(日本化学会誌, 1979, (7), p. 925~930)

アルキルベンゼンのトランスアルキル化における 錯体層に関する研究 —ジエチルベンゼン- AlCl_3 -HCl 系反応について—

(1979 年 2 月 16 日 受理)

南部 信義・山本金生・浜中佐和子・小川 雅弥*

p-および *m*-ジエチルベンゼンの AlCl_3 -HCl 系触媒による反応で、得られた錯体層中のベンゼニウムイオン類の挙動を ^{13}C -NMR によって調べ、その結果からトランスアルキル化の反応機構を考察した。*m*-ジエチルベンゼンの場合、比較的安定な *m*-ジエチルベンゼニウムイオンが得られたが、*p*-ジエチルベンゼンでは容易にエチルカチオンを脱離するため安定な *p*-ジエチルベンゼニウムイオンが得られなかった。これは *p*-ジエチルベンゼンのエチル基の置換した環炭素の電子密度が高く、容易にプロトン付加が起こるためと考えられた。これらの結果から、*p*-ジエチルベンゼンの反応はまずトランスアルキル化によりエチルベンゼンと 1,2,4-トリエチルベンゼンができ、エチルカチオンの分子内転移によって *m*-ジエチルベンゼンと 1,3,5-トリエチルベンゼンが得られ、一方、*m*-ジエチルベンゼンの反応はまずプロトン化された *m*-ジエチルベンゼニウムイオンが安定なために反応が進みにくく、プロトンの転移とエチルカチオンの脱離が律速段階になっていることが考察された。

1 緒 言

アルキルベンゼンのトランスアルキル化機構については多数の研究が行なわれたが、反応系の錯体層を直接研究したものは少なく、とくに工業的に用いられる AlCl_3 -HCl 系触媒によるトランスアルキル化反応の錯体層については行なわれていない。著者らは、1,3,5-トリアルキルベンゼン類が AlCl_3 -HCl 系錯体層中で安定な 2,4,6-トリアルキルベンゼニウムイオンになり Al_2Cl_7^- アニオンとイオン対をつくることを示した¹⁾。またエチルベンゼンの AlCl_3 -HCl 系触媒によるトランスアルキル化においては、生成した 1,3,5-トリエチルベンゼン(以下 *s*-TEB と略記する)のみがその安定なベンゼニウムイオンを形成すること、およびエチルベンゼンのかわりにテトラ-あるいはペンタエチルベンゼンに対しベンゼンをそれぞれ3あるいは4倍モル加えて、ベンゼン環とエチル基の比が 1:1 になるような混合物をつくり反応させても、エチルベンゼンからのものと同じ組成の生成物を与え、トリエチルベンゼンより塩基性が大きいテトラ-およびペンタエチルベンゼンは消失することを示した²⁾。

本研究はこれに関連して、同じトランスアルキル化物を与えると考えられる *p*-ジエチルベンゼンおよび *m*-ジエチルベンゼン(以下 *p*-DEB および *m*-DEB と略記する)の AlCl_3 -HCl 系触媒によるトランスアルキル化反応の反応過程について検討した

ので、錯体層中のベンゼニウムイオンの挙動を ^{13}C -NMR によって求め、両化合物の反応の相違を明らかにするとともに、これらの結果から両化合物のトランスアルキル化の反応機構を検討したものである。

2 実 験

2.1 原 料

合成原料および標準化合物として用いたエチルベンゼン類は常法によって合成し、精留によって純品と認められるもの、およびそのうちの一部のものは市販標準用化合物を用いた。また *p*-DEB および *m*-DEB 混合物はエチルベンゼンのトランスアルキル化物のジエチル留分を用いた。 AlCl_3 は市販特級品をそのまま用い、反応系中で昇華して反応させた。

2.2 反 応

反応はジエチルベンゼンに一定量の AlCl_3 と HCl を昇華導入する方法(反応(I))と逐次 AlCl_3 と HCl を導入していく方法(反応(II))によって行なった。

