

## ハロゲン化炭化水素と金属類との反応性の研究(第3報)<sup>※</sup>

アルミニウム粒と塩化ベンジルとの反応のメルカプタン類, アルコール類, フェノール類, アミン類などの添加による阻害あるいは促進作用

浅岡 忠知・作道 栄一  
常本 大英・長瀬 汎

Studies on the Reactivity of Some Halogenohydrocarbons for Various Metals (III)  
Retarding or Promoting Action of Various Mercaptans, Alcohols, Phenols and Amines on the Reaction between Aluminum Particles and Benzyl Chloride

Tadatomo ASAOKA Eiiti TUKURIMITI  
Daiei TUNEMOTO Hiroshi NAGASE

In the previous papers it has been believed that the reaction between various metals and benzyl halides or alkyl chlorides is ionic considering the relation between the induction period with each metal and their electro-solution voltage. Now inhibiting or promoting power of some reagent for the reaction between aluminum particles and benzyl chloride is studied and checked also their solvent effects. The result obtained is as follows:

- (1) 4 sorts of mercaptans retarded this reaction whereas many alcohols and phenols promoted them, and further this promoting action is increased in accordance with lowering the reaction temperature and extremely enhanced by optimum quantity of these reagents at 70°C.
- (2) For the 5 sorts of amines the order of inhibiting power was benzyl- >  $\beta$ -naphthyl- >  $\alpha$ -naphthyl- > aniline > lauryl-. This resembled with the orders of inhibiting power of alcohols and mercaptans for the reaction between aluminum particles and carbontetrachloride as benzyl- > phenyl- > lauryl-.
- (3) The addition of ligroin showed the promoting effect over the considerable wide range in which the range of 1.0~10.5g was striking and the addition of nitrobenzene also showed the promoting effect over the range of 0.05~0.5g. This solvent effect was remarkable rather than resemble to that of the reaction between aluminum particles and carbontetrachloride, and this results would support our presumption for the presence of suitable range of electrolytic conductivity over which the system of catalytic reaction with metallic halide acts ionically.

### 1. 緒言

第1報<sup>1)</sup>はハロゲン化ベンジルと各種の金属との反応について、第2報<sup>2)</sup>は3種の塩化アルキルと各種の金属あるいは塩化金属との反応についての報告であって、これらにおいて反応の進行は金属の電溶圧と密接な関

連があることを認めて、これらの反応がイオン的であることを指摘し、さらに塩化ベンジルと銅、鉄、アルミニウムとの反応については無極性の溶媒であるリグロインの添加によって反応が緩和されあるいは促進されることを認めている。本報ではアルミニウム粒と塩化ベンジルとの反応について添加物の影響を広い意味

の溶媒効果の検討を含めて行ったものである。

## 2. 試料および実験方法

(I) 試料 塩化ベンジルは市販化学用品で分子量 124~126,  $n_D^{20}$  1.5383~8,  $d_4^{20}$  1.1004 で純品 (分子量 126.6,  $n_D^{20}$  1.5415,  $d_4^{20}$  1.1002) に近似であった。

アルミニウム粒は 30mesh 上を使用。リグロインは市販化学用品を硫酸で処理して精製し, 100~120°C 留分を採った。メルカプタン類はステアリル-, ラウリル-, ベンジル-およびフェニル-の 4 種を, アルコール類はステアリル-, ラウリル-, Sec-ブチル-, 2-メチルシクロヘキシル-, シクロヘキシル-およびベンジルの 6 種を, フェノール類はヒドロキノン, レゾルシン, O-ヒドロオキシジフェニル, p-ヒドロオキシフェニル,  $\alpha$ -ナフトールおよびフェノールの 6 種を, そしてアミンなどはベンジル-,  $\beta$ -ナフチル-,  $\alpha$ -ナフチル-およびラウリル-の各アミン, アニリン, ニトロベンゼンを使用した, これらの試薬は全部市販の化学用品であった。

