

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6報)*

モノブチルおよびモノステアリルナフタレンの移換
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
西田 光夫 ・ 長谷川 淳

Effects of Various Substances on the Anhydrous Aluminum Chloride
or Allied Catalyst: VI. Effects of Various Metals and Inorganic Salts
on the Aluminum Chloride for the Disproportionation of mono-Butyl
Naphthalene or mono-Stearyl Naphthalene.

Tadatomo ASAOKA Eiiti TUKURI MITI
Mituo NISIDA Kiyosi HASEGAWA

In the preceding paper it was shown that considerably available results had been obtained by the addition of many sorts of metals or inorganic salts to the $AlCl_3$ or $FeCl_3$ as the catalyst for the reactions, such as the ketone synthesis, the polymerization of olefins and the alkylation of benzene with alkylchlorides etc. Now the similar studies on the disproportionation of mono-butyl naphthalene or mono-stearyl naphthalene with $AlCl_3$ are carried out. The results obtained are given in the following summaries.

- (1) Effects of 11 sorts of metals and 4 sorts of inorganic salts are studied for the disproportionation of mono-butyl naphthalene or mono-stearyl naphthalene with $AlCl_3$.
- (2) As the searching of the optimum in respective substance required to obtain the enhanced effect, the mol ratio of these substances to $AlCl_3$ catalyst were checked.
- (3) The results obtained for this reaction of mono-stearyl naphthalene resembled considerably with that of stearyl benzene in the preceding reports.
- (4) As a reason for reversal order of the effect of butyl naphthalene compared with that of stearyl naphthalene, it might be postulated that the isomerization in succeeded by the disproportionation reaction.

1. 緒 言

無水塩化アルミニウムまたは無水塩化鉄触媒に金属類や無機塩類などを添加した際の効果についての研究に関しては、既に各種の反応について行ってきており¹⁻⁵⁾、諸添加物中の相当数のものが目的反応に対して正効果を示している。本報は更にこれら一連の研究の

一端としてアルキルナフタレンの移換反応についての効果を検討したものである。

2. 試料および実験方法

(1) 試料 無水塩化アルミニウムは市販一級の塊状品を粉碎して使用。モノブチルナフタレンは硫酸を触媒としてナフタレンと n-ブチルアルコールとを

縮合させ、減圧蒸留を繰返して130~140°C/6~7mmの留分を集めたものである。モノステアリルナフタレンはAlCl₃を触媒とし、ナフタレンをCS₂に溶解した溶液とn-塩化ステアリル(分子量290, n_D³⁰1.4484, d₄³⁰0.8557)を縮合させ減圧蒸留を繰返して244~251°C/1~2mmの留分を集めたものである。

それぞれの物理的性質およびそれに対応する文献値は次の如くである。

モノブチルナフタレン

試料	文献値			
	α-n-	β-n-	α-sec-	β-sec-
n _D ³⁰	1.5878	1.5801 ⁷⁾	—	1.5698 ⁸⁾ 1.5814 ⁸⁾
d ₄ ³⁰	0.977	0.9773 ⁷⁾	—	d ₄ ²⁰ 0.975 ⁸⁾ —
b.p. ^o C	130~140	281~283 ⁸⁾	283~285 ⁶⁾	— 138~9/ /6~7mm 14.5mm ⁸⁾
picrate ^o C	80.0	104~105 ⁶⁾	71~3 ⁶⁾ 76 ⁸⁾	81 ⁹⁾
M.W.	184			

特性吸収

波数cm⁻¹ 819, 796, 780, 752

モノステアリルナフタレン

試料	文献値			
	α-n ¹⁰⁾	β-sec.-が主体 ¹¹⁾		
n _D ³⁰	1.5209	n _D ³⁰	1.5206	1.5204
d ₄ ³⁰	0.914	d ₄ ²⁰	0.906	0.879
m.p. ^o C	21~22		52	10~0
M.W.	375			

特性吸収

波数cm⁻¹ 818, 799, 782, 750

これらアルキルナフタレンのアルキル基の位置に関しては、それぞれの製法よりブチルナフタレンはα位であり、ステアリルナフタレンはβ位であると考えられるが上表のIR特性吸収波数より各試料はαβの混合体である事が推察される。そこでそれぞれの特性吸収波数の吸光度を求めると次の如くであった。

