文 献

- 1) H.R. Baker et al : *Ind. Eng. Chem.* **40**, 2338, (1948)
- 2) H.R. Baker et al : *Ind. Eng. Chem.* **41**, 137, (1949)
- 3) J.M. Michel et al : *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2616, (1949)
- 4) J.N. Breton : *Ind. Eng. Chem.* **44**, 1755, (1952)
- 5) D.C. Atkins : *Ind. Eng. Chem.* **39**, 491, (1947)
- 6) A.H. Shough : *Ind. Eng. Chem.* **34**, 628, (1942)
- 7) 藤井晴一：防蝕技術資料 **1**, 398, (1952)；**2**, 230, (1953)
- 8) Lloyd E.S. : *J. Phys. & Colloid Chem.* **55**, 180, (1951)
- 9) P.H. Cardwell et al : *Ind. Eng. Chem.* **40**, 1951, (1948)
- 10) C.A. Mann et al : *Ind. Eng. Chem.* **28**, 157, 1048, (1936)
- 11) 足立 彰：金属表面技術 **4**, 23, (1953)
- 12) 石井義郎：油脂 **5**, 26, (1952) 参照
- 13) ASTM D 665-42 T
- 14) 梅野秀夫：日本学振第3回金属防蝕技術講習会講演 (1953, Nov.)

脂肪酸金属塩とハロゲンとの反応 (第4報)

反応機構に関する二、三の実験について

前 川 悦 朗*

Reactions of Halogens with the Metaelic Salts of Fatty Acids. (IV)
Some Experiments on the Reaction Mechanism

Eturô Maekawa

いわゆる Hunsdiecker 反応、すなわち脂肪酸銀塩と臭素とを不活性溶媒中で反応させて炭素原子数の一ヶ少いブロムアルカンを得る反応に関してすでに各種金属塩を以て銀塩に代用する試み¹⁾、不飽和脂肪酸を含む各種脂肪酸の銀塩と臭素との反応²⁾ および飽和酸銀塩と臭素との反応の際に副生する酸性物質について³⁾ 報告した。併しこの反応は広く応用されているにもかかわらず、その機構に関してはほとんど研究がなく、単に Price がその著⁴⁾ において本反応をラジカル反応であるとのべているにすぎないが、この場合にも実験的根拠もまた理論的推理もなされていない。また光学活性 2 位枝分れ酸から本反応によつて不活性 2 ブロムアルカンを生ずる⁵⁾ が、これも脱炭酸機構が単分子的であることを示すのみで、ラジカル反応であることの証明にはならない。また本反応に臭素以外のハロゲンを使用することについては 1 モルのパルミチン酸銀塩に 2 モルのヨードを反応させてヨードペンタデカンを得たこと⁶⁾ と、塩素ガスを用いる試み⁷⁾ が報告されているにすぎない。さらに本反応に際して使用されるハロゲンの半量は必らず金属と結合し消費されるので、実際に応用する場合経済的に大きい問題をあたえる。

そこでこれ等の問題に関連してつぎの実験を行つた。ラウリン酸銀塩と臭素とを四塩化炭素中で反応させる際に微量に得られる副生物を検討し反応機構推定の一助と

すると共に、本反応の速度を炭酸ガスの発生速度によつて測定し、動力学的に研究することを試みた。反応副生物についてはケイ皮酸銀塩と臭素とから四塩化炭素中で ω ブロムステレンを合成する際に、少量のステレンと考えられる物質を得た²⁾ ので、この場合ウンデカンの生成が予想される。また本反応がラジカル的なものであれば C_{22} 炭化水素の他ウンデシルラジカルと四塩化炭素との反応でクロルウンデカンが相当量生ずる筈である。さらに各種ハロゲン混合物、すなわち塩素・臭素、塩素・ヨード、臭素・ヨードの各等モル混合物、および塩素 (気体および四塩化炭素溶液)、臭素気体、ヨード (四塩化炭素溶液) とラウリン酸銀塩との反応を試みた。これらの結果について報告する。

