論文

芳香族スルホン酸を触媒とするプロピレンによる プソイドキュメンのイソプロピル化*

堀 江 俊 男**, 勝 山 吉 久**

Isopropylation of Pseudocumene with Propylene by using Aromatic Sulfonic Acid as Catalyst*

by Toshio Horie** and Yoshihisa Katsuyama**

Summary: Pseudocumene was isopropylated by using an isopropyl aromatic sulfonate as alkylation agent. This reaction proceeded rapidly at the temperature of 120~130°C. The crude product contained 3-, 5-, and 6-isopropyl pseudocumene in the ratio of about 4:68:28. It was found that the same reaction also proceeded with pseudocumene and propylene when aromatic sulfonic acid was added as catalyst. Mono isopropyl pseudocumene could be obtained, as the main product of this catalysed reaction, by controlling reaction conditions, and the ratio of three isomers in it was not influenced by the reaction time. These results show that the above isopropylation is different in reaction mechanism from the isopropylation catalysed by Lewis acid or sulfuric acid. 5-isopropyl pseudocumene was effectively separated by washing the reaction mixture with sulfuric acid. After purification of the isopropylated product, 5-isopropyl pseudocumene with 95% purity was obtained, and its yield was about 65 mol% based on pseudocumene fed under the optimum conditions.

1 緒 言

芳香族炭化水素の液相アルキル化触媒としては、一般にプロトン酸、フリーデルクラフト触媒が用いられるが、転位等による副反応が起こり、目的とする成分を選択的に得ることは困難である^{1)~4)}。

W. J. Hickinbottom⁵⁾らは、スルホン酸エステルをアルキル化剤にした場合について広範囲にわたって検討し^{5), 6)}、ナフタレンにおいては、 β -アルキルナフタレン、ジフェニルにおいては、パラ置換体を主にした生成物を得るなど独特の挙動を示すことを見いだした。C. D. Nenitzescu⁷⁾らはこの反応の機構について研究し、スルホン酸エステルは反応中オレフィンおよびスルホン酸と平衡状態を保って存在しているとした。

この結果はスルホン酸エステルの代りに、アルキル化剤としてオレフィンとスルホン酸を使用することが可能であることを示唆している。

本報告においては、この反応に関してプソイドキュメンのイソプロピル化における挙動について調べた。また反応生成物より酸化原料等として比較的重要な 5-イソプロピルプソイドキュメンを得る方法について検討した。

2 実 験

2.1 実験装置および方法

ベンゼンスルホン酸または *p*-トルエンスルホン酸のイソプロピルエステルによりプソイドキュメンをイソプロピル化するには、反応器中にプソイドキュメンと上記エステルを仕込み、オイルバス中にて反応温度にまで加熱し、かくはんしながら反応させた。また、スルホン酸を触媒として用い、プロピレンにてイソプロピル化するには、スルホン酸の 1 水和物とプソイドキュメンを反応器中に仕込み、リービッヒコンデンサーをつけて約 170°C に加熱して数分間蒸留して結晶水を少量のプソイドキュメンとともに共沸させて除いた後、反応温度に調節し、定回転数かくはん機によりかくはんしながら反応混合物中にそう入した吹込管よりプロピレンを吹き込んでスルホン酸のエステル化反応およびプソイドキュメンのアルキル化反応を行なった。使用したベンゼンスルホン酸および *p*-トルエンスルホン酸 1 水和物は市販特級品をそのまま使用し、プソイドキュメンはサンオイル社製の 98.5% のものを用いた。反応途中、入口側のガスメーター D および出口側のガスメーター K を読み取り両者の差から吸収プロピレン量を求めた。また経時変化を観察する場合には、一定時間ごとに反応混合物 1 ml を採取し、冷却後ろ過し、ろ液をガスクロマトグラフィーにより分析した。

一定時間反応させた後の生成物は次のように処理した。まず反応生成混合物に約 2 倍量の 10% 炭酸ソーダ水溶液を用いて分液ロート中で洗浄し、分液した後さらに同量の水で洗浄し、上層は無水硫酸ソーダを加えて一日脱水した後蒸留し、未反応プソイドキュメン (91~93°C/68 mmHg)、イソプロピルプソイ

