アルキルベンゼンの NMR スペクトル

(昭和 41 年 11 月 11 日 受理)

井 藤 一 良・浜中佐和子・山田富貴子・小 川 雅 弥^{*1}

23 種類のモノアルキルベンゼンの NMR スペクトルから、プロトンのいろいろの型による化学シフトを測定した。側鎖アルキル基の α , β , γ 位の炭素についているプロトンの化学シフトは、ベンゼン環の環電流によって顕著な影響を受け、 α と β のプロトンは低磁場の方向に、 γ のプロトンは高磁場の方向にシフトする。これらの化学シフトの範囲を、側鎖アルキル基のプロトンの型および位置について詳細に決定した。その結果、ベンゼン環に近いところに枝分かれしたアルキル基があると、化学シフトに対する環電流の影響はより強くなることが認められた。これらのデータを組合わせると、アルキルベンゼンの側鎖の詳細な構造について多くの情報を提供するであろう。

1 緒 言

アルキルベンゼン類の NMR スペクトルは側鎖がブチル基までの異性体、および直鎖状の長鎖のものが公表され¹⁾、後者についてはアルキル基の長さによってメチル基およびメチレン基プロトンのスペクトルの変化が報告されている²⁾。またペンチルベンゼン異性体のスペクトル³⁾ や洗剤用アルキルベンゼンについても若干の報告がある⁴⁾。これらの NMR スペクトルはかなり安定した化学シフトを示し、従来の機器分析法で求めることができなかった側鎖の化学構造について有用な知見を与えるものである。

本研究はできるだけ純粋に合成したブチルベンゼンからヘプチルベンゼンまでの異性体 23 種について NMR スペクトルを測定し、これと若干の公表されたスペクトル^{*2} から側鎖および環の各プロトンの化学シフトを求めて、その構造との関係を検討したものである。

アルキルベンゼンの化学シフトの特徴は、主としてベンゼン環の環電流によってアルキル基の α , β , γ 炭素につくプロトンが顕著な影響を受けることにある。したがって、純物質についてはベンゼン環近傍の側鎖のかなり詳細な構造がわかり、また各プロトンのスペクトル強度を併せ測定すれば、混合物についてもある程度分析することができる。これらの結果は、石油化学製品として利用されるようになった種々のアルキルベンゼンや洗剤用の長鎖アルキルベンゼンなど、側鎖アルキル基の構造が重要であるアルキルベンゼン類の側鎖の分析に役立つものと考えられる。

2 実験と結果

2.1 試 料

アルキルベンゼンはガスクロマトグラムでほぼ純品と認められるものを使用した。一部は合成が困難なため純度の低いものも

あった。4 種のブチルベンゼンおよび 8 種のペンチルベンゼンは既報⁵⁾ で合成したものを用いた。10 種のヘキシルベンゼンと 1 種のヘプチルベンゼンは常法によって合成し、その純度および性状を表 1 に示した。

表 1 アルキルベンゼンの純度と性状

No.	アルキルベンゼン	純度 (%)	沸点 (°C)	屈折率 (n_D^{20})
1	-C-C-C-C	100	224.4	1.4915
2	-C-C-C	90	214.2	1.4893
3	-C-C-C-C-C	100	208.3	1.4873
4	-C-C-C-C	84.8	203.5	1.4885
5	-C-C-C-C-C	90	197.6	1.4866
6	-C-C-C-C-C	100	215.6	1.4920
7	-C-C-C-C-C	100	199.4	1.4899
8	-C-C-C-C-C	97.5	204.4	1.4929
9	-C-C-C-C-C	78	—	—
10	-C-C-C-C-C	71	—	—
11	-C-C-C-C-C	71	—	—

