表 5 赤 外 吸 収 帯 の 振 動 の 帰 属

n=1	2	3	4	5	6	7	8	9-(1)	9-(2)	10	帰 属
3250 s	3200 s	3220 s	3220 s	3210 s	3250 s	3220 s	3220 s	3220 s	3220 s	3240 s	NH 伸縮振動
3040 w	3050 w	3040 w	3050 w	3050 w	3040 w	3050 w	3050 w	3050 w	3050 w	3060 w	〃
2940 w	2940 w	2920 w	2930 w	2910 w	2910 w	2905 w	2900 m	2910 s	2910 s	2910 s	CH ₂ 伸縮振動
2840 w	2880 w	2880 w	2860 w	2850 w	2850 w	2850 m	2850 m	2845 s	2845 s	2850 s	〃
2760 w	2810 w	2780 sh	2785 sh	2780 sh	2760 sh	2800 sh	2800 sh	2800 sh	2790 sh	2800 sh	CH ₂ =面内変角倍音
1655 s	1655 s	1650 m	1650 m	1653 m	1650 m	1650 m	1653 m	1650 m	1650 m	1650 m	ア ミ ド I
1618 s	1620 s	1610 s	1615 s	1613 s	1613 s	1610 s	1615 s	1617 s	1615 s	1615 s	C=C 伸縮振動
1537 s	1567 s	1550 s	1550 s	1550 s	1535 s	1550 s	1550 s	1550 s	1550 s	1550 s	ア ミ ド II
	1480 w	1475 w	1480 m	1478 m	1478 m	1480 m	1480 m	1476 m	1476 m	1480 s	CH ₂ はさみ振動
1436 w		1435 w	1455 w						1441 w		
1412 m	1410 m	1408 m	1408 m	1405 m	1410 m	1410 m	1410 m	1407 m	1408 m	1410 m	CH ₂ =面内変角振動
1385 m		1374 w	1370 w	1385 w	1378 w	1375 w	1386 w	1381 w	1382 w	1380 w	CH ₂ たてゆれ振動
					1335 w						
1305 m	1331 w	1311 m	1314 m	1310 m	1302 w	1320 w	1317 w	1312 w	1312 w	1314 w	ア ミ ド III
	1294 w		1255 s	1248 s	1243 s	1300 w		1270 w		1270 w	〃
1227 s	1249 s	1243 s	1231 s	1224 w	1220 w	1243 s	1244 s	1241 s	1243 s	1242 s	〃
	1221 w					1210 w	1210 w				CH ₂ たてゆれ, ひねり振動
				1140 w		1148 w	1165 w	1148 w	1165 w	1160 w	C-C 伸縮振動
1123 s		1123 m		1123 w		1125 w		1121 w	1128 w		CH ₂ たてゆれ, ひねり振動
		1100 w									C-C 伸縮振動
1072 m	1064 m	1057 m	1067 m	1057 m	1080 m	1061 m	1087 m	1060 w	1062 w	1095 w	C-C 伸縮振動
1053 w							1075 w			1057 w	C-C 伸縮振動
1032 w											C-C 伸縮振動
991 s	986 s	995 s	996 s	986 s	991 s	998 s	991 s	985 s	988 s	998 s	CH=面外変角振動
970 m	959 m	961 s	960 s	957 s	960 s	962 s	961 s	958 s	961 s	963 s	CH ₂ =面外変角振動
954 m											〃
910 w	931 w	935 w	935 w	911 w	917 w	918 w	915 w	912 w	912 w	916 w	C-C 伸縮振動
		906 w	917 w								〃
840 w			865 w						831 w		CH ₂ 横ゆれ振動
812 m	790 m	807 m	808 s	804 m	810 s	810 s	809 s	803 m	804 m	811 s	エクストラバンド
		785 w	739 w	735 w	794 w	768 w	764 w	743 w	788 w	789 w	CH ₂ 横ゆれ振動
					733 w	723 w				719 w	CH ₂ 横ゆれ振動
673 s	715 s	700 s	693 s	708 s	677 s	693 s	703 s	701 s	698 s	682 s	ア ミ ド V

s, m, w は強度をあらわし, s: 強い, m: 中位, w: 弱いを示す。

にエクストラバンドの存在が確認された。

6) 重水素化して吸収位置が低波数に 5~20 cm⁻¹ ずれる 906 ~935 cm⁻¹ の吸収を C-C 伸縮振動とした。

(1965 年 4 月, 日本化学会第 18 年会講演)

