

## 無水塩化アルミニウム系触媒に対する他物質添加 の影響の研究（第4報）※

$\alpha$ -プロモナフタレンの  $\beta$ -誘導体への異性化の際の触媒としての  
無水塩化アルミニウムまたは無水塩化鉄に対する各種金属無  
機塩類などの添加効果について

浅岡 忠知 ・ 安川 三郎  
松井 不二雄 ・ 横道 孝二  
作道 栄一

Effects of Various Substance on the Anhydrous Aluminum Chloride  
or Allied Catalyst :—IV Effects of Various Metals and Inorganic  
Salts on the Aluminum Chloride or Ferric Chloride for the  
Isomerization of  $\alpha$ -bromonaphthalene to  $\beta$ -compound.

Tadatomo ASAOKA Saburo YASUKAWA  
Fuzio MATUI Kōni YOKOMITI  
Eiiti TUKURIMITI

In the preceding papers it was shown that considerably available results were obtained by the addition of many sorts of metals or inorganic salts to the  $\text{AlCl}_3$  or  $\text{FeCl}_3$  as the catalyst for the reaction of ketone-synthesis, the polymerization of olefins and the alkylation of benzene with alkyl chlorides respectively.

Now the similar studies on the isomerization of  $\alpha$ -bromonaphthalene to  $\beta$ -compound with  $\text{AlCl}_3$  or  $\text{FeCl}_3$  are carried out. The results obtained are given in the following summary.

(I) Predetermining the regular relation between each  $\beta$ -compound content in monobromonaphthalene mixtures and their density or melting point, respective degree of isomerization might be presumed depending on such physical constant of purified reaction products.

(II) Many sorts of metals and few inorganic salts gave the positive effects using the definite quantities of them namely half mol or half weight of each catalyst, but no enhanced effect with variation of their quantities was checked.

(III) These results roughly resembled with the outline for the effect of various metals and inorganic salts in the preceding reports.

### 1. 緒 言

著者等は従来無水塩化アルミニウムまたは無水塩化鉄触媒に各種の金属或は無機塩類などを添加した際の効果についての研究を行って来ており、既に前報までにケトン合成反応についてはケトンの収率を10%以上増加する能力ある添加物が相当数あり、<sup>1), 2)</sup> オレフィン重合反応に就いては重合生物

の平均分子量を増加する効果のある添加物が可成りあり<sup>3)</sup>、更にベンゼンのアルキル化の反応<sup>4)</sup>についてはアルキル基の導入を増す効果即ち正効果を生ずる添加物が相当ある事を認めて来ている。

本報に於てはナフタレン核に於ての臭素の  $\alpha$ -位より  $\beta$ -位への移動の反応について類縁の研究を行ったものである。

## 2. 試料および実験方法

(I) 試料 無水塩化アルミニウムは前報と同質の市販一級の塊状品を粉碎して使用。無水塩化鉄は市販一級の小块を含む粉状品を粉碎して使用。 $\alpha$ -プロモナフタレンは 512g (4.0モル) のナフタレンを 275g (170cc) の四塩化炭素に溶解し 60~70°C で 707g (220cc, 4.4モル) の臭素を滴下して 12~15 hrs. 反応させて後、四塩化炭素を留去し苛性ソーダ処理などの後、減圧分留を繰返して 139~142°C/13mm の留分を集めた。 $n_D^{20}$  は 1.6490~1.6493 であったが  $d_4^{20}$  は次の各種であった。但し括弧内は分子量の抜取測定の数値であってその理論値 207 に殆んど一致している。

試料番号	$d_4^{20}$	試料番号	$d_4^{20}$
I	1.4714 (207)	I'	1.4714
II	1.4646 (207)	II'	1.4758 (210)
III	1.4642	III'	1.4697
		IV'	1.4650

二硫化炭素は試薬一級品を一括購入し、 $d_4^{20}$  1.270~1.272,  $n_D^{20}$  1.6284. (純品 1.62761) のものをそのまま使用に供した。

