

# 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5報) ※

ドデシルおよびオクタデシルベンゼンの移換反応の際  
の触媒としての無水塩化アルミニウムに対する各種金  
属無機塩類などの添加効果について

浅岡 忠知 ・ 作道 栄一  
島田 正成 ・ 渡辺 孜

Effects of Various Substances on the Anhydrous Aluminum Chloride or Allied Catalyst: V. Effects of Various Metals and Inorganic Salts on the Aluminum Chloride for the Disproportionation of Dodecyl Benzene or Octadecyl Benzene.

Tadatomo ASAOKA Eiiti TUKURIMITI  
Masanari SIMADA Tutomu WATANABE

In the preceding paper 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, the alkylation of benzene with alkyl chlorides and the isomerization of  $\alpha$ -bromonaphthalene to  $\beta$ -compound respectively. Now the similar studies on the disproportionation of dodecyl benzene or octadecyl benzene with  $\text{AlCl}_3$  are carried out. The results obtained are given in the following summary.

- (1) Effects of 11 sorts of metals and 5 sorts of inorganic salts are studied for the disproportionation of dodecyl benzene or octadecyl benzene with  $\text{AlCl}_3$ .
- (2) Many sorts of metals and inorganic salts give the positive effects.
- (3) As the searching of the optimum in respective substance required to obtain the enhanced effect, the mol ratio of these substances to  $\text{AlCl}_3$  catalyst were checked.
- (4) These results roughly resembled with the outline for the effect of various metals and inorganic salts in the preceding reports e.g. the alkylation reaction of benzene with alkyl chlorides.

## 1. 緒 言

無水塩化アルミニウム又は無水塩化鉄触媒に金属類や無機塩類などを添加した場合の効果について、既に一連の研究としてケトン合成反応<sup>1)</sup>、オレフィン重合反応<sup>2)</sup>、ベンゼンのアルキル化反応<sup>3)</sup>、 $\alpha$ -ブromonaphthalenの異性化反応<sup>4)</sup>について行っており、いずれも目的反応に対して正効果のある諸添加物の相当数ある事が判った。本報においては更にアルキルベンゼンの移換反応の際の添加効果について検討した。

## 2. 試料および実験方法

(I) 試料 無水塩化アルミニウムは市販一級品を粉砕して使用。使用アルキルベンゼンは両者共にベンゼンを、 $\text{AlCl}_3$  を触媒として塩化アルキルによって、アルキル化して製したものであって、その基となる塩化ドデシルは市販一級のラウリルアルコールを五塩化燐で塩素化して作り、塩化ステアールは市販品を用いた。塩化アルキルは、それぞれ反応生成物の  $145\sim 155^\circ\text{C}/6\text{mm}$  および  $198\sim 208^\circ\text{C}/3\sim 4\text{mm}$  の留分を集めたものである。その物理的性質は次の如くである。

	分子量	$d_4^{30}$	$n_D^{30}$
トデシルベンゼン	250	0.8534	1.4813
オクタデシルベンゼン	327	0.8566	1.4821

金属類は表—1 に掲げる11種類で市販の化学用またはそれに準ずるものを使用した。

表—1 使用金属類の概要

種類	状態	粒度	種類	状態	粒度
Al	粒状	40m下	Sb	微粉	—
Mg	"	50m下	W	"	—
Fe	細粉	—	Pb	"	—
Ni	"	—	Cu	"	—
Cr	微粉	200m下	Sn	"	—
Mo	"	—			

無機塩類は、 $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , および  $\text{CaCO}_3$  の5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 実験条件は大要次の表—2 に示される。

表—2 実験条件

反応条件		アルキルベンゼン	ドデシルベンゼン	オクタデシルベンゼン
反応温度	$^\circ\text{C}$		$80\pm 0.5$	$100\pm 0.5$
反応時間	hrs.		5	5
使用量	g		20.0(0.0871モル)	20.0(0.0648モル)
$\text{AlCl}_3$ 使用量	g		1.50(0.0115モル)	同左
金属添加量	基準量		触媒と等モル	"
	量の変化として		触媒の $\frac{1}{2}$ , 2モル	"
無機塩類添加量	基準量		触媒の $\frac{1}{2}$ モル	"
	量の変化として		触媒と等モル, 2モル	"

