



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	フリーデル・クラフツアルキル化反応に関する研究（第1報）：塩化アルミニウムを触媒としたトルエンのエチレンによるエチル化反応に於けるニトロベンゼンの影響
Author(s)	伊藤, 光臣; Itoh, Mitsuomi; 鈴木, 章 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 35, 361-372
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40735">https://hdl.handle.net/2115/40735</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_361-372.pdf



# フリーデル・クラフツアルキル化 反応に関する研究 (第1報)

塩化アルミニウムを触媒としたトルエンの  
エチレンによるエチル化反応に於ける  
ニトロベンゼンの影響

伊藤 光 臣  
鈴木 章  
荒瀬 晃

## Studies on Friedel-Crafts Alkylation Part I Effects of Nitrobenzene for the Ethylation of Toluene with Ethylene in a presence of $\text{AlCl}_3$ -catalyst

Mitsuomi ITOH  
Akira SUZUKI  
Akira ARASE

### Abstract

In order to study about the some effects of nitrobenzene used as a solvent for ethylation of toluene with ethylene gas in a presence of aluminium chloride, the effects of following factors of reaction on the composition of produced isomers were examined; the ratio of aluminium chloride and nitrobenzene and reaction temperature.

Authentic each ethyltoluene was synthesized to make standards of analysis and test isomerization. The composition of isomers were determined by infrared spectroscopy.

The following results were obtained:

- 1) At low reaction temperature (about  $20^\circ\text{C}$ ) the composition depended upon the ratio of aluminium chloride and nitrobenzene.
- 2) At the higher temperature ( $50\text{--}80^\circ\text{C}$ ) the ratio was not so effective, but percentage of ortho isomer increased.
- 3) Addition of nitrobenzene was seemed to retard the alkylation reaction and isomerization reaction.

(Chemical Process Engineering Laboratory,  
Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan)

### 1. 緒 言

$\text{AlCl}_3$  を触媒に用いたエチレンによるトルエンのエチル化反応については、従来組織的な研究が行なわれて来ている<sup>1)~4)</sup>。この際生成するエチルトルエンのオルト、メタ、パラ異性体

の組成は熱力学的数値から計算して得られた平衡組成と相当異なる値を示す。例えば Kutz<sup>5)</sup>等の例では次の如くである。

	o	m	p
計 算 値 (%)	8.8	48.2	43.0
実 験 値 (%)	11	64	25 (50°C)

元来  $\text{AlCl}_3$  はアルキル化反応の触媒として用いた場合に、その強い触媒活性のためにアルキル化反応に伴って二次的な反応である異性化、分解、水素原子の移動などの反応が相当に進行するのが普通である。L. Schmerling<sup>6)</sup> は  $\text{AlCl}_3$  にメチルアルコール、エチルアルコール、ニトロメタンを添加することによりこれ等と  $\text{AlCl}_3$  との錯化合物をつくり、これ等錯化合物を触媒に用いてイソブタンと1-ブテン、2-ブテンとの反応を行ない、生成物中に二次的な異性化反応によって生じたと考えられる。副生成物が極めて少ないことを報告している。

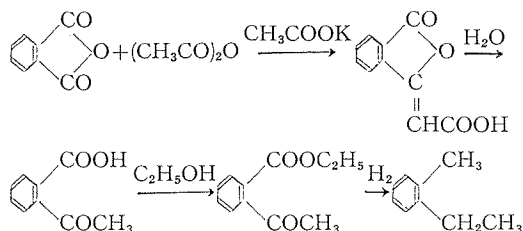
一方 H. C. Brown 等<sup>7)</sup> は芳香族炭化水素とニトロベンゼン、及び  $\text{AlCl}_3$  は 1:1:1 の組成の錯化合物を作ること明らかにしている。この場合ニトロベンゼンが存在しない場合とちがった電荷分布を芳香環内にもたせることが予想され、従って今までとちがった組成の異性体が出来る可能性も考えられる。それで触媒に影響を及ぼす物質を添加することにより、これら反応生成物の組成の変化を追及し反応の解析を行なうことを目的として、ニトロベンゼン存在下の種々の条件で  $\text{AlCl}_3$  を触媒としてトルエンをエチレンを用いてエチル化することを試み、2, 3 の知見を得たので報告する。

## 2. 実 験

### 2.1 定量分析用 o, m, p-エチルトルエンの合成

エチル化反応で生成する o, m, p-エチルトルエンの定量法を検討するために標準試料としてエチルトルエン各異性体の純試料を夫々合成した。合成に当っては夫々他異性体の混成を防ぐ方法によって行なった。原料、中間生成物及び最終生成物の分析は日立赤外分光光度計 EPI-2 型、島津ガスクロマトグラフ-IIB 型、大倉ガスクロマトグラフ-GT 360 型を使用していない、生成物の精密蒸溜は理論段数 80 段の協和科学コンセントリック型精溜塔を使用した。

