芳香族ビニル化合物の合成

——昭和31年1月20日受理——

大阪大学工学部 堤 繁・佐藤賢司・河合和三郎

要旨：石油分解ガス中のプロピレン，ブチレンを利用する目的を以て，これらをベンゼン，トルエンと反応させて各種の *p*-アルキルベンゼンを得たが，さらにこれらを酸化する場合に副産物としてアセトフェノン誘導体並びに *p*-ジアセチルベンゼンが得られる。

本報ではこれらのケトン化合物を有機合成的に製し，さらに還元して得られたカルビノール化合物をアルミナまたは酸性硫酸カリを用いて減圧下で脱水し，それに相当するスタイレン類を合成し，その構造を赤外線スペクトル並びに臭化物の形として確認した。

石油分解ガス中のプロピレンの利用法として当研究室ではベンゼンとの反応によりキューメン，*p*-ジイソプロピルベンゼン，またトルエンを原料として *p*-サイメンを合成し，さらにブチレンの利用法として，ベンゼン，トルエンとの反応により *p*-第2級ブチルベンゼン，*p*-第2級ブチルトルエンをそれぞれ合成した。

これらのアルキルベンゼンの中，*p*-サイメン，*p*-ジイソプロピルベンゼン，*p*-第2級ブチルトルエンを加圧酸化してテレフタル酸を合成する研究結果を発表した¹⁾。

このとき酸化中間体としてアセトフェノン誘導体およびカルビノル誘導体を単離した。アセトフェノン誘導体については，*p*-メチルアセトフェノン，*p*-イソプロピルアセトフェノン，*p*-ジアセチルベンゼンなどである²⁾。これらのアセトフェノンを接触還元してカルビノルとなし，後に脱水すれば，それぞれ *p*-メチルスタイレン，*p*-イソプロピルスタイレン，*p*-ジビニルベンゼンが得られるわけである。なおベンゼンとエチレンとより合成されたエチルベンゼンのアセチル化により，*p*-エチルアセトフェノンおよび第2級ブチルベンゼンのアセチル化によつて得られた *p*-第2級ブチルアセトフェノンより *p*-エチルスタイレン，*p*-第2

級ブチルスタイレンをも得た。

本報は純粋なアセトフェノン誘導体を有機合成的に合成し，これらを還元，脱水してスタイレン誘導体を得る基礎研究を行つたものの報告である。

I 原料

トルエンは市販品を常法により精製して用いた。エチルベンゼンはエチレンとベンゼンとより $\text{CuO}-\text{H}_3\text{PO}_4$ 系触媒³⁾により当研究室で合成したものである。キューメン，*p*-ジイソプロピルベンゼン，第2級ブチルベンゼンはベンゼンとイソプロピルアルコール，正ブタノールとより80~85%硫酸を用いてアルキル化して得たものである。

II アセチル化

(A) アセチル化は Organic Synthesis⁴⁾記載の方法に従つて行つた。一例をトルエンの場合について記す。

トルエン 2.5mol，塩化アルミニウム(無水) 5.6mol を二硫化炭素 670cc 中に混合し， $-5\sim-10^\circ\text{C}$ に保ち，烈しく攪拌し乍ら，無水醋酸 2mol を約2hr かけて滴下する。滴下後暫時攪拌し続けた後，一夜放置する。後二硫化炭素を溜出し，未反応の塩化アルミニウムを塩酸と水とで分解させる。後エーテル抽出を行い，水洗，乾燥してエーテルを溜出し，精溜する。

第1表 *p*-アルキルアセトフェノンの性状とその収率

<i>p</i> -アルキルアセトフェノン：	沸点 ($^\circ\text{C}$) ¹	屈折率 (n_D)	2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの融点 ($^\circ\text{C}$)	理論収率 (%)
<i>p</i> -メチルアセトフェノン	110~111/20mmHg	n_D^{21} : 1.5335	251 [260] ⁵⁾	77~100
<i>p</i> -エチルアセトフェノン	113~117/10mmHg	$n_D^{27.5}$: 1.5229	208 [208~9] ⁵⁾	60
<i>p</i> -イソプロピルアセトフェノン	102~103/5mmHg	n_D^{20} : 1.5170	185 [185~6] ⁵⁾	41
<i>p</i> -第2級ブチルアセトフェノン	127~128/8mmHg	n_D^{25} : 1.5158	145 [145~6] ⁵⁾	83