次に実験操作は内容 約200ml の硬質ガラス製の三つ口フラスコに流動パラフィン封付のかきまぜ棒、温度計、塩化水素の排出口などを装備したものを反応容器とし、これにドデシルー、またはオクタデシルベンゼンを入れておき、先ず金属類または無機塩類を添加して后、速やかに  $\text{AlCl}_3$  を粉砕、秤量して添加し、約360r.p.m のかきまぜの下で、それぞれの反応温度に 5hrs. 反応を進行させた。生成物は常法で分離精製后、減圧分留を行ないそれぞれ、 $140\sim 235^\circ\text{C}/5\sim 6\text{mm}$ 、または  $196\sim$

260°C/2~3mm の留分を集めて平均分子量を主体とし、 $d_4^{30}$ 、 $n_D^{30}$ などを測定して移換反応に対する添加物の影響を検べた。

### 3. 実験結果および考察

(I) 実験結果 添加物が基準量の場合のドデシルー、およびオクタデシルベンゼンの各の結果についてはそれぞれ表—4、表—6に、一方添加量を変化させた場合の結果については、それぞれ表—5、および表—7に示す如く概括される。

表—4 ドデシルベンゼンの場合の添加物の種類と反応生成物の性質(基準量)

整理 番号	添加物の 種類	反応生成物の性質			収 量 g	
		平均分子量	$n_D^{30}$	$d_4^{30}$	蒸 留 物	di—ドデシル ベンゼン
1	W	308	1.4855	0.8617	10.1	3.7
2	Sn	308	1.4820	0.8554	10.3	3.8
3	CaCO <sub>3</sub>	307	1.4837	0.8576	10.9	4.0
4	Pb	304	1.4818	0.8550	12.8	4.4
5	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	302	1.4820	0.8550	12.6	4.2
6	Sb	301	1.4841	0.8594	10.7	3.5
7	Cu	289	1.4827	0.8565	12.5	3.3
8	MgSO <sub>4</sub>	285	1.4854	0.8591	11.8	2.8
9	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	284	1.4871	0.8634	10.0	2.3
10	Al	284	1.4861	0.8602	11.0	2.5
11	Cr	275	1.4826	0.8565	12.0	2.1
12	Ni	274	1.4860	0.8628	9.0	1.5
13	Blank	272	1.4866	0.8619	10.0	1.6
14	Fe	271	1.4860	0.8618	9.1	1.4
15	Mg	265	1.4834	0.8580	11.4	1.4
16	Mo	258	1.4870	0.8616	10.0	0.7
17	NaCl	256	1.4835	0.8571	13.0	0.9

表—5 ドデシルベンゼンの場合の添加物の種類と量の変化による影響

整理 番号	添 加 物		反 応 生 成 物 の 性 質			収 量 g	
	種 類	量	平均分子量	$n_D^{30}$	$d_4^{30}$	蒸 留 物	di—ドデシル ベンゼン
1	Mg	½	315	1.4832	0.8584	9.9	3.3
	"	1	265	1.4834	0.8580	11.4	1.4
2	Pb	½	274	1.4822	0.8552	12.4	2.8
	"	1	304	1.4818	0.8550	12.8	4.3
	"	2	253	1.4813	0.8550	12.2	0.5
3	Sb	½	293	1.4841	0.8559	10.3	2.9
	"	1	301	1.4841	0.8594	10.7	3.5
	"	2	283	1.4837	0.8575	11.3	2.5
4	Cr	½	294	1.4830	0.8566	11.6	3.3
	"	1	275	1.4826	0.8566	12.0	2.1
	"	2	275	1.4820	0.8552	12.3	2.1

5	Mo	½	293	1.4862	0.8636	12.3	3.5
	"	1	258	1.4870	0.8616	10.0	0.7
6	Al	½	277	1.4861	0.8602	11.0	2.0
	"	1	284	1.4853	0.8617	9.8	2.5
7	NaCl	½	256	1.4835	0.8571	13.0	0.9
	"	1	280	1.4828	0.8569	12.1	2.5
	"	2	274	1.4825	0.8548	12.8	2.2

(添加物の量は  $\text{AlCl}_3$  のモル数に対する比)

表—6 オクタデシルベンゼンの場合の添加物の種類と反応生成物の性質 (基準量)

