(日本化学会誌, 1982, (5), p. 880~882)

© 1982 The Chemical Society of Japan

選択的トランスアルキル化によるイソブチルベンゼンの分離

(1981年7月15日受理)

浜中佐和子*・伊藤邦男・宮沢一照・小川雅弥

1 緒言

s-ブチルベンゼン (以下 *s*-BuPh と略記する) は AlCl_3 -HCl 存在下でその約 3 分の 2 がイソブチルベンゼン (以下 *i*-BuPh と略記する) に異性化することが知られている¹⁾が, このブチルベンゼン (以下 BuPh と略記する) 混合物から, 蒸留などによって *i*-BuPh のみを取り出すことは両成分の沸点がほぼ等しいことから困難である。

本研究では, この BuPh 混合物から *s*-BuPh のみを選択的にトランスアルキル化して, *i*-BuPh を残して分離する方法を考えた。一般にトランスアルキル化反応は逆反応をとめない, 平衡関係にあるのですべての *s*-BuPh をトランスアルキル化させることは困難とされている。

しかし, 既報の錯体に関するつぎの知見, (i) 1,3,5-トリアルキルベンゼン類は AlCl_3 -HCl によって [1] で示される σ 錯体をつくり, 一定の温度以下ではこの錯体はきわめて安定であること²⁾, (ii) *m*-キシレンの σ 錯体 [2] はエチルベンゼンとのトランスアルキル化反応によって 4-エチル-2,6-ジメチルベンゼニウムイオン [3] を容易に生成すること³⁾, (iii) 一般に第二級アルキル基は第一級アルキル基よりも容易にトランスアルキル化すること, などから, [2] の錯体を使用して BuPh 混合物の *s*-ブチル基を選択的にトランスアルキル化させることが期待できる。

本研究では, *s*-BuPh に等しいモル数の [2] を用い, すべての *s*-ブチル基を [4] にして *i*-BuPh のみを残し蒸留によって *i*-BuPh を得ることを検討した。

2 実験

2.1 トランスアルキル化反応および生成物の分析

m-キシレンに AlCl_3 20.0 g (0.15 mol) を加え, HCl ガスを

関西大学工学部応用化学科, 564 吹田市千里山

- 1) a) R. M. Roberts, Y. W. Hzn, C. H. Schmid, D. A. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 640(1959).
 b) R. M. Roberts, G. P. Anderson, Jr., N. L. Doss, *J. Org. Chem.*, 33, 4259(1968).
- 2) 南部信義, 山本金生, 浜中佐和子, 小川雅弥, 日化, 1979, 925.
- 3) N. Nambu, S. Hamanaka, M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 2117(1978).

導入しながら AlCl_3 を完全に溶解し, この中に BuPh 混合物⁴⁾ 30.0 g (*s*-BuPh を 0.075 mol 含む) を加え, 所定の温度, 時間で反応させ, 反応後水で分解して有機層を分離し, 蒸留して bp 220°C 以下の留分をとりガスクロマトグラフィー分析 (カラム: アピエソングリース L 10%, 160°C および 220°C) によって成分比を求めた。また, この留分を精留して BuPh 留分と 1-*s*-ブチル-3,5-ジメチルベンゼン (以下 *s*-Bu-mX と略記する) 留分を分取し, それぞれの留分の ^{13}C -NMR スペクトルからイソブチル基と *s*-ブチル基の含有率を求めた。 ^{13}C -NMR 測定は 45° パルス幅 (11.0 μs), くり返し時間 6 秒で行ない, 得られたスペクトルの各ブチル基のメチル, メチレン, メチン炭素のシグナル強度の和から, *s*-ブチル基とイソブチル基との比を求めた⁵⁾。また, *s*-BuPh と *i*-BuPh との純品 (市販特級試薬) を用いて検定した結果, 測定精度は $\pm 3\%$ であることを認めた。

