ルダール法) N, 17.2%

計算値 $C_{13}H_{10}N_3Cl$ として N, 17.3%

8) N,N' -*o*-フェニレン- N'' -*p*-エトオキシフェニル
グアニジン

(2) の N, N' -ジフェニルチオ尿素の代りに N, N' -ビス-*(p*-エトオキシフェニル)-チオ尿素 (mp 169~170°C) を用い (2) 同様に *o*-フェニレンジアミンと反応せしめた。

トルエンから、次で酒精から再結晶して mp 171~171.5°C, 無色微細板状結晶

分析値 2.534mg, 試料 N_2cc 0.363cc (18°C, 758 mm) N, 16.8%

計算値 $C_{15}H_{15}ON_3$ として N, 16.6%

9) N, N' -*o*-フェニレン- N'' -*p*-メトオキシフェニル
グアニジン

(2) の N, N' -ジフェニルチオ尿素の代りに N, N' -ビス-*(p*-メトオキシフェニル)-チオ尿素 (mp 188°C) を用い (2) 同様に *o*-フェニレンジアミンと反応せしめた。

少量の酒精を加えたトルエンから繰り返し再結晶して mp 184°C, 無色小針状結晶。

分析値 2.283mg, 試料 N_2cc 0.338cc (19°C, 754 mm)

計算値 N, 17.2% $C_{14}H_{13}N_3O$ として N, 17.6%

本研究に於いて岩本教授の御指導を頂いた, 研究費は大阪市化研工業株式會社の御援助を受けた。記して感謝の意を表す。(昭和 27 年 6 月 4 日受理)

アセチレンと青酸とからアクリルニトリルの合成に関する研究

第 3 報 鹽化第一銅——第一級アミン化合物系觸媒作用に就て

Studies on the Synthesis of Acrylonitrile from Acetylene and Hydrocyanic acid

II. On the Catalytic Action of Cuprous chloride—Primary Amine Compounds

吉 田 壽 隆*・立 川 利 久*

Toshitaka Yoshida Toshihisa Tachikawa

要旨 諸アミノ化合物(主として第一級)と鹽化第一銅とからなる觸媒に就いてアクリルニトリル生成能とアセチレンの吸収能とを比較した結果大體兩者の間には平行的な關係が見出された。又吸収量は觸媒溶液の pH により可成り變化するが條件如何によつてはモノビニルアセチレン, アセトアルデヒド等の生成が考慮せられる故に見掛けの吸収状態は測定出來ても眞の吸収量の測定は困難となる。

緒 言

前報¹⁾に於いてアセチレンに対する青酸の附加反應觸媒として鹽化第一銅——第一級アミン化合物系觸媒を用いて研宄した結果此の種第一級アミン化合物の作用機構は錯鹽を生成する事によつて水に対する鹽化第一銅の溶解度を増大せしめる事及び此の場合生成せられる錯イオン構造によつて觸媒能が左右せられるものである事を述べた。本報では更に此の種鹽化第一銅——第一級アミン化合物系觸媒のアクリルニトリル生成能とその觸媒溶液のアセチレン吸収能との關係を知る目的でアセチレンの吸収曲線を各觸媒組成のものについて測定した。その結果兩者の間には全く平行的な關係が存在する事が判つたので此の點に就いて行つた實驗結果を報告する。

實驗之部

1) 觸媒組成とアクリルニトリルの收率

鹽化第一銅と種々なアミン化合物とからなる觸媒を用いてアクリルニトリルを合成した結果前報で詳細報告した如く青酸に対するアクリルニトリル生成觸媒能はモノエタノールアミン>トリエタノールアミン>尿素~鹽化アンモニウム>エチレンジアミン>グリシン>グアニジン>グルタミン酸……等の順であつて鹽化第一銅と鹽酸とから成る觸媒では全くアクリルニトリルを生成しなかつた。第 1 表は青酸並びに吸収アセチレンに対するアクリルニトリルの收率を示したものである。

2) 吸収装置と測定法

吸収測定装置は第 1 圖の如くである。

測定には最初 (1) のコックを開き (3) のコックを閉

*工業技術院大阪工業技術試験所(大阪市)

第 1 表

Amine 類	HClN に対する収率	吸収 C_2H_2 に対する収率
HCl	—	—
グルタミン酸	6.2	9.0
グアニジン鹽酸鹽	53.4	95.0
グリシン	62.8	52.1
エチレンジアミン	69.8	34.1
モノエタノールアミン	84.6	70.2
トリエタノールアミン	81.6	52.2
尿素	76.3	37.3
鹽化アンモニウム	74.6	61.1

