



Title	エチレンと過酸化窒素との反応：第一報 反応生成物に就いて
Author(s)	竹内, 豊三郎; TAKEUCHI, Toyosaburo
Description	原報 Original Papers
Citation	觸媒, 7, 47-51
Issue Date	1951-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22422
Type	departmental bulletin paper
File Information	7_P47-51.pdf



エチレンと過酸化窒素との反応

第一報 反応生成物に就いて^{*}

竹内豊三郎

The Reaction between Ethylene and Nitrogen Peroxide

Part I The Reaction Product

Toyosaburo TAKEUCHI

Abstract

The reaction between ethylene and nitrogen peroxide was investigated at room temperature by the static method analysing the reaction product. The latter was found to contain oxydation as well as nitration products of ethylene i.e. carbon dioxide, formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal, formic acid, acetic acid, oxalic acid, water, nitrogen oxide and nitroethylene.

The mechanism of oxidation was proposed on the basis of the result.

緒 言

炭化水素の酸化に關する研究は既に數多く試みられてゐる。然しながらこれ等はいづれも數百度の高溫反應であつて、低溫に於ける例は殆んど見當らない。

高溫に於て反應は容易に進行するが、その生成物は燃焼に於けると等しく、大部分は炭酸ガス、一酸化炭素、水等で、部分酸化物を得る様な目的には不適當に思はれる。

著者はエチレンの部分酸化を行ふ目的で低溫反應を試みた。

最初酸化劑として過酸化水素を用ひ、これに酸化觸媒として一般に用ひられてゐる五酸化バナジウム、酸化クロム、又は硫酸第一鐵等を加へたが、いづれの場合も進行が殆んど認められなかつた。次に過酸化窒素を酸化劑に用ひた結果、反應は室溫でも可成の速度で進行し、種々の酸化物が得られたが、又同時にニトロ化合物も見出された。

ここに過酸化窒素による低溫酸化反應について報告する。

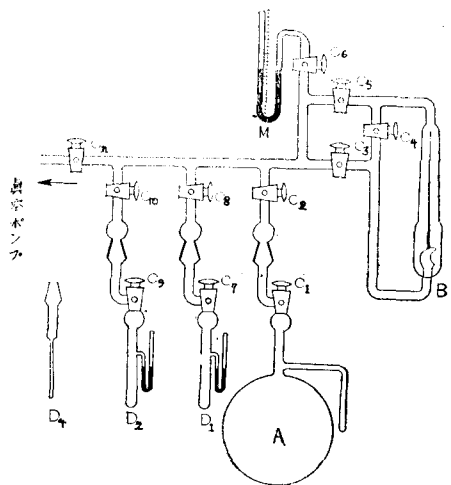
試 料

エチレン： エチルアルコールを濃硫酸で脱水して得られたものを、硫酸及び苛性ソーダで洗ひ、更に眞空蒸溜によつて精製した。

過酸化窒素： 硝酸鉛を熱して得られたものを、眞空蒸溜によつて精製した。

^{*} 觸媒研究所報告第 49 號

実験装置及び操作



第 1 圖

静置法による反応の装置を第 1 圖に示す。

A は容積 1800 c.c. の反応器で、これには内容物を寒剤で冷却出来る様に盲管が付けてある。B は主として過酸化窒素の壓力測定に用ひるブルドン計、M はそれ以外の氣體の壓力測定、並びにブルドン計の檢度に夫々用ひる水銀マンメータである。又 C₁, C₂, …… C₁₁ は活栓で、これ等に區切られた装置の各部分 I, II 及び III の容積を次の様に定めておいた。I (C₁, C₂ 間) :—26 c.c., II (C₅, C₃, C₂, C₃, C₁₀, C₁₁ に區切られたマンメータを含む空間) :—384 c.c., III (C₄, C₅, C₆, C₂, C₃,

