Chloromethacrylonitrile および Chloroisobutyronitrile に関する研究 (第 2 報¹⁾)
Methacrylonitrile および Chloromethacrylonitrile の高温気相塩素化

鶴島正明, 安藤康雄,^{2a)} 矢谷幸三^{2b)}
武田薬品工業株式会社生産技術研究所,^{2a)} 同光工場^{2b)}

Studies on Chloromethacrylonitriles and Chloroisobutyronitriles. II.¹⁾ Vapor
Phase Chlorination of Methacrylonitrile and Chloro-
methacrylonitriles at High Temperature

MASAAKI TSURUSHIMA, YASUO ANDO,^{2a)} and KOZO YATANI^{2b)}
Engineering Research Division^{2a)} and Hikari Plant,^{2b)} Takeda Chemical Industries Ltd.

(Received November 6, 1972)

Chlorination of methacrylonitrile (1) was carried out at an elevated temperature in a continuous vapor phase reaction vessel, and the products were isolated by fractional distillation or gas chromatography and their structures confirmed. 3-Chloro-2-chloromethylacrylonitriles (*trans* and *cis* isomers, 5a and 5b) which are useful intermediates for the thiamine synthesis were obtained together with some monochloro derivatives, 3-chloro-2-methylacrylonitrile (2), 2-chloromethylacrylonitrile (3), and 2-chloro-2-chloromethylpropionitrile (4). These monochloro compounds were rechlorinated under a similar condition and dichloro compounds (5a and 5b) were obtained from each monochloro compound.

さきに著者らは, methacrylonitrile の二塩素置換体 *trans*- および *cis*-3-chloro-2-chloromethylacrylonitrile (5a, 5b), isobutyronitrile の三塩素置換体 2-chloromethyl-2,3-dichloropropionitrile (7) および 3-chloro-2-dichloromethylacrylonitrile (12) を種々の方法によって合成し, 次にこれらを acetamidine と反応させ, vitamin B₁ 合成上有用な中間物質 2-methyl-4-amino-5-aminomethylpyrimidine を得たことを報告した.¹⁾ しかし, 既報の合成方法では, 入手可能な工業原料より上記塩素化合物に到達するまでの工程が長く, 工業的価値に之しいと考えられるため, 著者らは methacrylonitrile の塩素化により, 直接これら塩素化合物を得ることを検討した.

既報¹⁾ のとおり, methacrylonitrile を液相で光塩素化するときは, まず二重結合に塩素付加が行なわれ 2-chloro-2-chloromethylpropionitrile (4) が生成し, 続いて長時間の反応により, 2-chloro-2-dichloromethylpropionitrile (6)³⁾ が徐々に生成するが, 目的とする isobutyronitrile 三塩素置換体 (7) の生成は少ない.⁴⁾ そこで著者らは, 高温気相の塩素化では methacrylonitrile のメチル基が選択的に塩素置換を受け, 2-chloromethylacrylonitrile (3) が得られるという米国特許⁵⁾ の報告に着目し, 反応温度, 塩素ガス混合割合などの反応条件を検討することにより, methacrylonitrile の二塩素置換体 (5a, 5b) を得ようと考えた. 上記特許には methacrylonitrile を約 0.3 モル量の塩素ガスと混合し, 500° 以上の高温で反応させれば一塩素化物 (3) が塩素ガスに対する収率 61% で得られ, ほかに 4, 3-chloro-2-methylacrylonitrile (2) および 2-chloromethylpropionitrile (9) が各少量生成すると報告されているが, 5a, 5b などの高次塩素置換体の生成に関する記載はない. 著者らはまず, 当気相塩素化反応の生成物の分析確認を徹底的に行なうことから研究を始め, 目的とする二塩素置換体 (5a, 5b) の生成を確認したほか, 当反応の主要な生成物すべての構造を明らかにした.

1) 第 1 報: 鶴島正明, 安藤康雄, 矢谷幸三, 薬誌, 93, 1274 (1973).

2) Location: a) Jusonishino-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka-shi; b) Mitsui, Hikari-shi, Yamaguchi.

3) この物質 (6) は acetamidine と反応させても pyrimidine 環を形成しない.

4) 7 の生成量は 6 の約 1/5 に過ぎない.

5) G.W. Hearne, E. Cerrito, U.S. Patent 246664 (1949) [C.A., 43, 7498 (1949)].

