

ハロゲン化炭化水素と金属類との反応性の研究(第4報)※

鉄粉と塩化ベンジルとの反応のアルコール類, フェノール類, メルカ
プタン類, 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
富田 宣夫 平田 俊雄

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

Retarding or Promoting Action of Various Alcohols, Phenols,
Mercaptans, Amines and Some Others on the Reaction
between Iron Powder and Benzyl Chloride

Tadatomo ASAOKA Eiiti TUKURIMITI
Nobuo TOMITA Tosio HIRATA

It was shown in the previous papers that the electro-solution voltage of each metal might be closely correlated to the induction or the rate of the reaction between various metals and benzyl chloride. Further-more inhibiting or promoting action of some reagents for the reaction between aluminum particles and benzyl chloride was reported as an attempt to checking the solvent effect of these reagents on the reaction catalyzed by aluminum chloride. Now using similar additives the reaction between iron powder and benzyl chloride is studied from the same stand-point as is stated above. The result obtained is as follows :

- (1) Mercaptans, amines and amides showed strong inhibiting action, and alcohols showed moderate inhibiting action, whereas most of phenols, nitrobenzene and aluminum triphenolate showed remarkable promoting action.
- (2) It is shown that the form of curve representing the inhibiting or promoting effect is deservedly changed with the variety of the additives and also influenced with temperature in considerable extent.
- (3) The promoting effect of nitrobenzene reinforced our suggestion for the presence of suitable range of electric conductivity over which the intermediate complex in the system of catalytic reaction with metallic halide is activated by the ionization or polarization of that in desirable degree.
- (4) One presumption is offered for the explanation of the promoting action of phenols ascribing to the formation of metallic phenolates as the intermediate of the reaction.

1. 緒 言

著者らはハロゲン化ベンジルと各種の金属との反応についてその進行が金属の電溶圧と密接な関連があることを第1報¹⁾および第3報²⁾において報告したが、後者においてはアルミニウム粒と塩化ベンジルとの反応に対する種々の添加物の影響についてそれらの阻害あるいは促進の様相を塩化アルミニウム触媒反応に対する広い意味の溶媒効果の検討を含めて行なったものである。本報では鉄粉と塩化ベンジルとの反応について略類似の添加物類を使用して同じ立場からの研究を進めたものである。

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123~124, n_D^{20} 1.5417, d_4^{20} 1.1003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。鉄粉は80mesh上18.6%, 80~120mesh 7.4%, 120mesh下74.0%の混合物を使用。添加物はアルコール類3種, フェノール類7種, メルカプタン類3種, アミン類6種, 酸アミド類2種およびその他3種の合計24種で, 市販化学用品を必要によって精製したものを使用した。(添加物の詳細は後記の表-1に示す。)

(II) 実験方法 硬質ガラス製円筒状の反応管径27mmφ×高さ70~100mm中に7.0g(0.055mol)の塩化ベンジルと1.0gの鉄粉および任意量の添加物を採って, 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で通しながら液体浴中で外熱してできるだけ定温に保って, それぞれの温度で反応させて順次発生してくる塩化水素を還流冷却器を通してから吸収ビン中のN-NaOHの10mlに吸収させて, それを中和するに要する時間すなわち18%反応の時間と添加物の量との関係を各温度で測定して阻害あるいは促進の様相をしらべた。なお実験に使用した添加物の種類とそれを添加して反応を行なった温度については表-1にその詳細を示しておく。

表-1 添加物の種類と反応温度

使用添加物の種類と名称	反応温度 °C
アルコール類	70, 80, 90
ベンジル - 2-メチルシクロヘキシル -	80, 90, 100
ステアリル -	80, 100, 120

フェノール類	カテコール	70, 75, 80, 85
	レゾルシン	80, 85, 90, 100
	ヒドロキノン	70, 80, 90
	α-ナフトール	60, 70, 80
	β-ナフトール	60, 70, 80
メルカプタン類	フロログルシン	150, 160, 170
	o-ヒドロオキシジフェニル	50, 60, 70, 80
アミン類	フェニル -	150, 160, 170
	ベンジル -	150, 160, 170
	ラウリル -	150, 160, 170
酸アミド類	アニリン	160, 170, 180
	ベンジル -	160, 170, 180, 190
	オクチル -	140, 150, 160
	α-ナフチル -	150, 160, 170
その他	β-ナフチル -	150, 160, 170
	ラウリル -	150, 160, 170
その他	ホルム -	180, 190, 200
	アセト -	180
その他	ニトロベンゼン	60, 70, 80
	p-ニトロ塩化ベンジル	70
	アルミニウムトリフェノレート	30

