

1) G. S. Marvel and E. H. Riddle: J. A. C. S 62 2666 (1940).
(昭和24年7月19日受理)

42. アセチレンの加圧反応に関する研究 (第1報)

加圧アセチレンとアルコールの反応

大西 章, 齋藤暢穂, 古川淳二

加圧 C_2H_2 とアルコールがグイニルエーテルになる反応に於ける加圧の意味と, アルコール及觸媒濃度の影響とを調査した結果を報告する。

装置及方法 C_2H_2 は鹽化鐵—鹽化銅混合清淨劑，クロム酸混液，昇汞鹽酸溶液，KOH の順に洗滌し純度98%のを用いた。オートレーヴは内容 1*l* 振盪數毎分62で，これに C_2H_5OH と觸媒を入れ空気を N_2 で置換後 165°C に加熱する。次に壓縮機で C_2H_2 を所要壓力迄壓縮し弁を開きオートクレーヴに所要壓力迄導入し，以後反應量丈補給しその量は壓縮機の前に備えたがスメーターで10分毎に測定した。

試料の調製 エチルアルコールは $CaCl_2$ で脱水後蒸溜し，之に無水 $CuSO_4$ を加え再蒸溜した。テトラリンは Na 脱水後蒸溜使用した。

實驗結果 反應速度を v ，反應液の C_2H_2 ，Na，アルコールの濃度を夫々 C_{Ac} ， C_{Na} ， C_{Al} とすると反應速度式の一つの型として，

$$v = k C_{Ac}^l C_{Na}^m C_{Al}^n \quad (k, l, m, n \text{ は恒數})$$

と置く事も考えられる。

1) C_2H_2 濃度の影響: C_2H_2 の溶解度測定のため觸媒を入れない C_2H_5OH 200 g につき種々の C_2H_2 分壓下溶解量を測定した。其の結果は次表の如し。

次に C_2H_5OH に対し 2
モル% Na を觸媒とし 165°C,
 C_2H_2 分壓 20.5, 15.5, 10.5,
5.5 氣壓で反應させ 第 2 表

アセチレン分壓 (氣壓)	5.5	10.5	15.5	20.5
165°C にて C_2H_5OH 100g に溶解する C_2H_2 量 (l) (標準狀態)	1.19	2.19	2.98	3.46

に示す結果を得た。このガスメーターによる反應量と反應液の直接分析の結果は殆んど一致した。 C_2H_2 壓入に 5~6 分を要する為所要壓力に達する迄に反應するから，いづれも 5.2*l* 反應後 30 分間の反應量の對數と C_2H_2 溶解度の對數を比較すると $d=1.5$ となつた。ヴィニルエーテル生成による壓力増加は他の實驗よりこの程度の反應量では無視出來た。

第 2 表 アセチレン濃度と
吸収速度との關係

アセチレン分壓	濃度 $\frac{\text{mol}}{l}$	5.2 <i>l</i> 反應後 30 分間の C_2H_2 吸收量 (S.T.P.)
20.5	1.00	7.75 <i>l</i>
15.5	0.86	6.70 <i>l</i>
10.5	0.63	3.60 <i>l</i>
5.5	0.34	1.70 <i>l</i>

第 3 表 アルコール濃度と
吸収速度との關係

資料番號	濃度 $\frac{\text{mol}}{l}$	所要壓力到達後 30 分間の C_2H_2 吸收量 (S.T.P.)
I	13.9	7.2 <i>l</i>
II	10.2	4.8 <i>l</i>
III	6.5	2.7 <i>l</i>

2) 觸媒の影響: Na 0.5, 2, 4 モル% について C_2H_2 分壓 15.5 氣壓で反應を測定し，同様に 5.2*l* 反應後 30 分間の反應量と觸媒濃度を比較すると直線關係があり $m=1$ である。

3) アルコール濃度の影響: 稀釋劑として 165° で蒸氣壓の殆んどないテトラリンを用いた。試料は 3 種で，(I) 純アルコール 252 cc (200g)，(II) アルコール 150g にテトラリンを加えて 252 cc としたもの，(III) アルコール 100g にテトラリンを加え 252 cc にしたもので，これに 2g Na を加え C_2H_2 分壓 15.5 氣壓で反應させた (第 3 表参照)。 C_2H_2 の液解量はいづれも 5.26*l* であつたから，所要壓力に到達後 30 分間の反應量の對數とアルコール濃度の對數を取れば n が求まり 1.39 であつた。結局實驗式 $v = k (C_{Ac}^l C_{Na} C_{Al}^n)$ を得た。

考察 アセチレンとアルコールイオンとの反応と考えると速度は $(C_2H_2)(RO^-) = (C_2H_2)(Na^+)$ に比例するはずであり、アルコールとアセチレンアニオンとの反応であるとする、速度は $(ROH)(CH \equiv C^-) = (ROH)(Na^+)$ に比例する事になる。しかるに速度は (Na^+) に比例するが他の成分には $(ROH)^{1/2} (C_2H_2)^{1/2}$ に比例して実際とは合はない。そこでアルコールイオンとアセチレンイオンの間に平衡を考えると、



$$K = \frac{(ROH)(CH \equiv C^-)}{(RO^-)(C_2H_2)}$$

又 $(RO^-) + (CH \equiv C^-) = (Na^+)$

この2つの式より

$$(CH \equiv C^-) = \frac{K(C_2H_2)(Na^+)}{(ROH) + K(C_2H_2)}$$

$$(RO^-) = \frac{(Na^+)(ROH)}{(ROH) + K(C_2H_2)}$$

そこでアセチレンイオンとアルコールとの反応ならば速度 v_1 は

$$v_1 = \frac{k_1 K (Na^+) (C_2H_2) (ROH)}{(ROH) + K(C_2H_2)}$$

しかしアセチレンとアルコールイオンの反応としても同一形式の式となる。

$$v_2 = \frac{k_2 (Na^+) (C_2H_2) (ROH)}{(ROH) + K(C_2H_2)}$$

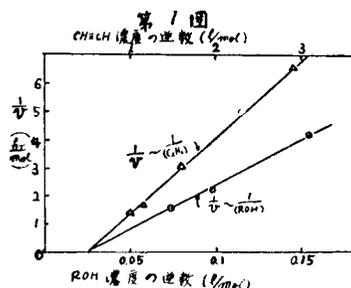
これらの式は夫々次の2式となり

$$\frac{1}{v_1} = \frac{1}{k_1 K (Na^+)} \left\{ \frac{K}{(ROH)} + \frac{1}{(C_2H_2)} \right\}$$

$$\frac{1}{v_2} = \frac{1}{k_2 (Na^+)} \left\{ \frac{K}{ROH} + \frac{1}{(C_2H_2)} \right\}$$

実際 $1/v$ と $1/(ROH)$ とが直線をなし、又 $1/v$ と $1/(C_2H_2)$ ともよく直線となる(第1圖)。これらの傾斜より $k_1 = 1.02$, $k_2 = 1.15$, $K = 1.13$ となる。この様にアセチレンイオンとアルコールイオンの間に平衡を考えると実験結果とよくあう。しかしこの中どちらが反応成分であるかは以上の実験では未だ不明である。

(昭和24年7月9日受理)



43. 有機化学反応の一つのまとめ方

小 田 良 平

電子論的に有機化学反応を分類すると、(1) 原子間の反応(フリー・ラジカル間の反応)、(2) カチオノイド置換、(3) アニオノイド置換の3種になるが、合成化学的に見ると(2)、(4)が非常に重要である。そして有機化学反応全般についての知識経験の乏しい者が、電子説を學ぶこ