

Nafion-H触媒下ベンジルアルコールを用いるベンゼン及びトルエンのベンジル化反応

田中, 幹
九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻

石本, 佳子
東和大学工学部工業化学科

松田, 俊夫
東和大学工学部工業化学科

又賀, 駿太郎
九州大学機能物質科学研究所

他

<https://doi.org/10.15017/6692>

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 10 (1), pp.45-50, 1996-11-12. 九州大学機能物質科学研究所

バージョン：

権利関係：



Nafion-H 触媒下ベンジルアルコールを用いるベンゼン及びトルエンのベンジル化反応

田 中 幹*・石 本 佳子**・松 田 俊夫**
又 賀 駿太郎・田 代 昌 士

Nafion-H Catalyzed Benzylolation of Benzene and Toluene with Benzyl Alcohol

Kan Tanaka, Keiko Ishimoto, Toshio Matsuda,
Shuntaro Mataka and Masashi Tashiro

Nafion-H catalyzed Friedel-Crafts competitive benzylolation of benzene and toluene with benzyl alcohol revealed that diphenylmethane (DPM) and methyl diphenylmethanes (Me-DPMs) were formed by two pathways; directly from benzyl alcohol and indirectly via dibenzyl ether (DBE) as intermediate.

1. 緒 言

近年、固体触媒である Nafion-H が有機合成化学の諸分野で触媒として使用される様になり、本触媒に関する優れた総説もある¹⁾。一方、Friedel-Crafts ベンジル化反応は典型的なアルキル化反応として良く知られているが、最近、Olah 及び Yamato ら²⁾は、本触媒下におけるベンジルアルコールとベンゼンとの反応において、目的としたジフェニルメタン (DPM) 以外にジベンジルエーテル (DBE) が生成することを見出している。しかし、この DBE が DPM の前駆体であるかどうかの詳細な検討は行っていない。

今回、著者らは先に述べた DBE の生成に興味をもち標記の研究を行った。

2. 標準物質の合成と検量線作成

トルエンのベンジル化反応において、パラ-、オルト-及びメタ-メチルジフェニルメタン (Me-DPM) が生成することはよく知られている³⁾。従って、本研究を遂行するためには、これらの定量を行う必要がある。そこでまず、標準物質である p-, o-, m-Mc-DPM 類の合成を行った (Table 1)。

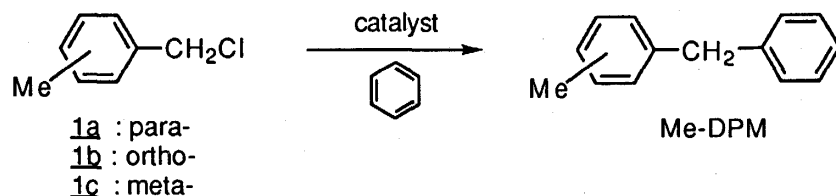
$\text{AlCl}_3\text{-CH}_3\text{NO}_2$ 触媒はベンジル化反応において異性化を伴わないことが Olah らにより明らかにされている³⁾。Run 1 の結果から分かるように、**1a** から目的とした純粋な p-Mc-DPM が得られている。しかし、注意すべきことは、特に大量合成する場合に、反応後十分水洗いしてから、生成物の蒸留を行わないと異性化反応や副反応を伴うことがある。事実、ほとんど純粋な p-Mc-DPM を含む粗生成物を十分水洗せずそのまま蒸留したところ、DPM 48%, Me-DPM 52% (p-Mc-DPM 15.6%, o-Mc-DPM 5.8%, m-Mc-DPM 30.6%) の混合物が得られた。

受理日 1996年7月29日

本論文を名誉教授 竹下 齋 先生に献呈する。

* 九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻

** 東和大学工学部工業化学科

Table 1 Reaction of benzene with methylbenzyl chlorides **1a** - **1c** under various conditions.^{a)}

Run	1	Temp.	Time	Catalyst	Isomer distribution		
					ortho	meta	para
1	1a	r.t.	1 h	AlCl ₃ -CH ₃ NO ₂	0	0	100
2	1a	r.t.	5 h	TiCl ₄	1.4	0	98.6
3	1a	90 °C	20 h	Nafion-H	0	0	100
4	1b	r.t.	1 h	TiCl ₄	99.4	0	0.6
5	1b	r.t.	20 min	FeCl ₃	100	0	0
6	1c	r.t.	1 h	TiCl ₄	0.8	98.5	0
7	1c	r.t.	5 min	FeCl ₃	0	100	0

a) **1** / benzene = 1 / 100 (mol / mol).

