欧州の見学旅行

My Study-tours around European Countries

小 田 良 平*

Ryohei ODA

私は昨年8月末から11月末にかけて欧州諸国の見学旅行をする機会にめぐまれました。かねてから一度行って見たいと思っていたのですが戦争中その機会を逸して今度やっとその願望がかなった次第であります。私は有機合成化学を専門とする者であり、過去30年ばかりドイツの専門雑誌 *Chem. Ber.*, *Ann.*, *Angew. Chem.* などに発表される主な有機合成化学の論文を大体欠かさず読んできておりまして、これらの研究によってけいもうされてきたところがすこぶる大であったのであります。したがってドイツの著名な有機合成化学者に是非一度面接し、どんな雰囲気でどんなに精力的にこれらの研究がなされているのかを見学したいというのが今度の旅行の最も大きい目的であったことはいうまでもありません。

もちろん私の名前がこれらの著名な欧州の有機化学者に知られているはずがありませんので出発前に準備工作をいたしました。すなわち私の研究で最近英独文で発表した報告の別刷を十種ばかり揃えて訪問したい欧州の有機化学者に郵送いたしました。別に訪問のスケジュールを作り何月何日にお伺いするから研究室を見学したいしまた研究のお話を承りたいという依頼の書面を出しました。これに対し、スイス、ドイツの学者からはていねいな返書をいただきまして非常に勇気づけられました次第であります。ドイツの Mainz 大学の L. Horner 教授からは私の研究につき学術講演をしてほしいとの返書をいただきました。いささか重荷と感じましたが勇を鼓して引受け原稿を作製いたしました。どうしたのかイギリスの学者からはなにの返事でもありませんでした。

さらに欧州には著名な化学工業会社がたくさんあります。これらの諸工場も見学したいのはもちろんであります。工場のことであり、すでに私と同じような旅行をされた方々に聞いても工場の詳細な秘密に関することまで決して見せてくれるものではないことは自明のことではあります。日本ですべてのこれらの諸工場に対す

る紹介をいただくように努力いたしました。幸にしているいろいろの方々から絶大のご好意とご援助をいただき大体において所期の紹介状をいただき、これらの諸工場に対しても大学教授に出したのと同様の研究別刷と依頼の書面を差出しました。これに対してもスイス、ドイツ、フランスの諸工場からは懇切な承諾の返書が参りましたが、イギリスからはほとんど返書が参りませんでした。

こんな準備の下に訪問して参りました大学、工場、研究所などを列記しますと次のようであります。

訪問した大学

スイス	Zürich 大学	Prof. Karrer
	Zürich ETH	Prof. Hopff
	Basel 大学	Prof. Wizinger
		Prof. Dahn
ドイツ		Prof. Grob
		Prof. Reichstein
		(病氣中)
	München 大学	Prof. Goldschmidt
		Prof. Huisgen
	Tübingen 大学	Prof. Müller
		Prof. Hellmann
		Prof. Hüchel
	Stuttgart 大学	Prof. Brederick
	Karlsruhe 大学	Prof. Bodendorf
		Prof. Crigee
	Heidelberg 大学	Prof. Wittig
	Frankfurt 大学	Prof. Ried
	Mainz 大学	Prof. Horner
Köln 大学		Prof. Kern
		Prof. Alder
		Prof. Birkofer
	Münster 大学	Prof. Kaufmann

なお Darmstadt, Erlangen, Kiel の大学は時間がなくて訪問予定であったが不可能であった。そのほか Krefeld の Textilforschungsanstalt, Mülheim の Prof. Ziegler の研究室、ベルリンの Fritz Haber Institut

* 京都大学工学部 (京都市左京区吉田本町)

(昭和33年2月9日開催、第36回講演会にて講演、日本鉱業会館講堂)

に Dr. Manecke 氏などを訪問した。またハンブルグの衛生研究所に Prof. Werner 氏を訪問した。

イギリス Oxford 大学 Prof. Jones

Cambridge 大学 Prof. Todd

なお Teddington の Scientific and Industrial Research Institute の Dr. Everest 氏を訪問した。

訪問した工場

スイス Inventa (ナイロン 6)

Ciba (染料など)

Sandoz (")

Geigy (")

Scholl (高温染色)

ドイツ Bayer (Leverkusen) (染料など)

Bayer (Uerdingen) (ナイロン 6)

Hüls (有機原料および合成ゴム)

Hoechst (染料など)

Cassella (")

BASF (")

Zimmer (コンサルタント)

Gas Feuer Kohlentchnik
(Dr. Grosskinsky)

Imhausen (油脂化学)

Stockhausen (")

Henkel, Böhme, Hydrierwerke (油脂化学)

Harburger Oelwerke (搾油, 精製, 水添)

Dr. Zeidler (ベルリン, 塗料のコンサルタント)