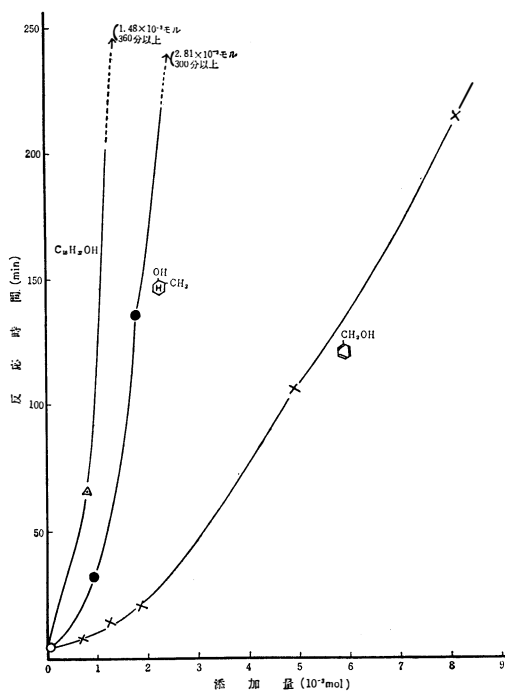
3. 実験結果および考察

(I) 実験結果 まずアルコール類添加の場合についてえられた結果のうちから反応温度80°Cのものだけを拾い上げると表-2となり, これより図-1がえられる。温度の影響についてはベンジルアルコールを添加した際の結果だけを図-2として示しておく。

表-2 3種のアルコール類の添加量と80°Cで18%反応するに要する時間との関係

アルコールの種類	添加量 (g)	添加量 (10 ⁻³ mol)	反応時間 (min)
	0	0	4

	0.07	0.65	7
ベンジル アルコール	0.13	1.2	14
	0.19	1.8	20
	0.53	4.9	106
	0.87	8.1	215
2-メチルシクロ ヘキサノール	0.10	0.88	32
	0.20	1.76	136
	0.32	2.81	300以上
ステアリル アルコール	0.2	0.74	65
	0.4	1.48	360以上



図一1 アルコール類の添加量と反応時間との関係 (80°C)

つぎにフェノール類添加の場合については反応温度 70°C での結果だけを拾い上げると表-3 となり、これより図-3 がえられる。温度の影響については添加物がヒドロキノン、フロログルシンあるいは o-ヒドロキシジフェニルである場合の結果をそれぞれ図-4、図-5、図-6 として掲げておく。

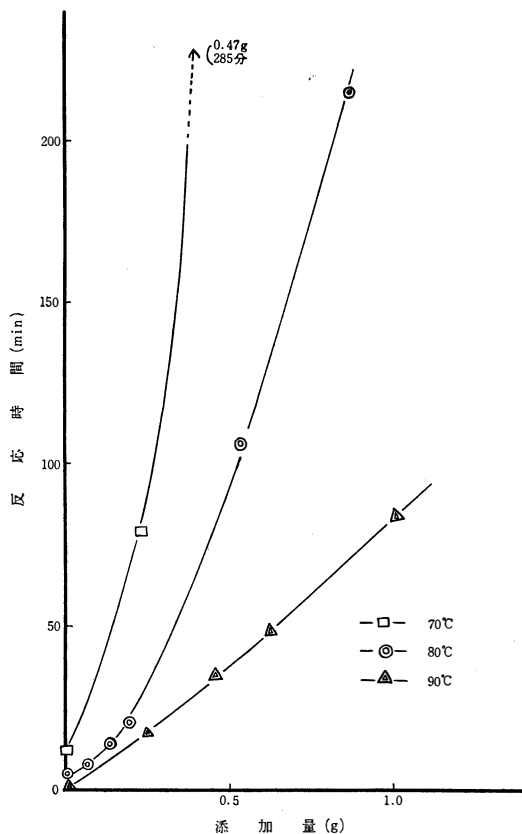


図-2 各温度におけるベンジルアルコールの添加量と反応時間との関係

表-3 5種のフェノール類の添加量と70°Cで18%反応するに要する時間との関係

フェノールの種類	添加量 (g)	添加量 (10 ⁻³ mol)	反応時間 (min)
	0	0	16
カテコール	0.1	0.9	3'10"
	0.5	4.5	10'20"
	1.0	9.1	180以上
	1.5	13.6	〃
ヒドロキノン	0.1	0.9	6'48"
	0.5	4.5	8
	1.0	9.1	22'30"
	1.5	13.6	25
	2.0	18.2	200以上

