1-フェニル-2-トリルエタンの Friedel-Crafts 型転位反応

(昭和 46 年 5 月 22 日 受 理)

国近 三吾・岡 信三郎・杉山 卓・一居 誠*

$\text{AlBr}_3 \cdot \text{HBr}$ 触媒存在下, 種々の溶媒中で, 3 種の 1-フェニル-2-トリルエタン (PTE) の転位反応を研究した。すなわち, 供試料 PTE 異性体およびトランスアルキル化により生じた 1,2-ジフェニルエタン (DPE) または 1,2-ジトリルエタン (DTE) の mol% の経時変化をガスクロマトグラフィーで定量したところ, ベンゼン中, 50°C で反応を行なった場合には, PTE の *o*-, *m*-, *p*-体のいずれを用いても, 数十分後で 3 異性体の分布は一定値 (5% *o*-, 78% *m*-, 17% *p*-) となり, DPE はその後一定速度で増加した。反応初期の DPE 生成速度は, *o*-, *p*-体にくらべて *m*-体からではかなり小さかった。同様な条件下, トルエン中で反応を行なうと, トランスアルキル化はベンゼン中とはほぼ同じ速さで起こり, PTE と DTE はそれぞれ一定の異性体分布をもった。これらの実験結果から, PTE の異性化は, 速い分子内 1,2-シフトによって進み, トランスアルキル化は, 律速段階に側鎖の H-引き抜きを含む機構を経由すると考えられる。

1 緒 言

第一級アルキルベンゼンの不均化 (トランスアルキル化) は主として第一級カルボニウムイオンを経由しない機構によると考えられている¹⁾²⁾。しかし, 通常の第一級アルキル基と異なり, 2-アリールエチル基の分子間転位に関する定量的な報告はまだなされていない。

著者らは, さきに, Friedel-Crafts 触媒による 1,2-ジトリルエタンの転位反応を行ない³⁾, 異性化がおもに分子内 1,2-シフトにより進むことを見いだしたが, 分子間転位については, トルエン中よりベンゼン中の方がいじむしく速いという一見異常な結果を得た。本報では, 既報との関連で, 2-アリールエチル基のトランスアルキル化の機構を解明するため, 種々の溶媒中で $\text{AlBr}_3 \cdot \text{HBr}$ 触媒による 1-フェニル-2-トリルエタンの転位反応を行なった。

2 実 験

2.1 試 薬

出発物質として用いた 1-フェニル-2-トリルエタンの 3 異性体 (*o*-, *m*- および *p*-体) はつぎの方法によってそれぞれ純品を合成した。

1-フェニル-2-(*o*-トリル)エタンの合成: 塩化ベンジル 58 g (0.46 mol) を常法によってエーテル中でマグネシウム 12.2 g (0.50 g-atom) に作用させ Grignard 化合物とし, これに *o*-トリルニトリル 50 g (0.42 mol) を加えた。この混合物を 3 時間かきまぜたのち, 碎氷に濃塩酸を加えた中へ注ぎ, エーテルを除いて煮沸すると, 黄色の油状物質が分離した。この油状物質は冷却すると固化するが, これをエーテルで抽出し, 洗浄, 乾燥後, エーテルを留去して減圧蒸留した。bp₆ 148~152°C。こうして得られた⁴⁾

粗製のベンジル *o*-トリルケトン を常法によりセミカルバゾンとし, ベンゼンで数回再結晶した。収量 16.5 g (*o*-トリルニトリルに対する収率 14%), mp 182~185°C。つぎにこのセミカルバゾン 5.3 g (0.02 mol) を 60 ml のトリエチレングリコールを溶媒として, Huang-Minlon の方法⁵⁾によって還元し, 1-フェニル-2-(*o*-トリル)エタンを得た⁶⁾。3.2 g (収率 82%), bp₃ 111~112°C。同様に *m*- および *p*-体を合成した。