反応(I)は、くび長三角フラスコ(30 ml)に側管のある反応容器³⁾を用いて行なった。反応容器に *p*-DEB または *m*-DEB を 14 g とり、側管の末端に AlCl_3 約 14 g を入れ、これを外部より加熱昇華して AlCl_3 が反応液に溶解しなくなるまで導入したが、この量はつねに側管に入れた量の約半量になった。このとき、同時に発生する HCl ガスは反応液に吸収された。反応液を 2°C にたもちかきまぜて、一定時間ごとにかきまぜを止め下層に分離し

* 関西大学工学部応用化学科, 564 吹田市千里山

1) N.Nambu, N.Hiraoka, K.Shigemura, S.Hamanaka, M.Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 3637(1976).2) N.Nambu, K.Yamamoto, S.Hamanaka, M.Ogawa, *ibid.*, 投稿中.3) Y.Okami, N.Otani, D.Katoh, S.Hamanaka, M.Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 1860(1973).

Table 1 Reactions of *p*-DEB and *m*-DEB with $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$

Starting material	Reaction conditions		Transalkylated products (mol%)						Al (wt %)
	Temp. (°C)	Time (hr)							
	2	0	—	—	—	100	—	—	6.6 ^{b)}
	2	0.5	—	23.7	10.7	27.5	11.4	26.7	
	2	1	—	24.6	12.1	20.4	5.0	37.9	
	r. t. ^{a)}	120	4.5	20.8	19.9	10.1	—	44.7	
	2	0	—	—	100	—	—	—	5.6
	2	0.5	—	4.7	90.0	0.5	—	4.8	
	2	2	trace	23.4	50.8	2.2	—	23.6	
	r. t. ^{a)}	120	3.9	24.5	22.4	11.0	trace	38.2	

a) r. t.: Room temperature.

b) The formation of 37.1 wt% HA_2Cl_7 , which probably makes ion pair with about 27 mol% of *s*-TEB.

た錯体層の一部をビベットで取り出し、ドライアイス-メタノールで冷却し、ただちに ^{13}C -NMR スペクトルを測定し、またその一部を水で分解して VPC 分析した。若干の試料採取後、室温で 120 時間反応させた。

反応 (II) はかきまぜ機を付した三つろフラスコ (200 ml) に HCl ガス導入管をつけジエチルベンゼン混合物 50 g を入れかきまぜながら 15 分ごとに分析試料を採取し、同時に AlCl_3 を少量ずつ加えて、2°C で 2 時間反応させた。初め AlCl_3 はよく溶解したが、溶解しにくくなると HCl ガスを吹き込んで溶かした。2 時間後反応液が粘稠になったので AlCl_3 を添加せずに 5°C で 2 日間、さらに室温で 20 日間反応させた。

2.3 測定と分析

反応生成物および標定用化合物の ^{13}C -NMR スペクトルの測定は日本電子製 JNM-PS-100/EC-100 型 FT-NMR スペクトロメーターを用い、完全プロトンデカップリングによって求めた。観測周波数 25.15 MHz で、重アセトンおよび TMS を入れたキャピラリー管 (3 mmφ) を試料管 (10 mmφ) の中央に置き、この TMS を基準として化学シフトを求めた。

VPC 分析は島津製作所製 GC-3 AF 型ガスクロマトグラフを用い、アビエソングリス L10% を充てんした 3 mmφ×3 m カラムによって温度 160°C で求めた。

錯体層中の Al の定量はオキシン法⁴⁾によって行なった。

3 結果と考察

一般に $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ 系触媒によるトランスアルキル化反応においては、反応液は二層にわかれ、上層は原料およびトランスアルキル化物からなる炭化水素層に、下層はアルキルベンゼン: AlCl_3 : HCl のモル比が 1:2:1 の錯体 ($\text{ArH}_2^+\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$) に上層のアルキルベンゼン類が溶解した錯体層になる¹⁾。したがって過剰の AlCl_3 を昇華導入しても HCl とのモル比が 2:1 以上には溶解せず結晶として残るので、アルキルベンゼンと AlCl_3 が過剰の条件下で反応させたことになり、錯体層の量は HCl の量によって変わるが、その成分はほぼ一定になる。 HCl は AlCl_3

