

エチルベンゾール製造副生物の研究

喜 多 研 究 室

工學博士 犬 戸 圭 一

高周波電氣絶縁材料其他特殊の用途を有する重要な合成樹脂ポリスチロールの製造に當つて最も一般的であつて、廣く行はれてゐる方法はエチルベンゾールを合成して進むにある様である。これは普通無水鹽化アルミニウムを接觸劑としてエチレンとベンゾールとを縮合せしめて作るのであるが、このフリーデル・クラフツ法アルキル化反應の特性として、縮合の際如何なる條件を選んでもモノアルキルベンゾールのほかに必ずポリアルキル化物を副生する。これは古くから知られてゐた事實であつて、エチルベンゾール合成の場合も例外ではない。而してポリスチロール製造に當つて、その原料のエチルベンゾール中に1%以下の極少量のデエチルベンゾールが含まれてゐても、エチルベンゾールをスチロール、即ちヴィニルベンゾールにする操作中にデエチルベンゾールの方はデヴィニルベンゾールになる譯であつて、之が混在してゐるスチロールを重合させて合成樹脂とするに純スチロールから作つたもの比して、その製品の性質には重大な差違が現はれることが判つてゐる¹⁾。然るに斯かる副生物に関する研究は未だ十分でなく、諸説が一致しない點が多かつた。我々は曩にこのうちデ-及びトリエチルベンゾールに就き研究し、その構造及び生成状況を明らかにし、諸家の説が區々であつた理由をも説明したが²⁾、その後花井定彦氏³⁾はこの研究を追試され、我々の結果に誤りのなかつたのを認められた。

我々はその後この副生物に関する研究を續行中、反應生成物系中に存在する可能性ありと考へられてゐた物質のうち、その沸騰點が最も高いもの、即ち最高エチル化ベンゾールたるヘキサエチルベンゾールよりも尙沸點が高い溜分が存在することを見出した。

本物質は320~350°Cで溜出し、溜出後直ちに蠟狀に結晶固化するが、酒精で再結晶すると稍不明瞭ではあるが180~185°Cで熔融することが認められ、融點130°C、沸點300°Cのヘキサエチルベンゾールではないこと確實である。

この物質を更に酒精で再結晶すると終に融點210°Cとなり、分子量測定、元素分析の結果 $C_{18}H_{10}$ に相當することを知つたが、アンスラセンの標品と混融して降下を示さないことが認められた。尙重クロム酸ソーダで酸化するとアンスラキノンとなるから、この物質はアンスラセンにほかならぬことが明瞭になつた⁴⁾。

又エチルベンゾール蒸溜残渣、即ち従来一般にポリエチルベンゾールの混合物と考へられてゐた稍、粘稠な液體より時に結晶性物質が泥狀になつて沈澱してゐるのを認めた。これを取つてクロマトグラフ法を行ふか、或ひは活性炭素を使用しつゝベンゾールで再結晶したのに始めは鱗片狀を呈するも最後は針狀となる黄色結晶となり融點 $180\sim 181^{\circ}\text{C}$ を示して固定するに至つた。この黄色は活性炭素やクロマトグラフでは脱色せられず、固有のものかと思はれる。念の爲この物質をアンスラセンと混融すると 155°C 附近より熔融し始めるのが認められ、違つた物質であることが確實となつた。尙上述のアンスラセンを得た $320\sim 350^{\circ}\text{C}$ の溜分のうち、沸點の高い部分からも再結晶に依り、この黄色結晶が取出せることが判つた。

この物質はその生成反應から考へて炭化水素であること明らかであるが、クロム酸で酸化するとアンスラキノンとなるから、メゾの位置に置換基を持つたアンスラセン誘導體であることが判る。分析及び分子量測定の結果 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ に一致するのであるが、この集成を持つた異性體のうちで上の條件にかなふ 9-エチルアンスラセンは融點 $60\sim 61^{\circ}\text{C}$ ⁵⁾²²⁾ であるから考慮するに及ばない。故に本物質はその融點も一致する處から 9,10-デメチルアンスラセン ⁶⁾⁷⁾ 以外ではあり得ない。尙本物質のピクラートも融點 175°C で文獻 ⁶⁾⁷⁾ に一致する。

古く Anschütz 等 ⁸⁾ はベンゾールと臭化ヴィニル、二臭化エチリデン、二鹽化エチリデン等とを鹽化アルミニウムの存在下に反應させて融點 181°C の結晶を得、之を 9,10-デメチル-9,10-デヒドロアンスラセン $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ であるとしたが、後 Schramm ⁹⁾ は α -クロールエチルベンゾールとベンゾール、Kuntze-Fechner ¹⁰⁾ はメチルクロロフォルムとベンゾール、Böeseken, Bastet ¹¹⁾ は鹽化ヴィニルとベンゾール、Cook, Chamber ¹²⁾ はアセチレンとベンゾールとを同様に反應せしめ、又 Radziewanowski ¹³⁾ は α, α -デフェニルタンに對する鹽化アルミニウムの作用に依り 9,10-デメチル-9,10-デヒドロアンスラセンを得たと報告してゐる。

