図 4 *p*-X-置換チオアニソールをプロトン受容体とした場合のフェノールの OH の基準伸縮振動スペクトル

(溶媒: クロロホルム, 置換チオアニソール: フェノールのモル比, 60:1)

A: X=H, B: X=CH₃, C: X=Cl, D: X=NO₂

きさから、置換基がメチル基の場合、ベンゼン核の π 電子と水素結合にあずかるフェノール分子数は無置換体の場合に比し、かな

り大きく、したがって水素結合生成の平衡定数も大になると推定される。これに反し、置換基がクロルの場合にはベンゼン核と π 水素結合にあずかるフェノール分子数が無置換体の場合より小となる。置換基がニトロ基の場合、水素結合帯は図 4 にみられるように極めて特異的な一つの吸収帯のみ観察され、O-H...S 型水素結合体は見られない。しかしこの吸収帯の特性 (水素結合シフトおよび半値幅) から、この吸収帯は OH とベンゼン核の π 電子との水素結合でもなく、ニトロ基をプロトン受容体とする水素結合に基づくものと考えられる¹⁵⁾。

これらの水素結合研究結果とオルト位にアルキル基をもつ立体障害フェノールをプロトン受容体とする水素結合が水酸基の O の n 電子に起こらず、ベンゼン核の π 電子との間にも起こること⁶⁾を考え合せ、自動酸化系で発生する活性ラジカルと Santonox 型芳香族スルフィド^{*9}との間には錯体が生成されることが示唆され、しかも錯体生成はベンゼン核の π 電子部分にも、イオウの n 電子部分にも起こりうることが示唆される。

(昭和 39 年 11 月, 化学関係学会連合第 10 回秋季研究発表会講演)

15) W. F. Baitinger, *Tetrahedron*, 20, 1635 (1964).

*9 Santonox は次の構造を有する芳香族スルフィドである。

各種ベンゼン誘導体の 2 成分混合物の加熱変化^{*1}

(昭和 44 年 1 月 10 日 受理)

大谷 杉郎・小林 弘・井上 正英・横田 清^{*2}

炭化の最初の段階における化学反応についての基礎的資料をうるために、各種のベンゼン誘導体の 2 成分混合物の加熱変化を、300°C から 600°C までの温度範囲で流通管方式を用いて研究した。実験に使用したベンゼン誘導体は、ベンズアルデヒド、アニソール、モノニトロベンゼン、ベンジルアルコール、アセトフェノン、ベンゼン、モノクロルベンゼン、アニリン、トルエンおよびフェノールである。

ビフェニルまたはその他の型で 2 つのベンゼン核の間を結ぶ化学結合の生成について、つぎの結果を得た。ニトロベンゼン、アニソールおよびベンズアルデヒドは、ベンゼンと混合することによってビフェニルの生成を促進した。トルエンに対してベンズアルデヒドまたはアニソールを加えると、ビフェニルの生成は抑制され、トルエンにニトロベンゼンを加えると、ビフェニルとジベンジルの生成が促進された。アニリン-ベンズアルデヒド、アニリン-アニソールおよびアニリン-ベンジルアルコールの混合物を加熱すると、ベンジリデンアニリンの生成が主反応になった。フェノールは一般に混合物の反応を抑制した。トルエン-ニトロベンゼンおよびベンジルアルコール-ニトロベンゼンの混合物の場合には、熱反応の開始温度が著しく低下した。

1 緒 言

有機物の炭化機構を研究してゆくうちに、芳香環に置換された官能基の熱反応性に関する知識が、炭化初期反応についての最も基礎的な資料の一つとして重要な位置を占めるものであると考えられるようになった。ベンゼン誘導体はこの目的のための最も簡

単なモデル物質である。1 置換ベンゼン誘導体の熱分解については、これまでに数多くの研究がある。その内容は、ベンゼンやトルエン、キシレン、エチルベンゼンなどのアルキルベンゼンに関するものが多く、アルキルアリルエーテル、ニトロベンゼン、ビフェニルについての研究も少なくない。これらの内容については別に紹介した¹⁾。著者らも、本報告で用いた 10 種の 1 置換ベンゼン誘導体についての結果²⁾を報告した。これらの結果から、ベンゼン環に置換された各種官能基の熱的挙動をある程度概観する

*1 この報文を「芳香族化合物の炭化に関する研究 (第 2 報)」とする。前報は文献 2)。

*2 Sugio OTANI, Hiroshi KOBAYASHI, Masahide INOUE, Kiyoshi YOKOTA 群馬大学工学部合成化学科: 桐生市天神町。

1) 大谷, 小林, 炭素, 1968 (No. 52) 13.

