

# 塩化パラフィンの利用研究 (第4報)

## 塩化パラフィンの反応性について

井 沢 正 一  
加 藤 茂 昭  
国 光 嘉 彦

### Studies on the Utilization of Chlorinated Paraffin [4]

#### Reactivity of Chlorinated Paraffin

Shoichi Izawa  
Shigeaki Kato  
Yoshihiko Kunimitsu

The reaction conditions which distinguish the differences of reactivity between 1ry, 2ry- and 3ry Cl were obtained by using 1-chlorooctane, 2-chlorooctane and 3-chloro-3-methyl heptane, and then applying these conditions to the chlorinated paraffins, their reactivity was examined.

The results were as follows:—

- 1) Chlorinated paraffins contain ca. 0.9% 3ry-Cl which is independent on their chlorination degree.
- 2) Chlorinated paraffins also contain some inactive Cl that undergoes neither  $S_N1$  substitution, dehydrochlorination nor producing 4ry ammonium salt by pyridine.
- 3) The composition of the inactive Cl and the 3ry-Cl in total combined Cl is dependent on Cl-content of chlorinated paraffins. With higher Cl-content, the inactive Cl increases and the 3ry-Cl decreases. Their composition, in CP40 for example is:—

inactive Cl	ca.	8 %
3ry-Cl	ca.	2.3%

#### 1. まえがき

塩化パラフィンを原料とする合成化学は、石油化学の分野では著しく発達が遅れていて体系立った組織的研究に乏しく、実用に供されている誘導体は“Parafflow”, “Santpour”系の潤滑油流動点降下剤を除いて他に見るべきものがほとんどない現状である。

塩化パラフィンを新しい合成原料としての見地から考える場合には、これが1級、2級および3級塩素を含む多塩化物であり、その反応性を明らかにして特性に応じた、利用法を確立することが重要である。

各級塩化物の組成を律する Hass の法則<sup>1)</sup>をパラフィンワックスに適用し、原料パラフィンワックスは側鎖が少く n-パラフィンに富んでいることを併せ考

えると、塩化パラフィンには2級塩素が大部分を占め、1級および3級塩素は極めて少ないと思われる。

従来有機ハロゲン化合物の親核置換反応には多数の研究があるが、塩化パラフィンについては置換反応として  $S_N2$ 型および  $S_N1$ 型、脱塩化水素反応として E2型および E1型を考えなければならない。3級塩素は Prévost ら<sup>2)</sup>が認めているごとく、アルコールなどの溶媒中ではカルボニウムイオンと塩素イオンとに解離していわゆる  $S_N1$ 型の置換反応を行うから、アルコール性硝酸銀の作用により、塩化銀が沈殿することが考えられる。

功刀氏ら<sup>3)</sup>はアルコール性硝酸銀、ピリジンとの反応により、イソオクタン-塩化物の1級、2級および3級各塩素の反応性の相違を区別し得る実験条件を求

めたが、本報ではこれを構造既知のオクタン一塩化物について再検討し、その条件を塩化パラフィンに適用してその反応性をしらべた。

この結果、塩化パラフィンの熱および光安定性改善に資すると同時に、その誘導体研究に有用な興味ある知見が得られたので、概要を報告する。

## 2. 実験の部

### 〔1〕試料の調整

(1) 1-クロロオクタン (1-Cl C<sub>8</sub>),

2-クロロオクタン (2-Cl C<sub>8</sub>)

文献<sup>4)</sup>記載の方法で合成した。得られた生成物は表1に示したごとくである。

(2) 3-クロロ-3-メチルヘプタン (3-Cl-3-Me C<sub>7</sub>)

まず Spassow の方法<sup>5)</sup>で2-エチルヘキサノールより2-エチルヘキシルアセテートを得、これをさらに熱分解により<sup>6)</sup>2-エチルヘキセン-1を合成した。

bp : 42°C/50mmHg,  $n_D^{20}$  : 1.4156

次に2-エチルヘキセン-1を56gr(0.5モル)とり、これを0°Cに冷却し、乾燥した塩化水素を導入して飽和させ、5°Cで1時間かきまぜを行い、蒸留により収率73%で3-クロロ-3-メチルヘプタンを得た。(cf. 表1)

表 1

	bp (°C/mmHg)	$n_D^{20}$	塩素含量 (%)	
			計算値	実測値*
1-Cl C <sub>8</sub>	63.5—64.5/9	1.4306	23.85	23.44
2-Cl C <sub>8</sub>	48.0—49.0/7	1.4267	〃	23.84
3-Cl-3-Me C <sub>7</sub>	54.5— 55.0/15	1.4324	〃	23.70