(II) 実験方法 反応管として径 27mm $\phi$ ×高さ 70~100mm の硬質ガラス製円筒管を使用し, この中に 7.0g (0.055mol) の塩化ベンジルと 1.0g のアルミニウム粒および 1.0g (または適量) の添加物を採り, その上部へポンベよりの窒素を乾燥剤を経由して流速 250~300ml/min で通しながら油浴 などの中で可及的定温に保ってそれぞれの温度にて反応させて発生する塩化水素を還流冷却器を経てから吸収ビンに至らせる。ここにはメチルレッドを加えた純水を入れておき, つぎつぎと N-NaOH を加えて行って, 反応開始時間ならびに一定量反応の時間を順次測定して行った。

## 3. 実験結果および考察

(I) 実験結果 まずメルカプタン類, アルコール類およびフェノール類添加の場合についてえられた結果のうちから各 1.0g 添加の際の各温度において 36% 反応するに要する時間を示すと表-1 になる。(これは各添加物について各温度においてつぎの表-2 のような測定がされていて, それらから塩化水素発生量 0.02 mol すなわち 36% 反応の時間を抜粋したものである。)

表-1 メルカプタン類, アルコール類およびフェノール類の各 1.0g を添加の際の各温度において 36% 反応するに要する時間

反応温度	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C
添加物	min	min	min	min	min
0	123	52	16	6	2

メルカプタン類	ステアリル-	—	195	110	45	11
	ラウリル-	—	—	56	31	25
	ベンジル-	224	128	66	52	27
	フェニル-	49	36	32	17	6
アルコール類	ステアリル-	—	260	56	23	10
	ラウリル-	193	48	24	20	4
	ブチル-	97	70	62	51	52
	メチルシクロヘキシル-	—	—	—	—	136
	シクロヘキシル-	43	36	45	45	40
	ベンジル-	97	47	33	20	25
フェノール類	ヒドロキノン	273	72	55	37	38
	レゾルシン	134	28	24	19	12
	O-ヒドロオキシジフェニル	66	12	5	1.5	0
	p- "	51	20	9	0	0
	$\alpha$ -ナフトール	32	19	9	1	0
	フェノール	17	13	8	3	2

この表-1 よりメルカプタン類について図-1 が, アルコール類とフェノール類について図-2 が得られた。

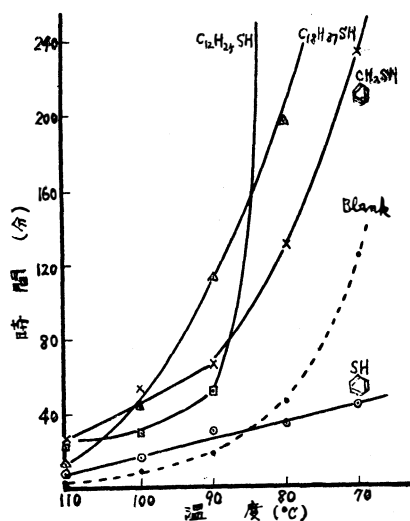


図-1 36% 反応の時間と温度との関係 [添加物メルカプタン類(1.0g)]

阻害効果と添加量との関係は代表 4 種について 100°C でえられた結果は表-2 に示され, そのうち 0.02 mol 反応の場合をプロットしたのが図-3 である。促

進効果と添加量との関係は代表6種について70°Cでえられた結果は表-3で示され、同じ様にして図-4がえられた。

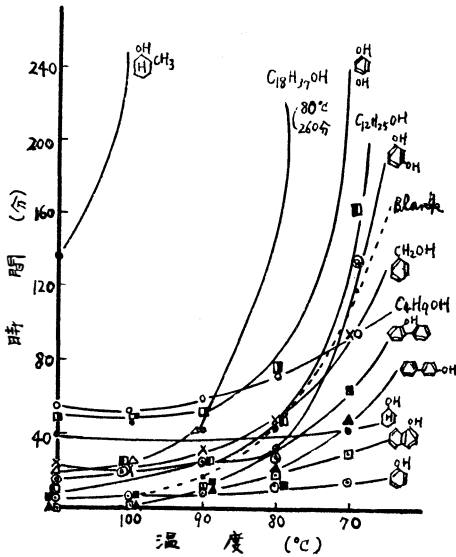


図-2 36%反応の時間と温度との関係 [添加物アルコール類及びフェノール類(1.0g)]

