(日本化学会誌, 1979, (9), p. 1210~1215)

塩化アルミニウムを主成分とする熔融塩中におけるメチルナフタレン類の異性化, 不均化および重縮合

(1979 年 2 月 22 日 受理)

太田悦郎*・井上定夫*・堂前光男*・大谷杉郎**

塩化アルミニウムを 60 mol% 含む熔融塩中で芳香族化合物が炭素化する反応の 100°C 付近における初期過程を調べた。反応物としては、タール成分の単純モデルとも見なし得るメチルナフタレンを選んだ。モノメチル体ではきわめて速い異性化による平衡の成立がみられた。ジメチル体では異性化の主生成物は 1,3-体であった。またモノおよびジメチル体とも、メチル基に関する不均化を起し、同時にテトラリンなどの還元生成物と重縮合物を生じた。ジメチル体の反応性の序列は、1,8-≡1,4->2,3->2,6->1,3->1,2-体の順であった。熔融塩にトリフルオロメタンスルホン酸を加えると反応は加速され、一方、その Lewis 酸成分を塩化亜鉛で一部あるいは全部置きかえると反応は減速されるか、あるいはまったく起こらなくなった。

この反応は、全体としてみれば水素やメチル基の分子内および分子間移動をともしつつ進む重縮合反応である。重縮合物は、異なった原料から得られたものでも、その構造や組成は近似しているらしい。

1 緒 論

本研究は、タール類の利用に関する知見ならびに熔融塩を用いる有機反応に関する知見を得る目的で、メチルナフタレン類の酸性熔融塩中における化学的挙動を調べたものである。

著者らはさきに塩化アルミニウムを 60 mol% 含有する低融点酸性熔融塩を溶媒とする芳香族化合物の炭素化反応について報告¹⁾したが、この反応の性格は、概していえば重縮合であり、タール類の重質化や改質に利用できるものであると考えられた。そこでタール類の構成成分の単純モデルとしてメチルナフタレン類を選び、これらの熔融塩中での反応を検討して前記の目的を達しようと考えた。さきに得た知見¹⁾から、メチルナフタレン類は、上記熔融塩中ではタールないしはピッチの状態を経て炭素化することが明らかなので、本研究では反応のごく初期の段階に検討の焦点をあわせ、そこで起こる異性化と不均化を重点的に調べた。また同時に起こる重縮合についても若干の予備的検討を行なった。そのほか上記熔融塩にプロトン酸を添加した場合や、組成の異なる熔融塩を用いた場合の反応も調べ、この種の反応で熔融塩の酸性の強さが重要であることも明らかにした。

酸性熔融塩中でのこの種の研究としては、吉川²⁾によるトルエンの異性化に関するものがあるが、ナフタレン類についての研

究は、まったくない。また一般にメチルナフタレン類の酸性触媒による異性化については多くの報告³⁾があるが、熔融塩を用いた例はない。

2 実 験

2.1 試 薬

熔融塩用の無機塩類には、いずれも市販試薬一級品を用いた。塩化ナトリウムと塩化カリウムは、150°C で 2 時間加熱することにより、また塩化亜鉛は一度熔融させることにより、それぞれ乾燥して用いた。その他はそのまま用いた。

モノメチルナフタレン (以下 MMN と略記する)、ジメチルナフタレン (DMN) およびトリメチルナフタレン (TMN) は、市販試薬の中でできるだけ純度の高いものを入手してそのまま用いた。各化合物の物性と純度 (いずれも製造者の保証、ただし * 印は著者の測定) はつぎのとおりである。

