報 文

モノ長鎖アルキルナフタリンの構造に就いて

On the Chemical Constitution of Higher Monoalkylnaphthalene

松 川 哲 哉 ・ 桑 田 勉

Tetsuya Matsukawa and Tsutomu Kuwata

(東京大学第一工學部應用化學科)

緒 言

炭素数 16, 18 の高級アルコールとナフタリンとを活性白土を觸媒として脱水縮合させると、比較的容易にアルキル化されて長鎖のアルキルナフタリンとなることはさきに筆者の一人(桑田)によつて発見された新合成法であつて、その大略に就いては先に報告してある¹⁾。そのモノアルキルナフタリン溜分は高度真空油としての性能がすぐれていることが示され²⁾、またそのジアルキルナフタリン以上の溜分は優秀な航空潤滑油として用いられることも研究がなされた¹⁾。

併しながらその縮合反應の機構に就いてはもとより、生成する長鎖アルキルナフタリンの構造すらも正確には不分明のまゝであつて、前掲の報告¹⁾に於いては、反應の途中に副生するデナフチルが β - β 結合であること、及び物理恒數その他の理由によつて 2-(β -ナフチル)-アルカンを主とするイソアルキルナフタリン異性體の混合物であろうと推定された。本報告に於いてはまずこの點を明らかにする爲の諸實驗を行い、この合成法によつて生成するモノアルキルナフタリンの構造に就いては、アルキル基の位置は β が主であること、及びこの側鎖は第 2 級炭素をもつて結合しているイソ型なることを確認し得た。ジアルキルナフタリンの構造に關しては未決定である。

モノ長鎖アルキルナフタリンの熱分解

側鎖の酸化法や種々の誘導體を生成して構造を決定しようとする際に、こゝに問題とする如き長鎖のアルキルナフタリンに就いては非常に困難になることが豫想され、且つ比較検討すべきデータにも乏しい。従つてこゝ

に側鎖を切断して、より短い側鎖をもつアルキルナフタリンに轉化させようと試みた。このことはまたその側鎖の切断の様子を知ることによつて、側鎖の形狀について若干の豫測を與え得るものと思われる。

無觸媒の熱處理において、このモノ長鎖アルキルナフタリンは加熱温度 300°C 程度までは略々安定である。しかし 600°C ぐらゐの高温になるとナフタリン核の分裂が行われる可能性がある³⁾ので、熱分解はこの範囲内でなされねばならない。但し活性白土を觸媒として共存させて熱處理をするとかなり狀況が異つて來るが、このことに就いては別報としてあとに詳しく述べる。

試料としては 220~260°C (3mmHg) のモノアルキルナフタリン溜分を用い、常壓において 350°C 及び 410°C でそれぞれ 1 時間、1.5 時間の熱分解を試み、それぞれ約 30%、40% は常壓で 350°C 以下の低沸點分に變化することを認めた。この沸點はアミル基程度までの短い側鎖をもつアルキルナフタリンのそれに一致するが、屈折率や比重のごとき物理恒數からみて、これらは明らかに脂肪族炭化水素であつて、側鎖の切断によつて生成したアルキルナフタリンではない。

例：	沸 點 °C	屈折率 n_D^{15}	比重 d_4^{20}
	260~275	1.4563	0.7972
	275~300	1.4634	0.8202
	300~350	1.4764	0.8448

次に同一の試料につき、同程度の温度で更に長時間のしかもオートクレープ内での加熱分解を行つた。次表に示す例は約 400°C で 2 時間熱處理した際に分溜結果とその溜分についての若干の測定値である。反應中の最高壓は 30atm (407°C) で終壓は略々常壓であつた。

第1表 モノアルキルナフタリンの熱分解

沸點 °C	溜出 量%	屈折率 n_D^{20}	比 重 d_4^{20}	分子 量	沃素 價	ビクレ- ト融點 °C
86~135	6.8	1.4183	0.7536			
135~145	13.7	1.4270	0.7764		44.3	
145~210	—					
210~240	9.6	1.5080	0.8910	178	109.0	
240~245	11.0	1.5223	0.8908	166	18.4	
245~193 (以下50mmHg)	—					
193~200	6.2	1.5447				
200~215	6.5	1.5443	0.9213	195		104~106
215~230	5.5	1.5450	0.9359	203		
230~235	5.1	1.5472	0.9346	220		109~110
235~250	5.5	1.5511	0.9465			135~138
250~270	4.1	1.5514				
270~	26.0					

