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 氣密カキマゼ機、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

て少しずつ加える。加え終つてからさらに同温度で残りの時間反応させる。

反応後炭酸ソーダ溶液を加えて遊離の硫酸を中和し、水蒸気蒸留すると 6-メチルクマリンが留出するから留出液を冷却し、こしわければ殆んど純粋な 6-メチルクマリンが得られる。アルコールまたは水から再結晶すれば純粋な 6-メチルクマリン (mp 75.0~76.3°C) を得る。

上記の方法で、硫酸の濃度、反応温度の變化による 6-メチルクマリンの収率を検討し、第1表のような結果を得た。

第1表 硫酸の濃度、反応温度の變化による 6-メチルクマリンの収率(%)の變化

H ₂ SO ₄ 濃度(%) \ 反應温度(°C)	140	150	155	160	165	170
73.6	—	8.8	—	20.2	22.6	18.3
78.5	4.3	14.0	17.1	25.9	27.9	27.6
84.0	—	—	—	32.4	34.0	32.1
89.2	—	14.3	23.1	30.7	32.4	27.6
94.6	—	16.9	23.8	29.8	32.6	—

但し全反應時間は 2hr, また収率は *p*-クレゾールとフマル酸から得られる 6-メチルクマリンの理論量に對する収率を示す。

また反應時間、使用する硫酸量、反應物(フマル酸、*p*-クレゾール、硫酸)の混合方法の變化による 6-メチルクマリンの収率の變化は第2表、第3表、第4表に示す通りである。

第2表 反應時間の變化による 6-メチルクマリンの収率(%)の變化

H ₂ SO ₄ 濃度(%)	反應時間(hr)	6-メチルクマリンの収率(%)
84	1	21.9
84	2	34.0
84	3	28.1

但し、硫酸の量は 6g, 反應温度は 165°C である。

第3表 硫酸量の變化による 6-メチルクマリンの収率(%)の變化

H ₂ SO ₄ 濃度(%)	硫酸量(g)	6-メチルクマリンの収率(%)
84	3	6.4
84	6	34.0
84	9	40.2
84	12	43.7
84	15	39.0

但し、反應温度は 165°C, 反應時間は 2hr である。

第4表 反應物の混合方法の變化による 6-メチルクマリンの収率(%)

H ₂ SO ₄ 濃度(%)	混合方法	6-メチルクマリンの収率(%)
84	I	34.5
84	II	30.7
84	III	30.7
84	IV	34.0

但し、反應時間は 2hr, 反應温度は 165°C, 混合方法は I—*p*-クレゾール、フマル酸、硫酸を同時に混合、II—*p*-クレゾール、フマル酸に後から硫酸を加える、III—フマル酸、硫酸に後から *p*-クレゾールを加える、IV—*p*-クレゾール、硫酸に後からフマル酸を加える。後から加える場合はいずれも全反應時間の 1/2 の時間を費して加える。

(B) 硫酸の存在下における *p*-クレゾールとマレイン酸の反應による 6-メチルクマリンの合成 気密カキマゼ機、温度計、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 (73.6%) 6g を入れて油浴中で加熱して 160°C でよくかきまぜながら 3g のマレイン酸を 1hr のあいだに少しずつ加える。さらに 1hr 同温度に加熱し反應させる。反應後、炭酸ソーダ溶液を加えて遊離の硫酸を中和し、水蒸気蒸留すれば 6-メチルクマリンが留出する故、こしわけ。0.88g (*p*-クレゾールとマレイン酸から得られる 6-メチルクマリンの理論量に對する収率 20.9%)

(C) フマル酸エステルの合成

(i) *p*-クレゾールとフマル酸からエステルの合成 気密カキマゼ機、温度計、還流冷却器、鹽化水素ガス導入口を備えた四ツ口フラスコに *p*-クレゾール 5g とフマル酸 5g を入れ油浴中 160~170°C で 2hr よくかきまぜながら鹽化水素ガスを通じる。反應後、炭酸ソーダ溶液でアルカリ性となし、不溶解物をこしわければ粗ジエステルが得られる。濾液はエーテルで抽出して未反應 *p*-クレゾールを除去後、水溶液を鹽酸で酸性にすればモノエステルが析出してくるからこしわけ。ジエステル 1.2g (フマル酸と *p*-クレゾールから得られるエステルの理論量に對する収率 9.4%) mp 153.0~157.5°C, モノエステル 0.05g (フマル酸と *p*-クレゾールから得られるモノエステルの理論量に對する収率 0.6%) mp 129~130°C。

