クロルベンゼン類のアルカリ加水分解について

第1報 ジクロルベンゼンのメタノール性カセイソーダによる加水分解

Alkali-hydrolysis of Chlorobenzenes

I. Hydrolysis of Dichlorobenzenes with Methanolic Caustic Soda.

太田 暢 人*・加賀美 兼 吉*

Nobuto Ohta

Kenkichi Kagami

要旨 *o*-, *m*- 及び *p*-ジクロルベンゼンをメタノール性カセイソーダで加水分解する反応について実験を行つた。反応速度は 180°C 附近よりかなりの大きとなり、反応生成物は常に単純でそのほとんど全部がクロルフェノールである事を知つた。

クロルベンゼン類のアルカリ加水分解についてはモノクロルベンゼンのアルカリ水による加水分解以外は文献は比較的少く、メタノール性カセイソーダ、又はナトリウムメチラートによる *p*-ジクロルベンゼンの加水分解 (200°C, 25hr で *p*-クロルフェノールの収率 85%, 190~195°C, 40hr で 90%), *o*-ジクロルベンゼンの加水分解 (190~195°C, 10hr で *o*-クロルフェノールの収率 80%), 1,2,4-トリクロルベンゼンの加水分解, ヘキサクロルベンゼンの加水分解 (反応温度 130~140°C), に關する文献が若干知られるのみである。なおモノクロルベンゼンの時と同様 *o*-ジクロルベンゼンでも銅イオンが觸媒として働く⁽⁶⁾と云われる。

クロルベンゼン類のアルカリ加水分解はクロルフェノール類の合成法として實際的意義があるのみならず, BHC 中の γ 體以外の benzenhexachloride のアルカリ分解で容易に得られるトリクロルベンゼンの利用という見地からも重要性が認められる。それ故我々はこれら一連のクロルベンゼン類のアルカリ加水分解を、特に文献に不足している反應速度の面の知見をうる事に主眼點をおき若干の研究を行つたので報告する次第である。第1報では本研究の實驗方法とジクロルベンゼン類のメタノール性カセイソーダによる加水分解の實驗結果を述べる。

§1 實驗方法

(1) 原料 モノクロル及び *p*-ジクロルベンゼン: 化學用最純品を精溜又は、再結晶したものでその物理恒數 (比重及び屈折率) より見て純品である。

o-ジクロルベンゼン: 化學用最純品の 177~178°C の溜分を減壓蒸溜し 78°C/23mmHg の溜分をあつめたもの (n_D^{25} 1.5440) と、最純 *o*-クロルニトロベンゼン (mp 32.8°C) を還元、ジアゾ化、 Cu_2Cl_2 分解してつくつたもの、179~182°C の溜分 (n_D^{25} 1.5473) の兩者を用いた。前者は *p*-ジクロルベンゼンが少量含まれている事が加水分解試験の結果わかつた。

m-ジクロルベンゼン: 最純 *m*-クロルアニリンの鹽酸鹽より常法により合成したもの、(bp 171~174°C, $n_D^{20.9}$ 1.5450)。

1,2,4-トリクロルベンゼン: BHC のアルカリ分解でつくられた三井化學製トリクロルベンゼンの 210~215°C の溜分 (d_4^{20} 1.4463)。これは主として 1,2,4-トリクロルベンゼンよりなるが、原料トリクロルベンゼンの組成より考へて、外に他のトリクロルベンゼン類が少量含まれている可能性がある。

ヘキサクロルベンゼン: モノクロルベンゼンの鹽素化によりつくつた粗製品を過熱水蒸氣昇華及びベンゼンによる再結晶で精製した mp 225~227°C のもの (文獻値 228°C)

(2) 實驗方法 内容 250cc の横型ステンレス製振盪式オートクレープに原料クロルベンゼン類 (20~30cc) 粒狀アルカリ、及び溶媒を入れ、約 30min かゝつて所定温度にまで温度をあげた後振盪を開始し、所定時間反應させた後たゞちにオートクレープをとり出し、冷水につけ冷却後反應物を取り出す。反應物の分析は大體次の