本研究の発表を許可された東海林武雄理事長, 御高配を賜りました加藤二郎所長に感謝します。また元素分析をお引受けいただきました, 慶応大学工学部応用化学科仲田三郎氏にお礼申し上げます。

[NaHSO₄-NH₄HSO₄-CuCl₂] 触媒を用いたエチレンのオキシクロリ

ネーションによる 1,2-ジクロルエタンの合成^{*1}

(昭和 40 年 8 月 26 日 受 理)

小坂 勇次郎・早 田 正 明^{*2}

塩化水素と酸素を用いるエチレンのオキシクロリネーションにより 1,2-ジクロルエタンを合成するための新しい触媒について研究した。塩化銅(Ⅱ)に硫酸水素ナトリウムおよび硫酸水素アンモニウムを組み合わせた触媒(モル比 2:1:1)が比較的低い反応温度(200~250°C)において活性が高く, 1,2-ジクロルエタンへの選択率も高いことが見出された。触媒活性は 230°C において最も高い。反応温度が高くなるほど, また接触時間が短いほど副反応が起こりやすい。この触媒による 1,2-ジクロルエタン生成反応の見かけの活性化エネルギーは 40 kcal/mol であった。

1 緒 言

近年の石油化学工業, 特に塩素化工業の発展にともない, 大量に生成する副生塩化水素を有効に利用することが要求されている。この利用の一つの方法として Deacon 法として知られる塩化水素の接触酸化による塩素への転換があり, また, この反応系に炭化水素を共存させて炭化水素を塩素化するオキシクロリネーション反応がある。

ヨ ン反応がある。

炭化水素のオキシクロリネーションに関しては, 1923 年 Ernst, Wahl がメタン¹⁾, エタン²⁾, ベンゼン³⁾のオキシクロリネーションを発表して以来数多くの特許および少数の報文が出されている。炭化水素のオキシクロリネーションは, その基となる塩化水素の酸化反応が進みにくい反応であり, 通常, 銅, クロム, 鉄などの塩化物あるいはオキシ塩化物を触媒として 400~600°C の高温で反応させている。しかしこれら金属塩化物は反応温度で昇華

*1 本報を「炭化水素のオキシクロリネーション(第 1 報)」とする。

*2 Yujiro KOSAKA, Masaaki HAYATA, 東洋曹達工業株式会社研究部: 山口県都濃郡南陽町富田。

1) O. Ernst, H. Wahl, Ger. P., 430,539 (1923).

2) O. Ernst, Ger. P., 486,952 (1925).

3) O. Ernst, U. S. P., 1,536,706 (1925).

しやすく、生成物と共に反応系外に揮発流出して見かけの触媒活性を短時間内に低下させる大きな欠点を持っている。これを改良する方法としては助触媒としてアルカリ金属塩化物を加えたり、さらに希土類元素の塩化物を加えることが提案されている⁴⁻⁷⁾。これらの助触媒を加えることにより触媒の揮発損失を抑制し、また活性を高めることができるが、それでもなお 300~500°C の高温が必要とされている。

著者らは炭化水素としてエチレンをとりあげ、オキシクロロネーションによって効率よく、1,2-ジクロロエタンを合成するためのより良い触媒系を見出すことを目的として研究を行なった。

Deacon 反応の平衡定数 K は次式で示され、低温ほど大きい⁸⁾。

$$\log K = 6104.4/T - 7.0994$$

また、反応装置材料および実装置運転上からもできるだけ低温で反応させることが望ましい。また同時に低温で反応させることにより、触媒の揮発流出の問題も解決されると思われる。Deacon 反応の触媒はその一部または全部が熔融状態にあるとき最も活性が高いことも報告されている。著者らは新しい低温活性触媒を探索するにあたり、これらの点に特に注目して、比較的低温において安定な熔融塩となり、塩化銅その他の金属塩化物を共融させることのできる系について種々検討し、予備実験を行なった結果、硫酸水素ナトリウムと硫酸水素アンモニウムの等モル混合塩が融点約 100°C の共融塩となり、少量の塩化銅(II)を溶解し、過剰分を懸濁させることがわかった。実際にこの系を使ってエチレンのオキシクロロネーションを行なうと比較的低い反応温度で活性が強く、1,2-ジクロロエタンへの選択率もすぐれていることがわかった¹⁰⁾ので、この触媒系について種々検討した結果を報告する。