α-ナフトール	0.11	0.8	8'38"
	0.18	1.3	4'30"
	1.0	7.0	7
	1.5	10.4	5'39"
β-ナフトール	0.2	1.4	10'56"
	0.6	4.2	7'12"
	1.0	7.0	7'53'
	1.5	10.4	6'33"
	2.0	14.4	4'36"
o-ヒドロオキシ ジフェニル	0.2	1.2	4'50"
	0.6	3.5	3'16"
	1.0	5.9	4'27"
	1.5	8.8	15'17"

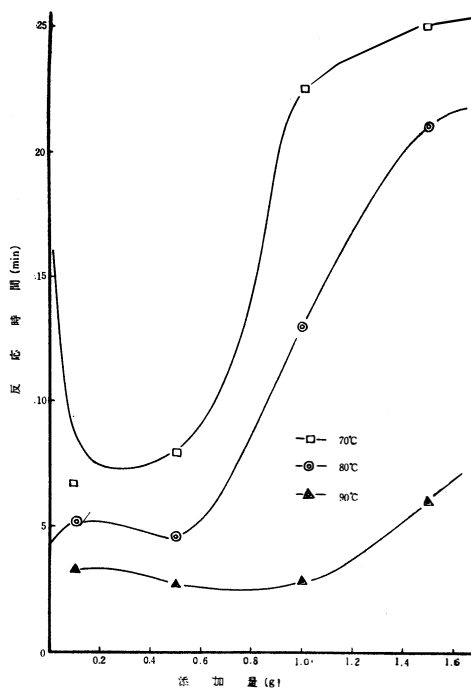


図-4 各温度におけるヒドロキノンの添加量と反応時間との関係

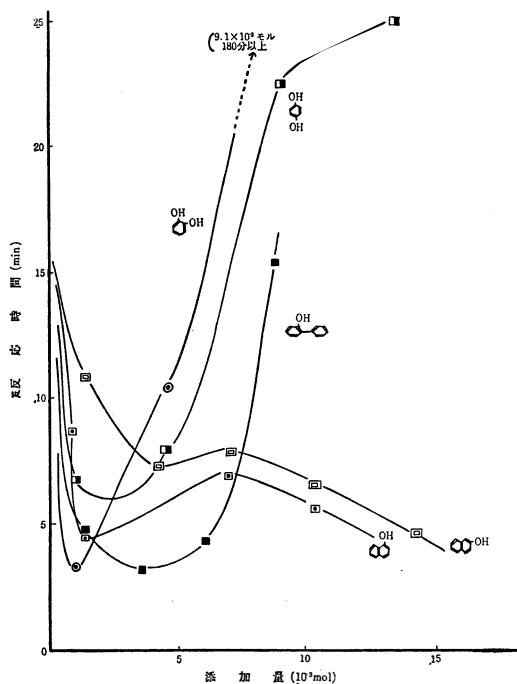


図-3 フェノール類の添加量と反応時間との関係 (70°C)