2) 大谷, 小林, 炭素, 1967 (No. 51) 2.

ことはできる。しかし、これまでの研究だけでは二つの点で著者らの目的には不十分である。その一つは、これまでの研究は比較的高温での反応が多く、炭化初期に相当する 600°C 以下の範囲での検討や比較がむずかしいこと、他の一つは、1 置換ベンゼン誘導体の 2 成分混合系についての熱分解を扱ったものは見当らず、異種官能基間の反応の概念が得られないことである。

そこで本報告では、ベンゼン、トルエン、ベンズアルデヒド、アニソール、モノニトロベンゼン、モノクロルベンゼン、アセトフェノン、ベンジルアルコール、アニリンおよびフェノールの 10 種の 1 置換体を用い、それらの 2 成分等モル混合物を 600°C 以下の温度で熱分解し、主として生成する凝縮性成分について検討した。

2 実 験

2.1 試 料

用いた 1 置換ベンゼン誘導体はつぎの 10 種で、いずれもガスクロマトグラフィーにより不純物が検出できなくなるまで常法により精製した。ベンズアルデヒド、アニソール、モノニトロベンゼン、ベンジルアルコール、アセトフェノン、ベンゼン、モノクロルベンゼン、アニリン、トルエンおよびフェノール。

2.2 実験方法

直径 3 cm、長さ 40 cm のパイレックス管を反応管とし、脱酸素および脱水処理を行なった窒素ガスをキャリアーとして流通管方式により気相熱分解を行なった。圧力は大気圧である。試料約 10 g を一定速度で予熱部に送入して気化し反応管に送る。試料濃度は $41 \pm 3 \text{ mol}\%$ 、 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ の温度範囲の最高温度領域についての接触時間は 3.5 秒であった。観察した温度範囲は 300°C から 600°C までの間であり、10~20°C 間隔に温度を設定して実験を行なった。試料を送入しはじめてから数分間は、反応管中の気体温度が少し変動することがある。この場合は温度が一定になるまで待った後、氷ついでドライアイス・アセトンで冷却したトラップで捕集した。捕集率は $90 \pm 5\%$ であった。ドライアイス・アセトンで捕集し得ない非凝縮性ガス成分については特別な場合を除き検討しなかった。

生成物の分析は主としてガスクロマトグラフィーによって行ない、必要な場合には、分取後赤外吸収スペクトルによる同定を行なった。使用したガスクロマトグラフ用カラム充填剤およびカラム温度は表 1 に示した通りであり、ほかに定性用として Apiezon L, Methyl Silicone Rubber Gum などを用いた。

3 結 果

3.1 一成分ベンゼン誘導体の熱分解

比較のため最初に各試料単独で熱分解を行なった時の分解開始温度、主生成物およびタール状物質生成の有無などを総括して表 2 に示した。生成物の次に示した () 内の数字は分解後捕集された試料 100 g 中に含まれる各生成物の量を

表 1 使用したガスクロストグラフィーのカラムと主用途

固 定 相	カ ラ ム 担 体	カ ラ ム 温 度 (°C)	主 用 途
Dioctyl Sebacate	Diasolid L	50	HCHD の検出
Dioctyl Sebacate	Diasolid L	140	ベンゼン誘導体
Silicon DC 11	Diasolid L	150	ビフェニル、ビフェニルエーテル
Silicon DC 11	Diasolid L	200	ビフェニルおよびその誘導体
Silicon DC 11	Diasolid L	250	ジニトロビフェニル
Carbowax 20 M	Diasolid L	200	フェノールその他の極性化合物、 と の分離
Carbowax 400	テフロン	100	H ₂ O, H ₂ CCOCH ₃ , CH ₃ OH の分離
Porapak S		30	NO, NO ₂ , CO ₂