2 実験

2.1 実験装置および方法

塩化水素ガスは 35% 濃塩酸を蒸留して放散させ、-10°C のドライアイス・メタノールで冷却したコンデンサーを通し、さらに濃硫酸およびカルシウムを通し乾燥したものを使用した。エチレンは日本石油(株)製の純度 99.5% のものを使用した。反応管は図 1 に示すような SUS-28 製の内径 22 mm、長さ 50 cm のパイプを用いた。管中

図1 反応装置
 ①: 熱電対, ②: 温度計挿入管, ③: ニクロム線および保温材, ④: 触媒層, ⑤: 反応管, ⑥: シリカゲル層, ⑦: 原料ガス供給口, ⑧: 目皿, ⑨: トラップ(-40°C), ⑩: トラップ(-70°C), ⑪: コンデンサー, ⑫: 塩化カルシウム粒

- 4) Shell International Research M. N. V., Brit. P. 908, 022.
- 5) F. R. Balcar, U. S. P., 2, 204, 172 (1940).
- 6) H. S. Miller, U. S. P., 2, 204, 733 (1940).
- 7) F. R. Balcar, U. S. P., 2, 271, 056 (1942).
- 8) C. W. Arnold, K. A. Kobe, *Chem. Eng. Progr.*, 48, 293 (1952).
- 9) W. F. Engel, M. J. Waale, *Chem. & Ind.*, 1962, Jan. 13 th, 76.
- 10) 小坂, 早田, 三戸, 日本特許公告, 昭 40-12602 (1965).

心部に外径 10.5 mm の温度計挿入管をもうけ管外部にニクロム線を巻いて、温度指示調節計を用いて、触媒層内温度を設定値の ±3°C 以内に保持した。生成物は -40°C と -70°C に深冷した 2 段のトラップで捕集し、パラフィンワックスカラムを用いてガスクロマトグラフにより分析した。各実験とも設定条件で 2~3 時間反応を続け、定常状態に達した後、一定時間生成物を捕集した。

2.2 触媒の調製

試薬 1 級の塩化銅(II) (またはその他の金属塩化物)、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素アンモニウムを蒸留水に溶解し、20~30 メッシュの白色シリカゲルに吸着させ、砂浴上で蒸発乾燥した。塩化銅(II)含有量はシリカゲル 100 ml あたり 0.04 mol に一定に保った。

3 実験結果および考察

3.1 [硫酸水素塩-塩化銅] 触媒の活性

[硫酸水素塩-塩化銅] 系触媒を、従来もっとも良く知られている [塩化銅(II)] および [塩化銅(II)-塩化カリウム] と 175~250 °C の反応温度範囲で比較してみた。その結果表 1 に示すように [硫酸水素塩-塩化銅] 触媒は低温において活性が高く、特に 1,2-ジクロロエタン (以下 EDC と略す) に対する選択率が極めて高いことがわかった。これに対し [塩化銅(II) 単独] または [塩化銅(II)-塩化カリウム] のいずれの場合にもこのような低温領域では生成物の大半が塩化エチレン (以下 EC と略す) であった。オキシクロロネーション用触媒として塩化銅のほか、鉄、クロム、マンガン、亜鉛、スズ、マグネシウムなどの塩化物が熱力学的にみて有効であることが Allen によって推測されている¹¹⁾。これらの金属塩化物と硫酸水素塩とを組み合わせた触媒についても同様の反応を行ったが、表 2 に示すように、このような低温で

表 1 触媒活性の比較

触媒 I : CuCl₂ 0.036 mol, II : CuCl₂ 0.036, KCl 0.036 mol, III : CuCl₂ 0.036, NaHSO₄ 0.018, NH₄HSO₄ 0.018 mol
 いずれもシリカゲル担体 90 ml あたりの担持量
 反応ガス流量: エチレン 300, 塩化水素 200, 酸素 100 ml/min

