313. 石黒武雄, 加藤貞武, 小西 亮, 佐方易忠: ポリエチレングリコールに関する
研究 (第9報) エチレンクロルヒドリンのアルカリ分解に於ける
一新知見について

Takeo Ishiguro, Sadatake Kato, Hikaru Konishi, and Yasutada Sakata:

Polyethylene Glycols. IX. Hydrolysis of Ethylene Chlorhydrin.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto)

Ethylene chlorhydrin をアルカリで加水分解して ethylene glycol を合成する場合の反応について田代¹⁾は反応条件によつては (2) と (3) 式の反応が主として進行すると述べている。しからば ethylene oxide が生成した場合, 更にこの oxide と既に生成した glycol とが反応して (4) 式の如く diethylene glycol が生成し順次同様の縮合反応をくり返して (5), (6) 式の如く triethylene glycol 及び高次のポリグリコール類が生成されることも考えられる。

而して, glycol と ethylene oxide の反応については第 1, 2 報²⁾に述べたし, また glycol—ethylene oxide 系, diethylene glycol—ethylene oxide 系の反応におけるアミン類の触媒作用については第 5 報³⁾がある。さて, 反応系に水の加わつた, 水—ethylene oxide 系及び水—glycol—ethylene oxide 系の反応については第 7 報⁴⁾で述べたが, 縮合反応が (3)~(6) 式の如く段階的に進行するものとすれば, 無触媒の場合には (3) 式の反応が最も優勢に進行し, 触媒としてアミン類又はアルカリが存在する場合は (3) 式よりも (4), (5) 式の反応が優勢に進行することを見出した。即ちこれら触媒の存在下では ethylene oxide は水に対するよりも glycol 類に対して一層大なる親和力を持つと考えられる事実を発見し, これを著者の一人加藤⁵⁾はオキソニウムイオン

さて, この特殊な性質と前述のクロルヒドリンのアルカリ分解で ethylene oxide を生成する事実とを結んで考えると, ここに一つの興味ある予想が生まれる。即ちクロルヒドリンを加水分解する際, 生成せる ethylene oxide は最初は水と反応して glycol を生成するであろうが, glycol が生成してからはアルカリ又はアミン類が存在すると, これらが触媒的に作用して水よりもグリコール類に優先的に反応して diethylene glycol を生成し, 次いで diethylene glycol に作用して triethylene glycol を生成するであろうし, 或はまた一步進んで ethylene chlorhydrin 溶液に予めグリコール類を加えておけば, この加えたグリコールより 1 級ずつ高級の polyethylene glycols を生成するであろうと考えられる。

従来一般に polyethylene glycol はグリコールと ethylene oxide から製造されているが, 著者らは前記の着

1) 田代: 大阪工試報: 18, 1 (1937).

2) 本誌 63, 282, 471 (1943).

3) 本誌 71, 20 (1951).

4) 本誌 71, 27 (1951).

5) 加藤: 本誌 71, 24 (1951).

想から、これらの原料である chlorhydrin 溶液から直接 polyethylene glycol が合成されるならば工業的にも意義があると考えて本研究を行い、二三の新知見を得たのでここに報告する。

一般操作 反応装置は ethylene oxide の逸散を防ぐ目的で振盪式加圧釜 (内容 640 cc) を使用。クロルヒドリンに対し計算量の苛性ソーダを加え、更に触媒として少量のアミン又はアルカリを加え、加圧釜に入れて振盪しながら 90° 附近に加熱し、圧力が最高を示した後、再び元の圧力に低下したならば反応終了 (所要時間約 1~2 hr) とみなし次の処理を行つた。反応液を塩酸で中和した後、先ず水を留去し、次に減圧で glycol, diethylene glycol 等を分留する。ethylene oxide がそのまま反応液中に定量できる程の量で残っていることはない。著者等は先ず各種濃度のクロルヒドリン溶液の加水分解について検討し、次にクロルヒドリン溶液に予めグリコールを各種の割合で加えたものについて実験した。

実験結果 1) クロルヒドリン溶液のみのアルカリ分解: クロルヒドリンの各種濃度のものについて行つた実験結果を整理し、一括して Table I にかかげる。反応に使用したクロルヒドリンはすべて 1 mol に換算し、苛性ソーダは 1.1 mol 使用した。Table I 中、圧力は反応中に示した最高圧、時間は反応温度に達してから反応終了までに要した時間を示す。縮合生成物の収量からも分るように、ヒドリンの濃度が大きくなるに従つて glycol の生成量は減少し diethylene glycol 及びそれ以上の polyethylene glycol の生成量が増大する。クロルヒドリンの濃度とグリコール類の生成量の関係は Fig. 1 に示される。クロルヒドリンの濃度が 80% 以上の場合は苛性ソーダが全部溶解せず、また析出する NaCl が妨げとなつて反応が円滑に進まない。触媒としては NaOH のほかに pyridine, dimethylaniline 等を用いてみたが、何れも同様の結果が得られた。

