

2-メチルナフタレンのFriedel-Craftsアセチル化 反応について

— 反応生成物の異性体分布に及ぼす因子の実験的検討 —

倉 田 由 朗

工学部物質工学科

The Friedel-Crafts Acetylation of 2-Methylnaphthalene

— Parameters Affecting the Isomer Distribution of the Reaction Products —

Yoshiro KURATA

*Department of Material Science and Engineering, Faculty of Engineering,
Yamagata University, Johnan-4, Yonezawa, 992-8510, Japan*

(平成9年8月28日受理)

Abstract

The acetylation of 2-methylnaphthalene (2-MN) using acetylchloride has been studied in the presence of the Lewis acid catalyst. The isomer ratio of methylacetylnaphthalenes (MAN) derived from acetylation of 2-MN is dependent upon the reaction solvent, the mode of addition of reagents, over-all concentration of reactants, and the Lewis acid catalyst. It was observed that the main products of acetylation from 2-MN were 2-methyl,1-acetylnaphthalene (2,1-MAN) and 2-methyl,6-acetylnaphthalene (2,6-MAN). Under appropriate conditions, the formation of either isomer, accompanied by a small quantity of other isomers, can be achieved. The mechanistic implications of the results of the reaction are mentioned.

1. 緒 言

近年、2,6-ナフタレンジカルボン酸を原料とするポリエチレンナフタレート樹脂 (PEN) は、現在広く使われているポリエチレンテレフタレート樹脂 (PET) に比べて耐熱性、機械的特性、紫外線遮断性、ガスバリアー特性等の多くの点で優れており、高級磁気テープ、電気絶縁用テープ、食品用フィルムやボトル分野などへの需要が期待されており、2,6-ナフタレンジカルボン酸の製造法

が注目されている^{1) 2)}。これらの芳香族カルボン酸は相当するアルキル芳香族などの酸化によって製造されるが、芳香族炭化水素のアルキル化やアシル化に関しては、既に古くから研究が行われており、優れた著作も刊行されている^{3) ~5) 6) ~17) 18) ~29) 30)}。

2,6-ナフタレンジカルボン酸の原料である2,6-ジアルキルナフタレン類の合成についても多くの検討がなされている^{9) ~14) 15) ~17)}。ナフタレンの

アルキル化に関しては、例えばカルボン酸への酸化反応が比較的容易なメチル基の導入は、置換位置や数の選択性に乏しく、嵩高な*i*-プロピル基や*t*-ブチル基では、選択性は向上するが、酸化反応が困難になるとされている。ゼオライトなどの形状特異性を利用して、メチル基などを選択的に導入する研究も行われているが、必ずしも十分な結果は得られていない。

一方、芳香族炭化水素のアシル化に関しては、トルエンなどのベンゾイル化、アセチル化やナフタレンのベンゾイル化の研究によれば、反応条件が導入されるアシル基の位置選択性に大きな影響を与えるとされている^{(18) ~ (20) (21) ~ (29)}。

本研究は比較的容易に入手できる2-メチルナフタレン(2-MN)を原料とし、塩化アセチル(CH_3COCl)を用い、塩化アルミニウム(AlCl_3)などのLewis酸を触媒とするいわゆるFriedel-Craftsアセチル化を行い、2-メチル-6-アセチルナフタレン(2,6-MAN)の効果的な生成を考慮に入れながら、生成物異性体の分布に及ぼす反応条件の影響について検討を加えたものである。

2-メチルナフタレン(2-MN)のアセチル化において、導入されるアセチル基の位置によって7種の異性体(2-メチル-X-アセチルナフタレン(2, X-MAN) X=1, 3, 4, 5, 6, 7, 8)の生成が考えられるが、トルエンやヘミメリテンのアセチル化の研究例などから、異性体配向性に影響を与える主要な因子として、(1) 溶媒の種類、(2) 反応試薬の添加法、(3) 試薬の総濃度、(4) 触媒の種類などをあげることができるが、本研究においては生成する異性体の分布に及ぼすこれらの要因について実験的な検討を加えることにした。