純度はガスクロマトグラムの面積比から百分率をとくに補正しないで示した。各化合物はそれぞれ次の方法で合成した。(1) $C_6H_{11}COCl$ で C_6H_6 をアシル化した後、接触還元する。(2) $C_6H_5CH_2MgCl$ と $CH_3CO-i-C_3H_7$ から得たアルコールを接触還元する。(3) C_4H_9-MgCl と $C_6H_5COCH_3$ から得たアルコールを接触還元する。(4) C_3H_7MgBr と $C_6H_5COC_2H_5$ から得たアルコールを接触還元する。(5) C_6H_5MgBr と $CH_3CO-i-C_4H_9$ から得たアルコールを接触還元する。(6) $C_6H_5CH_2MgCl$ と $C_2H_5COC_2H_5$ から得たアルコールを接触還元する。(7) $i-C_3H_7MgBr$ と $C_6H_5CO-C_2H_5$ から得たアルコールを接触還元する。(8) C_6H_5MgBr と $CH_3CO-t-C_4H_9$ から得たアルコールを接触還元する。(9) C_3H_7MgBr と CH_3COCH_3 から得たアルコールを用い、Friedel-Crafts 反応によって C_6H_6 をアルキル化する。(10) C_2H_5MgBr と $CH_3COC_2H_5$ から得たアルコールを臭素化し、これを用いて C_6H_6 をアルキル化する。(11) C_4H_9MgBr と CH_3COCH_3 から得たアルコールを用い、 C_6H_6 をアルキル化する。

2.2 NMR の測定

NMR スペクトルは日本電子製 60 Mc 核磁気共鳴スペクトル

*1 Kazuyoshi ITOH, Sawako HAMANAKA, Fukiko YAMADA Masaya OGAWA 関西大学工学部応用化学科：吹田市千里山。

1) American Petroleum Institute Research Project 44, NMR Spectral Data.

2) K. W. Bartz, N. F. Chamberlain, *Anal. Chem.* 36, 2152 (1964).

3) 日本電子, NMR チャート集, Vol. 2 (著者らが合成した 8 種のペンチルベンゼンの 100 Mc のスペクトル)。

4) a) 伊藤, 下川, 荒瀬, 青村, 工化, 68, 1441 (1965); b) M. M. Crutchfield, R. R. Irani, J. T. Yoder, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 41, 129 (1964); c) 小森, 大城, 油脂, 19, (8) 90 (1966)。

*2 API チャート集から、トルエンよりプロピルベンゼンまでの 4 種および正ヘプチルベンゼンから正ドデシルベンゼンまでの 6 種を参考した。

5) 井藤, 倉重, 浜中, 小川, 工化, 70, 926 (1967)。

装置, JNM-3H-60 によって室温 (21.5°C) で測定し, TMS*3 を内部標準物質として τ 値で示した。

溶媒については, まず溶媒シフトを検討するために3種のベンチルベンゼンについて, 塩化メチレン, 二硫化炭素および四塩化炭素を用いて各プロトンの τ 値を求め, 無溶媒の場合と比較してその結果を表2に示した。

この結果から一般に用いられている四塩化炭素が本試料にも適

当であると考えられたので, NMR の測定はすべて四塩化炭素の 1 mol/l の溶液によって行なった。

側鎖アルキル基プロトンの化学シフトは一般に, メチル基プロトンは容易に識別できるが, メチレンおよびメチン基プロトンは多重線になって広領域にわたり, 互いに重なり合うので τ 値を求めるのが困難な場合があった。測定した τ 値は各プロトンごとに整理して, プロトンの型による τ 値の領域を求め, その結果を表