1-メチルナフタレン (1-MMN, 以下同様に略記): bp 97~100 °C/4 mmHg, 98.3%; 2-MMN: mp 34~36°C, 99%; 1,2-DMN: bp 266~270°C/760 mmHg*, 99.0%; 1,3-DMN: bp 263°C/760 mmHg, 98%; 1,4-DMN: bp 262~264°C/751 mmHg, 99%; 1,5-DMN: mp 81~82°C, 99% 以上; 1,7-DMN: bp 263°C/760 mmHg*, 90% 以上; 1,8-DMN: mp 62~67°C, 95% 以上; 2,3-DMN: mp 101~102.5°C, 98.9%; 2,6-DMN: mp 108~

3) た と え ば

- a) G. Suld, A. P. Stuart, *J. Org. Chem.*, 29, 2936 (1964).
- b) A. Oku, Y. Yuzen, *ibid.*, 40, 3850 (1975).
- c) 島田恵三, 西川岳男, 原田俊明, 黒住精二, 長浜静男, 内田盛也, 日本特許 昭 47-37415.

* 群馬大学工業短期大学部, 376 桐生市天神町

** 群馬大学工学部, 376 桐生市天神町

1) a) E. Ota, S. Otani, *Chem. Lett.*, 1975, 241.b) E. Ota, M. Horiguchi, S. Inoue, S. Otani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 11 号掲載予定 (1979).

2) 吉川彰一, 林 隆俊, 三浦 正, 谷 忠彦, 日本化学会第 22 年会講演予稿集, N, p. 2428 (1969).

109°C, 99% 以上; 2,3,6-TMN: mp 101.5~102°C, 99% 以上*

これらのメチルナフタレン類は、いずれも少量の不純物(その多くは異性体)を含むが、その量は反応自体にいちじるしい影響を与えるほどではない。また反応結果の解析にあたっては、原料中の不純物およびこれに由来する生成物のあることを考慮に入れた。

2.2 反応と生成物分析

2.2.1 反応操作: 気密かきまぜ器, 温度計, ガス導入管および塩化カルシウム保護管つき空気冷却器(ガス排出管を兼ねる)を付した 200 ml 容量の四つ口フラスコ中に、無水塩化アルミニウム 80.0 g (0.6 mol), 塩化ナトリウム 15.2 g (0.26 mol), および塩化カリウム 10.4 g (0.14 mol) (以下この組成の溶融塩を標準溶融塩という)をよく混和して入れた。フラスコを油浴中に浸し、乾燥アルゴンを通じながら加熱して混合塩を融解 (mp 95°C) させ、所定温度 ($\pm 0.5^\circ\text{C}$) にたもった。この中に原料のメチルナフタレン (0.01 mol) を一度に加え、はじめの温度にたもちながらしばらくかきまぜ、所定時間ごとに反応混合物の一部 (15~20 g 程度) を試料としてスポイトで採取した。秤量後、試料に碎氷と 0.1 N 塩酸を加えて無機塩を溶解し、溶液をベンゼンで抽出し、抽出物を次項に述べるように分析した。

上記とは異なる組成の溶融塩を用いる場合にも、ほぼ同様に操作した。

2.2.2 分析: 前記ベンゼン抽出物をガスクロマトグラフィー (GLPC) によって定性ならびに定量分析した。

定性分析は、主として保持時間によったが、各実験ごとの重要な生成物は、分取ガスクロマトグラフィーによってこれを分離し、赤外分光法 (KBr 錠剤), 紫外分光法 (エタノール溶液), あるいは質量分析法 (以下、それぞれ GLPC-IR, GLPC-UV, GLPC-MS と略記する) によって同定した。とくに DMN 類で他の DMN と保持時間の接近しているものについては、慎重にこれらの同定法を実施した。TMN 類の定性は、GLPC-MS による分子量測定だけを行なった。

定量分析は、ピーク面積を測定する定法によった。必要に応じて *p*-ジクロロベンゼンを内部標準に用いて各成分の絶対量を求めた。TMN までを含めた全流出物合計量 (mol%) と 100% との差をもって重縮合物生成量とした。構造未定の物質や標準品の入手できなかった物質については、モル相対感度をナフタレンと同じと仮定して概算した。ナフタレンのモル相対感度を 1.00 としたとき、構造既知生成物のそれは 0.94~1.06 の間に入ったので、この仮定から大きな誤差は生じないと考えられる。

