

TiCl₄-Catalyzed Competitive Benzylation of Toluene/benzene and p-Xylene/benzene with Benzyl Chloride

日當, 愛

九州大学大学院総合理工学研究科分子工学専攻

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

他

<https://doi.org/10.15017/7851>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 10 (1), pp.55-60, 1996-11-12. Institute of Advanced Material Study Kyushu University

バージョン :

権利関係 :



TiCl₄ 触媒下塩化ベンジルを用いるトルエン/ベンゼン、及び p-キシレン/ベンゼンの競争ベンジル化反応

日 當 愛*、田 中 幹*、石 本 佳 子**、
松 田 俊 夫**、又 賀 駿 太 郎、田 代 昌 士

TiCl₄-Catalyzed Competitive Benzylolation of Toluene/benzene and p-Xylene/benzene with Benzyl Chloride

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

Competitive benzylations of toluene/benzene and p-xylene/benzene with benzyl chloride were studied with TiCl₄ as a catalyst under non-isomerization conditions. Relative reactivities of toluene/benzene and p-xylene/benzene were found to be very similar (15.8 and 14.6, respectively).

1. 緒 言

一般に、芳香族化合物の相対的反応性は分子間選択性を示す K_r/K_b の値で判断され、その値に基づき反応機構、特に反応の律速段階が議論される。一方、著者らは、芳香族親電子置換反応においては、特定の位置に反応試薬の攻撃する確率を考慮に入れた相対反応性を考えるべきであることを指摘したり。すなわち、ベンゼンを基準とする芳香族化合物の相対反応性を K_r/K_b 値のみから判断すると、ベンゼンの置換される位置は 6 個あるにもかかわらず、一般の芳香族化合物の場合には試薬の攻撃できる位置は必ずしもベンゼンと同じ 6 個であるとは限らない。そのため、ベンゼンに対する芳香族化合物の正確な相対反応性は得られないことになる。特に、分子内選択性が高い反応の場合には問題となる。例えば、ベンゼンとトルエンへの競争アシル化反応では、パラメチルジフェニルケトンが選択的に、極めて高い収率で生成する。このこ

とはベンゼンの反応点が 6 点あるのに対して、トルエンの場合には反応点が 1 点であるパラ位にアシル化試薬が攻撃することとなり、ここで得られた K_r/K_b の値はより正確な相対反応性を示しておらず、実際の相対反応性は K_r/K_b の 6 倍であるべきと考えられる。ただし、以上述べた相対反応性の考え方は異性化反応が起こらない反応条件下でのみしか適用できないことは明らかである。そこで、著者らは今回塩化ベンジルを用いるベンゼン及びトルエンの競争ベンジル化反応²⁾を詳細に再検討すると共に、ベンゼンと p-キシレンとの競争反応を行ない、相対反応性 R_r 値について考察した。

2. 検量線作成

内部標準物質のビスクロヘキシルに対する、塩化ベンジル、ジフェニルメタン (DPM)、及び 2,5-dimethyldiphenylmethane (2,5-Me₂-DPM) の検量線を作成した (Figures 1-4)。

いずれの検量線も良い直線関係が得られたが、Fig.1 と Fig.2 から分かるように、同じ化合物でも測定条件が違えば検量線の勾配は異なることが明らかとなった。このことは、検量線は厳密な測定条件設定の下に作成しなければならないことを示唆している。なお、Me-DPM 類の検量線は先に報告した³⁾。

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

3. 競争ベンジル化反応

相対反応性 R_r 値を得るためには、反応はそれぞれ基質の濃度に対して一次に依存しなければならないこと、経時変化において異性体分布及び K_x/K_b の値は変わらないことが要求される。そこで、種々の条件下で、塩化ベンジルを用いるベンゼンとトルエン及びベンゼンと p-キシレンの競争ベンジル化反応を行な

った (Scheme 1 及び Tables 1-10)。次に、ベンゼン、トルエン、及び p-キシレン の混合物に対する塩化ベンジルの競争ベンジル化反応を行なった (Scheme 2 及び Table 11)。この結果からも、本反応がベンゼン、トルエン及び p-キシレンに一次依存していることは明らかであり、また、 K_T/K_B 及び K_X/K_B も先に得た値とほぼ同じであることが確認された。

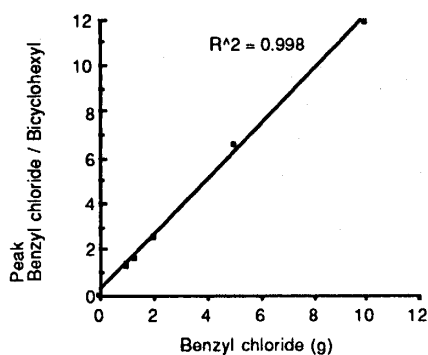


Fig.1 Calibration curve of Benzyl chloride by GC Analysis Temp. at 162 °C.

