

## ハロゲン化炭化水素と金属類との反応性の研究 (第2報)<sup>※</sup>

塩化シクロヘキシル, 塩化ドデシルまたは塩化ブチルと各種の金属あるいは塩化金属との反応

浅 岡 忠 知 ・ 作 道 栄 一  
久 下 文 隆 ・ 奥 山 哲 生  
水 上 澄 夫

Studies on the Reactivity of Some Halogenohydrocarbons for Various Metals. (II).

Reaction between Cyclohexyl Chloride, Dodecyl Chloride or Butyl Chloride and Many Sorts of Metals or Metallic Halides.

Tadatomo ASAOKA Eiiti TUKURIMITI  
Fumitaka KUGE Tetuo OKUYAMA  
Sumio MIZUGAMI

In the previous paper the reaction between benzyl halides and various metals was reported as the one of studies relating the additives for the halide catalysts. Now the similar studies using 3 sorts of chlorides are carried out and the following results are summarized.

(1) It has been believed that in the previous report the first stage of this reaction is the formation of metallic halides initiated by the ionization of respective metal considering the relation between the induction period with each metal and their electro-solution voltage, and the results now obtained further encourage this postulate.

(2) It might be suggested that from the relation between the rate of reaction with each metallic halide and the electro-solution voltage of the metal contained in them, the second stage of this reaction is presumably the ionization of the metal accompanied by the capture of the halogen atom under the influence of the freshly produced metallic halides or other mechanism such as  $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{AlCl}_4^-$ .

(3) Some proofs supporting the existence of few elementary reaction such as dehydrochlorination, hydrogenation and polymerization are shown by checking the properties of respective fraction from the reaction product related to dodecyl chloride and Al.

### 1. 結 言

著者達の研究室では従来  $\text{AlCl}_3$  系触媒に各種の金属や無機塩類などを添加した際の影響を種々の反応について調べて来ているが,  $\text{CCl}_4$  のような多塩化物と金属アルミニウムとの反応の研究も行っている。これらに関連して前報ではハロゲン化ベンジルと各種金属との反応について行った実験の結果を報告している<sup>1)</sup>で、これに引続いて副題の結果を報告するものである。

る。

### 2. 試料および実験方法

(1) 試 料 塩化シクロヘキシルは市販の化学用シクロヘキサノールを35%塩酸と  $\text{ZnCl}_2$  で  $80^\circ\text{C}$  で 3 hr. 処理した生成物を蒸留を繰返えして精製したもので、沸点  $139\sim 143^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}$  1.4580, 分子量117 (純品は沸点  $140^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{18}$  1.4555, 分子量119) であった。また塩化ドデシルは化学用ラウリルアルコールを  $\text{PCl}_3$  と

ZnCl<sub>2</sub> で 90~100°C で 3 hr. 処理した生成物を減圧で精留したもので、沸点123~133°C/15mm,  $n_D^{30}$  1.4390, 分子量205(純品は沸点130~131°C/15mm,  $n_D^{20}$  1.4422, 分子量 205) であった。塩化ブチルは市販化学用で沸点78°C,  $n_D^{20}$  1.3972 (純品はそれぞれ 78°C, 1.4015) のものをそのまま使用した。

金属類は市販化学用またはこれに準ずるもので Cd (16~40mesh 切削片), Ti(20mesh), Zn(16~20mesh), Al(40mesh), Mg (50mesh下), Fe (細粉), Cr, Ni, Cu, Mo, Sn, Sb, Ta, Wおよび Pb (いずれも微粉) の15種類であった。

塩化金属類は市販化学用またはこれに準ずるもので, TaCl<sub>5</sub>, AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub> および CuCl の 6 種類であった。