GLPC 実施条件はつぎのとおりである。

装置: 日立ガスクロマトグラフ 063 形; カラム: シリコーン OV-17 5%/Chromosorb WAW DMCS (80~100メッシュ), $\phi 3$ mm $\times$ 3 m, 130°C; キャリヤガス: ヘリウム, 60 ml/min; 検知器: 熱電導度検出器

2.3 重縮合物の調製とその NMR 分析

2,3-DMN, 2,6-DMN, および 2,3,6-TMN と 2-MMN の等モル混合物, の 3 種の原料をそれぞれ 0.01 mol 用い, 前記 (2.2.1) と同様にして 120°C で反応させた。反応開始後, 10, 30, 60, 120 分の反応混合物を採取し, 前記と同様に希塩酸処理した。得られたタールを NMR 試料とするため, ベンゼンでなく四塩化炭素で抽出した。溶媒不溶物はほとんどなかった。抽出液を乾固に近く濃縮したのち, ジュウテリオクロロホルム (重水素化

率 99% 以上) に溶解し, その NMR スペクトルを測定した。

3 結果と考察

3.1 標準溶融塩中における反応の概略

一般にメチルナフタレン類は, 標準溶融塩中で 100°C に熱することにより, メチル基の転位による異性化と, メチル基と水素原子に関する不均化を起こし, これと同時に重質化も起こした。重質化は, これまでの知見¹⁾から, ナフタレン核間の C-C 結合の生成を主体とする重縮合反応によると思われる。

一般に原料を溶融塩に加えた直後に, 約 3°C の自動昇温と強い暗青色の着色がみられた。このことから, 原料は溶融塩中に不均一分散しているのではなく, 強く溶媒とされて溶解しているものと考えられる。着色は, メチルナフタレンと Lewis 酸との錯体形成を示唆する。これらの事実のほか, 後で述べるように異性化, 不均化, 重縮合の各反応の速度が, いずれも溶媒の酸性度の増加につれて大きくなる事実もあるので, これらの反応は一般的な芳香族求電子反応の範ちゅうに属するものと思われる。

3.2 異性化と不均化

3.2.1 モノメチルナフタレン (MMN) の反応: 表 1 および表 2-No. 3 に MMN の反応結果を示した。表 1 からわかるように異性化はきわめて速く, 1-MMN および 2-MMN のいずれから 2 分以内に両者の平衡混合物を生じ, そのとき 2-MMN/1-MMN の値は約 4.4 であった。また, このときナフタレンとジメチルナフタレンも生じたが, その量は少なかった (表 2-No. 3)。これらの事実から, 異性化の主体をなすのは, すみやかな分子内の 1 $\rightarrow$ 2 シフトであり, 分子間転位の占める割合は比較的少ないと考えられる。同じことが DMN の反応にもあてはまると考えると, 以下の DMN の反応結果も理解しやすい。なお 1-MMN の反応 (表 2-No. 3) で微量ながらテトラリンが検出されているが, これは水素についての不均化も起こっていることを示す。このときの水素源は重縮合で放出される水素に求め得る。

3.2.2 ジメチルナフタレン (DMN) の反応: 各種の DMN の反応結果を表 2 に示した。一般に DMN の反応では, それぞれ複数の MMN, DMN, TMN, タール状物質ならびに構造未詳の生成物 (X_1 および X_2) を生じ, MMN の場合にくらべて生成物分布は複雑になった。TMN は多くの場合, 5 種類生じた。 X_2 は GLPC-MS でジヒドロジメチルナフタレンとわかった。このことは, これらの反応でも水素に関する不均化が起こっていることを示す。