(注) \*塩素含量の定量はセミマイクロ・ブタノールナトリウム法<sup>7)</sup>によった。

(3) 塩化パラフィン (CP)

工業用120°Fパラフィンワックスを常法により所期の塩素含量となるまで塩素化し、これを脱酸操作により未反応吸着塩素および生成塩化水素を完全に除去した。

供試塩化パラフィンの種類と性状、分析結果を表2に示す。

### 〔2〕アルコール性硝酸銀との反応

98%エタノールに硝酸銀を飽和したアルコール

表 2

	$d_4^{20}$	塩素含量* (%)	酸 価
CP20	0.924	17.40	0.012
CP30	1.048	30.79	0.018
CP40	1.142	39.75	0.023
CP50	1.300	49.57	0.032

(注) \*塩素含量の定量は密閉燃焼法<sup>8)</sup>によった。

性硝酸銀(0.1595N)15ccを所定温度で試料0.2grに加え、一定時間反応させた後水で約50ccに希釈し、Volhard法により反応塩素量を求める。

### 〔3〕ピリジンとの反応

試料約0.8grを精秤し、ピリジンと共にガラス管(内径10mm, 厚さ1mm, 長さ400mm)に封じ込み、定温空気浴中で加熱して反応させる。放冷後水で洗い出し、フェノールフタレインを指示薬としてN/4カセイソーダで滴定して脱塩化水素量を求める。

次に中和した反応物を硝酸酸性にした後、N/3硝酸銀20ccを加え、Volhard法により塩素イオンの全量を求める。かくして

第四アンモニウム塩を作った塩素

= (Volhard法より求めた塩素イオンの全量)

— (脱塩化水素した塩素量)

を求めた。

## 3. オクタン一塩化物の反応性

### 〔1〕アルコール性硝酸銀との反応

1-Cl C<sub>8</sub>, 2-Cl C<sub>8</sub>, 3-Cl-3-Me C<sub>7</sub>をそれぞれアルコール性硝酸銀と10~80°Cで3時間反応させた結果を図1に示す。

反応温度10~30°Cの範囲では、1級、2級塩素の反応率は1%以下でほとんど反応しないといっているが、3級塩素は20°Cで99.5%の反応率を示し、定量的に反応することがわかる。

