有機化学反応における熔融塩の利用

吉 川 彰 一*・林 隆 俊*

Application of Molten Salts for Organic Chemical Reaction.

Shōichi KIKKAWA* and Takatoshi HAYASHI*

I. はじめに

熔融塩の本質に関しては古くから興味をもたれていたが、問題があまりにも複雑であり、高温での実験操作に困難な点が多いため、現在でも未解決な点が少なくない。また熔融塩の構造や、電気化学的な応用研究については、無機電気化学の立場からの研究が多く、熔融塩を有機反応の触媒としてながめた研究はあまりなされていない。

有機反応はほとんどの場合、有機溶媒中で行なわれているが、溶媒の役割は、反応物質を溶媒中に分散させたり、反応熱を除去し、均一反応温度を維持するなど主として物理的な目的のほかに、溶媒効果や触媒効果のような化学的な触媒作用を目的とすることもあるので、熔融塩が有機物を溶かすかどうかを別にすれば、無機熔融塩を有機反応の媒体として利用しようという動きがあるのも当然と考えられる。そこで熔融塩の中でも特によく利用されるハロゲン化金属塩の一般的な物理的性質をまとめてみると、表1に示すように一般の溶媒類と類似の点も多いが①融点(NaCl=801°C, ベンゼン=5.5°C)や②電気伝導度(NaCl=3.74 ohm⁻¹ cm⁻¹/850°C, H₂O=6.2×10⁻⁸ ohm⁻¹ cm⁻¹/25°C)などは通常の溶媒類と著しく異なっている。そのほか無機熔融塩は③高温での熱安

定性がよく、④蒸気圧が低く、⑤他の塩類との相溶性がよく、多元素の塩にすると適当な融点をもつ混合塩をつくることができ、⑥有機物を溶かさないが、⑦無機ガス、特にハロゲンの溶解度が大きく、⑧不燃性であるなどの特長を数えあげることができる。ことに高温での熱媒体として使用する場合には⑥以外の性質は有機溶媒よりもすぐれていると思われる。また⑥は有機の溶媒反応という点から考えると大きな欠点ではあるが、反応生成物の分離に役立ち、副生物(重合物など)による熔融塩の汚染を防止し、常に溶媒が新鮮な状態を保っているという点ではすぐれた特性であると考えられ、特性⑦は有機化合物と各種無機ガス(ハロゲン、アンモニア、酸素など)との反応に有効に利用されるものと思われる。

ハロゲンの溶解度はHe, Xeなどの希有ガスと比較すると特に大きく、たとえば塩素の熔融塩化ナトリウムへの溶解度が10⁻⁶ mol/cm³に達するという事はCl₂⁻として溶けているためである²⁾と考えられており、臭素やヨウ素も同様に錯塩を形成して溶解すると考えられている。

また、熔融塩の触媒的な利用を考える上で最も問題となるのは熔融状態での塩類の構造であろう。塩化ナトリウムなどは結晶状態では図1-aに示したように完全にイオン解離し、図1-bに示したような擬格子構造をとっていると考えられていた。最近の研究によると図1-cのような空洞モデルに相当する構造の方が適当であると考えられている。熔融塩の分子容の増加などは図1-cのモデルによって十分説明できるし、希ガスの溶解の機構もガス分子が塩の分子欠陥部にはまり込んだものであると考えられている。

無機熔融塩の中には、かなり分子性をもつものもある。分子性とイオン性との大きな違いは、分子性塩では一般に昇華性がみられ電気伝導度も小さい。アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハライドは一般にイオン

表1 常温液体と熔融塩との物理的性質の比較¹⁾

性 質	NaCl	KCl	水	ベンゼン
温 度 (°C)	850	800	25	25
表面張力 (dynes·cm ⁻¹)	111.8	96.8	72	28.2
粘 度 (millipoises)	12.5	11.0	8.95	6.14
密 度 (g·cc ⁻¹)	1.539	1.510	1.00	0.87
屈 折 率	1.408	1.385	1.332	1.501

* 大阪大学工学部応用化学科 ()

* Faculty of Engineering, Osaka University ()

図 1⁹⁾

性であるが、塩化亜鉛は低温で分子性を示し、第3族のほとんどの金属ハライドや第4族の四塩化物などは分子性を示すものと考えられており、また同一金属の低原子価塩はその高原子価塩よりもイオンの性であるといわれている。

有機化学反応の媒体として無機溶融塩を用い、以上のような溶融塩の特性を有機化学反応にたくみに利用し、また溶融塩の諸特性が反応の機作におよぼす影響を検討することは非常に興味深いことである。

今回はこれらの点に関して過去の報文および著者らの研究室で行なっている「溶融塩を用いる有機反応」例を中心とした事例についてまとめた。細部は末尾の文献を参照されたい。