上表のうち減圧部分の溜分は敏速ではないがビクリン酸附加化合物を生成し、また活性白土を加えて加熱すればナフタリンを一部放出することなどから、短鎖アルキル基をもつナフタリンであることは確實であるが、屈折率及び比重は Mikeska の例りなどから豫想されるものよりも若干低い。また側鎖はアミル基以上であつて、これよりも短い側鎖をもつアルキルナフタリンは、この程度の熱分解では生じない。

常圧部分の最初の2溜分は、それぞれ炭素数8と9との脂肪族炭化水素が主であり、しかも溜出分のこまかい分布状態や諸恒数よりみて、ノルマルオレフィンが主體であろうと思われる。炭素数7のものはごく少量であり6以下は全く生じなかつた。その次の溜分は主としてトリデセンであつて、この間の炭素数10~12の溜出分はない。これらの結果から側鎖は比較的長い直鎖の部分をもち、側鎖の切断はそれらの略々中央またはナフタリン核に近いところで生じ、側鎖の端の方ではあまり行われないことがわかる。

分解生成せる短鎖アルキルナフタリンの側鎖の酸化

構造決定のための酸化法にはいろいろと考えられるがナフタリン核の分裂を伴う程度の過マンガン酸カリを用いる強酸化のはさけて、稀硝酸による側鎖の酸化を試みた。この方法は硝酸が濃いと副反応生成の恐れがあり、薄すぎるとかなりの長時間を要するので、硝酸は15~20%にて行つた。この濃度では硝酸の沸點は約110°Cであり、その温度で処理して分離し得る結晶を生成するまでには、少くとも50時間以上を必要とした。なお10%の稀硝酸で下表の(i)と同一試料を酸化したものは、

36時間処理では結晶が分離できなかった。

次に示す表は前項の熱分解によつて生成した短鎖アルキルナフタリン(i)(ii)と、脱水縮合反應によつて得られた原のモノ長鎖アルキルナフタリン(iii)との酸化の結果である。(iii)の場合には側鎖が長いと、試料に對しての硝酸使用量が少いために、反應途中70時間程度でも結晶分の生成は不充分であつた。

第2表 モノアルキルナフタリンの硝酸酸化

試料番號	(i)	(ii)	(iii)
試料溜分 °C	200~215 (50mmHg)	250~270 (50mmHg)	230~248 (3mmHg)
試料量 g	4	5	10
20%硝酸量 cc	150	200	250
沸點處理時間(時間)	53	50	103
石油ベンジン 再結晶收量%	1.5	3.6	6.0
同結晶融點 °C	182~183	175~178	176~178
エチルアルコール 再結晶收量%	0.2	—	—
同結晶融點 °C	155~160	—	—

上表に於いて(i)の石油ベンジン再結晶は3回繰返したものであつて、生成結晶はβ-ナフトエ酸であることが確認され、從つてアルキル基側鎖は主としてナフタリンのβ位に結合していることが明らかにされた。この場合の不溶成分よりエチルアルコールで再結晶したものは(i)の實驗によればα-ナフトエ酸らしく思われるが、これは他の例では確認するに至らず正確な判断は下せない。しかしβ-アルキルナフタリンの1/10程度の少量ではあるが、α-アルキルナフタリンもまた生成しているらしいとの推測は與え得る。なお(iii)の結果よりして、長鎖アルキルナフタリンも短鎖のものと同様の手段で側鎖の酸化を行えることが始めてわかり、高温の加熱反應で側鎖がαからβへの移行をしたものでもないことが明らかにされた。

ビクリン酸附加化合物の生成

ビクレートの生成がナフタリン核をもつ化合物の確認法の一つとなつていることは周知であり、加壓熱分解油の溜分は敏速ではないがこのビクレートを生成することはすでに認めた。但し炭素数が6以上の側鎖をもつアルキルナフタリンに就いては、比較検討すべきデータがほとんど見當らず確認の手段となりにくい。

第1表に於けるアミルナフタリンに相當する溜分(50mmHg, 200~215°C)のビクレートは104~106°Cであつて、これはアミルナフタリンのビクレートのうちで、β-sec-アミルナフタリンの110°Cに最も近い。

