(昭和41年8月4日受理)

1,1-ジクロロエタンの選択的塩素置換に関する研究

村岡 竜二*・羽 仁 浩*

Chlorination of 1,1-Dichloroethane.

Ryuji MURAOKA* and Hiroshi HANI*

An ordinary photochlorination of 1,1-dichloroethane gave 1,1,1-trichloroethane and 1,1,2-trichloroethane in a yield of 75% and 22%, respectively.

In the present study, it was found that the selectivity for 1,1,1-trichloroethane was markedly improved when carbon disulfide was present. Such effects of carbon disulfide varied depending on its concentration and the reaction temperatures. When 1,1-dichloroethane was photochlorinated in the presence of 8 mol/l carbon disulfide, 1,1,1-trichloroethane was obtained with a selectivity of 85~90% over a temperature range from 18°C to 45°C. The rate of the reaction decreased in the presence of carbon disulfide.

I. 緒 言

1,1-ジクロロエタンを光化学的に塩素化する際に、1,1,1-トリクロロエタンを選択的に生成させ、1,1,2-トリクロロエタンの生成率を減少させる方法について検討を加えた。

A.J. Haefner¹⁾ は溶媒に二硫化炭素を用いると 1,1,1-トリクロロエタンの生成率が増加することを述べているが詳細は不明である。

そこで炭化水素の光化学的塩素置換反応に際し、塩素原子とコンプレックスを作り、塩素の置換位置に対して特異な選択性を与えるといわれる各種溶媒^{2,3)}の効果を本反応について検討すると共に、二硫化炭素を用いたときの選択的塩素化について若干の新しい知見を得た。

II. 実験方法

* 旭硝子株式会社研究所 (横浜市神奈川区羽沢町松原1150)

* Research Laboratory, Asahi Glass Co., Ltd., (1150, Matsubara, Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama, Japan)

反応は常圧で回分法によった。

図1 反応管

塩素はポンベより食塩を飽和させた貯槽に貯わえ、濃硫酸により乾燥させてから流速を一定 (30 ml/min) に保つため流量計を通し、細孔から反応管に泡出させた。反応管に (図 1) ケイ光灯あるいは水銀灯 (東芝理化学用 400 W) の光を照射し、グラファイトポンプで温水または氷冷水を側管のジャケットに循環させ反応温度を調節した。反応管の上部には未反応の 1,1-ジクロロエタンおよび低沸点の溶媒を凝縮還流させるためコンデンサーを備えた。反応管から出た未反応塩素と発生した塩化水素は水酸化ナトリウム溶液に吸収させた。また反応液より分析用試料を採取するときは、塩素の吹き込みを停止し、窒素ガスを吹き込み塩化水素と塩素を追い出してからヨウ素滴定で吸収ビン中の塩素量を求め、ガスクロマトグラフィーによる生成物の分析から反応した塩素量を計算し、それぞれの合計を塩素吹き込み量とした。

溶媒に二硫化炭素を用いた場合には、微量の四塩化炭素と塩化イオウを生ずるので水洗してから炭酸水素ナトリウムを用いて塩化水素および未反応塩素を除き無水塩化カルシウムで乾燥後、ガスクロマトグラフに注入した。(装置: GCG 220 型, カラム: 流動パラフィン 5m, キャリアーガス: 水素, 流速: 40 ml/min, 温度: 127°C, 検出器: 熱伝導度型)

また生成物の同定は標準物質との保持時間の比較によったが、この分析法でほぼ満足な塩素収支がえられた。

実験結果に用いた転化率および選択率は次式から算出した。

$$\text{転化率} = (\text{反応した塩素および 1,1-ジクロロエタン}) /$$

$$(\text{吹き込み塩素量および仕込み 1,1-ジクロロエタン}) \times 100$$

$$\text{選択率} = (\text{生成した塩化物}) / (\text{反応した 1,1-ジクロロエタン}) \times 100$$

III. 実験結果および考察

1. 溶媒および添加剤の効果 1,1-ジクロロエタンに水銀灯の光を照射して直接塩素化すると約 60% の選択率で 1,1,1-トリクロロエタンが得られた。さらに比較的照度の弱いケイ光灯を用いて塩素化を同様に行ない図 2 の結果を得た。

図 2 1,1-ジクロロエタンの転化率と選択率の関係

○ 1,1,1-トリクロロエタン
 □ 1,1,2-トリクロロエタン
 ● 1,1,2,2-テトラクロロエタン
 △ 1,1,1,2-テトラクロロエタン
 ⊗ 1,1,1,2,2-ペンタクロロエタン
 (反応温度 37°C, ケイ光灯 20W×2)