II. 有機化学反応に対する応用例

溶融塩を有機反応の媒体として用いた応用例をその利用目的に従って便宜上①高温反応の熱媒体として用いる場合、②反応原料として直接関与する場合、③触媒的な反応の促進効果を利用する場合とに大別した。

1. 高温反応の熱媒体

i. メチル-金属化合物の合成¹⁾ グリニャール試薬は金属ハロゲン化物のメチル化剤として知られているが、その処理がむづかしく、不連続操作であり、大量のエーテルを要し、高価なマグネシウムの多くの部分が副生塩化マグネシウムとして消費されるなど、工業的見地からみれば多くの欠点をもっている。最近、粗製のマグネシウムを反応させることができるようになり、グリニャール反応もかなり一般的になったとはいえ、工業的にはまだ特殊な生成物の製造に利用されるにとどまっている。またウルツ型の反応を用いた合成法も従来行なわれてきたが、この場合、有機溶媒を使用すると、副生した金属ハロゲン化物が溶けないので、反応をスムーズに進行させるにいくなどの欠点をもっている。

溶融塩を用いれば以上の欠点をカバーし、しかも高収率でメチル-金属化合物を生成できると報告

されている。

AlCl_3 - NaCl 系溶融塩にアルミニウムをサスペンドして BCl_3 と CH_3Cl とを通すと次式にしたがって $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ が生成する。

副生する塩化アルミニウムは溶融塩電解によりアルミニウムと塩素とになり、反応装置の簡単な工夫により連続的な操作が可能である。

同様の反応例は $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ などの合成にも応用でき、収率はほぼ定量的であるといわれている。

2. 反応の原料として直接関与する場合

i. ハロゲン-擬ハロゲン交換 シアン化カリウムやシアン化銀などを用いてハロゲンをシアノ基に置換する場合、有機溶媒中ではシアン化銀などが溶けないため反応しにくい欠点があった。またシアン化カリウムなどの水溶液を用いる場合は置換生成物が水に不安定なものには適用できない。

ヨウ化メチルにシアン化銀またはシアン化第一銅²⁾を作用させると多くの CH_3NC が生じると報告されているが、 LiCl-KCl (58 mol% LiCl mp 354.3°C)⁶⁾ 系の溶融塩にシアン化カリウム、シアン酸カリウム、チオシアン酸カリウムなどを溶かすと、これらの塩は溶融塩中でほぼ完全に解離し、そのアニオン CN^- , OCN^- , SCN^- の電子密度は C, O や S にかたよっている。このような溶融塩中に Si や C のハロゲン化物を導入すると定量的に Si や C の擬ハロゲン化物とアルカリ金属ハライドとを生じる。

特に $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ などは水やアルコールなどの溶媒中では不安定であるが、溶融塩をこの反応の溶媒として用いることによりこれをカバーできる。

同様な方法がメチルアゾシランの製造⁷⁾にも利用されている。すなわち ZnCl_2 - KCl 系溶融塩中に 10~20% の NaN_3 をサスペンドして 250°C でケイ素のハロゲン化物

表 4 溶融塩に対するハロゲンの溶解度

塩	ガ ス	温 度 (°C)	溶 解 度 mol/cc×10 ⁷	溶 解 度 mole fraction ×10 ⁶
Li-KCl eutectic	Cl ₂	400	1.26	4.19
		450	1.54	5.21
		500	1.70	5.83
		550	2.05	7.14
PbCl ₂	Cl ₂	513	0.52	2.95
		535	0.64	3.62
		585	0.78	4.45
		630	1.04	6.12
		639	1.10	6.47
AgCl	Cl ₂	518	2.31	6.95
PbBr ₂	Br ₂	430	13.9	92.1
		519	12.3	83.2
LiBr	Br ₂	617	17.5	61.0
		709	10.4	37.2

が非常な発熱反応（たとえばメタンの置換塩素化反応では 24 kcal/mol Cl₂ の反応熱がでる）であり、溶融塩の熱良導性がこの反応熱をすみやかに除去し、局部過熱にもとづく副反応を防止するのに役立ち、mild な部分塩素化が行なえることがあげられる。

a. メタンの塩素化による CH₃Cl の合成 工業的には CH₄:Cl₂=4:1、反応温度 350~450°C で気相反応を行ない、得られた4種の塩化物(CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄)の混合物を分離精製して製造している。反応温度が上がると副反応にもとづくスス状炭素の析出が多くなるとともに反応熱のために反応温度の維持が困難になり爆発の危険を生じることになるので、メチルクロリドを合成するには、溶媒で希釈したり、触媒を用いて反応速度を調節するなど温和な条件で塩素化することが必要となる。提出されている特許の一例¹³⁾は KHSO₄, ZnCl₂, アルカリ金属塩化物などに大量の FeCl₃, CuCl₂ を溶かした溶融塩中に 320°C で CH₄:Cl₂=2:1 の混合ガスを通じるとメチルクロリドを 50% 収率で選択的に得られるというものであり、また Gorin ら¹⁴⁾は CuCl-KCl 系塩に塩素を吹込み、主生成物としてメチルクロリドを合成する温和な塩素化について報告している。彼らによると CuCl-KCl 系 (70 モル % CuCl) 溶融塩に 450°C で塩素を吹込むと、