金属類は表-1 に掲げる12種類で何れも市販の化学用を使用した。

表-1 使用金属類の概要

種類	状態	粒度	使用量 g	種類	状態	粒度	使用量 g
Mg	粒状	50m下	0.2943	Zn	粒状	16~20m	0.7911
Al	"	40m下	0.3265	Mo	微粉	—	1.1610
Cr	"	16~40m	0.6293	Cd	粒状	16~40m	1.3602
Fe	細粉	—	0.6758	Sb	微粉	—	1.4733
Ni	微粉	—	0.7097	W	"	—	2.2254
Cu	"	—	0.7692	Pb	"	—	2.5072

無機塩類は、NaCl, ZnCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> および CaCO<sub>3</sub> の6種類で何れも市販一級品の粉状のものを使用。

(II) 実験方法 実験条件は主要次の表-2 に示される。

表-2 実験条件

反応温度	29.5~30.5°C
反応時間	3 hrs.
$\alpha$ -プロモナフタレン使用量	40.0g (0.193モル)
CS <sub>2</sub> 使用量	120.0g (1.578モル)
AlCl <sub>3</sub> 使用量	3.221g (0.0242モル, 試料の $\frac{1}{8}$ モル)
FeCl <sub>3</sub> 使用量	3.918g ( " , " )
金属類添加量	触媒の $\frac{1}{2}$ モル
無機塩類添加量	触媒の $\frac{1}{2}$ 重量

次に実験操作は、内容約 200ml の硬質硝子製三つ口フラスコに水銀封付のかきまぜ棒、温度計、還流冷却器などを装備したものを反応容器とした。これに  $\alpha$ -プロモナフタレンと溶媒の  $CS_2$  を入れておき、先ず金属または無機塩類を添加しておいてから、速やかに  $AlCl_3$  或は  $FeCl_3$  を粉碎し秤量して添加して約 360 r. p. m. のかきまぜの下で約  $30^\circ C$  に 3 時間異性化を進行させた。生成物は常法で分離精製後  $CS_2$  を留去し（必要により副生ナフタレンを昇華除去し）、減圧蒸留を繰返えて  $105\sim 110^\circ C/3mm$  または  $97\sim 102^\circ C/2mm$  の留分を集めて  $d_4^{40}$ 、融点などを測定して異性化に対する添加物の影響を調べた。

### 3. 実験結果および考察

(I) 実験結果  $AlCl_3$  触媒の場合は表-3 に、 $FeCl_3$  触媒の場合は表-4 に示す如く概括される。整理番号 A の 1~6, 7~15 および 16~22 は夫々使用  $\alpha$ -プロモナフタレン試料 I, II, III であり、整理番号 F の 1~2, 3~9, 10~17 および 18~19 は夫々使用  $\alpha$ -プロモナフタレン試料 I', II', III', IV' であるのでこれ等を両表に於ての左方の括弧を使って区分した。

表-3  $AlCl_3$  触媒の場合の添加物の種類と反応生成物の性質

整理番号	添加物の種類	反応生成物の性質			収 量 g	収 率 %	
		$d_4^{40}$	融 点 $^\circ C$	分 子 量			
{ A-1	Ni	1.4516	32.2	—	10.87	27.2	
	2	Cr	1.4519	32.1	—	10.06	25.2
	3	Fe	1.4561	32.0	—	8.71	21.8
	4	Al	1.4573	31.9	—	8.22	20.5
	5	Blank I	1.4585	30.9	—	10.55	26.4
	6	$Na_2SO_4$	1.4588	30.7	—	8.49	21.2
{	7	Cd	1.4536	31.7	—	6.53	16.3
	8	W	1.4554	31.8	—	8.12	20.3
	9	Pb	1.4566	31.4	206	12.53	31.3
	10	Blank II	1.4566	31.4	204	10.65	26.6
	11	NaCl	1.4570	31.1	—	10.53	26.3
	12	Mg	1.4573	31.7	—	8.73	21.9
	13	$MgSO_4$	1.4586	31.5	—	12.00	30.0
	14	Sb	1.4697	30.6	—	12.10	30.3
	15	Cu	1.4601	31.1	208	12.30	30.8
{	16	Zn	1.4538	31.9	—	9.60	24.0
	17	Al	1.4541	31.8	—	9.05	22.6
	18	Cr	1.4542	31.8	—	9.60	24.0
	19	$Na_2CO_3$	1.4544	31.6	—	10.07	25.2
	20	Mo	1.4547	31.9	205	10.80	27.0
	21	Blank III	1.4562	31.5	205	10.03	25.1
	22	$CaCO_3$	1.4572	31.0	—	15.00	37.5