モノブチルナフタレン

特性吸収

波数 cm⁻¹ 819, 796, 780, 752
吸光度 0.351, 0.892, 1.474, 0.580

モノステアリルナフタレン

特性吸収

波数 cm⁻¹ 818, 799, 782, 750
吸光度 0.723, 0.040, 0.140, 0.865

波数800, 780 附近の吸収はα体を、820, 750 附近はβ体を示すのでその波数の吸光度よりモノブチルナフタレンの場合はα:β=75:25, モノステアリルナフタレンの場合には約11:89となる。従って前者は約

25%のβ体を含むα体を主体としたものであり、后者は約90%のα体を含むβ体を主体としたものであると云う事が出来る。

金属類は表-1に掲げる8種類でいずれも市販の化学用を使用した。

表-1 使用金属の概要

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

無機塩類はNaCl, Na₂CO₃, MgSO₄, CaCO₃の4種類でいずれも市販一級品の粉状のものを使用。

(II) 実験方法 実験条件は表-2の如くである。

表-2 実験条件

		アルキルナフタレン	ブチルナフタレン	ステアリルナフタレン
反応条件				
反応温度 °C			49.5~50.5	69.5~70.5
反応時間 hr.			4	同左
試料使用量 g			50.0(0.272モル)	50.0(0.132モル)
溶媒使用量 g			CS ₂ 60.0	—
AlCl ₃ 使用量 g			3.00 (0.0225モル)	2.00 (0.0149モル)
金属類	基準量		触媒と等モル	同左
添加量	量の変化として		触媒の0.5, 1.5 2.0モル	触媒の0.5モル
無機塩類	基準量		触媒の0.5モル	同左
添加量	量の変化として		触媒の10, 1.5, 2.0モル	触媒の1.0モル

実験操作は内容約200mlの硬質ガラス製の三口フラスコに流動パラフィン封付のかきまぜ棒、温度計、塩化水素など反応中に発生したガスの排出口などを装備したものを容器とし、これにモノブチルナフタレン(この場合には溶媒としてCS₂ 60gを加える)あるいはモノステアリルナフタレンを入れておき、まず金属類または無機塩類を添加して低速やかにAlCl₃を粉砕秤量して添加し約360 r.p.mのかきまぜの下で約50°Cあるいは約70°Cに4時間保って反応を進行させる。生成物は常法で(モノブチルナフタレンの場合ばCS₂を留去した後)分離精製後、減圧蒸留を繰返してジブチルナフタレン(153~163°C/4~5mm.)およびジステアリルナフタレン(270~312°C/0.3~0.5mm.)を分取し収量, n_D³⁰, d₄³⁰, 分子量などを測定して移換反応

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 ブチルナフタレン, およびステア
リルナフタレンの場合の結果はそれぞれ表-3および
表-4に示す如くである。

