脂肪族ジアミンの合成に関する研究 (第 3 報)

アクロレインより ω -クロロエナントニトリルおよび
1,5-ジハロペンタンの合成

木村 午 朗*・植松 卓 史*・三宅 邦 彦**

Studies on the Syntheses of the Aliphatic Diamines. III.

Syntheses of ω -Chloroentanitrile and 1,5-Dihalopentanes using
Acrolein as Starting Materials.

Goro KIMURA*, Takashi UEMATSU* and Kunihiko MIYAKE**

The two processes of synthesis of azelonitrile from acrolein as a starting material were investigated. The routes of synthesis were as follows:

(1) Acrolein $\longrightarrow$ 2-formyl-3,4-dihydro-2H-pyran $\longrightarrow$ 1,6-hexanediol $\longrightarrow$ 1,6-dihalohehexane $\longrightarrow$ ω -chloroentanitrile $\longrightarrow$ azelonitrile.

(2) Acrolein $\longrightarrow$ ethyl vinyl ether $\longrightarrow$ 2-ethoxy-3,4-dihydro-2H-pyran $\longrightarrow$ glutaraldehyde $\longrightarrow$ 1,5-pentanediol $\longrightarrow$ 1,5-dihalopentane $\longrightarrow$ azelonitrile.

The studies of those steps developed to industrial stage and reported in literatures being omitted, only the conditions for syntheses of ω -chloroentanitrile and 1,5-dihalopentane were investigated. The yield of product from dimerization reaction was slightly better than those from known literatures. It was confirmed the ring opening of the dimer by the hydrogenation put on record of P.B. Report was of an error. 1,6-Hexanediol was synthesized, though small in amount, by another method. Reaction of hydrogen halide on 1,5-pentanediol and 1,6-hexanediol gave their dihalo-substituted products with high yield. Also, some knowledges on its reaction mechanism were obtained. In the mononitrilation of dihalopentane and dihalo-hexane, the formation of dinitrile was prevented and the yield of mononitrile was increased, by use of the dihalogen in excess against the sodium cyanide.

I. 緒 言

ポリ尿素の原料の 1,9-ノナメチレンジアミン (G₉ジ

アミン) の工業的合成法の可能性の検討の一つとしてア
クロレイン (ACR) を出発原料とし、アゼロニトリル
(AZN) を合成する 2 つの方法を考案し検討した。

1. 1,6-ヘキサジオール (HDO) を経由する方法

ACR 2 分子より Diels-Alder 反応により 2-ホルミ
ル-3,4-ジヒドロ-2Hピラン (FDHP) を合成し、これを
水添開環して HDO とし、これのジハロゲン化によ
り、1,6-ジハロヘキサン (DHH) をえ、次にシア

* 東洋高圧工業 K.K. 中央研究所 (横浜市戸塚区公
田町)

Central Research Laboratory Tōyōkōatsu Industri-
es, Inc. (Kuden-Cho, Totsuka-Ku, Yokohama, Japan)

** 東洋高圧工業 K.K. (東京都中央区日本橋)
Tōyōkōatsu Industries, Inc. (Nihonbashi, Tokyo,
Japan)

ン化ナトリウムと反応させて ω -ハロエナントニトリル (HEN) とし, HEN をナトリウムアミドの存在下にアセトニトリル (ACN) と縮合させて, AZN を合成する方法 (図 1) である。

図 1 アクロレイン (ACR) より 1,6-ヘキサンジオール (HDO) を経由するアゼロニトリル (AZN) の合成法

以上の内, ACR の二量化はすでにアメリカにおいて中試験規模で十分に検討されたが, 以後の工程には問題が多い。

2. 1,5-ペンタンジオール (PDO) を経由する方法

アセチレンとエタノールのビニル化反応により合成したエチルビニルエーテル (EVE) と ACR を反応させ, 2-エトキシ-3,4-ジヒドロ-2H-ピラン (EDHP) を合成し, これを加水分解してグルタルアルデヒド (GA) と元のエタノールをうる。この内, GA は水添して PDO とし, これを前法と同様にハロゲン化して 1,5-ジハロペンタン (DHP) とした後, ナトリウムアミドの存在下に ACN 2 mol と縮合させて AZN を合成する方法 (図 2) である。

図 2 アクロレイン (ACR) とエチルビニルエーテル (EVE) より 1,5-ペンタンジオール (PDO) を経由するアゼロニトリルの合成法

C₉ ジアミンはメチレン基 9 個の奇数個の両末端にアミノ基を有する化合物のため, 安価な合成法の確立はかなり困難な問題と考えられる。すなわち文献発表による C₉ ジアミンの合成法はアゼライン酸 → アゼロニトリル → C₉ ジアミンの工程に関するもののみのようである。アゼライン酸はオレイン酸, リノール酸, パルミトオレイン酸などの油脂の不飽和酸をクロム酸¹⁾, オゾン²⁾ 硝酸³⁾ などで酸化切断する方法以外の合成法としては,

