(昭和50年10月8日受理)

(トリクロロビニル) アルキルベンゼン類の合成

湯 本 高 在*・牧 保 夫*・伊勢田耕三*

Preparation of (Trichlorovinyl) alkylbenzenes

Takaari YUMOTO*, Yasuo MAKI* and Kozo ISEDA*

Alkylbenzenes containing trichlorovinyl group in α or β -position, were synthesised by the radical-induced condensation reaction of alkylbenzenes, such as toluene, ethylbenzene and *n*-propylbenzene, with tetrachloroethylene in the presence of di-*t*-butyl peroxide at 120–130°C.

The yields of these condensation products decreased in the following order (shown by the starting alkylbenzenes) : Toluene (54.7%) > (Benzene, 52.0%) > Ethylbenzene (19.3%) > *n*-propylbenzene (15.0%).

Several dimers of alkylbenzenes were also formed in these reactions.

概 要

側鎖にトリクロロビニル基を有する数種のアルキルベンゼンを、テトラクロロエチレンとアルキルベンゼンからジ-*t*-ブチルペルオキシドを用いて反応温度 120~130°C で合成した。収率は、原料アルキルベンゼンで示すとトルエン (54.7%) > (ベンゼン, 52.0%) > エチルベンゼン (19.3%) > *n*-プロピルベンゼン (15.0%) の順にアルキル基の炭素数の増加するにつれて減少した (ベンゼンについては過酸化ベンゾイルを用いた)。

またアルキルベンゼンの二量体も、これらの反応中に生成することが認められた。

1. 緒 言

トリクロロビニル基を有する芳香族化合物から、これらの脱塩素化反応によって、芳香環を含むアセチレン化合物の新合成法を検討する目的で、まず原料のトリクロロビニル基を含む側鎖を持ったアルキルベンゼンを、ジ-*t*-ブチルペルオキシド (以下 DTBP と略記する) を用いてテトラクロロエチレン (以下 TCE と略記する) とアルキルベンゼンから合成した。

* 名古屋工業技術試験所 ()

* Government Industrial Research Institute, Nagoya ()

(R : アルキル基, R' : アルキレン基)

2. 実 験

原料は市販1級または特級品を常法により精製し、ガスクロマトグラフで純度を確認して用いた。

実験方法は 20φ×100 mm または 50φ×200 mm の硬質ガラス製アンプルに一定モル比 (アルキルベンゼン : テトラクロロエチレン 4 : 1) の原料および触媒のDTBP を 5.9 モル% 添加したのち、液室中で 10⁻³~10⁻⁵ mm Hg で数回脱気を繰り返したのち真空中で封じた。このアンプルをオートクレーブ中で反応温度 120~130°C で 6~27 時間反応させた。反応後未反応原料をガスクロマトグラフ法で、生成塩化水素は中和滴定法で分析した。

3. 実験結果および考察

反応に用いた芳香族化合物は、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、*p*-シメンである。これらの化合物のうち DTBP を触媒とする反応で生成物が得られないのは、ベンゼン、イソプロピルベンゼン、*p*-シメンであった。

そこでベンゼンについては過酸化ベンゾイルと TCE との反応について検討した。

DTBP を触媒とする反応では、(トリクロロビニル) アルキルベンゼンとともに少量の原料アルキルベンゼンの二量体が生成することが認められた。

表 1 に合成した化合物の諸性質および収率を示した。

3.1. トリクロロビニルベンゼンの合成 トリクロロビニルベンゼンは、DTBP、ルイス酸などを用いてベンゼンと TCE とからは合成できないので、過酸化ベン

Table 1 The properties of (trichlorovinyl) alkylbenzenes

Compound	Formula	bp (°C/mmHg)	d_4^{20}	n_D^{20}
(1)		70.1~70.5/3	1.3643	1.5844
(2)		82.0~82.3/3 (89~91/1.8)	1.3324	1.5627 (1.5635) ²⁾
(3)		76.6~77.3/2	1.2555	1.5580
(4a)		88.1~89.2/1.5	1.2281	1.5475
(4b)				
(5)	(C ₆ H ₅ CHCH ₃) ₂	mp 124.8~125.8	—	—
(6a)	(C ₆ H ₅ CH ₂ CHCH ₃) ₂	mp 89.6~90.0	—	—
(6b)	(C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₂			

(Continued on the last column of Table 1)

	MR _D (Calcd)	C(%) (Calcd)	H(%) (Calcd)	Cl(%) (Calcd)
(1)	50.92 (49.68)	45.30 (46.31)	2.56 (2.43)	49.76 (51.26)
(2)	54.38 (54.39)	48.82 (48.80)	3.25 (3.19)	48.10 (48.01)
(3)	60.48 (59.01)	51.19 (51.98)	4.09 (3.85)	45.56 (45.15)
(4)	64.49 (63.72)	52.40 (52.94)	4.64 (4.44)	43.60 (42.62)
(5)	—	89.97 (91.37)	8.48 (8.63)	—
(6)	—	90.26 (90.70)	9.22 (9.30)	—

(Continued on the last column of Table 1)

	IR (cm ⁻¹) (ν _{C=C})	NMR (δ)	MS(m/e) (M ⁺)	Yield(%) ^{*1}
(1)	1585	7.37(s, 5H)	206	52.0
(2)	1605	3.82(s, 2H), 7.16(s, 5H)	220	54.7
(3)	1590	1.48(d, 3H), 4.51(q, 1H) 7.18(s, 5H)	234	19.3
(4)	1590	1.00(q, 3H), 1.90(q)+2.69(q) (J=2.9Hz, J=1.9Hz, 2H) 3.75(q, J=5.8Hz) +4.27(t) (1H)	248	15.0
(5)	—	1.01(d, 6H), 2.55~ 2.76 (m, 2H) 7.18(s, 10H)	—	8.0
(6)	—	0.50(t, 6H), 1.16~1.57 (m, 4H) 2.41~2.76(m, 2H), 7.18(s, 10H)	—	3.9

*1 Based on consumed tetrachloroethylene.