Fig. 1

2) クロルヒドリン溶液にグリコールを加えた場合: 次に著者らは 10% のクロルヒドリン溶液に計算量の NaOH と、また各種割合でグリコールを加えておいて、これに苛性ソーダまたは dimethylaniline を少量加えて反応を行つた。それらの結果をまとめて Table II に示す。Table II 中、グリコールの増減とあるは、グリコールの総収量から原料に予め加えておいたグリコールの量を差引いたもの、即ち反応によつてクロルヒドリンから生成したと考えられる量を示す。

Table II を一覽するに Expt. No. 11 の如くグリコールを加えない場合はグリコールの生成率が大 (chlorhydrin から計算して理論値の 65.3%) で、diethylene glycol の生成率は小 (理論値の 22.6%) であるが、No. 12~18 の如く予めグリコールを添加した場合は、その添加量の増大に従つて diethylene glycol の生成量を増し、一方グリコールの生成量の減少が見られる。特に No. 16~18 で生成系のグリコールは、予め添加したものの量よりも減少していることに注意を惹く。このようにグリコール添加の場合 diethylene glycol の生成量が著しく増大するのは ethylene chlorhydrin のアルカリ分解によつて生じた ethyl-

Table I

Expt. No.	HOCH ₂ CH ₂ Cl		H ₂ O	NaOH	Temp.	Press.	Time	Ethylene glycol	Diethylene glycol	Triethylene glycol	Tetra- and polyglycols	Total products
	%	g.	g.	g.	°C	atm.	min.	g.	g.	g.	g.	g.
1	2	80.5	3985	44	85	1.30	65	48.0	2.0	0	0	50.0
2	5	"	1530	"	"	1.35	70	52.7	7.0	"	"	59.7
3	7	"	1070	"	"	1.40	86	45.5	9.2	2.3	"	57.0
4	10	"	725	"	83	3.65	95	40.5	11.0	4.0	"	55.5
5	20	"	322	"	78	3.05	"	31.7	15.8	8.3	"	55.8
6	40	"	121	"	90	7.05	"	17.6	15.1	12.9	5.8	51.4
7	60	"	53.6	"	93	9.9	105	9.2	15.3	12.5	12.5	49.5
8	80	"	20.1	"	95	15.1	"	4.2	9.3	8.5	24.0	46.0

Table II

Expt. No.	CH ₂ OH CH ₂ Cl	H ₂ O	Glycol	NaOH	Dimethyl- aniline	Glycol		Diglycol	Tri- and polyglycol	Total
	g.	g.	g.	g.	g.	Total yield	Increase or decrease	g.	g.	g.
11	80.5	725	0	44	—	40.5	40.5	12.0	3.0	55.5
12	"	"	31	"	—	59	28	22.5	3.5	54.0
13	"	"	62	"	—	82	20	30.0	4.5	54.5
14	"	"	93	"	—	103	10	35.5	5.5	51.0
15	"	"	124	"	—	129	5	40.0	"	50.5
16	"	"	168	"	—	166	-2	47.2	4.8	50.0
17	"	"	248	"	—	237	-9	55.5	3.5	49.5
18	"	"	372	40	7.3	354	-18	65.5	2.5	50.0
19	"	"	(106)*	44	—	33.5	—	88	34**	7***

* Diethylene glycol,   ** Triethylene glycol,   *** Tetra- and polyglycol.

ene oxide が過剰のアルカリ又はアミン類の存在で予め加えてあるグリコールに対して選択的に優勢に作用するためであると考えられる。即ち前述の (3) 式の反応よりも (4) 式の方が優勢に進行することがここでも証明されたわけである。

Expt. No. 19 は glycol の代りに diethylene glycol を添加した例で、この場合には加えた diethylene glycol が消費されて triethylene glycol が多く生成している。

総括 Ethylene chlorhydrin 溶液の加水分解、並びに ethylene chlorhydrin に glycol を加えた場合の加水分解に際し、生成する ethylene oxide の逸散を防ぎ、アミン類又はアルカリを触媒として反応を行うときは、ethylene oxide は水に対するよりも glycol 類に対し選択的に優勢に反応することを見出した。グリコール類添加の場合には加えたグリコールより一級高次の polyethylene glycol を生成する。これらの反応はクロロヒドリンの加水分解に関しては従来考えられていなかったことで、ethylene chlorhydrin のアルカリ分解による ethylene glycol、及び polyethylene glycol の製造に対して一つの参考になるものと思う。

終りに臨み本研究に対し原料を提供された東洋製薬化成株式会社並びに実験に協力された朱 順斌君に厚く感謝の意を表する。

京都大学医学部薬学科

Summary

During the hydrolysis of ethylene chlorhydrin with alkali, the presence of an excessive amount of alkali or amine resulted in their acting as a catalyst and ethylene oxide formed was found to react selectively with glycols rather than with water. Larger the concentration of ethylene chlorhydrin, less was the amount of ethylene glycol formed, with attendant increase in the amount of di-, tri-, and poly-ethylene glycols. Alkaline hydrolysis of ethylene chlorhydrin solution, added with ethylene or diethylene glycol results in the larger formation of a higher diethylene or triethylene glycol. The larger the amount of glycol added, larger was the amount of diethylene glycol formed, with attendant decrease in the amount of glycol formed from chlorhydrin.

(Received August 31, 1953)