表-2 反応速度に対する添加物の量の影響 I [阻害性の代表4種について、反応温度100°C]

添加物の種類	添加量 (g)	反応開始時間 (min)	塩化水素発生量 (mol)				
			0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
0	0	—	min 6	min 6	min 7	min 9	—
ラウリルメルカプタン	1	0	26	31	40	—	—
	2	7	47	60	90	—	—
	3	15	84	100	235	—	—
ラウリルアルコール	1	10	19	20	22	24	—
	3	22	29	33	40	299	—
	5	22	32	57	282	—	—
	7	26	47	148	—	—	—
ステアリルアルコール	1	7	20	23	32	108	—
	3	14	34	38	45	190	—
	5	22	41	52	85	—	—
	7	20	42	67	231	—	—
フェノール	1	—	1	3	3	4	5
	3	—	5	8	10	11	12
	5	—	14	15	15	16	17
	7	—	29	30	31	32	—
	10	—	35	40	41	42	43

表-3 反応速度に対する添加物の量の影響 II [促進性の6種について、反応温度70°C]

添加物の種類	添加量 (g)	反応開始時間 (min)	塩化水素発生量 (mol)					
			0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	
o-ヒドロオキシフェニル	0.5	6	min 108	min 113	min 118	min 121	—	
	1.0	10	64	66	70	75	—	
	3.0	5	10	10	10	12	—	
	5.0	3	4	5	6	7	—	
	10.0	2	3	5	6	6	—	
フェノール	0.1	5	82	86	—	—	—	
	0.8	3	19	20	21	23	31	
	1.0	9	15	17	17	19	29	
	2.0	8	15	16	16	17	22	
	3.0	0	12	12	13	17	35	
	4.0	0	32	33	34	35	57	
	5.0	2	87	88	88	89	94	
8.2	0	152	154	154	155	158		
α-ナフトール	0.6	11	44	50	56	80	—	
	1.0	8	26	32	36	53	—	
	1.5	6	26	30	35	48	—	
	3.0	2	17	19	22	27	—	
	5.0	0	27	29	32	38	—	
	7.0	—	72	77	87	—	—	
シクロヘキサノール	0.8	15	43	45	56	111	—	
	1.0	13	41	43	47	74	—	
	2.0	14	42	51	61	—	—	
	3.0	29	89	96	—	—	—	
p-ヒドロオキシフェニル	0.5	50	89	91	93	95	—	
	1.0	10	49	51	52	55	—	
	3.0	27	44	47	49	56	—	
	5.0	24	50	53	55	62	98	
フェニルメルカプタン	0.3	20	87	100	141	—	—	
	0.6	27	43	49	60	—	—	
	1.0	9	40	49	—	—	—	
	1.7	34	44	52	—	—	—	
	2.4	12	95	99	—	—	—	

つぎにアミン類その他を添加した場合についてえられた結果のうちから5種のアミンについて主要な点を拾い上げたのが表-4であって、36%反応の時間と温度の関係をそれぞれのアミンについてプロットすると図-5~9がえられる。

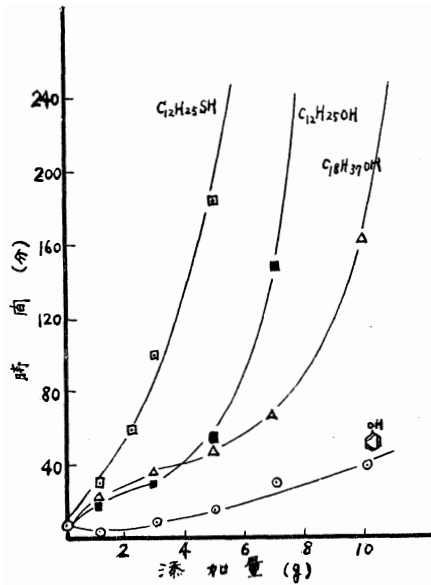


図-3 36%反応の時間とアルコール・メルカプタン類添加量との関係  
[温度100°C]