次に著者らは、5a および 5b の収率向上をめざし、反応条件を検討して、これらを収率 (1 回通過) 9% で得るにいたった。しかし、異常燃焼、生成物捕集などに関する制約により、これ以上の収率向上は達し得なかった。そこで著者らは当反応の主生成物である一塩素化物 (2, 3, 4) の再塩素化を検討し、同様の反応条件においてそれぞれから、二塩素化物 (5a, 5b) を選択率 (反応で消費された原料物質に対する生成物の割合) 31—73% で得た。なお、当再塩素化反応の生成物を追跡確認することにより、methacrylonitrile 気相塩素化反応の各種生成物の生成機構が明らかとなった。

また、methacrylonitrile への塩化水素付加体 (9) を同様の反応条件で塩素化したところ、上述の塩素化の場合とは異なる種々の isobutyronitrile 多塩素化物が得られた。

Chart 1

TABLE I. Chlorination Products of Methacrylonitrile (1)

Compounds (No.)	bp °C (mmHg)	Gaschromato ^{a)} <i>t_R</i> min		Yield ^{b)} %
Light end	<85(760)			0.01 ^{c)}
Methacrylonitrile (1)	90.2(760) ^{d)}	1.2 A	1.3 B	(44.5)
<i>trans</i> -3-Chloro-2-methylacrylonitrile (2a)	39—40(20)	1.7 A	1.7 B	0.14
<i>cis</i> -3-Chloro-2-methylacrylonitrile (2b)	57—58(20)	3.3 A	6.0 B	0.11
2-Chloromethylacrylonitrile (3)	65.8(20)	5.7 A	6.5 B	34.6
2-Chloro-2-chloromethylpropionitrile (4)	65—66(20)	5.6 A	8.2 B	2.63
2-Chloromethylpropionitrile (9)	73—74(20)	6.5 A	7.5 B	0.54
<i>x</i> ₁	74—83(20)	7.5 A		<0.01
Benzonitrile (14)= <i>x</i> ₂	83.4(20) ^{d)}	9.5 A		0.01
<i>x</i> ₃ and <i>x</i> ₄	84—86(20)	10.8 A, 12.2 A		<0.01
<i>trans</i> -3-Chloro-2-chloromethylacrylonitrile (5a)	86—87(20)	13.5 A		5.44
2-Chloromethyl-3,3-dichloroacrylonitrile (10)= <i>x</i> ₅	87—91(20)	15.5 A		0.08
2-Chloromethyl-2,3-dichloropropionitrile (7)	91—92(20)	17.5 A		0.35
2-Dichloromethyl-3-chloroacrylonitrile (15)= <i>x</i> ₆	92—99(20)	21 A		0.20
<i>cis</i> -3-Chloro-2-chloromethylacrylonitrile (5b)	105(20)	25 A		3.68
3-Chloro-2-chloromethylpropionitrile (11)	105(10)	33 A		0.49
2,5-Dicyano-,15-hexadiene(17)= <i>x</i> ₇	95—100(3)	42 A		9.55 ^{c)}
Terephthalonitrile(16)= <i>x</i> ₈	sublimation	70 A		
Heavy end (Tar)				

a) A: polyethyleneglycol succinate 25%—Neopak 1A, 2.25 m, 160°, He gas

B: di-*n*-nonyl phthalate 25%—Chromosorb W, 3 m, 140°, He gas

b) reaction condition: 1/Cl₂/N₂=100/87/100(mole/mole/mole), reaction temp.=480°, contact time=0.46 sec

c) ((weight of the products)/(weight of 1 fed))×100

d) lit. values

Methacrylonitrile (1) の高温気相塩素化

当反応は methacrylonitrile (1) を沸点の 90° 近くで窒素気流中に気化させてから約 200° に予熱し、次に塩素ガスを混合して、ただちに 400—560° に保たれた石英製反応管内に導入し、滞留時間 0.4—1 秒で反応させ、続いて反応ガスを急冷凝縮させて捕集するもので、Fig. 1 に示す実験装置により、常圧下、流通式で連続して行なわれる。

捕集液を蒸留すれば、溶存塩化水素、少量の未知分解生成物 (light end)、それに多量の未反応原料 (1) がこの順序で留出し、続いて bp 40° (20 mmHg) 近辺の物質から bp 100° (2 mmHg) 以上の昇華性物質に至るまで、広い沸点範囲にわたり揮発性物質が留出するが、多量の残渣 (heavy end) も残る (Table I)。留出液をガスクロマト⁶⁾ で分析すれば十数成分のピークが現われる。これら生成物のうち、9 つの物質は retention time (*t_R*) が別途合成した¹⁾ 標品のそれに一致することより構造が推定されたが、なお比較的生成量の多い 7 つの物質については、繰り返し分留やガスクロマト分取⁶⁾ などの方法により単一物質を得て、それぞれ元素分析および核磁気共鳴 (NMR)⁷⁾ により 2-chloromethylacrylonitrile (3), 2-chloro-2-chloromethylpropio-