10⁻² mol の単位であらわしたものである。これらの数字は、分解温度の欄に記入した温度での値であり、この温度をそれぞれの代表例として選んだのは、600°C 以下で同定できた全成分が定量的に確認できるようになった最低温度だからである。また分解率に示した数字は、定量し得た分解生成物の量から計算して求めた数値で、捕集された試料 100 g 中に認められる変化をうけた原料の全モル数を示す。生成物中には、少量の解析および定量の困難なタール状物質や同定できなかった生成物のある場合もあるので、数値の精度は高くない。タール生成物は、ニトロベンゼンでは 515°C で 1~2 wt% で、580°C では 10 wt% 以上に増加する。アニソールの場合には、480°C 付近からわずかに認められ、500°C 付近で約 1 wt% になった後 600°C までほとんど増加しない。他の試料ではタール状生成物は認められなかった。ベンズアルデヒドの主生成物はベンゼンで、200°C 付近からすでに認められはじめるが、460°C まで量的にはほとんど変化せず、それ以上の温度で急激に増加し、同時にビフェニルが生成しはじめる。アニソールの主要な分解生成物はベンゼン、フェノール、ベンズアルデヒドであるが、このうちベンズアルデヒドだけは 500°C 以上では温度の上昇に伴う生成量の増加率が小さくなっていく。ニトロベンゼンの場合には、ビフェニルおよびそのニトロ誘導体の生成量が

表 2 各種 1 置換ベンゼン誘導体の分解開始温度と熱分解生成物

試 料	分解開始温度 (°C)	分解温度および生成物		
		分解温度 (°C)	全分解量 10 ⁻² mol / 100 g	分解生成物 (() 内は生成量 × 10 ⁻² mol / 100 g)
-CHO	<200	520	5.4	(5.0), (0.2)
-OCH ₃	360	510	14	(2.7), -OH (6.0), -CHO (3.5), CH ₃ OH (0.25), (0.5), -CH ₃ (0.1), -CH ₃ (0.15) (-CH ₃ H ₂ O, HCHO) タール (1 wt%)
-NO ₂	430	515	5.5	-OH (1.3), (0.8), (0.35), -NO ₂ (0.20), -NH- (0.1), -O- (0.05), O ₂ N- -NO ₂ (0.07) (NO, NO ₂) タール (1~2 wt%)
-CH ₂ OH	500	540	0.93	-CHO (0.6), (0.17), CH ₃ OH (0.10), -CH ₃ (0.05)
-COCH ₃	530	590	0.87	(0.26), -CH ₃ (0.28), (0.01)
540	580	0.34	(0.17)
-Cl	550	580	0.45	(0.17), -Cl _n (0.14)
-NH ₂	550	570	0.03	(0.03)
-CH ₃	560	570	0.02	-CH ₂ CH ₂ - (0.01)
-OH	>600			

表 5 アニソール系混合物の熱分解生成物と促進率

No.	相手成分	分解温度 (℃)	生成物**							備考	
			φ-H	φ-CH ₃	φ-CHO	φ-OH	ベンゼン 系合計	φ-φ	その他		縮合 合計
1	-CHO	475	{ 7.9 10	{ 0.03 1.2	—	{ 0.46 0.63	{ 8.4 5.4	{ 0.39 20	—	0.39 20	
2	-NO ₂	484	{ 4.0	{ 0.01	3.5	1.9	9.4	0.38	—	0.91	- -NO ₂ 0.13*1 -NH- 0.40
			{ 5.4	{ 0.37	3.3	1.8	3.2	4.7	—	4.9	
3	-CH ₂ OH	496	{ 0.95 1.3	{ trace 1.3	{ 1.7 1.3	{ 0.63 0.46	{ 3.2 0.93	{ 0 0/0.02	—	0 0/0.02	
4	-COCH ₃	485	{ 0.64 0.94	{ 0.07 2.0	{ 0.89 0.75	{ 0.95 0.78	{ 2.6 0.81	{ 0.01 1.0	—	0.01 1.0	
5		489	{ — —	{ 0.07 2.40	{ 1.8 1.4	{ 1.1 0.84	{ 3.0 1.1	{ 0.11 5.5	—	0.11 5.5	
6	-Cl	488	{ 1.4 1.0	{ 0.43 1.6	{ 2.0 1.6	{ 1.3 1.0	{ 5.1 1.3	{ 0.01 0.81	—	0.01 0.81	
7	-NH ₂	485	{ 0.50 0.81	{ 0.01 0.37	{ 0.74 0.66	{ 0.73 0.67	{ 2.0 0.69	{ 0 0/0.09	0.71*2 0.71/0	0.71 7.9	-CH=N- *2
8	-CH ₃	486	{ 0.22 0.34	{ 0.05*3 1.7	{ 0.43 0.36	{ 0.57 0.50	{ 1.3 0.42	{ 0 0/0.02	—	0 0/0.02	H ₃ C- -CH ₃ *3
9	-OH	488	{ 0.51 0.73	{ 0.01 0.37	{ 0.57 0.50	—	{ 1.1 0.58	{ 0 0/0.02	—	0 0/0.02	