このことは、少量の AlCl₃ が粗生成物中に存在し、蒸留の際に高温に加熱され、異性化及び副反応が起こったことを示唆している。事実、AlCl₃ 触媒による DPM 類の異性化はよく知られている⁹⁾。

また、Nafion-H 触媒を用いた場合は反応時間が長く、本触媒は p-Me-DPM の合成には適当でないと思われる (Run 3)。興味あることに、TiCl₄ のような活性

の低い触媒でも、少量の異性体が生成することが見いだされた (Run 2)。Table 1 の結果から分かる様に、o-及び m-Mc-DPM の合成には FeCl₃ が最も優れた触媒である。

さて、以上に述べた DPM, Mc-DPM 類, DBE 及びベンジルアルコールの GC による定量分析に必要な内部標準物質としてビスクロヘキシルを選び、それぞれに対する検量線を作成した (Figures 1-6)。

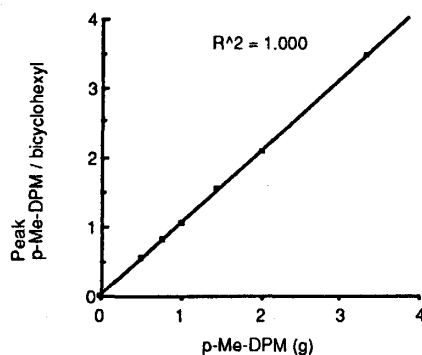


Fig.1 Calibration curve of p-Me-DPM.

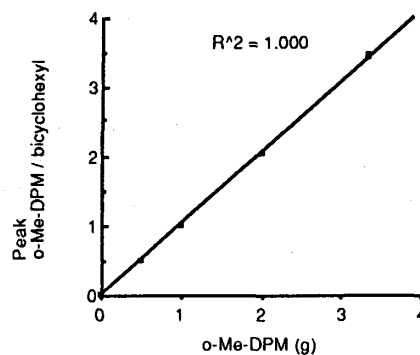


Fig.2 Calibration curve of o-Me-DPM.

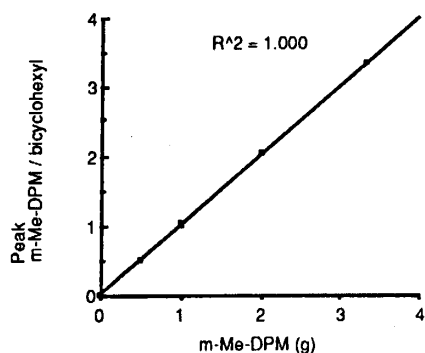


Fig.3 Calibration curve of m-Me-DPM.

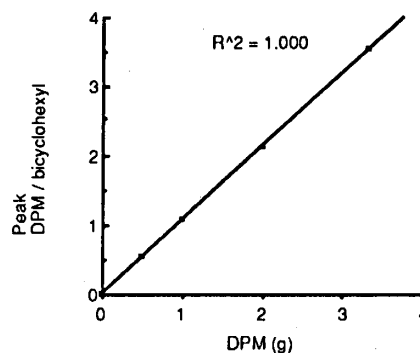


Fig.4 Calibration curve of DPM.

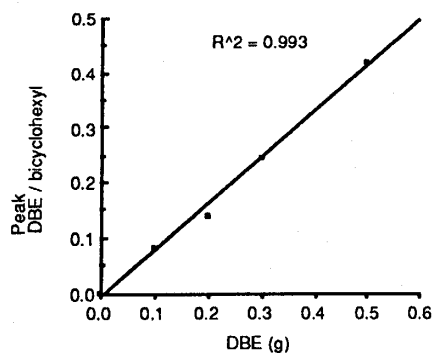


Fig.5 Calibration curve of DBE.