Fig. 1. Chlorination Apparatus

- 1: quartz tube (13 mm i.d.)
- 2: vaporization zone (20 cm long)
- 3: mixing zone (2 mm i.d.×20 cm long)
- 4: preheating zone (10 cm long)
- 5: reaction zone (20 cm long)
- 6: thermowell with thermocouples (3 mm o.d.)
- 7: electric furnaces
- 8: mantle heater
- 9: water cooler
- 10: packed column
- 11: dry ice trap
- 12: product receiver

6) ガスクロマトの分析および分取の条件は実験の部参照。

7) 本報における NMR 値は特に指定しない限り、四塩化炭素溶液、60 Mc の測定値を示す。

nitrile (4), 2-chloromethylpropionitrile (9), *trans*-3-chloro-2-chloromethylacrylonitrile (5a), 2-chloromethyl-2,3-dichloropropionitrile (7), *cis*-3-chloro-2-chloromethylacrylonitrile (5b), 3-chloro-2-chloromethylpropionitrile (11)であることを確認した。残る2つの物質については、生成量のごくわずかであるため分離確認はできなかったが、充てん剤の異なるガスクロマト⁶⁾においても retention time の一致をみたことより、それらが 3-chloro-2-methylacrylonitrile の *trans*-体 (2a) および *cis*-体 (2b) であることは確実である。

著者らはまた、8つの未知生成物 (x_1 – x_8) についても構造の確認を試み、そのうちの5つの物質はガスクロマト分取または再結晶法により単一物質を得て、元素分析、NMR、赤外吸収 (IR) スペクトル、Mass Spectrum などにより、methacrylonitrile (1) の三塩素置換体 2-chloromethyl-3,3-dichloroacrylonitrile (10), 3-chloro-2-dichloromethylacrylonitrile (15) および 1 の2量体 benzonitrile (14), 2,5-dicyano-1,5-hexadiene (17), terephthalonitrile (16) であることを確認した。しかし、15は *trans*, *cis* いずれの異性体であるかは不明である。

TABLE II. Trichloromethacrylonitriles

$\begin{array}{c} \text{X}^{\text{A}}-\text{CHCl} \\ \\ \text{Y}^{\text{B}}-\text{CCl}=\text{C}-\text{CN} \end{array}$												
No	X	Y	IR cm ⁻¹ (liq. film)		NMR ^{a)} δ ppm (CCl ₄)		Analysis % Calcd. (Found)				Mass Spectrum <i>m/e</i>	
			$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	H ^A	H ^B	C	H	N	Cl		
10	H	Cl			4.30(s)		28.19 (28.07)	1.18 1.21	8.22 8.09	62.41 62.27	171/169(C ₄ NH ₂ Cl ₃ ⁺) 136/134(C ₄ NH ₂ Cl ₂ ⁺) 49(CH ₂ Cl ⁺)	
15	Cl	H	1595	2220	6.63(d)	6.95(d)	28.19 (28.49)	1.18 1.20	8.22 8.37	62.41 62.80	171/169(C ₄ NH ₂ Cl ₃ ⁺) 138/136/134(C ₄ NH ₂ Cl ₂ ⁺) 85/83(CHCl ₂ ⁺)	
					<i>J</i> < 1.0 cps							

a) s=singlet, d=doublet

著者らは予想どおり、目的物 (5a, 5b) を得たので、続いてこれら二塩素置換体の収率向上をめざし、反応条件を検討して以下の知見を得た。

1. 反応温度に生成物の生成割合に大きく影響し、400°以上での主生成物は一塩素置換体 (3) であるが、高温ほど 3, 5a, 5b, 10, 15 など置換型生成物の割合が大で、逆に低温ほど 4 などの付加型生成物の割合が大となる傾向を示す (Fig. 2)。したがって、ある限度まではより高温での反応が好ましいが、540°以上では塩素化物の重合が促進され、16, 17 などの2量体やタール状重合物の生成が増し、目的物の収率はかえって低下する。これは、propylene の気相塩素化⁸⁾の場合、高温では 3-chloropropene, 1,3-dichloropropene など塩素置換生成物が多いのに対し、比較的低温では塩素付加生成物 1,2-di-chloropropane が多いことと趣を同じくする。