*工業技術廳東京工業試験所

方針により行つた。

すなわち、モノクロルベンゼンの時は反応液をただちにベンゼン抽出し、ベンゼン層とアルカリ層に分ち、ベンゼン層をアルカリ抽出し、アルカリ層を合して學振法でフェノールを定量し、ベンゼン層より未反応クロルベンゼン及び非フェノール性反応生成物を分取秤量する。ジ又はトリクロルベンゼン類においては反応液に過剰の鹽酸を加え酸性となした後ベンゼンで未反応クロルベンゼン類及び反応生成物を抽出し、ベンゼン抽出液をアルカリ水抽出し、アルカリ可溶部とアルカリ不溶部にわけ、以下常法により前者よりフェノール類等を、後者より未反応クロルベンゼン類等をそれぞれ分取秤量する。ベンゼン抽出した残りの酸性液の方は學振のフェノール定量法でフェノール類の存在量をしらべた。2價以上のフェノール類で水に易溶性のものが存在する時はこの酸性液中に其の多くのものが見出されるようであつた。

ヘキサクロルベンゼンの時は反応液に水を加え、未反応ヘキサクロルベンゼンを濾過し、濾液をHCl酸性にしてクロルフェノール類を析出させ濾別し、各々を秤量する。

§2 メタノール性アルカリによるジクロルベンゼン類の加水分解

(1) *o*-ジクロルベンゼンの加水分解 実験結果を第

第1表 カセイソーダによる加水分解

實驗番號	C ₆ H ₄ Cl ₂ の種類	メタノール 使用量 (重量倍)	NaOH 使用量 (mol/mol)	反應 温度 (°C)	反應 時間 (hr)	クロル フェ ノール 生成率 (%)	未反應 C ₆ H ₄ Cl ₂ 回收率 (%)	
反の 應影 響 度	26	(a)	2.3	4.5	160	5	0	95
	25	"	"	"	180	"	30	63
	23	"	"	"	200	"	58	38
アの 影響 量	43-B	"	2.5	3	"	3	47	44
	38	"	"	3.75	"	"	50	45
	37	"	"	"	"	5	57	35
	23-B	"	2.3	4.5	"	"	58	38
メ タ ノ ール の 影 響	23-B	"	"	"	"	"	58	38
	30	"	4.6	"	"	"	67	26
原料 類 の	44-B	(b)	2.5	3	200	"	66	19
	41	(a)	"	"	"	"	51.5	35.5

註1. C₆H₄Cl₂の種類(項)で(a)とは市販最純品より分溜したもの、(b)とは*o*-クロルニトロベンゼンより合成した純品を示す。

- メタノール使用量は原料C₆H₄Cl₂に対する重量倍。
- NaOH使用量は mol/mol・C₆H₄Cl₂

1及び2表に示す。純*o*-ジクロルベンゼンの加水分解生成物はそのほとんどが*o*-クロルフェノール(實測値 bp 170~176°C, n_D²⁰ 1.5425-1.5445, d₄²⁵ 1.242)のみであつた。市販最純品を精溜して得た原料の場合は、*o*-クロルフェノールの外 *p*-クロルフェノールも少量生成し、未反応物はしばしば *p*-ジクロルベンゼンを室温で析出した。これは原料中に *p*-ジクロルベンゼンが混入しており、*o*-に比し *p*-ジクロルベンゼンの方が加水分解されにくいので濃縮された結果になつた事を示すものと考え得る。いずれの原料の場合にも2價のフェノール類は生成せず、副生成物としてはアルカリ不溶分中に微量のタール質物が常に得られるのみであつた。反応速度は180°C近邊から急激に増大し、又 Cu₂Cl₂の添加によりやゝ増大する事が認められた。

