検討した。すなわち、実験 No. 1 と同一条件で溶離した粒状白土 200 g を洗浄塔に入れ、流速 6.67 ml/min で流通式により水洗浄、または希硫酸洗浄（硫酸濃度 10.85 g/100 ml）を行ない、経時的に洗液を採取して、 Al_2O_3 および Fe_2O_3 の含有量を分析した。その結果を図 6 に示した。図 6 より酸洗浄の場合は単なる水洗浄に比較して、製品白土中に残留する Al_2O_3 および Fe_2O_3 の含有量がすみやかに 0 に近づく。これより希硫酸洗浄の場合は処理母液中に含まれている硫酸アルミニウムおよび硫酸鉄(Ⅲ)が加水分解を起こさないまま洗浄除去されるものと判定される。とくにこの作用は硫酸鉄(Ⅲ)に対していちじるしい。多回式溶離の場合にはこのような加水分解防止・除去作用が溶離処理と同時に行われているものと推定される。

3.4 循環多回式溶離方式の提案

以上の実験結果にもとづき、図 7 のフローシートのような循環多回式溶離方式を提案したい。かくすれば在来法にくらべて得られる製品活性白土の活性が高く、しかも硫酸所要量が少なくてすみ、また溶離処理の廃母液は硫酸アルミニウムなどの含有量が高く、逆に未反応硫酸の含有量が低くなる。さらに、溶離後粒状白

土の洗浄過程において既報³⁾に述べた洗浄方法を行なうと置換洗浄および重力洗浄過程が有効に利用でき、効率よく洗浄が行なえる。したがって、この循環多回式溶離方式により酸性白土の活性化処理および副産品の製造をきわめて経済的に行なうことができる。

図 7 循環式多回溶離方式のフローシート

本研究に際し、東京工業大学資源化学研究所長 森川清教授および室蘭工業大学白崎高保教授には終始御懇切なる御指導を賜った。ここに深甚の謝意を表します。また、本研究に熱心に協力された水沢化学工業（株）前野昌弘氏に感謝します。

グリシドアミドと置換フェノールとの塩基接触開環反応

(昭和 40 年 10 月 27 日 受理)

酒井 鎮美・林 銃吾・石井 義郎^{*1}

ニトロベンゼンまたは *n*-ブタノール中、ナトリウムフェノキシドまたはトリ *n*-ブチルアミンを触媒 (C) としてグリシドアミド (E) と置換フェノール (P) との反応速度を測定し、グリシドアミドの異常な反応性を検討した。

ナトリウムフェノキシドを触媒とする *n*-ブタノール中の反応は、 $-d[E]/dt = -d[P]/dt = k_2 C_0 [E]$ なる 2 次式に従い、 $\alpha > 0$ の範囲で $\rho = -0.95$ であり、*p*-クロルフェノールとの反応の活性化エネルギーおよびエントロピーは 20.6 kcal/mol および -9.4 e. u./mol であり、これらの結果はフェニルグリシジルエーテルなど通常のエポキシドの反応と同様の遊離イオン機構で説明される。しかし溶媒をニトロベンゼンとするとフェニルグリシジルエーテルあるいはスチレンの反応と異なり、反応は、上記の 2 次式に従い、 $\rho = -1.6$ となり、3 分子錯体機構あるいはエポキシドの酸素原子とフェノールの水素結合の関与する機構は適用できず、*n*-ブタノール中の遊離イオン機構の場合と同じ挙動を示した。

トリ-*n*-ブチルアミンを触媒とする反応では、いずれの溶媒中でも、 $dP/dt \neq 0$ で、通常のエポキシドの第 3 アミンを触媒とする反応と異なり、フェノールとエポキシドの 1:1 付加生成物を生成せず、グリシドアミドの重合のみが起こった。

これらの結果はグリシドアミドのアミド置換基の強い電子吸引性によるエポキシドの異常反応として説明される。

1 緒 言

エポキシドの塩基接触開環反応は従来単純イオン機構、たとえば Boyd ら¹⁾および Patat ら²⁾によるとエポキシドに対するフェノールの付加反応は、フェノキシドイオンによるエポキシドの S_N2 攻撃と考えられてきた。しかし著者らはキシレン中トリ *n*-ブチルアミンを触媒とするフェニルグリシジルエーテルと安息香酸またはフェノールとの反応^{3,4)}、ニトロベンゼン中ナトリウムフェノキシドを触媒とするフェニルグリシジルエーテルあるいは