次に反応温度20°Cで10~240分間反応させた結果を図2に示す。

反応時間240分以下では、1級、2級塩素の反応率は0.5%以下で、ほとんど反応しないが、3級塩素は120分以上で反応が完結する。

したがって3級塩素はアルコール性硝酸銀によつて定量可能であり、反応条件は20°C、3時間の反応が適当である。

### 〔2〕ピリジンとの反応

1-Cl C<sub>8</sub>, 2-Cl C<sub>8</sub>, 3-Cl-3-Me C<sub>7</sub>をそれぞれ

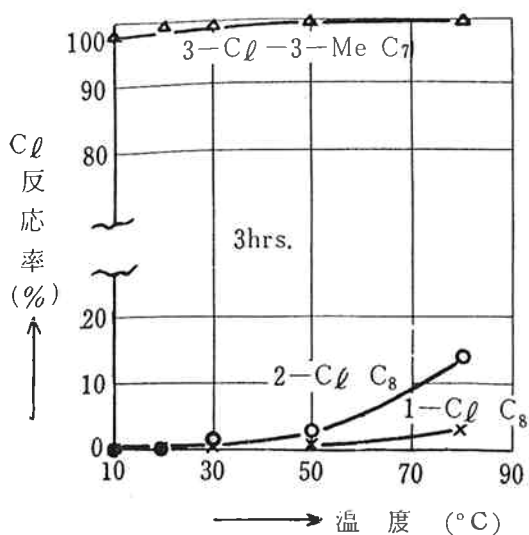


図 1

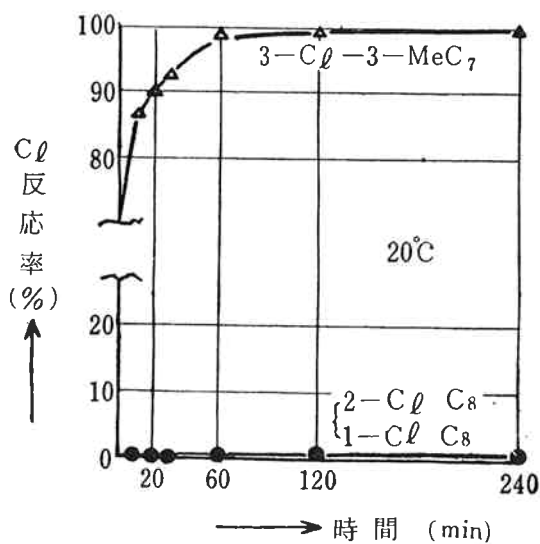


図 2

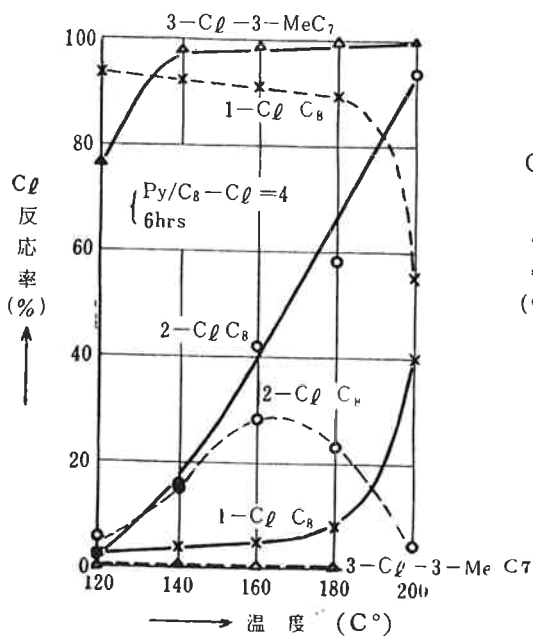


図 3

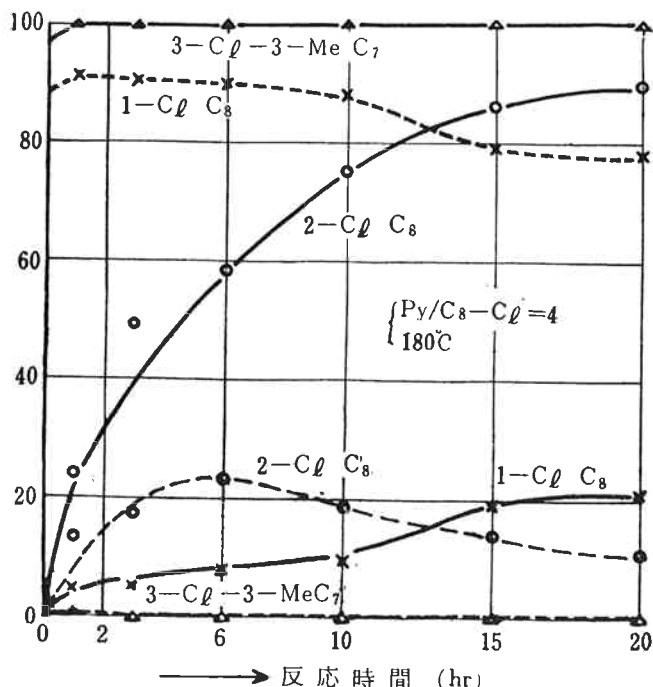


図 4

れピリジンとモル比 1 : 4 とし、120~200°C で 6 時間反応させた結果を図 3 に示す。

1 級塩素は 180°C まではその 90% 以上が第四アンモニウム塩を生成し、E 2 型の脱塩化水素を受けるものは 10% 以下に過ぎないが、反応温度が 180°C 以上となると脱塩化水素が急激に増大する。

3 級塩素はほとんど第四アンモニウム塩を生成せず脱塩化水素が支配的である。160°C 以上でこれがほぼ 100% に達する。

2 級塩素のピリジンに対する反応性は極めて乏しく 120°C における全反応率は 20% 以下に過ぎない。反応温度の上昇に伴って全反応率が急激に増加し 200°C でほぼ 100% に達する。この過程において 160°C 以上では脱塩化水素が支配的となる。第四アンモニウム塩生成は 1 級塩素に比してはるかに少なく、160°C において最大値 28.1% を示すに過ぎない。

オクタン塩化物とピリジンとのモル比を 1 : 4 とし 180°C で 1~20 時間反応させた結果を図 4 に示した。

1 級塩素は 10 時間以下の反応において、脱塩化水素が 10% 以下であり、第四アンモニウム塩生成はほぼ 90% に達する。10 時間以上となると脱塩化水素が約 20% を占めるようになり、第四アンモニウム塩生成が減少する。