第2表 Cu₂Cl₂ 觸媒の影響

(メタノール使用量 2.3 倍重量, 反応時間 5hr, *o*-C₆H₄Cl₂ (a) 使用)

実験番号	觸媒添加量(wt%)	NaOH(mol/mol)	反応温度(°C)	クロルフェノール生成率(%)	未反応C ₆ H ₄ Cl ₂ 回収率(%)
25	0	4.5	180	30	63
24	3.3	"	"	38	57
23-B	0	"	200	58	38
32	3.3	"	"	66	28

註1. 觸媒添加量は原料 C₆H₄Cl₂ に対する wt%。

(2) *p*-ジクロルベンゼンの加水分解

実験結果を第3表に示す。反応生成物は反応温度200°Cでは反応時間が長い時以外は常に実験誤差の範囲内で, bp 215~218°C, n_D²⁰ 1.554~1.558, d₄²⁰ 1.26 のクロルフェノールすなわち *p*-クロルフェノールのみよりなる。又溶媒メタノールに水を同量加えると反応は著しく進行しなくなる事が認められた。

(3) *m*-ジクロルベンゼンの加水分解
実験成績を第4表に示す。反応生成物はbp 210~213°Cのクロルフェノールのみでこれは大體 *m*-クロルフェノールと思われるが、物理恒数は文献値とやゝ異なつた値(n_D²⁰ 1.542, d₄²⁵ 1.231)を示した。

§3 總 括

o-, *m*-, 及び *p*-ジクロルベンゼンのメタノール性カセイソーダによる加壓加水分解について実験を行つた。加水分解はいずれの場合も單純であつてクロルフェノールが主生成物である。

第3表 反 應 温 度 200°C

実験 番號	メタノール 使用量 (wt%)	NaOH 使用量 (mol/ mol)	反應 時間 (hr)	クロルフェ ノール 生成率 (%)	未反應 $C_6H_4Cl_2$ 回收率 (%)
127	2.3	4.5	2	20	75
28	"	"	5	46	46
27	"	"	10	52	30
29-B	"	"	20	68.8	13.3
39	2.5	3	5	38.8	55.0
40-B	"	"	3 $\frac{1}{6}$	24.5	68.4
48	3.03 + 水 3.03	2.5	3	0	94

(註) 實驗 29-B では *p*-クロルフェノール以外のフェノール類が2価フェノールとしに2.55%生成した。

加水分解速度は *p*-ジクロルベンゼン < *o*-ジクロルベンゼン = *m*-ジクロルベンゼンの順であつたが、これについては第2報において考察する事とする。

(昭和27年5月1日受理)

第 4 表

實驗番號	反應時間 (hr)	クロルフェノール 生成率 (%)	未反應 $C_6H_4Cl_2$ 回收率 (%)
130	3	48	45
131	4.5	63.5	30.5

註 メタノール使用量は原料 *m*-ジクロルベンゼンの2.5倍重量, NaOH 使用量 3mol/mol. ジクロルベンゼン, 反應温度 200°C

文 献

- (1) W. Minajew, B. Fedorow 等, *Ind. org. Chem.* (Russ), **4**, 19 (*Chem. Zentr.*, **1938**, II, 173).
- (2) Ger. P., 281175. *Friedl.*, **12**, 156; Ger. P., 284533, 286266. *Friedl.*, **12**, 157, 158.
- (3) Mohler, Sorge, *Helv. chim. Acta.*, **21**, 70 (1938)
- (4) Holleman, *Rec. trav. chim.*, **37**, 201 (1918).
- (5) U. S. P., 2107650 (1938).
- (6) U. S. P., 2123648.
- (7) van der Lindan, *Ber.*, **45**, 231, 239 (1912).

