

60分後に80%の収率になり、その減少も緩かである。

一方に於て NaCl, FeCl<sub>3</sub> 或は一般に Cl<sup>-</sup> イオンの存在の下に酸を添加しないで Péclamp 還元を行いうる事は周知の事である<sup>4)</sup>。依て吾々はニトロナフタリンスルホン酸の場合に二次的副反応を抑制する爲に、低酸濃度に於て食鹽を添加し或は食鹽のみにて Péclamp 還元を比較實驗した。その結果は第2表に示した。

第2表 温度 94~95°C, 食鹽濃度10%

時 間 酸濃度	1 時間	1.5 時間	2 時間	2.5 時間	3 時間
0.25% HCl	70.2%	71.1%	74.0%	80.8%	73.2%
0% HCl	66.8%	73.6%	79.6%	81.7%	78.8%

第2表より低酸濃度に於て或は酸を用いずに食鹽を添加した場合には還元速度は遅くなつてゐるが、二次的副反応は著しく抑制せられ、結局通常の Péclamp 還元による前記の最高アミン収率が安全に達せられる事が判る。

**結 論** 以上要するに、ニトロナフタリンスルホン酸の Péclamp 還元に於けるアミン収率の低下は主として生成せるアミンの二次的還元分解に基くものであり、この二次的副反応は温度及び酸濃度の高くなると共に著しく促進せられる事が明となつた。本研究の結果より、高酸濃度に於ては反應温度60°C以下1時間にて、或は低酸濃度若くは無酸の還元に於ては食鹽添加の下に95°C 2~3 時間に於て最高アミン収率は理論の約80%に達する事が結論せられる。

- 1) Rainkow: Z. angew. Chem **29** 196, 239 (1916).  
Wohl; Ber. **27** 1432, 1815 (1894).
- 2) Fierz David: Grundlagende Operation der Farbenchemie (1938) 35, 162.
- 3) H. Meyer; Analyse u. Konstitutionsermittlung Org. Verb., 750.
- 4) Lyons, Smith; Ber. **60** 173 (1927).

(昭和 24 年 7 月 18 日 受理)

## 25. アセトアルデハイドより アセトンへの接觸的轉換

國 近 三 吾, 太 田 廣 興

アセトアルデハイドと水よりアセトンの氣相反應合成に於けるアセトン收量の向上を目的とし、前研究報告<sup>1)</sup>に於てアセトンの收量良好なる Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO を主劑とするもの及びこれらを各種擔體に吸着させた觸媒を用いて實驗を行つた。

**實驗條件** 觸媒量 30cc, 觸媒爐の長さ 30cm, 反應温度 450°C, 試料滴下速度 10cc/hr, 試料使用量約30%アセトアルデハイド水溶液 25cc.

**實驗結果 (イ)** アセトンの收量は觸媒の調製法により相當影響を受ける爲め, 2, 3, の處理法を異にした酸化鐵觸媒によるアセトンの收量を調べた。

I. 鹽化第二鐵を苛性ソーダにて沈澱せしめ 600 °C で 5 時間培焼した觸媒。

反應率 94.2%, アセトン<sup>2)</sup> 收率 71.2%

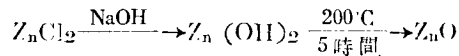
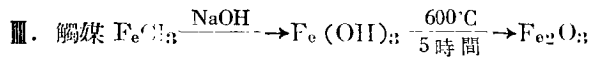
II. 硫酸鐵を濃アンモニア水にて沈澱せしめ 600 °C で 5 時間培焼した觸媒。

反應率 96.7%, アセトン收率 79.8%

III. 市販化學用純酸化鐵を水洗し, 120 °C にて 1 時間乾燥した觸媒。

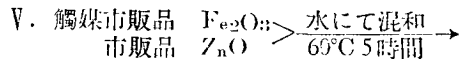
反應 90.0%, アセトン收率 66.6%.

(ロ) 各種金屬氧化物中アセトンの收量良好なる  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及び  $\text{ZnO}$  の兩者を混合觸媒 (混合重量比 1: 1) として使用し, 前述と同一條件により實驗を行つた。



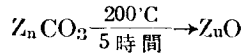
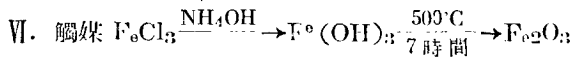
試料通過量 250 cc までに得られた實驗結果の平均値

反應率 97.4%, アセトン收率 87.8%.