* 昭和 47 年 4 月 11 日受理

この報文を「無水ピロメリット酸の合成に関する研究 (第 1 報)」とする。

** 古河電気工業株式会社千葉電線製造所 (市原市八幡海岸通 6)
Chiba Cable Works, The Furukawa Electric Co., Ltd. (6,
Tori, Yawatakaigan, Ichihara, Chiba)

A: Propylene cylinder B: Manometer C: Three way valve D: Gas meter E: Buffer bottle F: Reactor G: Thermometer H: Outlet for sampling I: Condenser J: Water bottle K: Gas meter L: Oil bath

Fig. 1 Experiment Apparatus

ドキュメン (105~108°C/19 mmHg) を採取した後おもにジイソプロピルプソイドキュメンを含む残さに分離した。

このようにして得られたイソプロピルプソイドキュメンの異性体混合物を分液漏斗に入れ、濃硫酸を加えて洗浄し、静置後上部の油層を分けて、約同量の 10% 炭酸ソーダ水溶液、さらに水にて洗浄し、分離後得られた成分中の 3-, 5-, 6-, イソプロピルプソイドキュメンの濃度をガスクロマトグラフィーにて調べた。

2.2 分析方法

原料および反応生成物の分析はすべて島津製作所 GC-1C 型ガスクロマトグラフィーを用いて行なった。反応混合物中のプソイドキュメン、モノ、ジイソプロピルプソイドキュメンの分析にはシリコン DC-550 のカラムを用いて行なった。条件は次のとおりであった。

キャリアーガス He, 流速 20 ml/min, カラム (ステンレス製 3mmφ) 3m, カラム温度 180°C。

また、イソプロピルプソイドキュメンの各異性体の分析にはトリクレジルフォスフェート (T.C.P.) を用いた。条件は次のとおりであった。

キャリアーガス He, 流速 40 ml/min, カラム長さ 9m, カラム温度 140°C

各成分の保持時間を Table 1 に示す。

Table 1 Retention Time of Isopropylpseudocumene

Packing Agent	Isopropyl-pseudocumene	Mono-Isopropyl-pseudocumene	Di-Isopropyl-pseudocumene
Silicon DC 550		9 min	13 min
T. C. P.	3-Isopropyl-pseudocumene	54.5 min	
	4-Isopropyl-pseudocumene	44.2 min	
	6-Isopropyl-pseudocumene	45.8 min	

定量分析を行なうには、内部標準物質として *n*-オクタンを用い、半値幅法により各成分の検量線を作り行なった。

2.3 試薬の調製

2.3.1 ベンゼン (または *p*-トルエン) スルホン酸イソプロピルエステルの合成

次の反応にしたがって合成した。

500 ml の三口フラスコに 40 g のイソプロピルアルコールと 140 g の *p*-トルエンスルフォクロリド (市販特級品) を加え、氷-食塩浴中で冷却し、かくはんしながらピリジン 105 g を 3~4 時間でゆっくり加えて反応させた後、塩酸 200 ml を加え、ピリジンを溶解し、この水溶液中よりエーテル抽出を行ない、エーテル液を分離後水洗し、無水硫酸ソーダで脱水し、減圧蒸留を行なった。その結果 150~152°C/3 mmHg の留分 86 g を得、元素分析の結果ほぼ純粋の *p*-トルエンスルホン酸イソプロピルエステルであることを確認した。

ベンゼンスルホン酸イソプロピルエステルを得る場合もほぼ同様にして反応を行ない、162~164°C/15 mmHg の留分を採取した。

2.3.2 分析用標品の合成

文献記載の方法に従い、各種の臭素化プソイドキュメンを合成し、それらについてグリニャ反応を行ない、臭素をイソプロピル基に置換して各種異性体に相当するイソプロピルプソイドキュメンの純品を合成した。