表 1 溶媒および添加剤の効果

溶媒および添加剤	溶媒濃度 (mol/l)	反応温度 (°C)	反応塩素/ CH ₃ CHCl ₂ (mol/mol)	CH ₂ CCl ₃ 選 択 率 (%)	転 化 率 (%)		光源および反応 管との距離 (cm)
					塩 素	CH ₃ CHCl ₂	
1,1-ジクロロエタン	—	37	1.00	72.0	78.0	74.2	ケイ光灯 20W×2
ベンゼン	6.44	45	0.50	84.0	100.0	30.3	"
ジメチルフォルムアミド	3.82	37	1.00	68.4	15.2	14.0	"
二硫化炭素	8.03	37	1.00	85.3	31.9	27.8	水銀灯 7
"	8.03	37	1.00	86.2	22.3	22.3	" 17
"	8.03	37	1.00	87.1	24.2	25.9	ケイ光灯 20W×1
" a	8.03	37	1.00	87.3	46.7	29.4	" 20W×2
" b	8.03	37	1.00	88.1	24.9	25.0	"
ニトロベンゼン	4.83	37	0.99	18.0	4.1	1.7	"
" c	2.62	37	1.00	46.3	10.4	6.9	"
四塩化炭素	4.95	37	1.00	71.9	73.9	74.5	水銀灯 7
"	4.39	37	1.00	70.4	88.1	89.2	" 19
1,1,1-トリクロロエタン	4.71	37	1.00	78.5	83.3	74.1	"
酸 素	d	37	1.00	67.8	44.5	49.5	" 20
ヘキサクロロエタン	24.0 e	37	0.40	74.5	98.1	35.5	ケイ光灯 20W×2

a. 過酸化ベンゾイル 0.5% 添加, b. アゾビスイソブチロニトリル 0.5% 添加, c. 塩化第2鉄 3.6% 添加, d. O₂; 30 ml/min, および Cl₂; 30 ml/min., e. g/1,1-ジクロロエタン 100 g.

これによれば 1,1-ジクロロエタンの転化率が 80% を越えるまでは 1,1,1-トリクロロエタンの選択率は約 70% でほぼ一定である。したがって 1,1,1-トリクロロエタンの選択率を高めるためには、生成物がこれ以上塩素置換されるのを防ぐと共に、1,1,2-トリクロロエタンの生成を防ぐことが主な問題である。Russell²⁻⁴⁾らは親電子的な塩素原子が電子密度の高い塩基性溶媒とコンプレックスを作り、このものが炭化水素の炭素攻撃位置を選択することを知った。

そこで塩基性が強く、塩素原子とコンプレックスを作る可能性のある各種溶媒および添加剤の効果を検討して表 1 の結果を得た。

ベンゼンを用いると選択率が増加したが、それ自身塩素化されやすいのが欠点である。ジメチルホルムアミド (DMF) は塩基性溶媒としてオレフィンへの塩素付加反応に特異な効果を与えるが⁵⁻⁷⁾本実験では選択率の向上はみられず、塩素とジクロロエタンの転化率が小さいことから、塩素原子と DMF のコンプレックスは安定で反応性に乏しいものと思われる。

四塩化炭素もやや効果があるが、電子吸引性の置換基をもち芳香核中の電子密度の小さいニトロベンゼンでは著しく選択率が低下した。

ベンゼン等のそれ自身塩素化され易い溶媒は塩素の吹き込み速度を下げて反応液中の塩素濃度を低下させることによってこの欠点を回避することは可能であろうが、二硫化炭素はこのような欠点が極めて小さく、しかも選択率を向上させる作用が大きいため、実用上最も有利であると思われた。

また、1,1,1-トリクロロエタンはかなり大きな効果をもつが、これもみずからさらに多塩素化され易いのが欠点である。

表 1 において選択率の大きい場合には塩素とジクロロエタンの転化率が極めて小さいことが認められる。これは反応速度が低下し、塩素が反応系外に逸出したためである。

このことから連鎖反応を抑制するため酸素を加えたが転化率の低下に比べて選択率への影響は認められなかった。これは塩素原子の攻撃によって 1,1-ジクロロエタンから水素が引きぬかれて生じたラジカルが大量に存在する酸素に捕捉された結果であると思われる⁸⁾。

逆に二硫化炭素を加えた反応系にラジカル開始剤を加えて反応を促進しても選択率に変化がみられなかった。

また先に述べたように、1,1,1-トリクロロエタンが選択率を増加させるがそれ自身塩素化され易いためヘキサクロロエタンを添加したところ効果はみられなかった。

2. 二硫化炭素の効果 二硫化炭素-塩素コンプレックスの特殊性に注目して、この場合の反応条件と選択率との関係を詳細に検討した。

i. 濃度の転化率への影響 溶媒に二硫化炭素を用いた場合の生成物の組成と 1,1-ジクロロエタンの転化率の関係を 図 3 に示した。

図 3 1,1-ジクロロエタンの転化率と選択率の関係

○ 1,1,1-トリクロロエタン
● 1,1,2-トリクロロエタン
● 1,1,2,2-テトラクロロエタン
二硫化炭素の濃度 8.03 mol/l,
反応温度 37°C, ケイ光灯 20W×2

転化率の増加と共に 1,1,1-トリクロロエタンの選択率が増加する傾向は、他の濃度においても同様にみられる。この理由は明らかではないが、反応が進行するにつれ 1,1,1-トリクロロエタンが生成し、これが表 1 のように選択率の向上をもたらしたものか、1,1-ジクロロエタンの減少と共に二硫化炭素の 1,1-ジクロロエタンに対する相対濃度比が増加したためと考えられる。

