

カドミウムを主剤とする觸媒下に於ける アセチレンの縮合反應の研究 (豫備實驗)

野津研究室

理學博士 野津龍三郎

理學士 國近三吾

アセチレンが有用藥品の原料として重寶がられてゐるのは、それが反應性極めて大であるために、容易に重合したり、液化したりするからだと言ひ得られる。吾々はこのアセチレンの最も著しい性質の一つである縮合反應につき研究を始めた。附加物としては、反應し易い、即ち movable な水素原子を持つアムモニア、アニリンの如き鹽基性のものから、ベンゼン、アルコール、水の如き中性のものを経て、更にフェノール、硫化水素、青酸、醋酸、鹽酸と酸性物質に及び、他に例外ではあるが一酸化炭素等稍々廣い範圍に涉つて、その縮合反應の模様を系統的に究め、其處に何等かの化學的に興味ある關係無きやを索り、併せて有用藥品製造に寄與する所あらんと志した。

從來此種の反應は液相で、而かも水銀鹽を觸媒に用ひて研究せられたものが多いが、吾々は之を總て氣相で行ふ事にした。かゝる縮合反應の觸媒として水銀鹽は一般に極めて活性大であるが、速やかに活性の減退を來すものである。吾々の簡単な豫備實驗結果では、アセチレンに鹽酸を附加させてヴィニルクロライドを作る反應は常溫で容易に行なはれるのを認めたが、他の物質との縮合に於てはかゝる低溫では殆ど接觸能無く、200度附近では多くの水銀鹽は容易に分解するものである。それで吾々は週期律表で水銀よりも一つ上位のカドミウムを用ひて、此等縮合反應の研究を行つて見た。そしてカドミウム鹽には低溫ではあまり接觸作用が認められないが、200~300度附近に於ては相當の活性が認められた。尙カドミウムは今後日本で自給自足の出來得るもので、此點輸入に俟つ水銀を使用するよりも經濟的にも有利だと信ずるのである。本報では前述の各物質とアセチレンとの縮合反應の豫備實驗結果を極めて簡単に報告すると共に此等實驗に關係ある文獻の一部を紹介する。

實 験 の 部

實驗結果の一例は總括して表に示し、その各個の實驗に共通な點を最初に一括して説明する。觸媒のカドミウム鹽は鹽酸を附加さす時はカドミウムクロライド、醋酸の時にはカドミウム

アセテートといふ工合に附加さすべき物質の陰イオンと同じ陰イオンを持つカドミウム鹽を用ふるやうにした。而かもその量は夫々の $\frac{1}{2}$ モル宛で、擔體としてはシリカゲル、活性炭素等も試みたが、吾々の實驗には酸性白土が最も都合よく又經濟的見知からも、この酸性白土の使用を適當とし、その40瓦を用ひた。尙各縮合反應で酸性白土或はカドミウム鹽を夫々單獨に用ひては反應は全く認められぬか、又は極めて僅かである。

反應溫度は 220° ~ 320° で、反應時間は7~8時間である。

收量は使用した附加物の量から計算したものである。

次に各個の實驗について説明する。

(1), アセチレンとアムモニアの縮合⁽¹⁾

A. E. Tschitschibabin によれば,⁽²⁾ $400\sim 425^{\circ}$ に加熱したアルミナの上を兩者の混合瓦斯を通じて、主としてピコリンやコリヂンを得た。又獨逸の特許⁽³⁾によれば、細粉狀の金屬カドミウムをシリカゲルに吸着させたものを觸媒として用ひ 320° に於て兩瓦斯を通じ、ピコリンを主體とするピリヂン鹽基を80%の收量で得られるといふ。尙アセチレン、アムモニアの外に更に水蒸氣を混じ、酸化亜鉛、トリアをキーゼルゲルに吸着させた觸媒の上を通すと、アセトニトリルが主として得られると云はれてゐるが、吾々の實驗では酸性白土に酸化カドミウムを抱かせた觸媒の上に兩者の混合瓦斯を通して液狀生成物中にその約50%の α -ピコリン($128\sim 129.5^{\circ}$)があることを確め、更に他のピリヂン鹽基等を單離、確認してゐる。

