

## 無水塩化アルミニウム系触媒に対する他物 質添加の影響の研究（第8報）\*

四塩化炭素とベンゼンの反応に対する無水塩化アルミニウム触媒への  
金属類の添加効果

作 道 栄 一      浅 岡 忠 知  
佐 野 俊 一      広 川 清

Effects of Various Substance on the Anhydrous Aluminum Chloride  
or Allied Catalyst: VIII. Effects of Various Metals on the Anhydrous  
Aluminum Chloride for the Reaction between Carbon Tetrachloride  
and Benzene.

Eiiti TUKURIMITI      Tadatomo ASAOKA  
Syuniti SANO          Kiyosi HIROKAWA

In the preceding paper it was shown that considerably available results had been obtained by the addition of many sorts of metals or inorganic salts to the  $\text{AlCl}_3$  or  $\text{FeCl}_3$  as the catalyst for the reactions, such as the ketone thynthesis. the polymerization of olefins etc. Now, from the reaction between  $\text{CCl}_4$  and benzene with  $\text{AlCl}_3$  tritylchloride as the sole product was obtained whereas the addition of the metals to the  $\text{AlCl}_3$ , i. e.,  $\text{AlCl}_3$ -metal mixed catalyst, the mixtures of tritylchloride and tritane was produced.

In this report, therefore, the reducing power of those various metals for this reaction is studied and checked also the solvent effects of some organic reagents, such as nitrobenzene, n-butylamine etc. as the additives to the mixed catalyst. The result obtained are given in following summaries.

- (1) Additive effects of 12 sorts of metals are studied for the reaction between  $\text{CCl}_4$  and benzene with  $\text{AlCl}_3$ .
- (2) Many sorts of metals gave the positive effects in the yields and showed that the content of tritane was 20—50% ca. in the total yields due to difference in the reducing ability of respective metals for the tritylchloride.
- (3) These results had some approximation to that expected from the order of the effects of various metals in the preceding reports.
- (4) The process in this reaction producing the mixtures of tritylchloride and tritane was checked as that might be composed of the two kinds of  $\text{AlCl}_3$  catalytic reaction and one of them is so-called F. C reaction and the other is the reaction concerned to the tritylchloride- $\text{AlCl}_3$ -Al complex.
- (5) The nitrobenzene added to the nixed catalyst showed the solvent effect, promoting the reaction rate, over the range of 1.5—2.5g.

## 1. 緒 言

無水塩化アルミニウムを触媒として四塩化炭素とベンゼンを反応させればトリフェニルクロロメタン（トリチルクロライド）<sup>1)</sup> が得られる。が、これに金属類を添加すると反応生成物の一部が還元され、トリチルクロライド（以後単にクロライドと書く）とトリフェニルメタン（トリタン）の混合物が得られる。

本報においては各種金属とクロライド、トリタンの混合割合の関係およびアミン、アルコールなど若干の有機試薬を金属と共に添加した場合の影響を広い意味の溶媒効果として検討し、その反応機作について考察した。

## 2. 試料および実験方法

### (I) 試料

無水塩化アルミニウムは市販一級品（塊状）を粉碎して使用。ベンゼンおよび四塩化炭素は、市販一級品を用い、それぞれ硫酸処理を行ない、シリカゲルで脱水したのを使用。エタノールは市販のメタノール変性をそのまま使用。基準物質としてのクロイドは org. synth. に記載されている方法<sup>2)</sup> によって合成したもので分子量 278, mp 111~112°C のものを、トリタンは市販一級品を使用した。

金属類は表-1 に掲げる12種類でいずれも市販化学用を使用した。

表-1 使用金属の概要

種類	状態	粒度	種類	状態	粒度
Al	粒状	40m下	Mo	微粉	—
Mg	〃	50 〃	Zn	〃	—
Fe	細粉	—	Cu	〃	—
Pb	微粉	—	Ni	〃	—
Sb	〃	—	Cr	〃	—
Sn	〃	—	Ti	〃	—

その他有機試薬は n-ブタノール, n-ブチルアミン, ニトロベンゼン, フェノールの4種類で、いずれも市販一級品を使用した。

### (II) 実験方法

実験条件は表-2 に示す如くである。

表-2 実験条件

#### A 基準条件

- 原料使用量
  - ベンゼン 54.0g (0.619モル)
  - 四塩化炭素 15.0g (0.098 〃)
- AlCl<sub>3</sub> 使用量 2.50g (0.018 〃)
- 反応温度 4.95~50.5°C
- 反応時間 180min
- 金属類添加量 AlCl<sub>3</sub> と等モル