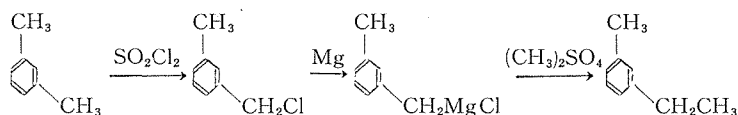
(1) o-エチルトルエンの合成 下の反応によって o-エチルトルエンを合成した。



即ち無水酢酸 240 cc, 酢酸カリウム 120 g, 無水フタル酸 180 g から Gabriel 等<sup>7)</sup>の方法でフタルル酢酸を合成した。収量 13 g (収率 17%)。次にフタルル酢酸 12.5 g と水 100 cc をよく

混和シオートクレーブ中2時間195°Cで反応させた後、放冷し少し暖かい内に内容物を取り出し活性炭で処理して板状の *o*-アセト安息香酸の結晶7gを得た。収率(60%)。mp 114.5°~115°C。*o*-アセト安息香酸14gを *p*-トルエンスルホン酸の存在でエチルアルコール150ccと10時間加熱還流した後、90ccのアルコール-水混合物を溜去、更にエチルアルコール100ccを加えて5時間加熱還流した。アルコールの大部分を溜去し、残溜物を300ccの水に注ぎ、エーテルで2回抽出し、抽出液は水洗後無水硫酸マグネシウムで一夜乾燥した後減圧蒸溜により20gのエステルを得た。bp 142°C(10 mmHg)。このエステル15gをオートクレーブ中で銅クロマイト触媒5gを用い約190気圧、200~230°Cで2時間高压水添を行ない、反応生成物を精密蒸溜して沸点160~162°Cの溜分3.1gを得た。このものは赤外分光法、ガスクロマトにより99%以上の純度の *o*-エチルトルエンであることを認めた。

(2) *m*-エチルトルエンの合成 Fulka 社製スペクトログレード *m*-キシレンを用いて下の反応を行なった。



即ち Kharasch<sup>8)</sup>の方法で150gの *m*-キシレンより *m*-メチルベンジルクロリド62gを合成した。bp 184°C(15~16 mmHg)。*m*-メチルベンジルクロリド40gと7.2gのマグネシウムを乾燥エーテル中で Grignard 試薬とした後、ジメチル硫酸98ccと反応させた。反応後内容物を加水分解して油状の上層をとり出しこれに下層の水層のエーテル抽出液を加えた。エーテルを溜去した後水酸化カリウムを含むメチルアルコール水溶液に加え1時間加熱還流した。還流後暖かい内に多量の水を加え、生じた油状の上層をとり出した。これに水層のエーテル抽出液を加え、エーテルを溜去後精密蒸溜を行ない *m*-エチルトルエンを沸点153°Cの溜分として4.9g得た。このものは赤外分光法、ガスクロマトにより99%以上の純度を有するものであることが認められた。

(3) *p*-エチルトルエンの合成 1級トルエン22gを Org. Synth<sup>9)</sup>記載の方法により、二硫化炭素100cc中無水塩化アルミニウム125g、無水酢酸20gを反応させ、19.5gの *p*-メチルアセトフェノンを得た。赤外分光法によって *o*-異性体を可成り含むことが判ったので精密蒸溜を行ない沸点101°C(17 mmHg)の溜分9.4gを得た。このものは赤外分光法の結果最早 *o*-異性体の混入が認められなかった。この精製 *p*-メチルアセトフェノン9.4gを Clemensen 還元をして得た生成物を再び精溜し、沸点155°Cの溜分4gを得た。このものは赤外分光法、ガスクロマトにより99%以上の純度を有する *p*-エチルトルエンであることが認められた。

## 2.2 定量法

*o*, *m*, *p*-エチルトルエン異性体の組成の分析法として、ガスクロマト、紫外分光、赤外分光の各方法について調べた。先ずガスクロマトによる定量法が最も簡便にして且つ精度の高い

ものと考えて、島津 GC-IIA 型ガスクロマトグラフで充填剤として PEG-6000、大倉 GT-360 型ガスクロマトグラフで充填剤として DOS-5%、10%、DOP-5%、TCP-5% の各場合について純試料から調整した混合試料を用いて実験を行なった結果、最も良好な分離能を示した TCP-5% において、o-異性体の分離は可能であったが、m、p-異性体間の分離は困難であった。