表 2 溶 媒 の 影 響

プロトン の種類	無溶媒	CH ₂ Cl ₂ (1 mol/l)	CS ₂	CCl ₄			
			(1 mol/l)	(1 mol/l)	(2 mol/l)	(3 mol/l)	(5 mol/l)

a	3.00	2.69	3.02	2.93	2.92	2.92	2.91
b	7.51	7.34	7.48	7.44	7.44	7.44	7.41
c	8.68	8.55	8.64	8.63	8.63	8.62	8.60
d	9.17	9.07	9.13	9.12	9.12	9.11	9.08

a	2.97	2.69	2.96	2.93	2.93	2.94	2.95
b	7.40	7.25	7.40	7.34	7.34	7.34	7.35
c	8.62	8.51	8.59	8.58	8.57	8.58	8.58
d	8.84	8.73	8.82	8.78	8.78	8.78	8.79
e	9.14	9.05	9.11	9.12	9.12	9.10	9.11

a	2.97	2.72	2.97	2.95	2.95	2.95	2.95
b	7.66	7.47	7.65	7.60	7.61	7.64	7.63
c	8.34	8.17	8.33	8.28	8.30	8.30	8.31
b	8.82	8.76	8.81	8.79	8.79	8.78	8.80
e	9.11	9.10	9.10	9.07	9.07	9.08	9.09
f	9.26	9.25	9.28	9.26	9.26	9.28	9.27

表 3 メチル基の化学シフト

プロトン の位置	多重 度 ^{a)}	プロトンの型 ^{b)}	τ	試料 の数	τ 値の領域
α	S	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{[C]}$	7.64	1	7.64
β	S	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$	8.68~8.77	5	8.68~8.77
	D	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$		7	
	T	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$		1	
	T	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$		1	
γ	S	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$	9.11~9.15	2	9.11~9.15
	D	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$		4	
	D	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$		2	
	D	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$		1	
	T	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$		5	
	T	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$		2	
	T	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$		2	
	T	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$		2	
	T	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$		1	
	T	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$		13	
$>\delta$	S	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$	8.96~9.02	2	8.96~9.02
	D	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$		1	
	T	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{R})-\text{C}(\text{R})-\text{[C]}$		13	

a) S: 単一線, D: 二重線, T: 三重線, M: 多重線を示す。 b) [C] は当該プロトンのつく炭素を示す。-C- は上下の結合手にHまたはRがあることを示す。

*3 テトラメチルシラン (Si(CH₃)₄)。

表 4 メチレン基の化学シフト

プロトンの位置	多重度 ^{a)}	プロトンの型 ^{b)}	τ	試料の数	τ 値の領域
α	S			1	7.55
	D			5	7.50~7.60
	T			5	7.43~7.45
	M			1	7.52
β	M			5	8.36~8.42
γ	M			2	8.74~8.75
$>\delta^c)$	M			—	(8.60~8.75)
				—	(8.60~8.75)

a), b) は表 3 と同じ。 c) $>\delta$ の値は文献 2) によった。

表 5 メチン基の化学シフト

プロトン の位置	多重 度 ^{a)}	プロトンの型 ^{b)}	τ	試料 の数	τ 値の領域
α	M			5	7.10~7.44
		3	7.46~7.60
		3	7.70~7.90
β	M			3	8.15~8.27
γ	M			3	8.42~8.56
$>\delta$ ^{c)}	M			—	(8.30~8.65)

a), b), c) は表 3 および表 4 と同じ。

3~5 に示した。

3 考 察

3.1 溶媒の影響

パラフィンには溶媒シフトが認められないが、アルキルベンゼンには若干認められることが指摘されている²⁾。表 2 の結果から無溶媒に比して、いずれの溶媒を用いたときも低磁場にシフトした。二硫化炭素は無溶媒にもっとも近い値を示し、ついで四塩化炭素がほぼ近い値を示したが、塩化メチレンは低磁場に大きくシフトした。