(II) 実験方法 ガラス製円筒状反応管(径約 3cmφ × 高約 20cm) 中に 0.1 モルの塩化シクロヘキシル (11.86g), 塩化ドデシル (20.48g) または塩化ブチル (9.257g) と 0.02 モルの金属類あるいは或量の塩化金属類をとり, その上部へボンベよりの窒素を乾燥剤を経由して流速 250~300ml/min で通じつつ油浴中で適当温度に加熱して, 塩化水素が発生し始める時間およびその発生量が 5, 10, 15 および 20 モル% に順次達する時間を測定した。この測定のために反応管の出口は還流冷却器を経てから塩化水素の吸収壺を通るようにしておく。そして初にこの吸収壺中に指示薬(メチルオレンジまたはメチルレッド)を入れた蒸留水を入れておき, つぎつぎと N-NaOH 溶液を 5, 10, 15, 20 ml になるように加えて行った。

塩化シクロヘキシルと塩化ドデシルについては一定の添加物の量での反応温度と反応速度の関係を, そして塩化ブチルについては一定の温度での添加物の量と反応速度の関係を測定することを主とした。

### 3. 実験結果および考察

(I) 実験結果 まず塩化シクロヘキシルについては, 各種金属との反応が各温度において開始するまでに要する時間は表-1 で示される事が判った。

表-1 塩化シクロヘキシルと各種金属との反応の各温度における反応開始時間(金属の添加量 0.02モル)

金属の種類	反応開始時間(分)					
	140°C	130°C	120°C	110°C	100°C	90°C
Cu	2	5	70	140	355	500~
Sb	74	163	495			
Sn	12	40	86	192	500~	
Blank	66	500~				

Pb	350	500~				
Mo	22	41	56	500~		
Ni	4	500~				
Cd	25	153	321	500~		
Fe	6	42	144	382	500~	
Cr	84	500~				
Zn	6	15	47	96	503	
Al	11	25	43	62	122	500~
Ti	30	56	179	343	500~	
Mg	53	306	500~			
W	50	97	272	500~		
Ta	91	386	500~			

この表-1 の数値を温度と反応開始時間とを両軸にして plot すると図-1 がえられ, さらにこの図などから100分または500分で反応を開始する温度を求めて, これと各金属の電溶圧との関係をまとめると表-2 がえられ, これは図-2 で示される。

