VII. 2-イソプロペニル-4-メチルチアゾールとアセトフェノンの反応

II. と同様な装置中で 2-イソプロペニル-4-メチルチアゾール 3.5 g, アセトフェノン 6 g および細片にした金属ナトリウム 0.12 g を混合, かきまぜながら油浴中で加熱し, 140~150°C で 6.5 時間反応させる。赤色ペースト状の反応混合物を一夜放置後, 前と同様にして次の留分を得た。

No. 1 170~173°C/2.5 mmHg 1.5 g 淡黄色

No. 2 180~225°C/3 mmHg 0.5 g 橙黄色

No. 1 留分より 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンを生成させ赤色結晶 (mp 158.8~159°C) を得た。この物の分析結果は次のとおりである。予想した γ -[2-(4-メチル)-チアゾリル]-ブチル, フェニルケトンの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$ としての

	炭素	水素	窒素
理論値	57.403%	4.783%	15.945%
分析値	57.26%	4.85%	15.46%

VIII. 2-イソプロペニル-4-メチルチアゾールとプロピオフェノンの反応

前と同様に 2-イソプロペニル-4-メチルチアゾール 3.5 g, プ

ロピオフェノン 7 g, 細片にした金属ナトリウム 0.12 g を混合かきまぜながら 140~160°C で 6 時間反応させる。反応終了後, 前と同様に処理して次の留分を得た。

160~161°C/2 mmHg 3 g 無色

この留分より 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンを生成させ黄色結晶 (mp 117.5~119°C) を得た。この物の分析結果は次のとおりである。

α -メチル- γ -[2-(4-メチル)-チアゾリル]-ブチル, フェニルケトンの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_4\text{S}$ としての

	炭素	水素	窒素
理論値	58.278%	5.077%	15.452%
分析値	58.31%	4.98%	14.98%

IX. 2-イソプロペニル-4-メチルチアゾールとマロン酸エステルとの反応

IV と同様に反応させたが, 単純な生成物は得られなかった。

総括

- 2-ビニルキノリンおよび 2-イソプロペニル-4-メチルチアゾールを合成し, そのミハエル型縮合反応を行った。
- 2-ビニルキノリンにおいてはアセトフェノン, プロピオフェノンおよびマロン酸エステル, それぞれ予想した生成物を得たが, 2-イソプロペニル-4-メチルチアゾールとマロン酸エステルの場合は単純な生成物が得られなかった。
- プロピオフェノンの場合に比較して, アセトフェノンの場合の収率の悪いのはアセトフェノンがナトリウム触媒により自己縮合して水を生成するためであると思われる。事実この場合には反応中に水の生成を認めた。

(280) 繊維不均一硝化反応の速度†

(昭和 30 年 5 月 11 日 受理)

羽山 茂*

四塩化炭素-硝酸-無水酢酸系混酸を人絹に作用させると特定の組成において繊維不均一反応¹⁾を行う。この反応は硝化液の繊維内拡散により進行²⁾すると考えられるので, 反応の進行状態を調べて繊維の組織状態を推論しうる。本報ではこの点を明らかにする目的で硝酸と無水酢酸の組成を 1:1 とし, 四塩化炭素の希釈度を変えた数種の硝化液を用いて人絹を硝化し, その反応速度形式を考察した。

I. 実験方法

試料ならびに硝化方法 既報²⁾と同じである。用いた硝化液組成は第 1 表にまとめて示した。

† 本報を「繊維不均一反応の研究 (第 2 報)」とする。

* 山形大学工学部：米沢市。

1) S. Okajima, S. Hayama, K. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan* 26, 322 (1953).

2) 羽山, 工化 58, 777 (1955).

硝化率測定 硝化物は十分水洗後, アセトン水溶液³⁾ (容積比 2:1) に入れて 40°C に 2 時間温め, 表面の硝化部分を膨潤させて繊維内付着物を除き, さらに 60°C の温水で 30 分洗浄する。こののち重量法²⁾で求めた硝化率は窒素量より求めた理論曲線とよく一致した (第 1 図)。窒素の測定は硝化物を純硫酸に溶かし, ルンゲの窒素計に移したのち, 同量の 50% 硫酸を加えてよく振り, 冷却後常法により計算する。

第 1 表		液量/繊維素=200							
硝酸/硝酸+無水酢酸=0.5		記号							
混酸濃度		A	B	C	D	E	F	G	H
硝酸+無水酢酸/四塩化炭素	1/5	1.4/10	1/10	0.8/10	1/15	0.3/10	0.25/10	0.2/10	
硝酸濃度 C (%)		8.34	6.14	4.54	3.70	3.12	1.45	1.22	0.98

II. 実験結果

硝化率と窒素 実験値を第 1 図に示す。実線は理論曲線である。

3) P.C. Scherer, N.J. Crookston, *J. Polymer Sci.* 14, 130 (1954).