表-3 ブチルナフタレン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		モノブチルナフタレン			ジブチルナフタレン (本留)		
	種 類	使 用 量 ※	生成量 g	n_D^{30}	分子 量 比 重	生成量 g	n_D^{30}	分子 量 比 重
B-1	Sn	2.0	25.8	1.5735		8.1	1.5580	
2		0.5	19.9	1.5710		7.1	1.5584	
3		1.0	21.2			6.7	1.5571	
4		1.5	21.8	1.5718		6.5	1.5580	
5	MgSO ₄	1.0	22.1			8.0	1.5553	
6		0.5	19.7		d_4^{30}	7.3	1.5568	
7		1.5	20.5	1.5720	0.959	7.1	1.5579	
8		2.0	24.5			5.9	1.5577	
9	Ni	2.0	21.5			7.9	1.5566	
10		1.5	18.6	1.5710		7.0	1.5574	239
11		1.0	20.7			6.6	1.5561	
12		0.5				5.6	1.5562	
13	Na ₂ CO ₃	2.0	22.8	1.5708		7.6	1.5572	
14		1.0	20.3		186	7.2	1.5570	
15		0.5	19.3	1.5709		7.2	1.5579	
16	NaCl	2.0	23.4			7.5	1.5568	
17		1.5	23.2	1.5721		7.0	1.5570	
18		1.0	21.5			6.9	1.5566	
19		0.5	19.4	1.5718		4.7	1.5598	
20	Al	2.0	19.6			7.4	1.5553	
21		1.5	22.1	1.5709	d_4^{30}	7.4	1.5571	d_4^{30}
22		1.0	21.0		0.691	5.0	1.5550	0.941
23	Blank	—	22.7			7.2	1.5560	d_4^{30} 0.941
24	Cr	0.5	22.9	1.5696		6.7	1.5568	
25		2.0	21.5	1.5708		6.4	1.5576	
26		1.0	20.8			6.1	1.5551	
27	Fe	0.5	25.8			6.5	1.5554	
28		1.0	21.1			5.9	1.5558	
29		2.0	20.5			5.9	1.5559	
30	Mg	1.0	22.8			6.0	1.5555	
31	Cu	2.0	24.6			5.9	1.5559	
32		1.0	23.3			5.9	1.5570	243
33		0.5	19.2			5.7	1.5583	
34	W	1.0	20.1	1.5705		5.4	1.5579	

※ AlCl₃ に対するモル比

表一4 ステアリルナフタレン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		モノステアリルナフタレン			ジステアリルナフタレン (本留)		
	種類	使用量※	生成量 g	n_D^{30}	分子量比	生成量 g	n_D^{30}	分子量比
S-1	MgSO ₄	1.0	19.8	1.5218		17.6	1.5116	
2		0.5	21.2	1.5208		16.6	1.5110	
3	Mg	0.5	21.3	1.5203		17.5	1.5107	
4		1.0	21.0	1.5198		16.5	1.5105	
5	Al	0.5	22.2	1.5202	372 0.903	17.0	1.5104	63 0.894
6		1.0	22.5	1.5198		16.3	1.5102	
7	Fe	0.5	21.9	1.5194		17.0	1.5107	
8		1.0	22.3	1.5191		15.8	1.5098	
9	Ni	0.5	21.8	1.5206		16.9	1.5110	
10		1.0	24.9	1.5192		15.0	1.5089	
11	Cr	0.5	19.5	1.5208		16.6	1.5109	
12		1.0	18.9			16.0	1.5119	
13	NaCl	10.5	22.0	1.5198		16.6	1.5100	
14		1.0	23.7	1.5191		16.1	1.5099	
15	CaCO ₃	0.5	21.9	1.5205		16.5	1.5102	
16		1.0	24.8	1.5200		15.0	1.5099	
17	Na ₂ CO ₃	1.0	23.4	1.5208	378 0.909	16.4	1.5088	634 0.893
18		0.5	24.0	1.5213		14.6	1.5109	
19	Sb	0.5	20.1	1.5191		16.2	1.5095	
20		1.0	20.3	1.5240		15.0	1.5099	
21	Blank	—	24.0	1.5199	0.912	16.1	1.5109	637 0.899
22	Sn	1.0	22.3	1.5194		16.1	1.5101	
23		0.5	21.0	1.5201		14.6	1.5107	
24	Cu	1.0	25.1	1.5190		15.4	1.5100	
25		0.5	22.7	1.5207		15.1	1.5103	

※ AlCl₃ に対するモル比

なお表一3, 4の結果を補足すると, その他残留物としてはブチルナフタレンの場合には約1~5gのピッチ状のもの, またステアリルナフタレンの場合には約

5~9gのタール状物を得ている。上記表中の各反応生成物の一部について調べた赤外線吸収スペクトルの特性吸収波数およびその吸光度は表一5, 6に示す。

表一5 モノアルキルナフタレンの特性吸収波数 (cm⁻¹)

整理番号	ブチルナフタレン	大体の $\alpha : \beta$	整理番号	ステアリルナフタレン	大体の $\alpha : \beta$
17	821. 798. 784. 749	8:92	15	819. 801. 782. 753	6:94
	0.753. 0.044. 0.099. 0.980			0.747. —. 0.050. 0.853	
19	818. 799. 785. 750	7:93	20	821. 798. 785. 758	5:95
	0.806 0.053. 0.067. 1.035			0.384. —. 0.033. 0.410	