スチレンオキシドとフェノールとの反応^{5,6)}などでは、速度式は触媒、エポキシドおよび活性水素化合物のそれぞれの濃度の 1 次に比例する見掛けの 3 次式で示され、活性水素化合物として置換フェノールを用いた場合のハメットの ρ 値は正で、単純イオン機構の場合の速度式が 2 次で、 ρ 値が負となるのとは対比的な結果となり、前述の反応に対しては遷移状態に触媒、活性水素化合物およびエポキシドが関与する 3 分子錯体化合物機構を考えた⁷⁾。この機構と類似の 3 分子機構がそののち Patat ら⁸⁾によっても報告された。

従来は主として電子供与性の基を有するエポキシドについて研究が行われてきたが、本報では電子吸引性の大きいアミド基が置換基であるグリシドアミドの反応性について研究したもので、

*1 Shizuyoshi SAKAI, Jugo HAYASHI, Yoshio ISHII 名古屋大学工学部：名古屋市千種区不老町。

1) D. R. Boyd, E. R. Marle, *J. Chem. Soc.*, 105, 2117 (1914).

2) F. Patat, O. Boblester, *J. Polymer Sci.*, 12, 489 (1954).

3) 酒井, 植田, 石井, 工化, 64, 2159 (1962).

4) 酒井, 杉山, 石井, 工化, 66, 51 (1963).

5) 酒井, 杉山, 石井, 工化, 67, 333 (1964).

6) 説田, 酒井, 石井, 工化, 67, 1560, 1897 (1964).

7) 酒井, 石井, 工化, 61, 358, 1473 (1958); 62, 413 (1959).

8) E. Patat, *Makromol. Chem.*, 37, 1 (1960).

グリシドアミドがフェニルグリシジルエーテルなど従来のエポキシドとかなり違った反応性を示すことが明らかとなった。

2 実験方法

2.1 試料

グリシドアミドは Payne らの方法⁹⁾にしたがって、35°C, pH 7.3~7.5 にてアクリロニトリルを過酸化水素水で酸化後、少量の二酸化マンガンを加えて冷蔵庫中で 50 時間放置し、残存過酸化水素を分解してのち、二酸化マンガンをろ別し、25 mmHg でロータリーエバポレーターで濃縮し、アセトンを加え硫酸マグネシウムで乾燥後アセトンを留去し、ついで減圧蒸留し、デシケーターに入れ、フリーザー中で保存した。沸点 73~74°C, 融点 33~34°C。エポキシ含有率 97.2%。触媒のナトリウムフェノキシドは、乾燥ベンゼン中フェノールと金属ナトリウムの反応で合成し、塩酸滴定による純度 99.9% のものを使用した。トリ *n*-ブチルアミンは市販品を蒸留後使用した。溶媒である *n*-ブタノールおよびニトロベンゼンは常法で乾燥蒸留した。置換フェノールは市販品または常法で合成したものを精製し、純度が 99.5% 以上のものを使用した。

2.2 反応速度測定法

200 ml の丸底撪合わせ三つ口フラスコにカキマゼ機、温度計およびリービッヒ冷却管をつけ、これに溶媒 30 g, グリシドアミド 0.5 mol/kg を加えて溶解後、0.5 mol/kg のフェノールを加え、定温浴中で所定温度に保ったのち、触媒を加えて反応を開始させる。所定時間ごとに、リービッヒ冷却管を経て反応液を採取し、残存エポキシド量を塩酸・塩化マグネシウム法⁹⁾で、また残存フェノール量を、カリウムメトキシド・ジメチルホルムアミド法¹⁰⁾で測定した。

