

N-2

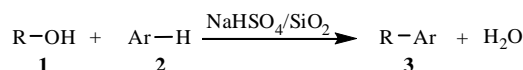
NaHSO₄/SiO₂ 存在下ベンズヒドロールを用いた Friedel-Crafts アルキル化反応による
トリアリールメタン類の合成Synthesis of triarylmethanes by Friedel-Crafts alkylation reaction using benzhydrol in the presence of NaHSO₄/SiO₂.○佐藤雄太¹, 青山忠², 滝戸俊夫²,*Yuta Sato¹, Tadashi Aoyama², Toshio Takido²

Abstract: A simple and efficient method has been developed for alkylation of aromatics using alcohol in the presence of silica gel supported sodium hydrogen sulfate (NaHSO₄/SiO₂). For instance triphenylmethane was prepared from benzhydrol in benzene using NaHSO₄/SiO₂. The reaction using 1.5 equivalent of anisole against benzhydrol also gave triarylmethanes in good yield at 30 °C for 0.5 hour.

1. 緒言

Friedel-Crafts 反応は炭素-炭素結合を形成するための方法として有機合成において重要な反応である。芳香族化合物のアルキル化反応は一般的にハロゲン化アルキルを用いた Friedel-Crafts 反応により行われているが、この合成方法では目的物と等量のハロゲン化水素が生成するだけでなく、反応後に中和、抽出操作が必要となり、多量の廃液が生じるために環境にやさしい合成法とはいえない。Khalah ら¹⁾は、ブレンステッド酸触媒下、芳香族置換アルコールの分子内環化反応を報告した。この反応は副生成物が水のみであるために環境にやさしく近年ではその応用として、ハロゲン化アルキルの代わりにアルコールを用いた芳香族化合物の Friedel-Crafts アルキル化反応の研究が多く報告されている。しかしながらこれらの方法においても反応後、中和・抽出操作が必要であり、より環境にやさしい合成法の開発が臨まれている。

シリカゲルやアルミナなどの多孔質無機固体表面上に試薬を分散させた担持試薬は反応後ろ過のみで反応混合物からの分離が可能であり再使用も可能であるために、環境にやさしい触媒として近年注目



Scheme 1. Reaction of aromatics alkylation.

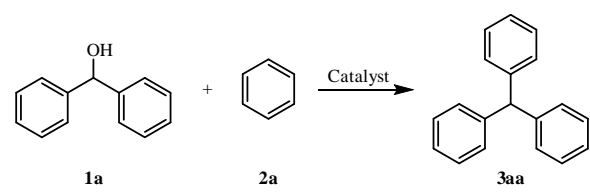
されている。本研究では、シリカゲル担持硫酸水素ナトリウム(NaHSO₄/SiO₂)²⁾存在下、ベンズヒドロール(1)と芳香族化合物(2)からのトリアリールメタン類(3)の簡便な合成法の開発を行った(Scheme 1)。

トリアリールメタン類は古くから色素の母体骨格として知られており、発色消色の特性をもつため感圧・感熱記録等に利用されているだけでなく、 dendrimer のビルディングブロック³⁾や、光発色性試薬などにも用いられている⁴⁾。

2. 結果および考察

ベンゼン(2a)(5 mL)中、ベンズヒドロール(1a)(2.0 mmol)と担持試薬 NaHSO₄/SiO₂(1 g)を触媒として 80°C で 2h かく拌すると、トリフェニルメタン(3aa)が高収率で得られた。種々の触媒存在下、同様の実験を行ったところ(Table 1), 未担持の NaHSO₄を用いた場合には 3aa が得られなかったが、Silica Sulfuric Acid(SSA)を用いたときには、3aa が高収率で得られた(Run 3)。しかしながら、反応後の系内が酸性であったために、中和・抽出操作を必要とした。系内が酸性となった原因として芳香環へのスルホン化が進行したことが考えられた⁵⁾。NaHSO₄/SiO₂存在下、トルエン、およびキシレンを用いて反応を行ったときには短時間でそれぞれ対応するトリアリールメタン類を高収率で得ることができた。これらの反応には溶媒

Table 1. Preparation of triarylmethane using various catalyst.



Run ^{a)}	Catalyst	Yield (%) ^{b)}
1	SA/SiO ₂ (2.1 mmol/g)	13
2	PPA/SiO ₂ (30 wt%)	22
3	SSA	83
4	NaHSO ₄ /SiO ₂ (2.1 mmol/g)	73
5	NaHSO ₄ (2.1mmol, 0.29 g)	0

a) A mixture of 1a (2 mmol) and catalyst (1 g) was stirred in 2a (5 mL) at 80°C for 2h.

b) Determined by GLC analysis using *n*-dodecane as internal standard.

1 : 日大理工・院(前)・応化、College of Science and Technology, NIHON Univ. 2 : 日大理工・教員・応化、College of Science and Technology, NIHON Univ.