異性化の主生成物は, 1,8-DMN (後述) を除くすべての場合に 1,3-DMN であり, このものがこの系内で最安定な DMN と考えられる。このことは以下の諸事実とよく符合する。DMN の反応性は, 図 1 に示すように種類によって大幅に異なっていた。

Table 1 Isomerization between 1- and 2-methylnaphthalene (MMN) at 100°C in the standard melt

No. of runs	Starting material	Reaction time (min)	2-/1-MMN ratio
1	1-MMN	2	4.47
		10	4.29
		30	4.37
2	2-MMN	2	4.52
		10	4.33
		30	4.40

Table 2 Product distribution in the reaction of methylnaphthalenes at 100°C in the standard melt

No. of runs	Reactant	Reaction time (min)	Yield (mol%) of products ^{a)}											Cond. ^{d)} prod.
			Naph ^{b)}	X ₁ ^{b)}	2-MMN	1-MMN	X ₂ ^{b)}	2,6-DMN	2,7-DMN	1,3-DMN	2,3-DMN	1,2-DMN	TMNs ^{c)}	
3 ^{e)}	1-MMN	1	0.4	—	71.3	20.1	—	0.8	—	0.4	—	—	—	7.0
4	1,2-DMN	2	0.3	—	2.8	0.8	—	0.4	—	1.5	—	88.1	+	6.1
		10	0.6	+	5.3	2.1	—	0.9	—	2.5	—	75.0	1.9	11.7
		30	0.7	0.3	9.6	3.0	0.4	1.2	—	4.8	+	54.8	3.1	22.1
5	2,6-DMN	2	+	+	1.0	0.2	—	31.5	—	44.8	3.4	—	0.4	18.7
		10	+	+	6.9	1.9	1.1	22.5	—	35.9	5.9	—	4.8	21.0
		30	0.7	+	14.6	5.2	1.4	13.8	—	19.7	3.8	—	16.8	24.0
6	2,3-DMN	2	—	—	—	—	—	—	—	65.1	20.4	—	—	14.5
		10	—	—	—	—	—	—	—	67.7	14.4	—	—	17.9
		30	—	—	+	—	—	—	—	62.7	12.3	—	—	25.0
7 ^{f)}	2,3-DMN & Naph ^{b)}	30	78.0	—	3.0	1.3	—	—	—	58.6	10.7	—	0.3	48.1
8	1,3-DMN	2	—	—	—	—	—	—	—	81.0	6.3	—	—	12.7
		10	—	—	—	—	—	—	—	67.4	15.6	—	—	17.0
		30	—	—	+	+	—	—	—	64.4	13.8	—	—	21.8
9	1,8-DMN	2 ^{g)}	—	1.8	3.7	—	—	—	63.2	19.2	—	—	1.4	10.7
		10	—	2.3	8.0	—	—	—	49.3	18.5	—	—	5.5	16.4
		30	—	1.5	10.9	2.4	4.6	—	29.7	12.1	—	—	11.8	28.7

a) Given in the order of the retention time of GLPC.

b) Naph: Naphthalene, X₁: An unknown product, X₂: Dihydrodimethylnaphthalene.

c) Total amounts of the trimethylnaphthalenes eluted.

d) Condensation products=100—the total amounts of other products listed.

e) A trace of tetralin was detected as a product.

f) A mixture of 2,3-DMN and naphthalene (0.01 mol each) was used as the reactant.

g) 1,8-DMN was no longer detectable after 2 min.