3 実験結果

3.1 Na フェノキシドを触媒とする *n*-ブタノール中の反応

表 1 は乾燥 *n*-ブタノール中、ナトリウムフェノキシド (ϕONa) を触媒とする *p*-クロルフェノール (P) とグリシドアミド (E) の反応結果であり、この反応では *p*-クロルフェノールとグリシドアミドの減少量が等しく、グリシドアミドの完全な 1:1 モル開環反応が起こり、重合反応は併起しないことを示している。また、エポキシドの減少量の対数より求めた見掛けの 1 次速度定数は、エポキシドの変化率 50% まで一定であり、また表 2 の *p*-クロルフェノールとグリシドアミドの仕込比を変えて測定したエポキシドに関する 1 次速度定数も、*p*-クロルフェノールの初濃度に影響されずに一定であり、この反応は (1) 式に従うことを示している。

$$v = -\frac{d[E]}{dt} = -\frac{d[P]}{dt} = k_1[E]^1[P]^0 \quad (1)$$

$$v = k_1[E] = k_2 C_0[E] \quad (2)$$

さらに図 1 の結果は k_1 が触媒濃度に比例することを示し、したがって速度式 (2) を得る。表 3 および図 2 は *p*-クロルフェ

表 1 *n*-ブタノール中の *p*-クロルフェノールの反応

触媒 ϕONa 0.125 mol/kg, 反応温度 74.5°C

反応時間 (min)	エポキシド 残存量 (mol/kg)	フェノール 残存量 (mol/kg)	k_1 (hr ⁻¹)
0	0.5000	0.5000	0.220
20	0.4646	0.4620	0.218
40	0.4325	0.4301	0.222
60	0.4003	0.4032	0.220
80	0.3730	0.3670	0.215
100	0.3487	0.3472	0.223
120	0.3202	0.3265	0.219
140	0.3005	0.3030	0.219
160	0.2790	0.2830	0.210
180	0.2663	0.2696	
平均			0.218 ± 0.003

表 2 *n*-ブタノール中 *p*-クロルフェノールの反応速度におよぼすフェノール：エポキシド初濃度の影響

触媒 ϕONa , 反応温度 74.5°C

[P] ₀ (mol/kg)	0.250	0.500	0.750
[E] ₀ (mol/kg)	0.750	0.500	0.250
k_1 (hr ⁻¹)	0.216	0.218	0.218

図 1 触媒濃度の影響

n-ブタノール中、*p*-クロルフェノールの反応
反応温度 74.5°C, [P]₀=[E]₀=0.500 mol/kg, 触媒 ϕONa

図 2 *n*-ブタノール中の *p*-クロルフェノールの反応の温度変化

[P]₀=[E]₀=0.500 mol/kg, 触媒 ϕONa

9) I. L. Jungnickel, E. P. Peters, A. Palar, F. J. Weiss, "Organic Analysis" vol. 1, Interscience, Pub. Inc. (1953) p. 287.

10) S. J. Clark, "Quantitative Method of Organic Microanalysis", Butterworths Scientific Publishers (1956) p. 213.

ノールの反応におよぼす温度の影響を示したものであり、Arrhenius プロットより、見掛けの活性化エネルギーが 20.6 kcal/mol, および活性化エントロピーが -9.5 e. u./mol と計算される。

つぎに、9 種の置換フェノールとグリシドアミドの反応速度の測定結果を表 4 および図 3 に示す。置換基定数 σ 値が負の置換基を有するフェノールと、エポキシドの反応速度が Hammett 則に従わず、 $\sigma < 0$ の領域で上に凸となる現象はエポキシドの塩基接触遊離イオン機構による反応で一般的に認められる現象である^{1,2-6)}。しかし、フェニルグリシジルエーテルの反応⁴⁾およびスチレンオキシドの反応⁶⁾と異なり、グリシドアミドの場合は $\sigma > 0.8$ の領域でも Hammett 則が成立する。また $\sigma > 0$ の範囲での Hammett の ρ 値は -0.95 ± 0.01 となる。

