



Title	イソ酪酸の熱分解によるジメチルケテンの製造
Author(s)	北川, 裕一; Kitagawa, Yuichi; 高田, 善之 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 67, 155-163
Issue Date	1973-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41122
Type	departmental bulletin paper
File Information	67_155-164.pdf



イソ酪酸の熱分解によるジメチルケテンの製造

北川 裕一 高田 善之 片岡 金吾

(昭和47年11月30日受理)

Preparation of Dimethyl Ketene from Isobutyric Acid by Pyrolysis

Yuichi KITAGAWA, Yoshiyuki TAKATA, Kingo KATAOKA

(Received November 30, 1972)

Abstract

The authors investigated basic experiments used in the preparation of dimethyl ketene from isobutyric acid by means of pyrolysis.

A quartz tube of 20 mm in diameter and 1m in length was used as the reaction vessel. This was heated in an electric furnace at a desired temperature.

To produce dimethyl ketene, isobutyric acid was released into the quartz tube in the presence of introduction of nitrogen gas. As a result the generated gas was absorbed by aniline, and dimethyl ketene was converted into isobutyroanilide. The yield of dimethyl ketene was determined indirectly by gas-liquid chromatography.

In the absence of catalyst to obtain a yield of dimethyl ketene from isobutyric acid is quite difficult. By an addition of triethyl phosphate catalyst, the decomposition rate of isobutyric acid increased as much as 30% at 650°C and decomposed isobutyric acid produced dimethyl ketene in a 29% yield. When amine was added with triethyl phosphate, the decomposition rate of isobutyric acid and the yield of dimethyl ketene rose to 30% and 44% respectively.

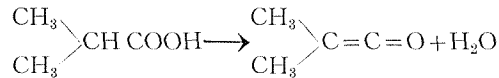
1. 緒 言

ジメチルケテンはケテンに比較すると可なりおだやかではあるが、なお非常に反応性に富んでおり、合成化学上興味ある化合物である。ジメチルケテンは不安定であり、室温では速やかに重合して2,4-テトラメチルシクロブタン-1,3-ジオンを生成する¹⁾。ルイス酸²⁾、例えば塩化アルミニウム又はルイス塩基³⁾、例えばフォスフィンや亜リン酸エステル等の3価の有機リン化合物を触媒にすると不飽和なβ-ラクトンを生ずる。又、トルオール中で触媒として臭化アルミニウムを作用させるとポリケトンを生ずるが、トリエチルアルミニウムを触媒にするとポリエステルを生ずる⁴⁾。ルイス酸を触媒にしてアルデヒドの重合体と反応させるとβ-ラクトンを生ずる⁵⁾。ホルムアルデヒドの重合体とジメチルケテンとの反応で得られるα, α'-ジメチルプロピオラクトンは開環重合により、高融点の脂肪族ポリエステルを生ずるので注目されている⁶⁾。

ジメチルケテンの製法としては、α-ブロマイソ酪酸臭化物の酢酸エチル溶液を亜鉛末で脱ハロゲンする方法⁷⁾、ジメチルマロン酸無水物の脱炭酸による方法⁸⁾、N-イソブチリルフタルイミドの熱分解による方法⁹⁾、無水イソ酪酸¹⁰⁾又はイソ酪酸¹¹⁾の熱分解による方法、α-カルボメトキシ-α, β-ジメチル-β-ブチロラクトンの熱分解による方法¹²⁾、ジメチルケテンの二量体の熱分解に

よる方法¹³⁾等がある。

ジメチルケテンの工業的な製法としては、原料の価格及び入手の容易なこと、工程が少ないこと、連続法が可能なこと等からイソ酪酸の熱分法が適当と考えられる。酪酸の熱分解によるケテンの製造については、ケテンが Wacker 法による無水酪酸の製造に使用される関係もあり、特許を中心とする多くの研究があるが¹⁴⁾、イソ酪酸の熱分解によるジメチルケテンの製造についての文献^{10,11)}は極めて少なく、詳細は明らかにされていない。著者等はイソ酪酸の熱分解の反応条件とジメチルケテンの収率との関係を調べて、若干の知見を得たので報告する。



2. 実験と結果

イソ酪酸の熱分解については、酪酸の熱分解によるケテン製造の反応条件を参考にした。しかし酪酸に比べて、イソ酪酸には結合エネルギーが比較的少ない炭素-炭素結合が多いので熱的な安定性が低く、副反応を伴ない易いと考えられるので、熱分解温度と滞留時間に特に注意を払った。