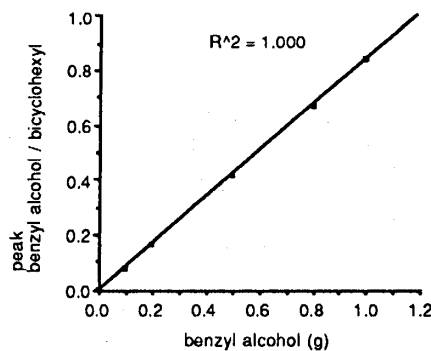


Fig.6 Calibration curve of benzyl alcohol.

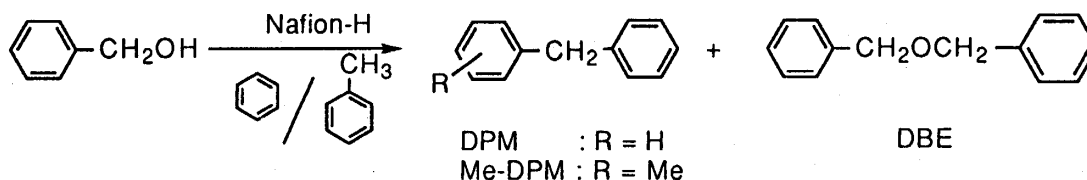
3. Nafion-H 触媒を用いる Friedel-Crafts ベンジル化反応

3-1. ベンジルアルコールに対するベンゼンとトルエ

ンの競争反応

まず、Olah, Yamato らの報告した結果との比較検討を行うために、標記の競争反応を行なった (Table 2)。

Table 2 Competitive reaction of benzene and toluene with benzyl alcohol in the presence of Nafion-H at 90 °C.^{a,b)}



Time	Product (%) ^{c)}			Isomer distribution			
	DPM	Me-DPM	DBE	ortho	meta	para	K_r / K_u
60 min	19.9	70.3	9.8	47.8	5.4	46.8	3.8
90 min	20.6	72.3	7.1	47.0	5.6	47.4	3.8
120 min	21.6	73.6	4.8	46.7	5.7	47.6	3.7
12 h	22.6	77.4	0	46.4	5.7	47.9	3.7

a) Molar ratio of benzyl alcohol / benzene / toluene = 1 / 30 / 30.

b) Ratio of Nafion-H / benzyl alcohol = 0.2 / 1 (wt / wt).

c) Relative yield determined by GC.

この結果から分かる様に、反応初期には DBE の生成が認められたが、反応の経過とともにその収率は低下し反応時間 12 時間では消失している。このことは DBE が DPM や Me-DPM の中間体である可能性を示唆している。このことに関しては後述したい。さて、平均 K_r/K_b 値は 3.75 であったが、先に提案した相対反応性を示す Rr 値³⁾は次の様になる。Rr = $6 \alpha / N \cdot K_r/K_b = (6 \times 47.4 / 100) \times 3.75 = 10.7$ となり、この値は Olah の提案している π 錯体の安定性³⁾をより正確に表現していると思われるが、詳細については今後さらに検討する必要がある。

3-2. DBE に対するベンゼンとトルエンの競争反応

DBE とベンゼン及びトルエンとの反応を 90℃ で行った結果を Fig.7 及び Fig.8 にまとめた。いずれの場合にも、ベンジルアルコールを用いた場合に比べて反応は遅い。このような現象は Table 3 に示す競争反応においても観察された。即ち、反応 6 時間後でも 22.7% の DBE が回収されているが、Me-DPM の異性体分布、及び先に述べた相対反応性を示す Rr 値には大きな差は認められなかった。