(2), アセチレンとアニリンの縮合⁽⁴⁾

A. E. Tschitschibabin⁽⁵⁾ は $360^{\circ}\sim 420^{\circ}$ に加熱したアルミナの上をアセチレンとアニリンの蒸氣を通じてインドールやキナルヂンを得た。又眞島、海野及び小野氏⁽⁶⁾ は 700° に加熱した鐵管の中に兩瓦斯を通じてインドールを30%得た。

吾々は前同様の酸化カドミウムの觸媒を用ひ、縮合物としてキナルヂン27%を得た。

(3), アセチレンとベンゼンの縮合。

アセチレンとベンゼンから直ちにスチロールを合成せんとする研究は相當多數の人々によつ

- (1) E. P. 461354 F. P. 807146 H. H. Wenker : J. Amer. Chem. Soc, **57** (1935). 2328; S. Gabriel: Ber, **21** (1888). 1049; W. Grob : D. R. P. 365432; D. R. P. 382091; D. R. P. 369371; D. R. P. 477049:
 (2) J. Russ, Phys.-Chem. Ges., **47** (1915). 703; **54** (1922). 611:
 (3) D. R. P. 541655:
 (4) D. R. P. 495337.
 (5) J. Russ. Phys.-Chem, Ges., **47** (1915). 703:
 (6) 理研. 2 (大正十二年). 66:

て成されたであらうが, スチロールは得られないといふのが大部分である. 吾々も上と同様の觸媒を用ひて兩者の縮合を研究したが何等反應生成を認めない.

(4), アセチレンとアルコールの縮合⁽⁷⁾

I. G. の特許⁽⁸⁾ によると, 活性炭に苛性カリやナトリウムヂンケート等を吸着させた觸媒を入れて265°に加熱した反應管にブタノールを2, アセチレンを1の割合に混合した瓦斯を通じてヴィニルブチルエーテルを得てゐる. 吾々は酸化カドミウムを酸性白土に支持させた觸媒を用ひて反應させた時ヴィニルエチルエーテルを僅かに得た. 尙この時アセタールは得られない.

(5), アセチレンと水の縮合⁽⁹⁾

アセチレンに水加してアセタルデヒドを作る工程は現今工業的には稀硫酸に酸化水銀を溶かした溶液にアセチレンを導入して製造してゐるが, 氣相で行ふ合成は未だ研究時代であつて, 工業化されたものはないが, 多數の特許の中には仲々好收量のものもあり, その二, 三を掲げると, H. L. Bender⁽¹⁰⁾ は活性化した Schaleukohle に最高1%の酸化水銀を支持させた觸媒の上を 103° に於てアセチレンと水の混合瓦斯を通じて, アセタルデヒド 90% を得てゐる, 又 Holzkohle と酸化銅では305°で90%を得てゐる. 又 I. G. の特許⁽¹¹⁾ では400°で1時間に400立のアセチレンと2疋の水蒸氣を6.5瓦の酸化ニツケルと, 50瓦のアルミナを吸着させた500瓦の輕石の上を通じて, 毎時間115瓦のアセタルデヒドを得てゐる. 更に I. G. では亞鉛又はカドミウムの酸化物或は硫化物の如き週期律表の第二族の金屬の化合物或はこれ等とクロム鹽, ウォルフラム鹽, モリブデン鹽の混合物から成る觸媒に更にアルミナを添加したものを使用して, アセタルデヒドの收量をアセチレンから計算して90%にまで上げる事が出来たと報告してゐる. 吾々は吾々の今までの實驗と比較検討のため, 前同様の條件でアセチレンと水蒸氣の縮合を研究して見た所, 反應溫度300°でアセチレン32立, 水15瓦を6時間に通じてアセタルデヒド8瓦を得た. 尙アセチレンと水からアセタルデヒドの外に醋酸, アセトン合成の特許も多數あるが省略する.