表-4 36%反応の時間に対するアミン類の添加量の影響

添加物の種類	反応温度 (°C)	添加量 (g)		
		0.05	0.5	1.0
ベンジルアミン	100	25min	82min	163min
	110	11	69	130
	120	6	48	66
	130	2	29	43
β-ナフチルアミン	100	25	73	130
	110	6	56	100
	120	4	21	61
	130	—	9	27
α-ナフチルアミン	100	13	70	120
	110	5	48	88
	120	3	17	34
	130	—	3	25
ラウリルアミン	100	5	23	55
	110	3	23	50
	120	2	11	16
	130	—	2	6
アニリン	100	10	30	112
	110	7	13	73
	120	2	11	30
	130	1	3	4

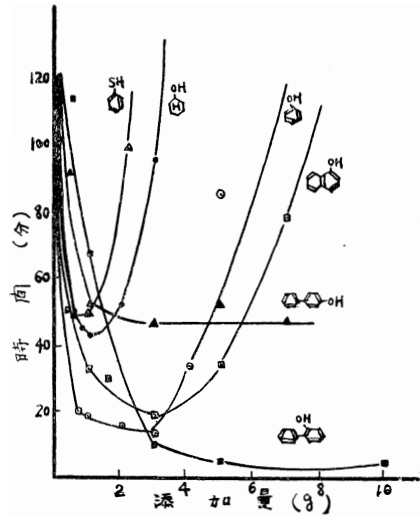


図-4 36%反応の時間とアルコール・フェノール類の添加量との関係  
[温度70°C]

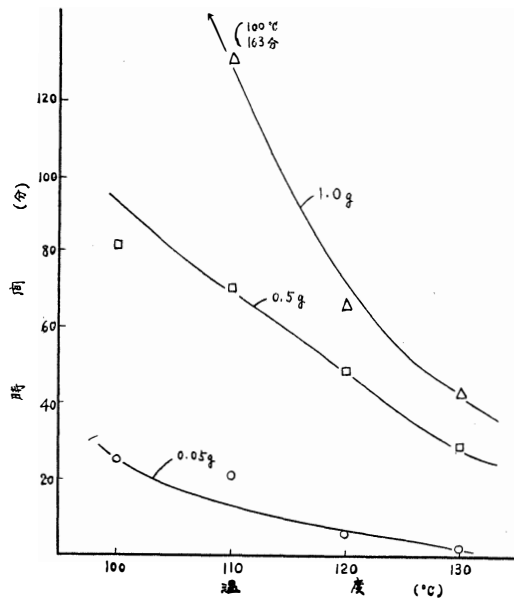


図-5 36%反応の時間と温度との関係  
[添加物ベンジルアミン]

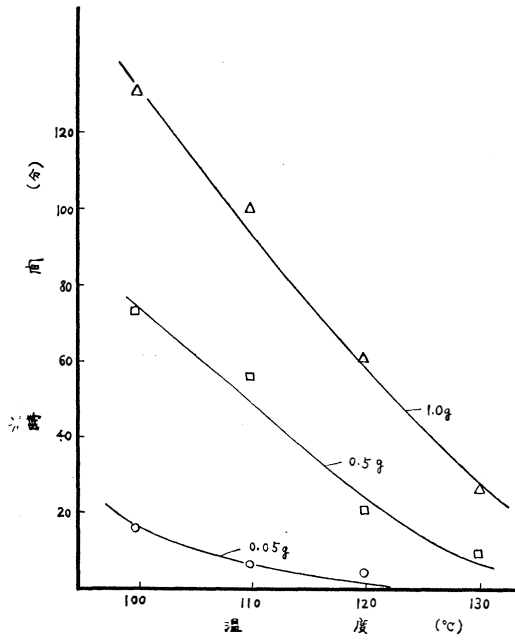


図-6 36%反応の時間と温度との関係  
[添加物β-ナフチルアミン]