第 1 圖

じて (A), (B) なる内容 100cc のガスビュレットにアセチレンを採り次いで内容 50cc のフラスコ (C) 中に窒素ガスを通じつゝ觸媒溶液を調製する。全装置は充分窒素ガスで置換した後 (1), (3) のコックを閉じ (2), (4) のコックを開いて (A) なるガスビュレットのアセチレン 100cc をすばやく (C) 中に送り (C) 内の窒素ガスをアセチレンと置換すると共に直ちに (4) のコックを閉じる。次にコック (3) を開いて (M) なるマノメータに注意しつゝ (B) 中のアセチレン減少量を時間と共に測定する。尙此の場合容器 (C) は常に吸収を一定且つ容易ならしめるため 150 回/分の振盪機で振盪を行つた。

本實驗に使用したアミノ化合物は鹽化アンモニウム、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、グアニジン、エチレンジアミンであつて鹽化アンモニウムを除いては鹽酸鹽の形でそのまゝ鹽化第一銅と共に一定濃度の鹽酸水溶液に溶解せしめて使用した。

3) 觸媒同容量 (10cc) に於ける吸収曲線

各觸媒水溶液の組成は第 2 表に示した如く何れも鹽化第一銅に對して同モルのアミノ化合物類を使用し、且つ

0.53N. の鹽酸水溶液を用いて觸媒水溶液の pH を 1 以下に調整した。

第 2 表

アミン類	CuCl (g)	アミン類 (g)	0.53N (HCl) cc	mol 比	容量 cc
(1) NH_4Cl	5.19	2.96	5.20	1.06	10
(2) $NH_2(CH_2)_2OH$	5.19	3.37	5.25	1.05	10
(3) $N(CH_2CH_2OH)_3$	3.07	6.15	3.85	1.07	10
(4) $(NH_2)_2C=NH$	2.59	3.33	5.19	1.28	10
(5) $NH_2(OH)_2NH_2$	1.70	1.72	7.20	1.03	10

上記觸媒溶液 10cc を用い前報でアクリルニトリルを合成した場合と全く同一温度でアセチレンの吸収を測定した結果は第 2 圖の如くである。

第 2 圖

即ちアセチレンの吸収速度、吸収量が觸媒溶液に含まれる鹽化第一銅の量に平行的である事が判つた。又鹽化アンモニウムとモノエタノールアミンとを比較してみると兩者には等量の鹽化第一銅を含み乍ら吸収量には可成の相異がみられた。同様に鹽化アンモニウムとトリエタノールアミンとの場合に於いても鹽化第一銅の量に可成りの差異があるに拘わらず吸収量にはそれ程差異は認められなかつた。此の事は第 1 表で示している如くにモノエタノールアミン、トリエタノールアミンが鹽化アン

モニウムに比べてアクリルニトリルの収率が優れている事実と一致するものである。即ち換言すればモノエタノールアミンやトリエタノールアミン系觸媒溶液に溶解するアセチレン量が他の觸媒溶液に比較して大なる結果、より高濃度のアセチレンと青酸とが反應し得る譯で従つてアクリルニトリルの収率が増加する結果となつたものと思われる。

4) CuCl-定量 (5g) に於ける吸収曲線

觸媒溶液中に吸収せられるアセチレンの量が第2圖で明らかな様に平行的である爲此の場合鹽化第一銅の量を一定にして各觸媒組成のものについてアセチレンの吸収量を測定した。觸媒組成は第3表の如くである。

第 3 表

	アミ ン 類	CuCl (g)	アミン 類 (g)	0.53N (HCl)cc	mol 比	容量 cc
1)	NH ₄ Cl	5.0	2.90	5.00	1.06	9.50
2)	NH ₂ (CH ₂) ₂ OH	5.0	3.20	5.10	1.05	9.50
3)	N(CH ₂ ·CH ₂ OH) ₃	5.0	10.00	6.20	1.05	16.50
4)	(NH ₂) ₂ C=NH	5.0	6.45	10.00	1.28	18.60
5)	NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂	5.0	5.02	18.00	1.03	26.50

測定温度は何れもアクリルニトリル合成の場合と全く

第 3 圖

同一温度 87°C で pH は 1 以下である。吸収量と時間の關係は第3圖の如くである。

即ち鹽化第一銅の量を一定にした各觸媒組成の場合も第1表で示したアクリルニトリル生成能とアセチレン自身の吸収能とは一致した結果となる。ただ此の場合グアニジン系觸媒がアセチレン吸収量の割にアクリルニトリル生成率がよくないのはこれは前報で報告した如く青酸の影響による不溶性沈殿物の析出によつて觸媒の活性が失われる爲と思われる。