第2報 ポリクロルベンゼンの加水分解及びクロルベンゼン類の相対的加水分解速度

II. Hydrolysis of Polychlorobenzenes and Relative Hydrolysis-velocity of Chlorobenzenes

要旨 BHC よりつくられた 1,2,4-トリクロルベンゼン及びヘキサクロルベンゼンのメタノール性アルカリ加水分解及び各種クロルベンゼン類のアルカリ水による加水分解について實驗した。

クロルベンゼン類のメタノール性カセイソーダによる加水分解は、トリ及びヘキサクロルベンゼンでもモノヒドロキシクロルベンゼンが主生成物であつたが、アルカリ水による時は monohydroxy 化合物の次段の加水分解がすみやかであるため、反應生成物はかなり複雑な組成を示した。

クロルベンゼン類のメタノール性カセイソーダによる加水分解の相対的速度は次の如くである。

モノクロルベンゼン 2, *o*-ジクロルベンゼン 78, *m*-ジクロルベンゼン 82, *p*-ジクロルベンゼン 39, 1,2,4-トリクロルベンゼン 900, ヘキサクロルベンゼン 90000。なお、 α -クロルナフタリンは 18 である。

§ 1. 實 験 方 法

第1報 §1 参照

§ 2. 1,2,4-トリクロルベンゼンのメタノール性アルカリによる加水分解

1,2,4-トリクロルベンゼンのメタノール性カセイソーダによる加水分解における諸反應條件の影響を第1~4表に示す。反應生成物は實驗 No. 114, 45 において約 1g (原料に對し5%) のアルカリ可溶性タール質が得られた以外は常に bp 211~217°C (大部分が 211~213°C), mp 52°C (エーテルより1回再結晶すれば mp 56°C) のクロルフェノール類がそのほとんど全部であり、これ

は従來の文献等より¹⁾ 2,5-ジクロルフェノールと考えられる。

第1表より 150~180°C において温度上昇にともない反應速度は急激に増大する事を知り、第4表よりメタノール使用量は原料トリクロルベンゼンと等量位でもよいが、全く用いない時は加水分解は全く行われない事を知る。第2表よりカセイソーダは 2.5mol/mol. 原料 $C_6H_3Cl_3$ 程度を必要とする事がわかる。同表の反應時間は 3hr としてあるが、實驗 121 の如く 10hr にしても反應率は大きく増さない (實驗 113-B と比較) のでこゝに得た數値は一應アルカリ量により規定される平衡値に近いとみなし得よう。この事は常識的に

第1表 反応温度の影響

(メタノール 2.5 倍重量使用, アルカリ使用量 3.0 mol/mol・C₆H₃Cl₃, 反応時間 3hr)

実験番號	反應溫度 (°C)	アルカリ可溶性 成分生成率(%)	未反應 C ₆ H ₃ Cl ₃ 回收率 (%)
		C ₆ H ₃ Cl ₂ (OH) 高沸點分	
118	130	6	89
117	150	24	72
114	180	82	12
45	200	93 (4)	0

第2表 カセイソーダ使用量の影響

(メタノール 2.5 倍重量使用, 反應溫度 200°C)

實驗番號	アルカリ 使用量 (mol /mol)	反應 時間 (hr)	アルカリ可溶分生 成率(%)	未反應 C ₆ H ₃ Cl ₃ 回收率 (%)
			C ₆ H ₃ Cl ₂ (OH) 高沸點分	
113-B	1	3	23.1	68.5
105	1.5	"	58	37
115	2.5	"	89	5
45	3	"	93 (4)	0
116	4	"	93 (4)	0
121	1	10	31	61

第3表 反應時間の影響

(メタノール 2.5 倍重量使用, NaOH 3mol/mol 使用)

實驗番號	反應溫度 (°C)	反應時間 (hr)	C ₆ H ₃ Cl ₂ (OH) 生成率(%)	未反應 C ₆ H ₃ Cl ₃ 回收率(%)
124	180	0.5	53	45
122	"	1.5	78	22
114	"	3	82	12
126	"	5	90	5
140	200	2/6	65.6	25.0
128	"	1	85	10
45	"	3	93	0
42	"	5	95	0