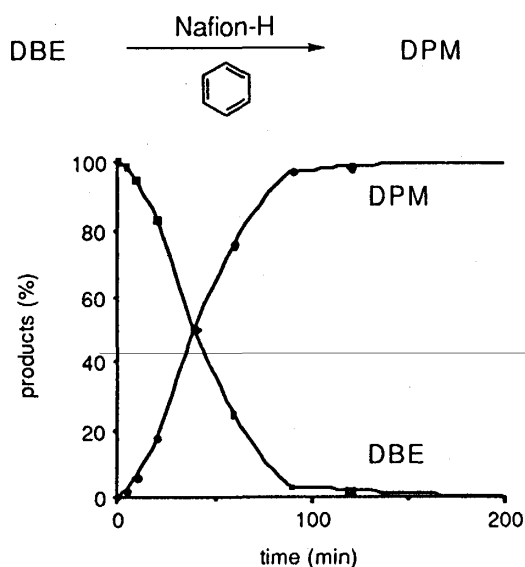


Fig.7 Reaction of Benzene with DBE

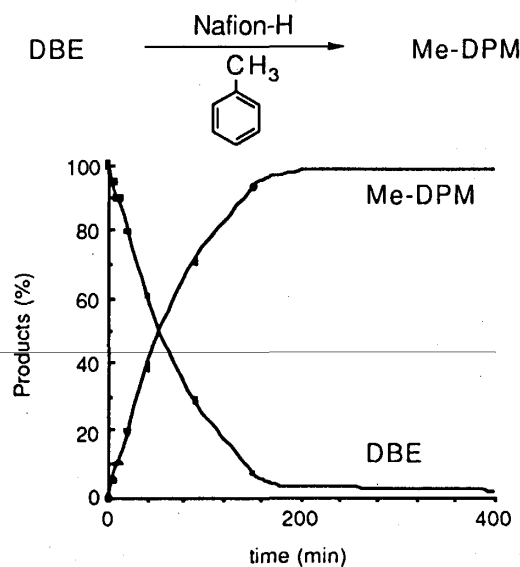
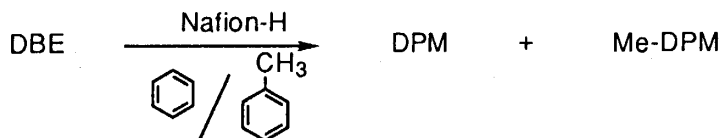


Fig.8 Reaction of Toluene with DBE

Table 3 Nafion-H catalyzed competitive benzoylation of benzene and toluene with dibenzyl ether at 90 °C.^{a),b)}



Time	Recovered DBE (%)	Product (%)		Isomer distribution			K_r / K_b
		DPM	Me-DPM	ortho	meta	para	
60 min	79.2	5.0	15.8	42.5	6.5	51.0	3.1
120 min	61.7	9.6	28.7	42.5	6.0	51.5	3.0
180 min	54.1	11.3	36.4	42.4	6.0	51.6	3.1
6 h	22.7	17.7	59.6	42.7	5.7	51.6	3.4
24 h	0	23.7	76.3	42.8	5.7	51.5	3.2

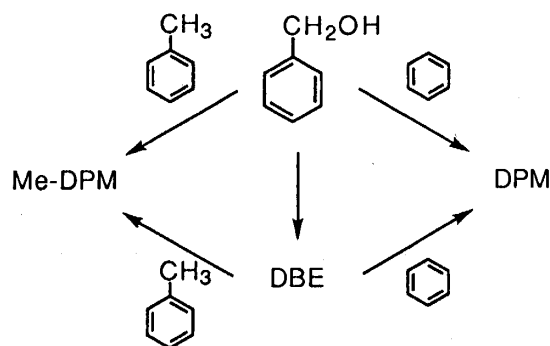
a) Molar ratio of dibenzyl ether / benzene / toluene = 1 / 30 / 30.

b) Ratio of Nafion-H / dibenzyl ether = 0.2 / 1 (wt / wt).

4. まとめ

以上述べた結果から、Scheme 1 に示した反応経路を提案する。すなわち、DBE はベンジルアルコールのベンゼン及びトルエンとの反応で DPM 及び Me-DPM の生成と競争的に生じるものであって、DPM や Me-DPM の前駆体として常に生成しているのではない。また、一旦生成した DBE はベンゼンやトルエンとゆっくり反応して、DPM や Me-DPM を生成することを確認した。さらに、Nafion-H はアルコールをアルキル化剤として用いる反応に有効であるが、塩化アルキルを用いる反応に不適當であることが明らかとなった。