の反応式にしたがって塩化第一銅の半分が塩化第二銅に酸化されて三元系の塩となり、これに 450°C でメタンを通じると、

の平衡が右に移動し、生じた遊離塩素によってメタンの塩素化が進み総括的にはこの塩素化反応は次式に従うものであると説明している。

塩素を用いての気相塩素化が発熱反応であるのに対して、この反応は若干の吸熱反応であるからメチルクロリド合成を目的とする特異な塩素化法として注目されている。

b. クロルベンゼンの塩素化¹⁵⁾ ベンゼンを光塩素化するとラジカル機構によって塩素付加物 BHC が生じ、光しゃ断下に鉄系触媒を用いて塩素化すると置換塩素化物ができることはよく知られているが、溶融塩中でのそれはあまり知られていない。

著者らは芳香族化合物の塩素化に対する溶融塩の触媒作用を検討するため、クロルベンゼンの塩素化を試みた。反応装置は図 3 に示す。

図 3 反応装置

1957 年に Engelsma ら¹⁶⁾の行なった 275~500°C におけるクロルベンゼンの無触媒・気相塩素化によると、生成したジクロルベンゼンのオルト、メタ、パラ異性体分布は反応温度に関係なく 60~68% のメタ体を生成することが報告されている。

溶融塩を用いたクロルベンゼンの塩素化では異性体分布はこれと若干異なり、表 5 に示す結果が得られた。

今回の実験条件では、生成物の大部分がジクロルベンゼンであり、塩化亜鉛系の塩を用いて 450°C で反応させた場合でも 1% 以下のトリクロルベンゼンしか生成しないことがガスクロマトグラフィーによって確認された。溶融塩を用いずに 400~500°C でベンゼンの気相塩素化¹⁷⁾を行なうと、一般に多くのポリクロルベンゼンが得

表5 溶融塩中でのクロルベンゼンの塩素化^{a)}

実験番号	1	2	3	4	5	6
塩の種類(モル比)	CuCl ₂ :KCl:NaCl (3:1:1)			ZnCl ₂ :KCl:NaCl (3:1:1)		
反応温度(°C)	250	350	450	250	350	450
反応率(%) ^{b)}	0	2.9	26.0	1.0	8.6	61.9
体回 分収 布液 体中 (モル %)の 異性		—	26.6	24.1	60.7	43.6
	—	61.5	61.5	12.0	28.9
	—	12.9	14.4	27.3	27.5

a) 混合比 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}:\text{Cl}_2:\text{N}_2=1:1:1$ (モル比)b) 反応率 = $\frac{(\text{原料クロルベンゼン}) - (\text{回収クロルベンゼン})}{(\text{原料クロルベンゼン})} \times 100 (\%)$

られるのに対し、溶融塩中の反応ではモノクロル化(クロルベンゼンからジクロルベンゼンの生成)にとどまったのは、気相よりも溶融塩中の方が熱伝導がよく、局部過熱などにもとづくラジカル連鎖反応をおさえ、反応温度を十分コントロールできたためと思われる。

塩化亜鉛系の塩を用い 250~450°C で反応させた場合の異性体分布が Engelsma¹⁶⁾ の行なった無触媒・熱塩素化反応の場合と著しく異なっているのは興味のある事実である。

塩素化がラジカル的に進行しているならば、反応生成物中のオルト、メタ、パラ異性体分布は統計的な 2:2:1 の比になるはずである。また一般のラジカル反応で置換基効果が存在する場合(たとえばクロルベンゼンのラジカル的ベンゾイル化)にはオルト置換体が一番多く生成することが Hey ら¹⁸⁾ によって報告されている。前述のクロルベンゼンの無触媒・熱塩素化でもその反応はおそらくラジカル的に進行していると思われるが、主生成物がオルト体でないのは、その配向性を決定する律速段階が極めて複雑なためであろうと Engelsma らは述べている。

また Norman ら¹⁹⁾ のアセチレンの分解触媒としての溶融塩の研究によると、溶融状態の塩化亜鉛は低温ではかなりの分子性を示し、高温になるとともにイオニックな構造へと移行してゆくといわれ、塩化第一銅は温度に関係なく常にイオン性の構造をもった塩であると報告されている。