[] 内は文献値

このような方法で得られた各種 *p*-アルキルアセトフェノン誘導体の物理恒数, 並びに収率を第1表に示す。

アセトフェノンの確認には2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとしてその融点を測定し, 文献値と比較した。

(B) *p*-ジアセチルベンゼンの合成は(A)において得られた *p*-エチルアセトフェノンを酸化して得た⁶⁾。

すなわち *p*-エチルアセトフェノン 75g, KMnO_4 80g, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 150g, 水 1,000g を混合し, 45~50°C で数時間攪拌し, 反応後生成した二酸化マンガンを濾別し, 濾液をベンゼン 300cc で抽出し, 10% 苛性ソーダ溶液, 水で洗つてから塩化カルシウムで乾燥する。後ベンゼンを溜出し, 冷却すると, ジアセチルベンゼンの結晶が得られる。理論収率は約50%, ベンゼンより再結晶したものの融点は 114°C (文献値 116°C⁷⁾)である。

III アセトフェノン類の還元

II で得られたアセトフェノン類は Adkins 触媒 (銅-クロム) を用いて加圧水素で還元した。

すなわち一例をアセトフェノンにとると, アセトフェノン 0.7mol に触媒 6.6g を加え, 300cc の振盪式オートクレープを用い水素初圧 100atm, 温度 130~165°C で行くと, 水素の吸収は約 2hr で完結する。

反応後触媒を濾別し, エーテルで反応器を洗い, エーテル溜出後精溜した。

生成したカルビノルは α -ナフチルウレタンとなし, その窒素含有量を分析し, 計算値と比較して確認した。その結果を第2表に示す。

IV カルビノルの脱水¹²⁾

III に記載の方法で得たカルビノルは次の2つの方法で脱水した。

(i) 内径 2.1cm, 長さ 47cm の磁製管に, アルミナの碎粉を 40cm の長さに詰め, 減圧 30~100mmHg, 流速 1cc/min で, 温度 300°C の管内にとおす。

脱水された生成物はエーテル抽出を行い, 酸化カルシウム上で乾燥し, エーテル溜出後, 少量のヒドロキノンの上で分溜する。

(ii) 新しく熔融した酸性硫酸カリおよび少量のヒドロキノンをクライゼンフラスコの底部に入れ, 100mmHg の減圧下で 180~210°C に保たれたフラスコ中にカルビノルを滴下すると, 烈しく脱水が起り, 水とともにスタイレンが溜出てくる。

後処理は(i)の方法のときと同じである。スタイレン類の確認は, これを二臭化物に変えてその融点を測定し, 文献値と比較した。その結果を第3表に示す。

第2表 メチル-(*p*-アルキルフェニル)カルビノルの性状とその収率

メチル-(<i>p</i> -アルキルフェニル)カルビノル:	沸点(°C)	屈折率(n_D)	α -ナフチルウレタンの融点(°C)	理論収率(%)
メチル-(<i>p</i> -メチルフェニル)カルビノル	105~106/13mmHg	n_D^{20} : 1.5220 [n_D^{25} : 1.5203] ⁸⁾	113 [実験N: 4.66 計算N: 4.59]	93~100
メチル-(<i>p</i> -エチルフェニル)カルビノル	140~142/33mmHg	n_D^{27} : 1.5190 [n_D^{25} : 1.5170] ⁸⁾	— Δ —	93
メチル-(<i>p</i> -イソプロピルフェニル)カルビノル	130/18mmHg	n_D^{17} : 1.5140[**]	93~94 [実験N: 4.15 計算N: 4.23]	98~100
メチル-(<i>p</i> -第2級ブチルフェニル)カルビノル	126/10mmHg	n_D^{20} : 1.5111 [n_D^{24} : 1.5072] ⁹⁾	80~81 [実験N: 4.10 計算N: 4.06]	76
<i>p</i> -ジ (α -ヒドロオキシエチル)ベンゼン	*m.p. 90~92	—	—	100

[] 内は文献値並びにNの実験-計算値比較。

* D. T. Mowry [J. Am. Chem. Soc., 68, 1105 (1946)] によるとメゾ体の m.p. 90~91°C, ラセミ体の m.p. 114~5°C と報告されている。