整理 番号	添加物の 種類	反応生成物の性質			収 量 g	
		平均分子量	$n_D^{30}$	$d_4^{30}$	蒸 留 物	di-オクタデ シルベンゼン
1	Cu	393	1.4864	0.8671	6.4	1.6
2	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	390	1.4827	0.8593	5.5	1.3
3	Pb	388	1.4311	0.8560	7.1	1.6
4	$\text{CaCO}_3$	386	1.4833	0.8613	7.4	1.7
5	Sn	382	1.4819	0.8570	6.5	1.4
6	W	380	1.4910	0.8702	6.9	1.4
7	Mg	380	1.4865	0.8637	6.5	1.3
8	Cr	378	1.4833	0.8624	5.0	0.9
9	Ni	359	1.4885	0.8690	5.0	0.6
10	Blank	353	1.4920	0.8750	6.3	0.6
11	Sb	345	1.4869	0.8666	3.0	0.2
12	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	345	1.4933	0.8752	5.4	0.3
13	Fe	345	1.4872	0.8658	4.4	0.3
14	$\text{MgSO}_4$	341	1.4888	0.8675	5.1	0.2
15	Mo	340	1.4880	0.868	4.4	0.2
16	NaCl	337	1.4845	0.8636	5.8	0.2
17	Al	322	1.4860	0.8601	5.4	—

表—7 オクタデシルベンゼンの場合の添加物の種類と量の変化による影響

整理 番号	添 加 物		反 応 生 成 物 の 性 質			収 量 g	
	種 類	量	平均分子量	$n_D^{30}$	$d_4^{30}$	蒸 留 物	di-オクタデ シルベンゼン
1	Pb	½	362	1.4832	0.8612	6.0	0.8
	"	1	338	1.4811	0.8560	7.1	1.6
2	NaCl	½	337	1.4845	0.8636	5.8	0.2
	"	1	387	1.4831	0.8577	6.4	1.4
3	$\text{CaCO}_3$	½	386	1.4833	0.8613	7.4	1.7
	"	1	343	1.4813	0.8580	8.5	0.4
4	Mg	½	381	1.4875	0.8661	7.0	1.4
	"	1	380	1.4865	0.8637	6.5	1.3
5	Sb	½	375	1.4890	0.8707	5.5	1.0
	"	1	345	1.4869	0.8666	3.0	0.2

6	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/2	345	1.4933	0.8752	5.4	0.3
	"	1	368	1.4920	0.8721	6.5	1.0
7	Al	1/2	357	1.4895	0.8725	5.3	0.6
	"	1	322	1.4860	0.8601	5.4	—

(添加物の量は AlCl<sub>3</sub> のモル数に対する比)

以上各表の結果を補足すると、初留としてドデシルベンゼンの場合には 3.0~4.0g (15~20%), オクタデシルベンゼンの場合には 3.4~6.0g (17~30%), 残留物として、両者共 1.0~3.0g (5~51%) のタール状物を生成している。このうち初留については次の様な物理的性質を示した。

	沸点	平均分子量	$d_4^{30}$	$n_D^{30}$	オレフィン混合率%
ドデシルベンゼンの場合	75~85°C/7mm	165	0.7609	1.4271	21.3
オクタデシルベンゼンの場合	115~140°C/2~3mm	231	0.7813	1.4383	84.8

今 mono-, および di-, アルキルベンゼンの分子量より算出したそれぞれの混合割合に対する標準線上に反応生成物の平均分子量を乗せて、移換率を推定したものを図示すれば、ドデシル-, およびオクタデシルベンゼンの場合についてはそれぞれ 図-1, 図-2 となり、又反応生成物の平均分子量と添加物の量との関係を図示すればそれぞれ 図-3, 図-4 となる。更にその屈折率と比重との関係についてはそれぞれ 図-5, および 図-6 となる。

図-1 移換率と添加物との関係 (ドデシルベンゼンの場合)

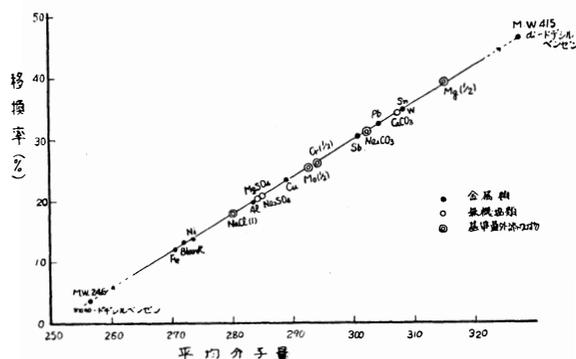


図-3 反応生成物の平均分子量と添加物の量との関係 (ドデシルベンゼンの場合)

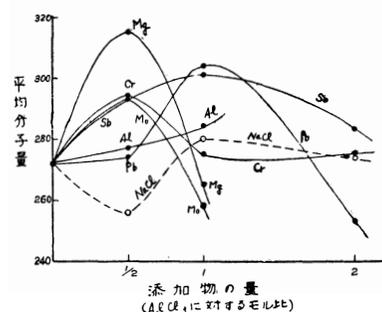


図-2 移換率と添加物との関係 (オクタデシルベンゼンの場合)