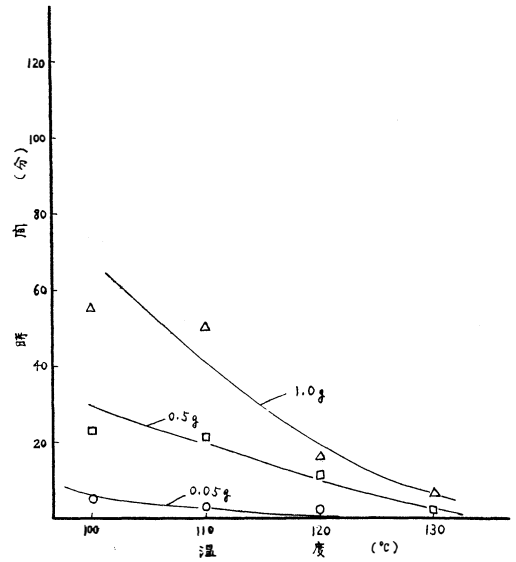


図-8 36%反応の時間と温度との関係  
[添加物ラウリルアミン]

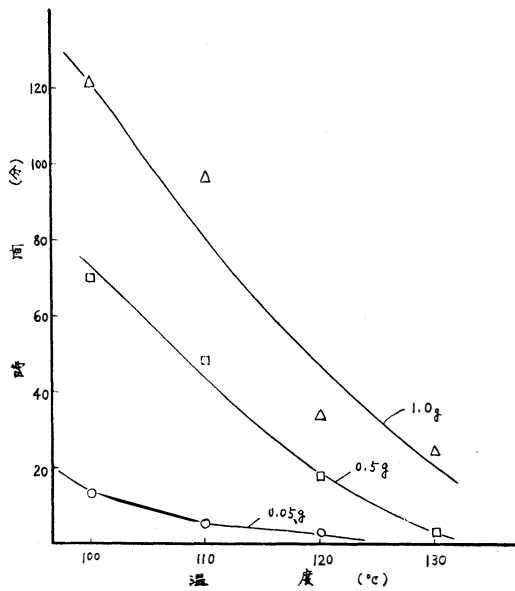


図-7 36%反応の時間と温度との関係  
[添加物α-ナフチルアミン]

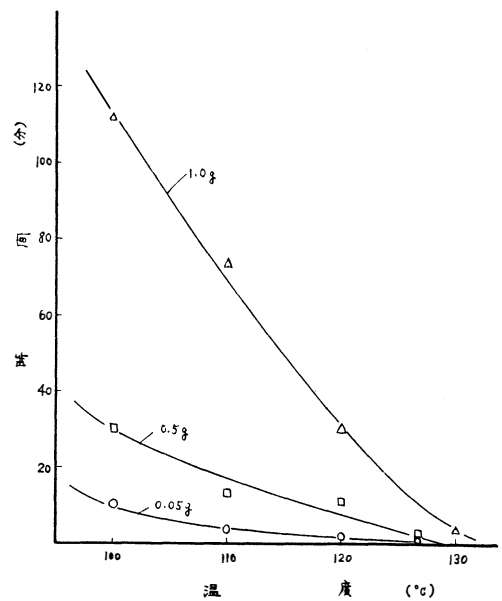
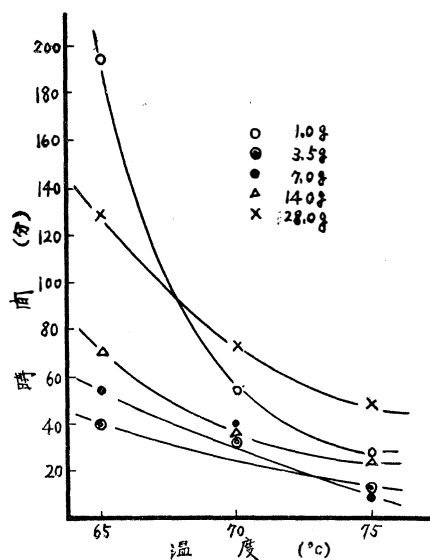