(1) 5-イソプロピルプソイドキュメンの合成¹⁰⁾

粗生成物を減圧蒸留し、104~108°C/19 mmHg の留分を採取した。

(2) 6-イソプロピルプソイドキュメンの合成¹⁰⁾

粗生成物を減圧蒸留し、105~110°C/18 mmHg の留分を採取した。

(3) 3-イソプロピルプソイドキュメンの合成^{*)}

粗生成物を減圧蒸留し 110~125°C/20 mmHg の留分を採取した。

3 結果および考察

3.1 スルホン酸イソプロピルエステル類とプソイドキュメンとの反応

2.3.1 に述べた方法により合成したベンゼンスルホン酸および *p*-トルエンスルホン酸のイソプロピルエステルを用いてプソイドキュメンのイソプロピル化を試みた。反応はプソイドキュメン 1 mol に対し両スルホン酸イソプロピルエステル 1.2 mol を使用して行なった。反応条件および結果を Table 2 に示す。

以上の結果より、この反応は比較的低温においては時間をかけてもほとんど進まず、120~130°C において急に進行することがわかる。この結果はスルホン酸エステルが熱分解してアルキル化反応が進行するとして、前述の W. J. Hickinbottomらの結果とよく一致する。また生成物中の異性体比はどちらのスルホン酸エステルを用いてもほぼ同じで、5-置換体約 70%、6-置換体約 30% よりなり、3-置換体はほとんど含まれていなかった。この事実は一般の親電子的置換反応においてみられる異性体比とは異なり興味深い。

Table 2 Products of the Reaction of Pseudocumene and Isopropyl Sulfonate

Isopropyl Sulfonate	Reaction Temp. (°C)	Reaction Time (hr)	Products (wt%)
Isopropyl Benzene Sulfonate	50	5	—
	80	5	—
	135	2	Pseudocumene 52.5 5-Isopropylpseudocumene 26.5 6-Isopropylpseudocumene 11.0
Isopropyl <i>p</i> -Toluene Sulfonate	80	5	—
	125	6	Pseudocumene 21 3-Isopropylpseudocumene 4 5-Isopropylpseudocumene 50 6-Isopropylpseudocumene 21 Di-Isopropylpseudocumene 4

Fig. 2 Effect of Temperature on the Propylene Absorption

次にスルホン酸類とプロピレンの反応を調べるために溶媒もかねてプソイドキュメン 100 g に 0.125 mol のベンゼンスルホン酸を加え、Fig. 1 に示した反応装置を用いて反応させた。プロピレンを約 300 ml/min で吹き込み、吸収量を測定した。その結果を Fig. 2 に示す。

この結果より比較的低温においても反応するが、約 2.5 l 吸収した所で吸収は停止した。この量はほぼベンゼンスルホン酸と等モルであり、ベンゼン

スルホン酸イソプロ

ピルエステルが生成したものと思われる。この実験においてさらに温度を上げてプロピレンの吸収量を測定して行くと、約 130°C 前後から再び吸収が激しく起こりはじめることがわかった。約 9 l のプロピレンが吸収されたところで反応をやめ、冷却後反応混合物の重量を測定した結果、約 17 g 増量していた。結晶をろ過後得られる液体分を分析した結果、プソイドキュメン 52.5 wt%、モノイソプロピルプソイドキュメン 46.0 wt%、その他 1.5 wt% を含んでいた。この結果より約 130°C より始まるプロピレンの吸収は、プソイドキュメンのイソプロピル化に使用されたものと考えられる。

3.3 スルホン酸類を触媒として用いたプソイドキュメンのイソプロピル化

以上の実験でベンゼンスルホン酸がプロピレンによるイソプロピル化の触媒となりうることがわかったので、この点につきさらに詳しく調べるため、少量のスルホン酸類を用いて反応を行ない、プロピレンの吸収速度、反応生成物の経時変化を調べてみた。反応は次のようにして行なった。

プソイドキュメン 360 g (3 mol)、ベンゼンスルホン酸 1 水和物 30 g (0.17 mol) または *p*-トルエンスルホン酸 1 水和物 32.5 g (0.17 mol) を用い、プソイドキュメン 20 g とともに結晶水を共沸させた後、反応温度を 150°C に調節してプロピレンを吹き込み反応させた。Fig. 3 は両反応におけるプロピレンの吸収曲線を示したものであり、これよりベンゼンスルホン酸のほうが多少プロピレンの吸収が速いことがわかる。

Fig. 4, 5 は両反応中の生成物の組成変化を示したものである。

これら一連の実験より、従来スルホン酸エステルと芳香族化合物の反応に関してのみ報告されていたこの種の反応が、アルキル化剤としてオレフィンを用い、これに少量の芳香族スルホン酸を添加することによっても同様に進行することが明ら