2. 次に塩素ガス混合割合の影響が大きく、ある限度までは塩素量の多いほど各種塩素化物の収量は増し、未反応 1 の量は減る。しかし、これが多過ぎると反応管内で異常燃焼が起こり、10, 15 などの多塩素化物の生成や、C-C 結合の切断に伴うカーボンの生成が著しく、⁹⁾ 5a, 5b および 3 の収率はかえって低下する (Fig. 3)。したがって、当塩素化反応は 1 に対して等モル量以下の塩素混合量で行ない、未反応 1 は回収して循環使用することが経済的な観点から必要である。

3. 窒素ガスなどの不活性ガスを混入するときは、高温高塩素割合の場合でも、2量化や異常燃焼をかなりよく抑制し、目的物 (5a, 5b) の収率は向上する。しかし、生成物や未反応 1 の捕集を困難にするので、混入量にはおのずと限度がある。

8) H.P.A. Groll, G.W. Hearne, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 1530 (1939); A.W. Fairbairn, H.A. Cheney, A.J. Cherniavsky, *Chem. Eng. Prog.*, **43**, 280 (1947).

9) 塩素割合が大き過ぎると、多量のカーボン生成によって、たちどころに反応管は閉塞し、反応の続行は不能になる。

Fig. 2. Effect of Reaction Temperature on the Yield of Chlorination Products

- : methacrylonitrile (recovery)
- : 2-chloromethylacrylonitrile (3)
- : 3-chloro-2-chloromethylacrylonitrile (5a+5b)
- ×: 2-chloro-2-chloromethylpropionitrile (4)
- △: dimer (16+17)+heavy end (Tar), weight/weight%

Fig. 3. Effect of Chlorine Ratio on the Yield of Chlorination Products at 480°

- : methacrylonitrile (recovery)
- : 2-chloromethylacrylonitrile (3)
- : 3-chloro-2-chloromethylacrylonitrile (5a+5b)
- ×: 2-chloro-2-chloromethylpropionitrile (4)
- △: dimer (16+17)+heavy end (Tar), weight/weight%

4. 反応時間（反応管内のガス平均滞留時間）の影響は反応温度と密接に関係して現われ、450° 以上においては約 0.5 秒間で塩素化はほぼ完結するが、400° 近辺では数秒を要して完結する。そして、塩素置換反応が主として進行する 460—490° の好ましい温度範囲での最適反応時間は 0.6—0.3 秒であった。

5. 最も好ましい反応条件は Fig. 3 に示すとおり、塩素/窒素/1=0.87/1.0/1.0 (mole/mole/mole)、反応温度 480°、反応時間 0.46 秒であって、このときの収率は Table I に示したとおりである。これ以上に塩素混合量を増すと 2 で述べたところにより、目的物の収率はかえって低下する。

6. 各種生成物のうち、9 および 11 は当気相塩素化反応での直接の生成物ではなく、捕集液中の 1 または 3 に副生塩化水素が付加して二次的に生成するものであり、Fig. 1 に示したような実験装置により、反応ガスの凝縮後ただちに窒素ガスと接触させ溶存塩化水素をページしてから捕集することが肝要で、これを省略すると、これら二次生成物の量は Table I の値の数倍に増大し、その分だけ 3 の収率と 1 の回収率は低下する。

Methacrylonitrile 一塩素化物の再塩素化

著者らは続いて、methacrylonitrile (1) の一塩素化物 (2a, 2b, 3, 4) を同様の条件において再塩素化し、それぞれから目的とする二塩素置換体 (5a, 5b) を比較的好収率で得、ほかにも methacrylonitrile (1) 塩素化の場合と共通の多数の少量生成物を得た (Table III)。これら生成物のうち、5a, 5b など、比較的生成量の多いものは分留によって単離し、NMR で標品と同定したが、少量生成物はガスクロマトのみにより同定した。¹⁰⁾

2-Chloromethylacrylonitrile (3) は主として二塩素置換体 (5a, 5b) を与え、ほかに三塩素置換体 (10, 15) および 2 量体 (14, 16, 17) を各少量与える。

3-Chloro-2-methylacrylonitrile の *trans*-体 (2a) および *cis*-体 (2b) はそれぞれ、主として二塩素置換体 (5a, 5b) を与え、三塩素置換体 (10, 15) の生成は比較的少ない。また、2a, 2b 間の活発な異性化も認められた。

- 10) 当再塩素化反応の原料物質自体が methacrylonitrile 塩素化の生成物であるから、共通の物質が生成するのは当然であり、したがって著者らはすでに構造の明らかとなった methacrylonitrile 塩素化生成物とガスクロマトを対比することにより、当再塩素化反応の少量生成物の同定を行なった。