22	819. 798. 788. 752	5:95	21	819. —. 780. 754	6:94
	0.203. 0.017. 0.017. 0.426			0.562. —. 0.040. 0.687	
23	821. 800. 782. 753	7:93	(下段は吸光度)		
	0.464. 0.046. 0.027. 0.534				

吸光度の算定に際しての 100%透過線の決定は Base line法によった。

表一六 ジアルキルナフタレンの特性吸収波数 (cm⁻¹)

整理番号	ブチルナフタレン	整理番号	ステアリルナフタレン
1	910.845.820.755	5	908.841.818.754
22	908.845.821.755	13	908.845.820.755
23	910.845.823.755	21	908.845.821.754
29	912.844.819.753		

表一七, 8は添加物を加えずに AlCl₃ の量および反応温度を変えた場合の結果である。

表一七 モノブチルナフタレンの移換反応における収量と AlCl₃ 量および反応温度との関係

実験番号	反応条件				収量 g		
	AlCl ₃ 量 g	反応温度 °C	反応時間 hr.	CS ₂ g	初留	本留	残留物 g
1	2.00	30	4	—	32	5.0	4.0
2	2.00	40	4	—	26	6.0	相当量
3	3.00	30	4	60	20.2	1.5	4.0
4	3.00	40	4	60	20.5	5.6	4.4
5	3.00	50	4	60	22.7	7.1	3.7
6	1.50	50	4	60	31.0	7.3	3.4
7	3.00	50	4	60	24.4	6.8	7.7
8	6.00	50	4	60	19.0	5.9	13.3

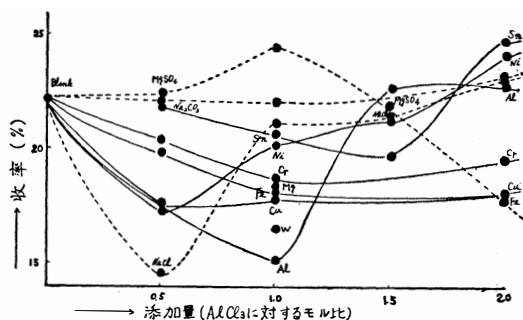
表一七中, 実験番号 1~5 迄は α を主体としたブチルナフタレンを用い, 6~8 の 3 ケは β を主体 (約 90%) としたものを使用したものである。

表一八 モノステアリルナフタレンの移換反応における収量と AlCl₃ 量および反応温度との関係

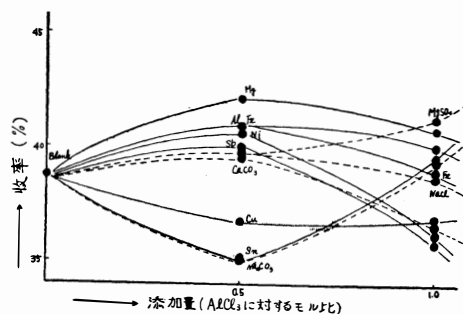
実験番号	反応条件			収量 g			残留物 g
	AlCl ₃ 量 g	反応温度 °C	反応時間 hr.	初留	本留	残留物 g	
1	1.00	50	4	18.6	—	1.6	
2	1.00	70	4	31.9	8.5	4.9	
3	2.00	70	4	23.5	11.1	6.1	

(II) 実験結果の考察 表一三, 四より, ブチルナフタレンについては使用した添加物11種の中金属類では Sn, Ni, Al など, 塩類では MgSO₄, NaCl などの 6 種類のもの, すなわち使用添加物の 2/3 のものに正効果のある結果を示しており, ステアリルナフタレンでは金属類は Mg, Al, Fe など, 塩類では MgSO₄, NaCl などで, 添加物中の 4/5 のものに正効果のある結果となっている。しかしこれら添加物についてその使用量を変えると結果は異なってくる。