1-フェニル-2-(*m*-トリル)エタン: bp₃ 110~111°C。

1-フェニル-2-(*p*-トリル)エタン⁷⁾: bp_{3.5} 111~112°C。

3 種の化合物はそれぞれ, IR, NMR スペクトルで構造を確認し, ガスクロマトグラフィーで単一物質であることを確かめた。1,2-ジフェニルエタンおよび 1,2-ジトリルエタン (6 異性体) はすべて既報³⁾にしたがって合成した。

キシレンは市販の特級品を精留して用いた。ベンゼン, トルエン, 二硫化炭素, シクロヘキサン, ニトロメタンはいずれも常法により精製, 乾燥して用いた。

触媒としては市販の無水臭化アルミニウムをそのまま用い, HBr を助触媒とした。HBr は精製, 乾燥したテトラリンに臭素を滴下して発生させたガスを, テトラリンを入れたトラップおよびアセトン-ドライアイス冷却トラップ中を通して用いた。

2.2 反応方法

既報³⁾に準ずる。

2.3 分析法

フェニルトリルエタンの転位生成物の分析については既報³⁾と同様である。キシレンの異性化生成物は, 柳本製作所の GCG-220 ガスクロマトグラフ (熱伝導度検出器付) にペンテン 35 + DIDP ネオバック 1 A 充填カラム (5 m) を付け, 温度 68°C , 水素キャリアーガスの流速 30 ml/min で分析した。キシレンの分析値の相対誤差は $\pm 3\%$ 以内であった。

3 結 果

ベンゼン中, フェニルトリルエタン (PTE) と臭化アルミニウムの濃度はともに 0.08 mol/l, 温度 50°C の同一条件下で *o*-, *m*-, および *p*-体から出発した転位反応の結果をそれぞれ図 1, 図 2 および図 3 に示す。

5) Huang-Minlon, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 2488 (1946).

6) M. A. McMahon, S. C. Bunce, *J. Org. Chem.*, **29**, 1515 (1964).

*1 Sango KUNICHIKA, Shinzaburo OKA, Takashi SUGIYAMA, Makoto ICHII 京都大学化学研究所, 京都府宇治市五ヶ庄

1) 鈴木仁美, 有合成, **23**, 713 (1965).

2) H. J. Shine, "Aromatic Rearrangements", Elsevier Pub. Co., New York, N. Y. (1967) p. 12.

3) 国近三吾, 岡 信三郎, 杉山 卓, 井上長三, 一居 誠, 日化, **92**, 539 (1971).

4) R. R. Otter, R. L. Shriner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 887 (1951).

図1 ベンゼン中 *o*-PTE の転位 図2 ベンゼン中 *m*-PTE の転位 図3 ベンゼン中 *p*-PTE の転位

いずれの場合も、PTE の異性化とともにベンゼンへのトランスフェネチル化(トランスアルキル化)が起こり、1,2-ジフェニルエタン(DPE)を生ずる。反応が進むにつれてガスクロマトグラムにベンゼン、トルエン、DPE および PTE 以外のごく微量の副生物のピーク(エチルベンゼン、ジフェニルメタンなど)が現われるが、10時間後でもその総量は 5 mol% を越えなかった。

トランスアルキル化により PTE の一部が常時 DPE へ変化するにもかかわらず、3 種の異性体についてみると、*o*-, *m*-, *p*-体のいずれを出発物質として用いても、反応開始後 50~60 分でそれらの濃度比は 5% *o*-, 78% *m*-, 17% *p*-体と一定になり、経時変化を示さなくなる。DPE の生成速度は出発物質によって異なり、*o*-, *p*-体にくらべて *m*-体からではかなり遅い。また図からも明らかのように、PTE の異性体分布が一定値に達したのちは、DPE の生成速度は PTE の濃度に依存しなくなる。PTE は一方的に DPE に変化し、15 時間後にはコン跡量となる。触媒量を 1/4 ($[AlBr_3] = 0.02 \text{ mol/l}$) とし、他をすべて同じ条件のもとで転位させると、触媒量が多い場合と同じ経過をたどって、約 7 時間後に異性体分布は一定比、8% *o*-, 69% *m*-, 23% *p*-体となった。この値は、Allen 氏によるキシレン⁷⁾、エチルトルエン⁸⁾、Olah 氏によるジエチルベンゼン⁹⁾、メチルジフェニルメタン¹⁰⁾の場合などにみられる異性化の平衡混合物の組成に近い。

