

# エチレンとトルエンの反応

Reaction of Ethylene and Toluene

浅 原 照 三・佐 藤 瑠

Teruzo ASAHARA · Toru SATO

## 1. 緒 言

微生物分解性の合成洗剤の原料の合成には、いろいろの方法<sup>1)</sup>が考案されているが、われわれは、エチレンをテローゲン、トルエンをタクソーゲン、n-BuLi;アミン系を開始剤とした。テロメル化反応により、直接直鎖アルキルベンゼンを得る方法について検討した。

開始剤としてn-BuLiを単独で使用したのでは、テロメル化反応は進行しない。リチウムイオンにアミンを配位させることにより初めて触媒活性を示すことから、反応に及ぼすアミン成分の影響が大きいことは明らかである。そこで配位させるアミン成分の相違により生成テロマーの組成を、ある程度制御することを期待して下記の実験を行なった。

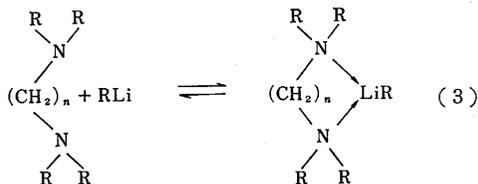
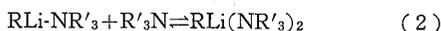
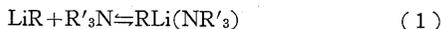
## 2. 実 験

(1) 試薬: エチレン(99.8%), トルエン(特級), n-ブチルリチウム(n-BuLi), N, N' テトラメチルエチレンジアミン (TME), N, N' テトラメチル1,3プロピレンジアミン (TMP), トリ-n-プロピルアミン (TPA), トリエチルアミン (TEA) は市販品をそのまま使用した。また, N, N' テトラメチルヘキサメチレンジアミン (TMH), N, N' テトラメチル1,2プロパンジアミン (1,2-TMP) はそれぞれヘキサメチレンジアミン, 1,2-プロパンジアミンをホルマリン, ギ酸でN-メチル化して合成し<sup>2)</sup> N, N' テトラエチルエチレンジアミン (TEE) は, 1,2-ジブロムエタンと, ジエチルアミンを反応させて調製した<sup>3)</sup>。

(2) 方法および装置: 反応は, 電磁攪拌式 SuS 32 製オートクレーブ (内容積200 ml) 内で行なった。容器内を完全に窒素ガスで置換し, 所定の温度まで加熱後, 反応圧までエチレンを圧入した。そして, 反応圧, 温度, 開始剤濃度, アミン成分, および, 開始剤 n-BuLi;アミン比等が, 生成テロマーの組成, テローゲンの変化率に及ぼす影響を検討した。生成物の分析には, 主としてガスクロマトグラフ, Vapor Pressure Osmometer, N.M.R 等で行なった。

## 3. 結果および考察

開始剤の n-BuLi: アミン比は反応の開始能に顕著な影響を与え, 三級ジアミンを使用した場合, アミン成分が多少過剰となると触媒活性は著しく低下し, 2倍量過剰のものは, ほとんど活性を示さなかった。アミン n-BuLi は下式のような錯体を形成し<sup>4)</sup>, モノアミンの場合アミン成分の過剰は触媒活性に効果的に働くが, ジアミンの場合はキレート環を形成し安定化するため, アミン成分の過剰は結果的に活性を低下させることになる。



表・1 各種条件下のテロマー

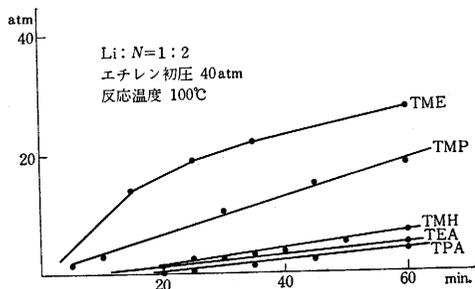
Li: N=1:2 反応時間1時間

No.	アミン	反 応 圧 エチレン	反 応 温 度	組 成 Wt %			テローゲン 変 化 率 Mol%	テロマー 平均分子量
				C <sub>8,9</sub>	C <sub>7,9,11</sub>	C <sub>13&lt;</sub>		
1	TEA	40atm	100°C	24.1	8.0	67.9	1.0	—
2	TPA	40	100	37.5	8.5	54.0	0.7	222
3	HMT**	40	100	16.0	22.0	61.7	0.8	—
4	1,2-TMP	20	110	50.4	19.4	30.2	5.5	212
5	TME	40	100	25.0	21.7	53.3	12.3	243
6	"	20	110	42.7	22.6	34.7	13.3	238
7	TEE	20	110	21.1	23.6	55.3	1.7	245
8	TMP	40	100	23.3	26.3	50.4	2.8	245
9	"	20	110	45.8	26.5	27.7	5.7	229
10	TMH	20	110	12.6	17.0	70.4	3.0	260
11	DTBP*	60	150	—	—	—	4.0	382