四塩化炭素の濃度による化学シフトの測定結果は、ほとんど変化なく、溶媒による希釈率効果⁶⁾は認められなかった。このことは希釈率効果の認められるベンゼンなどと異なり、これらのアルキルベンゼンではアルキル基によって、すでにベンゼン環が互いにへだてられていて分子会合をしていないから、溶媒を加えても会合度が減少しないためと考えられる。また表 2 の溶媒を用いたときの各プロトンの化学シフトは、無溶媒の化学シフトにくらべてベンゼン環からの距離によってシフトする割合が違ってくる。たとえば、シフトの大きい CH_2Cl_2 の場合にきらかなように、ベンゼン環に近いプロトンほどシフトが大きくなっている。つまり環プロトンがもっとも大きくシフトし、側鎖アルキル基では、 α , β , γ の順にシフトする。この現象はベンゼン環の環電流の

増加によって起こるシフトと同じ傾向であるから、溶媒の影響はベンゼン環の環電流を増加するなんらかの作用があるものと考えられる。

3.2 アルキル基プロトンのスペクトル

アルキル基プロトンの化学シフトは、ベンゼン環の近傍のものはその環電流によるしゃへい効果を受けて強くシフトしている。環からの距離と磁場の方向によって α , β 位の炭素につくプロトンは低磁場に、 γ 位につくものは高磁場にシフトする^{*4}。 δ 位以上のものは環電流の影響をほとんど受けないので、パラフィンについて得られた結果²⁾がほぼ適用できる。メチル基、メチレン基、メチン基のプロトンについて、ベンゼン環からの位置による τ 値の領域を表 6 に示した。

表 6 アルキル基プロトンの τ 値の領域

プロトン の位置	CH_3-	$-\text{CH}_2-$	$-\dot{\text{C}}\text{H}-$	シフトの領域
α	(7.64)	7.43~7.60	7.10~7.90	7.10~7.90
β	8.68~8.90	8.36~8.42	8.15~8.27	8.15~8.90
γ	9.06~9.37	8.74~8.75	8.42~8.52	8.42~9.37
$>\delta$	8.96~9.17	(8.50~8.75)	(8.30~8.65)	8.30~9.17

() は文献 2) から求めた値を示す。

表 6 の結果から次の事項が認められる。

- 8.00 以下の τ 値を示すものは、 α 位のプロトンに帰属される。
- 8.75 以上の τ 値を示すものは、メチル基のプロトン

*4 ベンゼン環のしゃへい効果は、環平面の上下では反磁性しゃへいを与え、環の側面では、逆に常磁性効果を与える。 α , β 位のプロトンは常磁性効果を受けるが、 γ 位のプロトンは環の平面上にくる確率が大きいために反磁性効果を受けるものと考えられる。

6) たとえば J. A. Pople, W. G. Schneider, H. J. Bernstein, "High-resolution Nuclear Magnetic Resonance", McGraw-Hill (1959) p. 424.

で, 8.75~8.90 は β 位, 8.96~9.17 はおおむね δ 位以上^{*5}, 9.18 以上は γ 位のものに帰属される。iii) 8.00~8.68 の τ 値を示すものは, β 位以上のメチレン基また τ はメチン基に帰属される。

さらに表 3~5 の結果から, 各プロトンの τ 値について検討して次の事項が認められた。

(1) メチル基のプロトン α 位のメチル基であるトルエンのメチル基プロトンの τ 値は 7.64 であるが, β 位では単一線は 8.68~8.77, 二重線では 8.70~8.82, 三重線では 8.90 になる。多重度の減少, つまり当該炭素よりベンゼン環に近い炭素に置換するアルキル基が多いほど低磁場にシフトする。これは置換基の I 効果によって, ベンゼン環の環電流の増加による反磁性シフト効果の増加によるためと考えられる。同様に γ 位および δ 位以上のプロトンにおいても, そのプロトンのある炭素よりベンゼン環側の炭素にアルキル基の枝分かれがあると, 枝分かれのないものに較べて, γ 位では高磁場に, δ 位以上では低磁場にシフトする。たとえば γ 位の三重線を示すメチル基プロトンでは, α 炭素にアルキル基がふえると 9.09 τ が 9.18~9.32 τ , 9.30~9.37 τ へと高磁場にシフトし, また δ 位以上でも上記の傾向が認められる。