** 文献値なし。 Δ 試料少量のため行わず。

第3表 スタイルン誘導体の性状とその収率

スタイルン類:	沸点(°C)	屈折率 (n_D)	二臭化物 融点(°C)	理論収率	
				(i) 法	(ii) 法
<i>p</i> -メチルスタイルン	74~77/12mmHg	n_D^{24} : 1.5413 [n_D^{21} : 1.5416] ¹⁰⁾	45[45]	91	67
<i>p</i> -エチルスタイルン	85~87/17mmHg	$n_D^{29.5}$: 1.5280 [n_D^{15} : 1.5377] ¹¹⁾	66[66]	—	87
<i>p</i> -イソプロピルスタイルン	85~88/14mmHg	n_D^{26} : 1.5265 [n_D^{15} : 1.5198] ⁹⁾	72~73[72]	71	67
<i>p</i> -第2級ブチルスタイルン	88/10mmHg	n_D^{26} : 1.5230 [n_D^{25} : 1.5239] ⁹⁾	53~54[*—]	70	70
<i>p</i> -ジビニルベンゼン	95~96/18mmHg	$n_D^{28.5}$: 1.5681 [*—]	132~133[*—]	—	69

* 文献記載なし。

第1図 スタイレンの吸収曲線

第2図 p-メチルスタイレンの吸収曲線

第3図 p-エチルスタイレンの吸収曲線

第4図 p-イソプロピルスタイレンの吸収曲線

第5図 p-第2級ブチルスタイレンの吸収曲線

第6図 p-ジビニルベンゼンの吸収曲線

脱水法としては (i), (ii) 法いずれもその収率はそう大した相違なく、ただこのような変化し易いものの生成には減圧の使用が必須の条件であると思われる。しかし工業的には (i) のアルミナによる脱水法が有利であろう。

V スタイレン誘導体の赤外線吸収スペクトル¹⁹⁾

スタイレンを除く他のスタイレン誘導体は上記の方法で合成されたものを試料とし、Perkin-Elmer 12C (NaCl プリズム) を用いて赤外線スペクトルをとった。その結果を第1~6図に示す。

スタイレン類に共通な特性吸収は、ビニル基に基くものであり、いずれの場合にも顕著に現われている。

それらの結果を表示すると第4表のようである。

第4表 スタイレン誘導体のビニル基による吸収帯 (μ)²⁰⁾

スタイレン類:	νC-H	νC=C	δC-H	δC-H
スタイレン	3.23~3.30	6.07	10.11	11.03
p-メチルスタ イレン	3.38~3.45	6.09	10.13	11.07
p-エチルスタ イレン	3.38~3.49	6.04	10.11	11.06
p-イソプロピ ルスタイレン	3.36~3.47	6.02	10.11	11.08
p-第2級ブチ ルスタイレン	3.36~3.47	6.05	10.30	11.27
p-ジビニルベ ンゼン	3.37	6.04	10.11	11.05

ただし

νC-H: ビニル基の C-H 結合の Stretching vibration (伸縮振動) による吸収。

νC=C: ビニル基の C=C 結合の Stretching vibration による吸収。

δC-H: ビニル基の C-H 結合の面外変角振動による吸収 (Deformation vibration out of plane)。この吸収は 10.1 μ 附近と 11.05 μ 附近との 2 つが表われる。

上記の外、やや不確であるが、δC-H の Overfone band (Combination band) と思われる吸収が 5.48 μ 附近に表われる。

この外、パラ置換体の存在を示す吸収が第5表に示すように現われている。

第5表 パラ置換体を表わす吸収

(Deformation vibration out of plane
of two free hydrogens)

スタレイン類:	$\delta_{C-H}(\mu)$
スタイレン	12.92*
p-メチルスタイレン	12.17
p-エチルスタイレン	11.92
p-イソプロピルスタイレン	11.92
p-第2級ブチルスタイレン	12.11
p-ジビニルスタイレン	11.82

* スタイレンのときはパラ置換体でないで、5つの free hydrogen の面外変角振動の吸収が表われている。

さらに置換基の特性吸収としては、メチル基、イソプロピル基、第2級ブチル基がかなり明らかに吸収を示した。すなわちメチル基は $6.81 \sim 6.83\mu$ に、イソプロピル基は 7.09μ と 7.31μ とにそれぞれ吸収を示し、また第2級ブチル基は 7.10μ と 7.25μ とにそれぞれ吸収を示した。