表—4 FeCl<sub>3</sub> 触媒の場合の添加物の種類と反応生成物の性質

整理番号	添加物の種類	反応生成物の性質			収 量 g	収 率 %
		d <sub>4</sub> <sup>40</sup>	融 点 °C	分子 量		
F-1	Blank I	1.4616	4.25	—	30.65	76.6
	Ni	1.4617	4.38	—	27.40	68.5
3	NaCl	1.4621	4.82	190	11.80	29.5
4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.4630	4.47	—	24.95	62.4
5	MgSO <sub>4</sub>	1.4639	4.68	—	28.05	70.1
6	Blank II	1.4639	4.77	—	21.90	54.8
7	Al	1.4640	4.64	—	17.60	44.0
8	Fe	1.4640	4.35	—	22.80	57.0
9	ZnCl <sub>2</sub>	1.4650	4.62	204	24.90	62.3
10	Mg	1.4640	4.47	—	25.50	63.8
11	Cr	1.4641	4.70	—	30.50	76.3
12	Sb	1.4641	4.45	—	25.35	63.4
13	Blank III	1.4642	4.46	—	22.35	55.9
14	W	1.4646	4.50	—	27.17	67.9
15	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.4649	4.42	190	23.35	58.4
16	NaCl	1.4649	4.31	—	25.75	64.4
17	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.4654	4.46	—	20.75	51.9
18	Blank IV	1.4636	4.32	—	23.50	58.9
19	CaCO <sub>3</sub>	1.4638	4.30	—	20.40	51.0

先ず表—3の結果を補足すると、AlCl<sub>3</sub> 触媒の場合には収量は 6.5~15.0 g, 収率 16.3~37.5% であるが、その他にナフタレン 5.0~7.0 g (12.5~17.5%), ジブromonaフタレン 5.0 g (12.5%) 位と若干のタール状物を生成し、反応中に臭素蒸気などが逃出した。また表—4の補足としては、FeCl<sub>3</sub> 触媒の場合には反応時の逃出ガスは極めて少く、ナフタレンの副生は全く認められなくて多くは前留 3.0~6.0 g, 残留 9.0~120.g 程度で両者合せて使用原料の 30~40%程度に当り、主体物の収率が 60~70% に達していることが肯かれる。

次に反応生成物の異性化率の推定は、その物理恒数を基準として行ったものでこの場合には好都合にもその比重が融点かによる事が可能であった。即ち試料の  $\alpha$ -ブromonaフタレンと市販一級の  $\beta$ -化合物との幾つか混合物を作って d<sub>4</sub><sup>40</sup> と融点を測定して表—5および表—6の結果が得られ、この両表の数値を plot して図—1および2の標準直・曲線が得られた。

比重と組成の標準直線より、比重が小さくなる程  $\beta$ -化合物の含有量が大即ち異性化率が大と推定されるので表—3および表—4の各組ではその順に整理して列べたものである。従って AlCl<sub>3</sub> 触媒の場合の各添加物による生成物の異性化率を推定するために比重を基とすることにして表—3の第3欄の数値をこの直線の上に乗せてみると図—3が得られる。

同様にして融点と組成の標準曲線の上へ表—3の第4欄の数値を乗せると図—4が得られる。表—3より反応生成物の融点と比重の関係を plot してみると図—5が得られる。

FeCl<sub>3</sub> 触媒の場合の各添加物による生成物の異性化率を推定するために比重と組成の標準直線の上へ表—4の第3欄の数値を乗せてみると図—6が得られる。



表一五 モノプロモナフタレン  
混合物の組成と比重との  
関係

$\beta$ -化合物 %	比 重 $d_4^{40}$
0.00	1.4650
9.19	1.4635
20.23	1.4615
49.27	1.4557
58.79	1.4536
67.46	1.4529
74.86	1.4509