** 上段の数字は実測された生成モル量を $\times 10^{-2}$ mol/100 g 捕集液で示したものの、下段の数字は（実測値/推定値）の比を示す。

アニソール-ベンゼン：ビフェニルおよびトルエンが明らかに増加する。

アニソール-モノクロルベンゼン：推定値と実測値との間に大きな差はない。

アニソール-アニリン：ベンジリデンアニリンが相当量生成し、その他の反応は一般に抑制される。

アニソール-トルエン：キシレンの生成量が増加するが、全体としては分解が抑制される。

アニソール-フェノール：全般的に分解が抑制される。

表6にベンズアルデヒド系混合物についての結果を示した。この系で特に気付くことは、アニソール系の場合よりも混合の相手成分により分解の促進や抑制の影響が顕著なことである。

ベンズアルデヒド-ニトロベンゼン：ベンゼン、ビフェニルの増加が極めて大きく、本報告で試みた混合系の中では混合による影響の最も大きい混合物の例である。

ベンズアルデヒド-ベンジルアルコール：トルエンの生成量が増加が認められるほかは、一般に明らかな抑制を示す。

ベンズアルデヒド-アセトフェノン：少量のトルエンが新しく生成する以外は大きな影響はない。

ベンズアルデヒド-ベンゼン：絶対量は多くないが、ビフェニルが明らかに増加する。

ベンズアルデヒド-モノクロルベンゼン：ベンゼンの生成が増加する。

ベンズアルデヒド-アニリン：ベンジリデンアニリンが常温で生じて混合物全体がゲル化する。

ベンズアルデヒド-トルエン：明らかな分解の抑制がみられる。

ベンズアルデヒド-フェノール：ベンゼン、ビフェニルともに減少する。

表7に示したニトロベンゼン系では、表5, 6に示したニトロベンゼンを含む混合物も含め、フェノールとの混合物以外は分解が促進される。各混合物の混合による影響は次の通りである。

ニトロベンゼン-ベンジルアルコール：ベンズアルデヒドの場合（No. 10）と同程度の促進率を示し、ビフェニル、ベンゼンの増加が特に大きく、ベンズアルデヒド、フェノール、ジフェニルアミンなども10倍前後の増加を示す。

ニトロベンゼン-アセトフェノン：分解が促進され、特にベンゼンの生成量の促進率が高い。

ニトロベンゼン-ベンゼン：ビフェニルが特に増加する。

表 6 ベンズアルデヒド系混合物の熱分解生成物と促進率

No.	相手成分	分解温度 (℃)	生成物**						備考	
			φ-H	φ-CH ₃	φ-OH	ベンゼン 系合計	φ-φ	その他		縮合 合計
10	-NO ₂	461	{ 12 50	—	{ 1.5 6.0	{ 13 26	{ 1.8 23	{ 0.95*1 19	2.8 23	<div><div> - -NO₂</div><div> -NH- </div><div>NO₂- - -NO₂</div></div> <div>0.4*1 0.45 0.1</div>
11	-CH ₂ OH	507	{ 0.37 0.20	{ 0.02 2.0	—	{ 0.39 0.21	{ 0.01 0.33	—	0.01 0.33	
12	-COCH ₃	516	{ 2.15 0.95	{ 0.01 0.01/0	—	{ 2.16 0.96	{ 0.10 1.3	—	0.10 1.3	
13		519	{ — —	—	—	—	{ 0.44 3.2	—	0.44 3.2	
14	-Cl	517	{ 6.8 2.5	—	—	{ 6.8 2.5	{ 0.13 1.0	—	0.13 1.0	
15	-NH ₂	常温で反応し、約 85% の収率で を生成								
16	-CH ₃	518	{ 0.39 0.14	—	—	{ 0.39 0.14	{ 0 0/0.13	—	0 0/0.13	
17	-OH	516	{ 1.5 0.57	—	—	{ 1.5 0.57	{ 0 0/0.13	—	0 0/0.13	