の如く反應が進むと考えれば當然の事であろう。なお實驗 122 と同一條件において 2.5wt% の CuCl₂ を觸媒として用いて見たが反應速度, 生成物の組成いずれにも何の影響をもみとめなかつた。

§3 ヘキサクロルベンゼンの加水分解

反應生成物は未反應物以外はほとんどペンタクロルフェノールを主體とするクロルフェノール類(完全溶融點 170~175°C, ベンゼンより 1 回再結晶すれば mp 180~185°C)のみであつた。ちなみに Holleman は 180°C, Na-メチレートでペンタクロルフェノールと共にそのメチルエーテルを得ているが, 本實驗條件(メタノール性 NaOH)ではかゝるエーテルは生成しない。

實驗結果を第5表に示す

§4 アルカリ水溶液による加水分解

モノクロル, *p*-ジクロル-, 1,2,4-トリクロル-及びヘキサクロルベンゼンについてアルカリ水溶液による加水分解を検討した。

モノクロルベンゼンについては文献²⁾の追試にとどまつたので記載を省くが, *p*-ジクロルベンゼンは 10% Na₂CO₃ 水溶液を 2.5mol/mol 用いても 300°C, 3hr で少量のタールが得られるのみであり, Na₂CO₃ の代りに NaOH

第4表 メタノール使用量の影響

(NaOH 3mol/mol 使用, 反應溫度 180°C, 反應時間 3hr)

實驗番號	メタノール使用量 (mol/mol)	C ₆ H ₃ Cl ₂ (OH) 生成率(%)	未反應 C ₆ H ₃ Cl ₃ 回收率(%)
125	0	0	97
120	1	77	18
114	2.5	82	12
119	5	83	12

第 5 表

實驗番號	C ₆ Cl ₆ 使用量 (g)	メタノール使用 量(wt倍)	NaOH使用量 (mol/mol)	反應溫度 (°C)	反應時間 (hr)	C ₆ Cl ₅ OH 生成率 (%)	未反應 C ₆ Cl ₆ 回收率 (%)
205	3	5	6	常壓沸點	3.25	14	83
215	10	2.5	3	130	2/6	65	32
204	20	"	"	"	1.0	91	6
203	"	"	"	"	1.5	93	4
202	"	"	"	150	3	97.2	0

註 實驗 205 はオートクレーブを用いず, 常壓で加熱還流させた。

を用いる時は約 80% が反応し、ハイドロキノンの生成もかなり認められる。

1,2,4-トリクロルベンゼンは 10% NaOH 又は Na_2CO_3 水溶液で *p*-ジクロルベンゼンよりかなり速やかに加水分解され 250°C 程度で既に相當反應速度も大きい。しかし反應生成物は常に複雑でジクロルフェノールと共に多量の二價のフェノール類、アルカリ可溶性又は不溶性のタール質が生成する。反應温度を 200°C に上げて、しかも反應率のひくい條件でしらべて見ても反應生成物の複雑性はあまりかわらないので、アルカリ水溶液による加水分解の實用性は低いと考えられる。

ヘキサクロルベンゼンの加水分解はトリクロルベンゼンより約 50°C 位低い所で同等の反應速度を示すようである。たとえば 200°C, 3hr でペンタクロルフェノール 18%, 未反應 80% であつた。なお、この場合はジ-及びトリクロルベンゼン類の場合に見られような反應生成物の複雑性は認められなかつた。

§5 總括と考察

第1報 §2, 本報 §2 及び §3 に述べた實驗數値及び記載を略した實驗數値よりメタノール性 NaOH によるクロルベンゼン類の加水分解について反應率—反應時間の關係を圖示すると第1圖の如くなる。同圖に採用した實驗の反應條件は反應温度 200°C, NaOH 使用量 3mol/mol, メタノール 2.5 倍重量使用である。たゞしヘキサクロルベンゼンと 1,2,4-トリクロルベンゼンについて 130°C の數値をも併載した。

