(昭和43年2月17日受理)

クロルピクリンの新合成法に関する研究 (第1報)

戸 部 敬 哉*・竹 原 正 彦*

Studies on a New Synthesis of Chloropicrin. I.

Yukiya TOBE* and Masahiko TAKEHARA*

New methods for the production of chloropicrin have been developed. C_2 - C_3 chloro-olefins were nitrated, and the resultant nitrated oils were chlorinated with an alkali hypochlorite at a temperature below 60°C. The following three processes gave satisfactory results.

- (1) Trichloroethylene was nitrated with a nitrating mixture at 0~30°C, and the product chlorinated to obtain chloropicrin in 59.5% yield.
- (2) In the process of (1), dinitrogen tetroxide was used as a nitrating agent to obtain chloropicrin in 62.3% yield.
- (3) Allyl chloride was nitrated with dinitrogen tetroxide at 0~30°C, and the product chlorinated to obtain chloropicrin in 64.0% yield.

It was further confirmed that chloronitroacetyl chloride and nitryl chloride were the principal products in the nitration of trichloroethylene with a mixed acid. Chloronitroacetyl chloride was converted quantitatively to chloropicrin upon treatment with an alkali hypochlorite.

I. 概 要

トリクロルエチレン、テトラクロルエチレン、1,1-ジクロルエチレン、1,2-ジクロルエチレンあるいは、塩化アリルなどの C_2 - C_3 クロルオレフィンを硝酸、混酸、四二酸化窒素および、塩化ニトリルなどのニトロ化剤でニトロ化し、その生成物を次亜塩素酸塩で 60°C 以下で塩素化するとクロルピクリンが得られることを見出した。このなかで、トリクロルエチレンと混酸または、四二酸化窒素、塩化アリルと四二酸化窒素とをそれぞれ、0~30°C で反応させ、その生成物を塩素化した場合に、

最も高いクロルピクリン生成率が得られ、それぞれ、原料オレフィンの 59.5, 62.3, 64.0 mol% を与えた。

トリクロルエチレンの混酸によるニトロ化反応では、クロルニトロアセチルクロライドが生成し、これとほぼ等モルの塩化ニトリルが副生した。一方、クロルニトロアセチルクロライドは、次亜塩素酸ナトリウム水溶液による塩素化で定量的にクロルピクリンを与えた。

II. 緒 言

クロルピクリン (Cp) は価値の高いクン蒸剤であり、工業的には、ピクリン酸のサラン液による塩素化分解により製造される。このほか、Cp の合成法には、古くはニトロメタンを次亜塩素酸塩で塩素化する方法¹⁻⁴⁾ クロホルムを硝酸で加圧ニトロ化する方法⁵⁾ などが知られている。

* 三光化学工業株式会社 ()

* Sanko Chemical Industry Co. Ltd., ()

最近では、アセトン⁶⁾あるいはイソプロピルアルコール⁷⁾に塩素および硝酸を作用せしめて、Cpを得る特許や、一般式 $\text{CH}_m\text{Cl}_n\text{CH}_2\text{NO}_2$ の構造を有する化合物⁸⁾あるいは、トリクロロニトロエチレン⁹⁾を次亜塩素酸塩で塩素化分解して Cp を得る特許、あるいは、ジニトロジヒドロオキシクロルベンゼンを次亜塩素酸塩で、塩素化分解して、Cp を得る特許¹⁰⁾などがある。

著者らは、 $\text{C}_2\sim\text{C}_3$ のクロロオレフィン類を各種のニトロ化剤でニトロ化し、その反応生成物を塩素化して、Cp を得る方法に関して研究を行ない、トリクロロエチレン (TCE)、テトラクロロエチレン、1,1-ジクロロエチレン、1,2-ジクロロエチレン、塩化アリルなどから Cp が生成されることを知った^{11)~13)}。

本報告は、これらクロロオレフィン類からの Cp 合成実験ならびに、これらのうち最も好ましい結果を与えた TCE を出発原料とするニトロ化反応生成物について検討した結果を報告する。