イギリス ICI の Dyestuff-Division
Charles Lenning Co. (イオン交換樹脂)

フランス Francolor の工場および中央研究所
Minoc (イオン交換樹脂)

オランダ IMACTIV (イオン交換樹脂)

以上の諸大学, 諸工場を見学しました中から断片的に数種の事がらを紹介することにしましょう。

スイス, ドイツ, イギリスの諸大学の研究室をよく見せていただいたが設備, 研究器具は非常によく完備されていて日本の大学研究室とは非常な相違である。イギリスも訪問して見ると非常に親切にもてなしてくれた。Mainz 大学での講演も無事すませ Kern 教授に非常にお世話になった。Kaufmann 教授に会って私の界面活性剤の合成研究の話しをすると興味ある研究だから 10 月 14 日からベルリンで開催されるドイツ油脂学会に出演せよとのおすそめを受けた。これも喜んでお受けして簡単な研究報告をしてきた。

Basel 大学の Wizinger 教授の研究室は前後 2 回にわたって訪問した。この教授の研究室はライン川に沿った

ベルリンの油脂化学会にて研究発表の筆者

だいた。教授は 60 才をこえたと思われる老令であるが私は黒板の前につれて行って熱意のこもった口調で研究について詳しく説明して, その研究別刷をたくさんいただ

Wizinger 教授

いた。その中に Formazyl 化合物に関する一連の研究がある。同教授の現在の大きい研究問題は有機金属錯塩に関する研究である。Wizinger

教授の Formazyl 化合物の金属錯塩染料は Ciba 社でとりあげているようであるが日光堅ロウ度 7 級のすぐれた染料である。

Zürich 大学の Karrer 教授の業績は有名であるので写真のみを示しておく。Zürich の ETH の Hopff 教授は合成樹脂の研究者であり同教授の指導下に行われた最近の Dissertation には, ナイロンと CH_2O との反応ならびにナイロンとホスゲンとの反応, 芳香族カルボン酸のビニルエステルに関する研究, ベンゼン核に直結したジおよびトリエポキシ化合物などがある。

スイスの化学工業は Ciba, Sandoz, Geigy 社などの染料, 染色助剤, 医薬などの例を見ても, また Inventa のナイロン工場などの例を見てもきわめて高いレベルのものであることは周知のことである。面積が小さくて人口

所にあり外は電車通りで外から見ると民家の少し大きいとあまり変らないが中に入るとなかなかよく設備された研究室である。教授の研究について詳しく説明していた

Karrer 教授

Hopff 教授

がわずかで、しかも天然資源の皆無のスイスになぜこのような高いレベルの化学工業が発達しているかということとは全く不思議であるが、これは欧州という化学工業地帯の一角にあって地の利が非常によく、基礎原料を安価に輸入して、これから出発して工程の多い精密工業にのみ非常に努力していること、スイス人の努力、研究に大いに力を入れることなどがあざうっているようである。したがってその化学工業の幅はせまく鋭いピークをなしていることがわかる。わが国の化学工業は幅が広くあまりピークがないことと、わが国の地の利の悪いことがよくわかる。スイスでは他の国と競争して勝てる見込みのない工業には全く手を出さない。たとえばアセテート人絹工業はスイスでは全く存在していない。

Ciba, Sandoz, Geigy では高級染料に非常に力を入れている。Ciba では特に Cibacron 染料に力を入れ、また顔料などを繊維に接着する接着剤の Orafix や、Microfix Coloursや、Chromophthal 系顔料に力を入れていて最近の進歩に見るべきものが多い。同社の染料化学者 Zollinger 博士にも面接して同氏の研究を聞くこともできた。同氏は学究的人で *Helv. Chim. Acta* などにその成果をよく発表している。スイスでは染色物の日光堅牢度を測定するのにすでに Xenon ランプを使用している。この Xenon ランプから発せられる光のエネルギーの分布が太陽光線のそれに近くて日光堅牢度の測定用として好適であることについては *Melliand Textilber.* **38** 1269 (1957) を参照されたい。

次にドイツの見学記に移るが、待望の K. Ziegler 教

Zürich 大学正面

授に会って非常に歓待を受けた。教授の自宅（研究所の横にある静かな広い芝生の庭のある家）に案内されて昼食のごちそうをいただいた。

同教授の方法で合成されたポリエチレンの大きなブロックをつち（同じくポリエチレン製）でたたいて喜んでおられた。そして私に自分の研究室の者を集めるから講演をせよといわれたが、Mainz 大学での講演原稿もその時は持参していなかったしと辞退した。Ziegler 研究室で Wilke 氏に会ってブタジエンを

Ziegler 触媒にかけると Cyclododecatriene ができて、これをエポキシ化して $(CH_2)_{12}$ のナイロンができる研究 (mp 170°C) を詳しく聞くことができた。[*Z. Angew.*