(ii) *p*-クレゾールとマレイン酸からエステルの合成

(i) と同じ装置で *p*-クレゾール 10g とマレイン酸 10g

を油浴中で 160°C に加熱し、2hr 鹽化水素ガスを通じる。反應後、冷却して炭酸ソーダ溶液でアルカリ性となし、溶けないごく微量のジエステルをこしわけ、濾液をエーテルで抽出し未反應 *p*-クレゾールを除去後鹽酸で酸性にすればモノエステルが析出して来るから、こしわけて水より再結晶すると、2.25g の收量で得られる。(マレイン酸と *p*-クレゾールから得られるモノエステルの理論量に対する收率 12.6%)

(iii) *p*-クレゾールと無水マレイン酸からエステルの合成 (i) と同じ装置で *p*-クレゾール 10g と無水マレイン酸 10g を 160°C で 2hr 鹽化水素ガスを通じる。冷後 (ii) と同じく処理するとモノエステル 5.08g が得られる。(無水マレイン酸と *p*-クレゾールから得られるモノエステルの理論量に対する收率 26.6%) ジエステルは殆んど生成せず。

以上の實驗で得られたモノ、ジエステルはアルカリにより容易に加水分解され *p*-クレゾールとフマル酸とに分かれることを確認した。水にて再結晶したモノエステル (*p*-tolylhydrogenfumarate) は mp 133.9~135.0°C, ベンゼンより再結晶したジエステル (*p*-tolylfumarate) は mp 164.1~165.7°C, (いずれも文献未記載) *p*-tolylhydrogenfumarate の分析値 理論値 C 64.07%, H 4.89%; 實驗値 C 62.72%, H 4.64%。銀鹽による分析値 理論値 Ag 34.46%, 實驗値 34.49%。*p*-tolylfumarate は銀鹽を作らなかつた。

(D) フマル酸エステルと硫酸より 6-メチルクマリンの合成

(i) フマル酸モノエステルと硫酸より 6-メチルクマリンの合成 氣密カキマゼ機、溫度計、還流冷却器を備えた四ツ口フラスコの中に *p*-tolylhydrogenfumarate 1g と硫酸(78.5%) 1.3g を入れてよくかきまぜながら油浴中で 165°C, 2hr 反應させる。反應後炭酸ソーダ溶液で遊離の硫酸を中和し、水蒸氣蒸留すれば 6-メチルクマリンは留出する故冷却後こしわければ 0.17g を得る。留出液中に溶解している 6-メチルクマリンを回収すると收量は 0.265g である。(收率 34.1%)

(ii) フマル酸ジエステルと硫酸より 6-メチルクマリンの合成。 (i) と同じ装置で *p*-tolylfumarate 0.6g と 硫酸 (78.5%) 0.8g を油浴中で 165°C, 2hr 反應させる。反應後炭酸ソーダ溶液で遊離の硫酸を中和し、水蒸氣蒸留すれば 6-メチルクマリンは留出する。よく冷却後こしわければ 0.024g を得る。留出液中に溶解している 6-メチルクマリンを

回収するとその收量は 0.044g である。(收率 13.6%)

3. 結果に対する考察

p-クレゾールとフマル酸を硫酸の存在下で反應させる場合第1表のように硫酸の濃度は 80~90% が最適であり、反溫溫度は平均して 160~170°C の間で最高收率を示すことがわかつた。反應時間による收率の變化を検討した結果、反應時間は 2hr 前後が最もよく、硫酸の量は重量にして *p*-クレゾールとフマル酸の總量の 倍量前後がよく、混合方法による影響は殆んどない。しかし上記の反應のさい、未反應の *p*-クレゾール、フマル酸の量、黑色樹脂狀物質の生成及び 6-メチルクマリンの收率の間の關係をみると、收率が高くなると樹脂狀物質の量が多くなり未反應物は殆んどなくなつて来る傾向があり、特に硫酸の濃度の高いもの程樹脂狀物質が多く生成し、硫酸量、反應時間が增加する程樹脂狀物質の量は多くなることを認めた。このことから *p*-クレゾールとフマル酸、マレイン酸から 6-メチルクマリンが生成してさらに硫酸の作用で高次の反應を経て樹脂狀物質が生成すると考えられる。また、マレイン酸からも殆んど同じように 6-メチルクマリンを得たが、詳細については研究中である。

硫酸を縮合劑として用いる代りに鹽酸を用いた場合には殆んど同じような條件下では 6-メチルクマリンを生成せずしてエステルを生成した。こゝに生成したエステルはいずれも鹽化水素ガスの作用でトランス型のフマル酸エステルであり、モノ、ジエステルのいずれからも硫酸の作用で 6-メチルクマリンを生成した。