III. 実験方法

1. 原料

i. クロロオレフィン類 市販品をそのまま、もしくは精留し、ガスクロマトグラフ (DOS 2m, 100°C, ヘリウム) にかけて、不純物のピーク面積が無視できるものを使用した。

ii. 硝酸 工業用濃硝酸を精留し、99% 以上の純度 (アルカリ滴定による) を有するものを使用した。

iii. 塩素 市販塩素ボンベ入りのものを直接使用した。

iv. 塩化ニトリル (NO_2Cl) 比重 1.50 の発煙硝酸と、30% の発煙硫酸混合液にクロルスルホン酸を作用せしめて得た粗製品を精留し、使用した。

v. 四二酸化窒素 (N_2O_4) 硝酸塩の熱分解によって得た粗製品に乾燥空気を通じて同伴精製して使用した。

2. 反応操作

i. ニトロ化 共通スリ合ワセ 四ッロフラスコに、カキマゼ機、温度計、滴下ロートおよび氷水逆流冷却管を付し、冷却管の先端は、ドライアイス-メタノール冷媒で冷却された -70°C の深冷捕集器に連結し、カキマゼ機とフラスコの気密部は、水銀とシリコンオイルで封じた。フラスコに、ニトロ化剤を所定量入れて、これを水浴またはドライアイス-メタノール冷媒中に浸漬させ、内容液を一定温度に保った。内容液をカキマゼながら、滴下ロートより、クロロオレフィン類を一定量滴下した。

滴下中、反応熱により上昇する温度は大部分の反応で

は、滴下速度と浴温を調節することにより制御できた。反応時間は滴下時間と滴下後のカキマゼ時間の合計で示した。(滴下後のカキマゼ時間は約 30 分)

反応終了後、反応液が二相になっているときは、これを分液し、その上層部の有機層を、また、反応液が一相の場合には全量をつぎの塩素化に供した。以下、これら有機層をニトロ化油状物と呼ぶ。

ii. 次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) による塩素化 共通スリ合ワセ四ッロフラスコに、カキマゼ機、滴下ロート、温度計、逆流冷却管を付し、カキマゼ機とフラスコの気密部は、水銀で封じた。フラスコには、カセイソーダ水溶液に、塩素を通じて得た一定の組成を有する NaOCl 水溶液を入れて、これを水浴中に浸漬させ、内容液を一定温度に保った。

NaOCl の有効塩素濃度は、ヨードメトリーで決定した。内容液をカキマゼながら、滴下ロートよりニトロ化油状物一定量を滴下した。滴下時間と滴下後のカキマゼ時間の合計を反応時間とした。(滴下時間は約 30 分) 反応中、反応熱により上昇する温度は、浴温と滴下速度を調節することにより制御できた。

3. 反応生成物の分析

i. ニトロ化油状物の加水分解による生成炭酸ガスと塩酸の定量 ニトロ化油状物 3~5 g をガラス球に入れて精秤し、200 ml の蒸留水の入った蒸留フラスコ中に入れる。フラスコには逆流冷却管を付し、その先端を 200 ml の N カセイソーダ吸収ビンに連結させる。ガラス球を破壊したのち、徐々に加熱し、発生ガスをカセイソーダに吸収させた。ガスの発生がとまったところで、アルカリ中の生成炭酸ナトリウムを塩化バリウムを用いる Winkler 法で滴定して、炭酸ガスを算出した。また、加水分解により生成した塩酸は、蒸留フラスコ中の内容液を硝酸銀、ロダンカリを用いる Volhard 法で求めた無機塩素イオンより算出した。

ii. ニトロ化で副生する NO_2Cl の定量 混酸によるニトロ化実験において、 -70°C の深冷器で回収された揮発性物質 (これが NO_2Cl であることは IV 2.i. 参照) 約 1 g をガラス球にとって精秤し、これを N カセイソーダ中で破壊して加水分解し、無機塩素イオンを Volhard 法で、消費アルカリ量を中和滴定により定量した。 NO_2Cl は加水分解により、硝酸と塩酸を生ずるので、純 NO_2Cl の場合には、無機塩素イオンモル数の 2 倍が消費アルカリモル数に一致するはずである。ゆえに、これらの値より、 NO_2Cl 含有率を算出した。