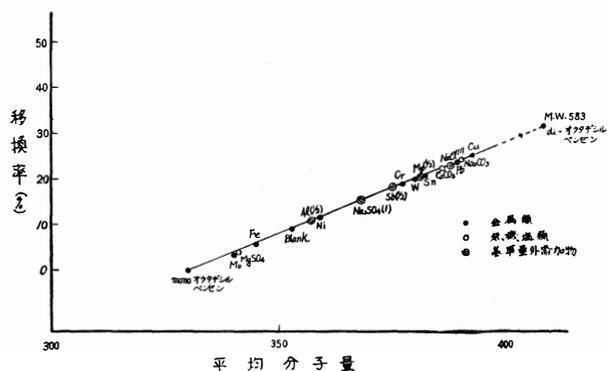


図-4 反応生成物の平均分子量と添加物の量との関係 (オクタデシルベンゼンの場合)

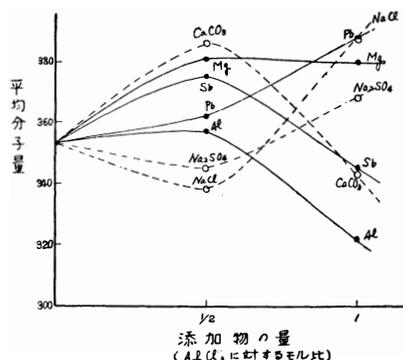


図-5 屈折率と比重との関係  
(ドデシルベンゼンの場合)

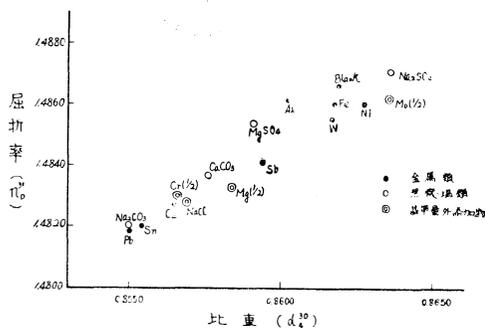
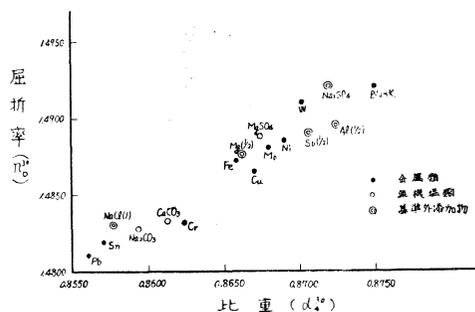


図-6 屈折率と比重との関係  
(オクタデシルベンゼンの場合)

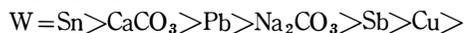


(Ⅱ) 実験結果の考察 先ず各反応中、オレフィン類だと思われる初留分について接触還元を行った結果、ドデシルベンゼンの場合には二重結合の含有率が約21%、オクタデシルベンゼンの場合には約85%であった。此の事は短鎖アルキルベンゼンの移換反応に関する報告とは異っている<sup>5)</sup>。然し  $\text{AlCl}_3$  の濃度が高く反応温度が高い程、脱れたアルキル基は再アルキル化されずにパラフィンとして蓄積される事<sup>6)</sup>や長鎖のアルキル芳香族の脱水縮合反応の際の脱れたアルキル基の一部に飽和化合物が生じている<sup>7)</sup>事より、何等かの理由で飽和化されたアルキル基が反応に与からずに蓄積されたものと考えられる。次にドデシルベンゼンの場合については、表-4より反応に使用した添加物中の3/4のものに正効果のある事が判るが、添加物の量を触媒の量に対して変化させた場合には表-5の如く相当添加物の順位が移動し、それと共に図-1に示す如く殆んど正効果を示す様になり、負効果を示すものはFe丈となる。当然此の事より添加物に対する最適量の事が考えられる。即ち図-3の如く、金属類については1/2モル~等モルの間にあり、無機塩類については一例しか行っていないが、等モル~2モルの間にある様である。又di-ドデシルベンゼンの収量は、蒸留物の量と平均分子量より計算した値であるが移換の進行程度の順位と概ね一致している。結局添加物の種類の選択と使用量をそれに応じて加減する事によりSn, W, Mgなどの如く約35~40%程度迄反応を促進させる事が出来るものと考えられる。オクタデシルベンゼンの場合については正効果のある添加物は表-6より見て約半数であり、前者に比べて10%程度低い。又添加物の量を変化させた場合には表-7の如くその順位に相当移動があり、添加物の最適量については図-4の如く、検討範囲は狭いがAl, Sb,  $\text{CaCO}_3$ などの一部の添加物を除いて大体似た範囲にあるものと考えられる。オクタデシルベンゼンはドデシルベンゼンに比べて側鎖が長い為に、 $\text{AlCl}_3$ の原料に対するモル比や、反応温度など条件を考慮して行ったが、図-2より見る如くCu,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Pb, NaClなど上位グループでも20~25%程度の進行率であった。然し乍ら此の場合、初留分のオレフィン含有率より考えれば、反応条件の吟味により、更に進行率を高め得る事が推察される。反応生成物は、反応進行中に起った側鎖の異性化<sup>8)</sup>、およびo-, p-, のほかm-, 位置に配位したもの<sup>5)</sup>などの混合物と考えられるので、図-5, 6の如く屈折率と比重との関係は一定の方向性を示しているが或る巾でバラッキを見せ、又平均分子量を尺度とした場合に比べてその順位も喰違いを見せている。