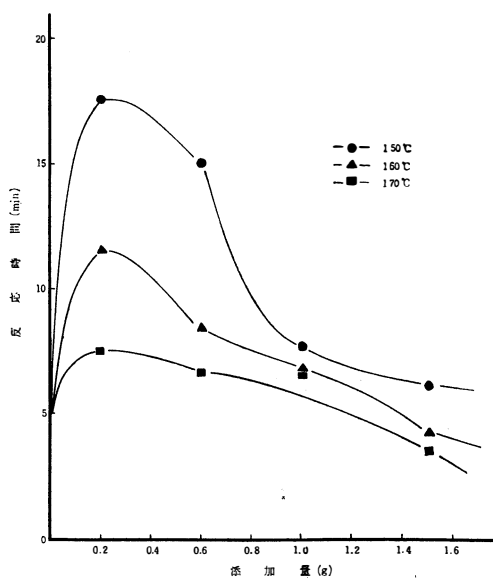


図-5 各温度におけるフロログルシンの添加量と反応時間との関係

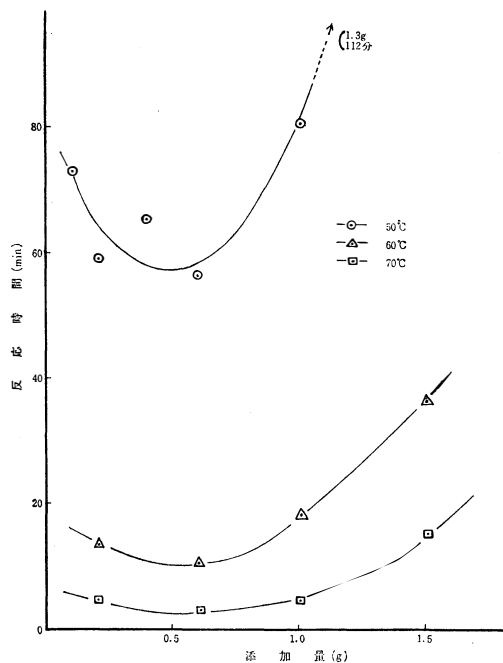


図-6 各温度における *o*-ヒドロキシフェニルの添加量と反応時間との関係

表-4 3種のメルカプタン類の添加量と160°Cで18%反応するに要する時間との関係

メルカプタンの種類	添加量 (g)	添加量 (10^{-3} mol)	反応時間 (min)
フェニルメルカプタン	0.20	1.8	6'40"
	0.43	3.9	7'22"
	0.99	9.0	6'34"
	1.43	13.0	4'29"
ベンジルメルカプタン	0.16	1.3	27
	0.51	4.1	50
	0.94	7.6	48
	1.62	13.1	25
ラウリルメルカプタン	0.11	0.5	13'11"
	0.25	1.2	20
	0.40	1.8	18'29"
	0.69	3.1	11'13"
	1.10	5.1	13
	1.43	6.6	13'44"
	2.45	11.3	16

メルカプタン類添加の場合については反応温度160°Cでの結果だけを拾うと表-4となり、これより図-7がえられる。温度の影響については添加物がフェニルメルカプタンの場合を図-8に、そしてラウリルメルカプタンの場合を図-9として示しておく。

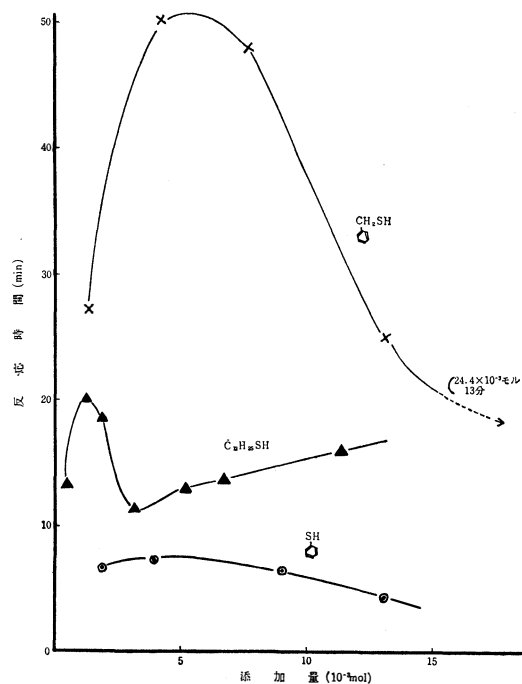


図-7 メルカプタン類の添加量と反応時間との関係 (160°C)