実 験 の 部

試薬 使用したラウリン酸銀塩 (P_2O_5 デシケートで乾燥)、 CCl_4 、臭素はすべて第2報¹⁾ に同じ、塩素は濃塩酸と MnO_2 とによつて発生させ、水、濃硫酸で洗い P_2O_5 で乾かし、そのまま、あるいは CCl_4 に吸収させて用いる (濃度はヨードカリ溶液を加え澱粉を指示薬として $Na_2S_2O_3$ 溶液で滴定し、約 10 重量%のものを調製する。臭素蒸気は丸底フラスコ中に臭素を入れ加熱して発生させる。ヨードは市販品を 1 回昇華させて用いる。ハロゲンの等モル混合溶液は、おのおの CCl_4 溶液 (Br は 10 重量%, I は飽和) を等モルとなる様混合して用いる。

* 名古屋工業大学 (名古屋市千種区)
Nagoya Institute of Technology

反応副生物に関する実験 反応条件はすべて第2報³⁾と同じ, 20° および 76° において毎回ラウリン酸銀 15 g を用い, それぞれ 10 回の反応生成物 (未反応銀塩, 臭化銀をロ別し, 過剰の臭素を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液で洗い, Na_2SO_4 で乾かして CCl_4 を湯浴上で除いたもの) を合し, その 130 g をとり精留部 18 cm のウィドマ精留塔 (外径 3 cm, 外側に保温のため径 6 cm のガラス管を附す) を用い CO_2 を通じつつ 20 mm Hg で蒸留 (所要時間約 120 分) し, つぎの留分を得た (表—1)。留分 A, B, C

表—1

留分	反 応 温 度	76°	20°
	留 出 温 度	留出量	留出量
A	80~95°/20 mmHg (主に 85~92°/20 mm Hg)	0.120 g	0.308
B	95~150°/20 mm Hg (主に 122~125°/20 mm Hg)	92.1	56.0
C	150~190°/20 mm Hg (主に 180~185°/20 mm Hg)	13.8	51.0
残留物	浴温 250°/3 mm Hg	21.0	19.2
損失		3.0	3.5

の主要留出温度はそれぞれウンデカン (I), 1-ブロムウンデカン (II), ラウリン酸の予想される沸点にほぼ相当する。1-クロルウンデカンの予想される沸点 (約 100°/20 mm Hg) 附近で留出する物質は極めて微量である。留分 A およびこれを Wijs 溶液と 3 時間冷暗所に放置したものは共に Beilstein 試験でハロゲンを認めない。留分 A は n_D^{20} 1.4191, 1.4190 (I. 1.4190³⁾) (以下性質は反応温度 76°, 20° の順に記す); C 84.1%, 84.0% (I として 84.5%); H 15.8%, 15.2% (I として 15.5%), エーテル, ベンゼン, 石油エーテルに易溶, 90% アルコールに不溶 (比重はこれより小), 従つてその主成分はウンデカンと考えられる。生成物中に C_{11} アルコール (III) が存在すれば留分 B に含有される筈であるが, これを 90% 温アルコールで抽出して得た極く微量の淡黄色液体は n_D^{20} 1.4567, 1.4565 (III. n_D^{20} 1.4392³⁾ II. n_D^{20} 1.4570³⁾) であるから高級アルコールを含有するとは考えられない。C₂₂ 炭化水素が存在すれば留分 C 中に含まれる筈であるが, これをカ性カリで中和し中性物質をエーテルで抽出して得た黄色液体は Br 32.8, 34.0% (Na-EtOH と煮沸し HNO_3 酸性とし AgNO_3 を加えて生じた AgBr の沈殿の重量より求める) (II として 33.9%); n_D^{20} 1.4568, 1.4569 であり, 石油エーテルよりアルミナ (和光純薬製) およびマグネシヤによりクロマトグラフ分離した結果屈折率の低い部分は得られなかつたので高級炭化水素を含有するとは認められない。蒸留残査を石油エーテルに溶かし不溶物 (主に炭化した有機物と考えられる) を除き炭酸ソーダ溶液, 水で

洗い Na_2SO_4 で乾かし, 溶剤を除いて m.p. 33~36°C 34~38°C の軟い固体を得た, S.V. 153.0, 151.8 (ウンデシルラウレート (IV) として 158.2)。これをケン化してえられる中性物質は n_D^{20} 1.4398, 1.4395, ヒドロキシル価 315.0, 318.6 (III として 319.8), また酸性物質をアルコールより 2 回再結晶して m.p. 42.5°, 43.0° (純ラウリン酸と混融して低下せず) の微細な結晶を得た。それぞれの得られる比率は IV を加水分解したときの比率とほぼ一致する。

