有機合成化學協會誌

第 9 卷 第 5 號

1940~1950 年に於る有機工業藥品製造法の進歩特集號 (その I)
(p 1~10)

ハ ロ ゲ ン 化

Halogenation

青 山 敏 貞*

Toshisada Aoyama

1. ま え が き

1940~1950 年はハロゲン化有機合成化學工業大躍進の 10 年であつた。即ち 1940 年頃から始まり DDT 殺蟲效力の發見者 Müller にノーベル化學賞が與えられた 1948 年を頂點とする DDT, BHC, クロルデーン, DD 等の鹽素殺蟲劑群の發展, 2,4-D 系のホルモン性農薬, ペンタクロールフェノール, ヘキサクロロフェン等の鹽素化フェノール系新防腐殺菌劑の出現, 更に合成樹脂界に革命を起した鹽化ビニル系樹脂の大量進出, 又一方いゝゆる Manhattan 地區計畫即ち原子爆彈製造計畫に必要なウラニウム製造のために急に具體化されたフッ素ガスの大規模製造とそれに關連する技術の進歩によつて實現した含フッ素有機製品の大量市場化などその量的進歩の跡はめざましいものがあつたが, これら躍進の大部分は既知化合物の新用途の發見のためであつて未知の新プロセスによつて從來製造不能であつたハロゲン化合物が合成されたという畫期的な進歩はフッ素化の一部を除いてはほとんどなかつたと云える。

2. 鹽 素 化

脂肪族の鹽素化で進歩の見られたのはその低級同族體に於けるものである。Wilson 及 Howland はメタンの鹽素化に於ける反應溫度, 流速比, メタン-鹽素比, 吹込管口径等が反應に及ぼす影響を検討し Pease 及 Walz は高温に於けるメタンの鹽素化に及ぼす酸素の影響を調べメタンと鹽素の濃度に比例する反應が酸素があると鹽

素濃度の 2 乗に比例し酸素濃度に逆比例するがメタン濃度には無關係であることを知つた。エタンの鹽素化で新しいものはエタンに 0°C で四エチル鉛を飽和させたものを 132°C で鹽素と酸素と働かすもの、30%濃鹽酸中で光をあてゝ行ふもの、325~500°C でオキシ鹽化銅の存在で行ふもの等の特許である。又エタンの氣相鹽素化をフッ素で始動すれば室温でも定量的に進行し又一般に有機物を液體鹽素に溶かしフッ素を吹込めば望み通りの段階まで鹽素化することが出來、これは n-ヘキサン、n-ペンタン、シクロヘキサン、パラフィン蠟、ベンゼン、トルエン其他にも應用出来るし芳香族では置換と附加が同時に起るといふ。Rust 及 Vaughn はオレフィンを 250°C 以上で 2~2V% 以下の酸素の存在で鹽素化すると主として置換が起ることを知つた。これは一般に酸素が置換をさまたげることから見て豫期されなかつた發見である。同氏等は又 0.002 モル% の四エチル鉛の存在で 200°C 又はそれ以下でエチレン及プロピレンを鹽素化し四エチル鉛から遊離するエチル基が附加作用を促進することを認め、更に一般に有機金屬化合物及遊離基を生じ得る物質は飽和脂肪酸の鹽素化にも反應始動劑として有效であるとしている。一般に不飽和化合物に鹽素を附加させて行ふ鹽素化いゝゆる Hydrochlorination, その中特にアセチレンと鹽素との反應は鹽化ビニルの製造法として盛に研究された。活性炭に HgCl₂ を加えた觸媒上に 100°C でアセチレンに少量の鹽酸ガスを加えたものを通し出來た混合ガスに鹽酸ガスを加えながら 135°C で循環するもの、上の觸媒をそれを溶かさない不活性溶媒中に散らして原料混合ガスを通すもの、上の觸媒に第一硝酸セリウ