第1圖

註1. 圖内に反應温度の記載のないものはすべて 200°C の測定値である。

註2. $\text{o-Cl}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4$ (a) 及び (b) の意味は第1報第1表参照。

各クロルベンゼン類の加水分解速度の相對値が反應温度に無關係であると假定して第1圖の數値より相對的加水分解速度を求めて見ると大略次の如くなる。

モノクロルベンゼン 2, *p*-ジクロルベンゼン 39, *o*-ジクロルベンゼン 78, *m*-ジクロルベンゼン 82, 1,2,4-トリクロルベンゼン 900, ヘキサクロルベンゼン 90000,

なお、参考までに α -クロルナフタリンは 18 であつた。すなわち、 $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \ll \text{p-Cl}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4 < \text{o-Cl}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4 = \text{m-Cl}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4 \ll 1,2,4\text{-Cl}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3 \ll \text{C}_6\text{Cl}_6$ である。

クロルベンゼン類のアルカリ加水分解反應は anionoid 置換反應 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaCl}$) であるが、ベンゼン核に結合する鹽素原子が核内の他の炭素原子に與える影響は +I 効果と -E 効果の兩者である。鹽素の多くはいつたクロルベンゼン類ほど加水分解され易い事は +I 効果が強く効いている事を示すものである。さらに反應はモノヒドロキシクロルベンゼンの段階でとまり、それ以上はすまない事は、-E 効果は $\text{OH} > \text{Cl}$, +I 効果は逆に $\text{OH} < \text{Cl}$ である事からも容易にうなづける。すなわち OH 基の導入は E, I いずれの効果から見てもこの加水分解反應を本質的に困難にする。

つぎにジクロルベンゼンの加水分解速度の順は $\text{o} = \text{m} > \text{p}$ であるが、この順位は次の考へ考えられる。まづ鹽素原子の +I 効果は方向性に乏しく、少くとも *m*-位置にも相當程度の強さで働くものとし、さらに -E 効果が弱くはあるが働くものとすればその大きさは多分 $\text{o} = \text{p} > \text{m}$ の順である。この加水分解の難易は (+I 効果) - (-E 効果) により示されるから $\text{o} = \text{m} > \text{p}$ の順位の可能性も容易に納得できる。

§4 にのべた如くアルカリ水溶液による加水分解ではメタノール性アルコールに比し 50~100° 高温を要し、しかもしばしば鹽素原子の1個以上が加水分解され、更にタール質物を生成し、メタノール性アルカリの時と著しい相異を見せた。この反應の複雑性はアルカリ水溶液ではクロルベンゼン類に比し第1段階の生成物であるクロルフェノール類はるかに溶解度が大きいので、第1段階の速度に比し第2段階 (モノヒドロキシクロルベンゼンの加水分解) 以降の反應速度が相當の大きさをもつに至る事を意味するものであろう。すなわち、アルカリとの反應性はクロルベンゼン類の方が相應するクロルフェノール類より大きいのであるが、溶媒が水の時は一兩反應分子の衝突のチャンスに大きな相異があらわれるので、かえつてクロルフェノールの加水分解の方が大きくなる。

事が起り得る。

なお溶媒としてメタノールを用いた時はフェノール類のみが得られ、フェノールのメチルエーテルは生成しなかつたが、ヘキサクロルベンゼンについて 130°C で、しらす^の所註ではエチルアルコールを用いる時は C_6Cl_6 1 モルより 1.3 瓦原子の鹽素がとれ、ペンタクロルフェノール 40%, そのエチルエーテルを約 50% 含む生成物が得られた。*n*-ブチルアルコールでは 1.2 瓦原子/mol の鹽素がとれ、反應生成物はすべてアルカリ不溶でその約 80% がペンタクロルフェノールのブチルエーテルである事をも知つた。