** 上段の数字は実測された生成モル量を $\times 10^{-2}$ mol/100 g 捕集液で示したものの、下段の数字は（実測値/推定値）の比を示す。

表 7 ニトロベンゼン系混合物の熱分解生成物と促進率

No.	相手成分	分解温度 (℃)	生成物**										備考
			ϕ -H	ϕ -CH ₃	ϕ -CHO	ϕ -OH	ベンゼン 系合計	ϕ - ϕ	ϕ - ϕ -NO ₂	ϕ -NH- ϕ	その他	縮合系 合計	
18		488	{ 8.0 21	{ 0.01 0.01/0	{ 11 11/0	{ 3.2 13	{ 22 35	{ 0.61 33	{ 0.11 0.11/0	{ 0.40 8	{ 0.60*1 0.60/0	{ 1.7 25	*1
19		484	{ 1.4 9.4	{ trace —	{ — —	{ 0.80 3.2	{ 2.2 5.5	{ 0.25 5.0	{ 0.10 0.10/0	{ 0 0/0.05	{ — —	{ 0.35 3.5	
20		460	{ — —	{ — —	{ — —	{ 0.20 1.0	{ 0.20 1.0	{ 0.95 19	{ — —	{ 0.05 1.0	{ — —	{ 1.0 10	
21		463	{ 0.25 5.0	{ — —	{ — —	{ — —	{ 0.25 5.0	{ 0.10 3.3	{ — —	{ — —	{ — —	{ 0.10 3.3	
22		478	{ 0.65 6.5	{ — —	{ — —	{ — —	{ 0.65 6.5	{ 0.07 1.4	{ — —	{ 0.25 5.0	{ — —	{ 0.32 3.2	
23		465	{ 3.4 67	{ — —	{ 1.7 1.7/0	{ 0.20 1.0	{ 5.3 21	{ 3.2 62	{ — —	{ 0.30 6.0	{ 1.2*2 1.2/0	{ 4.7 47	*2
24		462	{ 0.06 1.3	{ — —	{ — —	{ — —	{ 0.06 1.3	{ 0 0/0.07	{ — —	{ trace —	{ — —	{ trace —	

** 上段の数字は実測された生成モル量を $\times 10^{-2}$ mol/100 g 捕集液で示したもの、下段の数字は(実測値/推定値)の比を示す。

表 8 ベンジルアルコール系混合物の熱分解生成物と促進率

No.	相手成分	分解温度 (℃)	生成物**							備考
			ϕ -H	ϕ -CH ₃	ϕ -CHO	ベンゼン 系合計	ϕ - ϕ	その他	縮合系 合計	
25		538	{ 0.20 2.1	{ 0.02 0.67	{ 1.0 4.8	{ 1.3 3.1	{ — —	{ — —	{ — —	
26		572	{ — —	{ 0.04 0.80	{ 1.9 1.8	{ 1.9 1.7	{ 0.04 0.83	{ — —	{ 0.04 0.83	
27		565	{ 0.67 4.4	{ 0.15 2.8	{ 2.2 2.3	{ 3.0 2.6	{ — —	{ 0.01*1 1.0	{ 0.01 1.0	*1
28		584	{ 0.19 0.75	{ 0.02 0.29	{ 0.16 0.11	{ 0.39 0.21	{ — —	{ 0.50*2 0.50/0	{ 0.50 0.50/0	*2
29		567	{ 0.38 15	{ — —	{ 1.1 1.2	{ 1.5 1.4	{ — —	{ trace*3 —	{ trace —	*3
30		580	{ 0.29 0.77	{ 0.05 0.83	{ 0.47 0.35	{ 0.81 0.45	{ — —	{ — —	{ — —	

** 上段の数字は実測された生成モル量を $\times 10^{-2}$ mol/100 g 捕集液で示したもの、下段の数字は(実測値/推定値)の比を示す。

ニトロベンゼン-モノクロルベンゼン：絶対値は小さいが、ベンゼン、ビフェニルともに明らかな増加を示している。

ニトロベンゼン-アニリン：ベンゼンとジフェニルアミンとが增加する。

ニトロベンゼン-フェノール：混合による大きな影響はない。

表 8 に示したベンジルアルコール系は、これまでの表に示した混合物を除き、混合による影響は比較的小さい。各混合物について認められる混合による影響は次の通りである。