#### B 第二条件

添加金属が Al の場合

- 反応温度 10, 20, 30, 75 (°C)
- 反応時間 10, 30, 60, 300, 420, 540 (min)
- 金属添加量 0.25, 0.5, 2.0 4.0, 5.0 (モル比)
- ベンゼン使用量 4.0, 6.0, 9.0, 21.0 (×基準量)
- 混合触媒量 0.5, 1.5, 2.0, 3.0 (×基準量)

添加金属が Fe の場合

- 金属添加量 2.0, 4.0 (モル比)

#### C 第三条件

有機試薬の添加量

- n-ブタノール 1.0, 2.0, 4.0g
- n-ブチルアミン 0.5, 1.0 〃
- ニトロベンゼン 1.0, 2.0, 3.0 〃
- フェノール 1.0, 2.0, 4.0 〃

(条件B中の混合触媒とはAlCl<sub>3</sub>とAlを基準量宛混合したもの。Cは混合触媒に添加した場合の条件を示す。)

実験操作は内容約 200 ml の硬質ガラス製の三ツロフラスコに流動パラフィン封付（一部は水銀封を用いた）のかきまぜ棒, 温度計, 塩化水素の排出口, 吸湿装置などを装備したものを反応容器とし, これに所定量の原料を入れておき, まず金属類などの添加物を添加した後, 速やかに塩化アルミニウムを粉碎秤量して添加し, 約 360rpm のかきまぜの下で, 所定温度で所定時間保って反応を進行させる。反応終了後, 塩酸々性の氷水で触媒を分解し反応生成物をベンゼンで抽出後, 濃縮し, それに塩化アセチル約 5 ml 加えて処理し, その後約 300 ml のエタノールを加えて加熱処理して一昼夜放置後, 樹脂状生成物を分離し, 蒸発乾固して IR, 分子量, 収量などを測定して添加物の影響を調べた。

## 3. 実験結果および考察

### (I) 実験結果

各種の金属類を添加した場合の結果について, 反応

生成物の収量を基準として整理すれば表-3の如くである。

表-3 金属類添加の影響

整理番号	添加物	収量 g	収率 %	反応生成物の性状		樹脂状生成物 g
				分子量	クロライド混合率 %	
1	Al	5.8	28	267	52	4.1
2	Mo	4.3	16	278	77	—
3	Cr	4.0	15	271	61	—
4	Ti	3.8	14	286	95	—
5	Zn	3.7	〃	274	68	—
6	Fe	3.5	13	287	98	—
7	Mg	3.3	12	273	66	—
8	Sb	2.8	10	284	91	—
9	Sn	〃	〃	287	98	1.5
10	Pb	2.0	8	272	64	0.6
11	Ni	〃	〃	276	73	—
12	Cu	1.3	5	284	91	—
13	Blank	3.8	14	288	100	—

すなわち金属類を反応系に存在せしめる事によって生ずるクロライドとトリタンの混合生成物は、金属の

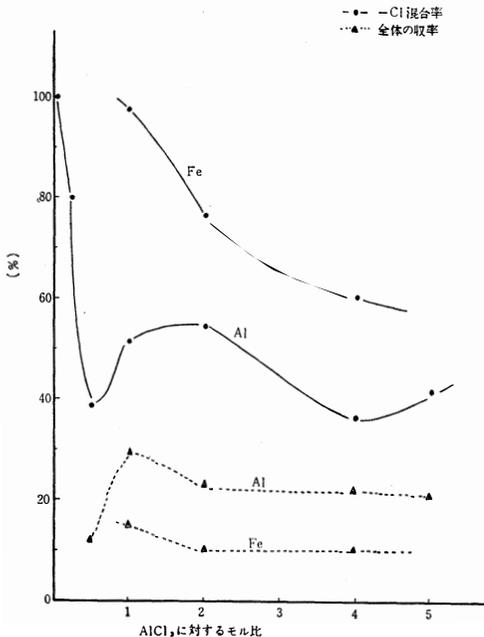


図-1 Al およびFe添加量の影響

種類によって収量、混合割合とも異った値を得ておりまた、副生物たる樹脂状生成物の生成状態についても大きな相違を生じた。

使用金属類のうち Al および Fe について、添加量を変え、その影響を調べた結果は、図-1の如くである。

以上の結果についてさらに 補足すると、Al の場合には添加量が 4 倍量までは反応時間中にすべて溶解したが、5 倍量では少量の残存が認められた。添加量がさらに 6 倍以上になると、微量ではあるがジフェニルメタンが生成する事を IR により確認している。