2. 実験法

2.1 アセチル化

原料2-メチルナフタレン(2-MN)を溶媒に溶解し、同じ溶媒に溶かしたアセチル化剤(塩化アセチル(AcCl))およびLewis酸触媒を加え、所定温度で反応をすすめた。

反応に用いた容器は、温度計、試薬導入口および試料採取口を有する容積約35mlの硬質ガラス製円筒状フラスコ(直径約27mm, 高さ約80mm)である。電子式恒温装置(ヤマト科学製クールニク

スサーキュレータ)によって制御された循環式定温浴を用いて反応温度を一定に保つようにした。反応液のかきまぜは定温浴下部に設置された電磁攪拌器によって、反応フラスコ中のテフロン被覆攪拌子を回転して行った。触媒は予めドライボックス中で秤取し、アンプル詰めとしたものを調製し、随時実験に用いた。

試薬の添加法は以下に示す4種の方法によって行った。

(1) A法 溶媒に触媒とアセチル化剤を溶解し、これに溶媒に溶かした2-MNを、氷冷下で一挙に加える。

(2) B法 (Marino-Brown法⁽²⁵⁾) 溶媒に触媒とアセチル化剤を溶解し、定温下にこれを2-MN溶液中に微量注入装置を用いて滴下する。

(3) 逆B法 溶媒に触媒とアセチル化剤を溶解し、これに2-MN溶液を微量注入装置を用いて定温下に滴下する。

(4) C法 (Scharwin法⁽³⁰⁾) 溶媒に触媒を溶解し、これに2-MNとアセチル化剤の溶液を、微量注入装置を用いて定温下に滴下する。

なお、全実験を通じて、試薬のモル比などの実験条件は下記のようにした。

モル比; 2-MN:AcCl:AlCl₃=1.0:1.0:1.0

試薬の総濃度; 1.5mol/l

反応温度; 5℃

2.2 組成分析

分析用試料は、反応フラスコの試料採取口に取り付けられている注射器を用いて毎回0.2~0.3mlの試料を所定時間毎に採取し、直ちに小型試験管中の5%炭酸水素ナトリウム水溶液に注加し、振り混ぜて反応を急速に停止させた。ついで遠心分離器を用いて有機層と水層とに分離し、有機層はさらに水でよく洗浄したのち組成分析に供した。この分離、洗浄の際、少量のエーテルを加えることは、操作上効果的であった。

反応生成物の組成分析は、水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ装置(日立163型)に、ガラスキャピラリーカラム(シリコーンOV-101、0.25mmφ X 50m)を用いて行った。このときの操作条件は、試料注入量約0.6μl、注入部温度250℃、カラム温度80→225℃、昇温速度5℃/min、

キャリアーガス (N_2) 流速約1.0ml/min、キャリアーガス分流比約1:200とした。なお、分離されたピークの面積はクロマトデータ処理装置(日立D-2000型)で求め、面積百分率をもって近似的にメチルアセチルナフタレン(MAN)の相対量を算出した。








本分析条件による生成物メチルアセチルナフタレン類(MAN)の主要成分の帰属については、使用した溶媒と共にTable 1に示すとおりであった。2-MNのアセチル化において生成されるMANはアセチル基の置換位置によって7種の異性体が存在することは前述したが、主たる異性体3種(2,1-異性体、2,4-異性体および2,6-異性体)については確認済みであるが、他の4種については実質的な生成量も少なく、置換位置の確認や同定はなされていない。表ではこれら4種についてガスクロ分析の保持時間の順序に X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 として示した。

Table. 1 Identification of Chromatographic Peaks of Methylacetylnaphthalenes (MAN) and Related compounds