TABLE III. Chlorination of Chloromethacrylonitriles and Chloroisobutyronitriles

	Feed (mole)			Reaction temp. (°C)	Reaction time (min)	Contact time (sec)
	Chloride	Cl ₂	N ₂			
2a	8.53	4.23	4.46	460—470	25	0.83
2b	10.21	4.94	5.36	460—470	20	0.55
3	23.31	16.22	24.11	460—470	60	0.54
4	9.49	4.75	13.39	500	60	1.01
4	8.12	0	1.20	500	90	6.7

Yield of product and recovery of material (%)

Light end ^{a)}	2a ^{b)}	2b ^{b)}	3 ^{b)}	4 ^{b)}	5a ^{b)}	10 ^{b)}	7 ^{b)}	15 ^{b)}	5b ^{b)}	11 ^{b)}	Heavy end ^{a)}
trace	68.5	15.7	0	0	7.1	0.2	0	0.4	4.9	0	4.2
0.47	28.3	58.4	0	0	7.9	0.3	0	0.3	5.0	0	1.6
0.01	0	0	69.5	0	10.3	1.6	0.1	3.5	8.8	0.1	9.1
0.02	6.7	2.4	1.7	61.4	9.3	2.0	0.5	3.1	7.7	0	7.8
trace	trace	trace	0	97.3	0	0	0	0	0	0	0.5

a) ((weight of product)/(weight of chloride fed)) × 100

b) ((moles of product)/(moles of chloride fed)) × 100

Chart 2

2-Chloro-2-chloromethylpropionitrile (4) は 500° において、主として二塩素置換体 (5a, 5b) を与えるが、脱塩化水素反応により一塩素置換体 (2a, 2b, 3) も多量生成した。4 のみを 500° に加熱しても、一塩素置換体はほとんど生成しないから、当脱塩化水素反応には塩素ガスが触媒効果を及ぼしていることがわかる (Table III)。

以上の再塩素化反応に関する知見から、methacrylonitrile (1) 高温気相塩素化の機構は次のように推察された。

1. 二塩素置換体 (5a, 5b) は主に、最も生成量の多い一塩素化物 (3) を経て生成する。この場合、一般にオレフィン性プロトンの塩素置換は困難である¹¹⁾ から、まず 3 のクロロメチル基が塩素置換を受けて、2-dichloromethylacrylonitrile (13) が中間に生成し、これがただちに allyl 転位型の転位反応により、5a および 5b に変わる。同様の機構は unsym-dichloroacetone cyanohydrin acetate (12) の脱酢酸¹⁾ の場合にも認められた (Chart 2)。

2. 二塩素化物 (7) は、一塩素化物 (2a, 2b, 4) の塩素化により特に多量に生成するという事はないゆえ、最も多量に存在する一塩素化物 (3) に塩素が付加して生成するものと考えるのが順当である。

3. 三塩素置換体のうち、15 は 5a, 5b のクロロメチル基の塩素置換によって生成し、また 10 は 15 より allyl 転位型の転位反応によって生成する。

11) Ullmans Encyklopaedie der Technischen Chemie 5. Band, "Urban & Schwarzenberg, München," 1954, pp. 436—437.

4. 2 量体 (16, 17) はその不飽和結合の数に見合う, 3—5 および 1—3 の組み合わせによる脱塩化水素縮合により生成する。

以上のように推察された methacrylonitrile 気相塩素化の反応機構は Chart 1 に要約される。

2-Chloromethylpropionitrile (9) の高温気相塩素化

著者らは methacrylonitrile (1) への塩化水素付加体 (9) についても同様の条件下に塩素化を行ない, 生成物の構造を確認し, ガスクロマトによりその収率を求めた。しかし, 当反応では目的とする二塩素化物 (5a, 5b, 7) の収率は低い。

9 にその 0.85 モル量の塩素ガスと 1.9 モル量の窒素ガスを混合し, 460—470°, 滞留時間 0.7 秒で反応し, methacrylonitrile (1, 12%), *trans*-3-chloro-2-methylacrylonitrile (2a, 1.4%), *cis*-3-chloro-2-methylacrylonitrile (2b, 0.5%), 2-chloromethylacrylonitrile (3, 9.1%), 2-chloro-2-chloromethylpropionitrile (4, 1.8%), 未反応原料 (9, 35%), *trans*-3-chloro-2-chloromethylacrylonitrile (5a, 2.6%), *cis*-3-chloro-2-chloromethylacrylonitrile (5b, 2.1%), 2-chloro-2-dichloromethylpropionitrile (6, 1.4%), 2-dichloromethylpropionitrile (20, 19%) および 3-chloro-2-chloromethylpropionitrile (11, 4.5%) を得た。これら生成物のうち 1, 3, 6, 20 および 11 は NMR を別途合成した¹⁾ 標品と比較することにより, また 2a, 2b, 4, 5a および 5b はガスクロマトにより同定した。