第 1 図

反応速度 第1表の硝化液を用いて 20°C の一定温度で人絹を硝化し、硝化率の時間的変化を求めると第2図（ベンベルグ人絹）、第3図（ビスコース人絹）を得た。図より混酸の希釈度が増すと反応速度は明らかに低下するが、きわめて希薄な混酸でも僅かに硝化作用が認められる。アセチルナイトレートの硝化作用²⁾は著しく強いので、ごく少量存在しても繊維表面反応が起るものであろう。

第 2 図

第 3 図

反応速度に及ぼす温度の影響 第2図には希釈度 1/10 の硝化液を用いて温度を変え、10°C、2°C で実験した値を併記した。

ビスコース人絹の異常性 第3図のビスコース人絹では濃い硝化液でも反応初期、すなわち表面部分（硝化率 20% 程度）で硝化率と時間の曲線は一度彎曲し、内部に入ると急に反応し易くなる傾向がある。この複雑な反応様式は繊維内外で組織が異なると考えれば説明されるであろう⁴⁾。

III. 考 察

繊維不均一硝化反応の進行は本実験の条件では既報²⁾で説明し

4) 羽山, 工化誌 投稿予定 (人絹の組織と試薬浸透性)。

たように、硝化液中のアセチルナイトレートが繊維内部へ拡散進入して未反応界面に達すれば、その一部がエステル化反応を行って酢酸を生成し、残りは酢酸とともに硝化能力をもたぬ液組成をつくり、そのまま残る。したがって外的条件が一定な場合（特別なきまぜを加えない）、細長い円壱（半径 r_0 ）からなる繊維を考えると、反応速度はおもに反応界面の形状（ $2\pi r$ ）および硝化液の繊維内拡散速度（ v ）に支配される。

1. 反応速度基本式 これより反応速度式は

$$dy/dt = k \cdot 2\pi r \cdot v \quad (1)$$

ここに y は硝化率で水酸基のエステル化度 $x/3$ で表わす。 t : 時間, k : 係数, r : 円壱の中心から反応界面までの半径

$$\text{今 } \gamma = r/r_0, \quad y = 1 - \gamma^2, \quad P_r = 1 - \gamma \quad (2)$$

の変換を行えば、(1) 式の代わりに

$$dy/dt = 2\gamma \cdot dP_r/dt \quad (3)$$

をうる。 dP_r/dt は反応界面の移動速度を表わすので、これを(1) 式の v と置き換えれば、(3) 式は反応速度基本式となる。 dP_r/dt に適当な形を与えて y を計算し、実験値と比較すれば反応速度形式が決定される。

2. 速度式の適合性 D を硝化液の繊維内の拡散定数, D/r_0 を恒数として次の4種の反応界面の移動形式について計算した。

a. $dP_r/dt = D_a/r_0$, $P_r = D_a t/r_0$ の場合、(3) 式より

$$dy/dt = 2 D_a \gamma/r_0 = K_a \gamma \quad (4)$$

$$y + y^2/4 + y^3/8 + \dots = K_a t \quad (5)$$

b. $dP_r/dt = D_b \gamma/r_0$, $P_r + P_r^2/2 + P_r^3/3 + \dots = D_b t/r_0$ の場合

$$dy/dt = K_b (1 - y) \quad (6)$$

$$-\ln(1 - y) = K_b t \quad (7)$$

c. $P_r^{1.5} = D_c t/r_0$ の場合

$$y + 1.25 y^2 + 0.46 y^3 + \dots = K_c t \quad (8)$$

d. $P_r^2 = D_d t/r_0$ の場合⁵⁾

$$y^2 + y^3/2 + 5 y^4/16 + \dots = K_d t \quad (9)$$

が得られる。(5), (7), (8), (9) の関係をグラフに描けば第4図の実線 I~IV となる。これらとベンベルグ人絹の実験値 (○印) を比較すれば、II の曲線に近い。次に a~d に仮定した $P_r \sim t$ の関係を第5図に描いて同じく実験値と比較すれば、やはり II の曲線によく適合する。 P_r の値は表面の硝化部分を純アセトンに溶解除去後、水硫化アンモニウムのメタノール溶液を用いて脱硝水洗し、絶乾重量 W_d を求めて $1 - (W_d/W)^{1/2}$ により計算される。以上により、この実験条件では(6) の速度式で硝化が進行する。これは、均質組織内の拡散方程式を解いて得られる

第 4 図

5) 厚木, 石原, 工化 31, 1110 (1928).