1-メトキシ-1-ブテン-3-インと 1-クロル-5-メトキシ-2-ペンテンまたは 3-クロル-5-メトキシ-1-ペンテンとの縮合によるもの⁴⁾, あるいはシクロヘキサノンのシアノエチル化物の酸化開環⁵⁾ などが報告されているにすぎない。われわれは C₉ ジアミンの工業的製法の可能性について多数の方法を考案し, かつ検討してきたが, 本報では石油化学より比較的安価にかつ多量にえられる ACR を原料とする方法についての前記 2 法の検討結果のうち, HEN, および DHP までの反応について報告し, シアノメチル化反応については第 4 報に報告する。

II. アクロレイン (ACR) より 1,6-ジハロヘキサン (DHH) を経由する ω -ハロエナントニトリル (HEN) の合成実験の結果および考察

1. 2-ホルミル-3,4-ジヒドロ-2H-ピラン (FDHP) の合成

ACR を少量の重合防止剤の存在下に加熱するとその二量体 (FDHP) がえられることはすでに 1938 年に知られている。すなわち Berlin ら⁶⁾ は乾燥 ACR を同量のベンゼンおよび少量のハイドロキノンと共に, オートクレープ中で 170°C に加熱して二量体をえ, FDHP を確認している。Adler ら⁷⁾ は Berlin らの実験の追試をおこない, 二量化反応条件を詳細に検討した。また PB Report⁸⁾ にはオートクレープの材質が触媒作用をもつため, ライニングの種類によって収率がいちじるしく変化すると記載されている。われわれは主として PB Report の方法にしたがって FDHP の合成を試みた。使用した ACR は関東化学製一級品 (純度 75%) を精留し, 99% に濃縮したものを用いた。純度の決定はガスクロマトグラフによった。ベンゼン, ハイドロキノンなどは和光純薬製一級品をそのまま用いた。容量 600 cc の振とう式銀内張りオートクレープに ACR 100 ~ 200 g, これとほぼ同量のベンゼンおよび ACR に対し, 1% のハイドロキノンをしこみ, 160~170°C で 5hr 反応させた後, 反応生成物をオートクレープよりとりだし, オートクレープ内をさらにベンゼンで十分に洗浄後, 反応生成物と洗浄液を合して冷却器に -20°C の冷却液をとおした協和科学製コンセントリック型精密分留器 (理論段数 88 段, 以下蒸留は同器を使用) により蒸留し, 未反応 ACR およびベンゼンを回収後, 減圧蒸留して FDHP [b.p. 47°C/15 mmHg, n_D²⁰ 1.4661 (文献値^{6,8)} b.p. 49°C/14 mmHg, n_D²⁰ 1.4660)] をえた。

元素分析 C₈H₈O₂ として 計算値 (%) C 64.27, H 7.19
分析値 (%) C 64.20, H 7.21

なお蒸留残渣は茶カツ色の樹脂状物で重合物と考えられる。これらの実験結果を表1に示す。

表1 アクロレイン(ACR)の二量化反応条件と ACR 収支

実験 No	ACR 使用量 g(純度 wt%)	ベンゼン使用量 (g)	反応温度 °C	反応時間 hrs	未反応 ACR g	FDHP g	反応率 %	反応収率* %	蒸留残渣 g
1	100(75)	120	160	5	40	8	23	35	26
2	100(99)	120	160	5	59	33	41	81	2
3	200(99)	200	160	5	97	84	51	82	17
4	200(99)	100	160	5	98	80	51	78	20
5	200(99)	200	170	5	92	81	54	75	22

* 消費した ACR より理論値に対する収率

表1のように ACR 純度の低い場合は FDHP の収率が低く樹脂状物が多いが、高純度 ACR を用いると反応率および反応収率共に向上し、反応収率は 75~82% である。反応温度 160°C と 170°C の場合、前者の方が樹脂状物の生成が若干少なく、かつ FDHP の収率も高い。また ACR にベンゼンを半量用いた場合は FDHP の収率が若干低下し、逆にベンゼン量を増加した場合には反応率は低いが、FDHP の収率は 80% 程度に向上しかつ樹脂化物が少くなる。

