範囲では、気-液クロマトグラフィーに基づく領域と気-固クロマトグラフィーに基づく領域が存在する。したがって、分配率の最大値は融点直後、つまり、PEG の液体として存在し得る最低温度であることがわかる。

以上のことから、ガスクロマトグラフ用固定相液体として、PEG を用いる場合には試料の種類によって最も適切な分子量の PEG とカラム温度を選ぶ必要がある。またアルデヒド類の共存する試料を分析する場合、PEG の分子量の選択やカラム温度を

変動させることによって、アルデヒド類のピーク位置を任意に移動させ、他の化合物との重複をさけることができ、分析の幅を広げることができると思われる。

(昭和 41 年 11 月 11 日、化学三学会中国・四国・九州支部合同宇部大会講演)

終りにのぞみ、発表を許可された当社取締役研究部長三好千八氏に厚く謝意を表します。

プロパンの熱塩素化分解生成物の確認^{*1}

(昭和 42 年 2 月 16 日 受理)

篠田 清徳・渡辺 弘道^{*2}

プロパンの熱塩素化分解反応でテトラクロルエチレンおよび四塩化炭素が生成する反応について解明するため、プロパンに対し過剰塩素を用い、比較的温和な反応条件で塩素化した結果、数多くのプロパンおよびプロピレンの塩素化誘導体が生成することを知った。これらの熱塩素化分解反応の初期生成物を確認するため、塩素化反応または別途合成をおこなって同定した。

1 緒 言

塩素化プロパンおよびプロピレン類の分析はすでに塩素数 2~3 の化合物については西村¹⁾のガスクロマトグラフィーによる分析、また神林²⁾は土壌くん蒸剤 D-D の分析を分取用ガスクロマトグラフおよび NMR を用いておこなっているが、いずれも塩素数が比較的少ない例であり、塩素数が 4 以上の化合物についてはほとんど系統的におこなわれていない。

ここではプロパンの熱塩素化分解の初期反応生成物が多塩素化物であり、数多くの化合物を含んでいることを知り、分取ガスクロマトグラフおよび赤外線分光器を用いて検討し、それらの同定および確認をおこなった。

2 実 験

2.1 分析装置

2.1.1 ガスクロマトグラフィー コタキ製作所製 GU-21 型ガスクロマトグラフで長さ 5 m、内径 6 mm のラセン状ステンレスカラムに SDC-550 を充てんして用い、毎分 80 ml のヘリウムをキャリアガスとして流し、使用した。

2.1.2 分取 精留塔を用いる減圧蒸留および分取用ガスクロマトグラフ (島津 GC-10 A) を併用した。精留塔は内径約 25 mm、高さ 100 cm のガラス管で、6.5×6.5 mm のランヒリングを充てんし使用した。

2.1.3 赤外吸収スペクトル 日本分光の DS-301 型分光器を使用して測定した。

*1 この報文を「炭化水素の塩素化反応 (第 4 報)」とする。

*2 Kiyonori SHINODA, Hiromichi WATANABE 呉羽化学工業(株)錦工場研究所：福島県いわき市錦町。

1) 西村、市塚、工化、64、780 (1961)。

2) 神林、額田、竹田、富田、益子、鈴木、工化、66、198 (1963)。

2.2 熱塩素化実験

2.2.1 試料 プロパンは市販ボンベ入り液化ガスで DMF・DMS を充てん剤とするガスクロマトグラフィーによる分析組成はメタン 0.53%、エタン 0.87%、プロパン 98.60% である。

2.2.2 実験方法 ボンベより肉厚ゴム管で導かれた原料ガスはそれぞれ減圧弁によってゲージ圧 1 kg に調節された状態でフィッシャーポーター流量計で測容され、アスピレータ型式のガラス製混合器の駆動側より塩素を、吸い込み側よりプロパンを導入混合したのち、内径 8 mm の肉厚ゴム管長さ 3 m を走行させて、200°C に予熱された 150 ml の硬質ガラス製予熱器に導いた。