γ 位の二重線を示すべき次式の構造の化合物は, 2 個の γ 位メチル基のプロトンが等価でなく四重線を示す。これは C_1 , C_2 炭素間の結合が回転抑制を受け, コンホメーション異性体ができるためである。

(2) メチレン基プロトン α 位プロトンは 7.5 τ 付近にシグナルがみられるが, β 位にアルキル基があると, エチルベンゼンを除いて, 少し高磁場にシフトする傾向が認められる。 β 位以上では一般に多重線になり, 他の吸収と重なり合うために識別が困難である。 β 位は 8.4 τ 付近, γ 位は 8.75 付近にシグナルが認められる。 δ 位以上は測定値がないが, 直鎖状の長鎖アルキルベンゼン²⁾ ではアルキル基が長くなるとメチレン基が重複し, 鋭い 1 本のピークになってゆき, 8.6 τ から 8.75 τ に移動する。

また α 位のメチレン基の 2 個のプロトンは, 次式の R_1 , R_2 の構造によって C_1 と C_2 炭素間の結合が回転抑制を受けるコンホメーション異性体ができるためシグナルの分裂が認められる。

(3) メチン基プロトン α 位プロトンは β 位の炭素の形によって三つの型に分けてみると, β 位の炭素にアルキル基が多くなると高磁場にシフトする。このことは前項のメチレン基の場合と同じ傾向で, 一般に α 炭素のプロトンは β 位炭素に枝分かれがあると, その化学シフトは高磁場に移る。 β 位以上についてもこの傾向が存在すると考えられるが, 測定値がないので確言できない。

*5 この領域の中には, γ 位の単一線を示すもの (9.11~9.15 τ), 正プロピルベンゼン (9.09 τ), 等価を示さないイソプロピル型のメチル基の低磁場側のピーク (9.06~9.07 τ) を含む。

い。

3.3 環プロトンのスペクトル

モノアルキルベンゼンの環プロトンは, オルト, メタ, パラの重複したスペクトルとして 1 本のピークのすそに多重線をもったものになる。アルキル基の構造との関係は, 第一級および第二級アルキル基の場合には特別な差異は認められなかった。第一級アルキル基の場合のシグナルは 2.90~2.93 τ の領域で, その 12 例の平均値が 2.92 τ であり, 第二級アルキル基の場合のそれは 2.89~2.95 τ の領域で, その 9 例の平均値が 2.93 τ であった。

第三級アルキル基の場合では, 100 Mc で測定したときは接近した 2 本のピークと高磁場側のすそに認められる多重線のスペクトルを示す³⁾が, 60 Mc では第一級および第二級アルキル基のものよりも幅の広がってひくい 1 本のピークになり, その τ 値は低磁場にシフトした。第三ブチルベンゼンは 2.76 τ , 他の 4 例は 2.83~2.86 τ の領域にあり, 平均値は 2.85 τ であった。第三ブチルベンゼンはオルトプロトンのシグナルが著しく低磁場にシフトすることが 200 Mc の測定によって指摘されている⁷⁾ので, 一般に第三級アルキル基の環プロトンの特異なスペクトルはオルトプロトンのシフトに起因していると考えられる。

これらの結果から, 環プロトンが 2.90~2.95 τ の領域の鋭いピークを示すスペクトルは, 第一級または第二級アルキルベンゼンのもので, 2.85 τ 付近の幅の広いスペクトルを示すものは第三級アルキルベンゼンのものであるといえる。

以上の結果から, モノアルキルベンゼンの分析法として, NMR スペクトルから次の事項がかなりな正確度で結論できる。

(i) アルキル基の α 炭素のプロトンから, 第一級, 第二級および第三級アルキル基の区分ができる。第三級アルキル基は 8.0 τ 以下のシグナルがなく, 第二級および第一級アルキル基は 8.0 τ 以下のシグナルの積分値を求め, 環プロトンのそれと比較してプロトン 1 個に相当するときは第二級アルキル基, プロトン 2 個に相当するときは第一級アルキル基である。また, 第三級アルキル基は, 環プロトンのピーク幅が広くて低いことから他のアルキル基と識別することができる。