そこには一般に適量がある。図一1, 2は添加量とジアルキルナフタレンの収率との関係を図示したものである。



図一 添加物の添加量とジブチルナフタレンの収率との関係



図二 添加物の添加量とジステアリルナフタレンの収率との関係

図一1のうちの金属類について見ると, 基準量としてとった添加量のモル比が 1.0 の所では全般的に負効果で, しかも最低値を示し, それより量が多くなって

2.0 の所で正効果を示し始めている。塩類については、実験例としては3例のみでしかも金属類程その傾向は明瞭ではないが $MgSO_4$ を除くと金属と同様、大体において2.0モルの点で正効果の傾向を見せ始める様である。この様な傾向はステアリルナフタレンの場合とは相当異なっており、且つ既報の類似の実験であるアルキルベンゼンの移換反応³⁾のいずれの傾向とも異なっている。一方図一2について見ると金属類ではCu, Snを除く他のものは0.5モルの所に極大値があり、既報の結果と良く一致している。塩類については、4例中2例あてその傾向が異なっており現在行なった実験の範囲内では、ある一定の傾向は見出されない。しかしこれは、既報の結果を参照すれば、NaClの0.5モルの位置に極大値のある事を除いて、これも良く一致する様になり、大局的にその適量は1.0モル以上の点にあると考えられる。以上これらの結果から見てブチルナフタレンの場合については、既報のアルキルベンゼンの移換反応の結果とも、またステアリルナフタレンの場合の結果とも異なっている。しかしこれを α -プロモナフタレンの異性化反応⁴⁾の場合の、添加物が基準量の効果の逆にしたものとを比べると、大体において良く似た結果になる。今これら二つの実験の反応生成物の一部をとってアルキル基の置換位置を調べると表一5に示した如く初留であるモノアルキルナフタレンの $\alpha\beta$ 混合比はブチルまたはステアリのアルキル基や、添加物の種類および量には関係が少なく、大体において7:93~5:95となっている。更に表一7、8の結果より、本実験で行なった範囲内では $AlCl_3$ の量にもこの異性体平衡混合割合は関係が少ないと云う事を示している。この事は他のアルキルナフタレンであるベンジルナフタレンの場合の異性体の平衡混合割合と大体一致している¹³⁾。また本留であるジアルキルナフタレンについては表一6より明らかな如く、アルキル基がブチルであっても、またステアリルであっても、その置換位置は同じでありこれは2,7-ジブチル、またはジステアリルナフタレンに少量の β -ブチル、またはステアリルナフタレンの混合したものであると考えられる。従ってこの場合についても上記と同様添加物の種類や量には無関係であると云える。

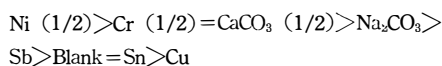
しかし表一7、8および表一3、4によって示される如く、移換の平衡は添加物の種類や量およびその他の条件、すなわち $AlCl_3$ 量や反応温度などによって影響を受けると考えられるので、各置換アルキル基の反応性を考慮した場合に $AlCl_3$ 量の増加により、また反応温度の上昇により、目的とする移換反応が促進すると云う事が云え、特に本実験のステアリルナフタレン

の場合にこの傾向が顕著である。たとえば、表一8、実験1の条件では移換反応生成物を得る事が出来なかった。また出発物質を α 体とするか β 体とするかで、その進行程度が異なるのは明らかであり、表一7において見られる如く β 体を主体としたものの方が、目的反応に対する促進率が大きい。以上今迄の結果より、 α 体を出発物質とした場合に移換反応は、その際に起る副反応たる異性化反応に対する逐次反応であると云う事が出来。且つその際の添加物は、それ等の反応の平衡に影響を与えるが、アルキル基の置換位置には影響を与えないものと考えられる。今これらの事を総合して、置換アルキル基の移動速度の順位を α 位 \rightarrow β 位(A) $>$ α 位+ β 位 \rightarrow β 、 β' (B) $>$ β 位+ β 位 \rightarrow β 、 β' (C)とし、一定条件下で $AlCl_3$ の量を変えた場合に、 $AlCl_3$ が少量の時には(A)、すなわち異性化反応が大となり、さらに $AlCl_3$ 量が増加するときに、次第に(A)が小となって(B)が大となり、最後に(C)が大となると推定すれば、添加物の正効果の能力の強い種類のもの程(A)が小となり、従って α 体を主体としたブチルナフタレンを出発体として移換反応を行った場合に、ステアリルナフタレンの場合の結果、および他の既報の結果と異なり、且つ α -プロモナフタレンの異性化反応の効果の逆と大局的に似ていると云う点について説明出来る。