2. 2-ホルミル 3,4-ジヒドロ-2H-ピラン (FHDP) の水添開環による 1,6-ヘキサジオール (HDO) の合成
FDHP より HDO を合成する方法として次の2つの方法が報告されている。すなわち Helberger⁹⁾の方法は第一段にラネーニッケルを用い、反応温度 100~125°C、水素初圧 100~200 kg/cm² で水添して 70% の収率で 2-ヒドロキシメチルテトラヒドロピラン (HMTHP) をえ、第二段でこれを銅クロム触媒と共に 300°C、水素初圧 170kg/cm² で水添して収率 26% で HDO をえている。PB Report⁸⁾の方法は FDHP をラネーニッケルと共に 80~100°C で水添するのみで 94% の高収率で HDO をえている。しかし東¹⁰⁾は PB Report について追試した結果、HMTHP のみしかえられなかったと報告している。われわれの実験結果を示すと次のとおりである。すなわち前記の方法で合成した FDHP 150 g を、これと同量のメタノール、および FDHP に対し 4% のラネーニッケル (W-4 調整法)¹¹⁾と共に、容量 500 cc の振とうオートクレーブ中にしこみ、水素初圧 120 kg/cm²、温度 90°C で 4 hr 水添したのち、触媒を分離し、メタノールで洗浄後、洗浄液と反応液を合してメタノールを留去し、減圧蒸留して HMTHP 146.5 g [b.p. 74~75°C/12.5mmHg, n_D^{20} 1.4570(文献値⁹⁾ b.p. 70~72°C/12 mmHg, n_D^{20} 1.4556)] をえた。

元素分析 C₆H₁₀O₂ として

計算値 (%) C 62.04, H 10.41

分析値 (%) C 62.06, H 10.34

しこみ FDHP に対する収率は 94.3% である。えられた HMTHP 100 g を銅クロム触媒¹²⁾ 15 g と共に、内容 500 cc の振とう式オートクレーブ中にしこみ、水素初圧 130 kg/cm²、300°C で 10 hr 水添後、減圧蒸留し HDO 28.3 g [b.p. 152°C/17 mmHg, m.p. 42°C] をえた。HMTHP に対する収率は 27.8% である。

元素分析 C₆H₁₀O₂ として

計算値 (%) C 60.98 ; H 11.94

分析値 (%) C 60.95 ; H 11.87

以上のようにわれわれの実験でもラネーニッケルによる水添では HMTHF しかえられなかった。一方 PB Report に記載されている HDO の物理定数は b.p. 80°C/13 mmHg, d_4^{20} 1.0694, n_D^{20} 1.4676 であり、われわれのえた HDO のそれとは全く異なっており、むしろ HMTHP の物理定数と一致する。したがって PB Report は生成物を誤認していると考えられる。しかし2段水添法によっても HDO の収率は 27% の低収率にすぎない。銅クロム触媒の場合、これ以上の収率向上は困難であり、この一連の合成法の大きな隘路となり、さらに別種の開環触媒の発見が必要と考えられる。

3. 1,6-ヘキサジオール (HDO) より 1,6-ハロヘキサンの合成

i. HDO より 1,6-ジクロロヘキサン (DCH) の合成
DCH は実験室的には HDO にチオニルクロライドを作用すれば、容易にえられる^{13,14)}。しかしチオニルクロライドは塩素源として高価である。そこでわれわれは塩酸あるいは塩化水素による塩素化を検討した。この方法についても Müller ら¹⁵⁾、Coleman ら¹⁶⁾、Bennett ら^{17,18)}、Anderson ら¹⁹⁾、Braun²⁰⁾ の報告があるが、いずれも収率は 40~66% にすぎない。したがってわれわれは収率向上を目的として次の検討をおこなった。すなわち HDO 50 g ないし適当量に 35% 塩酸 150 cc あるいは適当量加えると、HDO は塩酸にとけて完全に均一になる。これを還流冷却器、かきまぜ機、ガス吹込み口を有する四ツ口フラスコ中で激しくかきまぜながら、油浴中で 95~105°C に保つ。触媒として濃硫酸を添加する場合は 95~100°C で 1~3 hr かきまぜを続けた後、濃硫酸を添加した。また塩化水素ガスを吹き込む場合は 95~100°C に加熱し当初急速に吹き込んで飽和した後、徐々に吹き込み所定時間反応後、冷却して下層を除き上層をベンゼンに溶解したのち、少量の水で3回洗浄し、さらに 10% の炭酸ナトリウム水溶液で、洗浄液がアル

カリ性を示すまで洗浄する。さらに1回水洗後、無水硫酸ナトリウムで乾燥したのち、ベンゼンを留去し、減圧蒸留により各生成物を分離した。えられた DCH は b.p. 98~100°C/12 mmHg, n_D^{20} 1.4570 (文献値¹⁶⁾ b.p. 81.2°C/11 mmHg, n_D^{20} 1.4572)

元素分析 $C_6H_{12}Cl_2$ として

計算値 (%) C 46.47, H 7.80, Cl 45.73

分析値 (%) C 46.49, H 7.72, Cl 45.80

ヘキサクロロヒドリン $HO(CH_2)_6Cl$ は b.p. 113°C/17 mmHg, n_D^{20} 1.4555 (文献値¹⁶⁾ b.p. 114~117°C/20 mmHg, n_D^{20} 1.4550)