図 4 二硫化炭素の濃度が塩素の転化率におよぼす影響

反応温度: 37°C, Cl_2 : 30ml/min. ケイ光灯 20W×2.
* $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ (mol/mol)

図5 二硫化炭素の濃度が 1,1-ジクロロエタンの転化率におよぼす影響

反応温度 37°C, Cl_2 30ml/min. ケイ光灯 20W×2
 $\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ (mol/mol)

図4および5では流量に対して一定の速度で塩素を吹きこむときに、二硫化炭素の濃度が増加すると、濃度の低い領域では転化率が急激に減少するが、それ以上では徐々に減少することを示している。

Russell は 2,3-ジメチルブタンの例²⁾において、塩基性溶媒が存在する場合の塩素置換反応機構について塩素原子に対する溶媒の果たす役割を論じているが、これらの実験結果もこの考え方をとり入れるならば良く理解できる。すなわち

ここで x は二硫化炭素の結合モル数を示す。

[3] の平衡式によって塩素原子が錯体化され、形成された [4] と [5] のコンプレックスと 1,1-ジクロロエタンとの反応速度に比べて、[1] および [2] は通常の塩素置換反応であってその速度が早い。[5] は [4] より速やかに進むため [7] によって 1,1,1-トリクロロエタンが 1,1,2-トリクロロエタンより多く生成する。

さらに図4および5における転化率の急激な減少は二硫化炭素と 1,1-ジクロロエタンのモル数が等しい付近 (8.35 mol/l) でほぼ一定値をとっていることから [3],

[4] および [5] の反応が進んでいる状態を示すものと思われる。

ii. 濃度、反応温度および選択率の関係 図6は二硫化炭素の濃度の反応生成物組成への影響を示す。

図6 CS_2 の濃度と選択率の関係

a: 1,1,1-トリクロロエタン, b: 1,1,2-トリクロロエタン,
 c: 1,1,2,2-テトラクロロエタン

○ 18°C ● 37°C ⊗ 45°C
 ○ 18°C ● 37°C ⊗ 45°C
 ○ 18°C ● 37°C ⊗ 45°C

1,1-ジクロロエタンの転化率: 15%, ケイ光灯 20W×2

二硫化炭素の濃度の増加と共に 1,1,1-トリクロロエタンの選択率が増加する一方、1,1,2-トリクロロエタンの選択率の減少が各温度においてみられるが、濃度が 8 mol/l 以上の二硫化炭素は効果が少ないことが認められる。

また逐次反応としては二硫化炭素が存在すると 1,1,2,2-テトラクロロエタンのみが生成した。ここで右田ら⁹⁾が溶液中のクロロエチル遊離基の反応について提示している反応過程を 1,1,2,2-テトラクロロエタンの生成経路に用いた場合、この結果が説明できる。

すなわちコンプレックスによる水素引きぬきに対する 1 位の水素原子の反応性から 1,1,2-トリクロロエタンは次の遊離基を生ずる。

このクロルエチル遊離基は β -分裂および塩素に関する不均化を行う。

この放出された塩素原子および系内に過剰に溶解している塩素原子が生成した 1,2-ジクロロエチレンに付加してオレフィンは消滅したと考えられる。また塩化水素の発生が明白に認められることから彼らの提案する β -

分裂がおこっている証拠を示す。

図 7 には反応温度が反応生成物へおよぼす影響を示した。

二硫化炭素が存在すると反応温度が低い程 1,1,1-トリクロロエタンが増加し, 1,1,2-トリクロロエタンの選択率が低下する傾向が認められる。

これらの結果から, 1,1-ジクロロエタンを二硫化炭素の存在下に光塩素化すると選択率に効果を与える最少濃度 8 mol/l において, 反応温度が 18~45°C の範囲では, 85~90% の選択率で 1,1,1-トリクロロエタンが得られた。

また反応温度を低くさせると 1,1,1-トリクロロエタンの選択率はさらに向上するものと考えられる。

文 献

- 1) A.J. Haefner, F. Conrad, *USP* 3,019,175 (1962)
- 2) C. Walling, M.F. Mayahi, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1485 (1959)
- 3) G.A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 4987 (1958)
- 4) G.A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 2977 (1957)
- 5) H.F. Wilson, *USP* 2,823,232 (1958)
- 6) C.D. Burton, *USP* 2,647,923 (1953)
- 7) M. Minsinger, H. Friederich, *USP* 2,813,893 (1957)
- 8) C. Walling, *Free Radicals in Solution* p. 352 (1957), J. Wiley and Sons, Inc., New York
- 9) 右田, 小杉, 河野, 永井, 有合化 **24** 223 (1966)

図 7 反応温度と選択率の関係

a: 1,1,1-トリクロロエタン, b: 1,1,2-トリクロロエタン
c: 1,1,1,2-テトラクロロエタン

○ 3.14 mol/l ◐ 8.03 mol/l ⊗ 12.50 mol/l

1,1-ジクロロエタンの転化率: 15%, ケイ光灯 20W×2