iii. 生成 Cp の定量 塩素化反応によって水層より分離してくる油状物を分取したのち、水層を四塩化炭素

で抽出した。油状物および四塩化炭素抽出液をそれぞれ、ガスクロマトグラフによって定量した。ガスクロマトグラフ操作条件は、内部標準物質：クロロホルム、カラム：DOS 2m, 温度：100°C, キャリヤガス：ヘリウムである。

iv. 未反応クロロオレフィンの定量 ニトロ化反応での未反応クロロオレフィンは、ガスクロマトグラフ内部標準法（条件は iii に同じ）によって定量した。

v. 消費硝酸量の測定 混酸ニトロ化における反応前後の混酸を 1~2g 精秤して、水銀を用いるニトロメーター法で硝酸分を定量し、消費硝酸量を算出した。

IV. 実験結果および考察

1. C₂~C₃ クロロオレフィン類より Cp の合成

i. TCE より Cp の合成 TCE を混酸, N₂O₄, 99% 硝酸および NO₂Cl でニトロ化し、その生成物をほぼ同一条件下で、NaOCl 塩素化したときの実験結果を 表 1 に示す。

表 1 より、TCE のニトロ化剤としては、混酸と N₂O₄ が最もよい成績を取めた。

99% 硝酸, NO₂Cl は上記二種のニトロ化剤にくらべ、反応速度が遅く、99% 硝酸の場合には、反応温度、時間を変化させても、TCE が未反応として残り、得られた油状物の塩素化で、反応 TCE に対し 23.2 mol%

(R-169), 23.7 mol% (R-114) の Cp が得られたにすぎない。

一方、NO₂Cl の場合には、反応温度を 0°C から 20°C に変化させることにより、TCE 未反応率は、39.7% から 0 になるが、しかしこの油状物の塩素化でも、Cp は原料 TCE の 23.2 mol% 得られたにすぎなかった。

これらのことから、硝酸, NO₂Cl によるニトロ化油状物中には、Cp になり得る生成物の含有量が、混酸, N₂O₄ 法のときにくらべ、はるかに少ないことがわかる。

TCE と硝酸の反応については、河野¹⁴⁾が、反応温度 50~90°C で殺虫活性物質を得、その一部分が Cp であることを指摘しているが、著者らの実験ではかかる反応のみでは、Cp が得られないことをガスクロマトグラフで確認した。その後、Dow 社では¹⁵⁾、本反応生成物（反応温度 75~90°C）の殺虫活性物質は、トリクロロニトロエチレンとジクロロジニトロメタンであることを確認した。

ii テトラクロロエチレンより Cp の合成 テトラクロロエチレンより Cp の合成実験結果を 表 2 に示す。

テトラクロロエチレンのニトロ化は、表 1 の TCE のニトロ化に比べ、一般に、ニトロ化反応速度がおそく、N₂O₄, NO₂Cl を用いた実験では、ニトロ化反応条件を

表 1 TCE より Cp の合成

(オレフィン 0.1 mol 使用)

Runs	ニトロ化剤	ニトロ化反応条件			TCE 未反応率	塩 素 化 反 応 条 件				Cp 生 成 率 TCE 基	塩素化油 状物中の Cp
		温 度	時 間	ニトロ 化剤 TCE		温度	時間	mol 比	NaOCl		
								TCE・NaOCl: NaOH	濃 度		
135	混酸(H ₂ SO ₄ /HNO ₃) (2.2mol)	0℃	3.0h	2.0mol倍	0%	60℃	1h	1:5.72:2	18.6%	59.5mol%	86.9%
193	N ₂ O ₄	0~28	3.5	1.2	"	"	"	1:6:2	20.0	62.3	79.8
169	99% HNO ₃	0	3.5	2.0	34.7	"	"	"	"	14.7	39.5
114	"	15~30	10	"	13.2	"	"	1:6:1.4	"	20.8	39.0
143 I	NO ₂ Cl	0	3.0	"	39.7	"	"	"	"	"	"
143 II	"	20	3.0	"	0	"	"	1:5.94:1.6	"	23.2	30.2

表 2 テトラクロロエチレンより Cp の合成

(オレフィン 0.1~0.2 mol 使用)