元素分析 $C_6H_{12}ClO$ として

計算値 (%) C 52.75, H 9.59, Cl 25.95

分析値 (%) C 52.70, H 9.62, Cl 25.92

ビス (6-クロロヘキシル) エーテル $O[(CH_2)_6Cl]_2$ b.p. 140~145°C/1~2 mmHg, n_D^{20} 1.4616 (文献値¹⁸⁾ 123.5~

125°C/1 mmHg, n_D^{20} 1.4614)

元素分析 $C_{12}H_{24}Cl_2O$ として

計算値 (%) C 56.47 H 9.48 Cl 27.78

分析値 (%) C 56.42 H 9.50 Cl 27.76

これらの実験結果を表2および表3に示した。表2の条件下で 95~105°C のかきまぜの場合、反応の進行と共に液は2層に分離してくる。上層は DCH, ヘキサクロロヒドリン, ビス-(6-クロロヘキシル) エーテルなどの混合物であり, かきまぜ 3 hr までは急速に増加し, それ以後の増加は徐々である。表3の実験 No 1, 2 の実験条件は同一にしていたがかきまぜ速度だけ No 1 の方を早くして反応させたところ, No 1 の方が No 2 の場合よりも DCH の収率が多く, ヘキサクロロヒドリンおよびビス-(6-クロロヘキシル) エーテルの収量が減少している。これらの結果から考えて HDO に対する塩素置換反応は式〔1〕, 〔2〕のように段階的であり, 最初に不溶のクロロヒドリンが生成して上層に分離

表2 98% 硫酸を触媒とする HDO のジクロル化反応条件と収率

実験 No	HDO g	35% HCl cc	HDO : HCl モル比	H_2SO_4 cc	反応温度 °C	反応時間 hrs	生成物収率 (%) [*]		
							$Cl(CH_2)_6Cl$	$Cl(CH_2)_6OH$	$O[(CH_2)_6Cl]_2$
1	50	150	1 : 4	100	95~98	10.5	55.5	8.5	6.5
2	50	150	1 : 4	75	95~100	10.5	67.5	8.5	7.4
3	50	150	1 : 4	50	95~100	10.5	70.0	10.3	7.4
4	50	150	1 : 4	25	98~105	10.5	70.0	10.3	9.3
5	50	150	1 : 4	10	98~105	10.5	68.8	9.9	9.3
6	50	150	1 : 4	5	98~105	10.5	67.5	8.5	9.3

* 使用した HDO 50 g に対する収率

表3 触媒を用いない場合の HDO のジクロル化反応条件と収率

実験 No	HDO g	35% HCl cc	反応温度 °C	反応時間 hrs	生成物収率 (%) ⁶⁾		
					$Cl(CH_2)_6Cl$	$Cl(CH_2)_6OH$	$O[(CH_2)_6Cl]_2$
1	50	150+50 ^{*1}		10+7 ^{*1}	74.5	13.0	6.5
2	50	150+50 ^{*2}	〃	10+7 ^{*1}	57.0	22.6	10.2
3	50	150+50 ^{*2}	〃	7+6 ^{*2}	58.6	27.8	8.3
4	50	150	〃	3	20.6	49.5	4.6
5	50	150	〃	3	29.0	43.5	6.5
6	200	300+HClガス ^{*3}	〃	5	35.1	40.0	10.4
7	200	HClガス ^{*4}	〃	8	48.7	26.8	10.9
8	50 ^{*5}	100	〃	6	53.8	37.0	5.3
9	150 ^{*5}	200	〃	6	41.3	48.3	3.5

*1 最初に塩酸 150 cc と共に 10 hr かきまぜた後, さらに 50 cc を追加して 7 hr かきまぜる。

*2 最初に塩酸 150 cc と共に 7 hr かきまぜた後, さらに 2 回 50 cc ずつ追加して 6 hr ずつかきまぜる。

*3 塩酸 300 cc と共に乾燥塩化水素ガスを通じながら反応をおこなった。

*4 塩酸は使用せずに乾燥塩化水素のみを通じながら反応をおこなった。

*5 No 8, 9 の実験には原料として HDO の代りに $Cl(CH_2)_6OH$ を用いた。

*6 仕込み原料 (HDO または $Cl(CH_2)_6OH$) に対する収率

し、この二次塩素化は不均一反応のため、反応速度がかきまぜ速度に大きく影響されと考えられる。

また表2に示すように触媒の硫酸量が多いとDCHおよびヘキサシクロロヒドリン、ビス-(6-クロロヘキシル)エーテルなどの生成量が少なく、樹脂化物が多くなる傾向を示している。そのほかの場合は硫酸量を変化させても生成物にほとんど影響がなく、むしろ表3からみられるように塩酸とHDOとのモル比およびかきまぜ速度の方が収率に大きな影響を与える。中間生成物のヘキサシクロロヒドリンを塩酸と反応させると、表3の実験No.8,9に示すようにDCHがえられることを確認した。