ベンジルアルコール-アセトフェノン：ベンズアルデヒドとベンゼンの生成量が明らかに増加する。

ベンジルアルコール-ベンゼン：ベンズアルデヒドはやや増加するらしいが、全般的にみて大きな影響はない。

ベンジルアルコール-モノクロルベンゼン：ベンゼン、トルエン、ベンズアルデヒドなどの生成量がいずれも増加する。

ベンジルアルコール-アニリン：ベンゼン誘導体の生成が減少し、ベンジリデンアニリンの生成が増加する。

ベンジルアルコール-トルエン：ベンゼンの増加だけが特に大きい。

ベンジルアルコール-フェノール：全般に抑制されている。

4 考 察

ニトロベンゼンを含む混合系は、一般に混合によって分解がはげしくなる。これは、ニトロベンゼンおよびその分解によって生ずる二酸化窒素の強い酸化力によることは明らかで、ベンズアルデヒド (No. 10)、ベンジルアルコール (No. 18) など還元性化合

物との混合の場合に特に顕著である。これらの混合物およびトルエンとの混合物では、表 4 に示したようにいずれも分解開始温度が明らかに低下している。ベンズアルデヒドやベンジルアルコールとの混合物の場合には、各成分化合物の熱分解によるラジカル発生よりも低い温度で酸化還元反応が行なわれることが、熱分解反応の開始となるものと考えられる。またトルエンとの混合の場合には、常温における UV および IR スペクトルの観察結果では明らかな錯体の形成はみられなかったが、ニトロ基の強い電子吸引性と、メチル基の比較的大きな電子供与性からみて、熱分解によるラジカルの発生を開始反応とするラジカル連鎖の開始以前に分子間の電子的相互作用が重要な役割を果しているものと推測している。しかし、表 5, 6, 7 および 8 に示した各混合物の混合による影響を総括的に置換基の電子的性質と関連づけることを試みたが成功しなかった。個々の混合系についてのさらに詳細な研究が必要であると考えている。

炭化初期反応についての立場からみると、ビフェニルおよびその他の結合形式による重縮合物の生成状況に強い関心がもたれる。そこで、ベンゼン環相互の橋かけ結合の生成が混合によってどのように増加するかをまとめてみたのが表 9 である。表中にかかげた分数の分母は、表 5, 6, 7, 8 のベンゼン系合計の欄の下段に示した促進率で、分子は縮合系合計についてのそれである。したがって、分数の値が 1 よりも大きいものは、単独成分での熱分解の場合と比較した時に、混合によってベンゼン環相互の結合生成の方が、置換基の変化よりもより支配的になる組合せであり、1 より小さいものは、逆に全体としての分解促進、抑制のいかん

表 9 混合熱分解による重縮合系生成の選択的促進率

	$\frac{20}{5.4} = 3.7$			
	$\frac{23}{26} = 0.88$	$\frac{4.9}{3.2} = 1.5$		
	$\frac{0.33}{0.21} = 1.5$	$\frac{0/0.20}{0.93} = 0$	$\frac{25}{35} = 0.71$	
	$\frac{1.3}{0.96} = 1.3$	$\frac{1.0}{0.81} = 1.2$	$\frac{3.5}{5.5} = 0.63$	$\frac{0}{3.1} = 0$
	$\frac{3.2}{?} = ?$	$\frac{5.5}{1.1} = 5.0$	$\frac{10}{1.0} = 10$	$\frac{0.83}{1.7} = 0.49$
	$\frac{1.0}{2.5} = 0.40$	$\frac{0.81}{1.3} = 0.62$	$\frac{3.3}{5.0} = 0.66$	$\frac{1.0}{2.6} = 0.38$
	常温で 生成	$\frac{7.9}{0.69} = 11$	$\frac{3.2}{6.5} = 0.49$	$\frac{0.5/0}{0.21} = ?$
	$\frac{0/0.13}{0.14} = 0$	$\frac{0/0.02}{0.42} = 0$	$\frac{47}{21} = 2.2$	$\frac{0}{1.4} = 0$
	$\frac{0/0.13}{0.57} = 0$	$\frac{0/0.02}{0.58} = 0$	$\frac{0}{1.3} = 0$	$\frac{0}{0.45} = 0$