第 2 番目に紫外分光法について行なった実験では、key band として 259.7 m $\mu$ 、267.7 m $\mu$ 、271.4 m $\mu$  を選びイソオクタン溶液として測定したが、key band が接近しているため精度の高い分析法として用いることが出来ぬことを認めた。

第 3 番目に赤外分光法について実験を行なったが、下に述べるように比較的良好な結果が得られた。日立赤外分光光度計 EPI-2 型を用い、厚さ 0.02 cm の食塩固定セルを使用して測定を行なった。紫外分光分析の場合同様に各異性体純試料による測定を行ない、key band として o-異性体；755 cm<sup>-1</sup>、m-異性体；781 cm<sup>-1</sup>、p-異性体；814 cm<sup>-1</sup> を選んだ。又エチル化反応後の蒸溜に際してトルエンが混入することも考慮してこの定量のための key band として 728 cm<sup>-1</sup> をとった。o、m、p-異性体及びトルエンの各々について二硫化炭素溶液として 4 種の濃度で測定し、いずれの場合にも 0.2 mole/l 以下の濃度では Beer の法則が成立することを認めた。各 key band の吸光係数を表 1 に示す。

この値を用いてエチルトルエン各異性体の純試料とトルエンを種々の割合に混じた混合試料について分析精度を調べた。結果を表 2 に示す。

表 2 から凡そ 2% 程度の誤差で分析可能なことを認めたので、エチルトルエン異性体の分析は全て赤外分光法によることにした。なおニトロベンゼンは 790 cm<sup>-1</sup> に大きな吸収がありこれが m-異性体の 781 cm<sup>-1</sup> の吸収に可成り大きな影響を及ぼすと考えられるので、異性体組成の分析は予めニトロベンゼンを除去してから行なうこととした。

表 1 o, m, p-エチルトルエン及びトルエンの吸光係数

吸 光 係 数	cm <sup>-1</sup>			
	814	781	755	728
$\epsilon_o$	1	7	122	61
$\epsilon_m$	2	54	13	6
$\epsilon_p$	120	7	6	3
$\epsilon_T$	0	1	2	328

表 2 分 析 精 度 の 検 定

		o	m	p	T
I	混 合 値 (%)	23.4	26.8	25.8	24.0
	分 析 値 (%)	23.2	25.3	27.7	23.8
II	混 合 値 (%)	28.6	29.0	30.7	11.3
	分 析 値 (%)	27.5	28.2	30.8	13.5

### 2.3 エチル化反応

$\text{AlCl}_3$  を触媒としてニトロベンゼンの存在下でトルエンとエチレンを反応させた。秋吉等<sup>4)</sup> はニトロベンゼンを存在させない状態で  $\text{AlCl}_3$  を触媒としてトルエンとエチレンを反応させ、 $\text{AlCl}_3$  量、反応温度が生成するエチルトルエン異性体の組成に可成り大きな影響を及ぼすが、触媒量が多い程、又反応温度が高い程異性化反応が進み m-異性体の割合が増加し o-異性体の割合が減少することを報告している。著者等はニトロベンゼン存在下において、反応温度、触媒量、接触時間が生成するエチルトルエンの組成に及ぼす影響を調べた。