ii. HDOより1,6-ジブロムおよび1,6-ジヨードヘキサンの合成 前記DCHの合成に比較し臭素やヨウ素は、反応性が強いので高温、高圧を必要とせずに簡単な操作で合成可能である。Colemanら¹⁶⁾は1molのHDOに対し48%臭化水素酸500ccを加えて12hr還流し、収率74.5%で1,6-ジブロムヘキサン(DBH)をえ、Reppe²¹⁾らは臭化水素ガスを吹きこんで収率85~90%でえている。また1,6-ジヨードヘキサン(DIH)の合成についてFarmer²²⁾らはHDOに赤リン、ヨウ素を水冷下に作用せしめた後、加熱し収率73%でえ、Stone²³⁾らはHDOに五酸化リン、リン酸、ヨウ化カリの混合物を100~120°Cに加熱し収率83%で合成したと報告している。われわれは前記のDCHの場合と同一の実験法で操作し、48%臭化水素酸、45%ヨウ化水素酸をHDO1molに対し、4mol用い反応温度110~150°C、110~130°Cで7~10hrはげしくかきまぜて反応させ表4,5結果をえた。DBH[b.p. 122°C/18 mmHg, n_D^{20} 1.5030 (文献値¹⁶⁾ b.p. 108~9°C/12 mmHg, n_D^{20} 1.5051)]

元素分析 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$ として

計算値(%) C 29.53, H 4.95, Br 65.51

分析値(%) C 29.48, H 4.97, Br 65.59

表4 HDOより1,6-ジブロムヘキサンの合成

実験 No	HDO g	48% HBr g	反応温度 °C	反応 時間 hrs	Br(CH ₂) ₆ Br 収率 %	OC(CH ₂) ₆ Br 収率 %
1	88	500	110~150	7	81.0	13.3
2	100	500	110~150	8	82.3	11.6
3	100	500	110~150	8	82.6	10.3
4	100	500	110~150	10	81.2	12.7

表5 HDOより1,6-ジヨードヘキサンの合成

実験 No	HDO g	45% HI g	反応温度 °C	反応時間 hrs.	I(CH ₂) ₆ I 収率 %
1	52	500	110~130	8	92.6
2	52	500	110~130	8	91.3
3	52	500	110~130	10	89.9
4	52	500	110~130	10	90.5

DIH は b.p. 110°C/2 mmHg, n_D^{25} 1.5840 (文献値¹⁴⁾ bp 140~145°C/12 mmHg, n_D^{25} 1.5819)

元素分析 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{I}_2$ として

計算値(%) C 21.32, H 3.58, I 75.10

分析値(%) C 21.29, H 3.59, I 75.21

4. 1,6-ジクロロヘキサン(DCH)よりω-クロルエナントニトリル(CEN)の合成 CENは従来の文献では1,5-ジクロロペンタンとアセトニトリルとの縮合反応、ClCNとエチレンのテロメリゼーション²⁵⁾などによりえている。またDBHよりω-ブロムエナントニトリル(BEN)を合成している報告²⁶⁾があり、類似反応として、1,4-ジクロロブタンとシアン化ナトリウムよりδ-クロルバレロニトリルの合成を試み^{21,27,28)}、1,4-ジクロロブタンに対しδ-クロルバレロニトリルを収率50~65%でえている。筆者らも²⁹⁾同様な反応を検討し、収率50%であった。われわれはDCHに対してシアン化ナトリウムのモル比を小さく反応率を下げることににより、反応したDCHに対するCENの収率をいちじるしく向上させることができた。未反応のDCHは再び回収して、循環すればよい。実験法は次のとおりである。すなわち溶媒としてエタノール、メタノール、エチルセロソルブ、あるいはこれらの水溶液を用い、反応温度90~150°Cで常圧、あるいは加圧下にDCHとシアン化ナトリウムを反応させた後、副生した塩化ナトリウムをろ別し、溶剤を留去してから減圧蒸留し、未反応のDCHとCEN、スベロニトリルをえた。後二者の物性は次のとおりである。CEN[b.p. 138~141°C/23 mmHg, n_D^{25} 1.4490 (文献値²⁴⁾ b.p. 131~2°C/15 mmHg, n_D^{20} 1.4509)]

元素分析 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{NCl}$ として

計算値(%) C 57.73, H 8.31, N 9.62, Cl 24.34

分析値(%) C 57.68, H 8.28, N 9.67, Cl 24.31

スベロニトリル b.p. 147°C/6 mmHg, n_D^{25} 1.4428 (文献値²⁴⁾ b.p. 170~172°C/11 mmHg, n_D^{25} 1.4448)