にかかわらず、環相互の結合よりもこのような橋かけ結合をもたらさない置換基の変化の方がより支配的になる組合せであることを示している。この結果によれば、全体としての分解促進の著しいニトロベンゼン系では、ベンゼンおよびトルエンとの組合せの場合を除き、環相互の橋かけ結合の増加により大きく作用していない。またベンゼンを中心に考えるならば、ニトロベンゼン、アニソール（そして多分ベンズアルデヒド）などはいずれも環相互の、特にビフェニル的な結合の増加だけに明らかな影響を与えることがわかる。トルエンの場合には、ニトロベンゼンと混合した時のみビフェニル型およびジベンジル型を中心とする環相互の結合が促進され、他の場合には縮合物の生成は抑制されている。もう一つ環相互の結合促進のはっきりみられるものはアニリンの場合で、ベンズアルデヒド、アニソール、ベンジルアルコールのそれぞれとの組合せによって、いずれの場合もベンジリデンアニリンの生成が主要な反応となることがわかる。

アルキルベンゼン類の塩化アルミニウムによる初期反応^{*1,*2}

(昭和 43 年 11 月 7 日 受理)

浜中佐和子^{*3}・木村敏郎^{*4}・井藤一良^{*3}・小川雅弥^{*3}

アルキル基の炭素数が 5~7 の *s* および *t*-アルキルベンゼンをゆるやかな条件下で AlCl_3 と反応させた。反応初期に得られる生成物を分析して、トランスアルキル化 (T)、脱アルキル (D) およびフェニル基の分子内転移 (R) との関係を検討した。これらの反応の難易はつぎの順であることを認めた。

直鎖状パラフィンにフェニル基の置換した *s*-アルキルベンゼンでは $R > T > D$ 、側鎖に分岐構造を持つ *s*-アルキルベンゼンでは $D > T > R$ 、*t*-アルキルベンゼンでは $T > D > R$ の順であった。これらの結果から、反応機構について検討した。

1 緒 言

アルキルベンゼンと無水塩化アルミニウムとの反応は、一般に高温においては、諸種の反応が併進して複雑な生成物を与え、そのおのおのがいかなる反応機構によって得られたかを明らかにすることは困難である。著者らは、初期反応に注目して、ゆるやかな条件下で反応させ、反応初期に生じた生成物を検索してこれらの反応経過を解明することを試みた。前報¹⁾において、脱アルキルとトランスアルキル化との関係を検討した結果、これらの反応は次のようにアルキル基の構造に密接な関係があることが認められた。i) *prim*-アルキルベンゼンではやや高い温度 (約 40°C) ではじめてトランスアルキル化が起こり、その反応温度では生成物のアルキル基の炭素骨格は異性化しない。また長時間反応させると脱アルキルが認められ、アルキル基に枝分れがあるほど、またその位置がベンゼン環に近いほどこれらの反応は容易に認められる。ii) *s*- および *t*-アルキルベンゼンではアルキル基の構造

によってトランスアルキル化や脱アルキルのほかにフェニル基の転移やアルキル基の環化などが起こり、初期反応の様式もかなり複雑になることが認められた。

本研究は *s*- および *t*-アルキルベンゼンのアルキル基の構造と初期反応との関係を求めることを目的として行なったもので、アルキル基の炭素骨格の異なる *s*-アルキルベンゼン (直鎖パラフィンにフェニル基の置換したものおよびその側鎖に枝分れのあるもの) および若干の *t*-アルキルベンゼンと塩化アルミニウムとの反応を検討した。トランスアルキル化の生成物であるベンゼン、脱アルキルの生成物であるパラフィンおよびフェニル基の異性化物である単環系芳香族炭化水素 (一部ものはさらに二環系の生成物) を分析してトランスアルキル化、脱アルキルおよびフェニル基の転移などの諸反応を比較し、これらの反応の相互関係を求めてそれらの反応機構を考察したものである。

2 実 験

2.1 アルキルベンゼン

実験に使用したアルキルベンゼンは表 1 に示したもので、すべてグリニャール反応によって合成し、できる限り純粋なものを使用した。

2.2 アルキルベンゼンの反応

アルキルベンゼンにその 10 分の 1 量の *n*-ヘプタンを基準物

*1 この報文を「アルキルベンゼンの反応 (第 5 報)」とする。

*2 前報 (第 4 報)、井藤一良、倉重力也、浜中佐和子、小川雅弥、工化、71, 1570 (1968)。

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

*4 Toshiro KIMURA 現在、富士色素工業 (株)：兵庫県。

1) 井藤、倉重、浜中、小川、工化、70, 918 (1967)。