Runs	ニトロ化剤	ニトロ化条件		オレフィン未 反応率	塩素化条件				Cp 生成率	塩素化油 状物中の Cp 純度	
		温度	時間		ニトロ 化剤 オレフィン mol 倍	温度	時間	mol 比 オレフィン:Na- OCl:NaOH			NaOCl 濃度
132	混酸(H ₂ SO ₄ /HNO ₃) (2.15 mol)	14℃	3h	2	0%	60℃	1h	1:5.5:2.5	18.5%	13.5mol%	50.0%
100	N ₂ O ₄	50	65	〃	100						
115	99% HNO ₃	58~88	5	〃	—	〃	〃	1:6.6:3.4	21.3	16.9	—
125	NO ₂ Cl	10~20	20	〃	100						

* ガスクロマトグラフによってニトロ化油状物にトリクロロアセチルクロリドの存在を確認。

苛酷にしても、テトラクロルエチレンは、ほとんど反応しなかった。このことは、本化合物の >C=C< が分極していないので、TCE に比べ反応性に乏しいことに起因するものと考えられる。また、混酸の場合には、ニトロ化反応率は 100% を示したが、この油状物の塩素化では、Cp はわずかに 13.5 mol% しか得られず、ニトロ化の反応生成物は、トリクロルアセチルクロリドであり、これが原料オレフィンの 55.6 mol% 生成することを確認した。テトラクロルエチレンと混酸の反応により、トリクロルアセチルクロリドが得られることは、V.P. Dorokhovitch ら⁽⁶⁾ の 1964 年の研究報告に明らかである。すなわち、かれらは、テトラクロルエチレン : HNO_3 : H_2SO_4 = 1 : 1.5 : 1.5 (1 : 3.78 : 2.38 mol) 硝酸、硫酸各 98%、反応時間 1 時間、反応温度 15~20°C で原料テトラクロルエチレンの 60~65% のトリクロルアセチルクロリドを得ている。

iii. 1,1-ジクロルエチレンより Cp の合成 1,1-ジ

クロルエチレンを 0°C にて混酸、 N_2O_4 , 99% 硝酸および NO_2Cl でニトロ化したところ、 NO_2Cl 以外のニトロ化剤では、いずれの場合も、1,1-ジクロルエチレンの供給中、はげしく発熱した。また、反応終了後、反応液を常温に放置したところ、急激に温度上昇し、 NO_2 を発生した。しかし、反応温度 50°C では混酸、99% HNO_3 でも円滑にニトロ化を行わせ得た。ゆえに、表 3 には混酸、99% 硝酸によるニトロ化を 50~60°C で、 NO_2Cl によるニトロ化を 0°C にて行なった実験結果を示した。

表 3 よりあきらかなごとく、1,1-ジクロルエチレンからも Cp は得られるが、その生成率は一般に低く、 NO_2Cl を 0°C にて行なった実験結果が約 30 mol% で最高を示した。

iv. cis-1,2-ジクロルエチレンより Cp の合成 実験結果を表 4 に示す。

cis-1,2-ジクロルエチレンのニトロ化になると、その構造異性体である表 3 の 1,1-ジクロルエチレンにくらべ、反応温度の制御は、いちじるしく容易であったが、これらニトロ化油状物の塩素化では、 N_2O_4 , 99% 硝

表 3 1,1-ジクロルエチレンより Cp の合成

(オレフィン 0.1~0.2 mol)

Runs	ニトロ化 剤	ニトロ化 条 件			塩 素 化 条 件				Cp 生 成 率	塩素化油 状物中の Cp 純度
		温 度	時 間	ニトロ化剤 オレフィン	温度	時間	mol 比 オレフィン: Na- OCl: NaOH	NaOCl 濃 度		
189	混 酸 (H ₂ SO ₄ /HNO ₃) (2.15 mol)	55~60 ℃	1.5 h	mol 倍 2.0	60 ℃	1 h	1 : 6 : 2	20 %	mol% 4.77	% 34.2
188Ⅱ	99% NHO ₃	50~60	3.0	"	"	"	1 : 6 : 2	"	26.7	71.6
128	NO ₂ Cl	0	1.0	"	"	"	1 : 5.03 : 2.3	17.2	29.8	53.3

表 4 cis-1,2-ジクロルエチレンより Cp の合成

(オレフィン 0.1~0.2 mol)