同様な条件下で、転位反応をトルエン中で行なうと、PTE の異性化はベンゼン中とほぼ同じ経過をたどって、約 2 時間後に一定の異性体分布(8% *o*-, 73% *m*-, 19% *p*-体)に達するが、トランスアルキル化はいちじるしく遅くなる。*o*-体を転位させた場合、生じた 1,2-ジトリルエタン(DTE)の 6 異性体はつねに一定の異性体分布をたもちながら増加し、その総量は 1 時間後で 7.2 mol%, 2 時間後で 18.2 mol% にしかならない。DTE の異性体分布は、トルエン中、同一条件下で DTE を異性化させた場合の平衡値⁷⁾ 42% *m*, *m'*-, 35% *m*, *p'*-, 12% *o*, *m'*-, 7% *p*, *p'*-, 4% *o*, *p'*-体とほぼ一致する。

反応をニトロメタン中、他は同一条件下で行なったとき(均一反応)は、35 時間後でも転位反応は認められなかった。二硫化炭素中(30°C)およびシクロヘキサン中(表 1)での異性化は、それぞれベンゼン中、同温度の場合と同じ傾向を示すが、反応はいちじるしく遅くなり、溶媒に不溶な重合物が副生し、シクロヘキサン中では約 10 時間後に触媒活性は失われた。また、これらの溶媒中では、副生成物として DPE が生じるが、その量は二硫化炭素中では 3 時間後で 5 mol%, シクロヘキサン中では 10 時間後で 3 mol% に達した。

4 考 察

4.1 位置異性化

ベンゼンおよびトルエン中での場合、転位生成物中からベンゼン核にフェネチル基または 2-トリルエチル基を 2 個以上有する

- 7) R. H. Allen, L. D. Yats, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5289(1959).
- 8) R. H. Allen, L. D. Yats, D. S. Erley, *ibid.*, **82**, 4853(1960).
- 9) G. A. Olah, M. W. Meyer, N. A. Overchuk, *J. Org. Chem.*, **29**, 2313(1964).
- 10) G. A. Olah, J. A. Olah, *ibid.*, **32**, 1612(1967).

図 4 PTE の ト ラ ン ス フ ェ ネ チ ル 化 (S_N2 型機構)表 1 シクロヘキサン中 o -PTE の異性化[PTE] = [AlBr₃] = 0.08 mol/l, 50°C

時間 (min)	PTE 異性体分布 (%)			DPE (mol%)
	o -	m -	p -	
2	98.9	1.1		
4	97.6	2.4		
6	96.4	3.6		
10	95.2	4.8		
15	93.1	6.9		
20	92.1	7.9		
25	91.2	8.8		
30	89.4	10.6		
40	87.8	12.2		
50	85.4	14.6	微量	
60	83.1	16.2	0.7	微量
80	80.9	18.2	0.9	0.5
120	76.5	22.0	1.5	0.6
180	71.5	26.4	2.1	0.7
240	67.1	29.6	3.3	1.0
300	61.5	33.9	4.6	1.4
420	52.2	40.3	7.5	1.9
600	44.4	44.3	11.3	3.1
840	40.2	46.5	13.3	3.6
1140	39.7	46.7	13.6	3.7
1500	39.5	47.0	13.5	3.7

表 2 ベンゼン中 o -キシレンの異性化[キシレン] = [AlBr₃] = 0.08 mol/l, 50°C

時間 (min)	キシレン (%)		
	o -	m -	p -
2	95.5	4.5	
6	94.4	5.6	
20	90.8	9.2	
30	89.1	10.9	
40	82.2	17.8	微量
50	81.0	18.1	0.9
60	78.6	20.4	1.0
120	66.7	30.4	2.9
240	47.3	47.1	5.6
360	27.9	60.7	11.4