Fig. 1 Reactivity of DMNs in the standard melt at 100°C

(a): 1,3-DMN, (b): 1,2-DMN, (c): 2,6-DMN, (d): 2,3-DMN, (e): 1,8-DMN

1,8-DMN の反応は、反応開始後 2 分ですでに原料が検出されないほど速いが、それはベリ位の両メチル基間の立体ひずみによって 1 位から 2 位へのシフト (1→2 シフトと略、以下同様) が加速されるためであろう。類似な反応について Oku ら^{3b)}も同様な見解を述べている。反応が式 (1) のように進むと考えると、生成物としては 1,7-DMN と 2,7-DMN が予想される。実際の生成物は、GLPC の保持時間が 2,6-DMN と一致するが UV-スペクトルはこれと異なるものであった。1,7-DMN は保持時間がまったく異なる。一方、2,7-DMN は標準品が入手できず確認はできないが、保持時間は 2,6-DMN とほとんど同じと推定⁴⁾され

る。したがってこの生成物は 2,7-DMN を主体とするものと考えられる。これにつぐ量の生成物は、1,3-DMN であった。生成量が比較的小さいのは、その生成がすべて分子間転位によらねばならないためであろう。

2,3-DMN の反応もかなり速いが、その理由は 1,8-DMN の場合と同様に立体加速によると考えられる。1,8-DMN より遅いのは、ベリ位間におけるよりもこの場合の方が立体ひずみが小さいことや、1,8-DMN の反応が 1→2 シフトであるのに対して、この場合には、より遅い 2→1 シフトであることなどのためであろう。この反応では生成物組成が単純で生成物のほとんどは 1,3-DMN であったが、これはこの反応で 1,3-DMN が速度支配生成物であると同時に平衡支配生成物でもあるためであろう。ただし、この場合でも分子間転位が一部関与していることは、表 2 の No. 6 と No. 7 の比較からわかる。すなわち、2,3-DMN のみの反応ではほとんど生じなかった MMN が同モルのナフタレンを添加した反応ではかなり生成したが、この MMN 増加分は交差転位によるものと考えられ、分子間転位の存在を示している。なお 2,3-DMN の反応は、1,3-DMN の合成法として有用であろう。1,3-DMN の反応が遅いのはその安定性から当然といえる。

Sulda ら^{3a)}によると HF-BF₃ 系の超強酸中で、2,3-, 1,3-, および 1,4-DMN は平衡混合物を形成し、そのとき 1,4-DMN の存在率は 1% 以下であるという。本研究でも 2,3-ならびに 1,3-

4) J. Mostecky, M. Popl, J. Křiz, *Anal. Chem.*, **42**, 1132 (1970).

Table 3 Reaction of methylnaphthalenes in various melts

No. of runs	Reactant	Melt		Reaction conditions		2-/1-MMN Ratio
		Composition (mol)	mp (°C)	Temp. (°C)	Time (min)	
10	2-MMN	ZnCl ₂ -NaCl-KCl (0.6 : 0.2 : 0.2)	170	400	60	(No reaction)
11	1-MMN	AlCl ₃ -ZnCl ₂ -NaCl-KCl (0.2 : 0.4 : 0.2 : 0.2)	210	220	5	0.1
					15	0.6
12	1-MMN	AlCl ₃ -ZnCl ₂ -NaCl-KCl (0.4 : 0.2 : 0.2 : 0.2)	140	200	5	0.5
					15	1.3
13	2-MMN	AlCl ₃ -ZnCl ₂ -NaCl-KCl (0.4 : 0.2 : 0.2 : 0.2)	140	200	5	∞
					15	10.0

DMN の反応で反応時間 10 分および 30 分における生成物の 1,3-DMN/2,3-DMN の比は、81~84/19~16 の範囲にあり、両者間に平衡があることを思わせる。なお、このとき 1,4-DMN の生成は認められなかったが、これは 1,4-DMN がまったく生じなかったというよりは、Suld らの場合と同様に 1,4-DMN の存在率が非常に低いためと考える方が妥当であろう。事実、1,4-DMN を 2,3-DMN のときと同条件下に溶融塩中で反応させて生成物を GLPC で分析したところ、1,4-DMN は 2 分以内にほぼ完全に消失し、1,3-DMN を生じていることが別に確かめられた。

2,6-DMN の反応では、1,3-DMN のほかに多数の副生物を生じた。この中に MMN や TMN が多いことから、この場合には分子間転位の占める役割が大きいと考えられる。