Runs	ニトロ化剤	ニトロ化反応条件			塩素化反応条件				Cp 生成率	塩素化油 状物中の Cp 純度
		温度	時間	ニトロ化剤 オレフィン	温度	時間	mol 比	NaOCl 濃度		
							オレフィン: Na- OCl: NaOH			
134	混酸 (H ₂ SO ₄ /HNO ₃) (2.15 mol)	10℃	3 h	mol 倍 2	60℃	1 h	1:5.74:1.94	19.4℃	mol% 11.7	% 46.4
110	N ₂ O ₄	13~22	"	1	"	"	1:6.05:2.0	20.0	20.7	—
116	99% HNO ₃	10	24.5	2	"	"	1:6.3:0.86	20.8	21.6	61.5

表 5 塩化アリルより Cp の合成

Runs	ニトロ化剤	ニトロ化条件			塩素化条件				Cp 生成率	塩素化油 状物中の Cp 純度
		温度	時間	ニトロ化剤 オレフィン	温度	時間	mol 比 オレフィン: Na- OCl: NaOH	NaOCl 濃度		
133	混酸 (H ₂ SO ₄ /HNO ₃) (2.15 mol)	10℃	1 ^h	mol 倍 2	60℃	1 ^h	1:5.8:1.9	19.3%	mol% 8.35	% 94.5
190	N ₂ O ₄	4~27	"	"	"	"	1:6.0:2.0	20	64	74.0
118	99% HNO ₃	20	"	"	"	"	1:5.5:2.5	18.4	36.4	62.0
126	NO ₂ Cl	10	"	"	"	"	1:5.0:1.21	19.9	25.7	44.0

酸の場合に、約 20 mol%, 混酸の場合には、11.7 mol% の Cp が得られるにすぎなかった。

v. 塩化アリルより Cp の合成 実験結果を表 5 に示す。

塩化アリルの場合には、表 5 に示すごとく、 N_2O_4 が最も好ましい結果を与え、Cp 生成率は、原料塩化アリルの 64.0 mol% に達した。そして、硝酸> NO_2Cl >混酸の順で Cp 生成率は低下した。

vi. 以上の実験結果よりあきらかなごとく、本実験で用いられたクロルオレフィンより Cp の合成反応においては、TCE と混酸、TCE と N_2O_4 および塩化アリルと N_2O_4 の組み合わせが最も高い Cp 生成率を示し、それぞれ原料オレフィンの 59.5 mol%, 62.3 mol%, 64 mol% の Cp が得られた。そこで、著者らは、工業的製法として最も適当と考えられる TCE の混酸によるニトロ化反応について、さらに検討した。

2. TCE の混酸によるニトロ化反応生成物 TCE 0.5 mol (65.5g), 原料 mol 比: TCE : 硝酸 : 硫酸 = 1 : 2.55 : 2.55, 反応温度: $0^\circ C$, 反応時間: 3.5 時間 (TCE 滴下時間 2 % 時間) の条件下で得た反応生成物を、FI … 反応中深冷器に捕集された揮発性物質、FII … 反応液上層部の油状物で黄色の液体、FIII … 反応液下層部の廃酸層に分離し、それぞれを分析した。

i. FI 重量 16.6 g, 特有の臭気を有するカッ色の揮発性液体、液比重 $D_4^{20} = 1.37$ (NO_2Cl の文献値 1.37), 本品 1.1965 g をアルカリで加水分解して、消費アルカリ $29.3 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$, 無機塩素 $14.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ を得、無機ハロゲンの 2 mol 倍が消費アルカリに相当した。これを NO_2Cl として、その含有率を計算すると 99% になる。これらの諸事実は、クロルスルホン酸と硝酸の反応によって得た、 NO_2Cl 精製品と一致した。ゆえに、本成分は NO_2Cl と確認された。

ii. FII 重量 96.4 g, 本成分全量をフラスコにとり、ドライアイス—メタノール冷媒で $-70^\circ C$ に深冷された捕集器を付して、液温 $40^\circ C$ で 30 分、アスピレーターを用いて減圧蒸留し、深冷器に 12.0 g の NO_2Cl を得た。(FII-1), 残存した油層分 83.1 g (FII-2) は、つぎの処理を行なって分析した。