しかし添加量がそれ以下の実験条件の範囲内では生成していない。

次に  $AlCl_3$  および Al を基準量宛の混合触媒についての温度効果、経時変化および稀釈効果についての結果はそれぞれ図-2, 3 および 4 に示す如くである。

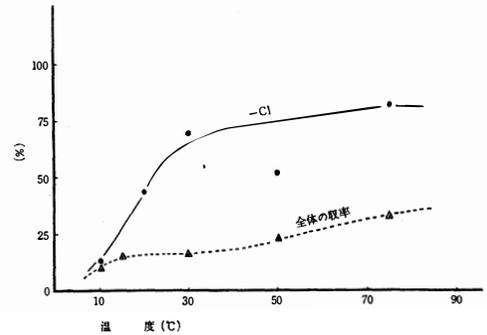


図-2 温度効果

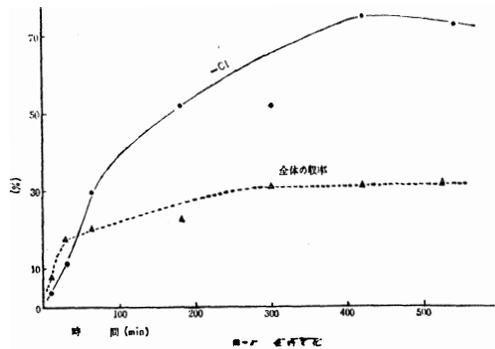


図-3 経時変化

さらに  $AlCl_3$ -Al 混合触媒量の影響についての結果は図-5の如くである。

$AlCl_3$ -Al 混合触媒の基準量にアルコール、アミン、ニトロベンゼン、フェノールの 4 種類を添加した場合の影響について検討した結果は、図-6 に纏めて示した。

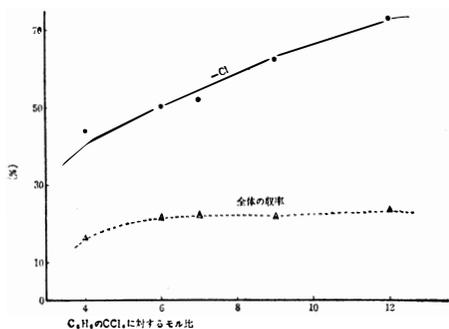


図-4 稀釈効果

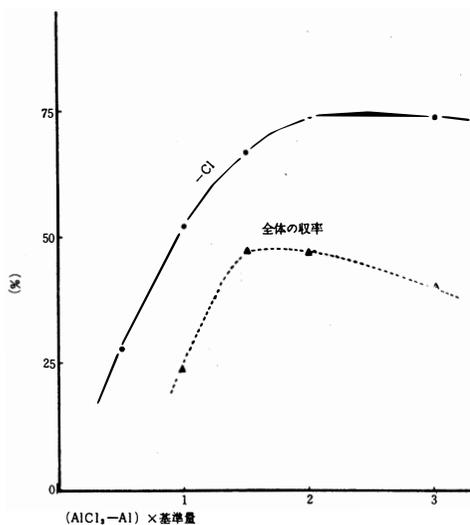


図-5  $\text{AlCl}_3$ -Al混合触媒量の影響

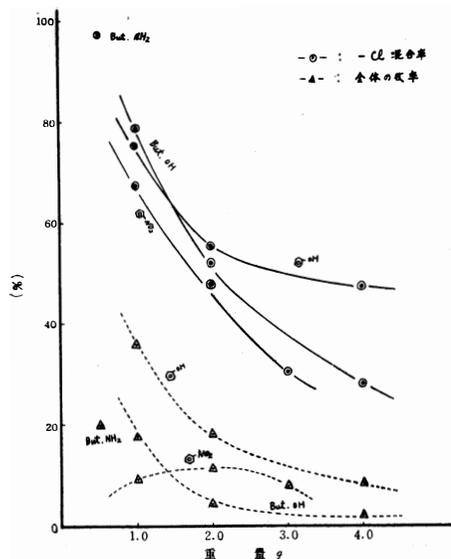


図-6 溶媒効果

この結果について補足すると n-ブチルアミンの添加量が 1.0g の場合には、反応生成物は微量のため結果の測定に供する事はできなかった。さらに n-ブチルアルコールの添加量が 4.0g 以上では微量の六塩化エタンが生成している。