図 3 n -ブタノール中置換フェノールの反応速度
[P]₀=[E]₀=0.500 mol/kg, 触媒 ϕONa , 反応温度 84.5°C

3.2 トリ- n -ブチルアミンを触媒とする反応

ニトロベンゼン中、0.020 mol/kg のトリ- n -ブチルアミンを触媒とし、 p -クロルフェノールとグリシドアミドを反応させた結果を表 5 に示した。この結果は反応条件下 p -クロルフェノールは反応せず、エポキシドの重合のみが起こることを示しており、このことは反応混合物の粘度が増大すること、および粘稠液体～白色固体の重合体を分離したことにより支持される。またグリシドアミドの消費速度定数は 0.188 hr^{-1} となり、3・3 で求めたフェノキシドイオンのグリシドアミドへの付加速度定数 0.590 より小となり、また無触媒の場合の速度は 0.01 以下と測定され、またフェノール類が共存しなくても第三アミンを加えると重合が起こることが認められたので、この重合反応はフェノキシドイオンの付加で重合が開始されるのではなく、第三アミンのグリシドアミドへの付加反応が重合の開始過程に関与していることを示唆するものであろう。

トリ n -ブチルアミンを触媒とする場合は、 n -ブタノール中でもニトロベンゼン中の反応と同様に、エポキシドの重合だけが認められ、スチレンオキシドおよびフェニルグリシジルエーテルと全く異なった結果を得た。

3.3 Na フェノキシドを触媒とするニトロベンゼン中の反応

ニトロベンゼン中、ナトリウムフェノキシドを触媒とするグリシドアミドと p -クロルフェノールの反応の結果を表 6 に示す。また表 7 は p -クロルフェノールおよびグリシドアミドの使用モ

表 3 n -ブタノール中の p -クロルフェノールの反応

[P] ₀ =[E] ₀ =0.500 mol/kg, 触媒 ϕONa 0.0125 mol/kg					
反応温度(°C)	70.5	74.5	79.5	80.5	84.5
比 重	0.8056	0.8024	0.7983	0.7965	0.7942
$k_2 (\text{l. mol}^{-1} \text{hr}^{-1})$	15.9	21.5	33.3	37.5	53.0

表 4 n -ブタノール中の置換フェノールの反応

[P] ₀ =[E] ₀ =0.500 mol/kg, 触媒 ϕONa 0.0125 mol/kg, 反応温度 74°C									
置 換 基	$p\text{-CH}_3\text{O}$	$p\text{-CH}_3$	$m\text{-CH}_3$	(H)	$m\text{-CH}_3\text{O}$	$p\text{-Cl}$	$m\text{-Cl}$	$m\text{-NO}_2$	$p\text{-NO}_2$
$k_2 (\text{l. mol}^{-1} \text{hr}^{-1})$	54.6	49.0	40.8	38.5	33.8	21.7	13.8	5.78	1.39

表 5 ニトロベンゼン中トリ n -ブチルアミンを触媒とするグリシドアミドの反応

触媒 0.020 mol/kg, 反応温度 84.5°C				
反応時間 (min)	0	30	60	90
[E] (mol/kg)	0.5100	0.4185	0.3302	0.2654
[P] (mol/kg)	0.5000	0.4998	0.5000	0.4999

表 6 ニトロベンゼン中の p -クロルフェノールの反応

触媒 ϕONa 0.0125 mol/kg, 反応温度 85.0°C			
反応時間 (min)	エポキシド残存量 (mol/kg)	フェノール残存量 (mol/kg)	$k_1 (\text{hr}^{-1})$
0	0.4999	0.5000	—
10	0.4814	0.4750	0.228
20	0.4683	0.4671	0.197
30	0.4507	0.4518	0.208
40	0.4355	0.4340	0.207
50	0.4217	0.4200	0.205
60	0.4036	0.4035	0.214
70	0.3887	0.3871	0.216
80	0.3801	0.3735	0.206
90	0.3614	0.3641	0.217
平 均			0.211 $\pm$ 0.007

表 7 ニトロベンゼン中 p -クロルフェノールの反応速度におよぼすフェノール：エポキシド初濃度の影響

触媒 ϕONa 0.0125 mol/kg, 反応温度 85.0°C			
[E] ₀	0.600	0.500	0.400
[P] ₀	0.400	0.500	0.600
$k_1 (\text{hr}^{-1})$	0.218	0.211	0.216