第 5 図

曲線 (IV に近似) と一致しない。この原因はよくわからないが、繊維の表面で反応しにくく内部で反応しやすい状態にあることを示すものである。次に第 2 図の実験値を (7) 式に入れて $Kt \sim t$ の関係を求めると、第 6 図に示すように混酸濃度 1/15 以上では原点を通る直線となるが、それ以下の濃度では屈折線となり、(7) 式が合わない。

第 6 図

3. 硝化温度の影響 ベンベルグ人絹を混酸濃度 1/10 の硝化液で 20°C, 10°C, 2°C の温度を変えた条件で硝化した値 (第 2 図) は、(7) 式によく適合し、 K は反応温度 10°C の低下により約 1/2 となる。 $\log K$ と $1/T$ を点綴すれば 3 点ではあるが、ほぼ直線となった (第 7 図)。この傾斜より見かけの活性化エネルギーを求めると 10.6 kcal/M の値を得た。この値は Meller⁶⁾

第 7 図

が繊維素の加水分解で得た試薬の「活性拡散」による値 14 kcal/M に近い。そして単なる液状拡散による値 2~4 kcal/M^{6,7)} と違って、反応条件が加味された値と考えられる。

4. ビスコース人絹の異常性 ビスコース人絹は反応初期に

6) A. Meller, J. Polymer Sci. 10, 218 (1953).

7) L. A. Hiller, *ibid.* 14, 565 (1954).

$\log P_r \sim \log t$ のグラフを描けば直線となり、その傾斜は 1/2 で d の式 (曲線 IV) が満足される。それに対して反応が内部に進むと様子が違って来る。第 3 図の値から第 6 図と同様なグラフを描くと第 8 図が得られ、原点付近を除いて点綴すれば大体原点に向う直線となる。この場合も混酸濃度の低い液では屈折線となる。

第 8 図

第 9 図

5. 反応速度恒数 (6) の速度式に適合する混酸濃度の硝化反応では第 6, 8 図の直線の傾斜より K が決定される。 K は硝化液中の硝酸濃度 C の函数となり、 $K = 2D/r_0 = f(C)$ の形で与えられる。第 9 図に $K \sim C$ の関係を求めた。この図より二つの試料について

$$K = \frac{K_1 - K_2}{C_1 - C_2} (C - B) \quad (10)$$

の直線関係が得られる。 K_1, C_1, K_2, C_2 は実験値、 B は図の直線を延長して濃度軸と交わった点の C の値、 $B = 1.4\%$ に相当。

(10) 式を (6) 式に入れると

$$dy/dt = K(1-y) = (K_1 - K_2)(C - B)(1-y)/(C_1 - C_2) \quad (11)$$

繊維内部の硝化反応が (11) 式で進行する場合、反応界面の硝酸濃度 C は繊維表面の濃度より低下するのは当然であるが、(11)

第 10 図

式によれば、 $C > B$ の条件をみたさねばならない。これは本報の実験条件で繊維不均一硝化反応が進行するための条件と考えられる。この条件を検討する意味で次の実験を行った。ビスコース人絹を用いて混酸組成は一定で四塩化炭素の希釈度を極端に大きくした液で硝化した。第10図の横軸に C をとって示すと、 $C < 1\%$ では長時間後も反応は繊維内部に進行せず、 $C = 1.0 \sim 1.5\%$ で進行し易い状態となり、それ以上の濃度では時間とともに硝化率が增大する。したがって $C > B$ の条件は実験的にも大体満足される。硝化反応の機構よりもこの条件は一応期待されるものであろう。

次にベンベルグ人絹の反応速度恒数 K_I とビスコース人絹の K_{II} を比較すれば、第9図の実線の範囲内で等しい C に対して $K_I/K_{II} = 12.62$ をうる。 $r_{0I} = 7.5 \mu$, $r_{0II} = 15 \mu$ を用いれば、 $K = 2D/r_0$ の関係より $D_I/D_{II} = 6.31$ をうる。 K_{II} の決定には相当疑問があるが、全体の平均値と考えた場合、以上によりベンベルグ人絹ではビスコース人絹にくらべて硝化液の繊維内拡散が数倍大きいという結果になった。これは前者が後者にくらべて著しく疎な

組織を持つためと考えられる。

IV. 総 括

(1) 人絹に繊維不均一硝化反応を行わせ、その反応速度形式を検討して、1次反応の形式がよく適合することを確認した。

(2) 混酸濃度が極端に薄くなると、硝化液の繊維内拡散が困難となり、表面のみ反応する。

(3) 1次反応形式に適合する混酸濃度について反応速度恒数 K を求めると、 K は硝化液中の硝酸濃度 C とほぼ直線関係を示した。この直線を延長すれば C 軸を $B = 1.4\%$ の点で横切る。この関係を反応速度式に入れて人絹の繊維不均一硝化反応は $C > B$ の条件で進行することを推論した。