反応温度 (°C)	触 媒	転 化 率	生成物組成 (wt%)		
			VC	EC	EDC
175	I	0.004	—	99.2	0.8
	II	0.023	—	67.8	31.1
	III	0.064	—	2.8	96.3
200	I	0.204	—	67.9	32.0
	II	0.189	—	23.1	76.1
	III	0.643	—	0.4	99.5
225	I	0.443	0.5	42.4	56.0
	II	0.898	1.4	3.5	89.9
	III	0.991	0.3	0.3	97.3
250	I	0.498	0.1	41.7	55.7
	II	0.739	2.4	0.3	89.1
	III	0.717	0.3	0.2	94.2

表 2 金属塩の比較

反応温度: 200°C, 流量: エチレン 150, 塩化水素 100, 酸素 75 ml/min
 触媒量 90 ml, 組成 NaHSO₄: NH₄HSO₄: 金属塩 = 1:1:2 (モル比)

触 媒	転 化 率	生成物組成 (wt%)		
		VC	EC	EDC
NaHSO ₄ -NH ₄ HSO ₄ -CuCl ₂	0.692	0.2	0.6	98.2
" -FeCl ₃	0.001	0.1	99.7	0.1
" -CrCl ₃	0.005	1.9	86.4	11.6
" -MgCl ₂	0.000	—	—	—
" -ZnCl ₂	0.001	0.1	99.7	0.2
" -MnCl ₂	0.372	0.2	4.8	90.7

- 11) J. A. Allen, *J. Appl. Chem.*, 12, 406 (1962).

はいずれの場合にも EDC への転化率および選択率が小さかった。なお本報告では実験のほとんどが塩化水素に対してエチレンと酸素過剰を供給しているの、本報で述べる転化率とは塩化水素の EDC への転化した割合を示す。

3・2 硫酸水素塩/塩化銅 (II) モル比の影響

硫酸水素塩総量と塩化銅 (II) のモル比と触媒活性との関係を調べるために塩化銅 (II) の量を一定にして (0.36 mol/l-シリカゲル), 硫酸水素塩 (Na/NH₄=1.0) の量を変えて反応を行なった。この結果表 3 に示すように塩化銅 (II) に水素硫酸塩を加えることによって EDC への選択率が高まり, 触媒活性は硫酸水素塩/塩化銅 (II) のモル比が 1.0 の時最大となることがわかった。水素硫酸塩の割合を増していくと生成物組成はほとんど変わらず, 触媒活性が極大値を経てあと漸減する。このことは一つには, 単位担体容積あたりの触媒担持量が増すことによる活性の増加効果に対し, 担体細孔を過剰量の触媒が閉塞することによる触媒比表面積の減少のための負効果が作用しているものと考えられる。なお VC の生成はこのような低温では少ない。

表 3 硫酸水素塩/塩化銅 (II) モル比の影響

反応温度 225°C, 触媒量 45 ml (CuCl₂ 0.018 mol), 流量: エチレン 300, 塩化水素 200, 酸素 100 ml/min, NaHSO₄/NH₄HSO₄=1.0 (モル比)

硫酸水素塩/ 塩化銅 (II) (モル比)	転 化 率	生成物組成 (wt%)		
		VC	EC	EDC
0	0.44	0.5	42.4	56.0
0.5	0.65	—	1.7	98.3
1.0	0.88	0.3	0.6	97.8
1.5	0.51	—	1.7	98.3
2.0	0.25	—	0.7	99.3

3・3 供給ガス組成比の影響

高い空間時得率を得るための最適条件を求める目的でエチレン, 塩化水素, 酸素の供給比を変えて反応を行なった。触媒としては Na : NH₄ : Cu=1 : 1 : 2 (モル比) のものを使用した。塩化水素の流量を一定にして酸素とエチレンの流量を変えて塩化水素の EDC への転化率および生成物の変化を 230°C で調べた。その結果表 4 に示すように, エチレン, 酸素共に大過剰に加えると塩化