1,2-DMN の反応は、試みた DMN 中でもっとも遅い。図 1 で反応 30 分の場合に 1,3-DMN の方が遅いようにみえるが、これは 1,3-DMN がすでに 2,3-DMN との平衡に近づいているためで、もっと初期の部分では 1,2-DMN の方が明らかに遅い。遅い理由は、分子内での 2→3 シフトや 1→8 シフトが困難なため、反応のすべてを分子間機構によらねばならないからと考えられる。一方、前記の超強酸中では 1,2-DMN はまったく異性化しないという^{2a)}。これらを考え合わせると本研究で用いた反応条件は、この種の転位反応には、かなり苛酷なものと考えられる。

3.3 標準溶融塩へのプロトン酸添加の影響

溶媒の酸性度の反応への影響をみるために、標準溶融塩にトリフルオロメタンスルホン酸を加えて反応速度の変化をみた。この酸を 100°C にたもった標準溶融塩に加えると白色固形物を生じ、少し昇温しないと溶けないので、反応温度を 110°C に設定した。反応物としては、反応速度が適当な 1,2-DMN を選んだ。結果を 1,2-DMN の変化率として図 2 に示した。図 2 から、プロトン酸の添加量が多いほど反応が速いことがわかる。このことから、既述の反応でもその触媒作用にはプロトン酸による部分もあると推察される。少量のプロトン酸は、たとえば水分の混入などにより、つねに存在するからである。本研究で扱った溶媒は一種の超強酸とみるべきであろう。

トリフルオロメタンスルホン酸添加の反応では、異性化以外の反応生成物も増加し、生成物分布は無添加の場合と本質的には変わらなかった。とくに重縮合物ではベンゼン不溶部分も存在し、量の増加だけでなく重合度も上がっていることが示された。これらの事実から考えて、プロトン酸添加によってどれかの反応を選択的に増進または抑制することは難しいと思われる。

Fig. 2 Effect of the addition of CF₃SO₃H on the reaction of 1,2-DMN at 110°C in the standard melt

(a), (b) and (c) : With null, 0.02, and 0.13 mol of CF₃SO₃H, respectively.

3.4 異なる組成の溶融塩中での反応

Lewis 酸の種類の影響をみるために若干の組成の異なる溶融塩中での MMN の異性化の速さを調べた。結果を表 3 に示す。標準溶融塩における塩化アルミニウムを同 mol% の塩化亜鉛でかえた場合には、2-MMN はまったく反応しなかった。塩化亜鉛の触媒作用はまったくないといえる。つぎに塩化亜鉛と塩化アルミニウムを合計 60 mol% になるように共存させた系 (No. 11~13) では、標準溶融塩の場合よりはるかに遅いとはいえ反応は起こった。その中では塩化アルミニウムが多い系の方が反応は速かった。ただしこれらの反応でも生成物分布は標準溶融塩の場合と似ていた。おそらくここで有効に作用したのは塩化アルミニウムであろう。塩化亜鉛は一種の希釈剤として反応を適宜遅くする目的に使える。

3.5 重縮合

DMN 類の反応では、反応時間 30 分で 22~29% の重縮合物が生成した。既述の論議とは別の観点からみると、この反応は全体としては、水素やメチル基の移動をともしながら進む重縮合反応とみることができる。この場合、モノマー段階で異性化や不均化が十分に起こってからナフタレン核間の重合が進むものならば、ナフタレン核とメチル基の割合が一定であるような原料からは、つねに同じか、またはこれに近い重合物が得られるはずである。

このことを確かめるために、(a) 2,3-DMN, (b) 2,6-

Fig. 3 NMR spectra (60 MHz, in CDCl_3) of tars obtained from (a) 2,3-DMN, (b) 2,6-DMN, and (c) an equimolar mixture of 2-MMN and 2,3,6-TMN by heating in the standard melt at 120°C for 2 hr