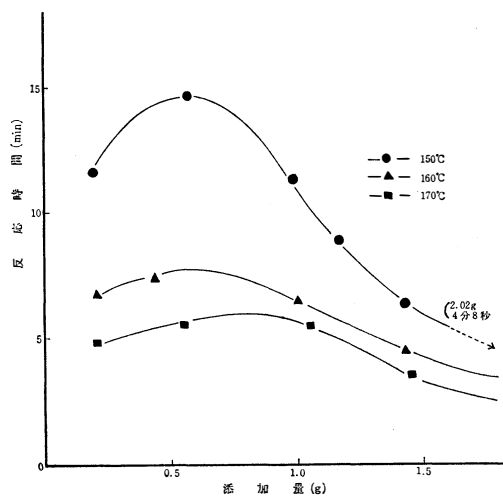


図-8 各温度におけるフェニルメルカプタンの添加量と反応時間との関係

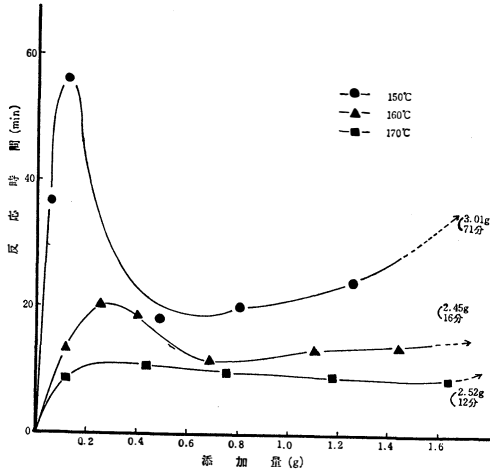


図-9 各温度におけるラウリルメルカプタンの添加量と反応時間との関係

またアミン類添加の場合については同じく160°Cでの結果だけを取り上げてみると表-5となり、図-10で示される。温度の影響については添加物がアニリン、オクチルアミンおよびラウリルアミンの場合の結果をそれぞれ図-11、図-12、図-13として掲げておく。

表-5 6種のアミン類の添加量と160°Cで18%反応するに要する時間との関係

アミン類の種類	添加量 (g)	添加量 (10^{-3} mol)	反応時間 (min)
アニリン	0.12	1.3	11' 2"
	0.21	2.3	28
	0.65	7.0	21
	1.01	10.9	18
	1.56	16.8	48
ベンジルアミン	0.21	2.0	10' 7"
	0.54	5.0	24' 30"
	0.93	8.7	30'
	1.46	13.6	300以上
オクチルアミン	0.20	1.6	8' 40"
	0.77	6.0	9' 15"
	1.20	9.3	10' 3"
	1.73	13.4	18' 42"

α -ナフチルアミン	0.1	0.7	12' 26"
	0.4	2.8	11
	0.8	5.6	7' 24"
	1.0	7.0	6' 48"
	1.5	10.5	5' 38"
	2.0	14	13' 19"
β -ナフチルアミン	0.1	0.7	14' 50"
	0.2	1.4	10' 30"
	0.6	4.2	11' 34"
	1.0	7.0	9' 40"
	1.5	10.5	9' 31"
ラウリルアミン	0.1	0.5	17' 42"
	0.3	1.6	22
	0.5	2.7	12' 22"
	0.7	3.8	11
	1.0	5.4	9
	2.0	10.8	22

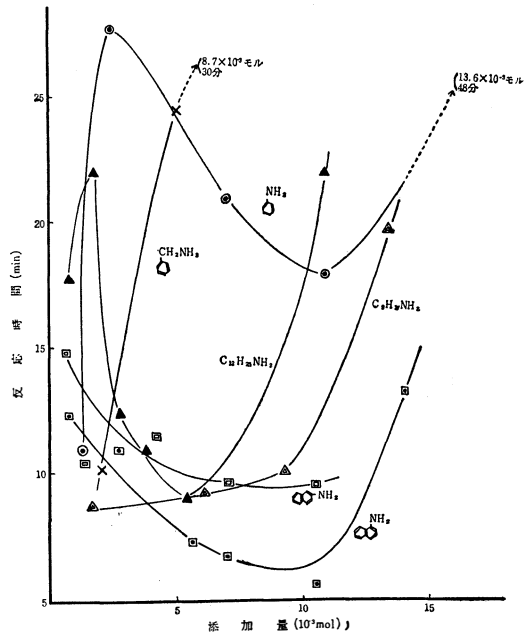


図-10 アミン類の添加量と反応時間との関係 (160°C)