表 4 供給ガス組成比の影響

触媒 NaHSO₄-NH₄HSO₄-CuCl₂ (1 : 1 : 2 モル比), CuCl₂ 0.018 mol, 触媒量 45 ml, 反応温度 23°C

供給ガス量 (ml/min)			転 化 率	生成物組成 (wt%)		
C ₂ H ₄	HCl	O ₂		VC	EC	EDC
100	200	50	0.58	0.15	0.50	98.8
150	"	"	0.67	0.20	0.40	98.4
200	"	"	0.69	0.17	0.28	98.5
300	"	"	0.72	0.30	0.36	98.0
400	"	"	0.60	0.35	0.70	98.0
100	"	100	0.73	0.20	0.48	98.8
200	"	"	0.88	0.35	0.38	98.0
300	"	"	0.81	0.27	0.51	98.2
400	"	"	0.63	0.38	0.58	98.0

水素の転化率が上り, エチレンを理論量の 2~3 倍, 酸素 2 倍を供給する場合が最高となることがわかった。これ以上では全ガス量の増加にもとづく接触時間の低下と, 反応ガスの希釈効果のため転化率は低下する。生成物組成は原料ガス組成にほとんど影響されず, いずれの場合も EDC への選択率は高く保持された。

3・4 反応温度, 接触時間の影響と反応速度

次に接触時間を変化させて各反応温度における転化率および生成物組成の変化を調べた。接触時間の表示として触媒の重量 W

を塩化水素の供給量 F で除した W/F [(kg-cat) (hr)/(mol-HCl)] を用いた。反応ガス組成は C₂H₄ : HCl : O₂=3 : 2 : 1 に一定に保持した。反応温度を 200°C から 270°C まで変化させた場合の W/F に対応する塩化水素の EDC への転化率 x との関係を図 2 に示す。この図からわかるように, 反応速度 (各曲線の勾配で示される) は 230°C までは急激に上がるが 250°C 以上では逆に小さくなっている。またこの実験の温度範囲では接触時間のある程度大きく保てばきわめて高い転化率が得られることがわかった。このことは塩化水素の酸化により生じる塩素がエチレンによりすみやかに消費されるので, 結局系全体は不可逆的に進行していることを示すものと考えられる。他の触媒系ではこのような低温における EDC 生成への活性, 選択率が小さく, そのために実用的な反応速度が得られなかった。得られた生成物の組成の変化を図

図 2 接触時間と転化率の関係

触媒 45 ml, 流量比 C₂H₄ : HCl : O₂=3 : 2 : 1
反応温度 ○ : 200°C, ● : 210°C, △ : 220°C, ▲ : 230°C, □ : 250°C, ■ : 270°C

図 3 塩素化生成物中の EDC の濃度変化

● : $W/F=0.0978$, □ : $W/F=0.0735$, ■ : $W/F=0.0587$
△ : $W/F=0.0490$, ▲ : $W/F=0.0420$

図 4 塩素化生成物中の VC の濃度変化

□ : $W/F=0.0735$, ■ : $W/F=0.0587$, △ : $W/F=0.0490$,
▲ : $W/F=0.0420$

図5 塩素化生成物中の EDC, VC, EC 以外の成分の濃度変化

●: $W/F=0.0978$, □: $W/F=0.0735$, ■: $W/F=0.0587$,
△: $W/F=0.0490$, ▲: $W/F=0.0420$

3, 4, 5 に示す。EDC は 220°C 以下では接触時間にほとんど無関係に高い選択率で得られるが、230°C 以上では高温になるほど接触時間の影響を強く受けて、接触時間が短いほど EDC 成分が減少する。

これに対し 230°C 以上では高温になるほど、また接触時間が短かいほど VC が多く生成してくる (図4)。EC は反応温度、接触時間に関係なくほとんど 1% 以下に保たれる。

また上記 EDC, VC, EC 以外の成分の総和を図示すると図5に示すように温度が高いほど、接触時間が短いほど多く生成している。これらの成分について、ガスクロマトグラムの r. R. V. 値から判定すれば、1,1-ジクロルエチレン、トランス 1,2-ジクロルエチレン、1,1-ジクロルエタン、シス 1,2-ジクロルエチレン、1,1,1-トリクロルエタン、1,1,2-トリクロルエタンなどである。