各種ハロゲンを使用する実験 液相における反応はラウリン酸銀塩 15.35 g (0.05 モル) を三口フラスコにとり CCl_4 200 cc を加え, かきまぜて懸濁させ, CCl_4 の沸点においてハロゲンの CCl_4 溶液を塩に対し等モルだけ加える。ただしヨードの場合にはこのほかにヨードの CCl_4 溶液 (沸点) に懸濁した CCl_4 —ラウリン酸銀塩を加える場合も試みた。生成物の処理は第2報に準じ³⁾, その中性部分を取り, CO_2 気流下に圧力 10 mm Hg で蒸留した。ハロゲンの蒸気を用いる場合には径 1 cm のガラス管の中に銀塩 15.35 g を充填し 図—1 のように装置して 100° でハロゲンガスを充分 (塩 1 モル当

A アスピレータ E 銀 塩
B CaCl_2 管 F ニクロム線
C 油 G 温度計
D グラスウール H 乾燥ハロゲンガス

図—1

り約 5 モル) に通じてから内容物をエーテルで抽出し, 上述の生成物と同様に中性部を得た。これらの結果を表—2 および表—3 に示す。

表—2 気 相

ハロゲン	重 量	中 性 部			n_D^{20}
		ハロゲン化銀 ^{a)} 測定値	計算値	ハロアル カン収率	
Cl	0.768g	75.08%	75.14 ^{b)} %	8.0 ^{b)} %	1.4401
Br	1.176	79.80	79.80 ^{c)}	10.0 ^{c)}	1.4569

註 a) 表—3 註 b) 参照 b) クロルウンデカンとして c) ブロムウンデカンとして

反応速度の測定 装置は 図—2 に示す。G に臭素の所要量を CCl_4 200 cc に溶かしてかきまぜながら, ここへ F よりラウリン酸銀塩 3.07 g (0.01 モル) を CCl_4 50 cc に懸濁させたものをできる限り速かに (約 20~30 秒間) 加え, その期間の midpoint を時間の midpoint とする。カリ球

表—3 液 相

ハロゲン	回 ハロゲン 化銀	中 性 部								
		重 量	b.p./ 10 mmHg	ハロゲン化銀 ^{b)}		ハロアルカ ン 収 率	n_D^{20}		d_4^{20}	
			^{°C}	測定値	計算値	%	測定値	文 献	測定値	文 献
Cl	7.166g	6.008g	103~7	75.10	75.14 ^{c)}	63.0 ^{c)}	1.4400	1.44003 ^{h)}	0.8678	0.8677 ^{h)}
I	11.73	10.99	143~6	83.30	83.20 ^{d)}	77.5 ^{d)}	1.4853	1.4854 ⁱ⁾	1.2188	1.2189 ⁱ⁾
I ^{a)}	11.74	12.41	143~5	83.35	83.20 ^{d)}	88.0 ^{d)}	1.4858	1.4854 ⁱ⁾	1.2188	1.2189 ⁱ⁾
Cl-Br	7.168	10.11	124~5 ^{f)}	79.88	79.84 ^{e)}	86.0 ^{e)}	1.4570	1.45697 ^{h)}	1.0451	1.0541 ^{h)}
Cl-I	7.165	12.43	144~7 ^{f)}	83.24	83.20 ^{d)}	88.1 ^{d)}	1.4850	1.4854 ⁱ⁾	1.2189	1.2189 ⁱ⁾
Br-I	9.389	11.75	143~7 ^{g)}	83.28	83.20 ^{d)}	83.3 ^{d)}	1.4854	1.4854 ⁱ⁾	1.2188	1.2189 ⁱ⁾

- 註 a) ヨード溶液に塩を加える (他は全部塩にハロゲンを加える)
 b) 中性部の試料より得られたハロゲン化銀の重量比
 c) クロルウンデカンとして d) ヨードウンデカンとして e) ブロムウンデカンとして
 f) クロルウンデカン相当の留分を認めない g) ブロムウンデカン相当の留分を認めない
 h) Vogel, J. Chem. Soc. 1943, 636
 i) Audsley, Goss, J. Chem. Soc. 1942, 358 の値より内挿によつて推定したもの