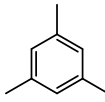
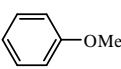
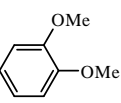

量の芳香族を必要としたが、アニソール(**2c**)を用いた場合には基質量で対応するトリアリールメタンが得られた。1,2-ジクロロエタン溶媒中, **1a** に対して **2c** の使用量を変化させて反応を行ったところ, 1.5 当量の **2c** を用いたときに反応が効果的に進行し, 1-ベンズヒドリル-4-メトキシベンゼン(**3ac**)が高収率で得られた。NaHSO₄/SiO₂ は回収後 120°C, 1h 減圧乾燥させることで, 再使用が可能であり繰り返し用いても 8 回程度まで良好な収率で **3ac** が得られた。NaHSO₄/SiO₂(1 g)存在下, 1,2-ジクロロエタン(5 mL)溶媒中, **1a**(2 mmol)と種々の **2**(3 mmol)を用い 30°C でかく拌したところ (Table 2), メシチレン(**2b**), 1,2-ジメトキシベンゼン(**2d**)を用いた反応では, 1-ベンズヒドリル-2,4,6-トリメチルベンゼン(**3ab**), 1-ベンズヒドリル-3,4-ジメトキシベンゼン(**3ad**)が定量的に得られた(Run 1,3)。1,4-ジメトキシベンゼン(**2e**)を用いた反応では, **1a** が二分子置換した 1,4-ジベンズヒドリル-2,5-ジメトキシベンゼン(**4ae**)が生成するために 1-ベンズヒドリル-2,5-ジメトキシベンゼン(**3ae**)が高収率で得られなかった(Run 4)。そこで, **1a**(1 mmol)に 5 当量の **2e** を使用して反応を行ったところ **4ae** の生成が抑制され **3ae** の収率が向上した。

一方, 数種の **1** と **2d** の反応を行った。(Table 3), 4-クロロベンズヒドロール(**1b**)を用いた反応では, 30°C で 2.5h 経過しても原料は消費されなかったが, 60°C で反応を行うと 0.5h で 1-(4-クロロベンズヒドリル)-3,4-ジメトキシベンゼン(**3bd**)が定量的に得られた(Run 1)。1-フェニルエタノール(**1c**)を用いた反応では, 二置換体が生成し, 1,2-ジメトキシ-4-(1-フェニルエチル)-ベンゼン(**3cd**)の収率の低下が確認された(Run 2)。トリフェニルメタノール(**1d**)を用いた反応では, 長い反応時間を必要としたが 1,2-ジメトキシ-4-トリフェニルメチルベンゼン(**3dd**)が高収率で得られた(Run 4)。

5. 参考文献

- [1] Ali Ali Khalah et al: "Friedel-Crafts Cyclialkylations of Certain Mono- and Diphenyl-Substituted Alcohols and Alkyl Chlorides", J. Org. Chem., Vol.37, No.26, pp4227-4235, 1972.
- [2] Gary W. Breton: "Selective Monoacetylation of Unsymmetrical Diols Catalyzed by Silica Gel-Supported Sodium Hydrogen Sulfate", J. Org. Chem., Vol.62, pp8952-8954, 1997.
- [3] Lane A. Baker et al: "Synthetic Properties of Imidazole-Functionalized Poly(propylene imine) Dendrimers", Bull. Korean Chem. Soc., Vol.23, No.5, pp647-654, 2002
- [4] Mauricio S. Basptista et al: "Effect of BSA Binding on photophysical and Photochemical Properties of Triarylmethane Dyes", J. phys. Chem B, Vol.102, pp4678-4688, 1998.
- [5] Abdol R. Hajipour et al: "A novel method for sulfonation of aromatic rings with silica sulfuric acid", Tetrahedron Letters, Vol.45, pp6607-6609, 2004

Table 2. Preparation of triarylmethanes(**3**) using various aryls(**2**) and benzhydrol(**1a**).

Run ^{a)}	2		Time (h)	Yield (3,%)
1		2b	2	3ab 98 ^{b)}
2		2c	0.5	3ac 84 ^{c)}
3		2d	2	3ad 97 ^{b)}
4		2e	2	3ae 48 ^{b)} 75 ^{b)d)}

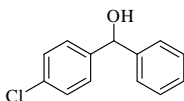
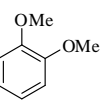
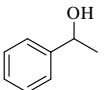
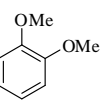

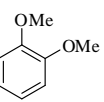
a) A mixture of **1a**(2 mmol), **2**(3 mmol) and NaHSO₄/SiO₂ (2.1 mmol/g, 1 g) was stirred in 1,2-Dichloroethane (5 mL) at 30°C.

b) Isolated yield.

c) Determined by GLC analysis using *n*-dodecane as internal standard.

d) A mixture of **1a**(1 mmol), **2e**(5 mmol) and NaHSO₄/SiO₂ (2.1 mmol/g, 1 g) was stirred in 1,2-Dichloroethane (5 mL) at 30°C.

Table 3. Reaction of using various **1** and **2d**.

Run ^{a)}	1	2d	Temp. (°C)	Time (h)	Yield (3,%) ^{b)}
1			60	0.5	3bd 99
2			60	0.5	3cd 82
3			80	16	3dd 88

a) A mixture of **1**(2 mmol), **3c**(3 mmol) and NaHSO₄/SiO₂ (2.1 mmol/g, 1 g) was stirred in 1,2-Dichloroethane (5 mL).

b) Isolated yield.