3 級塩素は 1 時間以上でほとんど定量的に脱塩化水素し、第四アンモニウム塩は生成しない。

2級塩素はピリジンに対する反応性に乏しいため、反応を9時間以上行って、全反応率を90%とすることができる。この過程において脱塩化水素は経時的に増大していくが、第四アンモニウム塩生成は6時間で最大となり、それ以後は徐々に減少する。

次にオクタン一塩化物とピリジンとのモル比を2~6とし、180°Cにて10時間反応させた結果を図5に示す。

オクタン一塩化物1モルに対してピリジン2モル以上を用いれば、1級、3級塩素は脱塩化水素、第四アンモニウム塩生成は一定値を示し、反応を完結することができる。2級塩素は2-C1 C<sub>8</sub> 1モルに対してピリジン4モルで第四アンモニウム塩生成率が最大となる。

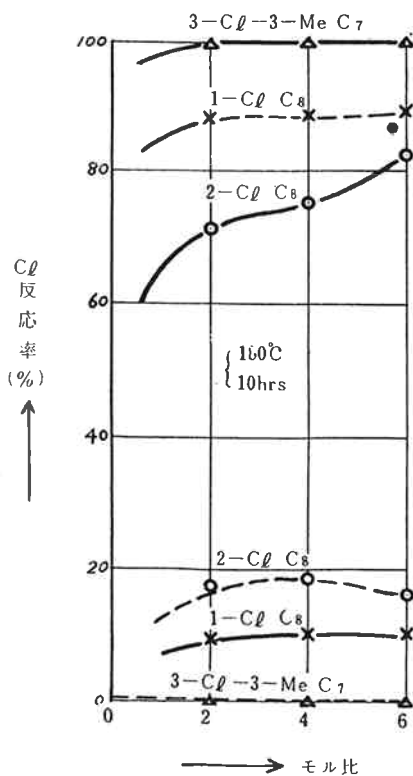


図 5

(注) 図3~図5において図中の  
 実線: 脱塩化水素  
 鎖線: 第四アンモニウム塩 を示す。

#### 4. 塩化パラフィンの反応性

##### (1) アルコール性硝酸銀との反応

CP40にアルコール性硝酸銀を20°Cで反応させ、反応時間とC1反応率の関係を求めたのが図6である。1時間以上の反応ではC1反応率はほぼ一定で約2.3%となる。これは全塩素に対する3級塩素の含有率を示すものと考えられる。

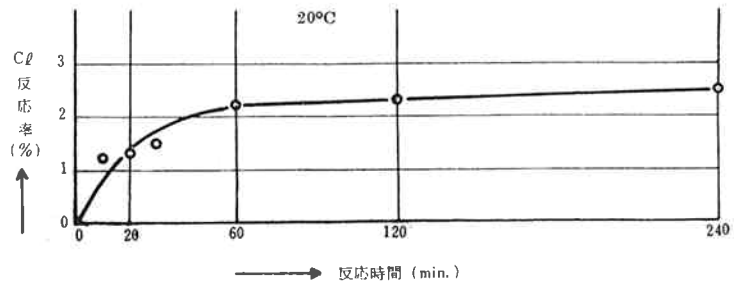


図 6

塩素含量の異なる塩化パラフィンの反応性を示した表3から、アルコール性硝酸銀との反応においては、低塩素含量の塩化パラフィンほどC1反応率が大きいことが認められる。これはHassの法則<sup>1)</sup>により3級水素が2級、1級水素に比して塩素との置換速度が大きいためにパラフィンの低塩素化物ほど全結合塩素に対する3級塩素の割合が大きくなることによると考えられる。またこのS<sub>N</sub>1反応を行うような3級塩素の塩化パラフィン中の含量はほぼ一定で0.9%存在する。これが塩化パラフィンの熱および光に対する安定性を低下させる原因と考えられる。

##### (2) ピリジンとの反応

CP40の塩素1当量に対するピリジンの量を4モルとし10時間反応させ、反応温度とC1反応率との関係を示したのが図7である。脱塩化水素は反応温度の上昇に伴って著しく活発となるに反し第四アンモニウム塩生成は低下する。これは各級のオクタン一塩化物では認められなかった傾向である。