Peak No.	Retention Time(sec)	component	Boiling Point(°C)
1	384	CH_3NO_2	101.25
2	384	$C_2H_5OC_2H_5$	34.48
3	395	CS_2	46.262
4	414	—	—
5	421	$ClCH_2CH_2Cl$	83.38
6	434	C_6H_{12}	80.738
7	437	—	—
8	454	$(CH_3)_2CHNO_2$	120.1
9	965	$C_6H_5NO_2$	211.03
10	1138	$o-C_6H_4(CH_3)(NO_2)$	221.7
11	1367	2-MN	241.052
12	1395	1-MN	244.642
13	1937	2,4-MAN	—
14	2040	2,1-MAN	—
15	2059	MAN(X_1)	—
16	2074	MAN(X_2)	—
17	2103	MAN(X_3)	—
18	2136	MAN(X_4)	—
19	2173	2,6-MAN	—

本研究に関連するナフタレン化合物の ^{13}C -NMRスペクトルの測定データをTable 2示した。2-MNのアセチル化反応における主な生成物3者(2,1-MAN, 2,4-MANおよび2,6-MAN)については、それぞれを優位に与える反応条件での生成物を、結晶法、ピクラードへの誘導法、カラムクロマト分離法などによって共存物を除き、それぞれの純度を99.5%以上に高めてから測定を行ったものである。

Table. 2 The Chemical Shifts Observed ^{13}C -NMR Spectra of MAN and Related Compounds

Substance	δ of ^{13}C -NMR Spectra (ppm)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	—CH ₃ —CO—CH ₃
	133.8	126.1	125.1	123.8	126.3	125.2	125.3	128.2	133.4	132.4	19.0 — —
	127.9	135.2	126.7	127.1	127.4	124.8	125.7	127.5	133.5	131.6	21.6 — —
	134.9	127.6	124.0	129.9	128.1	125.7	126.0	128.4	133.6	132.6	— 201.0 29.6
	129.9	134.3	127.6	129.3	128.2	123.7	126.5	128.2	132.3	135.4	— 197.6 26.5
	137.7	134.5	128.0	132.1	128.3	123.1	124.9	126.6	132.5	130.2	22.1 201.2 29.7
	128.6	131.5	126.5	138.6	128.0	123.6	125.1	128.3	129.6	128.4	19.1 207.2 32.5
	129.8	133.7	126.6	127.5	129.2	135.7	123.9	128.9	138.4	130.6	21.8 197.6 26.5

3. 結果と考察

3.1 溶媒について

試薬の添加法は“A”法によって行い、使用する溶媒の異性体組成に及ぼす効果を調べた。すなわち、所定温度(5℃)に保った小型円筒状フラスコ中の溶媒に、触媒 $AlCl_3$ を投入し溶解させ、ついでこれを-5~5℃に保ちながら、これに所定量の塩化アセチル($AcCl$)を少しずつ加えた。一方同じ溶媒に溶かした2-MNの溶液を、触媒とアセチル化剤の溶液の入っているフラスコ中へ一挙に加え、反応を開始した($C_6H_5NO_2$ を溶媒として用いた場合は固化を防ぐため、最初は7~8℃程度に、溶解してから5℃程度に冷却した)。所定時間毎に少量の試料を採取し、2-MNの転化率と生成したMANの組成割合を求めた。

2-MNのアセチル化生成物であるメチルアセチルナフタレン(MAN)には7種の異性体があることについては既に触れたが、ガスクロ分析においてそれらのピークが観察され、Fig. 1の(1)式で示されるように、主たる生成物は2,1-異性体と2,6-異性体であり、他の異性体は僅かであった。

$ClCH_2CH_2Cl$ を溶媒として用いた場合は、速やかに反応が進行し、試薬添加後間もなく、転化率、異性体割合共に一定値を示したが、ニトロ化合物を用いた場合は、平衡に達するまで1~2時間を要し、 CS_2 の場合は、反応系がスラリー状となり、約5時間程を要した。

Fig. 2に、ほぼ平衡に達したと見なされる生成物のMAN異性体の組成割合を使用した溶媒毎に示した。図から明らかなように、生成されるMAN異性体の組成の割合は、溶媒によって大きく異なり、2,6-異性体の生成割合は $ClCH_2CH_2Cl$ 、 CS_2 、