これらの生成物は, 9 よりまず脱塩化水素反応により 1 が生成し, これが前述のごとく 3 を経て 5a, 5b などに塩素化されたものと, 9 より直接の塩素置換により生成したものとから成ることがわかる (Chart 3)。

Chart 3

実 験 の 部¹²⁾

実験方法

(a) 気相塩素化反応 Methacrylonitrile (1) 塩素化には Fig. 1 の実験装置を用い, また methacrylonitrile 一塩素化物の再塩素化には Fig. 1 と全く同型であるが, やや大型の装置を用い, 次のように反応した。1 またはその塩素化物を蒸発部 (2) において N₂ 気流中に蒸発させ 200—300° に予熱, 直角方向から Cl₂ ガスを径 1 mm の細口から噴出させて混合し, さらに細管 (3) 内を通過させ完全に混合, 続いて予熱部 (4) にて 350—400° に予熱してから反応部 (5) において 400—560° で反応させる。反応ガスを冷却器 (9) で急冷し, 凝縮液は充てん塔 (10) 内で N₂ 気流と接触させ, 溶存 HCl ガスをパージしてから受器 (12) に捕集する。不凝縮ガスおよびパージガスはコールドトラップ (11) を通し, 低沸点有機物質を凝縮回収した後に排出する。

(b) 捕集液の分留 捕集液に少量のハイドロキノンを添加し, 径 20 mm 高さ 150 cm, の充てん塔 (英国 QVF 社製硬質ガラス single turn helix 充てん) を用い, 還流比 1/2—5 で分留し, 各生成物の純品または濃縮物を得る。

(c) 生成物のガスクロマトグラフィー 生成物の分析および分取は次の A, B いずれかの方法で行なった。A: polyethylene glycol succinate 25%-Neopak 1A, 5 mm (diam.) × 2.25 m, 160°, He gas.

B: di-*n*-nonyl phthalate 25%-Chromosorb W, 5 mm (diam.) × 3 m, 140°, He gas. 生成物全域に対しては A 法を, また比較的低沸点の生成物に対しては B 法を用いた。

Methacrylonitrile (1) の塩素化 Methacrylonitrile (1) 1.4—1.8 mole/hr, Cl₂ 0.3—1.4 mole/hr, および N₂ 0.15—0.9 mole/hr を混合し反応温度 400—560°, 滞留時間 0.4—1.0 sec で連続して 7 hr 反応, 捕集液を分留して各生成物の純品または濃縮物を得た。次に各留分をガスクロマトで分析し, 面積百分率法により成分含量を求め, 各生成物についてこれを集計して収量, 収率の推定値を得た (Table I)。反応温度および塩素混合比を種々変化した場合の主要生成物の増減は Fig. 2 および 3 のとおりであった。また当反応の生成物の構造確認は次のように行なった。

***trans*- および *cis*-3-Chloro-2-methylacrylonitrile (2a, 2b)** 生成量がわずかであるため単離できない。ガスクロマト t_R が A, B 両法において標品に一致。

12) 沸点, 融点はすべて未補正, NMR は特に指定しない限り 10% solution in CCl₄ (60 Mc, 内部規準物質 Me₄Si)。

2-Chloromethylacrylonitrile (3) 沸点が 2-chloro-2-chloromethylpropionitrile (4) と一致するため分留によつては単離できない。bp 64—66° (20 mmHg) の濃縮留分から B 法によるガスクロマトで分取して純品を得た。このものの NMR は標品のそれと変わらない。Anal. Calcd. C_4H_4NCl : C, 47.32; H, 3.97; N, 13.79. Found: C, 47.13; H, 3.92; N, 14.03.