表一六 モノプロモナフタレン  
混合物の組成と融点との  
関係

$\beta$ -化合物 %	融 点 $^{\circ}\text{C}$
0.00	3.9
9.19	0.45
20.23	-4.3
28.80	-11.0
36.15	1.75
43.50	11.0
49.27	16.7
67.46	33.0
71.77	36.5
74.86	37.0
79.54	42.1
87.50	47.5
100.00	56.0

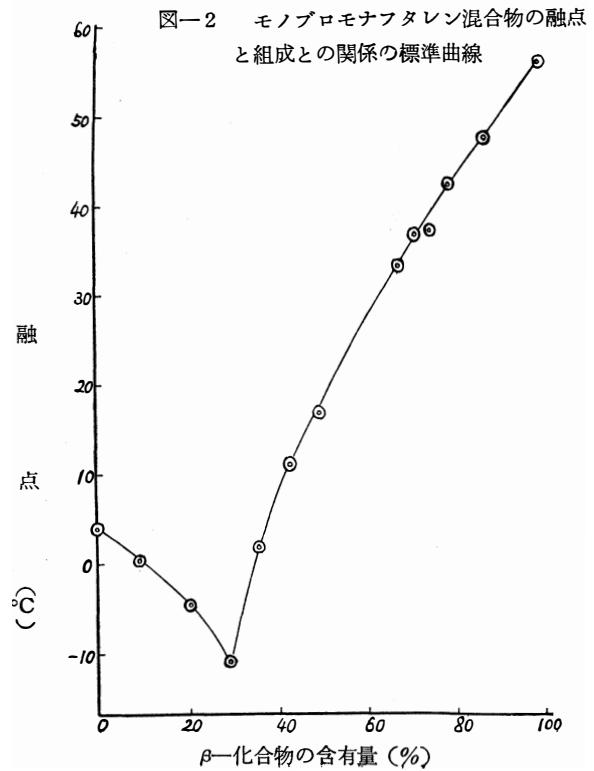
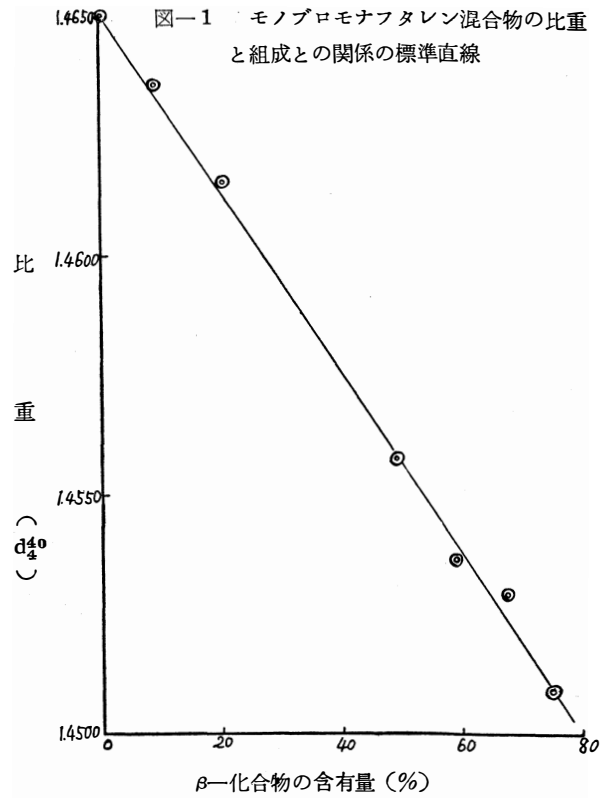


図-3  $\text{AlCl}_3$  触媒による  $\alpha$ -ブromナフタレンの異性化に対する添加物の影響  
(反応生成物の比重を基準とした場合)