次にCP40の塩素1当量に対するピリジンの量を4モルとし180°Cで反応を行い、反応時間とC1反応率との関係を求めたのが図8である。脱塩化水素は3時間まで急激に上昇し、10時間以上ではほぼ一定値を示す。第四アンモニウム塩生成は3時間で最大となり、さらに反応時間が長くなると逆に低下する。全反応率は10時間以上で一定値、約92.5%に達し、100%の反応率は望めない。これはオクタン一塩化物と異なった結果であり、かなり安定な塩素の存在することを示している。

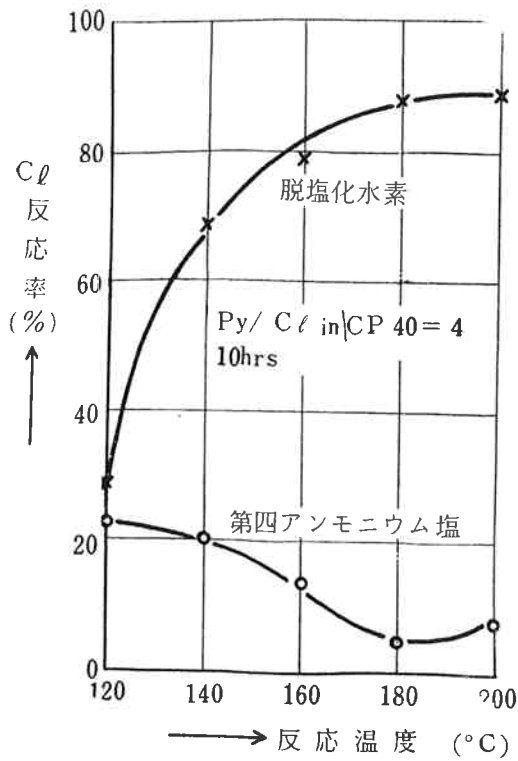


図 7

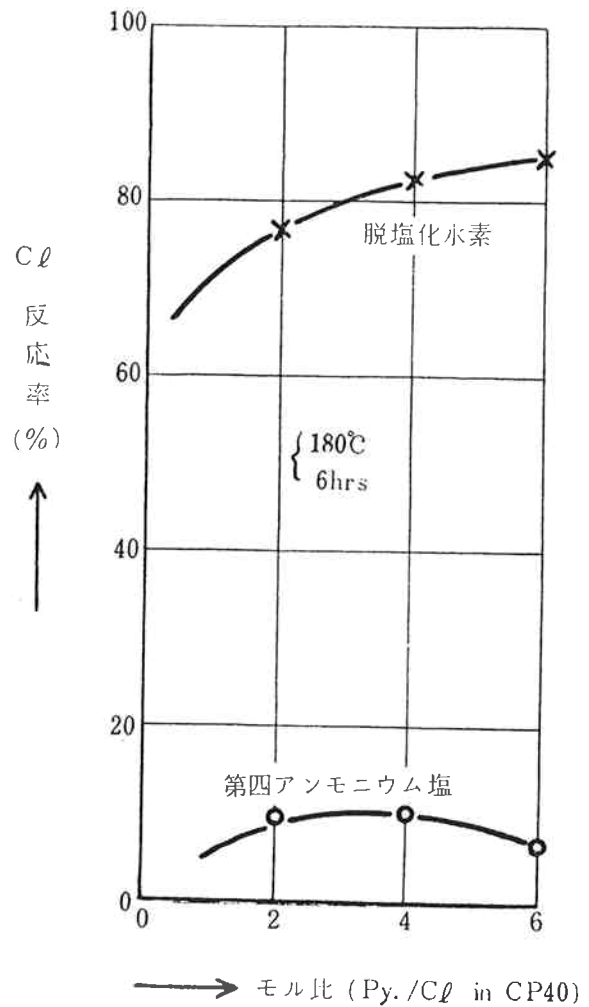


図 9

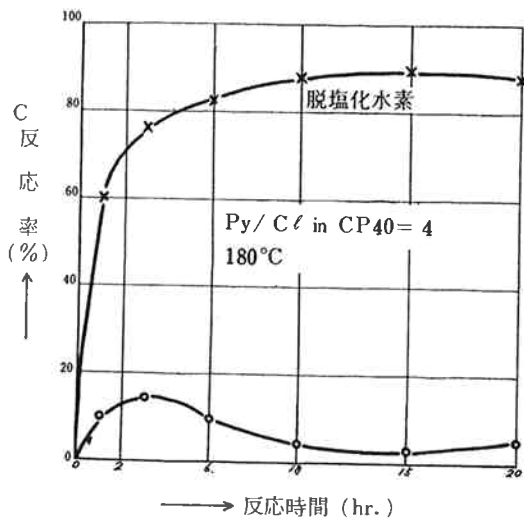


図 8

図9には180°Cで6時間反応を行い、CP40の塩素1当量に対するピリジンのモル比を変えてその影響をしらべた結果を示す。

これから全反応率は若干低い、2-クロロオクタンとはほぼ同様な傾向が認められた。全反応率はピリジンのモル比4以上で一定値92.5%に達する。

表 3

	アルコール性硝酸銀との反応(20°C 3hrs.)	ピリジンとの反応 (180°C, 10hrs., Py./Cl in CP=4)		
		全反応率 (%)	脱塩化水素 (%)	第四アンモニウム塩 (%)
CP20	5.4	93.6	79.9	13.7
CP30	3.0	94.9	85.5	9.4
CP40	2.3	92.1	87.8	4.3
CP50	1.9	91.3	90.8	0.5

塩素含量の異なる塩化パラフィンのピリジンに対する反応性は表3に示したごとくで、塩素含量の大なるものほど脱塩化水素が活発となり、第四アンモニウム塩の生成は低下する。また全反応率も若干低下する。これは vic-二塩化物、PVC の場合に認められたように<sup>9)</sup>多塩化物において塩素原子が近接すると第四アンモニウム塩が生成するよりむしろE2型の脱塩化水素が行われやすくなるものと思われる。

## 5. むすび

オクタン-塩化物を使って, 1級, 2級および3級塩素のアルコール性硝酸銀, ピリジンに対する反応性の相違を区別し得る実験条件を求め, これを塩化パラフィンに適用してその反応性をしらべ次の結論を得た。

(1) アルコール性硝酸銀との反応により, 3級塩素は定量可能であり, その最適反応条件は

反応温度 20°C

反応時間 3時間 である。

(2) 1級塩素はピリジンとの反応において, 180°C以下, 10時間以内の反応条件では, N-アルキル化により第四アンモニウム塩生成が極めて顕著であり, 塩化水素脱離反応は少ない。