図-9 36%反応の時間と温度との関係  
[添加物アニリン]

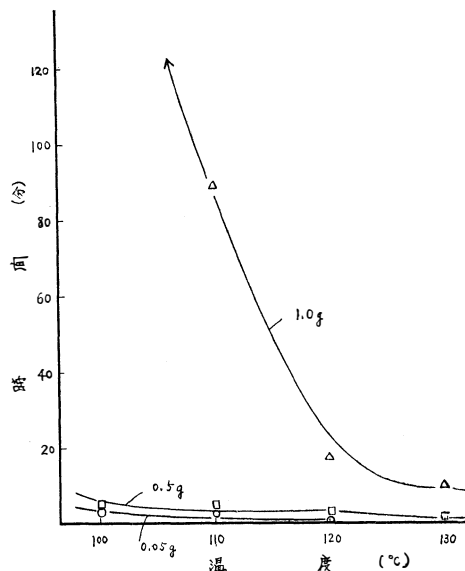
またニトロベンゼンあるいはリグロイン添加の場合についてえられた結果の抜粋として表—5と6がえられ、36%反応の時間と温度の関係は図—10と11で示される。

表—5 36%反応の時間に対するニトロベンゼンの添加量の影響

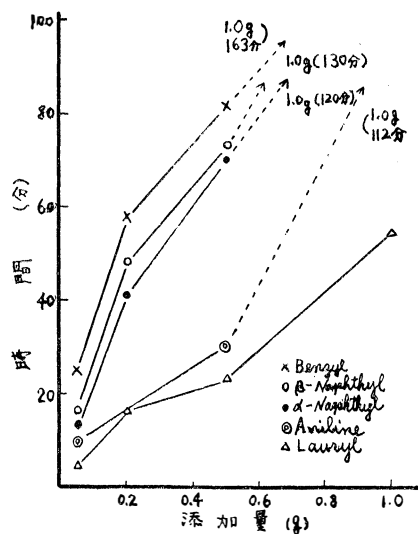
反応温度 (°C)	添 加 量 (g)				
	0.05	0.25	0.5	1.0	1.5
100	min	min	min	min	min
	2	0	5	183	—
110	3	1	4	89	—
120	0.5	—	3	18	76
130	0	—	1.5	10	61



図—11 36%反応の時間と温度との関係 [添加物リグロイン]



図—10 36%反応の時間と温度との関係 [添加物ニトロベンゼン]



図—12 36%反応の時間とアミン類添加量との関係 [温度100°C]

表—6 36%反応の時間に対するリグロインの添加量の影響

反応温度 (°C)	添 加 量 (g)									
	0	1	2	3.5	7	10.5	14	21	28	35
65	min	min	min	min	min	min	min	min	min	min
	—	196	65	40	53	49	71	86	130	166
70	150	53	51	32	37	31	36	30	72	130
75	31	26	25	11	10	36	25	28	48	77

さらに36%反応の時間と添加量との関係をまとめてみると、5種のアミン類についての比較が図-12と13で示され、アニリン、ニトロベンゼンおよびグロインについての各温度の曲線の比較がそれぞれ図-14、15および16で示される。