Fig. 1 ^{13}C -NMR spectra of the complex layers from the reaction system *p*-DEB- $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$

(a): Measured at -50°C after reaction for 0.5 hr at 2°C

1: 3,5- T_s^* (199.1), 2: 1- T_s^* (197.6), 3: 1-M, 4: 1,4- D_p , 5: 2,6- T_s^* (131.9), 6: 3,5-M, 7: 2,6-M, 8: 2,3,5,6- D_p , 9: 4-M, 10: 4- T_s^* (52.2), 11: $\text{CH}_2\text{-T}_s^*$ (33.7), 12: $\text{CH}_2\text{-M, D}_m$, 13: $\text{CH}_3\text{-M, D}_p, \text{D}_m$, 14: $\text{CH}_3\text{-T}_s^*$ (13.8)

(b): Measured at 30°C after reaction for 120 hr at room temperature

1: 1,3,5- T_s^* (192.6), 2: 1,3- D_m , 3: 1-M, 4: 1,4- D_p , 5: 3,5-M,5- D_m , 6: B, 2,6-M, 2,3,5,6- D_p , 2- D_m , 7: 4-M, 8: 4,6- D_m , 9: $\text{CH}_2\text{-T}_s^*$ (34.0), 10: $\text{CH}_2\text{-M, D}_p, \text{D}_m$, 11: $\text{CH}_3\text{-M, D}_p, \text{D}_m$, 12: $\text{CH}_3\text{-T}_s^*$ (14.3)

B: Benzene, M: Ethylbenzene, D_p : *p*-DEB, D_m : *m*-DEB, T_s^* : Protonated *s*-TEB (see Table 2)

昇華時に AlCl_3 に吸蔵されていた水分によって発生すると考えられ、その量が各実験ともほぼ一定であったので錯体層は毎回反応液のほぼ半量になったものと思われる。

表 1 に *p*-DEB および *m*-DEB と AlCl_3 および HCl との反応における錯体層を水で分解したのちのトランスアルキル化物の

4) 有機微量分析研究懇談会編集, “有機微量定量分析”, 南江堂 (1969) p.422.

Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of the complex layers from the reaction system $m\text{-DEB-AlCl}_3\text{-HCl}$

(a): Measured at 0°C after reaction for 0.5 hr at 2°C
 1: 1,3- D_m^* (159.3), 2: 5- D_m^* (140.6), 3: 2- D_m^* (128.7), 4: 4,6- D_m^* (118.3), 5: $\text{CH}_2\text{-D}_m^*$ (31.4), 6: $\text{CH}_3\text{-D}_m^*$ (16.3)

(b): Measured at 0°C after reaction for 2 hr at 2°C
 1: 1,3,5- T_s^* (198.6), 2: 1,3- D_m^* (153.7), 3: 1-M, 4: 1,4- D_p , 5: 5- D_m^* (135.9), 6: 3,5-M, 7: 2,6-M, 2,3,5,6- D_p , 8: 2- D_m^* (128.6), 9: 4-M, 10: 4,6- D_m^* (123.3), 11: $\text{CH}_2\text{-T}_s^*$ (34.4), 12: $\text{CH}_2\text{-M, D}_m^*$ (30.8), 13: $\text{CH}_2\text{-D}_p$, 14: $\text{CH}_3\text{-M, D}_p$, D_m^* (16.6), 15: $\text{CH}_3\text{-T}_s^*$ (13.6)