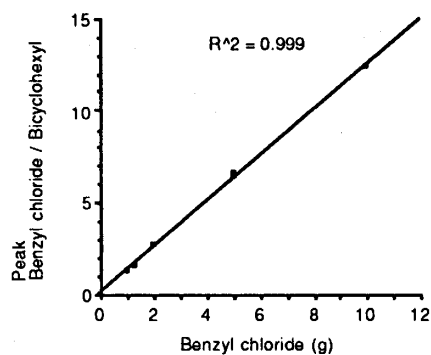


Fig.2 Calibration curve of Benzyl chloride by Analysis of GC Temp. at 200 °C.

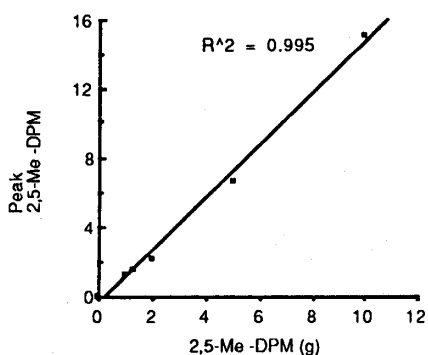


Fig.3 Calibration curve of 2,5-Me₂-DPM by Analysis of GC Temp. at 200 °C.

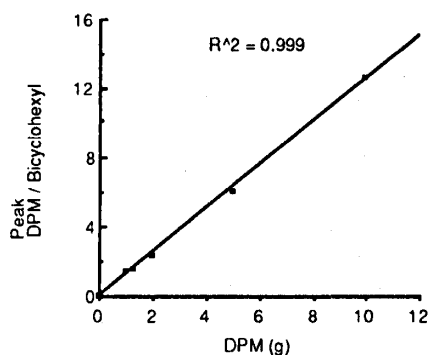
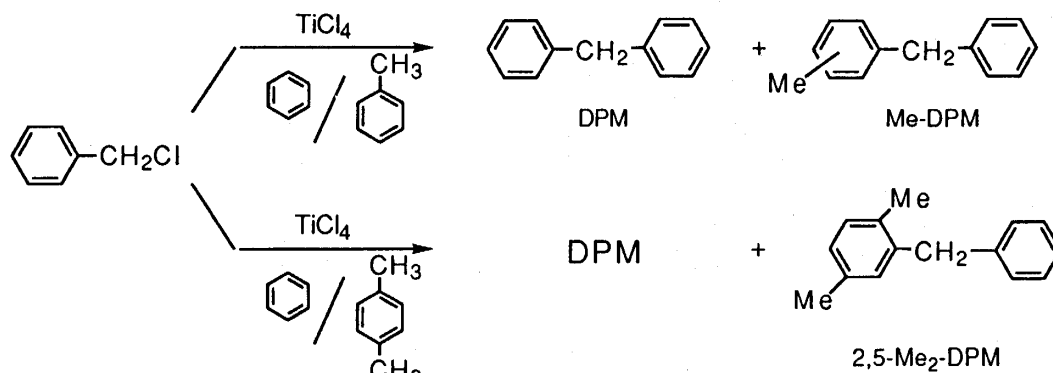


Fig.4 Calibration curve of DPM by Analysis of GC Temp. at 200 °C.



Scheme 1

Table 1 TiCl₄-catalyzed competitive benzylation of benzene and toluene with benzyl chloride at 25 °C.^{a)}

Time (min)	Benzyl chloride (%)	Products (%)		Isomer distribution			K _T / K _B
		DPM	Me-DPM	ortho	meta	para	
1	67.8	15.5	16.7	43.6	5.9	50.5	1.1
2	38.4	32.6	29.0	43.6	5.6	50.8	0.9
5	20.7	40.0	39.3	42.4	5.4	52.2	1.0
10	3.3	49.1	47.6	43.1	5.2	51.7	1.0
20	1.2	48.7	50.1	42.8	6.0	51.2	1.0
40	0	46.5	52.9	43.2	5.8	51.0	1.1

a) Molar ratio of benzyl chloride / benzene / toluene / TiCl₄ = 1 / 50 / 10 / 4.Table 2 TiCl₄-catalyzed competitive benzylation of benzene and toluene with benzyl chloride at 25 °C.^{a)}