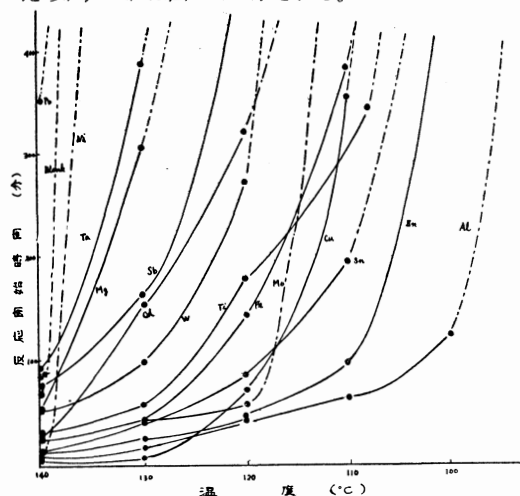


図-1 塩化シクロヘキシルと各種金属との反応の各温度に於ける反応開始時間

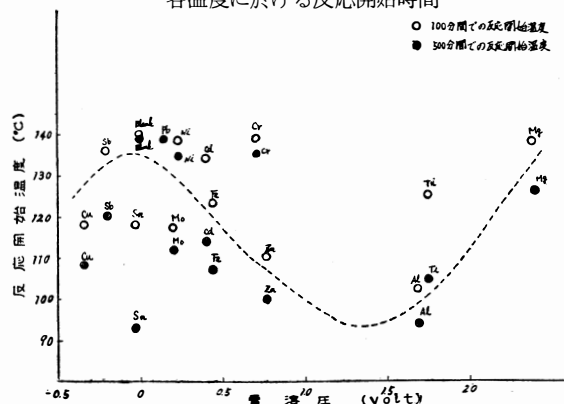


図-2 塩化シクロヘキシルと各種金属との反応開始温度と金属の電溶圧との関係

表—2 塩化シクロヘキシルと各種金属との反応性  
と金属の電溶圧との関係

金属の種類	100分間で 反応を開始 する温度 (°C)	500分間で 反応を開始 する温度 (°C)	金属の電溶圧 (volt)
Cu	118	108	-0.34
Sb	136	120	-0.2
Sn	118	93	-0.03
Blank	139	138	0
Pb	—	139	0.13
Mo	117	112	0.2
Ni	138	135	0.23
Cd	134	114	0.40
Fe	123	107	0.44
Cr	139	135	0.71
Zn	110	100	0.76
Al	102	94	1.66
Ti	125	105	1.75
Mg	138	126	2.38
W	130	117	—
Ta	139	129	—

また10種の金属および6種の塩化金属について塩化シクロヘキシルとの反応速度を各温度で測った結果は表—3と表—4の如くであって、これらから図—3と図—4がえられる。従って表—3と表—4の各金属または塩化金属による塩化水素発生量が5あるいは10 millimols の場合の時間とその金属またはそこに含まれる金属の電溶圧との関係は図—5と図—6で示される。

表—3 塩化シクロヘキシルと各種金属との反応速度  
(金属の添加量0.02モル)

金属の種類	反応温度 (°C)	HCl 発生量 (millimols)			
		5	10	15	20
Cu	140	26分	56分	113分	
	130	90	437	500～	
	120	500～			
Sn	140	40	59	78	
	130	137	212	258	
	120	339	500～		
Pb	140	370	395	438	628
	130	500～			
	120	500～			
Mo	140	42	52	62	72
	130	138	149	159	169
	120	500～			

Ni	140	117	190	500～	
	130	500～			
	120	500～			
Cd	140	36	47	265	456
	130	500～			
	120	500～			
Cr	140	84	500～		
	130	500～			
	120	500～			
Zn	140	9	11	13	
	130	20	26	33	
	120	158	260	354	
Al	140	55	58	60	
	130	217	228	231	
	120	295	306	309	
W	140	168	263	359	
	130	500			
	120	500～			

Sb, Fe, Ti, Mg, Taは140°Cで500分以上で5millimolsのHClを発生せず

表—4 塩化シクロヘキシルと各種の塩化金属との  
反応の各温度における反応開始時間並びに  
反応速度

(※印は添加量0.002モル, その他は0.004  
モル)

塩化金属 の種類	反応温 度 (°C)	HCl 発生量 (millimols)				
		0	5	10	15	20
TaCl <sub>5</sub> ※	140	1分	3分	5分	8分	11分
	130	1	4	7	11	16
	120	1	11	47	88	170
AlCl <sub>3</sub> ※	140	1	6	11	18	38
	130	2	12	31	49	69
	120	2	75	350～		
AlCl <sub>3</sub>	140	1	2	3	4	
	130	1	3	5	7	8
	120	1	4	7	10	18
ZnCl <sub>2</sub>	140	4	7	13	21	32
	130	8	15	22	34	49
	120	13	100	169	500～	
FeCl <sub>3</sub>	140	2	47	97	145	
	130	3	55	114	177	
	120	5	223	500～		