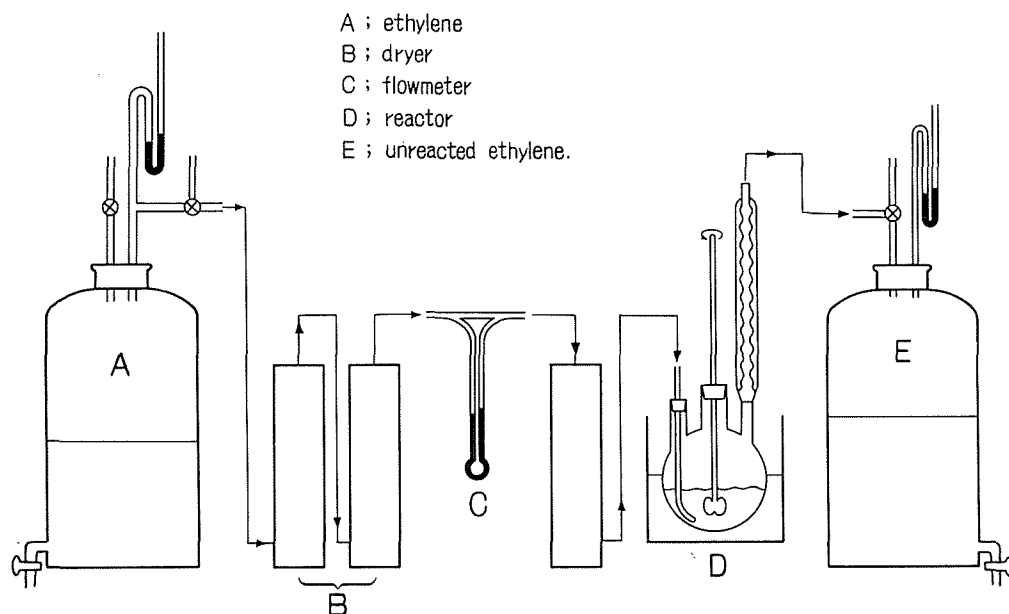


Fig. 1. Apparatus for ethylation of toluene.

(1) 反応装置 反応装置は Fig. 1 に示したようなものを使用した。

(2) 試 薬

トルエン；市販 1 級トルエンをガスクロマトにより 99% 以上の純度であることを確かめ使用した。

$\text{AlCl}_3$ ；市販 1 級無水塩化アルミニウムの塊状のものを塩化水素気流中で昇華し、淡黄色の微細結晶として用いた。

ニトロベンゼン；市販 1 級品を一度蒸溜して用いた。

エチレン；三菱油化社製のエチレンをガスクロマトにより 99% 以上の純度のものであることを確かめ使用した。

(3) 実験法 500 cc の 3 フロフラスコを反応容器とし、トルエン 200 g 中に先ず  $\text{AlCl}_3$  を所用量加えた後ニトロベンゼンを徐々に加えた。充分攪拌して温度を一定にした後エチレンを吹込んだ。反応後内容物を濃塩酸を含む多量の氷水中に注ぎ上層を分けとり、水で 1 回、

10%-NaOH 水溶液で1回, 更に水で2回洗滌した。塩化カルシウムで1夜乾燥後理論段数80段の精溜塔を用いて, エチルトルエン溜分中にトルエンが混入しても, トルエン溜分中にエチルトルエンが混入しないようにガスクロマトにより確めながら, 110~171°C の溜分をエチルトルエン溜分として取り出し, 赤外分光器によって各成分の分析を行なった。蒸溜に際して172~190°C の溜分が少量得られ, この溜分中にはエチルトルエンが極く微量含まれているが, ニトロベンゼンがこの溜分の主成分であり分析の障害を避けるためにこの溜分中のエチルトルエンは無視することにした。

### 3. 実験結果

#### 3.1 反応温度と触媒モル比 ( $\text{AlCl}_3$ /ニトロベンゼン) の影響

ニトロベンゼンを添加しない場合には前述の如く生成するエチルトルエン異性体の組成は反応温度, 触媒濃度によって可成り大きな影響を受けるのでこれと比較する意味で, 触媒モル比が1.0, 1.5, 2.0 の各場合について反応温度を変えて実験を行なった。エチレンは10 l/hr の流速で10 l を吹込んだ。結果を表3に示す。

表3 反応温度と触媒モル比の影響

実験番号	反応温度 (°C)	$\text{AlCl}_3$ 量* (%)	触媒モル比 ( $\text{AlCl}_3$ /ニト ロベンゼン)	吸 収 エチレン量 (l)	エチルトル エン 収量 (g)	トルエンに 対する収率 (%)	エチルトルエン組成 (%)		
							o	m	p
2	20	8	1	2.2	6.1	2.4	49.2	27.2	23.6
3	50	8	1	1.7	9.0	3.5	49.4	26.8	23.8
4	80	8	1	1.6	3.3	1.3	49.7	30.4	21.9
8	20	12	1.5	7.6	14.8	5.7	36.7	32.5	30.8
6	50	12	1.5	8.9	18.9	7.3	44.8	27.8	27.4
9	80	12	1.5	7.8	18.6	7.2	45.1	29.9	25.4
7	20	16	2.0	9.4	27.6	10.5	24.0	43.0	33.0
5	50	16	2.0	7.3	16.5	6.4	38.4	33.5	27.8
11	80	16	2.0	6.2	19.8	7.6	43.7	35.5	20.8