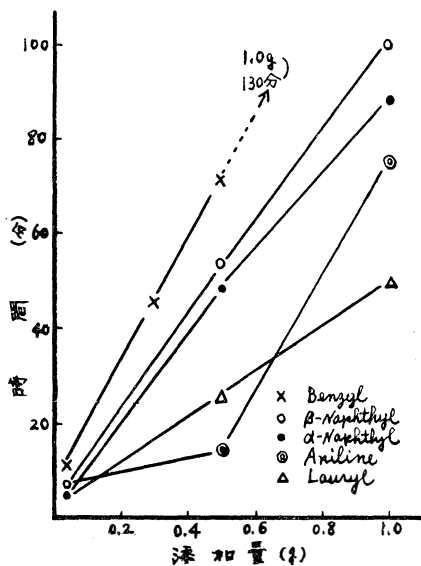


図-13 36%反応の時間とアミン類添加量との関係 [温度110°C]

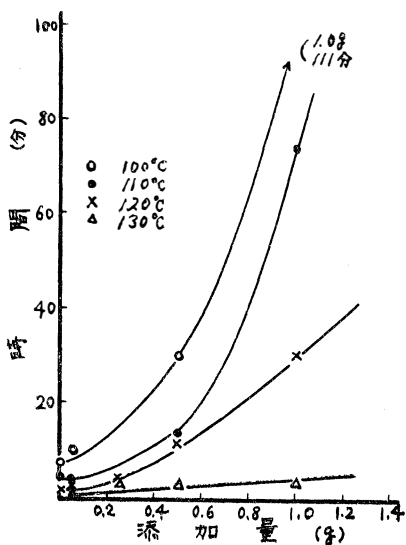


図-14 36%反応の時間とアニリン添加量との関係

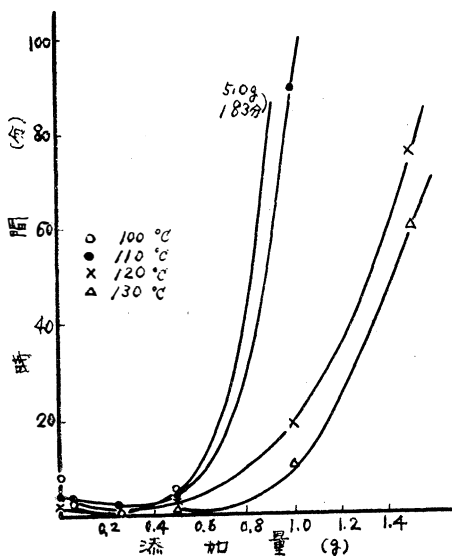


図-15 36%反応の時間とニトロベンゼン添加量との関係

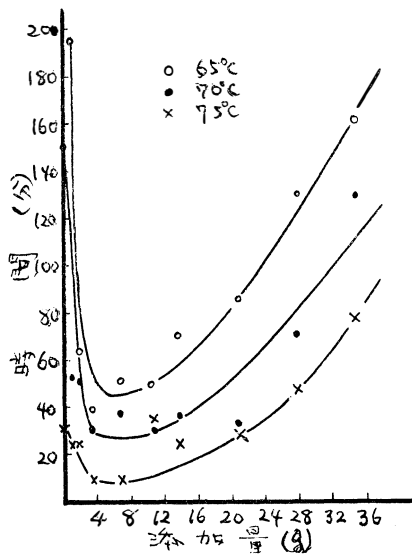


図-16 36%反応の時間とリコイン添加量との関係

(II) 実験結果の考察

図-1よりメルカプタン類はほとんどが阻害作用を示し、ただ70~80°Cでフェニルメルカプタンだけが促進効果を示していることが判る。これに対してアルコール類やフェノール類は多くのものが促進効果を示

し、その促進効果は温度の低いほど大であることが図—2などより知られる。したがって阻害作用と添加量との関係は100°Cのものを、促進効果と添加量との関係は70°Cのものを選んで抽出して図—3および図—4として掲げたのである。図—4より促進効果は添加量の適量範囲においてあらわれ、その範囲の幅や最適量はそれぞれの添加物によって異なることが知られる。これは添加物の化学構造と関連する筈であるが、これを吟味するにはまだ実験結果が不十分である。