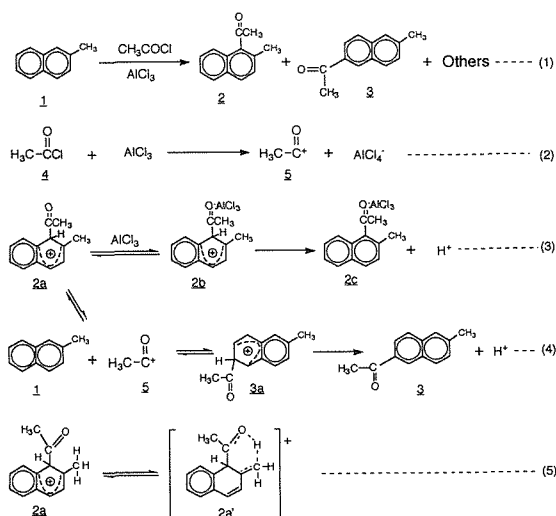


Fig. 1 Schematic Presentation of the Acetylation of 2-Methylnaphthalene

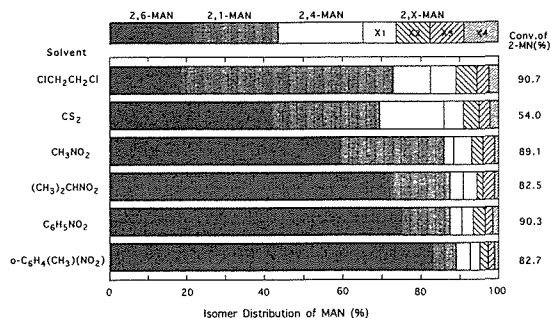


Fig. 2 The Effect of Solvent on the isomer Distribution of Methylacetylnaphthalenes (MAN)

Catalyst : AlCl₃, Reaction Temp. ; 5 °C (C₆H₅NO₂ : 7 ~ 8 °C), Mode of Addition ; Procedure "A"
Mole Ratio ; 2-MN : AcCl : AlCl₃ = 1.0 : 1.0 : 1.0

ニトロ化合物溶媒の順に大きくなった。また、ニトロ化合物中でも、よりかさ高な溶媒が2,6-異性体生成に有利であることが認められる。

ニトロ化合物は、その電子求引性により、AlCl₃のLewis酸触媒としての活性を低下させることで位置選択性を増大させることとなり、電子密度の比較的大きい6-位にアセチル基の置換が起こり、熱力学的に安定性の高い2,6-異性体を生成するものと考えられる。また、ニトロ化合物溶媒であっても、2,6-異性体の生成割合に若干の相違が認められるが、C₆H₅NO₂やo-C₆H₄(CH₃)(NO₂)のよう

な溶媒は、アセチル化剤CH₃COClと触媒AlCl₃とから形成されるアセチル化錯体との会合により、アセチル化剤をより有効なかさ高な攻撃種に変えるため、特に1-位への攻撃がおさえられこととなり、結果として2,6-異性体の生成に有利になることも考えられる。さらに、ニトロ化合物溶媒中では、アセチル化剤と共にAlCl₃は、容易に会合体をつくり、溶解度が増大し、2,1-異性体の生成に効果的と思われる遊離のAlCl₃は減少し、2,6-異性体の生成が促進されることも考えられる。

CS₂を溶媒として使用の際は、反応系がスラリー状となり、反応の進行が遅く、しかも他の溶媒使用に較べて、2-MNの転化率が著しく低いことが認められた。このようなことから、CS₂は本反応の溶媒としては向かないものと思われる。

3.2 試薬の添加法について

前記の実験法において述べたように、試薬の添加法として4種の方法を試みた。溶媒としてCICH₂CH₂Clを用いた場合の、添加法によるMAN異性体の組成分布に及ぼす影響をFig. 3に示したが、生成物の異性体分布が、添加法によって大きく影響されることが認められた。