Chem. **69** 397 (1957) 参照]

Ziegler 教授はポリエチレンからさらに自分の研究がポリアミドにまで進展したといっておられた。な

K. Ziegler 教授夫妻、後列の日
本人は阪大村橋研究室の大塚氏

おこの研究は Hüls でとりあげ、同社で中間規模的に合成したこの Cyclododecatriene が大きな容器に入れて何個も研究室においてあった。なお、Ziegler 教授は先年日本にこられた時奥さんのとられた日本の風物のカラー 슬라이ドを出してきて日本のことを非常になつかしんでおられた。

なお Ziegler 研究室ではこの Cyclododecatriene のエポキシ化にアメリカの UCC の法を応用してよい結果を得ているとのことであるが、これについては B. Phillips が *J. Am. Chem. Soc.* **79** 5982 (1957) にその大要を発表している。すなわちアセトアルデヒドのたとえばアセトン溶液に -10°C くらいの温度で酢酸コバルトを触媒に用いて（または紫外線の照射下に、あるいはオゾンを含んだ空気中に若干含ませて）空気を吹込むことによって得られる過酸化化合物 (Acetaldehyde Monoperacetate) の溶液と不飽和化合物とを反応せしめる方法である。

Dortmund の Gas Feuer Kohlentechnik に Dr. Grosskinsky を訪問した。この工場はルール地方の鉱山業者の協同出資による中間規模的研究を行う研究所であって、特にトルオールクロルメチレーションで特にパラのみに反応を起らせる方法ならびにこれを硝酸で二段酸化でテレフタル酸を合成するバッチ式の 25 kg/日のプラントを見せていただいた。現在 110 のトルオール

から 100 のテレフタル酸が得られさらにこれを 250 kg/日の連続法にまで進展せしめてテリレンの原料のテレフタル酸を最も安価に合成する方法となることを自負していたが、現在でテレフタル酸がこの方法で 1.88DM/kg であると。さらにキシロールをジクロルメチル化してこれを酸化してベンゼンテトラカルボン酸となしこれをテトラブチルエステルとすると PVC のすぐれた可塑剤の

Dr. Grosskinsky (中央)

得られることなどの研究を拝見した。またこの研究室ではルール地方の石炭を選炭して灰分のない活性炭を作る研究、これを用いてエタン、

エチレンの混合ガスからエチレンのみを選択的に吸着させる研究などを行っていた。

次に Hüls の工場を見学したが、この工場はご承知のようにメタンの電弧分解でアセチレンと水素とを作りこのアセチレンから塩化ビニルなどを合成したエチレンからエチレンオキシドを合成するなど種々の原料製造工場として有名であり、徹頭徹尾オートメーション化している工場であるが、この工場では Hüls 50%, (BASF + Hoechst) 50% 出資による合成ゴムの工場の建設を行っている。この工場も年間 45,000 t の GR-S 系のコールドラバーの生産であるが人手を 500 人に制限してオートメーション化してゴムのコストを 2.2 DM/kg におさえる計画であると聞いた。ブタジエン 76.5% + スチレン 23.5% の共重合物で、スチレンは Hüls の工場から供給しブタジエンは石油化学の B. B フラクションの脱水素法によっている。すなわちアメリカの Houdry 法によるもので 18% の酸化クロムを含む特殊の Tonerde 触媒上に 600°C, 0.15 atm でブタンを通すことによって脱水素するものであるが、6 個の脱水素反応器を 3 個ずつ series にして二組にわけ連続的に運転するので、この脱水素反応でブタンはブタジエン、ブチレン、水素および若干の炭素に分解し、触媒がこの炭素の沈積でしだいにその活性を失うので再生する必要がある。再生のためには空気で炭素を燃焼させるのである。したがって 3 個の反応塔中どれか 1 個は再生中ということになり、反応ガスの組成は 11% ブタジエン + 28% ブチレン + 39% ブタン + 残り水素で、この混合ガスからブタジエンのみを選択的に溶出する。その溶剤としては一定濃度の Cu-ammonium acetate 溶液を 0°C で用いるの

である。

重合は乳化重合で乳化剤に樹脂セッケンを、重合の制御剤にはドデシルメルカプタンを、重合誘発剤にはテトラカリウムピロリン酸と硫酸鉄を、酸化剤としてはカーメンタンのヒドロパーオキシドを使用する。重合温度は $\pm 5^{\circ}\text{C}$ で圧力は 3.5 atm, 重合槽中にはアンモニアの気化を利用した冷却管をとりつけている。Mooney の粘度計で適当のところ (約 60% 重合率のところ) で重合を止める。重合のストッパーとしては Na-dimethyldithiocarbamate を用いる。次いで残っている monomer を回収して約 24~28% 濃度のラテックスが得られる。このラテックスに安定剤として Phenyl- β -naphthylamine (淡色の製品には DDA を用いる) を加える。DDA とは distyrolisiertes Diphenylamin のことである。あるいは DDA の代りに ZKF を用いる。ZKF とは 2,2'-Methylene-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol) のことである。次に硫酸 + NaCl でラテックスを凝固させる。水洗、エキストルダを用いて 15% まで脱水し、次に Scheibenmühl にかけてから 80°C で乾燥し、25 kg のボールにプレスして包装するというような順序になる。