ル比の影響を示した。表 6 および表 7 の結果は、本節の反応条件下でもグリシドアミドはエポキシドの 1 次の速度式 (1) に従うことを示し、同一の反応条件下スチレンオキシドおよびフェニルグリシジルエーテルが 2 次の速度式に従うのと異なっている。

図 4 は k_1 が触媒濃度の 1 次比例し、式 (2) が適用できることを示し、 k_2 に対する反応温度の影響は表 8 および図 5 のようになる。ニトロベンゼン中のグリシドアミドの滴定分析は、 n -ブタノール中の反応の場合より終点の判定が困難のため、図 5 の

図 4 触媒濃度の影響

ニトロベンゼン中、 p -クロルフェノールの反応、反応温度 85.0°C
[P]₀=[E]₀=0.500 mol/kg, 触媒 ϕONa

表 8 ニトロベンゼン中の *p*-クロルフェノールの反応

[P] ₀ =[E] ₀ =0.500 mol/kg, 触媒 φONa 0.0125 mol/kg				
反応温度(°C)	74.5	79.5	85.0	90.0
比 重	1.2039	1.1985	1.1937	1.1854
<i>k</i> ₂ (l. mol ⁻¹ hr ⁻¹)	6.31	8.91	14.2	19.2

表 9 ニトロベンゼン中の置換フェノールの反応

[P] ₀ =[E] ₀ =0.500 mol/kg, 触媒 φONa 0.0125 mol/kg, 反応温度 85.0°C								
置 換 基	<i>p</i> -CH ₃	<i>m</i> -CH ₃	(H)	<i>m</i> -CH ₃ O	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	<i>m</i> -NO ₂	<i>p</i> -NO ₂
<i>k</i> ₂ (l. mol ⁻¹ hr ⁻¹)	56.5	52.5	39.5	35.5	14.2	11.9	2.4	(<0.5)

図 5 ニトロベンゼン中の *p*-クロルフェノールの反応の温度変化[P]₀=[E]₀=0.500 mol/kg, 触媒 φONa

結果はバラツキが大きい, 見掛けの活性化エネルギーは 18.2 kcal/mol, 活性化エンタルピーは 18.6 e. u./mol と計算される。

表 9 にグリンドアミドと置換フェノールの反応の結果を示し, その Hammett プロット (図 6) は, 前述のように分析困難のためバラツキが大きい, $\sigma > 0$ の領域ではほぼ直線となり, ρ -値は -1.6 ± 0.2 となる。

図 6 ニトロベンゼン中置換フェノールの反応速度

[P]₀=[E]₀=0.500 mol/kg, 触媒 φONa, 反応温度 84.5°C

4 考 察

本報のグリンドアミドと置換フェノールとの塩基接触開環反応の結果を既報のグリシジルエーテル⁵⁾, およびスチレンオキシド⁶⁾の結果と比較して表 10 に示した。

ナトリウムフェノキシドを触媒とするグリンドアミドのブタノール中の反応の活性化エントロピーおよび活性化エネルギーは, 遊離イオン機構で反応するニトロベンゼン中, 第三アミンを触媒

とするグリシジルエーテルとほぼ等しく, 置換フェノールとの反応に関するハメットの ρ 値も負であり, この条件下の反応は遊離イオン機構 [I] で進行するものと考えられる。しかし, ニトロベンゼン中, ナトリウムフェノキシドを触媒とする場合, スチレンオキシドおよびフェニルグリシジルエーテルでは速度式がエポキシド, 塩基触媒およびフェノールの 3 次の式で示され, ρ 値が正で 3 分子錯体機構 [II] または環状エーテルの酸素原子と置換フェノールとの水素結合の寄与を考える機構 [III] が考えられたのに対し, グリンドアミドの反応では同一の触媒・溶媒系で速度式は触媒およびエポキシドの 2 次の速度式で示され, ρ 値も負で, 少なくとも見掛け上遊離イオン機構が適用できるという異常な現象が認められた。

