No. 1, No. 5 の中性成分のおおの 30 g を理論段数 20 段の精留塔を用いて分留した結果を表 5 に示す。この結果によると No. 5 の留分 2, 3 は No. 1 のそれよりも収率でともに約 10% 増加し、残分は逆に 13% 減少した。この事実は還元乾留により含有タール状物質が分解され、低分子物質となり、結果としてタール、ピッチ分が減少して、テルペン類が増加したと考えられる。また各留分の

沸点、分子屈折臭素価、ガスクロマトグラム^{*3}からその主成分を推定したが、No. 1, No. 5 の留分 2 は α -ピネン (R_t 4.0 分)、No. 1 留分 3 はジペンテン (R_t 7.2 分)、No. 5 留分 3 は β -シメン (R_t 10.0 分) と少量のジペンテン、No. 1, No. 5 の留分 5, 6 は双環性セスキテルペン⁶⁾等のテルペン類がそれぞれ主成

表 5 中性成分の分留結果

留分	沸 点 (°C/mm)	収率(%)		d_4^{25}		n_D^{25}		α_D		臭 素 価		分子屈折	
		No. 1	No. 5	No. 1	No. 5	No. 1	No. 5	No. 1	No. 5	No. 1	No. 5	No. 1	No. 5
1	~150	2.3	3.3	—	—	1.4630	1.4730	—	—	—	—	—	—
2	150~160	8.3	18.3	0.8317	0.8490	1.4578	1.4718	-22.3	-16.3	125.9	121.4	44.55	45.00
3	160~180	20.0	31.0	0.8479	0.8503	1.4775	1.4722	-8.6	-9.2	236.4	169.9	45.35	44.13
4	180~190	3.3	2.0	—	—	1.4899	1.4942	—	—	—	—	—	—
5	65~80/4	6.3	4.3	0.9214	0.9180	1.5060	1.5028	-24.9	-17.9	159.0	161.0	65.55	65.58
6	80~130/4	24.3	25.3	0.9388	0.9183	1.5162	1.5080	-27.8	-18.3	158.8	159.1	65.58	65.58
7	130~180/4	8.6	2.3	0.9868	—	1.5459	1.5188	-20.9	—	208.0	—	87.22	—
8	180~14	26.6	13.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

分子屈折計算値 $C_{10}H_{16}F_1$: 43.52, $C_{10}H_{16}F_2$: 45.27, $C_{15}H_{24}F_2$: 66.01, $C_{10}H_{14}F_3$: 44.77

分である。つまり通常の乾留生成物の中性成分は α -ピネン、ジペンテン、セスキテルペンが主成分であるが、還元乾留ではジペンテンの量が減少して、新しく β -シメンが生成された。この成分の相違は還元乾留によって松精油の主成分 α -ピネンが熱異性化してジペンテンになり、さらに添着されたニッケルで脱水素反応により β -シメンを生成したものと考えられる。カルボン酸成分には低級酸の存在が推定されるが、乾留方法には無関係のようである。

(1964 年 11 月, 日本化学会中国四国, 九州支部合同常会講演)

*3 カラム: PEG 6000, 2.25 m, 131°C, キャリヤガス: 47.5 ml/min (H_2), チャート: 1 cm/min, 試料 0.2~0.4 μ l.

6) E. Guenther, "The Essential Oils, Vol. II", (1957) p. 81.