\* トルエンに対する重量比

トルエン中では  $\text{AlCl}_3$  は僅かに溶解して淡黄色の溶液となり大部分の  $\text{AlCl}_3$  は投入したままの状態であるが, ニトロベンゼンを注入すると激しく発熱し溶液は茶褐色に変色した。この変化は溶液を高温にすると著しく80°C では黒褐色を呈した。一方  $\text{AlCl}_3$  は触媒モル比が1.0では, 20°C, 50°C, 80°C の各温度の場合とも数分の攪拌で完全に溶解したが, いずれの場合にもエチレンの吸収量, エチルトルエンの収量は僅少であった。又生成したエチルトルエン異性体の組成は余り温度の影響を受けないことが認められた。モル比が1.5では, 20°C, 50°C, 80°C の各温度の場合とも10分以内の攪拌で  $\text{AlCl}_3$  は完全に溶解したが, いずれもエチレンをよく吸収し特に反応初期においてはそれが著しかった。モル比が2.0では, 50°C, 80°C の場合に10

分以内の攪拌で  $\text{AlCl}_3$  は完全に溶解したが  $20^\circ\text{C}$  の場合は極く少量の  $\text{AlCl}_3$  が溶解せずに残った。しかしこれも反応終了後には完全に溶解していた。低温度においてはエチレンをよく吸収したが高温度になるに従って吸収量は減少した。

### 3.2 触媒量の影響

実験番号 2, 3, 4 の実験で触媒モル比が 1 の場合には余りエチル化反応が進まないことが認められたが、このことを検討するために触媒モル比を 1 のまま触媒の濃度を変化させてエチル化反応を行なった。反応温度は  $80^\circ\text{C}$  にして、エチレンを  $10 \ell/\text{hr}$  の流速で吹込んだ。結果を表 4 に示す。

表 4 触 媒 量 の 影 響

実験番号	$\text{AlCl}_3$ 量 (%)	触媒モル比 ( $\text{AlCl}_3/\text{ニトロベンゼン}$ )	吸 収 エチレン量 ( $\ell$ )	エチルトル エン収量 (g)	トルエンに 対する収率 (%)	エチルトルエン組成 (%)		
						o	m	p
41	2	1	0.0	0.0	0	—	—	—
42	4	1	1.2	3.3	1.3	44.1	28.4	27.5
4	8	1	1.6	3.4	1.3	47.7	30.4	21.9
43	16	1	5.5	16.2	6.2	46.2	27.6	26.2

実験番号 41 の実験では、エチレンの吸収は殆んど見られなく、蒸溜に際してもエチルトルエン溜分は認められなかった。実験番号 43 の実験では、エチルトルエンの収量が増して  $16.2 \text{ g}$  に及んだが、エチルトルエン異性体の組成は触媒濃度の影響を余り受けぬことが認められた。

### 3.3 エチレン流速の影響

エチレン流速の影響を調べるために、 $\text{AlCl}_3$  濃度を 12%、触媒モル比を 1.5 にして  $20^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$  の各温度についてエチレンを 20, 10,  $5 \ell/\text{hr}$  の流速で  $10 \ell$  吹込み比較した。結果を表 5 に示す。

表 5 エチレン流速の影響

実験番号	反応温度 ( $^\circ\text{C}$ )	流 速 ( $\ell/\text{hr}$ )	吸収エチレン ( $\ell$ )	エチルトル エン収量 (g)	トルエンに 対する収率 (%)	エチルトルエン組成 (%)		
						o	m	p
15	20	20	8.0	17.4	6.7	40.0	29.0	30.1
8	20	10	7.6	14.8	5.7	36.7	32.5	30.8
14	20	5	8.3	15.0	5.8	39.8	30.5	29.7
16	50	20	8.0	17.4	6.7	34.4	34.7	30.9
6	50	10	8.9	18.9	7.3	44.8	27.8	27.4
17	50	5	9.6	12.6	4.8	42.9	29.5	27.6
18	80	20	7.5	30.0	11.5	43.8	30.0	26.2
9	80	10	7.8	18.6	7.2	45.1	29.2	25.7
19	80	5	9.1	23.4	9.0	41.3	33.0	25.4

## 4. 考 察

## 4.1 エチル化反応

以上の実験から判断出来るように、触媒モル比がエチル反応に及ぼす影響は大である。この結果と秋吉等<sup>4)</sup>の  $\text{AlCl}_3$  のみを用いた場合との異性体の組成を比較すると Fig. 2 のようになる。

$\text{AlCl}_3$  のみ 4% 用いたときは反応温度が高くなるに従い o-異性体が減少し、m-異性体が増加する。これはベンゼン核に導入されたエチル基がオルト位からメタ位に転位を起し、この転位反応が高温度程激しく起るものと考えるのが妥当とされている。一方触媒モル比が1のときは、各温度において収率が僅少であり、o, m, p-異性体の組成に対する温度の影響は余り見られない。 $\text{AlCl}_3$  とニトロベンゼンを等モル量混合した場合、 $\text{AlCl}_3$  とトルエンを等モル量混合した場合はいずれも  $\text{AlCl}_3$  が一部溶解して溶液は淡黄色となるのみであるが、 $\text{AlCl}_3$ 、トルエン、