表 10 各種エポキシドの比較

エポキシド		∇ -CONH ₂	∇ -CH ₂ Oφ	∇ -φ
置換基の σ^*		1.320	0.850	0.600
3 体 分機 子機 錯	速度式	$k_2[C][E]$	$k_3[E][C][P]$	$k_3[E][C][P]$
	溶媒・触媒	φNO ₂ -φONa ^{d)}	φNO ₂ -φONa	φNO ₂ -φONa
	相対速度	83	1	0.1
	<i>E</i> (90~120°C)	20.6 ^{a)}	22.7 ^{b)}	16.8 ^{b)}
	$\Delta S^\ddagger$	-18.5 ^{a)}	-22.4	-26.5
遊 離 機 構 イ 機 構 オ	ρ	-1.6	+0.1 ^{c)} (+0.7)	+1.1
	速度式	$k_2[C][E]$	$k_2[C][E]$	$(k_0+k_2[C])[E]$
	溶媒・触媒	BuOH-φONa	φNO ₂ -NBu ₃	φNO ₂ -NBu ₃
	相対速度	45	1	0.2
	<i>E</i>	20.6	22.4	12.5
	$\Delta S^\ddagger$	-9.5	-9.1	-35.2
	ρ	-0.95	-0.80	≥ 0

a) *p*-クロルフェノールとの反応, 他の ΔS , *E* はフェノールとの反応の値

b) Arrhenius Plot が上に内となる。

c) キシレン中の反応の値

d) グリンドアミドの反応は異常

ニトロベンゼン中, エポキシドとフェノールの酸素原子との水素結合の強さを, フェノールの ν_{O-H} 会合バンドで測定するとき, 2,3-エポキシブタンおよびスチレンオキシドのように, 置換基の σ^* が大きい置換エチレンオキシドでは, 3530 cm⁻¹ の非会合水酸基の吸収のほかに, 3300~3400 に会合水酸基の吸収が現われるのに対し, σ^* の小さい置換エポキシドであるエピクロルヒドリン, フェニルグリシジルエーテルでは会合水酸基の吸収がほとんど認められない。グリンドアミドの場合はアミドの ν_{N-H} の吸収のためこの領域の測定はできないが, エポキシドの塩基性はほぼ σ^* と直線関係にあり¹¹⁾, したがって, フェニルグリシジルエーテルより σ^* の大きいグリンドアミドでは水素結合はほとんど無視でき, 機構 [III] の関与は考えられない。

ニトロベンゼン中, スチレンオキシドとフェノールの水素結合による会合は少し認められ, このためフェノキシドのイオン化が容易なトリ-*n*-ブチルアミン触媒反応の場合でも ρ はほぼ 0 となり, 機構 [III] の寄与が考えられた⁶⁾。さらに, フェノキシドイオンのイオン化が困難なナトリウムフェノキシド触媒反応では ρ が +1.1 と増大し, この増分はグリシジルエーテルの反応の場合と同様に, 機構 [II] が関与し, この機構では, フェノールの OH 結合の分極および切断, プロトンの酸素原子への攻撃を含む

11) 酒井, 山口, 石井, 未発表 (工化投稿予定)。

ので ρ は正となると考えた⁶⁾。

ナトリウムフェノキシドを触媒とするニトロベンゼン中のグリシドアミドと、置換フェノールの反応の異常な反応性の原因は明確ではないが、グリシドアミドでは強力な電子吸引基であるアミド基のためオキシラン環の求電子性が著しく増大し、エポキシドとフェノキシドイオン対との反応 (k_e) よりも遊離フェノキシドイオンとの反応 (k_i) がより大きく促進されるか、アミド基の活性水素がプロトン性溶媒として作用し、イオン反応を促進するものと推論される。

第三アミンを触媒とする場合、反応溶媒がキシレン、ニトロベ

ンゼン、あるいは n -ブタノール中のいずれも、グリシジルエーテル⁵⁾、スチレンオキシド⁶⁾、その他の一般のエポキシドとフェノールの反応では 1:1 開環付加生成物 [VII] を生成した。しかし、グリシドアミドの場合はいずれの溶媒中でも 1:1 生成物は生成せず、ポリ(グリシドアミド)を生成したため、フェノールの付加開環反応速度は測定できなかった。同一反応条件下、ナトリウムフェノキシドを触媒とする場合は重合は起こらず、したがって $k_i < k_e$ であり、このことはフェノールが酸性であることより、妥当である。第三アミンを触媒とする場合はフェノールが共存する場合も、共存しない場合も重合がおこり、したがって重合はグリシドアミドと第三アミンの反応で開始され、また、生長の活性末端はフェノールにより不活性化されない ($k_e \approx 0$) と考えられる。このように、グリシドアミドの反応における第三アミン触媒の異常な重合活性は興味深い、その詳細は後ほど検討したい。