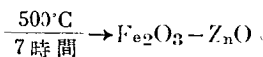
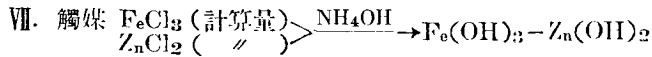
試料通過量 250 cc までに得られた實驗結果の平均値

反應率 91.9%, アセトン收率 69.4%.



試料通過量 250 cc までに得られ實驗結果の平均値

反應率 95.5%, アセトン收率 68.5%.



試料通過量 250 cc までに得られた實驗結果の平均値

反應率 95.2%, アセトン收率 51.0%.

(ハ)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及び  $\text{ZnO}$  の混合觸媒中好結果を得た觸媒 III を用い, 2, 3 の擔體につき實驗を行つた。

$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} -$  珪藻土系觸媒

珪藻土(重量%50)と觸媒を水にて混和し, 500 °C 2 時間加熱した觸媒

反應率 91.9%, アセトン收率 67.0%.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} -$  酸性白土系觸媒

酸性白土(25%)と觸媒を水にて混和し, 500 °C 2 時間加熱した觸媒

反應率 85.4%, アセトン收率 44.8%.

他の擔體に比し醋酸の生成著しく 21.5%<sup>2)</sup> であつた。

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ -シリカゲル系觸媒

シリカゲル(20%)と解媒を水にて混和し、500°C 2時間加熱した觸媒

反應率 7.7%, アセトン收率 8.3%.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ -活性炭系觸媒

活性炭(富士活性, 50%)と觸媒を水にて混和し、120°C 1時間加熱した觸媒

反應率 99.8%, アセトン收率 72.4%.

(二) 擔體中活性炭が最も良い結果を示したので、50%活性炭含有觸媒中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  の混合割合を 3:1 (重量比) 及び 1:3 (重量比) に變えて實驗を行つた.

反應率 93.6% 及び 29.9%    アセトン收率 66.3% 及び 58.3%.

以上總括すると、一元觸媒に於ては鹽化第二鐵を  $\text{NH}_4\text{OH}$  にて沈澱せしめた  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  觸媒<sup>4)</sup> がアセトンの收量最も良く、二元觸媒に於ては鹽化第二鐵を  $\text{NaOH}$  で處理して作つた  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と鹽化亞鉛を  $\text{NaOH}$  にて處理した  $\text{ZnO}$  との混合觸媒がよく、擔體としては活性炭が最適である事を知つた.

本研究に當り御指導を賜つた野津龍三郎教授に感謝の意を表す.

- 1) 化學講演集, 第17集, 113, (昭和24).
- 2), 3) 反應アセトアルデハイドに對する收率.
- 4) 化學講演集, 第17集, 114, (昭和24).

(昭和 24 年 7 月 8 日 受理)

## 26. 醱酵法による桑皮及び蓖麻皮 の高度精練に關する研究

片桐英郎, 花木孝雄, 山本龍男

桑皮の好氣的醱酵精練細菌として各1株の *Bacillus morus* 及び *Bacterium morus* 並に2株の *Micrococcus morus* と命名した合計4株の優良細菌を發見した. これ等の菌種を利用して4回に亘る連続醱酵精練法<sup>1)</sup>の工業化試験を完了した.

一方桑皮の嫌氣的醱酵精練細菌として Weizmann 型クロストリヂウムに優る所謂片桐菌を發見<sup>2)</sup>し, これ又工業化試験を行つた次第であるが, 纖維長の關係から衣料用としては重要性を指摘し得ない桑皮をして新規な用途を開く目的を以て桑皮の高度精練化を試みた.

又一方, 蓖麻子を對照として栽培される蓖麻植物體は利用されていないが, 蓖麻莖の40%を占める蓖麻皮(韌皮部)は桑皮(全纖維素 46.5%,  $\alpha$ -纖維素 37.0%)に近い成分(全纖維素 42.17%,  $\alpha$ -纖維素 33.82%)を有するから, その高度精練化をも合せて研究した.

桑皮及び蓖麻皮の高度精練法として普通の醱酵精練品の化學處理と醱酵細菌による極端な精練處理 (over retting) とを試みた.

即ち桑皮に就ては *Bacillus morus* による50時間の醱酵精練品 (收量 56%,  $\alpha$ -纖維素 61.82