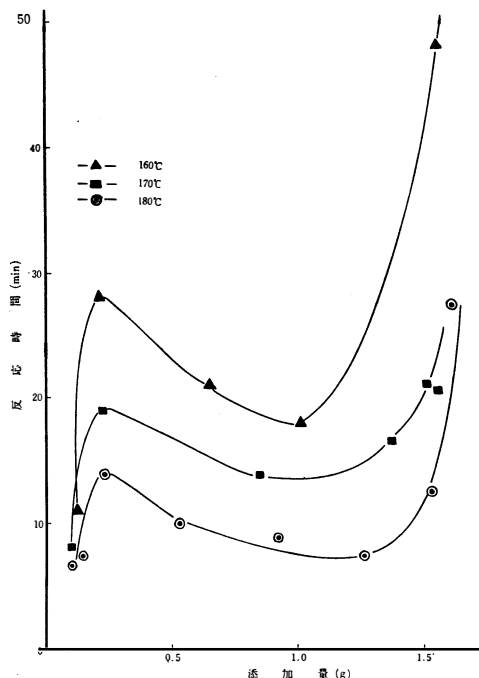


図-11 各温度におけるアニリンの添加量と反応時間との関係

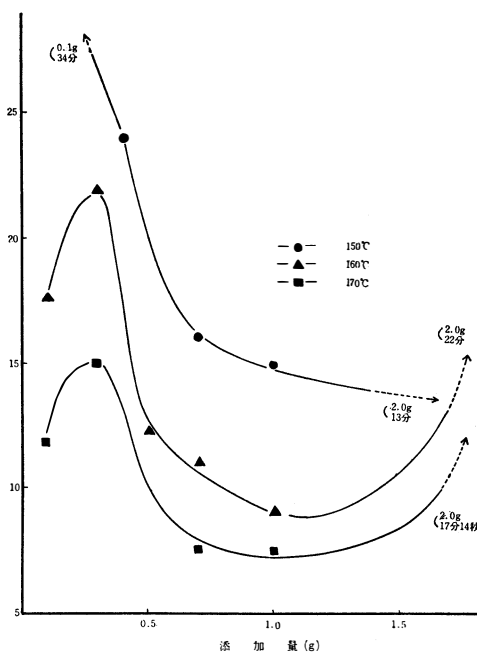


図-13 各温度におけるラウリルアミンの添加量と反応時間との関係

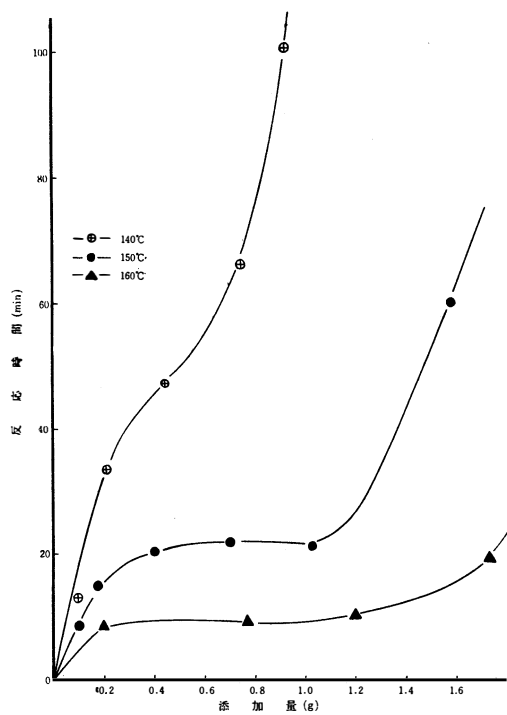


図-12 各温度におけるオクチルアミンの添加量と反応時間との関係

酸アミド類添加の場合についてはホルムアミドとアセトアミドは図-14の結果であった。

なおその他の添加物についてはニトロベンゼンは図

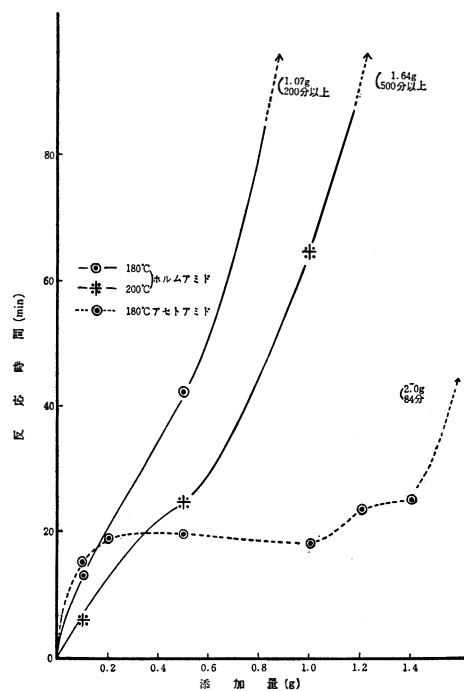


図-14 酸アミド類の添加量と反応時間との関係

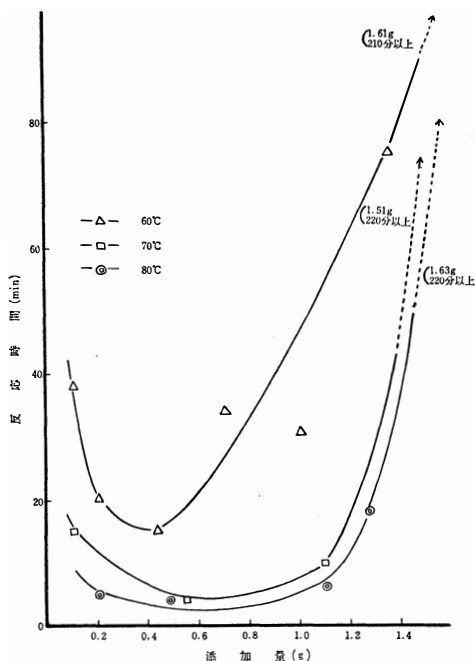


図-15 各温度におけるニトロベンゼンの添加量と反応時間との関係

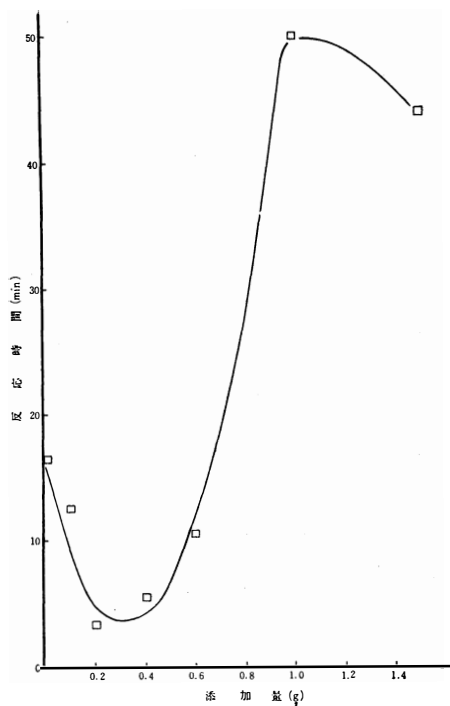