反応管は内容積 278 ml の石英管で、円筒型ニクロム線外熱炉を横型にしたもので加熱し反応温度を調節した。生成物はしゃ光した凝縮系で回収した。

塩素を毎時 9 mol、プロパン 0.3 mol の速度で反応管に供給した。反応温度 300°C および 400°C での実験で得られた生成物のガスクロマトグラムを図 1 に示した。このようにきわめて数多く

図 1 生成物のガスクロマトグラム

A: 反応温度 300°C, B: 反応温度 400°C
SDC-550, 5 m, 170°C, He 80 ml/min

の生成物が得られた。

2.3 塩素化プロパン類の確認

反応生成物から分取ガスクロマトグラフを用いて分取精製した化合物が文献に表われた IR チャートと同一であることを確認したものにつぎのものがある。

1, 3, 3- $C_3H_5Cl_3$ のシスおよびトランス³⁾, 1, 1, 2, 3- $C_3H_4Cl_4$ ³⁾, 1, 1, 2, 2, 3- $C_3H_3Cl_5$ ³⁾, 1, 1, 1, 3- $C_3H_4Cl_4$ ⁴⁾ および C_3Cl_6 ⁵⁾ などがある。

またシスおよびトランスの 1, 2- $C_3H_4Cl_2$ ⁶⁾, 同じく 1, 3- $C_3H_4Cl_2$ ⁷⁾, 同じく 1, 2, 3- $C_3H_3Cl_3$ ⁸⁾, 1, 1, 2- $C_3H_3Cl_3$ ⁹⁾, 3, 3, 3- $C_3H_3Cl_3$ ⁹⁾ の生成は認められなかった。

2.4 塩素化プロパン類の合成および確認

2.4.1 1, 1, 2- $C_3H_5Cl_3$ および 1, 2, 2- $C_3H_5Cl_3$ 五味らの方法¹⁰⁾ にしたがって 1, 2- $C_3H_6Cl_2$ をアルカリによって脱塩酸し、精留塔を用いてシスおよびトランスの 1- C_3H_5Cl の混合物と 2- C_3H_5Cl とに分離したのち、それぞれ液相で光塩素化し、1, 1, 2- $C_3H_5Cl_3$ および 1, 2, 2- $C_3H_5Cl_3$ を得た。蒸留精製物の IR チャートを図 2 および図 3 に示した。

図 2 1, 1, 2- $C_3H_5Cl_3$ の赤外吸収スペクトル

図 3 1, 2, 2- $C_3H_5Cl_3$ の赤外吸収スペクトル

2.4.2 1, 2, 3- $C_3H_5Cl_3$ 市販の塩化アリルを液相光塩素化した。蒸留精製物の IR チャートを図 4 に示した。

2.4.3 1, 2, 2, 3- $C_3H_4Cl_4$ 2.4.2 の 1, 2, 3- $C_3H_5Cl_3$ を脱塩酸し¹¹⁾, 得られた 2, 3- $C_3H_4Cl_2$ に塩素を付加した¹²⁾ 1, 2, 2, 3- C_3H_4 ・

図 4 1, 2, 3- $C_3H_5Cl_3$ の赤外吸収スペクトル

図 5 1, 2, 2, 3- $C_3H_4Cl_4$ の赤外吸収スペクトル

Cl_4 を分取ガスクロマトグラフにより精製した。IR チャートを図 5 に示した。

2.4.4 1, 1, 2, 2- $C_3H_4Cl_4$ 2.4.1 で得られた 1, 2, 2- $C_3H_5Cl_3$ を脱塩酸し、光塩素化した¹³⁾。精製物の IR チャートを図 6 に示した。