2.2 アルキルベンゼン-塩化アルミニウム錯体溶液 (red oil) の NMR 分析

m-キシレン-塩化アルミニウム錯体層をつくり⁶⁾, この錯体溶液中の Al をオキシ法で定量し, Al の 0.5 倍モルの *s*-BuPh を含む BuPh 混合物を加え, 30°C で 20 分間はげしくかきまぜたのち静置して下層にできた錯体溶液を分離し, ^{13}C -NMR スペクトルを求めた。化学シフトは, 測定管内の中央に TMS を入れた毛管を挿入し, この TMS を基準にして求めた。

3 結果と考察

表 1 に反応温度 20~30°C で 30 分間反応させ *i*-BuPh を分離した結果を示す。

反応温度 10°C では反応に長時間要し, *i*-BuPh の含有率も低く, 40°C 以上ではイソブチル基のトランスアルキル化も起こり, *i*-Bu-mX も生成した。また, 2 時間以上反応させるとイソブチル基が *s*-ブチル基へと異性化⁷⁾するので得られた *i*-BuPh の純度

- 4) 使用した BuPh 混合物は *s*-BuPh に 5 倍モルのベンゼンを加え, AlCl_3 -HCl 触媒を用いて 40~45°C で反応し, BuPh 留分を分取したもので, *s*-BuPh と *i*-BuPh とが 35 : 65 の割合で含まれていた。
- 5) BuPh のアルキル基炭素の緩和時間 (T_1) を $-(180^\circ - t - 90^\circ)_\pi$ 法で測定した結果, つぎの値を得た。

(数字: T_1 , 測定温度: 30°C)

T_1 の値が似た値であるのでシグナル強度比からおよその成分比を求めることができた。

- 6) Y. Okami, N. Otani, D. Katoh, S. Hamanaka, M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 1860.

Table 1 Selective transalkylation of *s*-butyl- and isobutylbenzene mixtures by use of *m*-xylene complex^{a)}

Reaction conditions		Reaction products (g)				
<i>m</i> -Xylene g(mol)	Temp. (°C)	Benzene	<i>m</i> -Xylene	<i>i</i> -BuPh	<i>s</i> -Bu- <i>m</i> X	Others ^{c)}
9(0.08)	20	6.7	trace	19.5(95) ^{b)}	12.8(100) ^{b)}	trace
17(0.16)	20	7.1	7.8	19.0(100)	13.0(100)	trace
25(0.23)	20	7.1	15.6	19.0(100)	13.4(100)	0.1
25(0.23)	30	7.0	15.5	19.0(100)	13.5(100)	0.2

a) The reaction carried out by using butylbenzene mixture 30.0 g (contained 0.075 mol of *s*-BuPh) and *m*-xylene complex solution (contained 0.075 mol of $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_6^+ \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_7^-$).

b) Percentages designated in parentheses mean isomeric purities determined by ^{13}C -NMR.

c) Di- and tributylbenzenes with a small amount of diphenyl compounds.

Table 2 ^{13}C Chemical shifts of 1-*s*-butyl-3,5-dimethylbenzene and protonated one

Compound	Measured temp. (°C)	^{13}C Chemical shifts (ppm)								
		Ring carbons				Chain carbons ^{a)}				
		1	2,6	3,5	4	1	2	3	4	5
	30	128.4	138.0	125.6	148.0	42.7	32.2	22.0	22.8	13.1
	-20	50.5	192.2	131.3	205.2	46.0	31.7	26.9	21.5	13.0
	30		193.8 ^{b)}	ca. 120 ^{c)}		45.6	31.9	27.0	21.0	13.2

a) 1: α -CH, 2: β -CH₂, 3: α -CH₃, 4: β -CH₃, 5: γ -CH₃; (see Fig. 1-(b)).

b) Ring carbons at 2,4,6-positions (*ipso*-carbons).

c) Ring carbons at 1,3,5-positions (CH or CH₂ carbons).