図-16 p-ニトロ塩化ベンジルの添加量と反応時間との関係 (70°C)

—15, p-ニトロ塩化ベンジルは図-16, そしてアルミニウムトリフェノレートは図-17に示す結果がえられた。

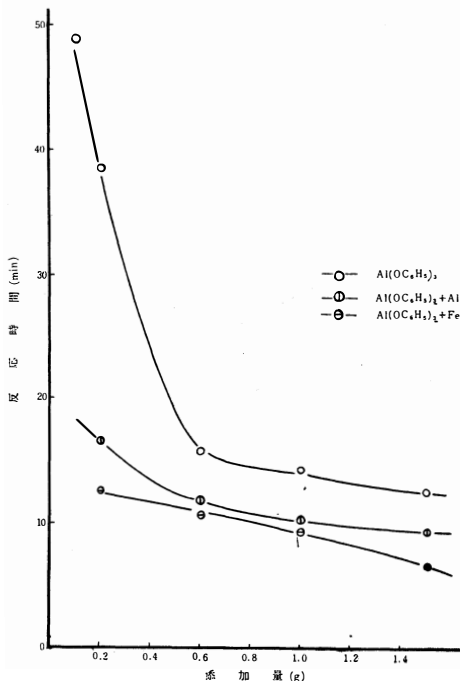


図-17 アルミニウムトリフェノレートの添加量と反応時間との関係 (30°C)

(II) 実験結果の考察 アルコール類は図-1および図-2の曲線よりしてふつうの阻害作用を示すものと認められる。反応温度が高いと添加量の増加によって阻害作用がそれ程著しく増さないのも順当な結果である。

つぎにフェノール類は図-3より、多くは顕著な促進効果を示す添加物領域のあることは明らかであり、詳細には促進作用極大の添加量が認められる。そして図-4と図-6より、温度が高くなると一般にこの促進効果が減ることが知られる。フェノール類中でも図-5のフロログルシンのように相当の阻害作用があり、かつ阻害の極大になる添加量があるものがある。これについては温度の上昇と共にこの曲線の山は低くなるが、極大添加量はほとんど変っていない。