しかるに鹽化アルミニウムには脱水素作用があり、實際 Scholl, Seer ¹⁴⁾ の研究に依れば 9,10-デヒドロアンスラセンは、鹽化アルミニウムの存在下ではアンスラセンになることが知られてゐるから、Anschütz 以下が云ふが如きデヒドロ化合物がフリーデル・クラフツ反應で生成したのは疑問としなければならなかつたのであるが、果して上記 Barnett 等 ⁶⁾ はグリーニャー反應を應用して 9,10-デメチルアンスラセンを合成し、之が Anschütz 等の化合物に一致するものと考へられると發表した。その後 Gibson, Johnson ¹⁵⁾ が偶然 Barnett 等の考への正しかつたのを認める結果を得てゐるので、今日では所謂「デメチルデヒドロアンスラセン」は實は「デメチルアンスラセン」であると見做さなければならぬ譯であるが、„Beilstein“ 等には未だ改訂されてゐないので、Barnett 等の發表以後も例へば Davidson, Lowy ¹⁶⁾、その他 ²³⁾ 依然と

して分析等にて何等確かめる處なくして「9, 10-デメチルデヒドロアンスラセン」と記載してゐる例が見受けられる。

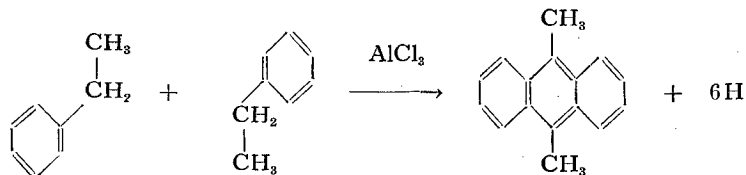
我々は今回の研究に於て元素分析を行つたが、やはりデメチルデヒドロアンスラセン $C_{16}H_{16}$ ではなく、デメチリアンスラセン $C_{16}H_{14}$ に一致する値を得、Barnett 等の考へに間違ひのないのを知つた。

我々が本研究成績を本所第 13 回秋季講演會(昭和 16 年 12 月 6 日)にて發表し、且つその報告を工業化學雜誌²⁴⁾へ投稿して間もなく、昭和 16 年 12 月 28 日發行(但し我々は昭和 17 年 1 月に受取つた)の日本化學會誌 12 月號に上記花井定彦氏²⁵⁾は「スチレンの合成に關する研究」を發表せられ、上述の如く我々の結果と一致する數種のポリエチルベンゾールを得られたほか、一新化合物と思はれる融點 $174\sim 175^{\circ}C$ の黃色鱗片狀結晶の生成が見られることを報じ、その物質の諸性質を調査された結果、炭化水素なることは確證されたけれども、その構造決定にまでは至らなかつた旨を報告された。この記述に依れば該物質が臭素を吸収する點なども Barnett 等²⁶⁾の記載と一致するから、同氏の黃色結晶は我々のデメチリアンスラセンの稍不純なものであると考へられたので、念の爲之を確證せんがため、當方の試料を郵送し混融を御願ひした處、折返へし御返信を賜り、融點降下なきこと、結晶形の非常に酷似してゐること、その他の御通知に接した²⁷⁾。即ち花井氏の結晶も我々のものと同一物質であることに疑ひなく、即ち 9, 10-デメチリアンスラセンは我々の研究の場合のみに特異的に生成したものではないことを知つた。

然るに少し前 Norris, Sturgis²⁸⁾ はベンゾールを鹽化アルミニウムの存在下にエチルアルコール又はエチルエーテルでエチル化してモノエチルベンゾール及びポリエチルベンゾールを得てゐるが、その際タール狀の蒸溜残渣中より融點 $182\sim 184^{\circ}C$ の結晶性物質を得、それをピクラートにすれば融點 $175^{\circ}C$ の暗赤色結晶となることを認め、その構造は不明であるが、濃硫酸に對する舉動より分子内に酸素を含んだエーテル性の物質であらうと述べてゐる。Norris 等の記載は僅か一、二行に過ぎないものなので詳細は不明であるが、エーテルであらうと云つてゐるのも酸素を含んだ化合物であると云ふ積極的な證明、例へば資料を 6 g も得てゐるに拘らず元素分析もないのであるから、この點はさして重要視するにも當らない様であるが、アンスラセン誘導體にしても濃硫酸に對して種々の特異的な舉動を呈するのであるから、恐らく彼等はこれを誤解したものであらうと解釋せられる。然らば Norris 等の結晶はその融點、ピクラートの融點その他がよく一致するのであるから多分 9, 10-デメチリアンスラセンであると考へて差支へない様である。