C₁₀, C₁₁ に區切られたブルドン計を含む空間) :—334 c.c., D₁, D₂ は壓力計の附隨した小型の試料分析容器である。

實驗は次の様にして行つた。最初に過酸化窒素を III に一定壓力になる様にとり、次にこれを反應器の盲管に液體酸素で凝縮させてこれに導入し、次に同様にしてエチレンを反應器に入れた。エチレン及び過酸化窒素の分壓は室温、反應器内で 19.5 cmHg, 9.5 cmHg である。次に液體酸素浴を盲管から外し、過酸化窒素の色が消へるまで室温 12±3°C に放置した後再び盲管を液體酸素で冷却し、次に述べる方法で内容物を分析した。

分析方法及び結果

反應器の盲管を液體酸素で 1 晩冷却した後、活栓 C₁ 及び C₂ を開いてマンメータ M によつて壓力を測り 6 mmHg を得た。この値は酸化窒素のこの溫度に於ける蒸氣壓とほぼ一致する。又この氣體の一部に酸素を加へた結果過酸化窒素特有の赤褐色を呈した。この事からこの氣體はすべて酸化窒素で、他に揮發成分があつたとしても、それ等は酸化窒素よりも充分高い沸點を有するものであることを結論した。

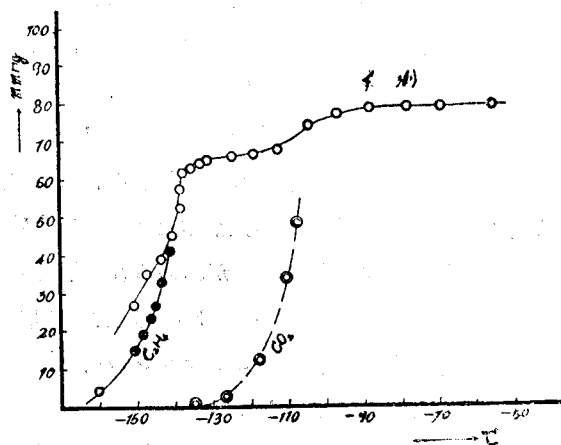
次に盲管を液體酸素に冷却したまま、マンメータ M が殆んど零を示すまでその氣體を排氣した。即ち先づ C₁ を閉ぢ、C₂ を開いて、それ等の間の空間を排氣し、次に C₁ を開き、C₂ を閉ぢて反應器中の氣體で、その空間を充す操作を繰返したのである。

それから反應器の盲管を -150°C のガソリンにつけ、ガソリンを徐々に攪拌しながら溫度を自然に -40°C まで上昇させて蒸氣壓曲線を求めた。その曲線は第 2 圖に示す様に 2 段型である。

これと同圖に示す様な豫想せられる各成分の蒸氣壓曲線とを比較することにより -110°C

で、エチレンと炭酸ガスが気相にあるものとし、これ等を次に述べる様にして分離確認した。

先づ反応器の盲管を -110°C に保ち、その状況で反応器中に在る蒸気を室温に保たれた容器 D_1 に充した上、 D_1 を -140°C に冷却し、凝縮しない氣體を D_1 に附いてゐるマンメータが殆んど零になるまで豫め排氣して液體酸素で冷却してある容器 D_2 へ移した。この場合分溜をよくするため、先づ C_7 を開き、 C_5 を閉ぢて、それ等の間の空間に D_1 からの蒸気を充し、次に C_7 を閉ぢ、 C_5 を開いて、その内容物を D_2 に凝縮する事を繰返した。



第 2 圖

この様な操作を今後部分膨脹と言ふ事にする。この様にして分けられた D_1 、 D_2 中の各物質について、それぞれ蒸氣壓曲線を定めた結果、豫想の如く炭酸ガス及びエチレンのものが得られた。

次に反応器の盲管を -110°C に保つたまま C_1 と C_2 を交互に開閉して部分膨脹によりマンメータ M が殆んど零になるまで反応器を排氣した後、盲管の温度を -90°C にして液體酸素で冷した容器 D_3 に數秒間蒸溜した。 D_3 は D_1 の代りに取附けた同様の容器であつて、Schiff の試薬を入れ、それを液體酸素で凝固させ排氣したものである。蒸溜してから D_3 を室温に放置した所、わずかに赤變してアルデハイドの反応を示した。