以上のように接触時間が短いほど VC その他の副生物が生成しやすい現象は、単位触媒あたりの反応の増加による反応熱の発生に伴う真の触媒表面温度の上昇のためとも考えられるが、見かけの反応温度は一定であるとする、これらの成分が EDC の熱分解あるいは高次塩素化により生成すると思えば矛盾を生じる。VC は EDC の熱分解によるほかにエチレンの直接置換反応により生成し、不飽和の二塩化物は VC の置換塩素化により生成しているのではないかと考えられる。これらの現象は反応器の熱除去方法、担体粒子径の大きさなどによっても多少変わってくる。これらはいずれも真の触媒表面温度およびその熱除去の難易の差によるものであり、反応機構の解明はさらに改良された反応器、反応方法によらねばならないと考える。

オキシクロネーション反応は以上のように、特に高温においては並発、逐次反応などが複雑に起こり、動力学的解析を行なうにはかなりの困難を伴う。しかし、この実験範囲において EDC への選択率が高いことに注目し、また、エチレンおよび酸素の供給モル比が塩化水素に対して十分に過剰であり、かつ一定である場合、塩化水素の減少速度が反応系混合ガス中の塩化水素濃度の 1 次比例するものと仮定すれば、速度式は次のように書きあらわされる。

$$-\frac{dn_A}{d(W/F)} = kn_A \quad (1)$$

ただし、 n_A : 反応系混合ガス中の塩化水素濃度 [mol/kg]

W : 触媒重量 [kg]

F : 原料塩化水素供給量 [mol/hr]

k : 反応速度定数 [(HCl-mol)/(触媒-kg)・(hr)]

(1) 式を積分し

$$n_A = n_{A0}, \quad (W/F) = 0$$

なる初期条件を入れれば

$$\ln(n_A/n_{A0}) = -k(W/F) \quad (2)$$

ただし、 n_{A0} : 反応系混合ガス中の塩化水素の初期濃度

[mol/kg]

塩化水素のモル変化率 x を次のように定義すれば

$$x = (n_{A0} - n_A)/n_{A0}$$

(2) 式から次式が得られる。

$$-2.3 \log(1-x) = k(W/F) \quad (3)$$

実際に (3) 式に実験値を代入し左辺と W/F との関係を求めると図6のようになり、各反応温度において転化率の低い範囲では、ほぼ直線関係が得られる。この反応は擬 1 次反応とみなすことができる。そこで図6の各線の直線部分の勾配から各反応温度における k を求め、 $\log k$ と反応温度の逆数 $1/T$ の関係を図7に示した。

反応温度 230°C 以下では直線関係が得られ次の関係式を得た。

$$k = 10^{19} \cdot e^{\frac{-40 \times 10^3}{RT}} \quad (4)$$

250°C 以上では直線からはずれてくる。これは高温になれば副

図6 k の算出

○: 200°C, ●: 210°C, △: 220°C, ▲: 230°C, □: 250°C, ■: 270°C

図7 反応温度と k の関係

反応が増加するためである。結局この触媒系による EDC 生成反応の見かけの活性化エネルギーは 40 kcal/mol となった。

硫酸水素塩-塩化銅触媒の触媒機構および各素反応の機構については今後さらに検討を加えたい。

(1963 年 11 月 2 日, 学協会連合秋期発表会講演)

終りに、この研究の発表を許可された東洋曹達取締役研究部長井本利一郎氏、ならびに分析の指導と協力を戴いた研究第六室長高本利治氏および相浦、沖村研究員、また実験に協力された長野研究員に深く感謝いたします。

塩化ビニルとブタジエンとのディールス・アルダー反応

(昭和 40 年 2 月 13 日 受理)

松田 住雄・吉川 彰一・本村 甚三郎・福島 三郎^{*1}

塩化ビニルとブタジエンとのディールス・アルダー反応を、反応温度 165°C, 反応時間 4 時間程度の条件で過剰の塩化ビニルの存在の下に行なうと、約 26% の収量で 4-クロロシクロヘキセン-1(I) を生じるが、同時に 4-ビニルシクロヘキセン-1(II) やシクロオクタジエン-1,5, ジビニルシクロブタン、シクロヘキサジエン-1,4 などと同伴することを知った。