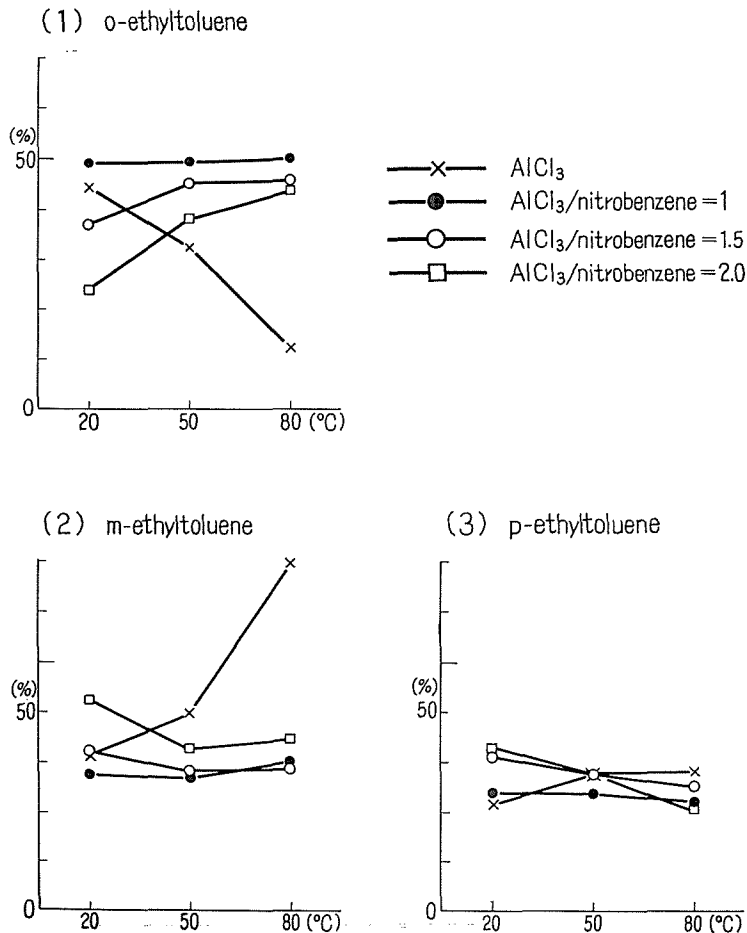


Fig. 2. 2 Temperature dependence of composition of ethyltoluene.

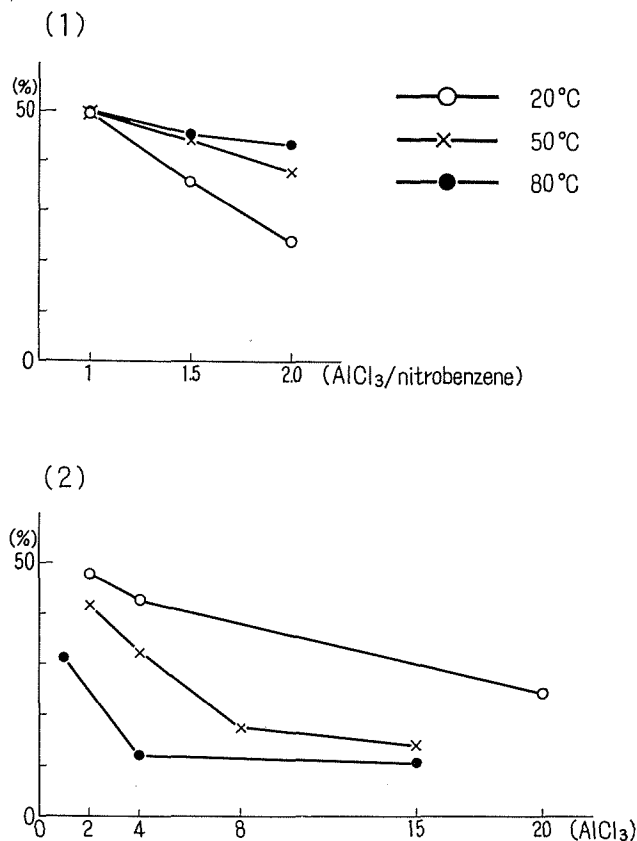


Fig. 3. Effect of catalyst concentration on the o-isomer content.