## (II) 実験結果の考察

表-3の結果より、クロライドとトリタンの混合割合より金属類の添加効果を比較すれば、与えられた実験条件の範囲内では、Fe, Sn などはほとんどクロライドであるが、Mo, Pb, Cr, Al など使用金属類中の半数以上のものについては 20~50% トリタンとなっている。これら金属類のうちAlおよびFeについて添加量の影響をみると、図-1よりまずAlについては添加量が増加するにつれ、クロライドの混合率が低下し、4~5倍量では約40%に減少している。添加量が1/2附近では他の点よりもさらに低い値を得ているが、この(特異な)傾向については今までに報告した各種の反応<sup>3-8)</sup>についても同様な結果を得ている。全体の収率についてみると、基準量附近に極大値があり、これより添加量が増加するとともに減少し、約20%台に落つく傾向を見せている。

次にFeについてみるとクロライド混合率はAlに比較して平均約30%大きな結果を示しているが、曲線の傾向としてはAlの場合と同様であり、添加量の増大とともにクロライドが減少し、98%より、添加量が4倍量で60%台まで低下している。全体の収率についてもAlの場合と同様、基準量附近に極大値があり、添加量の増大とともに約10%の線に落つく傾向をみせている。従って両者を比較した場合にAl, Feとも反応過程は同様であるが、Alの方がクロライドの生成および還元能力の点において優れていると考えられる。そこで今使用金属類中、収量およびトリタンの生成率の最も大きいAlについて基準条件以外の条件について検討した。

まず、図-2より温度効果については温度が上昇するにしたがいクロライドの混合率が増加し、30~50°C附近で増加率が変向し、70°C附近で約75%クロライドとなっている。全体の収率については温度の上昇とともに増加するが混合曲線とは異なり変向点は見られない。

しかし、これは  $\text{AlCl}_3$  量の増大、すなわちAlから  $\text{AlCl}_3$  へ生成速度の増大に起因するものと考えられ、かつ樹脂状副生成物の生成量が温度の上昇とともに増大する傾向より、この温度曲線は結局変更点を経由して大体の一定値を示すものと推定される。この傾向につ

いては反応生成物中のクロライドとトリタンの混合割合をみた場合に顕著であり、図-3の反応の時間関係よりも両者の関係が明らかである。

すなわち反応開始当初における反応生成物はほとんどトリタンで占められているが、時間の経過とともにクロライドの割合が急激に増加し、400min以上になると75%クロライドに達している。従ってクロライド、トリタン両者の混合割合は、この実験条件の範囲内 ( $\text{AlCl}_3 : \text{Al} = 1 : 1$  モル) では大体 75:25 でありこの値は平衡混合割合である事を示している。次にベンゼンの量を変えた場合の影響であるが、図-4よりベンゼン使用量の増加に伴ってクロライドの混合率が増加し、ベンゼンが  $\text{CCl}_4$  の12倍量附近より平衡混合割合に達している。しかし全体の収率についてみると6倍量以上の点ではベンゼンの量による収率の変動はなく、したがって基準条件ではそれによる影響を与えていない。

混合触媒 ( $\text{AlCl}_3 : \text{Al} =$  基準条件) 量の影響については図-5よりクロライドの混合率は2倍までは触媒量に比例して増加し、それ以上では平衡混合割合に達している。しかし、全体の収率は触媒量が基準量より増加すると急激に増加し、40~60%値を示すようになる。

従って  $\text{AlCl}_3$  と Al のモル比が基準量、すなわち 1 : 1 であれば全体の収率に影響を与えるが、生成物中のクロライドとトリタンの混合割合は上記の結果と同様影響を与えない。