Time (min)	Benzyl chloride (%)	Products (%)		Isomer distribution			K _T / K _B
		DPM	Me-DPM	ortho	meta	para	
1	48.6	13.7	37.7	42.0	6.4	51.6	2.8
2	23.9	21.2	54.9	42.3	5.1	52.6	2.6
5	16.4	22.5	61.1	42.9	5.3	51.8	2.7
10	7.5	23.6	68.9	42.6	5.7	51.7	2.9
20	0.9	25.7	73.7	42.4	5.5	52.1	2.8
40	0.5	28.4	71.1	42.3	5.4	52.5	2.5

a) Molar ratio of benzyl chloride / benzene / toluene / TiCl₄ = 1 / 40 / 20 / 4.Table 3 TiCl₄-catalyzed competitive benzylation of benzene and toluene with benzyl chloride at 25 °C.^{a)}

Time (min)	Benzyl chloride (%)	Products (%)		Isomer distribution			K _T / K _B
		DPM	Me-DPM	ortho	meta	para	
1	34.8	13.5	51.7	42.7	5.2	52.1	3.8
2	31.0	14.4	54.6	43.5	5.1	51.4	3.8
5	7.1	18.4	74.3	43.0	5.0	52.0	4.0
10	1.8	19.9	78.3	42.0	5.2	52.8	4.0
20	0	20.7	79.3	43.5	5.1	51.4	4.0
40	0	20.7	79.3	43.0	4.9	52.1	3.8

a) Molar ratio of benzyl chloride / benzene / toluene / TiCl₄ = 1 / 33 / 27 / 4.Table 4 TiCl₄-catalyzed competitive benzylation of benzene and toluene with benzyl chloride at 25 °C.^{a)}

Time (min)	Benzyl chloride (%)	Products (%)		Isomer distribution			K _T / K _B
		DPM	Me-DPM	ortho	meta	para	
1	38.4	10.0	51.6	44.5	4.3	51.2	5.2
2	12.5	14.1	73.4	42.9	6.4	50.7	5.2
5	9.5	15.2	75.3	42.1	6.0	51.9	5.0
10	1.9	16.2	81.9	43.3	6.4	50.3	5.1
20	1.0	16.6	82.4	41.9	5.8	52.3	5.0
40	0	16.6	83.4	42.7	4.7	52.6	5.0

a) Molar ratio of benzyl chloride / benzene / toluene / TiCl₄ = 1 / 30 / 30 / 4.

TiCl₄-Catalyzed Competitive Benzylation of toluene/benzene and p-Xylene/benzene

Table 5 TiCl₄-catalyzed competitive benzylation of benzene and toluene with benzyl chloride at 25 °C.^{a)}

Time (min)	Benzyl chloride (%)	Products (%)		Isomer distribution			K _T / K _B
		DPM	Me-DPM	ortho	meta	para	
1	34.8	9.1	56.1	42.7	5.1	52.2	6.2
2	10.0	12.5	77.5	42.0	5.5	52.5	6.2
5	5.1	12.1	82.8	42.6	5.2	52.2	6.8
10	0	12.2	87.8	43.1	5.5	51.3	7.2
20	0	11.7	88.2	42.6	5.2	52.2	7.5
40	0	12.2	87.8	43.1	5.5	51.3	7.2

a) Molar ratio of benzyl chloride / benzene / toluene / TiCl₄ = 1 / 27 / 33 / 4.

Table 6 TiCl₄-catalyzed competitive benzylation of benzene and p-xylene with benzyl chloride at 25 °C.^{a)}

Time Benzyl (min)	chloride (%)	Products (%)		K _X / K _B
		DPM	2,5-Me ₂ -DPM	
1	51.1	9.1	56.1	6.2
2	46.7	12.5	77.5	6.2
5	6.3	12.1	82.8	6.8
10	2.0	12.2	87.8	7.2
20	1.2	11.7	88.2	7.5
40	0	12.2	87.8	7.2

a) Molar ratio of benzyl chloride / benzene / p-xylene / TiCl₄ = 1 / 50 / 10 / 4.