9, 10-デメチリアンスラセンは上記の如くフリーデル・クラフツ反應に依り、ヴィニルハロゲ

ニド、エチリデンジハロゲンニド、アセチレン¹⁹⁾ 其他とベンゾールとの反応に依り生成するが、エチレンとベンゾールとから出来るのは從來の文献にもなく意外である。この事實は從來のフリーデル・クラフツ反應の考へのみでは説明出来ないものであつて、例へば脱水素が起り次式の様になるとでも解釋すべきであらう。



こゝに出来る水素は、未反應のエチレン等に吸収せられるのであらうと考へられる。Nenitzescu, Isăcescu²⁰⁾ は鹽化アルミニウムを接觸劑として鹽化アリルとベンゾールとを作用させて *n*-プロピルベンゾール及び 9,10-ジエチルアンスラセンを得た例を發表してゐるが、この反應に於ては今回の様な意味の脱水素はないにしても多少の類似なしとしない。

ベンゾールのエチル化の如きフリーデル・クラフツ反應アルキル化のうちで最も簡単なものの一つに於てさへ尙且つ斯の如き複雑な反應がある。このアンスラセン誘導體の生成反應機構の研究はポリスチロール合成の工業的操作上に直接必要なものであるが、又一方一般フリーデル・クラフツ反應に於て往々反應生成物の一部が所謂樹脂狀不純物となることがあるが、その原因の闡明にも案外この様な方面の研究が役立つのではあるまいかと思はれる。

因みに 9,10-ジメチルアンスラセンは 1884 年 Angelbis 及び Anschütz⁹⁾ の發見以來、1926 年 Barnett 及び Matthews⁶⁾ の研究に至るまで永年に互り誤認せられてゐたものであるが、又從來屢⁵⁾³⁾¹⁸⁾ 本體不明の物質と稱せられたことのあるものである。我々は本物質が或ひは石炭タール中にも存在するのではないかと想像してゐる。

本稿は講演後多少補筆したことを附記する。

文 献

- 1) Staudinger 及び共同研究者, B., **67**, 1164 [1934]; **68**, 1618 [1935]; D. R. P. 610, 478; F. P. 780,184; A. P. 2,089,444; Faraday Soc. **32**, 323 [1935]; Kern, Kunststoffe **28**, 257, [1938].
- 2) 穴戸圭一, 工業化學雜誌, **44**, 207 [昭 16].
- 3) 花井定彦, 日本化學會誌, **62**, 1208 [昭 16].
- 4) 穴戸圭一, 工業化學會誌, **44**, 829 [昭 16].
- 5) Liebermann, A. **212**, 109 [1882].
- 6) Barnett u. Matthews, B. **59**, 1429 [1926].
- 7) Bachmann and Chemerda, J. org. Chem. **4**, 583 [1939].

- 8) Anschütz, A. **235**, 305 [1886]; Anschütz u. Angelbis, B. **17**, 165 [1884].
- 9) Schrämm, B. **26**, 1707 [1893].
- 10) Kuntze-Fechner, B. **36**, 475 [1903].
- 11) Böeseken et Bastet, Rec. trav. chim. **32**, 184 [1913].
- 12) Cook and Chamber, J. Amer. chem. Soc. **43**, 336 [1921].
- 13) Radziewanowski, B. **27**, 3238 [1894].
- 14) Scholl u. Seer, B. **55**, 330 [1922].
- 15) Gibson and Johnson, J. chem. Soc. **1930**, 2785; **1931**, 753.
- 16) Davidson and Lowy, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2978 [1929].
- 17) 花井定彦, 日本化學會誌, **63**, 363 [昭 17] 參照.
- 18) Norris and Sturgis, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1413 [1939].
- 19) 野浦及び李, 日本化學會誌, **59**, 1304 [昭 13]; **60**, 895 [昭 14]; **61**, 11 [昭 15].
- 20) Nenitzescu u. Isăcescu, B. **66**, 1100 [1933].
- 21) 穴戸圭一, 工業化學雜誌, **45**, 432 [昭 17]. (同誌編輯にて原稿受理: 昭和 16 年 12 月 20 日)
- 22) Bradsher, J. Amer. chem. Soc. **62**, 486 [1940].
- 23) Bodendorf. J. Prakt. Chem. **129**, 337 [1931].