(ii) 一般にメチル基プロトンは, 9.0 τ 付近より高磁場の 1~3 の多重度のシグナルを示すことから比較的容易に識別され, この積分値からメチル基の個数が決定できる。また単一線を示すものは, ベンゼン環または第四炭素についたメチル基の存在を, 9.3 τ 付近以上の τ 値を示すものは γ 位メチル基の存在を示す。

その他, 個々のシグナルを, 前述の結果に照合することによって, またその積分値を求めることによって, アルキル基の構造のさらに詳細な分析を行なうことができる。

4 総 括

できるだけ純粋に合成したモノアルキルベンゼン 23 種について NMR スペクトルを求め, 側鎖および環プロトンの化学シフトを整理して, 各プロトンの型による τ 値の領域を定め, またこれらの結果から次の事項を確認した。

1. 7.00~8.00 τ のシグナルは α 位プロトンに帰属される。
2. 8.75 τ 以上のシグナルはメチル基プロトンに帰属され, 8.75~8.90 τ は β 位, 8.96~9.17 τ は δ 位以上^{*5}, 9.18 τ 以上
- 7) F. A. Bovey, F. P. Hood, E. Pier, H. E. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 2060 (1965).

は γ 位のものに帰属される。

3. 8.00~8.68 τ のシグナルは β 位以上のメチレン基またはメチン基プロトンに帰属される。

4. 当該プロトンのつく炭素よりも、ベンゼン環に近い炭素に枝分れがあるほど低磁場にシフトし、逆に、 α 位プロトンでは β 位炭素に枝分れがあると高磁場にシフトする。

5. 環プロトンは第一級および第二級アルキル基のあるものは2.90~2.95 τ の領域に主ピークの τ 値を示し、第三級アルキル基のものでは2.83~2.86 τ に示す。

(昭和41年4月、日本化学会第19年会講演)

おわりに、本研究の試料調製に協力いただいた土山昭男、清玄寺 勉、東光昭英の諸君に深く感謝いたします。

塩化アルミニウムによるアルキルベンゼンの脱アルキル^{*1}

(昭和41年10月20日受理)

井 藤 一 良・倉 重 力 也・浜 中 佐 和 子・小 川 雅 弥^{*2}

4種のブチルベンゼンと8種のペンチルベンゼンについて、塩化アルミニウムによる脱アルキル反応を検討した。反応は、いずれも脱アルキルによって、わずかにパラフィンが生成する程度の緩和な条件で行なった。脱アルキルの難易は、中間体の反応性に依存し、つまり第一級アルキルベンゼンではアルキル基が弛緩した状態の、また第二級、第三級アルキルベンゼンでは、これから遊離したカルボニウムイオンの反応性によると考えられる。生成するパラフィンの骨格構造は、第一級アルキルベンゼンでは元のアルキル基の構造と同じであり、第二級、第三級アルキルベンゼンでは、それぞれ側鎖構造に関係なく、ブチルベンゼンはイソブタン、ペンチルベンゼンはイソペンタンになった。

実験結果から、脱アルキルの過程では中間体が側鎖の水素陰イオンを攻撃し、脱アルキルはトランスアルキル化と競争反応になっていると考えられる。これらの反応機構を検討した。

1 緒 言

アルキルベンゼンを無水塩化アルミニウムで処理すると、不均化、脱アルキル、側鎖の置換位置転移^{*3}、側鎖の異性化^{*4}、側鎖の分解^{*5}などの反応が起こる。これらのなかでも脱アルキルは他の反応に随伴して容易に起こる反応で古くから知られている¹⁾。その反応機構は次式のように遊離したアルキルカルボニウムイオンがアルキルベンゼンの側鎖から水素陰イオンを引抜く反応によってパラフィンになることが一般に認められている²⁾。