ゾイルと TCE とから合成した¹⁾。窒素気流中で TCE を過酸化ベンゾイルに対して 6 モル比以上を用い、120 °C、6 時間の反応で収率 52.0% を得た。

3.2. トルエンおよびエチルベンゼンと TCE との反応 いずれも小アンプルを用いた予備実験では、反応時間は 17 時間以上が良好な結果を与えることがわかった。

トルエンの場合²⁾には (2) とともにジベンジルの生成がわずかに認められた。エチルベンゼンの場合には (3) とともに (5) が 5.7% も生成するため、トルエンに比して収率が低下した。

3.3. *n*-プロピルベンゼンと TCE との反応 この場合も反応時間は 17 時間以上が良好であるが、他のアルキルベンゼンに比して塩化水素の生成が少ない。

生成物は (4a) と (4b) で示される 2 種の化合物の 45 : 55 の割合の混合物で、この構造は NMR、質量スペクトルによって確認された。

また副生する *n*-プロピルベンゼンの二量体は (4a)、(4b) と同様の割合の混合物であり、その収率は反応時間 27 時間で 4.1% であった³⁾。

(4a) および (4b) をガスクロマトグラフを用いて分取した試料についての質量スペクトルから、おのおの次のような位置で結合が切れ

(4a)

(4b)

Table 2 The relative yields of (trichlorovinyl) alkylbenzenes from alkylbenzenes*¹

Alkylbenzene	Reaction temp. (°C)	Consumed		HCl formed (%)	Yield (%)** of (1)~(4)
		Tetrachloroethylene (%)	Alkylbenzene (%)		
Toluene	120	69.6	27.7	40.1	56.9
"	130	73.2	30.1	38.3	54.7
Ethylbenzene	120	16.7	16.6	10.8	10.3
"	130	23.4	29.4	5.9	19.3
<i>n</i> -Propylbenzene	120	17.1	12.5	3.5	14.5
"	130	19.8	14.8	4.9	15.0
Isopropylbenzene	120	4.2	6.6	0.6	—

*¹ Tetrachloroethylene 0.25 mol, alkylbenzene 1.00 mol and di-*n*-butyl peroxide 0.06 mol were used. Reactions were carried out in a glass ampoule heating at 120~130°C for 17 hr.

*² Based on tetrachloroethylene used.

(4a) より強い相対強度を持った $m/e=91$ ($C_7H_7^+$) のフラグメントを得た。このフラグメントは (4b) には認められなかった。他方 (4b) は親イオンよりエチル基のとれた $m/e=219$ ($C_9H_6Cl_3^+$) のフラグメントが認められることから、両者の構造を確認した。

3.4. トリクロロビニル基を含むアルキルベンゼンの収率の比較 表 2 に大アンプル (50 φ×200 mm) により得られた収率および変化率を示した。

表からトリクロロビニル基を持つ化合物の収率は、トルエン>エチルベンゼン>*n*-プロピルベンゼンの順にアルキル基の炭素数が増すにしたがって減少することがわかった。

3.5. 機器分析 IR スペクトルは日本分光製 IR-G

型を用い KBr セルを用いて測定した。NMR スペクトルは日立 R-24 型 (60 MHz) を用い CCl_4 を溶媒として TMS を 0 として ppm で示した。質量スペクトルは日立 RMU-7 型を使用し、イオン化電圧 70 eV、イオン源温度 200°C である。

本実験に協力した愛工大卒研学生小西康平君に感謝します。

文 献

- 1) A.F.A. Reijnhart, *Rec. trav. Chim.* **46** 75 (1927)
- 2) L. Schmerling, J.P. West, *J. Amer. Chem. Soc.* **75** 6216 (1953)
- 3) E.P. Kohler, *Amer. Chem. J.* **35** 395 (1898)

「有機合成化学協会誌」合本ファイル

「有機合成化学協会誌」合本ファイル 1 部に 1 カ年分 (12 冊) がとじられるようになっています。

合本ファイル **1 部 500 円** (送料実費下表参照) の上、前金にてお申込み下さい。

小 包 料 金 表

(単位円)

地 帯 別	地 帯 内 都 道 府 県 名	1 ~ 4 部 1 Kg まで	5 ~ 9 部 2 Kg まで	10 ~ 14 部 3 Kg まで	15 ~ 19 部 4 Kg まで
第 1 地帯	東京都23区内	250	300	350	400
	東京都下, 山形, 宮城, 福島, 栃木, 茨城, 群馬, 埼玉, 千葉, 神奈川, 新潟, 長野, 山梨, 静岡, 富山, 石川, 岐阜, 愛知, 滋賀, 三重	350	420	490	560
第 2 地帯	青森, 岩手, 秋田, 福井, 京都, 奈良, 兵庫, 大阪, 和歌山, 鳥取, 島根, 岡山, 広島, 四国 4 県	450	520	590	660
第 3 地帯	北海道, 山口, 九州 7 県, 沖縄県	550	620	690	760