一つは、図 4 に示すように σ -錯体 [1] への溶媒のベンゼンによる求核置換¹²⁾である (トルエン中では 2-トリルエチル基がトルエンに移る)。トランスアルキル化の速度は [1] の濃度に比例するので、 m -体にくらべて安定な σ -錯体を形成しやすい o -, p -体から、よりすみやかに DPE が生ずる。トルエンはベンゼンよりも塩基性が高く、触媒とより安定な σ -錯体をつくるため、これと [1] に相当する σ -錯体との間に H^+ が平衡的に分布し、相対的に酸濃度の低下をもたらすので、トルエン中では異性化およびトランスアルキル化ともベンゼン中より比較的遅くなると考えられる。トルエン中での DPE の反応が、ベンゼン中での DTE の反応にくらべていちじるしく遅いという興味ある結果をさきに報告したが¹³⁾、その場合には、トランスアルキル化のはやさを直接的に比較することは不可能であった。本報では、3 異性体の分布が一定になる時点でのトランスアルキル化生成物の mol% をくらべることによってそれが可能となり、ベンゼン中とトルエン中とでは、トランスアルキル化がほぼ同程度の速さで起こっていると考えられる。しかし、一般に求電子試剤に対して、トルエンはベンゼンよりも反応性に富むと考えられているので、さきに述べた程度の酸濃度の差だけでは、両溶媒中で、トランスアルキル化速度が同程度にしかならないことを説明するのに S_N2 型の機構では十分でない。また、この機構では、DPE の生成速度は少なくとも PTE に関して一次となるが、一定の異性体分布になったのち、これが PTE の濃度に無関係となること (図 5) を説明できない。

一方、Streitwieser ら¹³⁾によれば、DPE の生成は図 6 に示すような経路をたどる。まず、系内の R^+ (PTE の不純物として含まれている微量のスチルベン誘導体と H^+ とから生じたカチオンなど) によって側鎖のメチレン基の水素陰イオンが引き抜かれ、

化合物は検出されなかった。これは、PTE 分子同志の不均化生成物が生じて、ただちに脱アルキル化を起こして、過剰の溶媒分子に移動基が移ってしまう結果と考えられる。二硫化炭素やシクロヘキサン中で、DPE や他の高沸点物が生じるのは主としてこの不均化反応によるが、大過剰の芳香族溶媒中の異性化について考えるかぎり、不均化の影響は無視できる。また、この条件下では、メチル基が分子間的に移動しないことは知られており¹¹⁾、それはトルエン中での反応でキシレンがまったく生じないこと、 o -キシレンをベンゼン中、50°C で異性化させたとき (表 2)、トランスアルキル化生成物が生じないことから明らかである。さらに、既報と同じ議論によって、図 1~3、表 1, 2 から位置異性化は $o \rightleftharpoons p$ 直接転位を含まないと考えられる。

以上のことから、異性化はほぼ完全に分子内転位であり、それはおもにフェネチル基による一連の 1,2-シフト機構¹⁴⁾で進むと結論できる。PTE が一定の組成比をたもちながら DPE (トルエン中では DTE) へ変化してゆくことから、異性化 (分子内転位) はトランスアルキル化 (分子間転位) よりもはるかにすみやかに進行すると考えられる。

4.2 トランスアルキル化

トランスアルキル化の機構に関しては、つぎの二つの考え方がある。

11) D. A. McCaulay, A. P. Lien, *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 6246(1952).

12) D. A. McCaulay, A. P. Lien, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 2407, 2411(1953); H. C. Brown, C. R. Smoot, *ibid.*, **78**, 2176(1956).

13) A. Streitwieser, Jr., L. Reif, *ibid.*, **86**, 1988(1964).