以上のことから判断すると、塩化亜鉛系塩中でのクロルベンゼンの塩素化の場合、異性体分布からも推察されるごとく 250°C 付近の比較的低温(表5の実験4)では

塩化亜鉛の分子性のためにフリーデル・クラフツ型の親電子的置換反応が主として進行して、オルト、パラのジクロルベンゼンに富む生成物分布を示し、反応温度が高くなると塩化亜鉛は分子性を失って失くなってイオニックとなり、フリーデル・クラフツ型の触媒能が低下すると同時に Engelsma のいう熱塩素化が優位になるため、しだいにメタ体が増加し(実験5)、反応温度 450°C (実験6)ではメタ体が主生成物となったものと推察した。

塩化第一銅系塩中では 350°C (実験2)の場合と 450°C (実験3)の場合とで反応率は異なるが、生成物中の異性体分布においてはほとんど差を示さず、しかもメタ体が主生成物であり、無触媒・熱塩素化の場合や塩化亜鉛系の塩を用いた 450°C での塩素化の場合の異性体分布と類似していることから、塩素化に対し、塩化第一銅は塩化亜鉛のような反応温度のちがいによる特異性をほとんど示さないものと思われる。

c. メタノールの塩素化 Sundermeyer ら²⁰⁾ の報告によると、 $\text{CH}_3\text{OH}:\text{HCl}=1:1\sim 1.5$ の混合ガスを 300~350°C の $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ 二元塩中に通じると、定量的にメチルクロリドが生成する。

工業的には通常塩化亜鉛、塩化第二鉄などの脱水触媒の水溶液中 100~150°C で塩素化を行なうが、そのときは相当量のジメチルエーテルが副生するのに対し、溶融塩を用いると、このエーテルの副生量は 0.5~0.7% の微量である。この反応のメカニズムとしては次の式が提唱されている²⁰⁾。

d. エーテルの塩素化 メタノール合成の副産物であるジメチルエーテルを塩酸を用いて塩素化するとメチルクロリドが合成される。

$\text{CH}_3\text{OCH}_3:\text{HCl}=1:2.2\sim 2.5$ の混合ガスを 350°C の $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ 溶融塩中に通じると、ほとんど定量的にメチルクロリドとなる。この時、6~8% の原料が回収されるが、炭酸ガスの発生は認められない。

溶融塩として $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$ を用いると、塩化水素を用いないでジメチルエーテルだけを通じても反応が起るが、その時にアルミナが生成することからみると、溶融塩中では、錯塩 $\text{Na}^+[\text{AlCl}_4]^-$ がエーテルとオキソニウム塩を形成し、これがメチルクロリドとアルミナに分解するという機構に従うものと考えられている²⁰⁾。

なお、 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ の代りに $\text{ZnCl}_2\text{-CuCl}$ を用いると収率 70% でメチルクロリドを生成するが、メタンなどの炭化水素が副生するので、塩化第一銅は分解触媒であると考えられている。

Amos ら²¹⁾は $\text{AlCl}_3\text{-KCl-NaCl}$ 三元系溶融塩中で塩化水素を用いてエチルエーテルの塩素化を行なったが、これに対して Sundermeyer ら²⁰⁾は反応が次式にしたが

って進み、反応の進行にともなって塩化アルミニウムが消耗されてゆくことから、塩化アルミニウムの触媒としての役割は期待できないと述べている。

iv. 触媒的な付加、脱離反応 この種の反応では溶融塩として $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ 系のフリーデル・クラフツ型の塩を用いた例が多い。

a. 脱塩酸法による塩化ビニルの合成 塩化ビニルの合成法の代表的なものは、アセチレンに水銀触媒を用いて塩酸を付加する方法であるが、最近ではエチレンの塩素化で得られるエチレンジクロリドの脱塩酸法への転換が盛んである。脱塩酸触媒として亜鉛、ニッケルの塩化

物などを担体に付着したものを用いて 500°C 前後で脱塩酸したり、450~900°C で無触媒下に熱分解（接触時間 0.01~0.1 秒、転化率 67%、収率 97%）するというような報告もある。

Sundermeyer ら²²⁾は $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ (KCl 46 モル%) や $\text{ZnCl}_2\text{-CuCl}$ (CuCl 15 モル%) の混合溶融塩中にエチレンジクロリドを 230~360°C で通じて転化率 65~85%、収率 80~97% の成績を得ている。

この反応ではアセチレン系化合物を副生するが、この塩に 5% の塩化第二水銀を添加するとアセチレンの生成を防止することができると述べている。

b. アセチレンへの塩酸付加 塩化第二水銀などの重金属ハロゲン化合物を活性炭に付着させたものは触媒寿命が短いというのが現行法の欠点であるが、 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ (KCl 32 モル%) に 5% の塩化第二水銀を加えた溶融塩を用いると、触媒寿命も長くなり、アセチレンと塩化水素との等モル混合ガスを 250°C で通じたとき塩化ビニル収率は 89% に達すると Sundermeyer ら²²⁾は報告し