Fig. 1 ^{13}C -NMR spectra of complex solution

a) : The complex solution separated from reaction mixture

b) : Protonated *s*-Bu-*m*X

i : *i*-BuPh, m : *m*-Xylene, B : Benzene,

r₁, r₂, 1, 2, 3, 4, 5 : Protonated *s*-Bu-*m*X

r₁ : 2, 4, 6-ring carbons, r₂ : 1, 3, 5-ring carbons

1 : α -CH, 2 : β -CH₂, 3 : α -CH₃, 4 : β -CH₃, 5 : γ -CH₃

7) *i*-BuPh にベンゼン 5 倍モル加えて AlCl_3 を *i*-BuPh の 0.3 倍モル入れ、40°C で 5 時間反応させたと約 10% の *s*-BuPh が生成した。

は低下した。

反応は錯体層中で起こるので、反応経路を確認するため反応中に生成するアルキルベンゼン-塩化アルミニウム錯体溶液 (red oil) の ^{13}C -NMR を測定し図 1-(a) に示した。また、図 1-(b) には、*s*-Bu-*m*X-塩化アルミニウム錯体のものを示し、さらに各炭素の化学シフト値を表 2 に示した。

図 1-(a) の錯体溶液のシグナルは、図 1-(b) のシグナルとベンゼン、*m*-キシレンおよび *i*-BuPh のシグナルからなっていて、原料 BuPh 混合物中の *s*-BuPh のシグナルは消失し、*s*-ブチル基がすべて *m*-キシレンへトランスアルキル化していることを示す。

このことから、この反応経路はつぎのように考えられる。まず、*m*-キシレン-塩化アルミニウム錯体溶液中では既報³⁾⁶⁾に示したように *m*-キシレンと 2,4-ジメチルベンゼニウムイオンとの間でプロトン交換をしている。

(n : プロトン化されていない *m*-キシレンの割合)

この中に Al の 0.5 倍モルの *s*-BuPh を含む BuPh 混合物を加えるとトランスアルキル化の容易な *s*-ブチル基が *m*-キシレンに移り、より安定な *s*-Bu-mX 錯体〔4〕になって、*s*-ブチル基は逆反応を起こさなくなる。

s-ブチル基がすべて〔4〕になったときに反応液を水で分解して、塩化アルミニウムをのぞき、有機物を取り出して蒸留すると *i*-BuPh が得られる。

m-キシレンと BuPh 混合物をあらかじめ混合し、これに AlCl_3 と HCl とを加えて反応させたときには、2,4,6-トリブチルベンゼニウムイオンが生成し、このブチル基は順次ベンゼンや *i*-BuPh にトランスアルキル化するので、水分解後得られた BuPh 留分中の *i*-BuPh は 90% 以上にならなかった。あらかじめ *m*-キシレン錯体〔2〕をつくり、これに相当するモル数の *s*-ブチル基をトランスアルキル化させて安定な錯体〔4〕をつくることによって、はじめに、*i*-BuPh のみを残すことができた。

この方法は、安価な *s*-BuPh を原料とした *i*-BuPh の合成法の一つとして工業的にも有効と思われる。

Separation of Isobutylbenzene by Selective Transalkylation

Sawako HAMANAKA*, Kunio ITOH, Kazuteru MIYAZAWA
and Masaya OGAWA

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

It is well known that isomerization of *s*-butylbenzene induced by AlCl_3 and HCl gives a equilibrium mixture of both *s*-butyl- and isobutylbenzene. To separate isobutylbenzene from the mixture, selective transalkylation of *s*-butylbenzene was performed by using a *m*-xylene complex with AlCl_3 and HCl . When the reaction of the *m*-xylene complex with the butylbenzene mixture was carried out at 20~30° for 30 min, all of the *s*-butylbenzene reacted with *m*-xylene to give 4-*s*-butyl-2,6-dimethyl-benzenium heptachlorodialuminate and isobutylbenzene unaltered. After hydrolysis of the reaction mixture, isobutylbenzene could be separated in a sufficiently high purity by usual distillation. The complex solution obtained as bottom layer after the transalkylation was measured directly by ^{13}C -NMR and the reaction path was discussed.