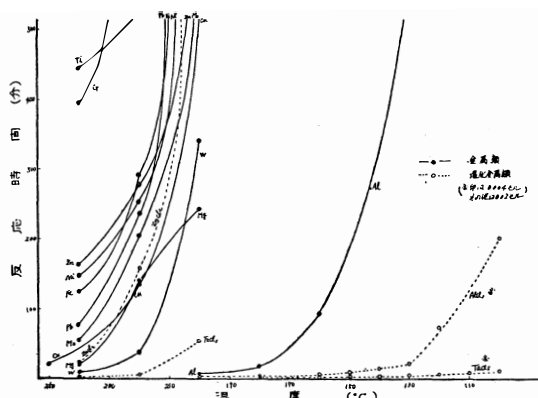
Sb	240	9	51				
	220	10	90	500～			
	200	13	306	500～			
Blank	240	5	500～				
	220	10	500～				
	200	16	500～				
Pb	240	9	32	77	145		
	220	17	148	235	500～		
	200	38	405	500～			
Mo	240	6	10	58	249		
	220	7	50	205			
	200	8	130	500～			
Ni	240	5	51	149	249		
	220	9	132	255			
	200	16	500～				
Cd	240	1	500～				
	220	5	500～				
	200	14	500～				
Fe	240	5	7	125			
	220	6	10	290			
	200	7	365	500～			
Cr	240	1	100	395	500～		
	220	5	100	500～			
	200	7	500～				
Zn	240	1	14	161	241		
	220	5	18	275			
	200	6	79	500～			
Al	240	2	2	2	2	2	2
	220	3	3	3	3	3	3
	200	5	5	5	5	5	5
Ti	240	2	51	445			
	220	3	95	515			
	200	11	418	500～			
Mg	240	3	15	21	25	27	29
	220	5	139	142	183	203	229
	200	9	144	243	309	370	437
W	240	0	7	8	10	12	15
	220	4	16	37	74	117	
	200	8	137	349	500～		
Ta	240	3	500～				
	220	13	500～				
	200	50	500～				

表—6 塩化ドデシルと各種の塩化金属または Al との反応の各温度における反応開始時間並びに反応速度

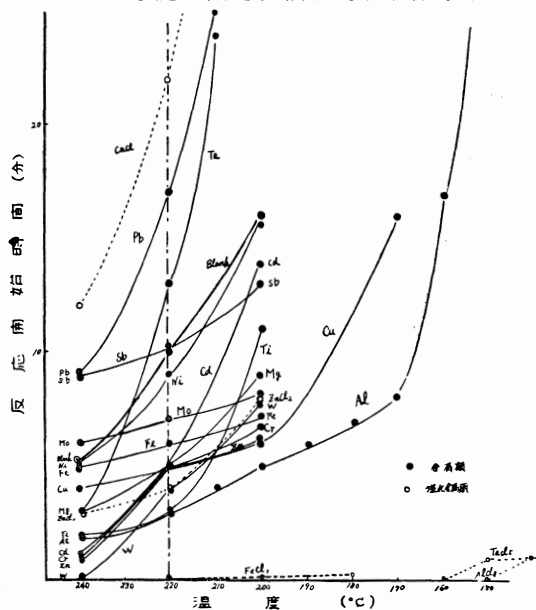
(※印は添加量0.004モルその他は0.02モル)

塩化金属などの種類	温度(°C)	HCl 発生量 (millimols)						
		0	5	10	15	20	25	
※ TaCl <sub>5</sub>	150	1分	2分	2分	2分	2分	6分	
	140	1	3	3	3	3	7	
	130	1	3	3	4	7	13	
	120	2	6	6	8	13	24	
	110	2	7	8	14	24	60	
	100	2	7	11	21	69	147	
※ AlCl <sub>3</sub>	160	0	3	5	8	13		
	150	0	3	7				
	140	1	7	16	42			
	130	1	7	20				
	120	1	10	70				
	100	1	17	200				
Al	180	7	8	14	14	14	14	
	160	17	48	92	114	132	145	
	150	75	155	227	250	264	274	
	140	125	247	336	354	362	376	
	130	179	350	500～				
FeCl <sub>3</sub>	240	0	0	0	7	27	41	
	220	0	0	5	58	115	170	
	200	0	0	55	135	500～		
ZnCl <sub>2</sub>	240	3	8	22	73	136	209	
	220	4	55	157				
	200	8	197	500～				
CuCl	240	12	500～					
	220	22	500～					
	200	237	500～					