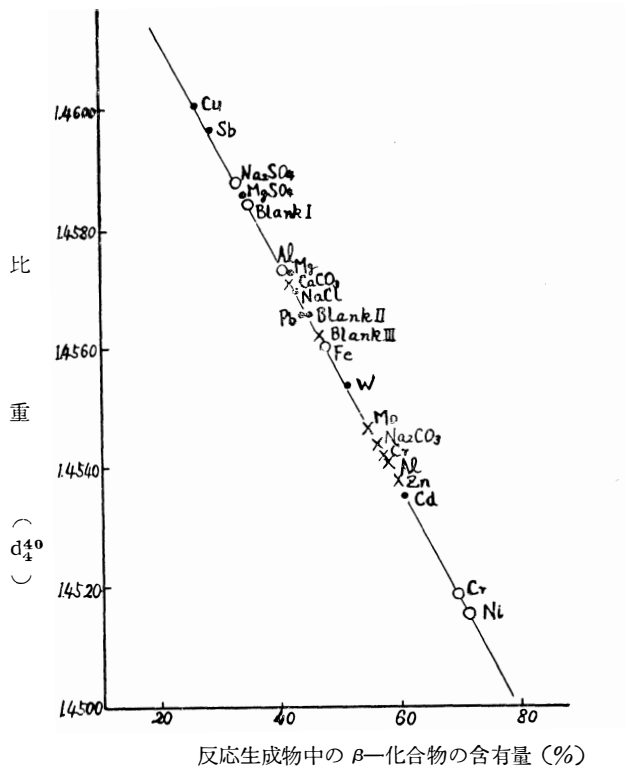
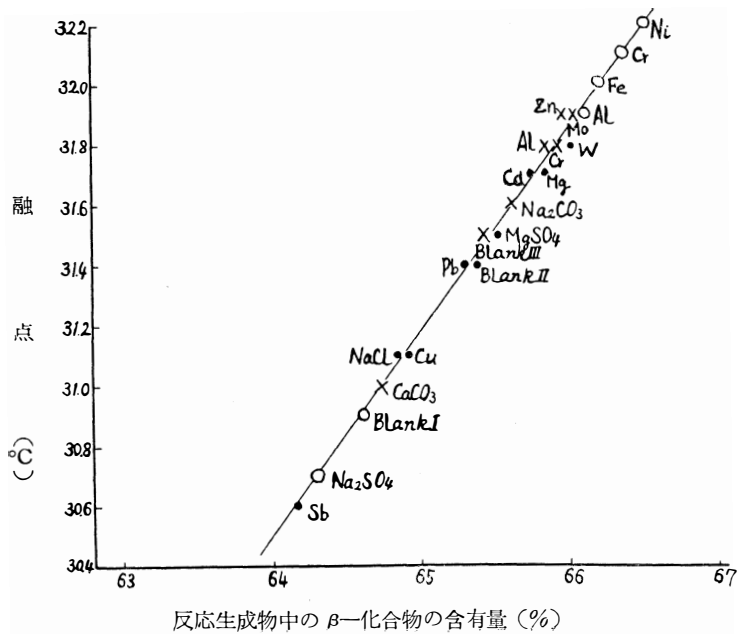
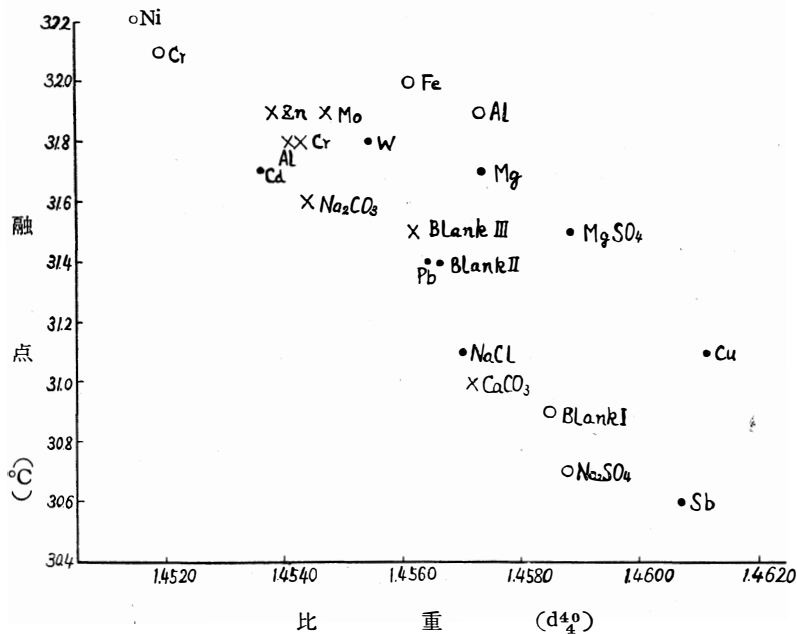