M: Ethylbenzene, D_p : $p\text{-DEB}$, D_m^* : Protonated $m\text{-DEB}$, T_s^* : Protonated $s\text{-TEB}$ (see Table 2)

Table 2 ^{13}C chemical shifts^{a)} for ring carbons in ethylbenzenes

Symbol	Compound	^{13}C chemical shifts ^{a)}
B		C_{1-6} , 128.5
M		C_1 , 144.7; $\text{C}_{3,5}$, 128.7; $\text{C}_{2,6}$, 128.2; C_4 , 126.0
D_p		$\text{C}_{1,4}$, 141.8; $\text{C}_{2,3,5,6}$, 128.5
D_m		$\text{C}_{1,3}$, 144.7; C_5 , 128.7; C_2 , 127.7; $\text{C}_{4,6}$, 125.5
T_a		C_4 , 142.2; C_2 , 141.9; C_1 , 139.3; C_3 , 129.1; C_6 , 128.6; C_5 , 126.2
T_s		$\text{C}_{1,3,5}$, 144.7; $\text{C}_{2,4,6}$, 125.6

a) Chemical shifts are in ppm relative to internal (capillary) TMS.

モル比を示し、図1および図2には、それらの錯体層の代表的なものの ^{13}C -NMR スペクトルを示した。

3.1 $p\text{-DEB}$ の反応

図1(a)に 2°C で反応後 0.5 時間の錯体層のスペクトルを、(b)に室温で 120 時間反応後のものを示した。これらのスペクトルの各ピークの帰属は、別に測定した各成分の標定用化合物の化学シフト値⁵⁾、表2を参考にして行なった。帰属したピークは表2に示した成分の記号と炭素番号をスペクトルに示した。またプロトン化したエチルベンゼン類⁶⁾⁷⁾の化学シフトは測定ごとに異なるので実測値を記した⁸⁾。

スペクトル(a)は、表1の成分の分析結果と矛盾なくすべてのピークを帰属できた。 $m\text{-DEB}$ および 1,2,4-トリエチルベンゼンは約 10 mol% 存在するが、一部プロトン付加が起こり、全体としてピークが小さく認められなかった。 $s\text{-TEB}$ はプロトン付加によって、そのほとんどがベンゼニウムイオンになった。その

1,3,5-位環炭素のピークは分子内のプロトン移動によって幅広くなるはずであるが、このスペクトルの測定は -50°C で行なったのでプロトン交換速度が低下し、各ピークが分離して測定された。

スペクトル(b)は、反応が、表1の結果から多量の $s\text{-TEB}$ が存在することからわかるように、ほぼ平衡に達したときの錯体層のものである。このときの Al の分析結果から Al_2Cl_7^- アニオンとイオン対をつくるプロトン化された $s\text{-TEB}$ は約 27 mol%⁹⁾ になるので、プロトン化されない $s\text{-TEB}$ が約 17 mol% 残ることになる。スペクトル(b)は 30°C で測定したもので、プロトン化した $s\text{-TEB}$ とプロトン化していないものとの間に分子間のプロトン交換が起こり、1,3,5-位環炭素は δ 192.6 に幅広いピークを与えた。また $m\text{-DEB}$ の環炭素のピークは純化合物の化学シフトを示しプロトン化されていないことが認められた。

以上から、 $p\text{-DEB}$ の反応は最初は $\sigma\text{-ジエチルベンゼニウムイオン}$ の生成によって始まるが、ただちにトランスアルキル化が起こり、生成した $s\text{-TEB}$ および $m\text{-DEB}$ がプロトン化され、これらが安定なためにトランスアルキル化の速度が遅くなり、平衡状態ではすべてのプロトンが $s\text{-TEB}$ に捕捉され Al_2Cl_7^- と安定なイオン対になることが認められた。