(3) 2級塩素は(1)の反応条件下では, アルコール性硝酸銀とほとんど反応を行わない。またピリジンに対する反応性も低い。塩化物の塩素1当量に対してピリジン4モルの割合の混合物を封管中で180°C, 10時間加熱反応させると全反応率を90%以上とすることができる。反応温度を180°C以上とするか, 反応時間をさらに延長すると, N-アルキル化による第四アンモニウム塩の生成は低下し, E2型の塩化水素脱離反応が顕著となる。

(4) 塩化パラフィンには3級塩素が存在し, その含量はパラフィンの塩素化度に無関係で一定量, 0.9%存在する。これが塩化パラフィンの熱および光に対する安定性を低下させる原因と考えられる。

(5) しかし塩化パラフィンの塩素は, 大部分2級塩素

よりなるが, S<sub>N</sub>1置換反応も, ピリジンによる塩化水素脱離反応, N-アルキル化による第四アンモニウム塩生成も行わないようかなり不活性な塩素が若干存在することが認められた。

(6) 塩化パラフィンの塩素含量によって, 全結合塩素に対する不活性な塩素および3級塩素の割合が異なり, 塩素化度の大きいものほど不活性塩素の割合が増加し, 3級塩素の占める率は低下する。

CP40では次の割合となる。

不活性塩素 約 8%

3級塩素 〃 2.3%

終りに本研究に御指導と御便宜を賜った名古屋大学工学部石井義郎教授に謝意を表す。

## 文 献

- 1) H. B. Hass, E. T. McBee, P. Weber: *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 333 ('36)
- 2) Ch. Prévost & Eliane Singer: *Bull. soc. chim. Frans*, 1068 ('50)
- 3) 功刀, 松本: *工化*, **57**, 320 ('54)
- 4) A. I. Vogel: *J. Chem. Soc.*, **1943**, 638
- 5) A. Spassow: *Ber.*, **75**, 779 ('42)
- 6) A. J. Van Pelt, Jr & Jp Wibaut: *Rec. trav. chim.*, **60**, 55 ('41); *C. A.* **35**, 5090<sup>4</sup> ('41)
- 7) 木村: *工化*, **37**, 1310 ('34)
- 8) 高木, 藤井: *東洋曹達研究報告*, **3**, (No. 2), 52 ('59)
- 9) 井沢, 加藤, 国光: 未発表