*保土谷化學工業株式會社研究所

ムを加え 100°C で 98~100% の轉化率を得るもの⁽¹⁾を鹽化水素とアセチレンを 2:1 モル比に混ぜ 10% の H_2O_2 と 90% の $\text{Al}(\text{OH})_3$ から成る觸媒上に 100°C で通して收率 100% というもの⁽⁴⁷⁾、 AlCl_3 の 5.4% 鹽化エチル溶液中で 10~15°C でやるもの⁽¹³⁾等があるがいずれも特許であるから検討の要がある。又 Billitzer は鹽化カルシウムを加えたエチルアルコールに鹽酸水溶液を働かして約 100% の轉化率で鹽化エチルを得ている⁽¹⁴⁾。アルコールを鹽素化してクロラールを得る反應も DDT の躍進に關連して研究されたが發表は少く從來の域を脱しなかつた。又 Kearns, Ingle 及 Metcalf はヘキサクロシクロペンタジエンとシクロペンタジエンの反應生成物に鹽素を附加して得た $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_8$ の殺蟲性を報告したがこれは DDT, BHC より有効といわれる新殺蟲劑クロルデーソ (Chlordane)⁽¹⁷⁾である、なお脂肪族炭化水素の鹽素化についての綜説には Ewell, Egloff 及 Alexander 及 Hirschkind のものがある⁽¹⁸⁾。

芳香族の鹽素化の研究はほとんどベンゼンからの BHC の製造に集中されたが源理的に見ればベンゼンに 1~2% の NaOH 水溶液の存在で鹽素を附加させるものとベンゼンだけを光の存在で鹽素化するものとに大別され粗製品中の最有効成分 γ -ベンゼンヘキサクロライドの含有量は 12~14% であるがジベンジルジサルファイドを加えればそれが 15~25% に増すという特許がある⁽²¹⁾。ベンゼンの核鹽素置換については新機軸は見られなかつたが非連続及連続式鹽素化に於ける鹽化物も未反應物の比を容易に算出し得るようにした MacMullin の式は注目されてよい⁽²²⁾⁽²³⁾。

3. フッ素化

フッ素が初めて Moissan により HF に溶かした KF 溶液を電解し得られたのは 1886 年だったが 1942 年の初めにはまだ市販されるほどの量は製造されていなかった。所が原子爆弾の製造が計畫されプルトニウム製造用⁽²⁴⁾金属ウラニウムの原料として UF_4 が、又一方ウラニウム爆弾用 U^{235} をその 142 倍も多く共存する U^{238} から擴散法によつて分離するために UF_6 (沸點 56.2°C) の氣體を利用することになったため急速に大量のフッ素及 HF が必要となり全米國の工業力を擧げてその工業的生産に着手し同時にその壓縮、貯藏その他の工業的取扱技術が進歩したので初めて大規模な有機物フッ素化の研究が興つて來た (フッ素の化學及其應用の全般については 1945 年までの有機フッ素化合物については (27) 参照)。そもそもフッ素を直接に有機化合物と反應させるとフッ

素置換の反應熱が大きいのと F 原子による連鎖反應が起り易いために發火、爆發の事故を起し易く又一般に C-C 結合が切れるために原料と同一炭素骨格をもつたものの收量は少い。たとえばベンゼンにフッ素を働かすと CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} , C_6F_{10} , C_6F_{12} , C_6HF_{11} , $\text{C}_{12}\text{F}_{22}$ 及環狀の C_6F_{12} , C_6HF_{11} 等が出来る。この反應を調節するために Cady はフッ素を窒素でうすめ、發生する熱を平均するために AgF_2 で被つた銅線又は銅あみを詰めた器中で炭化水素ガスと反應させる方式を考案した。又上の燃焼及爆發を防ぐ方法として AgF_2 , CoF_3 , MnF_3 , CeF_4 , PbF_4 , BiF_5 等の金屬フッ化物が使われる。特に CeF_4 を 100~500°C で使うと元の炭素骨格をこわさず⁽²⁸⁾にフッ素の附加及鹽素との入替えを行い得る。この他のハロゲン原子と F との入替えは取扱が樂で安い HF と SbCl_5 でやるので古くから廣く使われ又 CCl_4 に HF と TiCl_4 を働かすと CCl_2F_2 になるが、 CCl_4 に HF と Cr 及 Fe のフッ化物を 70~1000°C で繰返し働かすとほとんど全部 CF_4 になる。最近では有機物を HF 電解槽中に入れて圓滑完全に C_mF_n にする方法、更に Hg , Sb , Al , Fe 等のフッ化物の存在で炭素に直接 F を働かして C_mF_n にする方法が考案された。又 α -ジクロロベンゼンに 300~400°C で $\text{AgF}_2 + \text{MnF}_3$ を働かすと ClF_{11} 及 F_{12} -シクロヘキサンになる⁽³⁵⁾。一方最初に市販されたフッ素含有高分子はポリテトラフルオロエチレン (Du Pont 社の Teflon)⁽³⁶⁾であるが、その單量體たるテトラフルオロエチレンはクロロジフルオロメタンの熱分解によつて得られ Park の詳しい研究があり、Teflon の廢品からは熱分解によつて單量體が回收出来る。又フッ素含有の脂肪酸を得るにはフッ素含有オレフィンをアルカリ性で酸化する珍らしい方法によつている⁽⁴²⁾。