\* ジ tert ブチルヒドロパーオキシド

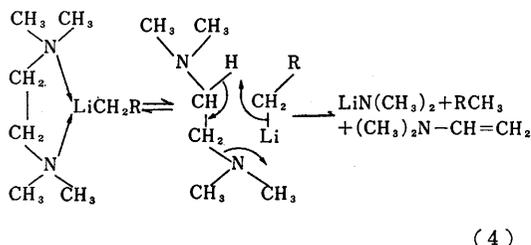
\*\* ヘキサメチレンテトラミン

図・1, 表・1 から明らかのように, アミン成分の相違により, エチレンの吸収速度, およびテローゲン (トルエン) の変化率にかなりのちがいがみられる。テローゲンの変化率に着目すると3級のジアミンが有利である。これは, 錯体の熱安定性と密接な関係があるように思われる。しかし, メチレン鎖の長い N, N' テトラメチルヘキサメチレンジアミンのようなアミンでは, キレート環の形成が困難なため, あるいは, 形成して熱安定性が悪いためか, モノアミンと同様な傾向を示す。また, TEE のようにN置換に, かさばった基を導入すると, リチウムイオンに対して配位がむずかしいため活



図・1 アミンの相違によるエチレンの吸収速度

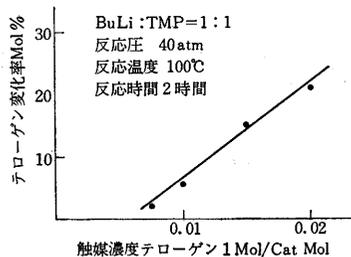
性は低下する。しかし開始剤の活性、不活性は単にエチレンの吸収速度のみに着目しているため、実際錯体そのものが不活性なのか、また、活性ではあるが、熱安定性が悪く、次式のような不活性化反応<sup>5)</sup>が進行して活性を示さないのか不明である。



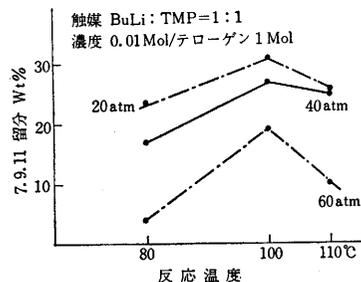
開始剤の *m*-BuLi, アミン比を一定とし、テロゲンに対する濃度を变化させると、反応エチレン量と、濃度は並行関係にあり、濃度の増加にともない、単位時間、単位開始剤当りのテロマー収量は増加する。たとえば、*n*-BuLi: TMP=1:1 を用いて、反応条件、温度 100°C 圧力 40 atm, 反応時間 2 時間で触媒濃度に対するテロゲン変化率を図・2 に示す。

生成テロマー混合物は反応条件により常温で液状のものから半固体状のものまで広く得られるが、一般に反応圧が高いほど、反応温度が低いほど、平均分子量の高いものが得られる。しかし、図・3 からわかるように、アミン成分を一定とした場合、生成テロマーの中間留分、(側鎖炭素数が C<sub>7</sub>~C<sub>11</sub>) の重量分率は、反応圧 (20~60 atm) にかかわらず、反応温度 100°C 前後に最高値を示し、これは、反応の物理的条件のみを变化させたのでは組成の制御はある程度までしかできないことをものごとがなっていると思われる。

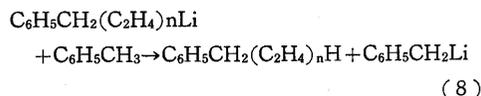
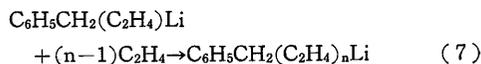
当反応の主反応は次のように考えられている<sup>5)</sup>。



図・2 触媒濃度と変化率の関係



図・3 反応圧・反応温度と中間留分の関係



反応(5)は、触媒錯体によるトルエンのメタル化反応でベンジルリチウムが生成し、これにエチレンが付加して生長反応が起こり(6,7),最後にトルエンにトランスメタル化してテロマーが生成する。ここで生成するアリールリチウムにも当然アミンが配位していると思われ、アミンの種類によりエチレンの付加反応、およびトランスメタル化反応の速度が異なり、配位アミンの相違によって組成が変化するものと思われる。

(1966年6月30日受理)

## 文 献

- 1) 浅原, 井本, 崎川, 武藤編. 新しい界面活性剤 (1965) 共立
- 2) C. Gillespie and Weisshaus., J. Am. Chem. Soc. **55** 4571 (1933)
- 3) Linsker and Evans., J. Am. Chem. Soc. **68**, 1432(1946)
- 4) T. L. Brown, R. L. Gerteis et al., J. Am. Chem. Soc. **86**, 2135 (1964)
- 5) G. G. Eberhardt and W. A. Butte. J. Org. Chem. **29**, 2928 (1964)