これらの結果より、クロライドおよびトリタン両者の生成にはその反応速度が異なり、任意時における両者の割合はその時に存在する Al の量に密接な関係を有する事は明らかである。 $\text{AlCl}_3$  に Al を添加した混合触媒をこの反応系に適用した場合の両者の生成機作については、不均一反応であり、かつ混合触媒系内部における触媒相互間の反応が随伴し、さらに外部条件によって Al の  $\text{AlCl}_3$  への生成速度に影響をうけるなどの因子により複雑であると考えられるが、定性的には連続的に進行するものと推察される。従っていま上記の反応系に電子供与体試薬を添加した場合にはトリタンの生成割合が増大すべきであり、逆に Al の活性能力を封鎖すればクロライドが増大する筈である。ゆえにこれらの有機試薬試薬類を添加した場合の結果、(図-6)についてみればブチルアミンを添加した場合には、1.0g ではほとんど反応しないが、0.5g では生成物の大部分がクロライドでありしかも全体の収率は20%と他に比較して大きな値に達している。他の3

者(ブチルアルコール、ニトロベンゼンおよびフェノール)では添加量が増加するにつれクロライドの混合率が減少し、その傾向は図-1の結果と類似の結果を示している。全体の収率については一般に低くなっている。すなわち使用した有機溶媒試薬中 Al 表面に吸着してその活性能力を封鎖するアミンの場合にはトリタンの生成が阻害される結果を与えるものと考えられる。

一方、他の3者では、その不共有電子対を  $\text{AlCl}_3$  に供与する結果、トリタンの混合割合が増加し、かつ全体の収率も低下しているものと考えられる。ニトロベンゼンが 2.0g 附近の点で全体の収率が増加しているが、これは溶媒効果によるものと考えられ、この結果はハロゲン化炭化水素と金属類との反応における他物質添加の影響の際の結果<sup>9-11)</sup> などについても見られる。

以上の結果より、本反応におけるトリチルクロライドとトリタンの混合生成物の生成反応の機作については、連続反応であると考えられ、かつその第一段階の素反応は F<sub>1</sub>C 反応によるクロライド生成過程であり、第二段階の素反応はクロライド-AlCl<sub>3</sub>-Al の錯合体<sup>12)</sup> を経由するトリタンの生成であり、添加金属ならびに有機溶媒試薬の種類および量が両反応の相対速度に影響を与えると考えられる。

この実験において用いた各金属類の添加効果を纏めると表-4に示す如くなる。

表-4 金属類の添加効果

A 生成量を基準とした場合

Al > Mo > Cr > Ti = Blank > Zn >  
Fe > Mg > Sb > Sn > Pb > Ni > Cu.

B トリタンの生成割合を基準とした場合

Al > Cr > Pb > Mg > Zn > Ni > Mo >  
Sb = Cu > Ti > Fe = Sn.

これら金属類相互間の規則性についてはいまのところ見出されていないが、またこれらの効果を既報の諸結果と比較した場合、A, B いずれとも全般的な一致は見られない。

#### 4. 総括

(I) 四塩化炭素とベンゼンの反応に対する  $\text{AlCl}_3$  触媒に12種類の金属を添加した場合の効果について調べた。

(II) 各種金属の添加効果の概括は表-3に示され正効果の添加物が相当数あった。

(Ⅲ) 本反応におけるトリチルクロライドとトリタンの生成過程を連続的塩化アルミニウム触媒反応として説明した。

(Ⅳ) 各種金属の添加効果の順位については既報の結果との比較において全般的な一致は見られなかった。

(Ⅴ) 4種類の有機溶媒試薬中、促進効果の認められたニトロベンゼンでは、その有効範囲は 1.5g ~ 2.5gであった。

文 献

※日本化学会第18年会(昭和40年4月30)に発表

1) Org. thynth. Collect. Vol.3 P. 842

- 2) *ibid* vol . 1 P. 548
- 3) 浅岡・安川・宮越・夏見 : 本誌 10 41 (1959)
- 4) 浅岡・安川・上田・西・野崎 : " 11 60 (1960)
- 5) 浅岡・安川・中野・山田・池内 : " 12 (1961)
- 6) 浅岡・作道・島田・渡辺 : " 14 67 (1963)
- 7) 浅岡・作道・西田・長谷川 : " 15 46 (1964)
- 8) 浅岡・作道・松井・鷺北 : " 16 78 (1965)
- 9) 浅岡・作道・久下・奥山・水上 : " 15 37 (1964)
- 10) 浅岡・作道・常本・長瀬 : " 16 84 (1965)
- 11) 浅岡・作道・富田・平田 : " 印刷中
- 12) 浅岡 : 化学 11 414 (1959)

(昭和40.10.30.受付)