2.4.5 1, 1, 2, 3- $C_3H_4Cl_4$ Lehamann らの方法¹⁴⁾ にしたがって 1, 2- $C_2H_2Cl_2$ と塩化メチレンを塩化アルミニウムを触媒とし、40°C でかきまぜながら縮合させた。生成物は精留塔を用いて減圧蒸留で精製した。その IR チャートを図 7 に示した。

2.4.6 1, 1, 2, 3, 3- $C_3H_3Cl_5$ 1, 2- $C_2H_2Cl_2$ とクロロホルムの混

図 6 1, 1, 2, 2- $C_3H_4Cl_4$ の赤外吸収スペクトル

図 7 1, 1, 2, 3- $C_3H_4Cl_4$ の赤外吸収スペクトル

図 8 1, 1, 1, 2, 3- $C_3H_3Cl_5$ の赤外吸収スペクトル

- 3) L. F. Hatch, D. W. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3328 (1952).
- 4) 早乙女, 私信, 昭. 38-4-6.
- 5) Sadtler Standard Spectra, INFRA-RED SPECTROGRAM, 4655.
- 6) H. J. Bernstein, J. Powling, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1843 (1951).
- 7) W. C. Wolfe, H. M. Doukas, J. S. Ard, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 627 (1954).
- 8) L. F. Hatch, J. J. D'Amico, E. V. Ruhnke, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 123 (1952).
- 9) E. R. Shull, *J. Chem. Phys.*, **27**, 399 (1957).
- 10) 五味, 古川, 小林, 神林, 細井, 工化, **65**, 1384 (1962).
- 11) A. L. Henne, J. W. Haeckl, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2692 (1941).
- 12) A. L. Henne, J. V. Flanagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2362 (1943).

- 13) E. H. Huntress, F. Sanchez-Nieva, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2813 (1948).
- 14) W. Lehamann, O. Bayer, Ger. P., 715069 (1941).

合物に塩化アルミニウムを加え、30°C でかきまぜながら反応をおこなった¹⁵⁾。減圧蒸留で精製した。IR チャートは図 8 に示した。

2・4・7 トランス-およびシス-1,2,3,3- $C_3H_2Cl_4$ Prins¹⁵⁾ によると 1,1,2,3,3- $C_3H_3Cl_5$ を水酸化カリウムのメタノール溶液を用いて脱塩酸すると bp 165°C, $d_4^{25.0}=1.5274$, $N_D^{18}=1.5272$ の性質をもつ、1,2,3,3- $C_3H_2Cl_4$ が得られると述べている。

しかしながら本実験で得られた水酸化カリウム処理生成物のガスクロマトグラムは二つのピークを示し、Gerding¹⁶⁾ がラマンスペクトルの測定に用いた試料の沸点と一致（他の物性値については記載されていない）することからそれらはトランスおよびシスの混合物であると考えた。それぞれの物性を表 1 に示した。それらの IR チャートを図 9 および図 10 に示した。

表 1 1,2,3,3- $C_3H_2Cl_4$ の物性

物 性 値	トランス	シ ス
沸 点	46°C/12 mmHg 159.5°C	56°C/12 mmHg 168.6°C
屈 折 率 N_D^{25}	1.5103	1.5182
比 重 D_4^{25}	1.5333	1.5529
塩素含量 (%)	79.0	78.8

図 9 cis-1,2,3,3- $C_3H_2Cl_4$ の赤外吸収スペクトル

図 10 trans-1,2,3,3- $C_3H_2Cl_4$ の赤外吸収スペクトル

2・4・8 1,1,1,3,3,3- $C_3H_2Cl_6$ 2・4・6 で得られた 1,1,1,2,3,3- $C_3H_3Cl_5$ は熱分解するとそのガスクロマトグラムは三つのピークを示した。保持時間の長い 2 つの化合物はガスクロマトグラフィーおよび IR 分析の結果、2・4・7 のトランスおよびシスの 1,2,3,3- $C_3H_2Cl_4$ であり、短いものについてはまったく新しいものであると認めた。その化学構造的な可能性から 1,1,3,3- $C_3H_2Cl_4$ であると仮定した。減圧蒸留によって分離精製した化合物の沸点は 151.4°C, $N_D^{25}=1.5042$, $d_4^{25}=1.4797$ で塩素含量 78.9% を有した。IR チャートを図 11 に示した。