VI 総括

芳香族ビニル化合物を合成する目的を以て、それに相当するケトンを経有機合成的に製し、これを加圧水素添加してアルコールを生成させ、さらにこれを脱水した。すなわち

(1) アセチル化(ケトン)は塩化アルミニウムを触媒として $-5 \sim -0^\circ\text{C}$ で反応させ、アルキルベンゼンより p-アセチル(アセトフェノン)アルキルベンゼンを $41 \sim 100\%$ の収率で得た。

(2) (1)の方法で得たケトン類を銅-クロム触媒を用い、 $130 \sim 165^\circ\text{C}$ 、水素初圧 100atm で水素添加したところ、反応は約 2hr で完結した。

(3) できたアルコール類の脱水はアルミナを用い、 $30 \sim 100\text{mmHg}$ の減圧下で行う方法と、酸性硫酸カリを用い、 $180 \sim 210^\circ\text{C}$ 、 100mmHg の減圧下で脱水する方法の2つを行い、 $67 \sim 91\%$ の収率で p-アルキルスタイレンを得た。

(4) 生成したスタイレンは赤外線スペクトルにより確認した。

文 献

- 1) 堤繁, 触媒研究所報告, 第12輯(第4回触媒討論会特輯号) 116 (1955).
- 2) 堤繁, 大平愛信, 島居忠彦, 燃協誌, 35, 32 (1956).
- 3) 堤繁, 吉島正, 小山頼彦, 燃協誌, 34, 145 (1955).
- 4) *Organic Synthesis*, II.
- 5) H. Pines, *J. Org. Chem.*, 20, 373 (1955).
- 6) R. Reinnschneider, *Gazz. Chim. Ital.*, 77, 607 (1947).
- 7) *Beilstein Ernst. Bd.*, 7, 686.
- 8) D. T. Mowry et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1105 (1946).
- 9) 松井悦造, 工化誌, 44, 655 (1941).
- 10) 同上, 工化誌, 44, 168 (1941).
- 11) 同上, 工化誌, 44, 210 (1941).
- 12) 方法は大体 Mowry (ref. 8) と Marvel [(*J. Am. Chem. Soc.*, 65, 2056 (1943); 68, 1586 (1946))] に順じた。
- 13) 解説に当つては大阪市大工学部赤外分光室の山口, 藤野両学士を煩わし, また Bellamy: *The Infrared Spectra of Complex Molecules* (1954). を参照した。

なお, 元素分析をして頂いた大阪大学理学部の芝哲夫氏並びに赤外線吸収スペクトルを撮つて頂いた大阪市立大学理工学部の藤野明氏に深く感謝します。

Synthesis of Aromatic Vinyl Compounds

by Shigeru Tsutsumi, Kenji Sato & Wazaburo Kawai

(Dept. of Applied Chemistry, Osaka University)

SYNOPSIS:— Previously we have studied on the preparation of terephthalic acid by the oxidation of p-cymene and p-sec-butyltoluene and obtained acetophenone derivatives as the by-products. The compounds obtained were p-methyl-acetophenone, p-isopropylacetophenone and p-diacetylbenzene. These compounds may be converted to the corresponding vinyl compounds by the hydrogenation, being followed by dehydration.

p-Alkylacetophenone, such as p-methyl-, p-ethyl-, p-isopropyl- and p-sec-butyl-acetophenones were synthesized by the method described in *Organic Synthesis*. These compounds were then hydrogenated with copper-chromite catalyst at $130 \sim 165^\circ\text{C}$ and under an initial hydrogen pressure of 100 atm, the hydrogenation being completed after two hours.

The dehydration of the carbinol compounds obtained was carried out by the two methods, the one by the use of alumina, the other by potassium bisulfate. In the case of alumina, the temperature used was 300°C and the pressure $30 \sim 100\text{ mmHg}$, whereas in the case of potassium bisulfate, the temperature $180 \sim 210^\circ\text{C}$ and pressure 100 mmHg .

The yields of p-alkylstyrene were 67-91%.

The chemical structure of the p-alkylstyrene was confirmed by the use of infra-red spectrum.