(本研究は昭和 39 年 11 月、日本化学会東海支部大会で講演した)

フタル酸カリウムの転位反応における触媒^{*1}

(昭和 41 年 1 月 6 日 受理)

千葉 耕司・村上 毅臣^{*2}

フタル酸カリウムを炭酸ガス加圧下で 440°C に加熱してテレフタル酸カリウムを製造するとき酸化亜鉛、酸化カドミウム、一酸化鉛および四三酸化鉄が顕著な触媒効果をしめし、ことに酸化カドミウムは常圧下でも顕著な触媒能を有する。これらはいずれも炭酸塩を形成することができ、かつ Nernst の近似式から算出した炭酸ガスの平衡圧 (440°C) は比較的高いことから炭酸ガス加圧は触媒効果と関連するに思われるが、酸化亜鉛については加熱時炭酸ガスの吸収が認められない。塩化亜鉛および硫酸亜鉛も顕著な触媒能を有する。これらはフタル酸カリウムと反応しフタル酸亜鉛カリウムとして原料中に混合され、一部はテレフタル酸塩へ転位するが、大部分は加熱時に分解する。同様にフタル酸亜鉛を触媒として添加するときもフタル酸亜鉛カリウムを生ずるが、一部はフタル酸亜鉛のまま混入する。フタル酸亜鉛も加熱時に分解し酸化亜鉛を生ずると考えられる。酸化亜鉛の触媒能は他物質との混合によって阻害されることはすくない。

1 緒 言

合成繊維原料としてのテレフタル酸の需要は最近急激に増加しているが、その製造法の一つとして西独の Henkel 社の発明にみるヘンケル法^{1,2,3)}がある。

発明は主としてフタル酸カリウムを 340~500°C に加熱してテレフタル酸カリウムを得るものであるが、無触媒下では十分な収率をあげ得ないので、有効な触媒を使用することが肝要である。カドミウム化合物を主体としたこの種の研究は従来多く発表されている^{4,5)}。

本報では工業的に有利な触媒を見出す目的から単一もしくは混

合触媒を使用し、主としてテレフタル酸収率の変化を調べ、また触媒作用についても若干の知見を得た。

2 実験方法

2.1 転位反応

2.1.1 試料 無水フタル酸 1 g. mol (148.1 g) を熱水 1000 ml に溶解し、水酸化カリウム水溶液 (KOH 112.2 g/水 500 ml) を徐々に注加して溶液の pH を 7.8 とする。この溶液をはじめ金網上弱い直火で加熱濃縮し、あめ状を呈した頃、油浴上 140°C で蒸発乾固する。これを十分に粉砕し、空気浴中 140°C に長時間保持して原料フタル酸カリウムとした。

所要量のフタル酸カリウムをとり、ほぼ同量の水を加えて加熱溶解する。これをかきまぜながら、あらかじめ乳鉢で十分にすりつぶした触媒を少しずつ加え、先の方法に準じて蒸発乾固して粉砕し、さらに空気浴中 140°C で乾燥後、試料とした。

なお、無水フタル酸は純度 99.9% 以上のものを使用し、その他の試薬は市販の試薬 1 級品をそのまま使用した。

2.1.2 反応操作 試料 21.20 g を、硬質ガラス製円筒状容器 (肉厚 1 mm, 内径 37 mm) に秤取し、底を軽くたたきながら均

*1 本報を「ベンゼンカルボン酸塩の転位反応に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Takeomi MURAKAMI, Koji CHIBA 川崎化成工業株式会社研究部：川崎市大師河原

1) 日本特許 No. 226094.

2) 日本特許 No. 229934.

3) 日本特許 No. 230345.

4) Y. Ogata, J. Am. Chem. Soc., 79, 6005 (1957).

5) 寺師, 長谷川, 有機合成化学, 20, 44 (1962).