Table 7 TiCl₄-catalyzed competitive benzylation of benzene and p-xylene with benzyl chloride at 25 °C.^{a)}

Time Benzyl (min)	chloride (%)	Products (%)		K _X / K _B
		DPM	2,5-Me ₂ -DPM	
1	44.0	9.4	46.6	5.0
2	24.3	13.4	62.3	4.6
5	6.5	15.1	78.4	5.2
10	3.4	17.2	79.4	4.6
20	0.6	18.0	81.4	4.5
40	0	18.1	81.9	4.5

a) Molar ratio of benzyl chloride / benzene / p-xylene / TiCl₄ = 1 / 40 / 20 / 4.

Table 8 TiCl₄-catalyzed competitive benzylation of benzene and p-xylene with benzyl chloride at 25 °C.^{a)}

Time Benzyl (min)	chloride (%)	Products (%)		K _X / K _B
		DPM	2,5-Me ₂ -DPM	
1	27.9	7.6	64.5	8.4
2	21.2	8.8	70.7	7.9
5	5.0	10.3	84.7	8.2
10	2.5	10.5	87.0	8.3
20	0	10.9	89.1	8.2
40	0	10.9	89.1	8.2

a) Molar ratio of benzyl chloride / benzene / p-xylene / TiCl₄ = 1 / 33 / 26 / 4.

Table 9 TiCl₄-catalyzed competitive benzylation of benzene and p-xylene with benzyl chloride at 25 °C.^{a)}

Time Benzyl (min)	chloride (%)	Products (%)		K _X / K _B
		DPM	2,5-Me ₂ -DPM	
1	3.0	9.2	87.8	9.5
2	1.3	8.8	89.9	10.1
5	0	9.9	90.4	9.1
10	0	9.2	90.8	9.8
20	0	9.2	90.8	9.8
40	0	9.3	90.7	9.7

a) Molar ratio of benzyl chloride / benzene / p-xylene / TiCl₄ = 1 / 30 / 30 / 4.

Table 10 TiCl₄-catalyzed competitive benzylation of benzene and p-xylene with benzyl chloride at 25 °C.^{a)}

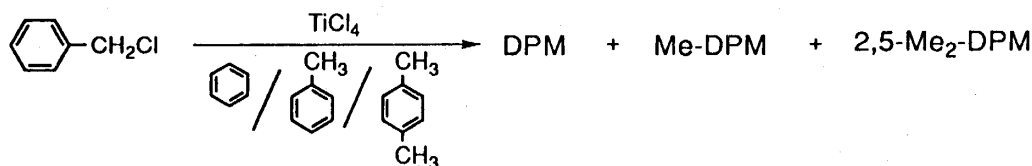
Time (min)	Benzyl chloride (%)	Products (%)		K _x /K _b
		DPM	2,5-Me ₂ -DPM	
1	2.4	5.1	92.1	18.1
2	0.9	5.0	94.1	18.8
5	0	5.1	94.9	18.6
10	0	5.2	94.8	18.2
20	0	5.1	94.5	18.1
40	0	5.3	94.6	18.1

a) Molar ratio of benzyl chloride / benzene / p-xylene / TiCl₄ = 1 / 20 / 40 / 4.

Table 12 The observed K_T/K_B and calculated K_T/K_B

Ratio of Toluene / Benzene	Obsd. K _T /K _B	Calcd. K _T /K _B ^{a)}
10 / 50	1.0	5.0
20 / 40	2.7	5.4
27 / 30	3.9	4.3
30 / 30	5.1	5.1
33 / 27	6.8	5.6
		Av 5.1

a) Calcd. K_T/K_B = (obsd. K_T/K_B) × (toluene (mol) / benzene (mol)).

Table 11 TiCl₄-catalyzed competitive benzylation of benzene, toluene and p-xylene with benzyl chloride at 25 °C.^{a)}

Time (min)	Benzyl chlorid (%)	Products (%)			K _T /K _B	K _x /K _B
		DPM	Me-DPM	2,5-Me ₂ -DPM		
1	25.4	4.8	22.8	47.0	4.8	9.8
2	9.8	5.8	28.8	56.5	5.0	9.7
5	5.9	5.9	29.1	58.9	4.9	10.0
10	1.8	6.0	31.1	61.1	5.1	10.0
20	0	6.3	31.3	62.4	5.0	9.9

a) Molar ratio of benzyl chloride / benzene / toluene / p-xylene / TiCl₄ = 1 / 20 / 20 / 20 / 4.