ドイツでは電力の関係でアセチレン源としてカーバイド工業を現在以上に拡大することができない。Hüls のメタンからのアセチレン製造は多量の電力を消費する欠点があるが、水素が有効に使用できる得点で補われている。Hüls では現在の 150 atm の高圧ボイラーからの電力の 80% をこの電弧熱分解に消費しているが、さらに 450 atm の高圧ボイラーを建設中であった。

Hoechst では石油化学的にアセチレン、エチレン、プロピレンを製造している。すなわち石油からの C_2 以上のガスないし軽油、中油を高温熱分解する法で、この時の残余ガス (メタンと水素) を能率よく燃焼させてその高温燃焼ガス中に原料炭化水素をガス状でまたはスプレーして吹込み短時間に熱分解させるのであってその装置のスケッチが *Kunststoffe* 47 402 (1957) に発表されている。分解して発生したガスはその分解塔の下で水をスプレーして急冷して二次的分解をさせその余熱はもちろん熱交換器で回収する。そしてまず芳香族系炭化水素を冷却分離し、ガス中から H_2S + CO_2 を除いてからアセチレンを分離し、次いでリンデ法でエチレンを回収する。アセチレン対エチレンの生成比は原料炭化水素のスプレーの速さに左右されるが (アセチレン + エチレン) の vol % は 30% である。残余ガス中の H_2 は一部アンモニア合成に活用する。このプロセスは実際はヘキストの Koker 法と併用して成功して実際に稼動していた。エ

チレンは Ziegler 法でポリエチレンとなしいろいろの成型品に活用し、またヘキストでは Natta 法によるイソタクチックのポリプロピレンもすでに試作していた。

Bayer の Uerdigen のナイロン工場は残念ながらその工場は見る事ができなかったが研究室を見る事ができた。Dr. Kersting 氏といろいろ懇談したが、その研究室の立派なものには目を見はった。この工場はナイロンは日産 10 t 程度の生産のようであって日本の数分の一にしか当たらないが、それでも 12 億円の費用をかけて研究室を新設したのであって、ドイツがいかに研究に力を入れているかがよくわかった。この研究室から将来性の大きいポリカーボネート樹脂が生れたのである。

ドイツの諸大学を訪問してすでに示したように有名な教授に面接して来たが、なかなか完備した研究設備を持って立派な研究を行っている。それぞれの教授の研究結果はドイツの学術雑誌を見ればわかるので、どんな研究が現在行われているかは述べないことにする。ドイツでは有機化学の教授は Universität と Technische Hochschule とを問わずほとんど基礎的な研究を行っており応用的な研究をやっている人はほとんどない。かつ Präparative Chemie か Biochemie のいずれか、あるいはこの両方を兼ねてやっている人が多い。1 例をあげると München の工科大学の Goldschmidt 教授は有機酸の電解酸化の時に陽極で発生する有機ラジカルや、過酸化物の分解によって生ずるラジカルについて詳細な研究をするかわらペプチドの合成についても研究している。たとえば三塩化リンとアミンとの反応が次のごとく進行し

この生成物が $\text{R}'\text{COOH}$ と反応して酸アミドを生成することすなわちこの方法がペプチド合成の新法となることを見出し (平均収率 80%)

この法で Lysin, Thyrosin, Glutamin 酸, Cystein, Methionin などに応用している。たとえばこの Goldschmidt 法によるグルタチオンの合成工程を示すと次のようである。

この生成物のベンゾイル基をはずしてさらに PCl_3 と縮合させ、このものに

とを反応させると

を経てグルタチオン

が得られる。

ペプチド結合の生成に関する新法としては英国の Oxford 大学の Jones 教授 (R. Robinson の後継教授) からアセチレンエーテル ($\text{CH}\equiv\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$) がカルボン酸とアミンとの脱水縮合剤となることを聞いた。この反応は J. F. Arens [Rec. Trav. Chim. 74 769 (1955); 76 982 (1957)] が発表している。Jones と Arens 両氏の関係は知らないが、これもおもしろい事実である。

以上のほかいろいろと見聞したことがあるが以上で一応筆をおくことにしたい。

München Tech. Hochschule の Goldschmidt 教授