(4) 等しい濃度の混酸に対する K を比較して、ベンベルグ人絹はビスコース人絹より疎な組織をもつものと考えた。

(昭和29年4月2日、日化第7年会講演)

終りに懇切な御指導をいただいた東京都立大学岡島三郎教授に深甚な謝意を表する。

(281) 新聞紙中の未晒 S.P. の測定法¹⁾

(昭和30年5月23日受理)

千 手 諒 一*

(I) 緒 論

紙中に含有される未晒 S.P. は適当な色素でこれを染色し、顕微鏡試験でその概略を知ることができる。しかし方法が煩雑な上に不正確である。化学的な方法としては供試片中の碎木パルプ (G.P.) をフロログルチン塩酸溶液で染色し、その赤色の濃度を G.P. の既知量を含む標準品と比色するか、または吸着されなかったフロログルチンを定量して G.P. の含有量を求める方法^{2,3,4)}、あるいは α -ニトロアニリン⁵⁾、フェノールおよび芳香族アミン⁶⁾ の吸着量を求める方法等がある。また供試片中のリグニン量はもっぱら G.P. に由来するから、そのリグニン含量を測定して G.P. の含有量を知る方法もある。たとえば試験すべき紙の 1g が $N/10$ - $KMnO_4$ の 15cc を消費する速度を測定する方法⁷⁾、または硫酸法で試料中のリグニン含量を重量的に測定して G.P. の配合比を求める方法等⁸⁾ がある。しかし、これらの方法はいずれも多量にある G.P. の量を測定して間接的に少量の S.P. を求める方法

であるから、その誤差はきわめて大きい。分析の精度は少なくとも 1% 内外であることが望ましい。そのためには試料中の S.P. を直接測定する方法を考案することが必要である。著者はポリアミンによるコロイド滴定によって簡単にその目的を達することができたので、その概要を報告する。

(II) 測定法の原理

さきに著者は Glycol Chitosan (G. Ch) によって亜硫酸廃液中のリグニンスルホン酸 (L. S) を定量する方法を報告した⁹⁾。この原理は G. Ch の NH_2 基が L. S の $-HSO_3^-$ 基と化学量論的に結合することにある。未晒 S.P. 中のリグニンは L. S として存在するから、G. Ch を吸着するはずである。未晒 S.P. が塩基性染料でよく染色されるのもこの理である。G.P. 中のリグニンはスルホン化を受けていないから、強酸性の状態では G. Ch を吸着しないとえられる。故に試験すべき紙に酸性状態で一定量の G. Ch 液を加え、吸着されなかった G. Ch をポリビニル硫酸カリ (PVSK) で逆滴定すれば供試片 G. Ch の吸着量が測定できる。S.P. 配合比の既知のものについてあらかじめその G. Ch 吸着量を求め、これをグラフ (第1図) に画いておけば実測の G. Ch 吸着量から S.P. 配合比がわかるわけである。しかし、この際注意しなければならないことは S.P. による G. Ch の吸着量はその晒率によって変化することである。故に供試片の G. Ch の吸着量から S.P. 配合比を知るには別に該 S.P. の晒率を測定しておく必要がある。S.P. の晒率と G. Ch 吸着量との関係は第2図のようである。試験すべき紙の G. Ch 吸着量とその S.P. の晒率がわかれば

9) 千手、坂田、紙パルプ技協誌 7, 166 (1953)。

1) 本報を「リグニンおよびパルプに関する研究 (第6報)」とする。第1~5報は [紙パルプ技協誌 7, 166, 170, 244 (1953), 8, 487, 495 (1954)]。

* 九州大学生産科学研究所：福岡市。

2) C.F. Cross, E.J. Bevan, J.F. Briggs, *Papier Ztg.* 32, 4113, 4479 (1907), *Chem. Ztg.* 31, 725 (1907)。

3) W. Fuchs, *Chem. des Lignin* 53 (1926)。

4) E. Votek, R. Potonesil, *Der dtsh. chem. Ges.* 49, 1185 (1916)。

5) Katibfasker, *Papier-Fabr.* 19, 490 (1921)。

6) Croland, *ibid.* 22, 184 (1924)。

7) Teicher, *Zellstoff u. Papier* 4, 113 (1924)。

8) O.M. Halse, *Papier-Fabr.* 24, 631 (1926)。