四塩化炭素とトリエチルシランの反応における金属ハロゲン化物の効果

(昭和 43 年 3 月 14 日 受理)

永井洋一郎・松本英之・八木原富男・森下克司^{*1}

1 緒 言

水素化有機ケイ素化合物は遊離基条件下で脂肪族ハロゲン化合物の有効な還元剤となることが知られている¹⁻⁴⁾。

この型の還元反応を促進する触媒としては、ほかに塩化アルミニウムが有効であると報告されている^{5,6)}。また Speier らは γ -

クロルプロピルトリクロルシランを得る目的で、塩化白金酸を触媒として塩化アリルとトリクロルシランを反応させたとき、期待

したヒドロシリル化生成物のかわりにプロピレンとテトラクロル

シランを高収率で得たと報告した⁷⁾。しかしこの還元反応の詳細はその後研究されていない。

本報では上記の水素-ハロゲン交換反応 (1) を促進する無機系触媒を見出すことを目的として、トリエチルシランと四塩化炭素との反応を種々の金属ハロゲン化物の存在のもとに行なった結果について報告する。

2 実 験

トリエチルシランはグリニャール法によりトリクロルシランから合成した⁸⁾。四塩化炭素は水酸化ナトリウム水溶液とともに煮沸還流後、分離、水洗してから蒸留し沸点 76°C の留分を使用した。金属ハロゲン化物は市販品を用いた。反応系の調製はつぎのようにして行なった。トリエチルシラン約 5 mmol を約 2 倍量の四塩化炭素と混合してガラス管におさめ、これに触媒としての金属ハロゲン化物を 1 mol% 加えたのち封管した。反応は 75°C または 140°C の恒温槽中で 5~10 時間たもって行なった。反応混

7) J. W. Ryan, G. K. Menzie, J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3601 (1960).

*1 Yoichiro NAGAI, Hideyuki MATSUMOTO, Tomio YAGIHARA, Katsushi MORISHITA 群馬大学工学部応用化学科: 桐生市天神町。

1) 永井, 山崎, 小堀, 小杉, 日化, 88, 793 (1967).

2) Y. Nagai, K. Yamazaki, I. Shiozima, *J. Organometal. Chem.*, 9, 21 (1967).

3) Y. Nagai, K. Yamazaki, I. Shiozima *J. Organometal. Chem.*, 9, 25 (1967).

4) Y. Nagai, K. Yamazaki, I. Shiozima, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 2210 (1967).

5) F. C. Whitmore, E. W. Pietrusza, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2108 (1947).

6) D. N. Dolgov, S. N. Borisov, M. G. Voronkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 27, 716 (1957).

表 1 金属塩存在のもとでのトリエチルシランと四塩化炭素との反応

実験	触媒	反応物 (mmol)		温度 (°C)	時間 (hr)	生成物 (mmol)			変化率 (%)	回収 (mmol)	
		CCl ₄	Et ₃ SiH			CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	Et ₃ SiCl		CCl ₄	Et ₃ SiH
1	—	10.03	5.09	140	10	0	0	0	0	—	—
2	BF ₃	10.15	5.01	—	—	0.14	2.58	2.85	58	6.91	2.08
3	CrCl ₂ ·2H ₂ O	10.13	5.33	—	—	0.15	3.69	4.43	83	5.52	0.88
4	MnCl ₂ ·4H ₂ O	9.96	5.01	—	—	0	1.25	2.52	53	7.99	2.37
5	FeCl ₃	10.00	5.98	—	—	0	0.38	0.43	1	9.64	5.45
6	CoCl ₂	10.10	5.20	120	5	trace	2.52	2.53	49	7.41	2.67
7	NiCl ₂	10.11	5.14	140	10	trace	1.05	1.22	23	7.75	3.98
8	CuCl ₂ ·2H ₂ O	9.99	5.42	—	5	0.12	4.62	4.10	95	4.85	0.21
9	PdCl ₂	10.16	5.03	—	10	trace	0.24	5.14	100	8.67	0
10	CdCl ₂ ·5/2 H ₂ O	9.96	5.00	—	—	0.07	2.79	3.28	65	6.44	1.74
11	SnCl ₄	9.98	5.02	—	—	0.12	3.22	4.41	87	5.07	0.68
12	SbCl ₃	10.01	4.98	—	—	0.18	3.72	5.12	100	5.03	0
13	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	10.78	5.16	75	—	0.09	3.00	3.75	76	6.35	1.20
14	HgCl ₂	11.99	5.58	140	—	0.10	3.60	5.16	93	7.18	0.41
15	PbCl ₂	10.02	4.96	—	—	0	1.84	2.02	39	7.30	3.01
16	BiCl ₃	9.95	4.99	—	—	0.23	3.40	3.70	99	5.19	trace
17	LaCl ₃ ·7H ₂ O	10.16	4.98	—	—	0.11	2.18	3.17	68	6.32	1.62