元素分析 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ として

計算値(%) C 70.54, H 8.88, N 20.59

分析値(%) C 70.61, H 8.82, N 20.63

これらの実験結果を表6に示す。

表 6 1,6-ジクロルヘキサン (DCH) より ω -クロルエナントニリル (CEN) の合成実験

No	DCH g	NaCN g	モル比* ¹ NaCN:DCH	溶 媒 種 類 cc	反応温度 °C	反応時間 hr	未反応物 g	CEN g	CEN 収率%* ²	NC(CH ₂) ₆ CN g	NC(CH ₂) ₆ CN 収率%* ²
1	113	54	1 : 0.69	EtOH 200 H ₂ O 100	90	15	30	29	37.5	30	41.2
2	123	43	1 : 0.934	MeOH 100	135	6	28	49	54.9	24	28.8
3	80	28	1 : 0.934	セロソルブ 100 NC(CH ₂) ₆ CN 40	150	4	28	29	59.5	9.5	20.8* ³
4	80	28	1 : 0.934	セロソルブ 100 NC(CH ₂) ₆ CN 40	145	7	28	33	67.6	8	17.5* ³
5* ⁴	50	15	1 : 1	セロソルブ 100 H ₂ O 50	100	7	11.7	15.5	43.1	10.8	32.2
6* ⁴	50	15	1 : 1	セロソルブ 200	110	7	11.3	17.7	48.6	5.1	15.1
7* ⁴	50	15	1 : 1	セロソルブ 200	120	7	11.3	21.5	59.3	7.2	21.2
8* ⁴	50	15	1 : 1	セロソルブ 200	136	7	14.5	20.3	61.0	7.8	25.0
9* ⁵	50	15	1 : 1	セロソルブ 200	120	7	11.3	21.5	59.3	7.2	21.2
10* ⁵	77.5	12.3	1 : 2	セロソルブ 200	120	7	42.0	29.5	89.0	—	—
11* ⁵	97.0	12.3	1 : 2.5	セロソルブ 200	120	10	47.3	38.5	82.6	5.2	12.0
12* ⁵	104.5	12.3	1 : 2.7	セロソルブ 200	120	7	67.7	31.0	89.6	2.0	48
13* ⁵	97	12.3	1 : 2.5	セロソルブ 200	140	5	57.5	24.3	65.5	10.8	31.2

*¹ NaCN は十分乾燥し AgNO₃ で滴定して純度を求めた。純度 69.8%。*² 収率は消費された DCH に対する値。*³ 溶媒として用いた分を除いた値。*⁴ モル比 1 : 1 の場合、収率におよぼす反応温度の影響を調べた。*⁵ 反応温度 120°C において DCH を過剰に用いた場合について検討した。

実験 No 1~4 は探索実験であり、No 1 のように水を混合するとスベロニトリルの生成量が多くなる。No 2~4 は振とう式オートクレーブを用いた実験であるが、130~150°C の場合、CEN の反応収率は 55~68% となる。いずれも NaCN を DCH よりもやや過剰に用いた場合であり、Reppe の実験結果と大同小異である。No 5~8 の実験はモル比 1 : 1 とし、エチルセロソルブ溶媒中で反応温度の収率におよぼす影響を検討したもので反応温度は明らかに 120~140°C の方が 100~110°C よりも好結果を与えた。No 9~12 はセロソルブ中、反応温度 120°C にて NaCN に対する DCH の過剰率について検討したもので、NaCN 1 mol に対し DCH を 2~2.7 mol 用いると CEN の反応収率は 83~90% に向上した。

III. アクロレイン (ACR) とエチルビニルエーテル (EVE) より 1,5-ペンタンジオール (PDO) を経由する 1,5-ジハロペンタン (DHP) の合成実験の結果および考察

ACR と EVE より AZN を合成する第2案のうち、グルタルアルデヒドまでの工程はすでにアメリカにおいて工業的な規模にまで研究が進んでおり、またその水

添反応も容易と考えられたので、一応この段階までは文献の追試程度の実験に止めた。

1. アクロレイン (ACR) とエチルビニルエーテル (EVE) より 2-エトキシ-3,4-ジヒドロ-2H-ピラン (E-DHP) の合成 ACR と EVE との反応は Smith ら³⁰⁾の方法にしたがっておこなった。すなわちニッケルライニングを施した内容 800 cc のオートクレーブ中に ACR 168 g (3 mol) および EVE 216 g (3 mol) をしこみ、190°C で 1 hr 反応させる。反応後、オートクレーブの生成物を冷却してとりだし蒸留し ACR 15 g, EVE 21 g, および EDHP 300 g [b.p. 40°C/18 mmHg, n_D^{25} 1.4350 (文献値³⁰⁾ b.p. 42°C/16 mmHg, n_D^{25} 1.4376)]

元素分析 C₇H₁₂O₂ として

計算値 (%) C 65.59, H 9.44

分析値 (%) C 65.43, H 9.51

と少量のアクロレインダイマーをえた。ACR の反応率 90%, 反応した ACR に対する EDHP の収率 86.7% であった。なお EVE は Reppe 反応により、アセチレンとエタノールより合成したものを使用した³¹⁾。