(6), アセチレンと石炭酸の縮合⁽¹²⁾

I. G. の特許によれば, 活性炭に醋酸亞鉛を吸着させた觸媒の上に 270° で石炭酸とアセチレ

(7) D. R. P. 403784, E. P. 182112, F. P. 553076, D. R. P. 599631, E. P. 369297.

(8) E. P. 427036, D. R. P. 639843.

(9) D. R. P. 504862, D. R. P. 514591, E. P. 329867, E. P. 332635, D. R. P. 637186, F. P. 802945, E. P. 803248, E. P. 452527, D. R. P. 334337, Can. P. 339446.

(10) A. P. 1355299.

(11) F. T. 688047.

(12) D. R. P. 643223, A. P. 2017355, E. P. 430590.

ンの2:1の容積比の混合瓦斯を1立の觸媒に對して、毎時50立の速度で通じて1立の觸媒に對し毎時20瓦のヴィニルフェニルエーテルを得てゐるが、吾々は前同様の觸媒でこの縮合をしらべたが、ヴィニルフェニルエーテルは得られず、それが還元されたフェネトールを少量得ただけで、尙少量のエチルフェノールが認められた。

(7). アセチレンと硫化水素の縮合⁽¹³⁾

A. E. Tschitschibabin⁽¹⁴⁾は加熱したアルミナの上にアセチレンと硫化水素を通じて、チオフエン及びその同族體を得た。吾々は酸白土に硫化カドミウムを支持せしめた觸媒上を、270°, 7時間にアセチレン及び硫化水素を夫々21立通じたが、チオフエンもチオアルデヒドも認められなかつた。

(8). アセチレンと靑酸の縮合

この兩者からヴィニルシアナイドの生成については E. Baum¹⁵によると、10%の靑化バリウムを吸着した活性炭の上を400°~500°で同容積のアセチレンと靑酸を通すれば、理論値の約10%の收量でヴィニルシアナイドを得るといふ。之に對し吾々はカドミウムシアナイド8.2瓦(1/20モル)を酸性白土に吸着さし、300°で兩瓦斯を反應せしめて、9.5%のヴィニルシアナイド(沸點72°~77°)を得た。

(9). アセチレンと醋酸の縮合⁽¹⁶⁾

ヴィニルアセテートの製造は現今工業的には液相で水銀鹽を用ひて合成してゐるし、而かも多數の報文や特許がある。又氣相で合成する方法についても、可成りの報告と特許があるが、それ等の中でも最も收量よく、多くの著書に紹介もしてある Uschakow⁽¹⁷⁾の方法は酸化亞鉛又は酸化カドミウムを稀醋酸にとかし、これに活性炭を一晝夜浸漬した後、160°まで乾燥して作つた觸媒の上にアセチレン9部と醋酸1部の割合の混合瓦斯を180°~250°で通過さすと、理論値の80%前後の收量でヴィニルアセテートが得られるといふのである。これに對し吾々は6瓦の酸化カドミウムを醋酸に溶した液に酸性白土を浸し、乾燥さして得た觸媒の上をアセチレンと醋酸のモル比で6:1の割合の混合瓦斯を200~220°で通じて60%の收量でヴィニルアセテート(68°~73°)を得たが、この吾々の實驗結果は上の他の縮合實驗等と比較検討のため、他の反

(13) D. R. P. 367895, D. R. P. 369373.

(14) J. Russ, Phys-Chem, Ges. 47 (1915) 703.

(15) D. R. P. 559734.

(16) D. R. P. 403784, E. P. 182112, F. P. 553176, D. R. P. 485271, E. P. 285095, F. P. 649455, A. P. 1822525, D. R. P. 553071, D. R. P. 599631, F. P. 710846.

(17) Ind, Eng, Chem., 26 (1934), 561, C. 1934 I, 1032; II, 591.