かになった。すなわち、芳香族スルホン酸は触媒として働くものと考えられる。反応機構についてはこれらの実験のみからは明らかではないが、オレフィン、スルホン酸、およびこれらのエステルに平衡関係があり、温度が高くなるとスルホン酸が増加する方向に平衡が移り、このスルホン酸が触媒になってスルホン酸エステルと芳香族炭化水素が反応するのである。

反応機構を調べるため、W.J. Hickinbottom⁹⁾らはメタンスルホン酸の *s*-ブチルエステルを用いて実験を行ない、光学活性のない生成物が得られることより攻撃試薬はカルボニウム

イオンであるとした。また反応がエステルの分解により、スルホン酸が生成するとともに起こることより、次のような反応経路を提案している。

しかし、オレフィンの種類によりカルボニウムイオンの生成のしやすさは違うことやルイス酸触媒を用いるアルキル化においても、ラセミ化の程度は酸の強さによりさまざまであることより考えて、スルホン酸エステルによるアルキル化がすべて上のような機構によるかどうかは、いちがいにいえないであろう。

次に異性体比について考察するため、本実験の異性体比を前述の G.A. Olah らが行なった塩化アルミニウム触媒による結果と比較すると次のようになる。

異性体	触媒	塩化アルミニウム	スルホン酸
1, 2, 3, 4-置換体		24.5 %	4 %
1, 2, 4, 5-	"	44.4 "	70 "
1, 2, 4, 6-	"	31.1 "	26 "

この比較よりスルホン酸触媒を使用した反応に関し、次のことがいえる。(1) 1,2,4,5-置換体が多い。(2) 1,2,3,4-置換体が極端に少ない。

これらの相違は塩化アルミニウム触媒よりスルホン酸触媒を使用した反応のほうが温度が高いことによる、熱力学的な平衡からは説明できない。すなわち、温度が高い場合には非対称の異性体がむしろ多くなる。モノイソプロピルプソイドキュメンではないが、たとえばテトラメチルベンゼン類の異性体分布は次のようである¹¹⁾。

Pseudocumene 3 mol
Benzene sulfonic acid or
p-Toluene sulfonic acid 0.17 mol
Reaction temp. 150°C
Propylene 400 ml/min

Fig. 3 Propylene Absorption in Isopropylation Catalysed by Sulfonic Acid

Pseudocumene 3 mol
Benzene sulfonic acid 0.17 mol
Reaction temp. 150°C
Propylene 400 ml/min

Fig. 4 Relation between Reaction Time and Composition of Reaction Mixture

Pseudocumene 3 mol
p-Toluene sulfonic acid 0.17 mol
Reaction temp. 150°C
Propylene 400 ml/min

Fig. 5 Relation between Reaction Time and Composition of Reaction Mixture

異性体	温度	300°K	700°K
1, 2, 3, 4-置換体		8 %	22 %
1, 2, 4, 5- "		45 "	33 "
1, 2, 3, 5- "		47 "	45 "

もし本反応が、オルソ、パラ配向性の親電子的置換反応であれば、1,2,4,5-置換体が多量に得られることは十分予測されることである。しかし、同じオルソ、パラ配向性でも、塩化アルミニウムのような強酸を用いた場合にはメタ異性体も多く得られる。これは σ 錯体の段階で脱プロトンを起こす前に置換基に対しオルソ位への転位を起こす等のためであるといわれている。たとえば、トルエンのイソプロピル化において研究された例などがある⁹⁾。このためにプソイドキュメンのイソプロピル化においても、塩化アルミニウム触媒を用いた場合には、1,2,4,6-置換体がかかなり多量に生成するものと考えられる。

スルホン酸エステルによるアルキル化においては、その異性体比に関して、嶋尾¹²⁾らがベンジル化において研究し、 $k_T/k_B=4.2$ 程度であるのにパラ位の選択性が大きく、この反応はH. C. Brawn の選択則¹³⁾では整理できないことを指摘している。そしてこれは、律速段階が π 錯体の生成段階にあるためであり、G.A. Olah らが $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ の親電子試薬を用いた場合について行なった結果と同種のものであろうとしている。この性質は、陽性攻撃試薬が芳香核と相互作用の弱いことを示し、スルホン酸エステルによるアルキル化における陽性試薬は比較的弱いものであると予想される。