2・4・9 1,1,1,2,3,3- $C_3H_2Cl_6$ および 1,1,2,3,3- $C_3H_3Cl_5$ Prins の方法¹⁵⁾ にしたがって 1,2- $C_2H_2Cl_2$ と四塩化炭素の混合物に塩化アルミニウムを接触させて 30°C で 1,1,1,2,3,3- $C_3H_2Cl_6$ を合成した。精製物の IR チャートを図 12 に示した。なお生成物のガスクロマトグラムは原料である 1,2- $C_2H_2Cl_2$ と四塩化炭素、生

図 11 1,1,1,3,3,3- $C_3H_2Cl_6$ の赤外吸収スペクトル

図 12 1,1,1,2,3,3- $C_3H_2Cl_6$ の赤外吸収スペクトル

成物の 1,1,1,2,3,3- $C_3H_2Cl_6$ の他に 2 つのピークを示した。低沸留分を再精留して得られた化合物は分子量 208.9 (理論値 214.3), $d_4^{25}=1.6317$, $N_D^{25}=1.5313$ と Prins の値¹⁵⁾ と一致することから 1,1,2,3,3- $C_3H_2Cl_5$ と同定した。IR チャートを図 13 に示した。また他の高沸点生成物は炭素数 5 の化合物であることを確認した。

2・4・10 1,1,2,2,3,3- $C_3H_2Cl_6$ 2・4・7 で得られた 1,2,3,3- $C_3H_2Cl_4$ を液相で光塩素化して 1,1,2,2,3,3- $C_3H_2Cl_6$ を得た。IR チャートを図 14 に示した。

図 13 1,1,2,3,3- $C_3H_2Cl_5$ の赤外吸収スペクトル

図 14 1,1,2,2,3,3- $C_3H_2Cl_6$ の赤外吸収スペクトル

2・4・11 その他 テトラクロロエチレンとクロロホルムを塩化アルミニウムで縮合して 1,1,1,2,2,3,3- $C_3H_2Cl_7$ を合成し¹⁷⁾、同じくトリクロロエチレンと四塩化炭素から 1,1,1,2,3,3,3- $C_3H_2Cl_7$ を合成した¹⁸⁾がプロパンの熱塩素化物には確認することができなかった。以上のことから塩素数 7~8 の誘導体はほとんど生成していないと考えられる。

なお、塩素数 1~2 のプロパンおよびプロピレン類、熱塩素化分解の結果炭素-炭素結合の切断によって生成するクロロホルム、

15) H. J. Prins, *J. Prakt. Chem.*, 89, 414 (1914).

16) H. Gerding, H. G. Haring, *Rec. Trav. Chim.*, 74, 957 (1955).

17) A. H. Blatt, "Organic Syntheses", Collective volume, 2, p.312.

18) I. M. Heilbron, R. N. Heslop, F. Irving, *J. Chem. Soc.*, 1936, 782.

四塩化炭素，トリクロルエチレン，テトラクロルエチレンおよびヘキサクロルエタンは市販試薬によって確認同定をおこなった。

2.5 未確認化合物

2.3 および 2.4 の化合物以外で生成可能な塩素化誘導体についてのものがある。

2.5.1 プロパン 1,1,1- $C_3H_5Cl_3$, 1,1,3- $C_3H_5Cl_3$, 1,1,1,2- $C_3H_4Cl_4$, 1,1,3,3- $C_3H_4Cl_4$, 1,1,1,2,2- $C_3H_3Cl_5$, 1,1,1,2,3- $C_3H_3Cl_5$, 1,1,1,3,3- $C_3H_3Cl_5$, 1,1,1,2,2,3- $C_3H_2Cl_6$, 1,1,1,3,3,3- $C_3H_2Cl_6$