なお、Nafion-H はジメチルエーテルなどの生成に活性であることが知られているが⁹⁾、このことは上記の反応における DBE の生成をよく説明している。



Scheme 1

5. 実験の部

5.1 標準物質の合成

一般的操作を以下に示す。

冷却管、窒素ガス導入管、及び滴下ロートを付けた三口フラスコに、ベンゼン (78 g, 1000 mmol) と FeCl_3 (1.9 g, 12 mmol) を加え、5分間攪拌した後、m-メチルベンジルクロライド (11.2 g, 8 mmol) を3分間かけて滴下した後、反応混合物を室温で4分間攪拌した。反応後、反応混合物を氷水に投入し、有機層をエーテルで抽出し、 Na_2SO_4 で乾燥した後、減圧下にエバポレータを用いてエーテルを留去して、粗生成物を得た。これをGC分析に付し、また、蒸留により目的物を単離精製した。完全に触媒を除去するためには、先に得られた有機層をあらかじめ、活性アルミナのカラムに通すか、または、活性アルミナと粗生成物とを石油エーテル等の溶媒中でしばらく攪拌した後、先に述べた処理をするとよい。なお、本研究で用いた化

合物のGC分析における保持時間をTable 4に示す。なお、ガスクロマトグラフィーは、Yanaco G6800型GCを用いた。

測定条件: Methyl silicone capillary column 0.32 mm I.D \times 50 m \times 1.0 μ Film, Oven 162 $^{\circ}\text{C}$, Injection 282 $^{\circ}\text{C}$, Detector 300 $^{\circ}\text{C}$, Carrier He_2 0.9 ml/min.

Table 4 Retention time.

Material	Retention time(min)
Benzyl alcohol	8.7
m-Xylyl chloride	10.1
o-Xylyl chloride	10.1
p-Xylyl chloride	10.6
Bicyclohexyl	19.1
DPM	25.9
m-Me-DPM	35.4
o-Me-DPM	36.4
p-Me-DPM	37.3
DBE	54.3

5.2 検量線の作成

p-Me-DPM の場合を例として述べる。

50ml のメスフラスコに p-Me-DPM を 1.002 g 秤量し、メシチレンを標線まで加え、これを p-Me-DPM 標準溶液とした。同様にして、ビシクロヘキシル (1.002 g) のメシチレン標準溶液を作成した。ホールピペットを用いて上記の標準溶液から種々の割合の混合液を作り、それらをGC分析して、本文で述べた検量線を作成した。

5.3 ベンジルアルコールを用いるベンジル化反応

以下にその一例を示す。

ベンジルアルコール (1.08 g, 10 mmol)、ベンゼン (23.4 g, 300 mmol)、トルエン (27.6 g, 300 mmol) 及び、内部標準物質のビシクロヘキシル (1.001 g) の混合物を 90 $^{\circ}\text{C}$ に加温した後、Nafion-H (220 mg) を加え、所定の時間反応した。反応後、反応混合物を氷水に投入し、先に述べたと同様の処理により、GC分析用の試料を得た。

5.4 DBE を用いるベンジル化反応

DBE (1.98 g, 10 mmol) を用いて、上記と同様の反応を行い、GC分析試料を得た。

6. 文献

1. (a) 小田良平, 化学, 34, 577 (1979). (b) G. A. Olah, P. S. Lyer, G. K. S. Prakash, *Synthesis*, 1986, 513. (c) 大和武彦, 和光純 薬時報, 59, 1 (1991), 62, 13 (1994). (d) 大和武彦, 有機合成化学協会誌, 53, 487 (1995).
2. (a) T. Yamato, C. Hideshima, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Org. Chem.*, 56, 2089 (1991).
(b) T. Yamato, M. Fukumoto, N. Sakaue, T. Furusawa, M. Tashiro, *Synthesis*, 1991, 699.
3. G. A. Olah, S. Kobayashi, M. Tashiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 7448 (1972).
4. O. Tsuge, M. Tashiro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 38, 184 (1965).
5. Relative reactivity: $R_r = 6 \alpha / N \times K_r / K_b$; α ; relative ratio of main product, N; number of the position of main product. This concept will be published in near future.
6. J. Kaspi, D. D. Montgomery, G. A. Olah, *J. Org. Chem.*, 43, 3147 (1978).