4. まとめ

以上の結果より、本反応はベンゼン及びトルエン、あるいはベンゼン及び p-キシレンの濃度の一次に依存していることは明らかであり、Table 12 及び Table 13 に示した平均 K_T/K_B が得られた。

ベンゼン及びトルエンへの競争反応における平均 K_T/K_B 値は前報で述べた Nafion-H 触媒下、ベンジルアルコールを用いた場合に得られた値より若干大きくなっている。さらに、触媒の使用量は K_T/K_B の値に影響を与えることが予想されるにもかかわらず、Olahら²⁾の TiCl₄ を塩化ベンジルに対して 0.1 モル比で用いた場合の K_T/K_B と本研究で得られた値とはほとんど大きな差異は認められなかった。今後さらにアルキル化反応に及ぼす触媒量の影響を詳細に検討したい。また、Me-DPM 類の異性体分布及び観測さ

Table 13 The observed K_x/K_B and calculated K_x/K_B

Ratio of p-Xylene / Benzene	Obsd. K _x /K _B	Calcd. K _x /K _B ^{a)}
10 / 50	2.0	10.0
20 / 40	4.7	9.4
26 / 33	8.2	10.4
30 / 30	9.7	9.7
40 / 20	18.3	9.2
		Av 9.7

a) Calcd. K_x/K_B = (obsd. K_x/K_B) × (p-xylene (mol) / benzene (mol)).

れた K_T/K_B の値は反応時間と殆ど関係なくほぼ一定の値を示した。これらの結果は先に提案した相対反応性 R_r 値を求め得る条件を満足している。従って、この場合の相対反応性 R_r - T/B は R_r-T/B = 6

× 51.7% / 100 × 5.1 = 15.8 となる。また、ベンゼン及び p-キシレンへの競争反応における相対反応性 $R_r - X/B$ は $R_r - X/B = 6 \times 1/4 \times 9.7 = 14.6$ となる。従って、 $R_r - T/B$ と $R_r - X/B$ とはほぼ等しい値となり、従来考えられている様にトルエンより p-キシレンが反応性が高いということは、ベンジル化に関しては否定的と言える。このことは、p-キシレンに対する試薬の攻撃位置は 4 つであり、しかもそれはメチル基の隣接位であるために立体障害の影響が現れた結果を示している。

5.. 実験の部

4.1 ベンジル化反応

以下に一例を示す。

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中、ベンゼン (11.7 g, 150 mmol) とトルエン (13.8 g, 150 mmol) 及び TiCl₄ (3.8 g, 20 mmol) の混合物に、室温で塩化ベンジル (0.6 g, 5 mmol) を加え、所定の時間ごとに少量のサンプルをピペットで取り出し、水洗後、有機層をエーテルで抽出し、エーテル溶液を Na₂SO₄ で乾燥の後、GC 分析のサンプルとした。本研究で用いた化合物の GC 分析における保持時間は GC の Oven 温度により異なり、161℃ 及び 200℃ で測定した結果をそれぞれ Table 14 にまとめた。尚、ガスクロマトグラフィーは、Yanaco G 6800 型を用いた。

Table 14 Retention time.

Materials	Time (min) ^{a)}	Time (min) ^{b)}
Benzyl chloride	8.9	6.8
p-Xylene	6.1	
Bicyclohexyl	19.1	10.7
DPM	25.9	12.9
m-Me-DPM	35.4	
o-Me-DPM	36.4	
p-Me-DPM	37.3	
2,5-Me ₂ -DPM		19.8

a) GC analysis at 161 °C. b) GC analysis at 200 °C.

測定条件: Methyl silicone capillary column 0.32 mm I.D × 50 m × 1.0 μ Film, Oven 161 °C or 200 °C, Injection 282 °C, Detector 300 °C, Carrier He₂ 0.9 ml/min.

4.2 検量線の作成

先の報告³⁾に準じて各種の標準溶液を作り、それらを

GC 分析して、本文で述べた検量線を作成した。

文 献

1) 相対反応性として次の式を提案した。このことについては現在投稿準備中である。

$R_r = 6 \alpha / N \times K_r / K_B$ α : 異性体分布中における主生成物の割合、例えば、主生成物の分布が A % とすれば、 $\alpha = A/100$. N: 試薬が攻撃できる主生成物の可能な位置の数。例えば、一置換ベンゼンの場合、主生成物が p-体とすれば、N=1 となり、o-体であれば、N=2 である。K_r/K_B: ベンゼンに対する芳香族化合物の競争反応における反応速度比。

2) 例えば、G. A. Olah, S. Kobayashi, M. Tashiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7448 (1972).

3) 田中 幹、石本佳子、松田俊夫、又賀駿太郎、田代昌士、九州大学機能物質科学研究所報告, **10**, No.1 (1996).