なお側鎖の転位に際しての添加物の影響は調査をしていないが、類似の研究であるアルキルベンゼンのアルキル基の $AlCl_3$ による転位に関する報告では、移動側鎖(炭素数は3、4)は異性化していない。以上アルキルナフタレンの移換反応の際の添加物の効果を反応生成物の収量の大小のものより順次纏めると表一9の如くなる。

表一9 添加物の効果

- A. 添加物が基準量の場合
- ブチルナフタレンの場合
 $MgSO_4 > Na_2CO_3 = Blank > Sn > Ni > Cr > Mg > Fe > Cu > W > Al > NaCl$
 - ステアリルナフタレンの場合
 $MgSO_4 = NaCl > Mg = CaCO_3 > Al > Sn = Blank > Cr > Fe > Cu > Sb > Ni > Mg_2CO_3$
- B. 添加量を変えた場合
- ブチルナフタレンの場合
 $Sn(2) > MgSO_4 > Ni(2) > Na_2CO_3(2) > NaCl(2) > Al(2) > Blank > Cr(1/2) > Fe(1/2) > Mg > Cu(2) > W$
 - ステアリルナフタレンの場合
 $MgSO_4 > Mg(1/2) > Al(1/2) > Fe(1/2) >$



各種の添加物を加えた際の効果の機構については、添加物類が発生する塩化水素と反応して H^+ 濃度を増大させ、且つ生成した塩化物が液状錯合体 (Red oil) に作用して、更に複雑な三元的な錯合体を形成するか、また反応中に粘度などがかなり変化する事を観察している事より、その粘度、溶解度、電導度などの物理的性質に影響を与えて、目的反応の平衡を移動させるとか、あるいは助触媒的な作用を行うか、また担体として作用するかなど相当複雑なものとして推定される。

4. 総括

(I) モノブチルー、およびモノステアリルナフタレンの移換反応について AlCl_3 触媒に11種の金属および4種の無機塩類を添加した際の効果を調べた。

(II) 各種添加物の効果の概括は表—3, 4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_3 に対するモル比を検討し、添加物の最適値について調べた。

(IV) ステアリルナフタレンの移換反応の場合には、前報で得られたステアリルベンゼンの移換反応の結果と大局的にかなり似た結果を得た。

終りに本実験中赤外線吸収測定に関して塚島・広岡両助教授から種々御便宜をいただいた事感謝する。

文 献

※日本化学会第16年会(昭和38年4月)に発表

- 1). 浅岡・安川・宮城・夏見: 本誌10, 41 (1959)
- 2). 浅岡・安川・上田・西・野崎: \approx 11, 60 (1960)
- 3). 浅岡・安川・中野・山田・池内: \approx 12, (1961)
- 4). 浅岡・安川・松井・横道・作道: \approx 13, 85 (1962)
- 5). 浅岡・作道・鳥田・渡辺: \approx 14, 67 (1963)
- 6). Beilstein,
- 7). Chem. Abst. 52, 4579 (1958)
- 8). Encyclopedia of Chem. Ind. 11 B 122~123
- 9). 石川・佐野: 理研報, 22 903
- 10). L.A.Mikeska: Ind. Eng. chem. 28 970 (1936)
- 11). 桑田・渡辺: 工化, 52 146 (昭24)
- 12). 鎌田・西野: 分化, 2 338 (1953)
- 13). 小池・大川: 日化, 76 117 (昭30)
- 14). 鎌田・石野: 分化, 5 98 (1956)
- 15). D.V.Nightingale, J.M.Schackelford: J.A.C.S. 76 5767 (1954)
- 16). G.Baddeley, J.Kenner: J.Chem.Soc. 303 (1953)
- 17). R.E.Kinney, L.A.Hamilton: J.A.C.S. 76 786 (1954)

(昭和38. 10. 30受付)