次に D_3 を第 1 圖に示す様な、下端が直徑約 1.5 mm の細管になつてゐる容器 D_4 と取り代へ、その細管を液體酸素で冷却し、一方反応器の盲管を 0°C に保つておいて、 C_1 を開いて約 30 分間蒸溜した結果、室温に於て上下二層に分れる液體が得られた。更に室温で上層の無色の液體を丁度それがなくなるまで他の容器に移してその性質を調べた所、リトマス紙を赤變し、無水硫酸銅を青色にする事を認めた。これをリトマス紙の指示によりアルカリで中和し、鹽化第二鐵を加へた結果、蟻酸特有の透明な赤色を呈する事を認めた。この結果によりこの溜分は水と蟻酸とを含むものとした。

下層にあつた黄色の液體は融點が非常に低く (-70°C 以下)、その沸點は 96°C 附近であつた^{*)}。又多量の水に稀めれば、白色羽毛狀の物質を生じ、その懸濁液の一部分を取つてこれに散光を當てれば、その中の羽毛狀の物質は當てない場合のものに比べて遙かに早く消失した。この結果により、この溜分をニトロエチレンであるとした¹⁾。

*) 融點を測る場合と同じ様に試料を毛管に入れて沸點を測つた。

上記 0°C に於ける蒸溜の後反應器には液體と結晶狀物質が残つてゐる事が認められた。今度は反應器の盲管を室溫に保ち、新な容器を液體酸素に浸けて出来るだけ蒸溜した。その一部をアルカリで中和して再び鹽化第二鐵の溶液を加へ熱した結果、赤褐色の水に可溶な沈澱を得た。よつてこの沈澱を鹽基性醋酸鐵と判定し²⁾、これを與へた上記溜分中に醋酸があるものとした。反應器に尙残つた液狀及び結晶狀の物質は少量で取出す事が困難であつたので反應器を取り外し、これに約 10 c.c. の蒸溜水を入れて内容物を稀釋した所、やや黄色の油狀物質の小球が出来て緩慢に水に溶解するのが認められ、液を充分振盪したら小球は全く溶けてしまつた。

この溶液の約 2 c.c. をビベットで試験管中に取り出し、これにパラニトロフェニル、ヒドラジンの溶液を加へた結果、ヒドラジンの黄色結晶が得られた。依つて水に緩慢に溶解したものを、グリオキザルと判定した³⁾。

残りの溶液を短い試験管狀容器に移し、これを液體酸素の溫度から 40°C に上げてゆきながら眞空蒸溜によつて液體を蒸散させたところ結晶狀物質が器壁に附着してゐた。その一部を取り、硫酸酸性の過マンガン酸カリ溶液に加へると、これを還元脱色する。又その一部をとり D₂ と同様な容器に入れ、水銀燈を照射した結果、炭酸ガスと同様な蒸氣壓を示す氣體と、鹽化第二鐵により蟻酸の性質を示す液體が得られた。よつてこの結晶狀物質を修酸であるとした。