(註 1) 脂肪族における +I 効果の性質(すなわち、

その強さは距離に近いほど大きい)をこの場合加味して考える必要がある。たとえば純脂肪族的に考えれば +I 効果は $o > m > p$ となる。

(註 2) 溶媒としてのアルコール類は C_6Cl_6 の 2.5 倍重量使用。1,2,4-トリクロルベンゼンを御寄贈いただいた三井化学工業株式会社目黒研究所に感謝する。

(昭和 27 年 5 月 1 日受理)

文 献

- (1) Holleman, *Rec. trav. Chim.*, **37**, 201 (1918).
- (2) W. J. Hale, E. C. Britton, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 114 (1928).
- (3) Holleman, *Rec. trav. Chim.*, **39**, 749.

業 界 情 勢

わが国における無水フタル酸の現況 無水フタル酸は従来アルキド樹脂、有機顔料、醫藥、高級染料の原料として使用されていたが最近ポリ鹽化ビニルの可塑劑原料として需要が激増しこの方面に現在わが国の無水フタル酸消費量の半分以上が使用されている。

23年度においてわが国の無水フタル酸の生産量はつぎの通りで

日 本 觸 媒	200t (月産)
三 井 化 學	25
大日本セルロイド	18
日 本 化 成	15
旭 化 成	8

23年末までに前記 5 社の外に數社で製造を開始する計畫ありといわれその中最も確實と思われるものに日新化学及び日本觸媒のそれぞれ月産 50t 計 100t の新規稼働がある。27年度においては既設及び増産、新設を合計して大體月産 370t、年間 4,500t 程度の生産に達するであろう。

ポリ鹽化ビニルの約半分を必要とする可塑劑の内譯をフタル酸系が 80%, 磷酸鹽系その他を 20% とし且つ無水フタル酸生産量の 50% を可塑劑用に充當するものとすれば大約 10,000t のポリ鹽化ビニルが處理できることになる。

(八谷泰造：化学工業評論，昭 27，3 月) (北脇市太郎)

石炭水素添加法による芳香族化合物の製造 アメリカのカーバイド社が表題の研究に 17 カ年以上の年數を費して得た成果によれば、芳香族化合物の今後の給源として現在の石油化学工業と並行して石炭の水素添加法が脚光をあびるのも遠くはないという感じがする。同

社は、11,000,000 ドルを投じて W. Va. のチャーレストンにパイロット工場を新設した。その新方法によれば現在コークス爐工場においてえられているアロマチックスの他に遙か大量の高位のアロマチック同族體が生産される。すなわちベンゼン、フェノールおよびアニリンのほかにナフタリンがコークス爐の場合に比し 5~8 倍、クレゾールのような高位フェノール類は 100~200 倍、キノリンのような高位アミン類は 300~500 倍も多く生産されることになつている。

この新方法が企業化すればアロマチックス化学工業の新領域が展開されるであろう。たとえばキノリンはニコチン酸の原料の 1 つとなりメチルナフタリンがこの新法により初めて商業的に豊富に製造されることが期待できる。

カーバイド社の今回の新工場の能力は 1 日當り 300~500t の石炭を處理できるまで擴張されることになつているが、若しこの新企業が豫期の成績をあげれば 1 日數千 t の石炭を處理しうる石炭水素添加工場があちこちに續出しコールケミカルスは結局今日のペトロケミカルスのようにアロマチックケミカルスの分野において優越な地位を樹立するにいたるであろう。

[*Chem. Eng.*, May, 1952] (北脇市太郎)

オゾンの酸化力の新しい應用 オゾンは化学操作において困難な酸化工程を遂行するためにますます利用されつゝある。オゾンは現にゴーチソンの製造に使用されているが、更にオレイン酸の新しい酸化法に利用するために米國のエメリ工業社は世界最大のオゾン工場の新設を計畫しており 1953 年中頃には操業開始の運びにな