル反応は、酸触媒で分解し易い構造をもつイソアルカンをアルキル化剤として使用するとき、比較的容易におこることが見出されている。すなわちアルキル化剤として、2, 2, 4-トリメチルペンタンを用い、触媒として AlCl₃ - HCl などを使用してベンゼンをアルキル化すると次式のように tert-ブチルベンゼンとイソブタンが得られることが見出されている。



反応条件は、 AlCl_3 - HCl 触媒を使用した場合は、 $25\sim 50^\circ\text{C}$ 、4時間であり³⁶⁾、 H_3PO_4 触媒を用いた場合は、 450°C 、6時間であった。³⁷⁾

なお、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、イソペンタンなどの安定構造をもつアルカンをアルキル化剤とし、 AlCl_3 - HCl 触媒を用いたときは、 175°C 、8時間というきびしい条件で分解アルキル化が行われた。³⁸⁾



この分解アルキル化反応においては、アルキル化剤であるアルカンのC数および側鎖の有無に関係なく、生成物は、ほとんど同じであり、とくにエチルベンゼンが優勢に得られることが明らかにされた。³⁹⁾これらの反応については筆者も検討しており、⁴⁰⁾このことについては稿を改めて記すことにする。

引用文献

- 1) 安井, 東海女子短大紀要**16**, 1(1930)
- 2) アレキサンダー E.R., 後藤訊, “イオン有機反応要説” p.32~36(1957)南江堂
- 3) アレキサンダー E.R., *ibid.*, p.54(1957)南江堂
- 4) Cra, D.J., “Organic Chem.” p.62(1959) McGraw-Hill Book Co.Inc.
- 5) Pines, H., et.al., J.Am.Chem.Soc., **68**, 595, 2518(1946)
- 6) Pines, H., et.al., *ibid.*, **68**, 599(1946)
- 7) Mavity, J.M., et.al., Ind.Eng.Chem., **40**, 2374(1948)
- 8) Koch, H., et. al., Ber., **77**, 127(1944)
- 9) Mizushima, S., et.al., Papers Inst.Phys.Chem.Research (Tokyo), **38**, No1034, 401(1941)
.Grummitt, O., et.al., Ind.Eng.Chem., **38**, 141(1946)
- 10) Nenitzescu, D., et.al., Ber., **66**, 1097, 1892(1933)
- 11) 倉田他, 石油誌**17**, 125(1974)
- 12) 瀬川他, *ibid.*, **13**, 353(1970)

- 13) Olah, G.A., et.al., Angew.Chem., **85**, 183(1973)
- 14) 野依, 化学と工業, **28**, 636(1975):
田部, 野依, “超強酸; 超強酸基” 2(1981)講談社
- 15) 戸倉, 有合化誌, **33**, 854(1975):
Olah, G.A., Science, **168**, 1298(1970)
- 16) Brouwer, D.M., et.al., Rec.Trav.Chim., **87**, 210, 721(1968)
- 17) Olah.G.A.et.al., J.Am.Chem.Soc., **90**, 2726(1968):
- 18) Olah, G.A.et.al., *ibid.*, **95**, 4960(1973)
- 19) Kennedy, R.M., U.S.2, 626, 966 :CA**47**, 6644b (1953)
- 20) Ndaui, C., et.al., CA**88**, 135859z (1978)
- 21) Aliev, S.M., et.al., *ibid.*, **87**, 184101j (1977)
- 22) Miethchen, R., et.al., *ibid.*, **88**, 104795w (1978)
- 23) 米田他, 石油誌**20**, 471(1977)
- 24) Olah, G.A., et.al., J.Am.Chem.Soc., **97**, 6807(1975)
- 25) Ipatieff, V.N.et.al., J.Org.Chem., **5**, 253(1940)
- 26) Grosse, A.V.et.al., *ibid.*, **2**, 447(1937)
- 27) Price, C.C., “Organic Reac.”Vol.3, 7~8(1956) John Wiley & Sons, Inc.
- 28) Pines, H., et.al., J.Am.Chem.Soc., **73**, 4343(1951)
- 29) 堀井, “実験化学講座”**18**, 有機化合物の反応II(下) p.88(1958)丸善
- 30) Price, C.C., “Organic Reac.”Vol. 3 .35(1956) John Wiley & Sons, Inc.
- 31) Miethchen, R., et.al., *ibid.*, **14**, 53, 240, 354(1974)
- 32) Wrister, J., J.Am.Chem.Soc., **97**, 4321(1975):
小林, 有合化誌**33**, 866(1975)
- 33) Siskin, M., et.al., J.Am.Chem.Soc., **96**, 3640(1974)
- 34) Ipatieff, V.N., et.al., *ibid.*, **56**, 1926(1934)
- 35) Wertyporoch, et.al., Ber., **66**, 1306(1933)
- 36) Grosse, A.V.et.al., J.Am.Chem.Soc., **57**, 2415(1935)
- 37) Ipatieff, V.N., et al, *ibid.*, **58**, 918(1936)
- 38) Grosse, A.V.et.al., J.Org.Chem., **3**, 137(1938)
- 39) Standard Oil Co., U.S.2430516(1947):
Monsanto Co., 日特公 昭44-6255 など
- 40) 鈴村, 安井, 日特公 昭41-11973 など

(一般教育 化学)