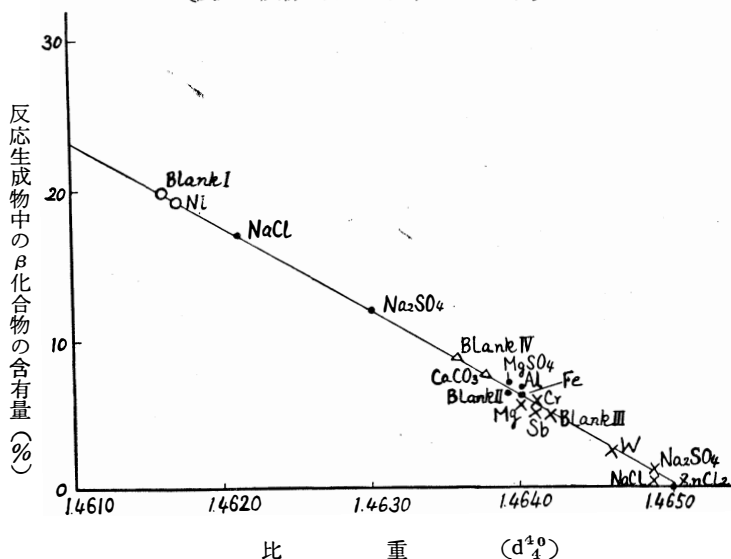
図-4  $\text{AlCl}_3$  触媒による  $\alpha$ -ブromナフタレンの異性化に対する添加物の影響  
(反応生成物の融点を基準とした場合)



図一五  $\text{AlCl}_3$  触媒の場合の反応生成物の融点と比重との関係



図一六  $\text{FeCl}_3$  触媒による $\alpha$ -プロモナフタンの異性化に対する添加物の影響  
(反応生成物の比重を基準とした場合)



(II) 実験結果の考察 先ず  $\text{AlCl}_3$  触媒の場合についての各反応生成物の異性化率の範囲を考慮してみると、比重を基準とした図一三によれば 25~70% であるのに対して融点を基準とした図一四によれば 64~67% であって両者の間には喰い違いがあるが、異性化の順位は略一致している。これは反応生成物の融点と比重の関係を示すところの図一五に於て各点が或幅の帯状の中に属する事からも推定される事である。

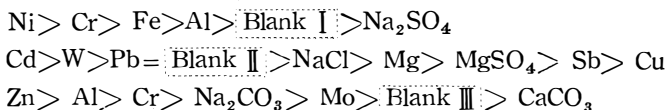
次に  $\text{FeCl}_3$  触媒の場合には異性化率が小で比較しにくい、比重を基準とした図一六によれば異性化率は 0~20% であり、融点を基準とする図は省略したがこれによれば異性化率は 35~40% 位と

なってこの場合にも喰い違いが出てくるし順位も少し変わってくる。

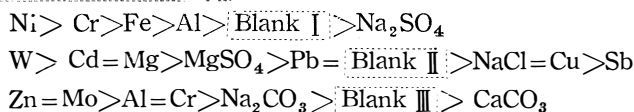
これらの結果を整理するために、添加物の効果の順位を見易く概括すると表—7および表—8が得られる。

表—7 添加物の種類と異性化の順位 I (AlCl<sub>3</sub> 触媒の場合)