3.2 $m\text{-DEB}$ の反応

図2は $m\text{-DEB}$ の反応によって得た錯体層の ^{13}C -NMR スペ

- モノー およびジエチルベンゼン類の化学シフト値は、山崎満、武内次夫、松下和弘、工化、74、656(1971)によって報告されている。
- G. A. Olah, R. J. Spear, G. Messina, P. W. Westerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4051(1975).
- D. Fărcașiu, M. T. Melchior, L. Craine, *Angew. Chem.*, 89, 323(1977).
- プロトン化したエチルベンゼン類は、プロトン化していないものとの間にプロトン交換が起こりシグナルは融合し、その化学シフト値は両者の存在比に応じてシフトするので反応条件によって一定にならない。しかしシグナルは幅広くなるので識別は容易である。

9) 錯体中の Al が 6.6 wt% で HAl_2Cl_7 (M. W. 303.5) は 37.1 wt% になり、これとイオン対をつくる $s\text{-TEB}$ は 19.8 wt%。錯体層中のエチルベンゼン類の総量は 100-37.1=62.9 wt% で、このうち $s\text{-TEB}$ の 44.7 mol% を wt% になおすとエチルベンゼン類中では 52.4 wt%、全錯体層中では 33.0 wt% になるので、 $s\text{-TEB}$ のプロトン化されたもののエチルベンゼン類中の mol% は $44.7 \times (19.8/33.0) = 26.8 \approx 27 \text{ mol\%}$ になる。

Table 3 Reaction carried out by adding successively AlCl_3 and HCl to diethylbenzene mixture^{a)}

Reaction conditions			Transalkylated products (mol%)					
AlCl_3 mols per mol diethylbenzene	Temp. (°C)	Time (hr)
0	2	0	—	—	54.8	45.2	—	—
0.3	2	0.25	—	15.2	42.6	19.7	6.3	16.2
0.5	2	0.5	—	20.8	37.2	15.4	5.0	21.6
0.6	2	0.75	trace	27.1	34.0	12.4	3.9	22.6
0.8	2	1	trace	29.5	32.4	9.2	3.2	25.7
1.0	2	1.25	trace	31.1	31.2	7.3	2.5	27.9
1.2	2	1.5	2.9	33.4	28.7	3.2	1.6	30.2
1.4	2	1.75	7.1	25.7	33.6	3.0	1.7	28.9
1.6	2	2	12.8	6.2	44.4	1.8	1.5	33.3
1.6	5	48	17.1	4.3	36.7	1.5	1.9	38.5
1.6	r. t. ^{b)}	480	26.3	2.4	15.1	—	—	56.2

a) The meta : para ratio of the diethylbenzene mixture was 54.8 : 45.2.

b) r. t.: Room temperature.

クトルを示し、(a)は反応後 0.5 時間、(b)は 2 時間後のものである。室温で 120 時間反応させたものは図 1(b) とほとんど同じ結果を示した。

スペクトル(a)はトランスアルキル化がほとんど起こっていないときのもので、*m*-DEB のみのピークが認められ、またスペクトルの測定を 0°C で行なったので、プロトン化した *m*-DEB とプロトン化していない *m*-DEB との環炭素間にプロトンの交換が行なわれ融合した幅広いピークが得られた。これらのことから *m*-DEB は *p*-DEB と異なり、安定な *m*-ジエチルベンゼニウムイオンがまず生成するためにトランスアルキル化が遅いことが認められた。

スペクトル(b)では表 1 に示したおもな生成物、エチルベンゼン、*m*-DEB および *s*-TEB が認められ、そのうち *s*-TEB の 1,3,5-位環炭素のピークは 0°C の測定のために融合して単一線となり、その化学シフト (δ 198.6) は純粋なそのベンゼニウムイオンのものに近い値を示しているので、存在するほとんどすべての *s*-TEB がプロトン化していることが認められる。なお 2,4,6-位環炭素のピークは δ 125~135 にある幅広いピークと重なっていると考えられる。また *m*-DEB の環炭素はスペクトル(a)にくらべ四つのピークが近づいていることからプロトン化している *m*-DEB が、プロトン化していないものに対する割合が減少していることを示し、反応の進行とともに *s*-TEB の生成にともなって *s*-TEB のプロトン化が進み *m*-DEB のプロトン化が減少して反応がほぼ平衡に達する状態では、図 1(b) と同様に *s*-TEB のプロトン化したもののみになるものと考えられる。