以上述べた様に、エチレンは過酸化窒素と容易に反應して、次の諸生成物を生ずる事が判つた。

酸化窒素、フォルムアルデハイド、アセトアルデハイド、炭酸ガス、蟻酸、醋酸、修酸、グリオキザル、水、ニトロエチレン。

酸化窒素は特に多量に生成してゐる。

考 察

上記の如く、酸化窒素が特に多量に生成すること、並びに反應物及び各生成物の構造の知識に合ふ様に反應過程を次の様に考へて見た。

先づエチレンが過酸化窒素から酸素原子 1 個もらひ、酸化窒素を作ると同時に水素が轉位して最初にアセトアルデハイドが出来る。次にアセトアルデハイドが過酸化窒素 1 個分と反應した場合に醋酸となるが、2 個分子と同時に反應した場合にはグリオキザルが出来る。この場合の 2 個の過酸化窒素を四二酸化窒素であるとしてもよい。グリオキザルが更に酸化すれば、フォルムアルデハイドと炭酸ガスになるか、グリオキシル酸又は修酸になる。グリオキシル酸の存在は分析によつて檢出されなかつたが、生成體中に見出された修酸はグリオキザル又はグリオキシル酸が過酸化窒素分子 2 個、若しくは 1 個と反應することにより、又一方蟻酸はフォルムアルデハイドよりそれぞれ生成するとした。

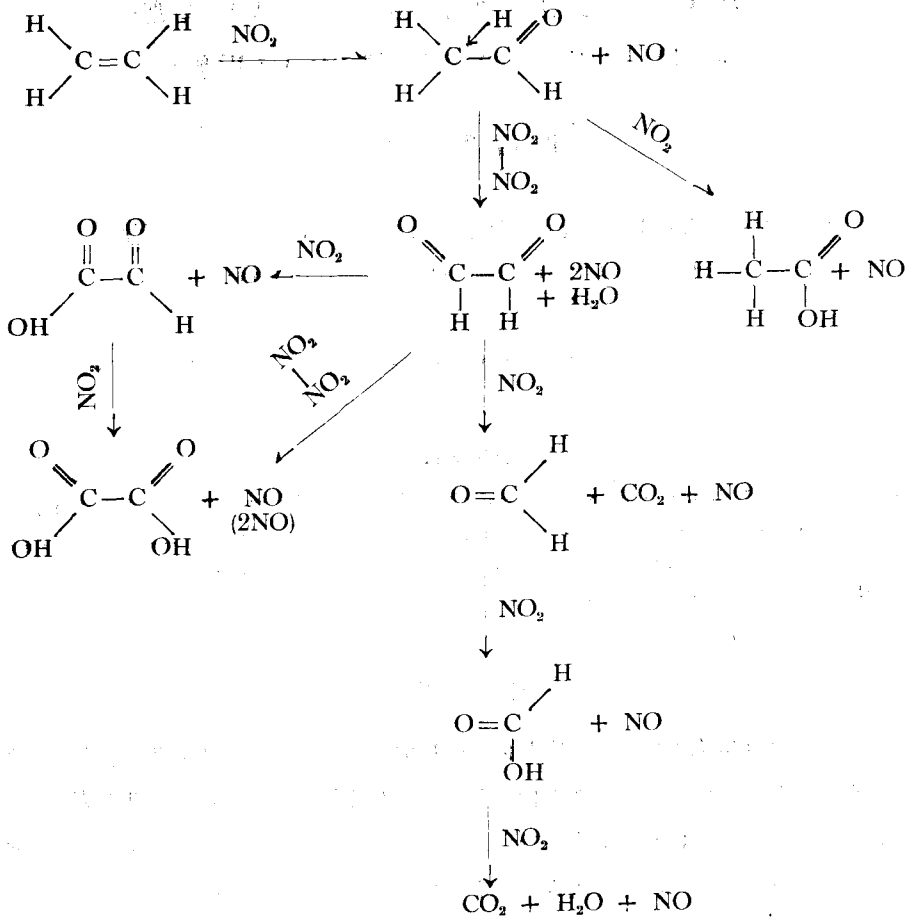
1) H. Wieland: Ber. (1919), 902.

2) H. Middleton: Systematic Qualitative Organic Anal. (1939) 67.

3) Ludwig Vanino: Präparative Chemie (II), 82.

エチレンと過酸化窒素との反応

以上の様な生成経路を書き下すと次の通りである。



この過程は実験的に捕へられた生成物を、もつともらしく綴つたものであつて、反應速度論的な検討を経てゐない。その確證は後日の研究に俟たなければならぬ。

本研究に對し終始御懇篤なる御指導を賜つた堀内教授及び菅教授に厚く感謝の意を表す。