以上これら添加物の影響を総合して、平均分子量の大なるものの順に整理すると表-8, 9が得られる。

表-8 添加物の種類と反応生成物の平均分子量の順位 (ドデシルベンゼンの場合)

添加物が基準量の場合



MgSO<sub>4</sub>>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=Al>Cr>Ni>Blank>

Fe>Mg>Mo>NaCl

添加物の量を変えた場合

Mg(1/2)>W=Sn>CaCO<sub>3</sub>>Pb>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>

Sb>Cr(1/2)>Mo(1/2)>Cu>MgSO<sub>4</sub>>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=

Al>NaCl(1)>Ni>Blank>Fe

表—9 添加物の種類と反応生成物の平均分子量の順位（オクタデシルベンゼンの場合）

添加物が基準量の場合

Cu>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>Pb>CaCO<sub>3</sub>>Sn>W>Mg>

Cr>Ni>Blank>Sb>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>Fe>

MgSO<sub>4</sub>>Mo>NaCl>Al

添加物の量を変えた場合

Cu>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>Pb>NaCl(1)>CaCO<sub>3</sub>>Sn>

Mg(1/2)>W>Cr>Sb(1/2)>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1)>Ni>

Al(1/2)>Blank>Fe>MgSO<sub>4</sub>>MO

これをアルキル化反応の際の効果<sup>3)</sup>と比較すると、反応進行率の測定方法を考慮した場合、大局的に類似している。

此等各種の添加物を加えた場合の効果に関する機構は相当複雑なものと推測される。金属類については反応が触媒として働くか、助触媒的な作用として、又担体として働くか、或はこれらが相乗的に働いて反応速度を増大するものと推定され、又無機塩類については、塩化水素の捕捉を行なうとか、或は混在湿分の除去を行なうなどが考えられるが、それに関する研究は行っていない。

#### 4. 総 括

(I) ドデシル—、およびオクタデシルベンゼンの移換反応について AlCl<sub>3</sub> 触媒に11種の金属、および5種の無機塩類を添加した際の効果を検べた。

(II) 各種添加物の効果の概括は、表—4~7に示され、正効果の添加物が相当数あった。

(III) 各種添加物の AlCl<sub>3</sub> に対するモル比を検討し、添加物の最適値について検べた。

(IV) 各種添加物の効果はアルキル化反応の際の結果<sup>3)</sup>と比較すると、多少の喰違いはあるも大局的には類似していると云える。

終りに本実験に際し、坂下和子氏に一部の御援助を受けた事を感謝する。

#### 文 献

※日本化学会第15年会（昭和37年4月）に発表

1) 浅岡・安川・宮越・夏見：本誌 10, 41 (1959)

2) 浅岡・安川・上田・西・野崎：本誌 11, 60 (1960)

3) 浅岡・安川・中野・山田・池内：本誌 12 (1961)

4) 浅岡・安川・松井・横道・作道：本誌 13, 85 (1962)

5) R.E.Kinney&LyleA.Hamilton：J.A.C.S. 76, 786 (1954)

6) 小方：化評 7, 507 (昭16)

7) 桑田・渡辺：工化 52, 146 (昭24)

8) H.Gilman&R.R.N.Meals：J.org.chem. 8, 126 (1943)

(昭和31年10月31日受付)