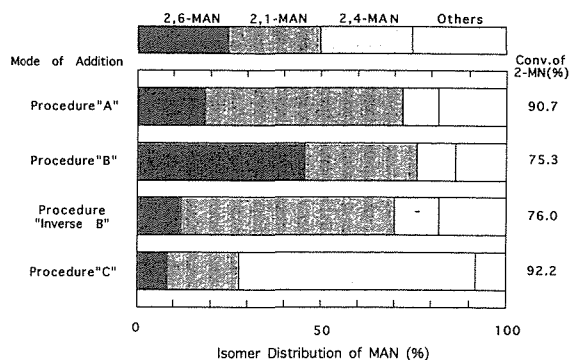


Fig. 3 The Effect of the Mode of Addition of Reagents on the Isomer Distribution

Catalyst : AlCl₃, Solvent ; CICH₂CH₂Cl,
Reaction Temp. ; 5 °C
Mole Ratio ; 2-MN : AcCl : AlCl₃ = 1.0 : 1.0 : 1.0

試薬の添加法“A”の場合には、2,1-異性体の生成割合が大きいのが特徴的である。これは“A”法においては、常に反応系中に遊離のAlCl₃が存在し、これがFig. 1の(3)式に示したように、2,1-異性

体の生成に有利に作用しているものと考えられる。

添加法“B”の場合は、“A”法とは対照的に、2,6-異性体の生成割合が大きいのが特徴的である。これは“B”法においては、反応系中の遊離 AlCl_3 の濃度が常に最少に保たれていることから、2,1-異性体生成の方向には進みにくく、2,6-異性体が優位に生成されるものと思われる。

“逆B”法と“A”法は、触媒 AlCl_3 とアセチル化剤 AcCl を溶媒に溶解し、2-MNの溶液を一挙に加える(“A”法)か、ゆっくり滴下する(“逆B”法)かの相違であり、本質的に大きな差はないといえる。“逆B”法の場合は、異性体分布においても“A”法と大きな相違は見られず、2,1-異性体が優位に生成される。

“C”法においては、2,4-異性体が優位に生成される点で、他の方法と較べて大きな特徴であるが、その理由付けは現段階では困難である。

3.3 試薬総濃度について

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ を溶媒とし、 AlCl_3 の存在下、反応温度 5°C において試薬の添加法“B”によって反応を進めた場合、試薬の総濃度の変化による異性体の生成割合への影響について示したのがFig. 4である。図から明らかなように、試薬の総濃度が低いほど、僅かではあるが2,6-異性体の生成割合が増加し、逆に2,1-異性体の割合が減少する傾向が認められる。反応系中に存在する遊離の AlCl_3 の濃度が、 AlCl_3 の初期濃度に依存すると仮定すると、低濃度下では2,1-異性体の生成に寄与すると思われる遊離 AlCl_3 の濃度が低く保たれるために、2,1-異性体の生成がおさえられ、結果的に2,6-異性体が増加するものと考えられる。

ニトロ化合物を溶媒として用いた場合は、生成異性体に占める2,6-異性体の割合が高く(85%程度)、試薬総濃度による影響は殆ど認められなかった。

3.4 触媒について

Fig. 5に示すように、用いる触媒により生成物の異性体組成や2-MN転化率にかなりの変動が認められる。

共に強いLewis酸である AlCl_3 と FeCl_3 や $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ は溶媒に溶けて均一な溶液となり、試薬の添加法

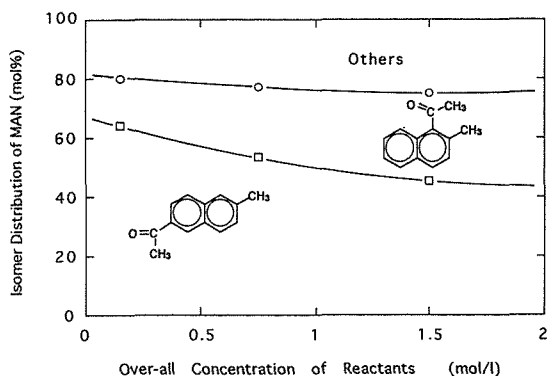


Fig. 4 The Effect of Over-all Concentration of Reactants on the Isomer Distribution