ニトロベンゼン三者を等モル量混合すると激しい発熱反応を起して  $\text{AlCl}_3$  は完全に溶解し、溶液は濃褐色に変化することが認められる。エチル反応に際しても三者の安定な錯化合物が生成し、このために  $\text{AlCl}_3$  のエチル化反応、異性化反応に対する触媒活性が著しく抑制を受けているものと思われる。しかし実験番号 43 の実験結果はこの錯化合物も或る程度の触媒活性を有していることを示している。触媒モル比が 1.5, 2.0 の各実験では、 $\text{AlCl}_3$  のみ用いた場合に略匹敵するエチルトルエンの収量をみた。

一方異性体の組成はニトロベンゼンの存在で o-異性体の割合が大きな影響を受けている。即ち Fig. 2 (1), (2) によれば温度を上げると o-異性体の割合が増加し、80°C においては 45% 前後に達するが、m-異性体、p-異性体の割合はそれにつれて多少変化するのみである。Fig. 3 (1) によれば触媒モル比を増すと、o-異性体の割合を減少させるがこの傾向は高温度になるに従って緩慢となる。ニトロベンゼンが存在しないときは Fig. 3 (2) の如く o-異性体の割合の減少は高温度になる程著しい。

H. M. Buck<sup>10)</sup> は  $\text{AlCl}_3$  がニトロメタン或いはニトロベンゼンの存在でアントラセン等の縮環芳香族化合物に作用してカチオンラジカルを生じる事を報告している。トルエン、ニトロ

ベンゼン,  $\text{AlCl}_3$  を封管中  $20^\circ\text{C}$  で 4:1:1 のモル比に混合溶解したものをそのまま電子スピン共鳴吸収を測定したところ, 可成り安定なラジカルが存在していることが認められた。この溶液を  $80^\circ\text{C}$  で 20 分間加熱した後再び測定を行なったところ, 明らかにラジカル濃度の増大が認められた。次に 6:2:1 のモル比に混合溶解後  $80^\circ\text{C}$  に 20 分間加熱したものを測定したところラジカル濃度は更に増大した。これ等の吸収スペクトルは微細構造を有していないのでどのようなラジカルに起因するものであるかは不明であり, これのエチル化反応との関連性については目下検討中である。

エチレン流速が組成に及ぼす影響は  $20\sim 5$   $\ell/\text{hr}$  の範囲では殆んどないことが判った。

#### 4.2 異性化反応

ニトロベンゼンの存在がエチル化反応に際して上述の如き異常と思われる影響を及ぼすが, 生成したエチルトルエンの異性化反応についても考察する必要があるので, 2.1 で述べた

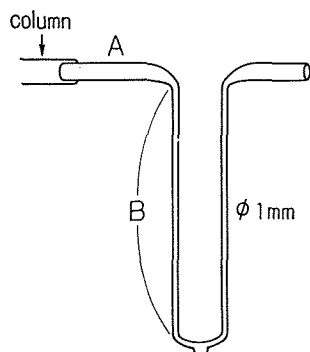


Fig. 4. Tool for trapping of ethyltoluene.

方法でエチルトルエン純試料を多量に合成して異性化反応を調べた。

(1) 分析法 試料は各実験 1 回につき  $0.7\sim 0.8$  cc を用いた。ニトロベンゼン及び副生したジエチルトルエンと推定される成分は, ガスクロマト分取を行ない除去した。分取管としては Fig. 4 に示したものを使用した。A 部をカラムの out let に取りつけ, B 部は  $-20^\circ\text{C}$  に冷却して試料を捕集した。

組成既知の o, m, p-エチルトルエンとトルエンの混合試料をガスクロマトによる捕集の結果注入試料の  $75\sim 80\%$  を回収し, これを赤外分光法によって分析を行ない, 分取の精度を調べた。トルエンの逃散が或

表 6 分取精度の検定

		o	m	p	T
I	混 合 値 (%)	2.9	21.1	68.9	7.1
	捕 集 値 (%)	4.1	23.1	68.2	4.7
II	混 合 値 (%)	10.0	51.4	25.4	13.1
	捕 集 値 (%)	11.4	52.5	26.9	9.2
III	混 合 値 (%)	37.1	24.7	26.6	11.6
	捕 集 値-1 (%)	37.0	27.5	28.7	6.7
	捕 集 値-2 (%)	36.7	27.2	29.5	6.6

カ ラ ム; TCP-5% (Diasolid), 2 m ( $\phi$  4 mm).

温 度;  $110^\circ\text{C}$ .

キャリヤガス;  $\text{H}_2$ , 25 ml/min.

装 置; 大倉ガスクロマトグラフ GT-360.