3.3 AlCl_3 と HCl を逐次添加する反応

前述の結果から一定量の HA_2Cl_7 を用いたときは、これが *s*-TEB と安定なイオン対をつくることによって反応がほぼ平衡に達することを認めたので前述 2.2 の反応 (II) によって AlCl_3 と HCl を逐次加えて反応を進めることを検討し表 3 の結果を得た。

この結果から、 AlCl_3 の添加にしたがって *p*-DEB が減少してエチルベンゼンおよび *s*-TEB が増加し、*m*-DEB も初めは減少するが AlCl_3 の添加量が増えるとエチルベンゼンがベンゼンと

m-DEB になるので増加する。最後に室温で 20 日間反応させるとエチルベンゼンをわずかに含むベンゼン、*m*-DEB および *s*-TEB の 3 成分になる。このときの錯体層のスペクトルを図 3 に示したが、*s*-TEB および *m*-DEB の環炭素のピークは鋭くなり、またその化学シフト値からも分子間のプロトン交換が起こっていないので、すべての *s*-TEB および *m*-DEB はそれらのベンゼニウムイオン¹⁾になっていることが認められた。

さらに *m*-ジエチルベンゼニウムイオンの各ピークの帰属を明らかにするため、別に *m*-キシレン (1 mol) - AlCl_3 (2 mol) - HCl 錯体を調製し、同じ条件で ^{13}C -NMR スペクトルを測定した。図 4 に示したそのスペクトルは *m*-キシレニウムイオンのもので、1,3,5-位環炭素は明瞭なピークを示すが、環のメチレン炭素 (2, 4, 6-位) のピークは分子内プロトン交換が起こっているため検出され難い状態にある。同様に *m*-ジエチルベンゼニウムイオンの

Fig. 3 ^{13}C -NMR spectrum of the complex layer obtained by a successive addition of AlCl_3 and HCl to the diethylbenzene mixture and measured at 30°C after reaction for 20 days at room temperature
1: 1,3,5- T_s^* (200.1), 2: 1,3- D_m^* (199.3), 3: 5- D_m^* (173.5), 4: 2,6- T_s^* (133.1), 5: B, 6: 2,4,6- D_m^* , 7: 4- T_s^* (52.5), 8: CH_2 - D_m^* (36.2), 9: CH_2 - T_s^* (34.4), 10: CH_3 - D_m^* , T_s^* (14.4)
B: Benzene, D_m^* : Protonated *m*-DEB, T_s^* : Protonated *s*-TEB (see Table 2)

Fig. 4 ¹³C-NMR spectrum of *m*-xylene (1 mol)-AlCl₃ (2 mol)-HCl complex at 30°C

場合も、環のメチレン炭素 (2,4,6-位) のピークは検出され難くベンゼンのピークと重なり、1,3,5-位環炭素のピークは明らかに帰属された。

3.4 トランスアルキル化の反応機構

一般に電子密度の高い環炭素の化学シフトは高磁場側にある^{10)~12)}。エチルベンゼン類の各環炭素の化学シフト値を整理し、エチル基の置換していない環炭素を化学シフト値の低いものから順にならべると図5のAの順序になり、これは電子密度の高い順であって、カチオンが付加しやすい順を示すことになる。また同様にエチル基の置換した環炭素の化学シフト値の低い順にならべると図5のBの順序はプロトンの付加の容易さを示し、したがって