一般に塩化アルミニウムより弱い酸である臭化アルミニウムを用いると選択性がよくなることなどより考えて、弱い陽性試薬であると推測されるスルホン酸を触媒に用いたこの反応の選択性がよいのであろう。

スルホン酸を触媒に用いたアルキル化のもうひとつの特徴は、反応中にメチル基およびイソプロピル基の分子間および分子内の移動がないことである。この反応がイソプロピル化と併行して起こると、ジュレン等のテトラメチルベンゼン、イソプロピルジュレン等のイソプロピル化誘導体が得られるはずであるが、これらは全く検出されなかった。ルイス酸等を用いた反応においては、上記のアルキル基の移動反応が明らかに起こることが報告されている⁹⁾。これは、たとえば $\text{HF}-\text{BF}_3$ 触媒を用

いた場合には $[\text{o-xylene}\cdot\text{H}]^+\text{BF}_4^-$ のような錯体ができアルキル基の移動が起こるためと考えられているが²¹⁾、スルホン酸のみではこのような中間状態が形成されないためにアルキル基の移動が起こらないのであろうと思われる。

また、本反応において、3-イソプロピルプソイドキュメンがほとんど得られないことは攻撃陽性試薬が非常に大きな分子、たとえば

を想定すると、メチル基にはさまれた位置にアルキル化を起こすにはかなりの立体障害があるためと考えられる。

3.4 イソプロピルプソイドキュメンの分離

このようにして得られた生成物はほぼ2種類の異性体になるが、これらは沸点が接近しているために蒸留により分離することは困難である。しかし、硫酸洗いは、これらを分離するには十分効果があり、利用度の高い5-イソプロピルプソイドキュメンを得るには非常に有利であった。次に、その実験結果を述べる。

プソイドキュメン 360 g と *p*-トルエンスルホン酸 1 水和物 30 g を用いて前述の方法により 10 時間反応させた後 10% 炭酸ソーダ水溶液、次に水にて洗浄し、油層を分離した後、蒸留し、66°C/22mmHg の初留分を 5 g 留出させた後 105~109°C/20 mmHg の主留分 352 g を得た。残留物は 23 g であり、そのうちよりエーテル抽出により 11 g のジイソプロピルプソイドキュメンを得た。主留分を分析した結果 5-イソプロピルプソイドキュメン 70.0%, 6-イソプロピルプソイドキュメン 25.8%, 3-イソプロピルプソイドキュメン 4.2% を得た。

この生成物を 30 g ずつ 10 サンプルに分け、これに硫酸を加えてかくはん後水層より油層を分離し、炭酸ソーダ水溶液で洗浄した後分析を行ない、各異性体がどのように油成分中、硫酸中に分配されるかを調べた。この結果を Table 3 に示す。反応時間はいずれも 2 分間であった。

以上の結果より、条件を選べば硫酸洗浄により 5-イソプロピルプソイドキュメンが高純度で得られることがわかる。能率よく得るには硫酸の濃度は濃いほうがよく、また常温より加熱したほうがよいことがわかる。硫酸量は分離に大きく影響し、

Table 3 Isomer Distribution in Oil Layer and Water Layer after Washing Mono-isopropylpseudocumene with H_2SO_4 Solution

Sample No.	Washing Conditions			Composition of Oil Layer after Washing			Composition of H_2SO_4 Solu.		
	H_2SO_4 Concn. (%)	H_2SO_4 (mL) Isopropyl-pseudocumene (mL)	Temp. (°C)	5-Isopropyl-pseudocumene (g)	6-Isopropyl-pseudocumene (g)	3-Isopropyl-pseudocumene (g)	5-Isopropyl-pseudocumene (g)	6-Isopropyl-pseudocumene (g)	3-Isopropyl-pseudocumene (g)
S-1	98	0.5	20	19.3	2.2	0	1.7	5.6	1.2
S-2	83	1.5	20	18.2	7.3	1.1	2.8	0.5	0.1
S-3	98	1.5	20	8.3	0	0	12.7	7.8	1.2
S-4	83	0.5	20	16.4	6.6	1.1	4.6	1.2	0.1
S-5	98	0.5	40	17.7	0	0	3.3	7.8	1.2
S-6	83	1.5	40	17.5	6.2	1.0	3.5	1.6	0.2
S-7	98	1.5	40	11.3	0	0	9.7	7.8	1.2
S-8	83	0.5	40	19.2	6.1	1.2	1.8	1.7	0
S-9	98	0.3	40	19.5	1.9	0	1.5	5.9	1.2
S-10	98	0.2	40	21.0	1.1	0	0	6.7	1.2
S-11	No Washing			21.0	7.8	1.2	—	—	—