表 6 塩素で飽和したエチルベンゼンの塩素化^{a)}

実 験 番 号		1 ^{b)}	2	3	4 ^{b)}	5 ^{c)}	6	7 ^{d)}	8 ^{e)}	9	
塩の種類 (モル比)		CuCl : KCl : NaCl (3 : 1 : 1)			ZnCl ₂ : KCl : NaCl (3 : 1 : 1)						
反 応 温 度 (℃)		250	250	350	250	250	250	250	250	350	
反 応 率 (%) ^{d)}		35.6	36.0	86.3	59.6	21.2	59.3	40.4	52.0	82.5	
回収液体中の生成物分布 (重量%)	A		32.8	51.6	37.8	31.3	2.3	t	19.8	—	5.2
	B		t	6.6	0.8	t	37.0	46.5	51.3	89.9	5.0
	C		2.1	—	1.6	t	—	—	—	—	1.7
	D		—	t	8.8	17.2	—	—	—	—	15.5
	E		55.4	41.7	18.7	41.0	60.6	43.2	28.8	—	25.5
	F		6.4	—	23.0	18.8	—	10.2	—	—	39.6
	G	未 知 物 質	3.0	—	9.0	3.5	—	—	—	10.1	6.8

a) 混合比 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Et} : \text{Cl}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1 : 1$ (モル比)

b) Cl_2 を飽和させずにそのままエチルベンゼンを用いた場合

c) $\text{ZnCl}_2 : \text{KCl} : \text{NaCl} = 2 : 1 : 1$ (モル比) の塩を用いた場合

d) $\text{ZnCl}_2 : \text{KCl} : \text{NaCl} = 5 : 1 : 1$ (モル比) の塩を用いた場合

e) Cl_2 を飽和させる代りに I_2 (0.5 g I_2 /エチルベンゼン 10.6 g) を溶かして用いた場合

f) 反応率 = $\frac{(\text{原料エチルベンゼン}) - (\text{回収エチルベンゼン})}{(\text{原料エチルベンゼン})} \times 100 (\text{wt}\%)$

ている。

[1] 式と [2] 式とを組合わせると次の式のようになり、

塩素バランスからみても効率よく塩化ビニルを合成することができることになる。

Sundermeyer ら²²⁾によると ZnCl_2 - KCl (5% HgCl_2 添加) 系溶融塩を用いて、アセチレンと 1,1-ジクロルエタン (CH_3CHCl_2) の等モル混合ガスを 250°C で反応させると、塩化ビニル収率は 68.5% に達し、これを消費された 1,1-ジクロルエタンを base にして換算すると 137% の収率になるということである。

c. エチルベンゼンの塩素化・脱塩酸 一般にアルキル基をもつ芳香族化合物のフリーデル・クラフツ型親電子的置換反応では芳香核が塩素化され易く、熱的塩素化の場合にはアルキル側鎖が塩素化され易いとされている¹⁷⁾。

著者らは側鎖アルキル基をもつ芳香族化合物としてエチルベンゼンを選び、この化合物の塩素化を行なった¹⁵⁾。その結果の一部を表 6 に示す。

エチルベンゼンの場合には II-3-iii-b で述べたクロルベンゼンの場合と異なり、芳香核以外に側鎖エチル基も反応し、さらに副次的な 2 次反応を伴うため、反応生成物の種類が比較的多く、しかも 2 次的な脱塩酸反応によって生成したと思われるスチレン系化合物が多量に生成した。反応生成物の分布状態から判断して、それらの反応経路は図 4 のように考えられる。

図 4

表 6 はあらかじめ塩素を飽和したエチルベンゼンを用いたときの結果である。エチルベンゼンに塩素を飽和させると比較的濃い緑色を呈するが、エチルベンゼン中に塩素はわずかしき溶けておらず、しかも溶融塩中で反応させる前にエチルベンゼンが何らかの塩素化を受けたと

いう形跡は認められなかった。

反応結果では塩化亜鉛系塩中 250°C で核クロルエチルベンゼン (表 6 の B) が多量に生成し、塩中の塩化亜鉛濃度と核クロルエチルベンゼンの生成率との間に相関関係 (表 6 の実験 5~7) のあることが認められ、塩化亜鉛濃度が増加するとともに核クロルエチルベンゼンの生成率が大きくなっている。また実験 5 で生成した核クロルエチルベンゼン留分のみを分取ガスクロマトグラフィーを利用して分取し、IR スペクトルを用いてオルト、メタ、パラ異性体分布²³⁾を測定したところオルト体 60%, メタ体 5%, パラ体 35% であった。しかし実験 4 のごとく、エチルベンゼンをあらかじめ塩素で飽和させることなく、そのまま塩素化すれば、核塩素化物はほとんど生成しない。塩化亜鉛を触媒とするフリーデル・クラフツ型の核塩素化において、原料のエチルベンゼンにあらかじめ塩素を飽和させておくか、またはヨウ素をわずかに加えておけば (実験 8), 核クロルエチルベンゼンが多量に得られるという事実は、ベンゼンにヨウ素や塩素を溶かすと、ハロゲンと芳香核とが π コンプレックスを作る²⁴⁾ことと関連させて考えると、この π コンプレックスは塩化亜鉛のフリーデル・クラフツ型触媒作用に対して何らかの促進作用を示すのではないかと推察できる。