- A KOH 溶液入りガス 洗淨ビン
 B CaCl_2 管
 C P_2O_5 管
 D 100 cc ニツコ分液ロート (コック孔の大きいもの)
 E 気密シール
 F カミヤゼ機
 G 500 cc 四ツコフラスコ (図の他に温度計をつける)
 H 逆流冷却器
 I 250 cc フラスコ
 J 寒剤 (氷塩)
 K 蛇 管
 L 三方コック
 M カリ球 (マクロ分析用)
 N アスピレータで軽く引く
 O 水 浴
 P ソーダライム管

図—2 装 置

は三方コックで 30 秒毎に切りかえ、各 30 秒毎に発生した CO_2 の量をカリ球の重量増加より求める。ただし反応初期には CO_2 の発生が激しいからカリ球を 2~3 ケ並列に使用する。臭素を塩 1 モル当り 1 モルおよび 2 モルの割合で用いそれぞれ 20° および 40° において各 30 秒毎に発生した CO_2 の量 $4x$ および時刻 t を表—4 に示す。

考 察

Hunsdiecker 反応の副生物をラウリン酸銀塩と臭素の反応の場合について検討し従来知られているラウリン酸および予想されるウンデシルラウレートのほかに、従来生成の知られていないウンデカンが微量に副生していることを認めた。なおウンデシルクロライド、ウンデシ

表—4 反応速度 (CO_2 発生速度)

反 応 温 度 20°			反 応 温 度 40°		
臭素/塩 モル 比	1.0	2.0	臭素/塩 モル 比	1.0	2.0
t (分)	$4x$ (g)	$4x$ (g)	t (分)	$4x$ (g)	$4x$ (g)
0.5	0.0263	0.0245	0.5	0.0672	0.0631
1.0	0.0157	0.0174	1.0	0.0305	0.0336
1.5	0.0152	0.0161	1.5	0.0229	0.0251
2.0	0.0140	0.0132	2.0	0.0161	0.0141
2.5	0.0110	0.0129	2.5	0.0082	0.0096
3.0	0.0096	0.0088	10	0.0150	0.0148
3.5	0.0088	0.0070			
4.0	0.0064	0.0065			
4.5	0.0066	0.0053			
20.0	0.0295	0.0313			

ルアルコール、ドコサンは本研究においては認められなかった。本反応が単分子ラジカル反応であるならば当然ウンデシルクロライドおよびドコサンが副生し、またアルキルカチオンを経て進行するものであれば微量に混在する水と反応してウンデシルアルコールを副生するであろう。一方生成の認められたウンデkanは、ウンデシルアニオンと混在する水との反応によつて生じたものと推定される。

一方各種ハロゲンを使用する実験において、 CCl_4 を溶剤とするときは、 CCl_4 溶液として加えた塩素およびヨードもラウリン酸と同様に反応してハロアルカンにあたえるが、塩素の場合に収率はやゝ悪い。ヨードの CCl_4 溶液に銀塩を加えるときはたえずヨード過剰の条件で反応しているのでヨードを 2 モル用いなくても⁶⁾ 良い結果をうる。気相の場合の収率は極めて悪く実際上何等の意義も見出し得ないが、本反応がラジカル的であれば気相の場合でも温度が高ければ充分良好に反応する筈である

から、反応がラジカル的でないことを暗示するものである。Cl-Br, Cl-I, Br-I の等モル混合物の CCl_4 溶液も通常の反応条件で良好に反応し、かつそれぞれ相当純粋な RBr , RI , RI をあたえ、この際回収されたハロゲン化銀に含まれるハロゲンは、その重量および常法による定性分析¹⁰⁾ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液に溶かして行う) によつて、いずれの場合にも原子番号の低い方のものであると認められる。この点は実験室的には操作がかえつて複雑となるので意味がないが、大規模にブromアルカンまたはヨードアルカンを得ようという際には銀と結合し消費されるハロゲンをより安価なもので代用するという利点を示す。さらにこの反応がもしラジカル的であれば、混合ハロゲンを用いた際には 2 種のハロアルカンがほぼ等モル宛混合して生じる筈であるから、反応がイオン性で、かつアルキル基は負に帯電し、それと結合するハロゲンは陽イオンの形であると考えられる根拠をあたえる。