(ガスクロマトグラフ) ガスクロマトグラフによって、未反応 TCE がいないことを確認した。

(加水分解) FII-2 の加水分解によって発生炭酸ガスを定量して、 $3.91 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ FII-2 を得た。

(NaOCl による塩素化) FII-2 の成分 83.1 g より 1/5 量を採取して、NaOCl で塩素化を行なった。すなわち、反応温度 $25^\circ C$, NaOCl 10%, 反応時間 1 時間、

NaOCl 0.189 mol の条件下で塩素化し、Cp を $4.17 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ FII-2 得た。この値は、加水分解による発生炭酸ガス量 $3.91 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ とほとんど一致したが、わずかに高い値を示した。また、この Cp 生成量は、原料 TCE に対して、70.9 mol% に相当した。また、この値は、ニトロ化反応によって副生した NO_2Cl (FI + FII-1) の mol 収率 (原料 TCE に対する) 70.0 mol% に一致した。

Cp 生成率は、ガスクロマトグラフ分析値であるが、この生成物 12 g を精密水蒸気蒸留して得た油状物を塩化カルシウムで脱水すると、Cp 10.2 g が得られる。これは、沸点 $112^\circ C$, 比重 1.650, 元素分析値 Cl 63.19%, C 7.72% で文献値 (沸点 $112.3^\circ C$, 比重 1.651) および、 CCl_3NO_2 としての計算値 Cl 64.9%, C 7.3% に一致した。

(真空蒸留) FII-2 成分 55.0 g を真空蒸留し、b.p. $46 \sim 7^\circ C/27 \text{ mmHg}$ 32.4 g および残滓 16.3 g を得た。

iii. クロルニトロアセチルクロライド (CNAC) FII-2 の真空蒸留によって得た b.p. $46 \sim 7^\circ C/27 \text{ mmHg}$ の留分は、元素分析により、C 15.08%, Cl 44.44% を有し、この留分の加水分解による発生炭酸ガスおよび生成塩酸 mol 数は、本留分 1 g 当りそれぞれ $6.21 \times 10^{-3} \text{ mol}$, $6.12 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であり、ほぼ一致した。さらに、本留分 15.8 g の NaOCl による塩素化 (反応条件 $25^\circ C$ 1 時間, NaOCl 0.36 mol, NaOCl 10% 水溶液) では、本留分単位重量当り $6.15 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ の Cp が得られた。この生成量も加水分解時の生成炭酸ガス、塩酸量とほぼ等 mol である。ここに、CNAC なる化合物を考え、その計算値は、C 15.19%, Cl 44.94% であり、本化合物の加水分解反応および、塩素化反応は、式〔1〕～〔3〕により進行すると考えられる。その場合の発生炭酸ガス、生成塩酸および生成 Cp はそれぞれ $6.3 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ CNAC である。

これらの値は、bp. $46 \sim 7^\circ C/27 \text{ mmHg}$ 留分の物理定

数および実験結果とよく一致する。ゆえに、本留分は、CNAC と決定された。本実験によって得られた CNAC は、比重 D_4^{16} 602, D_4^{16} 580, b p 37~9°C/8.5 mmHg, 46~7°C/27mmHg であった。

以上の実験事実はまた、TCE の混酸によるニトロ化反応で生成する「NaOCl 塩素化により Cp を生成し得る油状物」は大部分 CNAC であり、CNAC 以外の生成物から、NaOCl 塩素化によって、Cp はほとんど生成し得ないこと、および CNAC の NaOCl 塩素化で、ほとんど定量的に Cp が生成することを示すものである。

また、FII-2 成分の加水分解による発生炭酸ガス値 (3.91×10^{-3} mol/g) が、本成分の NaOCl 塩素化による生成 Cp 量 (4.17×10^{-3} mol/g) よりも、わずかに低い値を示すのはニトロ化油状物をガスクロマトグラフにかけると、クロルニトロメタンのピークを認めたこと、および、クロルニトロメタンは、NaOCl 塩素化により、Cp を生成することが知られていること¹⁷⁾ などより、FII-2 成分中に少量のクロルニトロメタンが含まれていることに基くものと考えられる。