塩化第一銅系塩中での反応ではエチルベンゼンにあらかじめ塩素を飽和させておいても塩化亜鉛の場合のような生成物分布の特異性はみられず、一般の熱塩素化の場合と同様な側鎖アルキル基の塩素化が優先している。

あらかじめ塩素処理をせずにエチルベンゼンをそのまま用いて塩素化した場合の結果の一部を表 7 に示す。

側鎖エチル基の塩素化物 (表 7 の C, E, F) とその脱塩酸によるものと思われるスチレン系化合物 (表 7 の A, D) との比をみると、塩化第一銅系と塩化亜鉛系との間に著しい差が認められた。すなわち $250\sim 550^\circ\text{C}$ の温度範囲で比較すると、他の実験条件が同じであれば常に塩化第一銅系塩中での反

応の方が塩化亜鉛系を用いた場合のそれよりもスチレン系化合物 (側鎖塩素化物の脱塩酸によると思われる) の生成量が多いという傾向が認められた。

塩化第一銅系、塩化亜鉛系のいずれの塩を用いた場合でも生成物中の側鎖塩素化物としては α -クロルエチル

表 7 エチルベンゼンの塩素化^{a)}

実 験 番 号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
塩の種類 (モル比)		CuCl : KCl : NaCl (3 : 1 : 1)				Li : Cl : KCl : NaCl ^{b)}	ZnCl ₂ : KCl : NaCl (モル比)				
反 応 温 度 (℃)		250	350	450	550	450	250	350	450	550	
反 応 率 (%) ^{c)}		29.3	92.2	96.2	98.7	4.6	80.4	88.2	93.7	92.0	
回収液体中の生成物分布 (重量%)	A		40.6	21.4	21.4	32.6	96.7	1.7	10.5	5.4	39.1
	B		1.7	—	t	—	—	—	—	—	1.5
	C		2.2	—	t	3.0	—	—	—	—	—
	D		1.2	47.6	51.2	56.8	—	15.3	50.1	49.4	12.8
	E		43.3	14.9	11.7	7.4	—	27.2	19.6	14.4	10.8
	F		10.8	12.5	15.5	t	3.3	50.0	15.8	14.4	9.6
	G	未 知 物 質	t	3.2	t	t	—	5.5	3.9	16.1	25.9
(A+D)/(C+E+F) ^{d)}		1.03	3.06	3.26	9.71	—	0.25	2.04	2.20	3.54	

a) 混合比 -Et:Cl₂:N₂=1:2:1 (モル比)b) LiCl:KCl:NaCl=2:1:1.5 (モル比) の塩を用い -Et:Cl₂:N₂=1:1:1 (モル比) で反応させた。

c) 表 5 の f) に同じ。

d) モル比に換算して求めた値を示す。

ベンゼンの生成率よりも β -クロルエチルベンゼンのその方が多い。一般の熱的塩素化では α -クロルエチルベンゼンの方が β -のそれよりも生成しやすいにもかかわらず、今回の溶融塩中での反応の場合には、これとは逆の結果を示しているのは、おそらく生成した α -クロルエチルベンゼンが β -体よりも 2 次的な脱塩酸を受けやすく、その大部分が脱塩酸によって消費されたためであろうと思われる。

また塩化第一銅の代りに塩化リチウムを用いた反応 (実験 5) では、その反応率は塩化第一銅系の場合 (表 8 の実験 2) の反応率よりも著しく低いが、生成物の大部分はスチレンであった。これは塩化第一銅系の塩のときよりも塩化リチウム系の塩を用いた時の方がエチルベンゼンを塩素化しにくく、しかも芳香核が塩素化されないで側鎖のみが塩素化され、かつ生成した側鎖塩素化物のほとんどが脱塩酸されたことを示すものと思われる。

次に塩素濃度の大きい表 7 では表 6 の場合よりも反応生成物中に占める核クロルスチレンの割合が多いが、塩化亜鉛系では 250°C での実験を除けば、核クロルスチレンの生成率が反応温度の上昇とともにいくらか減少してゆくのに対し、塩化第一銅系でのそれは、逆に増加する傾向のあることが認められ、しかも塩化第一銅系での核