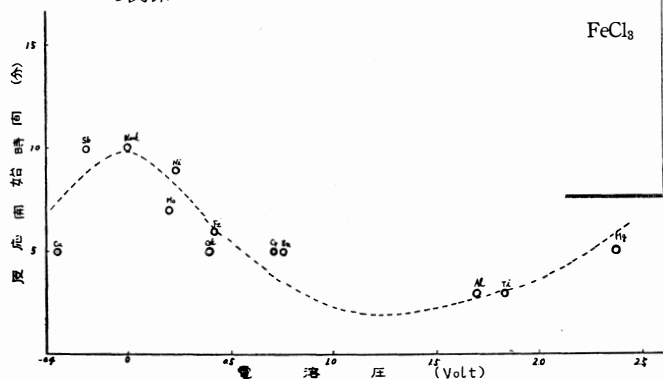
3 番目に塩化ブチルについては、各温度における塩化金属類の添加量と反応開始温度あるいは5%反応の時間との関係をしらべたのであって、表—7と図—10の結果がえられている。塩化ブチルは Al 以外の金属とは殆んど反応しない故、各種金属が1.0g存在する際の AlCl<sub>3</sub> の添加量と反応開始時間あるいは5%反応の時間をしらべたもので、その結果は表—8の如くであった。



図—7 塩化ドデシルと各種の金属または塩化金属との反応の各温度に於ける反応開始時間



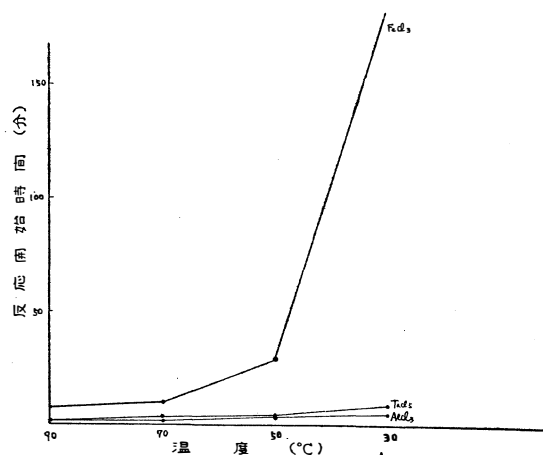
図—8 塩化ドデシルと各種の金属または塩化金属との反応が10%進むに要する時間と温度との関係



図—9 塩化ドデシルと各種金属との反応開始時間と金属の電溶圧との関係(220°C)

表—7 塩化ブチルと各種の塩化金属との反応の各温度における反応開始時間と5%反応の時間

塩化金属の種類	温度 (°C)	使用モル数 (millimols)	反応開始時間 (分)	5%反応の時間 (分)
TaCl <sub>5</sub>	90	1.31	2	20
		1.12	2	24
		0.94	2	57
		0.79	3	101
		0.71	4	164
		0.61	5	300
	80	1.64	3	21
		1.36	3	31
		1.18	3	57
		1.04	3	93
		0.97	4	190
		0.91	4	303
	70	2.01	2	23
		1.53	3	45
		1.39	4	80
		1.24	4	150
		1.16	4	221
		1.12	4	310
	60	2.07	2	39
		1.82	2	56
		1.66	3	69
		1.40	4	123
		1.25	4	281
AlCl <sub>3</sub>	90	1.29	0.5	5
		1.11	1	7
		1.08	1	8
		1.01	2	28
		0.99	2	34
		0.85	2	94
	80	0.68	2	263
		2.24	1	7
		1.88	2	17
		1.56	2	118
		1.36	2	455
	70	2.46	0.5	4
		1.89	2	23
		1.74	2	106
		1.50	3	296
FeCl <sub>3</sub>	90	5.62	3	25
		4.74	3	51
		4.20	4	72
		3.72	5	94
		3.55	5	125
		3.32	6	308
	80	5.21	5	40
		4.88	5	54
		4.61	6	69
		4.31	6	122
		3.97	6	211
	70	5.47	9	91
		5.19	10	130
		4.13	10	201
		4.78	11	335