メルカプタン類についての図-7の三つの曲線は一見様相を異にしているようであるが、図-8と図-9よりして添加物に対して適当な温度を選べば、添加量の増加によって初めに阻害の極大を生じ、次第に阻害の極小に向う性格を持っている点で添加物の作用は本

質的には余り掛け離れたものでないといえる。

アミン類については図-10のように一層複雑になっているが、図-11、図-12、図-13の曲線を比較してみると3種類の型となっていると見なされ、さらにアニリンの場合が基準であってオクチル-およびラウリルアミンの曲線はそれの一部に相当するものとも解される。

酸アミド類では図-14にみられるようにホルムアミドは相当強い阻害作用であるが、アセトアミドの阻害はこれにくらべてかなり劣ることが知られる。

ニトロベンゼンでは図-15より明らかな如く60~80°Cで顕著な促進効果が認められ、その効果はかなり広い添加量範囲にわたっている。そして温度が低いほど有効添加量範囲は狭くなるが、その領域での効果は大になる。*p*-ニトロ塩化ベンジルについては70°Cでは図-16の曲線がえられているから、この温度でニトロベンゼンに準ずる促進効果が認められる。数値も曲線も省いてあるが、60°Cでは促進効果はあらわれて来ない。アルミニウムトリフェノレートの場合は金属なしでも反応が起り、図-17より0.5g以上添加すれば30°Cでもかなり早く反応が進み、アルミニウムや鉄の共存によってさらにその促進作用を高められることが明らかである。

今回の結果をアルミニウム粒を使用した前報の結果と比較しながら要約して行くと、一つの添加物で温度が低いと促進性であるものが、温度が高くなるとその促進性を減ずるか阻害性になるということは前報と同じである。今回はメルカプタン類、アミン類、酸アミド類とフロログルシンが強い阻害作用を示して150°C以上でないと反応を進ませるのが困難であったし、アルコール類は中程度の阻害作用を示した。そしてフェノール類の多数、ニトロベンゼン、*p*-ニトロ塩化ベンジルおよびアルミニウムトリフェノレートが顕著な促進作用を示した。これはアルコール類で促進効果が認められず、メルカプタン類での阻害作用が著しい点で前報の結果と食い違っているが、添加物の吸着により金属の表面に出来る膜の強弱について考えて、鉄はアルミニウムよりも強い膜を形成し、とくにメルカプタンについて著しいとすれば誤解出来る。

また今回はニトロベンゼンの効果が一層明確化され

たし、アルミニウムトリフェノレートの添加効果も新しく見出された。ニトロベンゼンの或添加量範囲が促進作用領域である事実は、本報の反応においても反応で自生する塩化金属が触媒として働き、それを含んだ錯化合物のイオン解離あるいは分極を適度にするように溶媒が作用するためという推定を前報同様支持するものである。なおアルミニウムトリフェノレートだけでも塩化ベンジルのベンジル化反応が進むことおよびその促進効果が認められたことは、フェノール類の促進作用の機構として前報の反応ならびに本報の反応においてアルミニウムあるいは鉄がフェノレート類を作ることによって金属のイオン化を助けて塩化金属の生成を容易にするものであるという推定を有力にしている。また阻害性の強い添加物についてはその電子供与性が金属表面に吸着される状態とか、電子受容体としての塩化金属の触媒作用に必要な錯化合物への参加を制限することが阻害力の重要な原因と推定される。

4. 総 括

(i) メルカプタン類、アミン類、酸アミド類は強い阻害作用を示し、アルコール類は中程度の阻害作用を示したのに対し、フェノール類の多くのもの、ニトロベンゼン、アルミニウムトリフェノレートは顕著な促進作用を示した。

(ii) 阻害あるいは促進効果を示す曲線の形状は添加物の種類と密接な関係があることは当然であるが、温度によってもかなり変化することが知られた。

(iii) ニトロベンゼンの促進効果はハロゲン化金属による触媒反応の反応系をその中間錯化合物のイオン解離あるいは分極を適度にする導電率の範囲におくためであるという著者らの在来の主張の支持を深めるものである。

(iv) フェノール類の促進作用については鉄(前報の反応ではアルミニウム)のフェノレートが中間に生成するためと推定された。

文 献

- ※ 日本化学会第18年会(昭和40年4月3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, 常本, 長瀬: 本誌, 16 84 (1965)

(昭和40.10.30受付)