このことから、TCEC の混酸によるニトロ化反応で生成する CNAC のモル数は、加水分解による発生炭酸ガスのモル数で表現でき、本反応によって生成する CNAC およびクロルニトロメタンの合計モル数は NaOCl による塩素化 (反応条件 25°C, 1 時間, NaOCl 濃度 10%, NaOCl/CNAC=3.6 mol 倍) で生成した Cp mol 数で表現することができる。

iv. クロルニトロメタン¹⁸⁾ 式 [1]~[2] が進行すれば、CNAC からは加水分解によって、クロルニトロメタンが得られるはずである。そこで、CNAC の加水分解で、クロルニトロメタンを合成した。

すなわち、TCE と混酸の反応によって得た CNAC 62.8% を含むニトロ化油状物 95 g (CNAC 0.377 mol, 59.7 g) を 60°C に保った水 13.6 g 中に、カキマゼながら徐々に滴下し、油層分 37.2 g を得た。これを精密分留して、120~122°C の留分 8.0 g を得た。この留分は比重 D_4^{15} 1.490 元素分析値 C 9.30%, Cl 55.9% H 0.83% でクロルニトロメタンの文献値 (b p. 122~3°C D_4^{15} 1.466) および、 CH_2ClNO_2 としての計算値 C 9.24%, Cl 54.6% H 0.77% にほぼ一致した。また、このクロルニトロメタンは水層中にも含まれていることを

ガスクロマトグラフにより確認した。

v. FIII 重量 153 g, 反応終了後の混酸層を蒸留水 300 ml 中に滴下し、水溶液をエーテル抽出し、エーテル留去後、残サを NaOCl で塩素化 (25°C, 1 時間, NaOCl 0.24 mol, カセイソーダ 0.2 mol, NaOCl 濃度 10%) しても、Cp は得られなかった。

また、未反応硝酸分を定量して、 3.60×10^{-3} mol/g FIII を得た。この値より、ニトロ化によって消費された硝酸分を算出すると 0.73 mol (原料 TCE に対し、146 mol %) となる。この値は、生成 CNAC と NO_2Cl の合計量にはほぼ一致し、それぞれの約 2 mol 倍に相当した。

以上の事実は、TCE の混酸ニトロ化反応では、硝酸は主に、CNAC と NO_2Cl の生成に等 mol ずつ消費され、その他の N 化合物生成反応は、ほとんど生起していないことを示す。

終りに、本研究に際し、懇切なる指導を賜った、東京工業試験所、太田暢人先生、東京農業大学、山本亮先生、山本出先生、発表を許可された三光化学工業株式会社、岸本肇会長、夏村守親社長、芳賀惣工場長に厚く感謝します。

文 献

- 1) P. Preibisch, *J. Chem. Soc.* **27** 462 (1874)
- 2) W P Ranage, *USP* 1,996,388 (1935)
- 3) B M. Vanderbilt, *USP* 2,181,411 (1939)
- 4) J.B. Tindale, *USP* 2,365,981 (1944); *USP* 2,397,384 (1946)
- 5) N Panaila, Gh Souse, *Chem. Abstr.* 3712^a (1934)
- 6) IFP : 日特公 昭 39-12655 (1962)
- 7) IFP : 日特公 昭 39-5918 (1964)
- 8) 堤, 高尾, 河本, 日特公 昭 39-14207 (1964)
- 9) 堤, 高尾, 河本, 日特公 昭 40-4044 (1965)
- 10) 横井, 万行, 大屋, 洋田, 日特公 昭 40-4043 (1965)
- 11)~13) 戸部, 竹原, 特許出願中, 特願 昭 40-2848 (1965) 昭 40-13472~3 (1965)
- 14) 河野, 酒井, 農化 **15** 478 (1939)
- 15) H. Johnston, *USP* 3,054,828 (1962)
- 16) V.P. Dorkhovich, O.O. Proshkin, *Chem. Abstr* 2744 g (1964)
- 17) 木村, 板谷, 浅原, 工化 **63** 585 (1960)
- 18) 戸部, 竹原, 特許申請中

本報告は、昭和 42 年 11 月 30 日「有機ハロゲン化合物討論会」で発表した。