なお本報で問題としている長鎖アルキルナフタリンとは別であるが、同じく活性白土を觸媒として、ナフタリンとノルマルブチルアルコールとの脱水縮合によつて得られたモノブチルナフタリン溜分 (260~270°C) は、比較的容易にピクレートを生成してその融點は 78~80°C であつた⁷⁾。これは β -sec.-ブチルナフタリンに對應するものであつて⁸⁾、上記の分解生成油の場合の結果を裏付けている。従つて高級アルコールの際とブチルアルコールのときとは、白土や反應溫度などの條件を同様にしても状況が必ずしも同じとは云えないが、もしも同じ経過をたどつて脱水縮合するものとすれば、長鎖アルキルナフタリンでもまたアルキル基の第2級炭素でナフタリンの β 位に結合していると考えられる。

総 括

高級アルコールとナフタリンとから、活性白土を觸媒として脱水縮合によつて得られるモノ長鎖アルキルナフタリンの性質の一部及び構造に就いて、以上の實驗結果並びにその考察を總括すれば次のようになる。

1) 無觸媒の加熱では 300°C 程度までは安定である。350°C 以上では側鎖の分解を生じて低沸點の脂肪族炭化水素を生ずるが、側鎖炭素数が 5 以下の短鎖アルキルナフタリンは得られなかつた。

2) 加壓下でやはり無觸媒で 400°C に 2 時間處理した結果は、炭素数が 8, 9 及び 13, 14 の恐らくはノルマルオレフィンを主體とする脂肪族炭化水素と、アミル基以上の側鎖をもつ短鎖のアルキルナフタリンとが主として得られた。

3) これらの分解生成せる短鎖アルキルナフタリンも原の長鎖アルキルナフタリンも、20% 稀硝酸で長時間點處理すると酸化されてナフトエ酸にみちびかれ、主として β -ナフトエ酸であつたが、アミルナフタリン溜分の場合は、精製結晶として試料に對して 1.5% の β -ナフトエ酸と 0.2% の α -ナフトエ酸とが生成した。

4) このアミルナフタリン溜分のピクレートは融點 104~106°C であつて、 β -sec.-アミルナフタリンらしく思われる。別にノルマルブチルアルコールとナフタリンとから、活性白土を觸媒として同様の條件で得られたモノブチルナフタリンは融點 78~80°C のピクレートを生じ、これは β -sec.-ブチルナフタリンである。

5) 以上の結果を綜合すると、このモノ長鎖アルキルナフタリンは側鎖の第2級炭素で、ナフタリンの β 位炭素に結合したものが主であることは明らかであつて、それも主體となつてゐるのは 2-(β -ナフチル)-アルカンであろうと考えられる。(昭和 24 年 11 月 19 日受理)

文 献

- (1) 桑田勉, 渡邊誠一, 工化, **52**, 146 (昭24)
- (2) T. Kuwata, S. Tomiyama and T. Takao, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **22**, 66 (1949)
- (3) G. Egloff, *Chem. Met. Eng.*, **15**, 125 (1916)
- (4) L. A. Mikeska, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 970 (1936)
- (5) E. Schlutius, *J. prak. Chem.*, **142**, 49 (1935)
- (6) H. Meyer, *Monatsh.*, **53-54**, 721 (1929)
- (7) 松川哲哉, 未發表, 東大第一工學部大學院研究報告 (昭22)
- (8) 石川清一, 佐野惠三, 理研彙, **22**, 908 (昭18)

長鎖アルキルナフタリンの側鎖移行反應に就いて

On the Migration of Side Chains of Higher Alkyl naphthalenes

松 川 哲 哉 ・ 桑 田 勉

Tetsuya Matsukawa and Tsutomu Kuwata

(東京大學第一工學部應用化學科)

緒 言

前報のモノ長鎖アルキルナフタリンを合成する反應に於いては、脱水縮合劑である活性白土の存在下で、更にポリアルキル化することは明らかである。ところがこの合成反應を更に 5~8 時間の長時間に亘つて行くと、一

方にまた脱アルキル反應も生じていることが認められ、場合によつてはナフタリンの遊離も明らかに認められた。こゝにこれらの長時間反應を検討して、結果として次のような可逆反應が豫想されるに至つた¹⁾。