2. 2-エトキシ-3,4-ジヒドロ-2H-ピラン (EDHP) よりグルタルアルデヒド (GA) の合成 温度計およびかきまぜ器を付した三ツロフラスコ中に EDHP 120g, 水 300 cc およびギ酸 20 g をしこみ、50°C で

30 min かきまぜて加水分解後, 10% 炭酸ナトリウム水溶液で中和し, エーテル2回抽出し, 抽出液を蒸留し, GA 60.5 g (収率 65%), bp 75°C/17 mmHg, n_D^{25} 1.4330 をえた。

3. **グルタルアルデヒド (GA) より 1,5-ペンタンジオール (PDO) の合成** GA 84 g をエタノール 100 cc に溶解し, パラジウム黒 8 g を加え 20~25°C, 常圧で, もはや水素の吸収がなくなるまで水添する。反応後, 触媒をろ別し蒸留して, PDO 84 g (収率 95%), bp 145°C/17 mmHg, n_D^{25} 1.4492 をえた。

4. **1,5-ペンタンジオール (PDO) より 1,5-ジハロペンタンの合成** 原料の PDO は前記の方法により合成し, b.p. 145°C/17 mmHg の留分を用いた。このハロゲン置換反応は前記 DCH, DBH, DIH の合成法と同ような操作法にしたがった。これらの実験結果を表 7 に示す。えられた各留分の物理定数および元素分析値は次のとおりである。

1,5-ジクロルペンタン

実験値 b.p. 79°C/21 mmHg, n_D^{25} 1.4542

文献値²²⁾ b.p. 79~80°C/21 mmHg n_D^{27} 1.4531

元素分析 $C_5H_{10}Cl_2$ として

計算値 (%) C 42.58, H 7.15, Cl 50.27

分析値 (%) C 42.45, H 7.10, Cl 50.35

1,5-ジブロムペンタン

実験値 b.p. 104°C/19 mmHg, n_D^{20} 1.5140

文献値²²⁾ b.p. 95~98°C/13 mmHg, n_D^{20} 1.5140

元素分析 $C_5H_{10}Br_2$ として

計算値 (%) C 26.11, H 4.38, Br 69.51

分析値 (%) C 26.26, H 4.30, Br 69.36

1,5-ジヨードペンタン

実験値 b.p. 91°C/1 mmHg, n_D^{20} 1.6010, m.p. 9°C

文献値²²⁾ b.p. 128°C/10 mmHg, n_D^{15} 1.6046, m.p. 9°C

元素分析 $C_5H_{10}I_2$ として

計算値 (%) C 18.54, H 3.11, I 78.35

分析値 (%) C 18.51, H 3.10, I 78.39

結 論

アクロレインを出発原料としてアゼロニトリルを合成する2つの方法を考案し, 検討をおこなった。すなわち

- (1) アクロレイン → 2-ホルミル-3,4-ジヒドロ-2H-ピラン → 1,6-ヘキサジオール → 1,6-ジハロヘキサン → ω -クロルエナントニトリル → アゼロニトリル
- (2) アクロレイン → エチルビニルエーテル → 2-エトキシ-3,4-ジヒドロ-2H-ピラン → グルタルアルデヒド → 1,5-ペンタンジオール → 1,5-ジハロペンタン → アゼロニトリル

本報においては従来の文献発表で工業的な域にまで研究

の進んでいる一部について

は検討を簡略しながら, ω -

ハロエナントニトリルおよ

び 1,5-ジハロペンタンま

での合成条件を検討した。

アクロレインの二量化反応

は従来の文献値よりもやや

収率を向上できた。この二

量化物の水添開環は P.B.

Report の誤りであること

を確認し, 別法により少量

ではあるが 1,6-ヘキサ

ジオールを合成した。1,5-

ペンタンジオール, 1,6-ヘ

キサジオールにハロゲン

化水素を作用させて, 高収

率でジハロゲン置換体をえ

た。またその反応機構に関

しても若干の知見をえた。

ジハロヘキサン, とくにジ

表 7 1,5-ペンタンジオール (PDO) より 1,5-ジハロペンタンの合成

1,5-ジクロルペンタンの合成									
No	PDO gr	ハロゲン化剤 gr	モル比	触媒 cc	反応温度 °C	反応時間 hr	収量 g	収率 %	
1	50	SOCl ₂	115	1:2	ビリジン 7	95	3	57.5	85.0
2	100	SOCl ₂	460	1:4	ビリジン 15	95	4	121.0	89.4
3	100	35% HCl	400	1:4	なし	100	10	117.0	86.0
4	100	35% HCl	400	1:4	なし	100	8	120.0	88.2
1,5-ジブロムペンタンの合成									
5	50	48% HBr	325	1:4	なし	110~130	9	61.5	55.6
6	50	48% HBr	325	1:4	なし	110~130	9	73.7	66.5
7	50	dry HBr	ガス	1:4	なし	110~130	6	94.0	85.0
8	50	dry HBr	ガス	1:4	なし	110~130	6	91.3	82.5
1,5-ジヨードペンタンの合成									
9	73	45% HI	800	1:4	なし	110~130	9	208.5	91.7
10	100	"	1100	1:4	なし	110~130	9	277.5	89.3
11	100	"	"	1:4	なし	"	9	275.3	88.6
12	100	"	"	1:4	なし	"	9	281.0	90.5