2-Chloro-2-chloromethylpropionitrile (4) 上記濃縮留分からガスクロマト (B 法) で分取。Anal. Calcd. $C_4H_5NCl_2$: C, 34.52; H, 3.65; N, 10.15; Cl, 51.38. Found: C, 34.64; H, 3.51; N, 10.30; Cl, 51.16. このものの NMR は標品のそれと変わらない。

2-Chloromethylpropionitrile (9) 分留によって純品を得た。bp 72—74° (20 mmHg). このものの NMR は標品のそれと変わらない。

Benzonitrile (14) 生成量がわずかなため単離し得ない。bp 77—83° (20 mmHg) の濃縮留分をガスクロマトに直結のマススペクトロメータで分析して確認。Mass Spectrum m/e : 103 (M^+), 76 ($C_6H_4^+$). なお, ガスクロマト t_R が市販の標品に一致。

trans-3-Chloro-2-chloromethylacrylonitrile (5a) 分留により純品を得た。bp 85—87° (20 mmHg). Anal. Calcd. $C_4H_5NCl_2$: C, 35.33; H, 2.22; N, 10.30. Found: C, 35.60; H, 2.16; N, 10.48. このものの NMR は標品のそれと変わらない。

2-Chloromethyl-3,3-dichloroacrylonitrile (10) bp 90—98° (20 mmHg) の濃縮留分よりガスクロマト (A 法) で分取 (Table II).

2-Chloromethyl-2,3-dichloropropionitrile (7) 上記濃縮留分よりガスクロマト (A 法) で分取。Anal. Calcd. $C_4H_4NCl_3$: C, 27.86; H, 2.34; N, 8.12; Cl, 61.68. Found: C, 28.14; H, 2.38; N, 8.27; Cl, 61.74. このものの NMR は標品のそれと変わらない。

3-Chloro-2-dichloromethylacrylonitrile (15) 前記 bp 90—98° (20 mmHg) の濃縮留分よりガスクロマト (A 法) で分取 (Table II).

cis-3-Chloro-2-chloromethylacrylonitrile (5b) 分留により純品を得た。bp 104—105° (20 mmHg). Anal. Calcd. $C_4H_5NCl_2$: C, 35.33; H, 2.22; N, 10.30. Found: C, 35.58; H, 2.29; N, 10.48. このものの NMR は標品のそれと変わらない。

3-Chloro-2-chloromethylpropionitrile (11) bp 102—106° (10 mmHg) の濃縮留分よりガスクロマト (A 法) で分取。Anal. Calcd. $C_4H_5NCl_2$: C, 34.82; H, 3.65; N, 10.15; Cl, 51.38. Found: C, 35.19; H, 3.56; N, 10.08; Cl, 50.73. このものの NMR は標品のそれと変わらない。

2,5-Dicyano-1,5-hexadiene (17) bp 95—100° (3 mmHg) の濃縮留分よりガスクロマト (A 法) で分取。Anal. Calcd. $C_8H_8N_2$: C, 72.69; H, 6.10; N, 21.21; mol. wt., 132.1. Found: C, 72.80; H, 6.19; N, 21.00; mol. wt. (Osmometer), 161. NMR (10% solution in $CDCl_3$, 60 Mc) δ : 2.56 (4H, singlet, $-CH_2-CH_2-$), 5.84 (2H, singlet, $H-\dot{C}=C-CN$), 5.95 (2H, singlet, $H-\dot{C}=\dot{C}-CN$). IR cm^{-1} : $\nu_{C\equiv N}$ 2200 (liq. film); $\nu_{C=C}$ 1625 (liq. film).

Terephthalonitrile (1b) 17 の次に留出し, 蒸留器壁に凝固付着する物質をかき取り CCl_4 より再結晶, mp 222—223° の純品を得た。Anal. Calcd. $C_8H_4N_2$: C, 74.99; H, 3.14; N, 21.87; mol. wt., 128.1. Found: C, 75.10; H, 2.64; N, 21.72; mol. wt. (Osmometer), 126. IR cm^{-1} : $\nu_{C\equiv N}$ 2200 (KBr); benzene ring 1500 (KBr). NMR (10% solution in $CDCl_3$) δ : 7.80 (4H, singlet).

Methacrylonitrile—塩素化物の再塩素化反応 2-Chloromethylacrylonitrile (3), *trans*-, *cis*-3-chloro-2-methylacrylonitrile (2a, 2b) または 2-chloro-2-chloromethylpropionitrile (4) を塩素および窒素ガスと混合, 400—450° に保った内径 15 mm, 長さ 60 cm の石英管内を通過させて予熱し, 続いて内径 35 mm, 長さ 60 cm の石英反応管内に導き 460—500° で反応させた (Table III). 捕集液は減圧下に分留し, 各生成物の純品または濃縮留分を得て, これらのガスクロマトグラフィーから各生成物の収量, 収率を求めた (Table III). また, 各生成物の確認は次のとおり行なった。