反応生成物の比重を基準とした場合

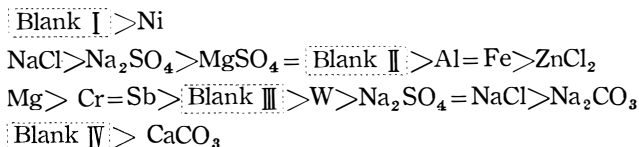


反応生成物の融点を基準とした場合

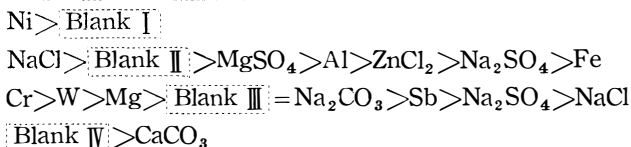


表—8 添加物の種類と異性化の順位 II (FeCl<sub>3</sub> 触媒の場合)

反応生成物の比重を基準とした場合



反応生成物の融点を基準とした場合



表—7は AlCl<sub>3</sub> 触媒の場合で夫々 Blank I, Blank II および Blank III の属する各組に別けて示してあるが、これに依れば異性化の効果の順位は比重を基準としたものと融点を基準としたものとが略近似であって多くの金属が有効な添加物であり、無機塩類にも有効なものもある事が認められる。Fisher 達の報告<sup>5)</sup>ではこの場合の添加金属の有効性の順位は Ni > Mo > W > Sb > Se > Cr となっているので、現在の結果と比較すれば Ni, Mo, W, Cr の4種の有効な事については一致するが、Sbは有効と認められないし、更にこの他にも Fe, Al, Zn, Cd, Pb の金属が有効である事が知られた事になる。

また現在の結果を従来のケトン合成反応、オレフィン重合反応およびアルキル化反応の際の添加物効果と比較すると、金属類については大局的に近似の結果と云えるが無機塩類で効果のあるものが少い点異っている。この事はこの異性化反応では反応中間物として α-プロモナフタレンと AlCl<sub>3</sub> と金属との三元錯化合物が生成されるとの推定を深めるものである。

表—8は FeCl<sub>3</sub> 触媒の場合で矢張り Blank の種類によって各組に別けて示してある。これによると異性化の効果の順位は比重を基準としたものと融点を基準としたものと大分喰い違いがあるが、後者を採ると Ni, Cr, W が有効となって AlCl<sub>3</sub> 触媒の場合の結果と類似になって好都合である。

この FeCl<sub>3</sub> 触媒の場合には溶媒の CS<sub>2</sub> の量を減ずるか、FeCl<sub>3</sub> の量を増加して異性化率を更に上げて比較す可きであったとも考えている。AlCl<sub>3</sub> の使用量は Fisher 達の実験では α-プロモナフタレンの重量に対し20%であるが、本報では8%に下げて条件を緩和したにかかわらずそれでもまだ既記の如く副反応が可成り生じている。それがために FeCl<sub>3</sub> の使用量も AlCl<sub>3</sub> と同じモル数に止ど

めたものである。

尚この際の副反応である臭素の移換反応 (Disproportionation reaction) またはその逆反応が主体となって起る条件の吟味なども行う予定である。

#### 4. 総 括

(i)  $\alpha$ -プロモナフタレンの  $\beta$ -化合物への異性化の反応について  $\text{AlCl}_3$  触媒または  $\text{FeCl}_3$  触媒に12種の金属や6種の無機塩類を添加した際の効果について調べた。

(ii) 各種添加物の異性化の効果の順位は表-7および8に概括され、正効果のものは主として金属類であった。

(iii) 添加物の量の変化については検討しなかったが、各種添加物の効果は前報までの結果と類似する所が多いと云える。

#### 文 献

※ 日本化学会第14年会 (昭和36年4月4日) に発表

1). 浅岡・安川・松井・島崎: 日本化学会第10年会 (昭和32年4月) に発表

2). 浅岡・安川・宮越・夏見: 本誌, **10**, 41 (1959)

3). 浅岡・安川・上田・西・野崎: " . **11**, 60 (1960)

4). 浅岡・安川・中野・山田・池内: " . **12**, (1961)

5). H. E. Fisher & R. H. Clark: Can. J. Research. **17B**, 251 (1939)

(昭和36年11月30日受付)