5) pH4.5 に於ける吸収曲線

次に觸媒溶液の pH を相當大きくした場合のアセチレンの吸収に就いて調べた。即ちモノビニールアセチレンの生成條件である pH4.5 とする所で測定した結果は第4圖に示す如くである。尙此の場合の觸媒組成は第2表で示したものと全く同一であつてただ pH のみ 4.5 に調製したものである。

第 4 圖

此の結果アセチレンの吸収が觸媒溶液の pH により可成り變化する事が判る。pH1 以下の第2圖と比較してアセチレンの吸収量は全體的に相當増大している。但し此の場合考慮せられるのは pH4.5 はアセチレンの重合

によるモノビニールアセチレン生成に最も好適な条件である爲單なるアセチレン吸収か或はモノビニールアセチレン生成によるガス容量の減少(モノビニールアセチレンは此の測定温度では觸媒溶液に相當溶解する故)に起因しているか此の點については疑問の餘地が存在する。觸媒溶液の汚濁は pH 1 以下の場合に比較して甚だしく沈澱物の生成が認められた。

結 語

諸アミノ化合物と鹽化第一銅系觸媒溶液中に溶解するアセチレンの吸収量を合成の時と全く同一温度で測定した結果アクリルニトリル生成觸媒能は觸媒溶液自身のア

セチレンの吸収能に平行的であつて、吸収能の大なる觸媒溶液程アクリルニトリルを好収率に生成すると言う結果を得た。この事は當然アセチレンの吸収能の大なる觸媒程高濃度のアセチレンと靑酸とが反應し得る結果となり従つてアクリルニトリルの収率が增加する結果となるものと思われる。又觸媒溶液の pH により吸収量に可成りの變化が認められるが pH 4.5 前後に於いてはモノビニールアセチレンの生成が當然考慮せられるから單なる吸収について測定する事は難しいものと思われる。

文 献

- 1) 吉田, 立川; 有機合成化学, **10**, 171 (1952)
(昭和 27 年 6 月 5 日受理)

フェノール類と不飽和二鹽基酸の縮合に関する研究

第 1 報 *p*-クレゾールとフマル酸またはマレイン酸の縮合

Studies on the Condensation between Phenols and Unsaturated Dibasic Acids

I. Condensation of *p*-Cresol and Fumaric Acid or Maleic Acid

好 野 雄*・木 島 一 郎*

Takeshi Yoshino Ichiro Kijima

要旨 硫酸の存在下における *p*-クレゾールとフマル酸の縮合反應による 6-メチルクマリンの合成を詳細に検討し、さらにその反應機構を追求した。即ちこの反應は二段に行われ、その第一段は硫酸がエステル化劑として作用し、第二段はそのエステルが硫酸の作用で環化して 6-メチルクマリンを生成すると考えられる。

p-クレゾールとフマル酸のモノ及びジエステルを合成し、それを硫酸の存在下で反應せしめて 6-メチルクマリンを合成した。また、フマル酸の代りにマレイン酸も硫酸の存在下で縮合して 6-メチルクマリンが生成することを認めた。

p-クレゾールとフマル酸を硫酸の存在で縮合せしめる^{1,2)}と 6-メチルクマリンが生成することは知られているがその詳細な研究はない。先にわれわれは主として硫酸の存在下における *p*-クレゾールとフマル酸の縮合反應について發表した。その際マレイン酸を *p*-クレゾールと硫酸の存在下で縮合せしめて同様に 6-メチルクマリンが生成することを簡単に報告した。また硫酸の代りに鹽酸を用いた場合には 6-メチルクマリンは生成せず、主として *p*-クレゾールとフマル酸からは *p*-tolylfumarate を、またマレイン酸、無水マレイン酸からは *p*-tolylhydrogenfumarate を生成することがわかつた。

このエステルを硫酸の存在下で縮合せしめるとモノ、ジエステルのいずれからでも 6-メチルクマリンが生成した。これ等の實驗結果及びその反應機構について報告する。

*東京理科大学化学教室(東京都)

實 験

1. 試 料

p-クレゾールは市販品を融點の差より再結晶し mp 34.1~37.2°C のものを使用した。また、フマル酸は市販品を水で再結晶し、マレイン酸は mp 131.2~132.3°C のものを、無水マレイン酸は市販品を再蒸溜したもの及びフマル酸と無水リン酸より脱水合成した mp 53.5~54.6°C のものを用いた。硫酸は濃硫酸に水を加え比重を測定して硫酸の濃度を定めて用いた。

2. 方法及び結果

(A) 硫酸の存在下における *p*-クレゾールとフマル酸の反應 気密カキマゼ機、溫度計、還流冷却器を備えた四ツ口フラスコの中に *p*-クレゾール 3g と硫酸 3g を入れて所定の溫度まで油浴中で加熱し、よくかきまぜながら 3g のフマル酸を全反應時間の 1/2 の時間を用い