る程度認められたがエチルトルエンの組成については1~3%程度の誤差で捕集分析出来ることが知られた。結果を表6に示す。

(2) 異性化反応 実験は封管中で行なった。純試料約0.7 ccをとりこれに $\text{AlCl}_3$ を25 wt %になるように加えた。又ニトロベンゼン存在下の実験では $\text{AlCl}_3$ と等モル量のニトロベンゼンを加えた。充分振盪しながら反応させた後水冷下で内容物に水を注ぎ加水分解をし、水で1回、10%-NaOH水溶液で1回、水で2回洗滌後塩化カルシウムを加え乾燥した。次にこれをガスクロマト分取し、赤外分光法により異性体の分析を行なった。結果を表7, 8表に示す。

表7, 8表を比較すると、ニトロベンゼン存在下ではo, m, p-エチルトルエンの異性化反応はいずれも可成り抑制されるが80°Cに於いては或る程度進む。この際に極く少量のトルエン、エチルベンゼン、ジエチルトルエンが生成する。この傾向はo-異性体について著しいがこの場

表7  $\text{AlCl}_3$  のみのときの異性化反応

実験番号	試料	温度 (°C)	反応後の組成 (%)		
			o	m	p
1	para	20	2.7	6.2	91.1
2	"	55	9.3	33.2	57.5
112	meta	0	0.0	96.5	3.5
102	"	20	0.9	90.9	8.4
092	"	50	2.0	85.9	12.1
082	"	80	8.4	62.5	29.1
102	ortho	20	60.7	27.6	11.7
093	"	50	45.9	40.0	14.1
083	"	80	9.2	62.3	28.5

表8  $\text{AlCl}_3$ -ニトロベンゼン存在時の異性化反応

実験番号	試料	温度 (°C)	反応後の組成 (%)		
			o	m	p
021	para	0	0	1.4	98.6
041	"	20	1.3	10.4	88.3
171	"	50	3.1	15.3	81.5
151	"	80	6.4	27.5	66.1
022	mete	0	2.7	93.8	3.5
042	"	20	10.8	85.9	3.3
052	"	50	5.4	87.7	6.9
032	"	80	1.7	88.7	9.6
023	ortho	0	91.3	2.2	6.5
043	"	20	90.9	7.0	2.1
053	"	50	81.1	15.3	3.6
153	"	80	42.6	38.8	18.6

合 *m*-異性体の異性化反応が主として起る。

以上の異性化反応の結果を併せて、ニトロベンゼン存在下の  $\text{AlCl}_3$  を触媒としたエチレンによるトルエンのエチル化反応を考えると、ニトロベンゼンの存在が果す役割は単にエチル化反応とそれに続いて起る異性化反応に於ける  $\text{AlCl}_3$  の触媒活性を減ずるのみでなく、エチル基導入の際の配向性にも何らかの形で強い影響を有するものであり、この影響は温度によって可成り変化しているものと思われる。

## 5. 総 括

(1) エチルトルエン *o*, *m*, *p*-異性体及びトルエン混合溶液に対して分析法を検討し、赤外分光法により 2% 程度の誤差で分析可能であることを認めた。

(2) エチル化反応において低温度 (凡そ  $20^\circ\text{C}$ ) においては異性体の組成は触媒モル比に可成り影響を受け、モル比の増加で *o*-異性体の減少が顕著である。

(3) 高温度 ( $50\sim 80^\circ\text{C}$ ) において触媒モル比の増加による組成の変化は小であるが、一般に *o*-異性体が優位に得られる。

(4) ニトロベンゼンの存在はエチル化反応、異性化反応を抑制する。しかし高温の状態では相当異性化が進む。

## 参 考 文 献

- 1) W. M. Kutz, J. J. McGow and J. E. Nickels: *J. Org. Chem.*, **16**, 699 (1951).
- 2) W. F. Gorham and J. A. Stenstrom: *Brit.* 752, 200, July 4 (1956).
- 3) A. V. Bondarenko, M. J. Bogdanov and M. I. Farberov: *Zhur. Priklad. Khim.*, **30**, 781 (1957).
- 4) 秋吉三郎・小林黎人: *工化*, **60**, 69 (1957).
- 5) H. C. Brown and M. Grayson: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6285 (1953).
- 6) L. Schmering: *Ind. Eng. Chem.* **40**, 2072 (1948).
- 7) S. Gabriel and A. Neumann: *Ber.* **26**, 951 (1893).
- 8) M. S. Kharasch and H. C. Brown: *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2142 (1939).
- 9) *Org. Synthesis Col. Vol. 1*, 111 (1941).
- 10) H. M. Buck, W. Bloemhoff and L. J. Oosterhoff: *Tetrahedron Letters*, No. 9, 5 (1960).