クロルスチレンの生成率は塩素濃度を大きくした場合

表 8 塩素濃度の影響 (450°C)

実 験 番 号		1	2	3
塩 の 種 類 (モル比)		CuCl : KCl : NaCl (3 : 1 : 1)
-Et : Cl ₂ : N ₂ (モル比)		2.5 : 1 : 1	1 : 1 : 1	1 : 2 : 1
反 応 率 (%) ^{a)}		36.7	83.6	96.2
回収液体中の生成物分布 (重量%)	A -CH=CH ₂	52.8	34.3	21.4
	B -CH ₂ -CH ₃	—	t	t
	C -CH-CH ₃ Cl	t	t	t
	D -CH=CH ₂	17.1	27.6	51.2
	E -CH ₂ -CH ₂ Cl	30.0	19.0	11.7
	F -CH-CH ₃ Cl Cl	—	12.5	15.5
	G 未 知 物 質	—	6.3	t

a) 表 5 の f) に同じ

(表 8) にも増加することが認められた。

塩化第一銅は塩化亜塩のような分子性をもたないので、塩化第一銅系塩中での塩素化では、フリーデル・クラフツ型の核塩素化は進行しないと思われるのに、塩化第一銅系塩中でこのように核クロルスチレンが生成したことは、塩素化の反応条件を強くしたために、側鎖エチル基を主として塩素化するという熱的塩素化の選択性が、350°C 以上の反応温度においては失なわれて、芳香核も熱的塩素化を受けやすくなったことを示しているものと思われる。

次に塩化銅系塩中での塩化第二銅の影響について検討した結果を表 9 に示す。

あらかじめ塩化第二銅を加えておいた塩化第一銅系溶融塩中で、エチルベンゼンの塩素化を行なうと、反応系は塩化第二銅濃度の増加とともに大きくなってゆく、したがって塩化第二銅はエチルベンゼンの塩素化に対して強い塩素化触媒能をもっていると推察されたので、塩素を用いずに塩化第二銅系塩中に窒素をキャリアーとしてエチルベンゼンを吹き込んだ。その結果、図 5 に示すように、塩化第二銅を用いれば塩素を用いなくともエチルベンゼンの塩素化を行なえることがわかった。

しかし表 7 の (A+D)/(C+E+F) および図 5 の結果から判断しても、側鎖塩素化物の 2 次的な脱塩酸は塩化第二銅によるというよりは塩化第一銅によって促進される方が多いものと思われる。図 5 では、反応の進行する

表 9 溶融塩中での CuCl_2 の影響 (450°C)

塩の種類 (モル比 3:1:1)		$\text{CuCl}_2 : \text{KCl} : \text{NaCl}$	$\text{CuCl}_2 : \text{CuCl} : \text{KCl} : \text{NaCl}$	$\text{CuCl}_2 : \text{KCl} : \text{NaCl}$
反 応 率 (%) ^{a)}		83.6	96.9	100
回収液体中の生成物分布 (重量%)	A	34.3	6.2	2.2
	B	t	—	—
	C	t	—	—
	D	27.6	36.0	15.1
	E	19.0	19.2	4.8
	F	12.5	28.6	41.2
	G 未知物質	6.3	9.8	36.7
(A+D)/(C+E+F) ^{b)}		2.57	1.07	0.47

a) 表 5 の f) に同じ b) 表 7 の d) に同じ

図 5

につれて反応率が低下してゆくが、生成物のスチレン系化合物(脱塩酸によると思われる)の生成率は増大している。このことは塩化第二銅がエチルベンゼンの塩素化により消費され、脱塩酸能力のある塩化第一銅へと次第に変化してゆくためであろうと推察される。

d. シクロヘキサンと塩素との反応 脂肪族炭化水素の塩素化反応は古くから行なわれており、最近にも塩化銅-塩化カリウム系溶融塩を用いるパラフィンおよびオレフィンの塩素化反応が報告²⁴⁾されているが、脂肪族炭化水素と塩素との混合物を溶融塩中に吹き込んで反応させた例はあまり報告されていない。

著者らは、反応生成物の熱安定性や異性体の種類が少ないことなどの理由から、脂肪族化合物としてシクロヘキサンを選び、これと塩素との反応を溶融塩中で行なった²⁵⁾。その結果の一部を表 10 に示す。

塩化亜鉛系塩を用いた場合、生成物分布に対する反応温度の影響は少ないが、塩化第一銅系塩でのそれは著しく、またシクロヘキサンの流速を半減(シクロヘキサンに対する塩素濃度は2倍に)した実験 5, 9 の結果を実験 4, 8 と比較すると、他の実験条件が同じであれば、反応生成物のモル比がほぼ2倍に増加していることが認められた。生成物分布からみると塩化亜鉛系塩中の反応の方が塩化第一銅系塩中のそれよりもシクロヘキセンを多く生成している。別の実験で塩組成を