脂肪酸銀塩と臭素とが反応する際、塩またはそれと類似構造の中間体の単分子脱炭酸反応が律速的であると仮定して、時間 t の間に発生した CO_2 の量を x , 全発生量を a とすると、

$$dx/dt = k(a-x), \quad l_n(1-x/a) = -kt, \quad (1)$$

ただし a は使用した塩のモル数から計算によつて求めず、一部の塩が酸として回収されることを考慮して、実際に発生した量を用いる。計算の結果を 図-3 に示す。

それぞれの絶対温度を T_1, T_2 , 速度定数を k_{20}, k_{40} とし、活性化エネルギーを E とすると、(1) より

$$l_n k_{40}/k_{20} = E(T_2 - T_1)/T_1 T_2 \quad (2)$$

図-3 より臭素の濃度が反応速度に関係せず、また t と $l_n(1-x/a)$ とがほぼ直線関係を満足することにより本反応の律速段階は単分子脱炭酸であると考えられる。この単分子脱炭酸を行う中間体の構造は不明であるが、光学活性 2 位枝分れ酸より不活性ブロマイドの生じる⁹⁾ のもこの段階において単分子反応であるため Walden 反転がおこらずラセミ化するためであろう。

式 (1) および (2) を用いて計算した結果は

$$k_{20} = 0.36 \text{ min}^{-1}, \quad k_{40} = 0.94 \text{ min}^{-1}$$

$$E = 9.2 \times 10^3 \text{ cal/mole.}$$

本実験において得られた数値の精度は極めて重要な因子であるが、比較的短時間に約 200 cc の CO_2 が発生するので、カリ球を用いてこれを完全に吸収させることには相当の困難が伴うものと考えられる。併し実験の規模をこれ以上小さくすると秤量の誤差が大きく影響する様になるから、実験の精度を高めることにはならない。実際に 200 cc の炭酸ガスをガスだめより一様な速さで約 10 分間を要して本装置を通じ較正した結果誤差は ± 2 % の程度をこえなかつた。なお過剰の臭素は多少揮発するが、寒剤で液化するので、秤量し得る程の誤差をあたえないことも空実験でたしかめられた。

図-3 CO_2 発生速度 (分)

総 括

四塩化炭素中ラウリン酸銀塩と臭素との反応に際して微量のウンデカンが副生する。この反応による脱炭酸の速度、従つてブromデカンの生成速度は臭素の濃度に関係がない。

ラウリン酸銀塩と各種ハロゲンの CCl_4 中における反応に際し塩素、ヨードの CCl_4 溶液も臭素と同様に反応し対応するハロウンデカンにあたえるが塩素の場合収率は低い。この際ハロゲンとして二種のハロゲンの等モル混合溶液を用いると必ず原子番号の大きい方がアルキル基と結合するが、得られたハロアルカンの純度は相当純粋とみなして差支えない。溶剤を用いずに塩素または臭素の蒸気を作させたときハロアルカンの収率は極めて悪い。

これ等の結果より脂肪酸銀塩と臭素との CCl_4 中の反応は単分子脱炭酸を律速段階とし、アルキルアニオンを含むものであると考えられる。

本研究に要した費用の一部は昭和 28 年度文部省科学研究助成金によるものであり、ここに記して感謝の意を表する。

(昭和 28 年 12 月 3 日受理)

文 献

- 1) 石井, 鞠谷, 狩野, 前川, 工化 **53**, 302 (1950)
- 2) 前川, 名工大学報, **5**, 310 (1953)
- 3) 前川, 本誌, **1**, 164 (1952)
- 4) Price, Mechanism of Reactions at Carbon Carbon Double Bonds, p. 55 (1946)
- 5) Arnold, Morgan, J. Am. Chem. Soc. **70**, 4248 (1948)
- 6) Mehta, Mehta, Indian Chem. Soc., Ind. Ed. **3**, 166 (1940)
- 7) 足立, 平尾, 本誌, **1**, 167 (1952)
- 8) Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, Vol I, p. 76 (1941)
- 9) Ralston, Fatty Acids and their Derivatives, p. 729 (1949)
- 10) 例えば, 越山, 化学実験書 p. 68 (1949)