しかし、この反応によって生成するパラフィンの構造や、その生成の難易についてはまだ検討されていないし、またパラフィンの生成反応や、これと共に起こるトランスアルキル化反応などとの関係についても検討されていない。トランスアルキル化に関する研究は多くあるが、これらの研究は一般にパラフィンの生成を考慮していないか、または検討していても高温で行なわれているために諸種の反応が随伴して、パラフィンの生成の反応機構を検討するには適当でない。

本研究はパラフィンの生成がやっと認められる最低の温度と時

間で反応させて、パラフィンの生成反応とトランスアルキル化との関係、および原料アルキルベンゼンのアルキル基と生成パラフィンの構造との関係、アルキル基の構造によるパラフィン生成の難易などについて検討したものである。

2 実験と結果

2.1 アルキルベンゼン

実験に用いたアルキルベンゼンは4種のブチルベンゼンと8種のペンチルベンゼンで、純度および性状を表1に示した。

表1 アルキルベンゼンの性状と純度

アルキルベンゼン	沸 点		屈折率 (n_D^{20})	純度 ^{a)} (%)	V_R ^{b)}
	($^{\circ}\text{C}$)	(mm/Hg)			
1. 正ブチルベンゼン	183.1	764	1.4885	99.2	1.768
2. イソブチルベンゼン	172.0	764	1.4860	99.5	1.613
3. 第二ブチルベンゼン	172.9	764	1.4886	99.9	1.613
4. 第三ブチルベンゼン	168.5	764	1.4901	99.9	1.567
5. 正ペンチルベンゼン	205.7	762	1.4872	99.8	2.318
6. イソペンチルベンゼン	198.1	762	1.4839	95.7	2.062
7. (2-メチルブチル)-ベンゼン	198.2	762	1.4859	99.6	2.034
8. ネオペンチルベンゼン	187.2	762	1.4882	99.7	1.736
9. (1-エチルプロピル)-ベンゼン	190.4	762	1.4875	99.9	1.806
10. (1-メチルブチル)-ベンゼン	193.1	762	1.4871	98.9	1.904
11. (1,2-ジメチルプロピル)-ベンゼン	189.4	762	1.4862	96.0	1.829
12. 第三ペンチルベンゼン	192.5	762	1.4949	99.8	1.895

a) 純度の測定はガスクロマトグラムのピークの面積比から補正しないで求めた。
b) ゴーレイカラム (PPG, 90 m), N_2 1.5 kg/cm², 130 $^{\circ}\text{C}$ で求めた保持容量でベンゼンを1として示した。

その合成法は、正およびイソブチルベンゼンは正およびイソ酪酸の塩素化物でベンゼンをアシル化して、銅-クロム触媒で接触還元³⁾して製した。第二および第三ブチルベンゼンは相当するアルコールを用いFriedel-Crafts反応によってベンゼンをアルキル化して製した。正ペンチルベンゼンはベンズアルデヒドと臭化正ブチルからグリニャール反応によって正バレロフェノンにし、

3) 松田, 山中, 小川, 工化, 60, 563 (1957).

*1 この報文を「アルキルベンゼンの反応 (第2報)」とする。

*2 Kazuyoshi ITOH, Rikiya KURASHIGE, Sawako HAMANAKA, Masaya OGAWA 関西大学工学部応用化学科: 吹田市千里山。

*3 Reorientation.

*4 Rearrangement.

*5 Fragmentation.

1) R. Anschutz, *Ann.*, 235, 177 (1886).

2) たとえば, a) D. A. McCaulay, A. P. Lien, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2411 (1953); b) R. M. Roberts, E. K. Bavliss, G. J. Fonken, *ibid.*, 85, 3454 (1963).