これらの結果から *p*-クレゾールとフマル酸、マレイン酸より 6-メチルクマリンの生成する反應は二段に行われると考えられる。

その第一段は硫酸の作用によりエステル化が行われ、

第二段はこのように得られたエステルが直ちに硫酸の作用で脱カルボニル、脱水または脱*p*-クレゾールして環化が行われる可能性が多い。

この様に反應が進むとすれば當然マレイン酸と *p*-ク

レゾールからも 6-メチルクマリンが生成すべきであり、前に述べてあるように 6-メチルクマリンは実際に得られた。

結 語

1. フマル酸と *p*-クレゾール、硫酸の縮合反応を詳細に検討した結果、硫酸は 80~90% の濃度、反応温度は 160~170°C の場合に最高収率を示すことがわかった。
2. マレイン酸と *p*-クレゾールを硫酸の存在下で縮合せしめても同様に 6-メチルクマリンを合成し得た。
3. フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸のいずれも *p*-クレゾールと鹽酸の存在下で反応させるとエステルが生成した。*p*-tolylhydrogenfumurate (mp 133.9~

135.0°C) *p*-tolylfumurate (mp 164.1~165.7°C)

4. 新たに得たエステルを硫酸の存在下で縮合せしめると 6-メチルクマリンが生成した。

5. フマル酸、マレイン酸と *p*-クレゾールとの硫酸の存在下における 6-メチルクマリンの生成機構を検討した結果、まず硫酸の作用でエステルを生成し、ついでエステルがさらに硫酸の作用で脱カニボニル、脱水または脱 *p*-クレゾールと同時に環化すると考えたい。

終りに臨み色々御示唆を頂いた永井芳男教授及び種々の御便宜を與えられた大日本インキ製造株式会社専務取締役川村勝巳氏に深謝し、また實驗に助力して頂いた渡邊俊彦君に感謝する。(昭和 27 年 6 月 4 日受理)

文 献

- (1) T. J. Thompson and R. H. Edey, *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2556~9 (1925).
- (2) A. M. Buluigina, *Masloboino Zhirovoe Delo*, **1934**, No. 4, 43~4.
- (3) 好野, 永井, 木島, 渡邊, 昭和 27 年 4 月 6 日, 日本化学會第五年會講演.

業 界 情 勢

グルタミン酸ソーダの生産と輸出 昭和 26 年

會計年度の生産高は 2,842t であつて 25 年度の 1,542t に比して 80% の増加を示した。併し戦前のピークたる昭和 13 年の 4,998t に對しては 55% に過ぎない。業界の主力、味の素會社は全生産の 87% を占め 旭化成の 4.6% がこれにつぐ。

昨年度の輸出実績は 1,473t で 25 年度の 1,254t に比し 17% の増加に相當する。輸出は 55% を占め 45% が國內向に販賣されたことになる。仕向地別輸出実績はスイスの 349t が首位を占め、香港の 328t が第 2 位、英國、アメリカ、カナダがこれにつぎスイス向輸出の著増が注目になる。本年 4 月以降も引續いて味の素(株) 各月 70t 程度、旭化成が 20t 程度を積み出している。

本年度生産計畫は輸出用 2,400t、國內用 1,280t、計 3,680t で昨年度生産実績の 33% 増に相當する。アミノ酸、小麥澱粉等の副産物の賣行が香しくないとはいえ、歐洲方面への輸出状況によりこの程度の増産は可能と思われる。輸出価格は 1 當り 4,000 ドルであるから輸出不振の折柄グルタミン酸ソーダの輸出活況は注目になると思われる。(第一銀行調査月報, 昭 27, 7) (北脇市太郎)

合成ゴム用ブタジエン製造用新觸媒 *n*-ブチレ

ンからブタジエンを作る場合に用いる從來の標準觸媒の組成は 72.4 MgO, 18.4 Fe₂O₃, 4.6CuO, 4.6K₂O であるが、カルシウムニッケル磷酸鹽より成る 3"/16×3"/16 大の圓柱狀新觸媒がダウ (Dow) 社により製造販賣されこれを採用してフィリップスその他 4 社が石油系ブタジエンを製造し始めた。從來のブタジエン工場の収率は 70% であるが新觸媒によれば 92% に上昇する。現在のブタジエン工場が單にこの新觸媒と取かえるだけでも生産量が約 10% 増加するが少し設備を改善すれば 50% も増進する。従つてブタジエンが低コストで生産することができる。かくしてブタジエン増産の結果としてアルコールからのブタジエンが減産することになる。

第 2 次世界大戰中實施されたアルコールからのブタジエン製造方法に若干似ている新觸媒法によるブタジエン新工場でアルコールの脱水によりえられたアセトアルデヒドをクロトンアルデヒドに縮合するときに用いる觸媒の組成は 2% 五鹽化タンタルと 98% シリカゲルである。クロトンアルデヒドは還元されてブタジエンになるこのときアルコールは水素附與劑として作用する。