過剰の塩化ビニルを用いると、これに比例して I の II に対する生成比が増加し、また適当な溶媒や、各種のラジカル禁止剤を用いると、I の生成率が増加する。

溶媒としてベンゼンを用い、同時に少量のヒドロキノンを禁止剤として用いてジエン反応を行なうと、ブタジエンの I への転化率は約 33%, I と II とを合した総転化率は約 85% に達した。

1 緒 言

塩化ビニルは、その生産量が飛躍的に上昇し、価格も低下した現在では、工業用合成原料として興味あるものと思われるが、その用途はポリ塩化ビニルの製造用に限られている現況である。

著者らは、合成化学における塩化ビニルの用途開発の一助とする目的で、塩化ビニルとブタジエンとのディールス・アルダー反応を行ない、4-クロロシクロヘキセン-1(以下 CCH と記す)を合成することを試みた。ジエンとしてシクロペンタジエンを用いたディールス・アルダー反応については既に報告¹⁾されているが、塩化ビニルとブタジエンとのディールス・アルダー反応についての報告は未だ文献に記載されていない。

2 実験結果ならびに考察

2.1 原料

ブタジエン (以下 BD と略記) および塩化ビニル (以下 VC と略記) は三菱モンサント(株)から提供をうけたボンベ入りのものを、塩化カルシウムで脱水して用いた。ガスクロマトグラフを用いて分析したところでは、ほぼ純粋なものと認められた。

溶媒: ベンゼン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン (以下 THF と略記) は試薬 1 級品をそのまま使用した。

添加剤: ヒドロキノン、ベンゾフェノン、ジエチルアミン、ナトリウムアミドは市販 1 級品を、塩化トリブチルスズ、塩化ジオクチルスズ、二塩化ジメチルスズおよびナフテン酸コバルトは別に合成して使用した。

2.2 反応操作

BD および VC はドライアイス-メタノールの低温トラップで

冷却液化させて採取し (添加剤および溶剤を加え) 予め十分冷却しておいた内容 350 ml のガラス製ビーカーに採取秤量した後、すみやかに内容 500 ml のステンレス製のふりまぜ式オートクレーブに挿入し、所定の反応温度に所定時間加熱して反応させた。内圧は 180°C において最高 200 atm まで上昇するが、反応の開始と共に次第に低下し、60~90 分ではほぼ平衡状態に達した。反応終了後、すみやかに冷却し、未反応ガスはアルカリ洗浄ビンで脱酸した後、低温トラップで液化回収、秤量し、未反応ガス中の BD と VC との割合は、必要に応じガスクロマトグラフによって求めた。残留物は単蒸留を行ない、留出する液状物と残留する固形物との重量を測定したが、操作損失は特殊な場合を除くと 10% 以下であった。

2.3 反応条件および生成物の分留 (溶剤、添加剤を使用しない場合)

VC と BD とのディールス・アルダー反応の最適条件を求めると同時に、反応生成物の検索を行なうため、18 回の実験を行なったが、その反応条件および結果を表 1 に示す。表中 A-I ~ A-V, B-I ~ B-V は生成物の検索試料として利用し、D-I ~ D-V は反応温度の影響をしらべるため、他の条件を一定に保持して行なった一連の実験である。液状生成物中の VCH^{*2} と CCH との含有量はガスクロマトグラフを用いて測定したもので、これについては後に記す。

実験 A-I ~ V, B-I ~ V の液状生成物からガスクロマトグラフ用の試料を各実験について 2 ml ずつ除き、残りの小計 338 g および 442 g は、それぞれヘリックスを充填した理論棚段数約 55 段の精密分留塔を用いて窒素気流下 150 mmHg 前後の減圧で精密分留を行ない、表 2, 表 3 に示す各留分に分留した。

これら各留分のガスクロマトグラムによれば、各留分とも数成分の混合物である場合が多く、留分の沸点に応じて構成成分比は

^{*1} Sumio MATSUDA, Shoichi KIKKAWA, Jinsaburo MOTOMURA, Saburo FUKUSHIMA, 大阪大学工学部: 大阪市都島区東野田。

1) K. Alder, H. F. Rickert, *Ann.*, 543, 1 (1939).

^{*2} 4-ビニルシクロヘキセン-1 の略。以下 VCH で示す。