図—10 塩化ブチルと塩化金属との反応の反応開始時間と温度との関係

表—8 塩化ブチルと(各種金属+ $\text{AlCl}_3$ )との反応の反応開始時間と5%反応の時間(90°C)

金属の種類	$\text{AlCl}_3$ の量(g)	反応開始時間(分)	5%反応の時間(分)
Al (1/4g)	0.1366	1	5
	0.1165	2	9
	0.0949	2	11
	0.0879	2	22
	0.0804	2	38
	0.0622	3	144
	0.0544	3	187
Fe	0.2431	0.5	3
	0.2039	1	4
	0.1786	1	5
	0.1573	1	11
	0.1406	2	18
	0.1294	2	118
Mg	0.2328	2	48
	0.2101	2	59
	0.1967	2	68
	0.1690	2	97
	0.1586	2	120
	0.1565	2	133
	0.1484	2	169
	0.1405	2	210
Zn	0.2301	1	12
	0.2091	1.5	29.5
	0.1868	2	80
	0.1786	2	104
	0.1700	2	220

Ta	0.2059	1	22
	0.1888	2	56
	0.1817	2	107
	0.1754	3	157
	0.1723	3	290
Cr	0.2374	1.5	10.5
	0.2150	2	17
	0.1933	2	70
	0.1808	2	146
Cd	0.2020	2	27
	0.1956	2	64
	0.1787	2	234
	0.1763	2	296
	0.1759	2	302
Ti	0.2287	0.5	6.5
	0.2101	1	21
	0.1992	1	41
	0.1933	1	59
	0.1865	1	93
	0.1800	1.5	275.5
W	0.2139	1.5	21.5
	0.2059	2	41
	0.1979	2	80
	0.1920	2	114
	0.1827	3	252
Mo	0.2154	2	10
	0.2040	2	26
	0.1985	3	66
	0.1886	3	147
Ni	0.1860	3	194
	0.2455	1	10
	0.2121	1	30
	0.2008	2	242
Cu	0.1928	2	349
	0.3184	0.5	3.5
	0.2623	1	9
	0.2312	2	23
	0.2175	2	132
	0.2094	2	193
	0.1949	2	458
Sb	0.2373	1	15
	0.2266	1	21
	0.2139	1.5	55.5
	0.2069	2	169
	0.2020	2	390

Pb	0.2624	1.5	16.5
	0.2387	2	45
	0.2280	2	122
	0.2169	2	210
	0.2133	2	258
Sn	0.2390	2	31
	0.2300	2	54
	0.2282	2	89
	0.2257	2	298

なお塩化ドデシルと Al との反応生成物について調べた結果の一部は表—9 と表—10の通りであった。

表—9 塩化ドデシルと Al との反応生成物の各留分の物理定数

	初 留 分	中 留 分	残 留 分
5mmでの沸点 °C	～90	90～120	120～
$n_D^{30}$	1.4274	1.4380	1.4552
平均分子量	172	206	349
不 飽 和 度	14.2%	—	—
備 考	ドデセンとドデカンの混合物	塩化ドデシル(未反応物)	ドデセン2量体とその水素化物

表—10 塩化ドデシルと Al との反応生成物の各留分の量と反応温度との関係

反 応 温 度 (°C)	初 留 分 (g)	中 留 分 (g)	残 留 分 (g)
200	4.11	6.54	5.35
190	4.72	7.82	4.06
180	2.63	8.46	5.11
170	2.13	9.58	4.54
160	1.94	8.95	5.19
140	1.39	7.79	2.67