表 10 シクロヘキサンと塩素との反応

実 験 番 号		1	2	3	4	5	6	7	8	9
塩 の 種 類 (モル比)		ZnCl ₂ : KCl : NaCl (3 : 1 : 1)					CuCl : KCl : NaCl (3 : 1 : 1)			
<div>H</div>	の流速 (mol/hr)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1
反応温度 (℃)		250	350	400	450	450	250	350	450	450
反応混合物中の成分分布 (モル%)	<div>H</div>	93	73	75	74	48	95	78	70	35
	<div>C6H6</div>	—	26	25	25	47	—	8	17	29
	<div>HCl</div>	7	1	1	1	4	5	14	13	22
	そ の 他	—	t	t	t	1	—	—	t	14

ZnCl₂:KCl:NaCl=3:1:1, 2:1:1, 1:1:1 (モル比) のように変化させると、塩化亜鉛濃度の減少に応じてシクロヘキセンの生成率は減少し、シクロヘキシルクロリドの生成率は増加した。前節 (II-3-iv-iii) では、エチルベンゼンと塩素とからスチレンが生成する割合は、塩化亜鉛系の塩よりも塩化第一銅系の塩を用いた場合の方が多いことを認めたが、これは側鎖塩素化された中間体の脱塩酸によるものと考えられ、この脱塩酸能力は塩化亜鉛よりも塩化第一銅の方が強いと推察した。しかし表 10 の結果からみれば、塩化第一銅よりも塩化亜鉛中の方がオレフィン (シクロヘキセン) を多く生成しており、シクロヘキセンがシクロヘキシルクロリド中間体の脱塩酸によって生成しているならば、前節の推察と逆の結果を示しているように思われた。しかしその反応のメカニズムについては、現在のところまだ解明されていない。

ま と め

以上のごとく、熔融塩はその種々の特性を利用することにより、有機反応に対し多くの点で有機溶媒よりもすぐれていることが認められた。しかしながら、この方面の研究はまだ緒についたばかりであり、熔融塩の果す役割について決定的な結論を下せるようなデータは残念ながら得られていない。

将来、熔融塩自体の構造、物性など基本的な問題が根本的に究明されたならば、有機反応に対する熔融塩の触媒作用を明確に説明できるようになり、熔融塩の有機化学反応への応用も画期的な発展を示すだろうと期待される。
(昭和 45 年 1 月 6 日受理)

文 献

- 1) Fused Salts by B.R. Sundheim, p. 3 (1964) McGraw-Hill
- 2) H.V. Wartenberg, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **32** 330 (1926)
- 3) J.M.H. Levelt et al., *J. Chem. Phys.* **32** 96 (1960)
- 4) W. Sundermeyer et al., *Angew. Chem.* **78** 107 (1966)
- 5) H. Irving et al., *J. Chem. Soc.* **1960** 2095
- 6) W. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **313** 290 (1962)
- 7) W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **96** 1293 (1963)
- 8) E. Mosettig, J. von de Kamp, *J. Am. Chem. Soc.* **54** 3328 (1932)
- 9) R.G.R. Bacon, H.A.O. Hill, *J. Chem. Soc.* **1964** 1097
- 10) 吉川, 林, 未発表
- 11) 吉川, 林, 三浦, 谷, 日本化学会第22年会, 講演予稿集 IV p. 2428
- 12) Molten Salts by G. Mamantov, p. 519 (1969) Marcel Dekker, New York.
- 13) DRP 393,550 (1924) Holzverkohlungs-Industrie A.G.
- 14) E. Gorin, C.M. Fontana, G.A. Kidder, *Ind. Eng. Chem.* **40** 2128 (1948)
- 15) 吉川, 林, 谷, 大嶋, 工化誌投稿中
- 16) J.W. Engelsma et al., *Rec. Trav. Chim.* **76** 325 (1957)
- 17) P.H. Groggins, "Unit Processes in Organic Synthesis" p. 204 (1958)
- 18) Hey et al., *J. Chem. Soc.* **1952** 2095; **1953** 44; **1954** 794; **1955** 6
- 19) N.E. Norman, H.F. Johnstone, *Ind. Eng. Chem.* **43** 1553 (1951)
- 20) W. Sundermeyer, M. Fild, O. Glemser, *Chem. Ber.* **97** 1096 (1964)
- 21) J.L. Amos, *USP* 2,140,500 (1938)
- 22) W. Sundermeyer, O. Glemser, K. Kleinscheldt, *Chem. Ber.* **95** 1829 (1962)
- 23) A. Olah et al., *J. Am. Chem. Soc.* **86** 1055 (1964)
- 24) 功力, 富永, 沢, 塗師, 工化 **72** 2385 (1969)
- 25) 林, 山田, 吉川, 未発表