ベンゼン中: ●(o- から), ■(m- から),
▲(p- から)~DPE
トルエン中: ○(o- から)~DTE

図 5 PTE のトランスアルキル化生成物 (50°C)

生じたカチオン〔2〕にベンゼンが付加して中間体〔3〕をつくる。〔3〕からトリル基が脱離して〔4〕とトルエンとが生ずる。ついで、〔4〕が他の PTE(または DPE)から H^- を引き抜いて、反応は連鎖的に進む。反応の律速段階は H^- の引き抜き過程であるから、反応初期のトランスアルキル化の容易さは、カチオン〔2〕の安定性に依存する。したがって、〔2〕で *m*-位よりも *o*-, *p*-位にメチル基をもったカチオンが安定で、トランスアルキル化は *m*-位よりも *o*-, *p*-位からの方がよりすみやかに進行する。さらに、トルエン中でのトランスアルキル化のためには、〔2〕に相当する

図 6 PTE のトランスフェニル化(アリールアルキルカチオン-アルキル化機構²³⁾)

カチオン $CH_3PhCH_2C^+HPh$ の生成が必要であるが、このカチオンは〔2〕に比較して不安定で生成しにくいので、ベンゼン中とくらべてトルエン中ではトランスアルキル化は遅くなると考えられる。〔4〕が必ず他の PTE(または DPE)から H^- を引き抜かないかぎり反応はつづかず、他の段階は速いので、一定の異性体分布に達したのちは〔2〕は定常状態濃度となり、このカチオン連鎖反応は一定速度で進む。副生物のジフェニルメタンも、〔4〕へベンゼンが付加した 1,1,2-トリフェニルエタンの切断反応¹⁴⁾によって生成すると推定される。中間体〔3〕は著者らが用いた程度の希薄溶液でなくとも、反応の性質として当然ごく低濃度であるから、これを高沸点残留物中から同定することは不可能であった。

以上のことから、2-アリールエチル基の分子間転位に関しては、 S_N2 型機構によるよりも、アリールアルキルカチオン-アルキル化機構による方が実験結果を合理的に説明できる。

- 14) R. M. Roberts, E. K. Baylis, G. J. Fonken, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 3454(1963).

糖類から生成される緑色ケイ光物質の消光^{*1,*}

(昭和 46 年 5 月 31 日受理)

橋本 二郎^{*3}・吉 弘 芳 郎^{*1}

既報の緑色のケイ光物質(以下 GFS と略す)の水溶液を放置しておくときケイ光の消光がみられる。GFS 水溶液に窒素、空気および酸素を飽和させて、その経時変化を調べた結果、光と酸素が消光を促進する因子であることが明らかとなった。GFS は比較的酸化されやすく、酸化されてケイ光を失うという実験結果から、GFS 水溶液を放置したときの消光の要因は光酸化反応であると推定される。

また、D-フルクトースの酸分解溶液中に存在する分解生成物中には、消光の因子となるものは考えられない。むしろ D-フルクトース、5-ヒドロキシメチル-2-フルアルデヒド以外のある種の酸分解生成物が放置中に GFS または GFS 同様の緑色のケイ光を発する物質に変化するか、あるいは GFS の消光を抑制するものと思われる。

1 緒 言

D-フルクトース、スクロース、ラフィノースなどフラノース環

*1 この報文を“糖類から生成されるケイ光物質(第 7 報)”とする。

*2 前報(第 6 報)、橋本 二郎、日化、90, 1275(1969)。

*3 Jirō HASHIMOTO 東京都立神代高等学校、調布市若葉町

*4 Yoshirō YOSHIIHRO 明治大学工学部、川崎市生田

を含む糖類を酸分解すると緑色のケイ光物質(以下 GFS と略す)が得られる。この水溶液を放置しておくとき、そのケイ光は目をもって減衰する。GFS の構造を明らかにするための研究を進める上で、抽出した GFS 水溶液をできるだけ変化させないで保存するためと、構造解明の手がかりを得るため、GFS の消光について知る必要があった。従来、有機ケイ光物質が光で励起されて消