(Ⅱ) 実験結果の考察 まず塩化シクロヘキシルの場合については、図—2はハロゲン化ベンジルの場合と同じくこの場合も金属の反応性とその電溶圧は密接な関連性がある、電溶圧のある値で最大の反応性を示すことが認められる。また反応速度の測定より得られる各金属の反応性は図—3より  $Zn > Mo > Al > Sn > Cu > Pb$  であり、各塩化金属の反応性は図—4より  $TaCl_5 > AlCl_3 > ZnCl_2 > FeCl_3 > SnCl_2 > CuCl$  である事が判る。そして図—5と図—6の曲線が図—2の曲線と類似性があるのも興味深いものである。これらの事実はこの反応の第1段階が金属のイオン化を伴う

ハロゲン化物の生成によるものであると共に、第2段階の脱塩化水素の反応は、生成塩化金属の存在下での金属のハロゲン奪取によるイオン化あるいは  $AlCl_3$  が  $AlCl_4^-$  になるような塩化金属中の金属の原子価の変化を伴うことが反応の機構であることを推定させるに有力である。

つぎに塩化ドデシルの場合については、反応が10%進む時間を基とした図—8からして、各金属の反応性は  $Al > W > Cu > Mo > Pb > Fe > Zn$  であり、各塩化金属の反応性は  $TaCl_5 > AlCl_3 > FeCl_3 > ZnCl_2 > CuCl$  であることが判定された。また図—9からしてこの反応の第1段階が金属の電溶圧と密接な関連を持つことが認められる。

3番目の塩化ブチルの場合については、表—7より反応が5%進むに要する時間を基とした各塩化金属の反応性は  $TaCl_5 > AlCl_3 > FeCl_3$  であることが知られる。また表—8よりは  $AlCl_3$  と各種金属との混合物の反応性は Al 以外の金属を含むものは総べて  $AlCl_3$  単独より劣るもので、その反応性の絶対順位は含有金属について  $Al > Fe > Mg > Zn > Cr > Cd > Ti \cdots$  の順であるから、これも金属の電溶圧と或程度の関連性があると推定される。

最後に表—9は塩化ドデシルと Al との反応生成物の各留分の物理定数を示しているが、これよりして塩化ドデシルの脱塩化水素によってドデセンを生じ、その一部は水素化され、他の一部は二量体化されている事が知られる。これは金属または塩化金属で脱塩化水素が起り、三元錯化合物 ( $HCl \cdot AlCl_3 \cdot Al$ ) で水素化が起り、 $AlCl_3$  によってオレフィンの重合が起っているものと推定を強化するものである。なほ表—10の反応温度と各留分の量からして脱塩化水素反応は温度が高い程大であるが、生成オレフィンの  $AlCl_3$  による重合反応は温度が低い程進み易いことが認められる。

#### 4. 総 括

(i) 塩化シクロヘキシルあるいは塩化ドデシルと各種金属との反応開始時間と各金属の電溶圧との関係(図—2と図—9)からしてこの反応の第一段階が金属のイオン化を伴うハロゲン化物の生成によるものと推定した。(これは前報においてのハロゲン化ベンジルと各種金属との反応の第1段階に対しての推定と同じである。)

(ii) 塩化シクロヘキシルあるいは塩化ドデシルと各種塩化金属との反応速度とその塩化物中の金属の電溶圧との関係(例えば前者についての図—6)からし



て、この反応の第2段階が生成塩化金属の存在下での金属のハロゲン奪取によるイオン化か、 $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{AlCl}_4^-$ のような変化であるかの機構であると推定した。

(iii) 塩化ブチルについての結果は他の二者と大分様相を異にしているが、本質的には前記の反応機構を支持するものである。

(iv) 塩化ドデシルと Al との反応生成物の各留分の検索からして脱塩化水素、水素化、重合が起っていることが知られ、その反応機構が推定された。

#### 文 献

※日本化学会第16年会（昭和38年3月31日）に発表。

1) 浅岡，作道，柳田，中野，高桑：本誌，14，59（1963）

（昭和38. 10. 31受付）