エチル基の脱離の容易さを示すことになるだろう。

s-TEB と *m*-DEB が同じ程度の安定さのそれらのベンゼニウムイオンをつくることはAの順序からもっとも容易にプロトン化が起こり、さらに、このプロトンが分子内転位をしてエチルカチオンを脱離することはBの順序からもっとも困難であることによって理解される。

また、これらのAおよびBの順序を用いて、*p*-DEB および *m*-DEB のトランスアルキル化の反応過程を考えると図6の過程が推定される。

p-DEB のトランスアルキル化においては、(1)式によってエチルベンゼンとベンゼンができ、そのとき脱離したエチルカチオンは(2)式によって1,2,4-トリエチルベンゼンをつくる。一方、(1)および(2)式の反応過程でエチルカチオンの分子内転位によって得られる *m*-DEB と *s*-TEB のプロトン化物は安定に存在し、これらの濃度が大きくなってプロトン脱離が起こり *m*-DEB と *s*-TEB が生成する。

また(3)および(4)式に示したように、*m*-DEB のトランスアルキル化は、まずプロトン化された *m*-ジエチルベンゼニウムイオンが安定なために反応が進みにくく、プロトンの転位とエチルカチオンの脱離が律速段階になると思われ、その後は *p*-DEB の場合と同様に反応が進むと考えられる。

以上の考察は、表1および表3に示したトランスアルキル化の生成物の時間による変化を矛盾なく説明できるものであった。

Fig. 5 The comparison of ¹³C chemical shifts for ring carbons in ethylbenzenes

- This shows the decreasing order of stability for protonation.
- This shows the increasing tendency for transalkylation.
- Chemical shift data of unsubstituted ring carbons in Table 2.
- Chemical shift data of ethyl-substituted ring carbons in Table 2.

10) H. Spiesecke, W.G. Schneider, *Tetrahedron Lett.*, 1961, 468.

11) P.C. Lauterbur, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1839(1961); *Tetrahedron Lett.*, 1961, 274.

12) E.A. LaLancette, R.E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1941(1965).

Fig. 6 Reaction courses of transalkylation of *p*-DEB and *m*-DEB

□ : Transalkylated products.

◻ : Stable benzenium ions.

A Study on the Complex Layer of Alkylbenzene- AlCl_3 -HCl System during Transalkylation —Diethylbenzene- AlCl_3 -HCl System—

Nobuyoshi NAMBU, Kaneo YAMAMOTO, Sawako HAMANAKA
and Masaya OGAWA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Kansai University; Senriyama, Suita-shi 564 Japan

The complex layers obtained by the reactions of *p*-diethylbenzene(*p*-DEB) and *m*-diethylbenzene(*m*-DEB) with the AlCl_3 -HCl system were investigated by using ^{13}C -NMR in order to elucidate the mechanism of transalkylation of alkylbenzenes. *m*-DEB was readily protonated to give its benzenium ion (Fig. 2(a)), but *p*-DEB was rapidly transalkylated into ethylbenzene and 1,2,4-triethylbenzene, the latter being further converted to 1,3,5-triethylbenzene(*s*-TEB) which in turn was protonated to give its very stable benzenium ion (Table 1 and Fig. 1).

The transalkylation appeared to consist generally of successive dealkylation and alkylation and that the dealkylation occurs at the position of the ring carbon having the higher electron density, since the protonation of the ring carbon was the first step of this reaction. Therefore, the different behavior between *p*-DEB and *m*-DEB was explained by comparison of the ^{13}C chemical shifts of their ring carbons which were in parallel with the electron density (Fig. 5).

Namely, the stability of protonated ethylbenzenes decreased in the order *m*-DEB $\approx$ *s*-TEB > ethylbenzene > 1,2,4-triethylbenzene > *p*-DEB, whereas their reactivity gave the opposite sequence, as observed in the reaction carried out by adding successively AlCl_3 and HCl to the diethylbenzene mixture (Table 3 and Fig. 3). These results showed that the transalkylation of diethylbenzenes might occur according to the reaction courses given in Fig. 6.