DMN, および, (c) 2-MMN と 2,3,6-TMN の等モル混合物, の3種の原料をそれぞれ標準溶融塩中でやや条件を苛酷にして反応させたところ, (a)と(b)からはほとんど同じNMRスペクトル(図3)を与えるタールを生じ, さきの予想と一致した。一方, (c)からのタールのNMRスペクトルは, (a)や(b)からのものと類似してはいるが細部の異なるものであった。この差異の

原因は, (c)における異性化や不均化が分子間反応に依存する率が高いために, (a)や(b)にくらべて遅く, ナフタレン核間の重合反応と競合的になるためと考えられる。ただしメチル基の転位は引きつづき重合と平行して進むであろうから, 反応時間を延長すれば上記の差異は減少すると期待できる。

これらの知見はタール類を重質化や改質を目的として取り扱うさいに有用と思われる。たとえば石油のクラッキングのさいに生じるナフタレンやメチルナフタレンを主成分とする重質油を炭素材の原料として使用する場合, まずこれをさらに重質化させて一定の性質を備えたピッチとしなければならない。そのとき上記の知見は, 溶融塩による重質化では原料中の芳香核と側鎖の割合さえ一定に制御しておけば, ほぼ同一品質のピッチが得られることを示唆しており, 原料タールのいわゆるブレンドに一つの指針を与えることになる。

4 結 語

塩化アルミニウムを主体とする溶融塩は, メチルナフタレン類を溶解すると同時に, これらに異性化, 不均化, 重合の反応を起こさせる強い触媒作用を有することがわかった。この触媒作用は溶媒の酸性が強いほど大きい。メチル基の転位は分子内および分子間でともに起こるが, 前者はきわめて速い。また一般に生成物中には少量ながらヒドロナフタレン類も見いだされた。反応は全体的にみれば, 異性化や不均化をとまないうつ進む重合反応とみることができる。

本研究にあたり実験の一部を担当された群馬大学工業短期大学部学生間所幸美嬢と堂前昌男君に深く感謝する。

研究費の一部は文部省科学研究費 [No. 155315(1977)] によった。記して感謝の意を表する。

(1977年4月, 日本化学会第36春季年会(一部)発表)

Isomerization, Disproportionation, and Polycondensation of Methylnaphthalenes in a Melt Containing Aluminium Chloride as the Main Constituent

Etsuro Ota*, Sadao Inoue*, Mitsuo Domae* and Sugio Otani**

* College of Technology, Gunma University; Kiryu-shi 376 Japan

** Faculty of Technology, Gunma University; Kiryu-shi 376 Japan

Methylnaphthalenes (0.01 mol) as simplified models of the constituents of tar were heated at 100°C for 2~30 min in a melt consisting of AlCl_3 , NaCl , and KCl (0.60, 0.26, and 0.14 mol, respectively; a standard melt, mp 95°C). Monomethylnaphthalenes (MMN) isomerized rapidly giving an equilibrium mixture (2-/1-MMN=4.4), and at the same time they formed small amounts of naphthalene, dimethylnaphthalenes (DMN), and tetralin. In the reaction of DMN, as shown in Table 2, generally 1,3-DMN was the main product, being accompanied with isomeric DMNs, MMNs, trimethylnaphthalenes (TMN), a dihydro-DMN, and tarry condensation products. The reactivity of DMNs was as follows: 1,8- $\approx$ 1,4->2,3->2,6->1,3->1,2-DMN.

The isomerization as well as other reactions was accelerated by the addition of $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. The use of ZnCl_2 instead of AlCl_3 resulted in no reaction.

When heated at 120°C for 2 hr in the standard melt, 2,3-DMN and 2,6-DMN gave the respective tars, the NMR spectra of which were almost coincident each other, and by the same way an equimolar mixture of 2-MMN and 2,3,6-TMN gave a tar, the NMR spectrum of which was closely similar to the above ones.