2-Chloromethylacrylonitrile (3)——塩素化の捕集液をガスクロマト (A 法) で分析すれば, 未反応原料 (3) のほか, *trans*-3-chloro-2-chloromethylacrylonitrile (5a) およびその *cis*-体 (5b) の位置に大きなピークが, また, 2-chloromethyl-3,3-dichloroacrylonitrile (10), 2-chloromethyl-2,3-dichloropropionitrile (7) および 3-chloro-2-dichloromethylacrylonitrile (15) の位置に小さなピークが認められる。この捕集液 (2660 g) を分留し, bp 74—76° (10 mmHg) の 5a 留分 82 g および bp 89—90° (10 mmHg) の 5b 留分 20 g を得た。これら留分の NMR は標品のそれと変わらない。

trans-3-Chloro-2-methylacrylonitrile (2a)——塩素化の捕集液のガスクロマト (A 法) では, 未反応原料 (2a) のほか, 対応する *cis*-体 (2b) および 5a, 5b の位置に大きなピークが, また 10 および 15 の位置に小さなピークが認められる。この捕集液 (933 g) を分留し, bp 57—58° (20 mmHg) の 2b 留分 43 g および 5a 留分 21 g, 5b 留分 12 g を得た。これら単離された生成物の NMR は標品のそれと変わらない。

cis-3-Chloro-2-methylacrylonitrile (2b)——塩素化の捕集液のガスクロマト (A 法) では, 未反応原料 (2b) のほか, 対応する *trans*-体 (2a) および 5a, 5b の位置に大きなピークが, また, 10 および 15 の位置に小さなピークが認められる。この捕集液 (1180 g) を分留し, bp 39—40° (20 mmHg) の 2a 留分 102 g および 5a, 5b 留分各 39 g, 18 g を得た。これら単離された生成物の NMR は標品のそれと変わらない。

2-Chloro-2-chloromethylpropionitrile (4)——塩素化の捕集液を A 法によるガスクロマトで分析すれば、未反応原料 (4) のピークのほか、2a, 2b, 5a および 5b の位置に大きなピークが、また、10, 7, 15 の位置に小さなピークが認められる。さらに B 法によるガスクロマトで分析すれば、未反応原料のピークは 2 つに分裂し、その小さい方の t_R は 3 のそれと一致する。この捕集液 (1315 g) を分留し、5a 留分 31 g および 5b 留分 24 g を得た。これら留分の NMR は標品のそれと変わらない。なお、4 を N_2 gas のみと同じ反応管内に 6.7 sec 滞留させても、2a, 2b, 3 など脱塩化水素生成物はガスクロマト上に認められない。

2-Chloromethylpropionitrile (9) の気相塩素化 前記の実験装置を用い、9 0.164 mole/min を N_2 気流 0.31 mole/min 中に蒸発させ、これに Cl_2 gas 0.144 mole/min を混合、460—470°, 滞留時間 0.7 sec で連続して 100 min 反応した。捕集液をガスクロマト (A および B 法) で分析すれば、methacrylonitrile (1), *trans*-, *cis*-3-chloro-2-methylacrylonitrile (2a, 2b), 2-chloromethylacrylonitrile (2a, 2b), 2-chloromethylacrylonitrile (3), 2-chloro-2-chloromethylpropionitrile (4), 未反応 9, *trans*-, *cis*-3-chloro-2-chloromethylacrylonitrile (5a, 5b), 2-chloromethyl-3,3-dichloroacrylonitrile (10), 2-chloromethyl-2,3-dichloropropionitrile (7), 3-chloro-2-dichloromethylacrylonitrile (15) のほか、2-chloro-2-di-chloromethylpropionitrile (6), 2-di-chloromethylpropionitrile (20), 3-chloro-2-chloromethylpropionitrile (11) の位置にピークが現われる。この捕集液 (1825 g) を分留し bp 89—91° (760 mmHg) の 1 留分 68 g, bp 65—67° (20 mmHg) の 3+4 留分 96 g, bp 78—79° (20 mmHg) の 6 留分 8 g, bp 70—71° (10 mmHg) の 20 留分 241 g および bp 104—105° (10 mmHg) の 11 留分 22 g を得た。これら留分の NMR は標品のそれと変わらない。生成率 (ガスクロマト) %: 1, 12; 2a, 1.4; 2b, 0.5; 3, 9.1; 4, 1.8; 9, 35; 5a, 2.6; 5b, 2.1; 6, 1.4; 20, 19; 11, 4.5.

謝辞 本研究に当り、御指導御鞭撻下さいました当社生産技術研究所部長研究員 味香 修氏ならびに発表を御許可下さいました取締役生産技術研究所長 間中次郎氏に深く感謝致します。