図—5～9より36%反応の時間と温度との関係曲線の添加量による比較は5種のアミン類について類似の様相を呈し、これらよりしてアミン類の阻害作用は温度の低い程その添加量の増加により著しく増加することが判った。図—10と11は36%反応の時間と温度との関係曲線の添加量による比較をそれぞれニトロベンゼン、リグロインについて示したものである。また図—12と13より5種のアミン類の阻害力の順位はベンジル> $\beta$ -ナフチル> $\alpha$ -ナフチル>アニリン>ラウリルであることが知られる。これはアルミニウム粒と四塩化炭素との反応に対する阻害力の順がそれぞれつぎの如くであるのとくらべて興味深い。<sup>3)4)</sup>

ベンジルアルコール>フェノール>ラウリルアルコール

ベンジメルカプタン>フェニメルカプタン>ラウリルメルカプタン

図—14, 15および16はアニリン、ニトロベンゼンおよびリグロインについて反応促進効果のある添加量範囲の有無や大小を知るために掲げたものである。アニリンでは温度が上昇すると添加量が増しても阻害力はあまり増加しないことが知られたが、促進効果の領域は認められなかった。他の二者では促進効果が認められ、その効力および範囲が温度の上昇とともに増大している。ニトロベンゼンは約0.05～0.5g範囲で促進効果を示し、リグロインでは促進効果が特に著しい領域は1.0～10.5gであるが、促進作用は広い範囲に渡って示された。リグロインの促進効果はアルミニウム粒と四塩化炭素の反応についてすでに認めているから、<sup>4)5)</sup>この場合にもある程度推定されたことではあるが、それよりもずっと顕著であった。このリグロイン

とニトロベンゼンが促進効果すなわち溶媒効果を示すことは、アルミニウム粒と塩化ベンジルとの反応の第1段階においての中間体であると著者らが推定している三元錯化合物  $Al \leftarrow AlCl_3 \leftarrow ClH_2C \text{ (ベンゼン環) }$  の有機媒体中でのイオン解離あるいは分極が適当であって多すぎも少なすぎもしない範囲が反応の進行のために必要であるとの従来よりの考えを支持するものである。換言すればハロゲン化金属による触媒反応の反応系においてイオン機構に便宜な導電率領域が存在するとの推定が、この溶媒効果の領域の存在によって力づけられたことになる。

#### 4. 総括

(i) メルカプタン類はほとんどが阻害作用を示したのに対し、アルコール類やフェノール類は多くのものが促進効果を示した。この促進効果は温度の低いほど大で、70°Cでは最適添加量でとくに著しいことが認められた。

(ii) 5種のアミン類については阻害力の順位はベンジル> $\beta$ -ナフチル> $\alpha$ -ナフチル>アニリン>ラウリルであって、アルミニウム粒と四塩化炭素との反応に対するアルコール類やメルカプタン類の阻害力がベンジル>フェニル>ラウリルの順であったことと類似している。

(iii) リグロインは広い範囲に渡って促進作用があってそのうち1.0～10.5gの範囲が著しく、ニトロベンゼンも0.05～0.5gの添加範囲で促進効果を示した。この溶媒効果はアルミニウム粒と四塩化炭素との反応の場合と類似というよりはずっと顕著で、このことはハロゲン化金属による触媒反応の反応系にイオン機構に好都合な導電率の範囲のある筈であるという在来の推測を支持するものである。

#### 文 献

※日本化学会第17年会(昭和39年3月31日)に発表

- 1) 浅岡, 作道, 柳田, 中野, 高桑 : 本誌, 14 59 (1963)
- 2) 浅岡, 作道, 久下, 奥山, 水上 : 本誌, 15 37 (1964)
- 3) 浅岡, 安川, 伊藤 : 工化, 63 957 (1960)
- 4) 浅岡, 作道, 島崎, 武部 : 本誌, 15 53 (1964)
- 5) 浅岡, 作道, 島崎, 三好, 安本 : 本誌, 16 92 (1965)

(昭和39. 11. 2受付)