2.5.2 プロピレン 2,3,3- $C_3H_3Cl_3$, 1,3,3,3- $C_3H_2Cl_4$, 2,3,3,3- $C_3H_2Cl_4$, 1,1,3,3,3- C_3HCl_5 , 1,2,3,3,3- C_3HCl_5

これらの化合物の多くがトリクロルメチル誘導体であるため合成が比較的困難であったため未確認に終わった。しかしながらガスクロマトグラムの数多くのピークが 2.3 および 2.4 の化合物でほぼ説明できたこと，また未確認に終わったトリクロルメチル誘導体は塩素化反応での立体障害が多いことや，確率的にも生成しがたく，熱力学的にも不安定であることを考慮にいれるとほとんど生成していないと考えられる。

2.6 塩素化生成物の分離

塩素化反応が定常になって生成物を凝縮回収した。3 kg 程度の生成物を減圧下精留塔で比較的細かく分留し，各留分をガスクロマトグラフィーで吟味しながら分取ガスクロマトグラフィーで単一成分に分離精製した。おのおのの成分を文献および合成試料と比較することによってガスクロマトグラムおよび IR スペクトルグラムで同定した。

図 1 で得られたガスクロマトグラムに確認された化合物を対応

表 2 熱塩素化（分解）生成物

ピーク 番号	化 合 物	保持時間 (min)	重量百分率	
			300℃	400℃
1	$CH_3CH_2CH_2Cl$		5.6	0.6
2	$CHCl_3$			0.2
3	CCl_4	2.7		0.7
4	$CCl_2=CHCl$	3.3		0.2
5	$CH_2ClCHClCH_3$	3.5	3.2	0.8
6	$CH_2ClCH_2CH_2Cl$			0.3
7	$CCl_2=CCl_2$	5.3		0.2
8	$CH_2ClCCl_2CH_3$	5.4	15.9	6.6
9	<i>cis</i> - $CHCl=CHCHCl_2$	6.4		5.8
10	$CHCl_2CHClCH_3$	6.7	4.3	0.2
11	<i>trans</i> - $CHCl=CHCHCl_2$	7.9	3.9	9.7
12	$(CHCl_2CH_2CH_2Cl)$			0.6
13	$CCl_2=CHCHCl_2$	9.7		17.5
14	$CH_2ClCHClCH_2Cl$	10.8	6.1	6.4
15	$(CCl_3CHClCH_3)$			
16	$CCl_3CH_2CH_2Cl$	11.5	13.4	6.4
17	<i>trans</i> - $CHCl=CClCHCl_2$	13.4		3.8
18	$CH_2ClCCl_2CH_2Cl$	14.7	7.2	5.3
19	$CCl_2=CClCH_2Cl$			0.8
20	<i>cis</i> - $CHCl=CClCHCl_2$	18.7		12.4
21	$CHCl_2CHClCH_2Cl$	19.8	17.0	7.8
22	$CCl_2=CClCHCl_2$	22.0		5.5
23	CCl_3CCl_3	22.5		
24	$CHCl_2CCl_2CH_2Cl$	30.0	6.2	1.0
25	$CHCl_2CHClCHCl_2$	32.2	10.9	4.4
26	$CCl_2=CClCCl_3$			trace
27	$CCl_3CHClCHCl_2$			
	$CHCl_2CCl_2CHCl_2$	43.0	1.1	
	$(CCl_3CCl_2CH_2Cl)$	59.0	5.2	2.8

させたのが表 2 である。

本研究の発表を許可された会社当局，ならびに終始御指導いただいた専務取締役大塚重遠氏，実験に協力された船橋征行研究所員に深く感謝致します。