化合物はガスクロマトグラフィーにより分析した。内部標準としてトルエン、イソプロピルベンゼンを用いピークの面積比より生成物であるジクロルメタン、クロロホルムそしてトリエチルクロルシラン、また未反応の四塩化炭素、トリエチルシランの量を求めた。なお熱伝導度補正も行なっている。

3 結果および考察

結果を表1および表2に示す。表1における変化率はトリエチルシランの消費量より算出した。また表2における各生成物の収率は変化率に基づいて求めた。

表 2 各生成物の収率

実験	触媒	生成物の収率 (%)		
		CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	Et ₃ SiCl
1	—	0	0	0
2	BF ₃	5	79.6	98.2
3	CrCl ₂ ·2H ₂ O	3	80.0	100.2
4	MnCl ₂ ·2H ₂ O	0	63.4	95.0
5	FeCl ₃	0	105.5	102.3
6	CoCl ₂	<1	100.1	100.0
7	NiCl ₂	<1	44.4	103.3
8	CuCl ₂ ·2H ₂ O	3	89.8	79.6
9	PdCl ₂	<1	9.6	100.0
10	CdCl ₂ ·5/2 H ₂ O	2	79.2	100.9
11	SnCl ₄	3	65.5	100.4
12	SbCl ₃	4	74.6	102.8
13	H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	2	67.7	95.6
14	HgCl ₂	2	74.6	99.6
15	PbCl ₂	0	67.6	104.6
16	BiCl ₃	6	71.4	74.8
17	LaCl ₃ ·7H ₂ O	3	56.7	93.7

表1から明らかなように金属ハロゲン化物が存在しないときは反応は生じないが、触媒量の金属塩の添加により還元反応(1)が多かれ少なかれ進行するようになる。用いた金属塩類のほとん

どが触媒活性を示したことは、本実験で試用しなかった金属塩類も同様の触媒活性を示すことを思わせる。また多くの場合これらの触媒の作用のもとで、四塩化炭素が効率よく還元される事実から同様の条件下で、ほかの脂肪族ハロゲン化合物も円滑に還元されるであろうと期待できる。用いた金属塩類のうちⅧ属原子、特に実験13で用いた塩化白金酸はヒドロシリル化の触媒としてしばしば用いられているものであるから⁸⁾、著者らの得た結果はこれに関連し興味深いものといえる。

本実験では触媒の純度、濃度を正確に制御していないので、各金属塩の触媒活性能力を定量的に述べることは難しく、またこの還元反応の機構について考察を進めることも、現段階では困難である。しかし表2の結果の一般的傾向として、トリエチルクロルシランの収率はほぼ定量的であるが、還元生成物のそれは低いことがわかる。特に実験9の塩化パラジウムを用いた反応で、この傾向が著しい。この場合、ヘキサクロルエタンやテトラクロルエチレンの生成は検出できなかったし、また開管時の観察から封管は著しく加圧になっていたことが認められたが、これらから物質収支が合わないことは四塩化炭素が一部塩化メチル、メタンにまで還元されたためとして解釈できる。しかし塩化パラジウムの場合を除外すれば、還元生成物は大部分クロロホルムの段階でとどまっている。

以上四塩化炭素のトリエチルシランによる還元は種々の金属塩の存在下で効率よく進行することがわかった。

(昭和42年11月、42年度有機金属化合物討論会発表)

- 8) R. N. Meals, "Organosilicon Chemistry: Special Lectures Presented at the Industrial Organosilicon Chemistry" Butterworths, London (1966) p. 141.