Catalyst ; AlCl_3 , Solvent ; $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,

Reaction Temp. ; 5°C

Mode of Addition ; Procedure “B”

Mole Ratio ; 2-MN : AcCl : AlCl_3 = 1.0 : 10 : 1.0

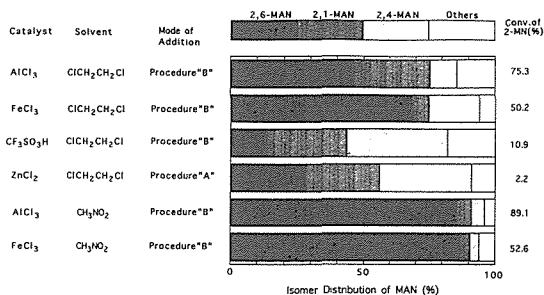


Fig. 5 The Effect of the Lewis Acid Catalyst on the Isomer Distribution of Methylacetylnaphthalenes (MAN)

Reaction Temp. ; 5°C

Mole Ratio ; 2-MN : AcCl : Catalyst = 1.0 : 10 : 1.0

“B”を適用して反応を進めたが、弱いLewis酸である ZnCl_2 は完全には溶けずスラリー状となるため、添加法“B”を適用することはできず、添加法“A”によって反応を進めた。したがって、 ZnCl_2 触媒を他の触媒と直接比較することには問題があるが、 ZnCl_2 は溶媒への溶解性や反応に対する活性の点などから、本実験で採用している反応条件ではアセチル化触媒としては不適当と言わざるを得ない。

$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ も転化率や生成物組成などの点からアセチル化触媒として十分とは言えない。

AlCl_3 と FeCl_3 はアセチル化触媒として共に良い活性を示した。この両者は、Fig. 1における(2)

式に示される反応によりアシリウムイオンを生成するに十分な活性を有するものと考えられる。そして溶媒との組み合わせにより、例えば、転化率が高くかつ生成異性体中の2,6-異性体の多い生成物を与えるような、言わば2,6-異性体合成に都合のよい触媒としての可能性を十分有するものと思われる。

3.5 反応機構について

これまで述べてきたように、2-MN 1 のアセチル化生成物MANには7種の異性体が存在するが、これらのうち主要な生成物は2,1-MAN 2 と2,6-MAN 3 である (Fig. 1 の (1) 式参照)。主要な異性体であるこの両者の生成について、Fig. 1 に示した反応式で説明できよう。

まず、(2) 式で示されるように、アセチル化剤 4 と触媒 AlCl_3 とからアシリウムイオン 5 が生成される。この場合の触媒は AlCl_3 のように 5 すなわちアシリウムイオンを生成するのに十分な強い Lewis 酸でなければならない。このアシリウムイオン 5 と 2-MN 1 とから、2a および 3a を生じ、2a は遊離 AlCl_3 と結びついて 2b、2c を経て ((3) 式)、さらに 2 すなわち 2,1-MAN を生成する。一方、3a は (4) 式に示したように、3 すなわち 2,6-MAN を与えることになる。1 と 5 とから 2a にも 3a にも変化する可逆反応を想定し、この平衡状態に遊離の AlCl_3 が存在すると、それに応じて 2a は 2b、2c さらには 2 へと変化しやすくなるものと考えられる。反応系中に遊離の AlCl_3 が存在しない場合には、6-位の炭素が比較的電子密度が高いことから (このことは Table 2 に示した 2-MN のケミカルシフトからも推測し得る)、6-位のアセチル化が進み易く、3 すなわち 2,6-異性体の生成が有利に進行するものと考えられる。

このように、Lewis 酸として十分に強い触媒の存在下でのアセチル化は、反応系中に遊離の AlCl_3 が存在するかが、2,1-異性体の生成に深く関係し、結果的に2,6-異性体との相対的な生成割合の優劣にかかわってくるものと考えられる。