4. 臭素化

この分野で工業的に重要な進歩はほとんどなかつた。たゞ最近研究室的臭素化反應の新方式として脂肪族及芳香族カルボン酸のアミド又はイミドの N-ブロム置換體を臭素化劑とする方法、特に N-ブロモコハ酸イミドとその關連化合物を用いるものは Wohl-Ziegler 反應と呼ばれ既に 120 以上の報文が出ていることは注目に値する⁽⁴³⁾。

5. ヨウ素化

この分野では工業的、純粹化學的兩面共に特記すべき進歩は認められなかつた。

附 この 10 年間に進歩した耐ハロゲン及耐ハロゲン化水素酸材料には Karbate 系樹脂充填炭素製品、Teflon⁽⁴⁴⁾

系樹脂製品及³⁹⁾ Tantalum 金属製品⁴⁵⁾があり、欧米に於ては既にこれらの製品に硝子性ホーロー引鐵器、マイレックス硝子等を理想的に組合せてほとんど半永久的なハロゲン化装置を建設し優秀なハロゲン化製品を量産している。⁴⁶⁾

(昭和 23 年 3 月 13 日受理)

引用文献

1. Wilson, Howland, *Fuel*, **28**, 127-35 (1949)
2. Pease, Walz, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3728 (1931)
3. U. S. P. 2,299,441 (1943)
4. " 2,393,509 (1946)
5. " 2,498,552 (1950)
6. McBee, Bittles, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1612 (1948)
7. U. S. P. 2,278,527 (1942)
8. U. S. P. 2,284,479 (1942)
9. B. P. 542,913 (1942)
10. U. S. P. 2,329,795 (1944)
11. " 2,407,039 (1947)
12. " 2,446,123 (1948)
13. Can. p., 448,020 (1948)
14. Billitzer, *Australian Chem. Inst. J. and Proc.*, **15**, 261-67 (1948)
15. Parks, Katz, *OPRD Research Rhode Island State College* (1944)
16. U. S. P. 2,478,152 (1949)
17. Kearns, Ingle, Metcalf *J. Econ. Entomol.*, **38**, 661 (1945)
18. Ewell, "Unit Processes in Org. Synth. (Groggins)" p. 182-5 (1947)
19. MacMullin, *Chem. Eng. Progress*, **44**, 183-8 (1948)
20. Hirschkind, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2749-52 (1950)
21. Gunther, *Chemistry & Industry*, **65**, 399 (1946)
22. U. S. P. 2,218,184 (1941)
23. " 2,499,120 (1950)

24. B. P. 607,326 (1948)
25. MacMullin, *Chem. Eng. Progress*, **44**, 183-8 (1948)
26. *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 3 月號 (1947) フッ素化学特集
27. Bigelow, *Chem. Rev.*, **40**, 52 (1947)
28. Cady 等, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 290-2 (1947)
29. Fowler 等, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 343-5 (1947)
30. McBee, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1615 (1948)
31. U. S. P. 2,493,007 (1950)
32. " 2,493,008 (1950)
33. " 2,005,710 ; 2,005,707 (1935) ; 2,062,743 (1936)
34. McBee 等, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 404 (1947)
35. U. S. P. 2,458,551 (1949)
36. Simons, *J. Electrochem. Soc.*, **95**, 47-53 (1949)
37. U. S. P. 2,456,027 (1948)
38. " 2,480,081 (1949)
39. Reinfew, Lewis, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 870 (1946)
40. Park 等, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 354-8 (1947)
41. U. S. P. 2,394,581 (1946)
42. Henne, Lroth, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1820 (1947)
43. Dierassi, *Chem. Rev.*, **43**, 271-317 (1948)
44. Gaylord, *Chem. Eng.*, **56**, 231 (1949) ; 有合化, **9**, 50 (1951)
45. Scribner, *Chem. Eng.*, **56**, 235 (1949)
46. Shearon, Hall, Stevens, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1812-20 (1949) [トルオール鹽素化工場の實例]
47. B. P. 611,915 (1948)

綜合文献

McBee, Pierce, *Unit Processes Annual Review "Halogenation"*

Ind. Eng. Chem., **40**, 1611-19 (1948)

引用文献数 207

Ind. Eng. Chem., **41**, 1882-87 (1949)

" 123

Ind. Eng. Chem., **42**, 1694-98 (1950)

" 103