應と同様の条件下で行つたものであり, 必ずしもこれが最上の條件や, 收量ではない。

(10), アセチレンと鹽酸の縮合⁽¹⁸⁾

この縮合反應については Wibaut¹⁹⁾の詳しい報文がある。それによるとシリカゲル100瓦に對し27瓦(0.1モル)の昇汞を吸着させた觸媒を用ふれば25°ですでに93%の收量でヴィニルクロライドが得られ195°では98%に達すといふ。吾々も一應この方法を踏襲して見たが, 成程室温ですでに反應熱を出して反應を始め, 殆ど全部のアセチレンが吸収されるのである。これに對し吾々のカドミウムクロライド(9瓦: 1/20モル)を酸性白土(40瓦)に吸着させたものを用ふと低温では全く反應を認められないが, 300~320°で42%の收量で縮合物が得られた。

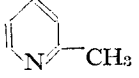
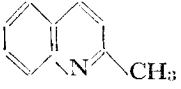

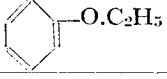
(11), アセチレンと一酸化炭素の縮合

この兩者の縮合により $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{C}'\text{H}=\text{CH} \end{array} > \text{CO}$ の生成を期待し, 前同様の酸化カドミウムの外に昇汞に活性炭, 或は活性炭のみの觸媒を用ひて此の縮合を行はせんとしたが, 300°附近で反應した時極めて僅かに綠色油狀物質の生成を認めたが, 何物であるか判然たらしめるまでに至らなかつた。

以上で吾々は鹽基性乃至酸性物質で反應し易い水素原子を有するものとアセチレンとの縮合反應を, 大體同一條件下に於て研究したのであつて全く豫備實驗的, 定性的實驗であり, 各々については必ずしも最適條件を選んだのではないから, 收量も良好なものでない。今後更に他のカドミウム鹽或は各種の混合觸媒等を用ひ, 特に興味ある縮合について詳細に研究を進めたと思つてゐる。

(18) A. P. 1903894, R. P. 51962 :

(19) Rec. Trav. Chim. 51 (1932), 636—640:

實 驗 號	觸 媒	反應物質	通 過 量	反應條件	主 生 成 物	收 量
1	CdO (6g)	C ₂ H ₂ NH ₃	35 l (モル比) (1.5) 30 l (1)	280° 10hr		6g. 28%
2	"	C ₂ H ₂ C ₆ H ₅ NH ₂	41 l (5) 30 g (1)	270° 9hr		8g. 27%
3	"	C ₂ H ₂ 	39 l (3) 40 g (1)	280° 7hr	—	—
4	"	C ₂ H ₂ C ₂ H ₅ OH	32 l (2) 32 g (1)	220° 8hr	CH ₂ =CH. O. C ₂ H ₅	2g. 6%
5	"	C ₂ H ₂ H ₂ O	32 l (1.6) 15 g (1)	300° 6hr	CH ₃ CHO	8g. 53%
6	"	C ₂ H ₂ C ₆ H ₅ .OH	33 l (7) 18 g (1)	280° 8hr		少 量
7	CdS (7g)	C ₂ H ₂ H ₂ S	21 l (1.3) 21 l (1)	270° 7hr	—	—
8	Cd(CN) ₂ (8.2g)	C ₂ H ₂ HCN	33 l (1.7) 21 g (1)	300° 6hr	CH ₂ =CH. CN	2g. 9.5%
9	Cd(OOC.CH ₃) ₂ (11.5g)	C ₂ H ₂ CH ₃ COOH	30 l (6) 12 g (1)	200~220° 7hr	CH ₂ =CH. OOC. CH ₃	7g. 60%
10	CdCl ₂ (9g)	C ₂ H ₂ HCl	36 l (1) 35 l (1)	300~320° 7hr	CH ₂ =CH. Cl	15c.c. 42%
11	CdO (6g)	C ₂ H ₂ CO	30 l (2.5) 14 l (1)	300° 9hr	—	—