4 総括

Lewis 酸を用いた 2-MN のいわゆる Friedel-Crafts

アセチル化反応について、実験的検討を行った。反応は容易に選択的に進行し、その主たる生成物は 2,1-MAN および 2,6-MAN であり、その生成割合は実験条件すなわち、反応溶媒、試薬の添加法、試薬の総濃度、触媒などによってかなり変化し、特に溶媒や添加法の影響が極めて大きいことが認められた。反応系中に、常に遊離の AlCl_3 が存在するような条件すなわち $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ を溶媒とし、試薬の添加は“逆 B”法の場合、2,1-MAN の生成割合が多く、逆に反応系中に遊離の AlCl_3 が存在しにくい条件すなわちニトロ化合物溶媒を用い、添加法は“B”法の場合、2,6-MAN の生成割合が高くなる。

付 記

本研究の一部については、石油学会第28回研究発表会 (1986年7月、秋田市) において既に報告した。また、実験に協力された宮森レイ子、猿田亜砂美および上小澤秀夫の各氏に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 白戸義美, 他, 触媒, **33**, 559 (1991), アロマテックス, **43**, 83 (1991).
- 2) 小松真, 触媒, **35**, 171 (1993), **38**, 293 (1996), 化学と工業, **43**, 83 (1990).
- 3) G.A.Olah, “Friedel-Crafts and Related Reactions. vol.I~IV” Interscience, New York (1963~65).
- 4) G.A.Olah, “Friedel-Crafts Chemistry” Interscience, New York (1973).
- 5) R.M.Roberts, et al, “Friedel-Crafts Alkylation Chemistry” Dekker, New York (1984).
- 6) A.W.Schmidt, et al, Chem.Ber., **72**, 1893 (1939), **74**, 258 (1941).
- 7) H.C.Brown, et al, J.Am.Chem.Soc., **75**, 6292 (1953).
- 8) G.A.Olah, et al, J.Am.Chem.Soc., **96**, 2214 (1974).
- 9) F.C.Whitmore, et al, J.Am.Chem.Soc., **65**, 2088 (1943).
- 10) H.E.Nursten, et al, J.Chem.Soc., 729 (1950).
- 11) H.M.Friedman, et al, J.Org.Chem., **34**, 3211 (1969).
- 12) M.Martan, et al, Chem.Ind. (London), 434, (1970).
- 13) G.A.Olah, et al, J.Am.Chem.Soc., **98**, 1839 (1976).
- 14) G.A.Olah, et al, J.Am.Chem.Soc., **95**, 1865 (1973).
- 15) 堀田善治, 他, PETROTECH, **18**, 844 (1995).

- 16) 杉義弘, 他, 触媒, **36**, 394 (1994).
- 17) 蒲書斌, 他, 触媒, **38**, 120 (1996), **38**, 474 (1996).
- 18) H.C.Brown, et al, J.Am.Chem.Soc., **80**, 2296 (1958).
- 19) H.C.Brown, et al, J.Org.Chem., **23**, 417 (1958).
- 20) H.C.Brown, et al, J.Am.Chem.Soc., **81**, 3308 (1959).
- 21) Y.Ogata, et al, Bull.Inst.Phys.Chem.Research (Tokyo), **21**, 728 (1942).
- 22) H.F.McDuffie, J.Am.Chem.Soc., **64**, 297 (1942).
- 23) R.Pajeau, Bull.Soc.chim., Sec. 5, **13**, 544 (1946).
- 24) H.C.Brown, et al, J.Am.Chem.Soc., **81**, 5611 (1959).
- 25) G.Marino, et al, J.Am.Chem.Soc., **81**, 5929 (1959).
- 26) H.C.Brown, et al, J.Am.Chem.Soc., **81**, 3310 (1959).
- 27) G.A.Olah, et al, J.Am.Chem.Soc., **86**, 2198 (1964).
- 28) L.Friedmann, et al, J.Am.Chem.Soc., **91**, 6344 (1969).
- 29) H.F.Bassiliass, et al, Bull.Soc.Chim.France, **72** (1954).
- 30) W.Scharwin, Chem.Ber., **35**, 2511 (1902).