クロルヘキサンのモノニトリル化反応においては、シア
ン化ナトリウムに対し、過剰のジクロルヘキサンを用い
ることにより、ジニトリルの副生を防ぎ、モノニトリル
の収率を向上することができた。

付言 本研究の発表を許可下された 東洋高压工業
K.K 石毛会長、野村社長、大塚専務に深謝します。

文 献

- 1) USP 2,450,858 (1948) BP 604,281 (1948)
- 2) 日特公, 昭36-4717, *Chem. Eng.* **63** 138 (1955)
- 3) 浅原, 富田, 油化学 **2** 105 (1953)
- 4) DBP 1,073,471 (1958)
- 5) V.V. Korshak et al., *J. Gen. Chem. U.S.S.R.* **30** 922 (1960)
- 6) A.Ya. Berlin, S.M. Sherlin, *ibid* **8** 22 (1938)
- 7) K. Adler, E. Rüder, *Ber* **74** B 920 (1941)
- 8) *P.B. Report* 85,174 *Fiat Final* 1,157
- 9) J.H. Helberger, *Ann* **561** 215 (1949)
- 10) 東敬一, ケミカルエンジニアリング **4** 40 (1959)
- 11) 日本化学会編, 実験化学講座 **17** 有機化合物の反
応 **I** (下) p. 306 (1956) 丸善
- 12) 実験化学講座 *ibid.* p. 342
- 13) R.A. Raphael, F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*
2100 (1950)
- 14) W.S. Gensler, G.R. Thomas, *J. Am. Chem.*
Soc. **73** 4601 (1951)
- 15) A. Müller, W. Vanc, *Monatsch* **71** 259 (1947)
- 16) W.R. Coleman, W.G. Bywater, *J. Am. Chem.*
Soc. **66** 1821 (1944)
- 17) G.M. Bennett, A.N. Mosses, *J. Chem. Soc.* 1697
(1931)
- 18) G.M. Bennett, E.G. Turner, *ibid* 814 (1938)
- 19) G.W. Anderson, C.B. Pollared, *J. Am. Chem.*
Soc. **61** 3439 (1939)
- 20) V. Braun, *Ber.* **38** 2345 (1905)
- 21) Von Walter Reppe et al., *Ann.* **596** 215 (1955)
- 22) A. Farmer *J. Chem. Soc.* 2951 (1927)
- 23) H. Stons, H. Shechter, *Org. Synth.* **31**, 31
(1951); *J. Org. Chem.* **15** 491 (1950)
- 24) R. Paul, S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim. Fr-*
ance **1949** 470
- 25) USP 2,768,196
- 26) H.W. Heine, E. Becker, J.F. Lane, *J. Am.*
Chem. Soc. **75** 4514 (1953)
- 27) O.W. Cass, *Ind. Eng. Chem.* **40** 217 (1948)
- 28) P.A. Moshkin, *Chem. Abst.* **53** 15050 (1959)
- 29) 木村, 三宅, 稲葉, 有合化 **22** 296 (1964)
- 30) C.W. Smith, D.G. Norton, S.A. Ballard, *J.*
Am. Chem. Soc. **73** 5267 (1951)
- 31) Copenhaver, "Acetylene and Carbon Monoxide
Chemistry" p. 38 (1949)

会 費 ご 送 金 上 の 注 意

会費ご送金の折は必ず、住所、氏名、会員番号、および送金の内訳等を記入して下さい。
せっかくご送金されても正会員で会社名だけ記入したり送金の内訳等が不明ですと未整理
のまま再度請求致す結果になりますので是非共ご協力下さい。なお新規入会の会員には受
領書(会員番号付記)を発行致しますがその後のご送金にはそのつど受領書は発行致しま
せんので送金控を保存して下さい。又会費はなるべく1月~12月迄(本会の会計年度が左
様になっております)として当方でも会費等請求を致します故ご諒承の上ご協力下さるよ
うお願いします。

念の為会員の内訳を列記しますと下記のとおりです。

維持会員会費	特級	100,000円	団体会員会費	5,000円
"	1級	70,000"	正会員会費	1,500"
"	2級	50,000"	学生会員会費	900"
"	3級	30,000"	以	上