硫酸を適量使用することにより S-10 のようにほぼ定量的に 5-イソプロピルプソイドキュメンを残すことができ、しかも約 95% の純度で得ることができる。この現象は、両異性体のスルホン化に対する難易度の相違によるのであるが、3-イソプロピルプソイドキュメンのスルホン化されやすさは、5-イソプロピルプソイドキュメンと同程度であり、この両者を分離することはできない。したがって、この分離法により、5-イソプロピルプソイドキュメンを得るには、あらかじめ 3-イソプロピルプソイドキュメンを含まないものを使用することが必要である。

イソプロピルプソイドキュメン各種異性体のスルホン化の難易度は、それらの塩基性度によると思われるが、これらの文献記載値はみあたらない。しかし、テトラメチルベンゼンに関しては D.A. McCaulay¹⁴⁾らが、*p*-キシレンに対する相対的塩基度を求めている。それによると、1, 2, 4, 5-置換体 60, 1, 2, 3, 4-置換体 85, 1, 2, 3, 5-置換体 2,800 である。

この値より前二者の塩基度はほぼ同等であるのに比べ、後者は大きく、スルホン化が非常にされやすいことがわかる。このように分離効果の大きいスルホン化分離法がテトラメチルベンゼン異性体分離に用いられないのは 16 mol/l 以上の濃度の硫酸では、1, 2, 4, 5-異性体は容易に 1, 2, 3, 5-異性体に変化し、かつスルホン化されるためである⁹⁾。しかし、5-イソプロピルプソイドキュメンでは硫酸中でのアルキル基の転位は全く起こらないため、この方法による分離が十分可能になるのであろう。

4 結 言

以上述べた一連の実験結果より次のことがいえる。

(1) ベンゼンまたは *p*-トルエンスルホン酸を触媒として、120~130°C 以上の温度でプロピレンとプソイドキュメンを反応させることにより、イソプロピルプソイドキュメンを得ることができる。

(2) このようにして得られたイソプロピルプソイドキュメンの異性体比は、他の触媒を使用して得られる異性体比とは異なり、3-イソプロピルプソイドキュメン約 4%, 5-イソプロピルプソイドキュメン約 70%, 6-イソプロピルプソイドキュメン約 26% よりなっている。

この異性体比は反応中ほぼ一定値を保ち、反応中または反応後の異性化は起こらないと考えられる。

(3) 以上のような組成の生成物を濃硫酸で洗浄することにより、5-イソプロピルプソイドキュメンのみをほぼ選択的に得ることができ、純度 95% 以上のものをプソイドキュメンより収率約 65 mol% で得ることができる。

引 用 文 献

- 1) Lutz, E.F., U.S. 3,132,189.
- 2) McCaulay, D.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 6246 (1952).
- 3) Kilpatrick, M., *J. Phys. Chem.*, **65**, (8), 1312 (1961).
- 4) Olah, G.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1046 (1964).
- 5) Hickinbottom, J., *J. Chem. Soc.*, 2509 (1959).
- 6) Hickinbottom, J., *ibid.*, 2520 (1959).
- 7) Nenitzescu, C.D., *Chem. Ber.*, **90**, 585 (1957).
- 8) Sekera, V.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 345 (1933).
- 9) Smith, L.I., *ibid.*, **58**, 1 (1936).
- 10) Wals, L., *Recueil*, **87**, 65 (1968).
- 11) Hastings, S.H., *J. Phys. Chem.*, **61**, (6), 730 (1957).
- 12) 嶋尾一郎, 日化誌, **88**, (12), 1311 (1967).
- 13) Stock, L.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3323 (1959).
- 14) McCaulay, D.A., *ibid.*, **73**, 2013 (1951).