2.1 実験装置

反応装置を図1に示す。

反応管として、内径 20 mm、長さ 1 m の石英管を用いた。反応管は予熱部と分解部とから成り、予熱部は約 40 cm で、アスベストの円筒にニクロム線を巻いた電気炉で 300°C に加熱した。分解部は長さ 30 cm の管状電気炉で所定温度に加熱した。反応管の温度は、熱電対を用いて予熱部、分解部の管内と管外の 3 個所で測定した。この反応管の一端に、滴下ロートと窒素導入管を備えたアダプターを摺合せで連結した。反応管の他端には、リービッヒ冷却器用の外管をつけたアダプターを摺合せで連結した。このアダプターの先端は、受器のコルベンにいれたアニリン・トルオール溶液に浸けた。なおアニリン・トルオール溶液をいれてあるガス洗浄ビン 3 個にコ

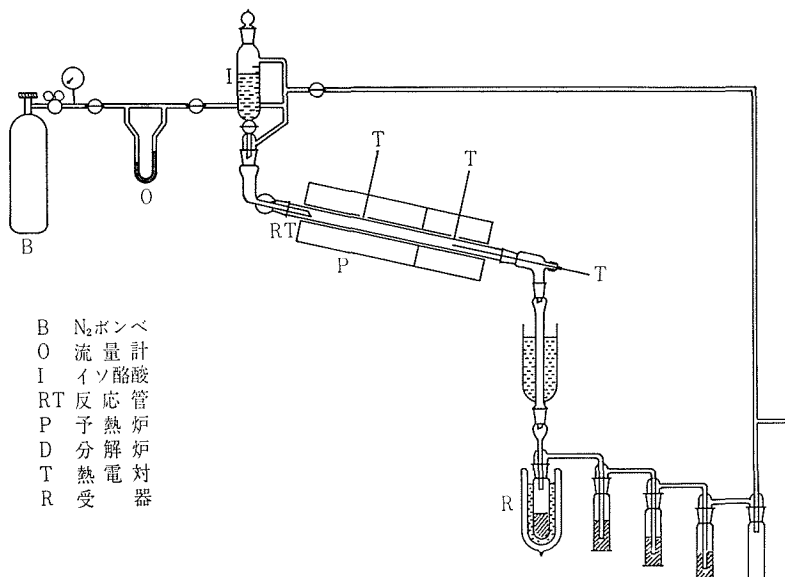


図1 反応装置

ルベンを接続し、この末端はドラフトに導いた。

2.2 実験方法

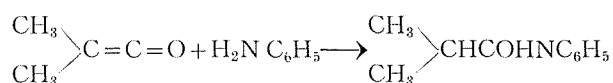
イソ酪酸の熱分解の実験は、反応温度、space time 等の反応条件が異なるのみで、操作は殆んど同じなので代表的な1例のみを示す。

実験条件は、反応温度 600°C、space time 1.0 秒、イソ酪酸の分圧 50 mmHg である。

滴下ロートにイソ酪酸 55 g、リン酸トリエチル 0.216 ml、ピリジン 0.52 ml の混合物をいれた。予熱部を 300°C、分解部を 600°C に加熱、受器に接続してあるアダプターの外管には氷水を通して冷却した。受器のコルベン及びガス洗浄ビン中にはアニリン 70.3 g とトルオール 150 ml の混合物をいれ、コルベンは氷水で冷却した。窒素を 27.5 ml/秒の割合で通しながら、イソ酪酸、リン酸トリエチル、ピリジンの混合物を1分間に28—30滴の割合で滴下した。2時間後にイソ酪酸の滴下を中止した。イソ酪酸の熱分解生成物を氷水で急冷し、氷冷したアニリン・トルオール溶液に吸収させ、更にアニリン・トルオール溶液をいれてある洗ビンを通させた。反応終了後に、滴下ロート中に残留したイソ酪酸の量を秤量して、反応管を通過したイソ酪酸の量を求めた。その量は 50.7 g であった。アニリン・トルオール溶液を集め、2.2.1の方法によってイソブチルアニリドを定量した。アニリドの生成量は 8.98 g で、イソブチルアニリドはジメチルケテンのみから生成したと仮定すると、反応したイソ酪酸に対するジメチルケテンの収率は 54.5% に達した。なおアニリン・トルオール溶液を減圧下に蒸発して、トルオール、アニリン、イソ酪酸を除き、残留物を石油ベンジンから再結晶して融点 104°C¹³⁾のイソブチルアニリド 8.1 g を得た。次に 2.2.2の方法に従って未反応のイソ酪酸を定量した。未反応イソ酪酸の量は 41.8 g で、分解率は 17.5% であった。

2.2.1 ジメチルケテンの分析

ジメチルケテンは不安定であり、室温では速やかに重合し、又空気により容易に過酸化物を生成し、この過酸化物は爆発し易い¹⁴⁾。したがってジメチルケテンの形での定量は困難である。ケテンの例に従って、アニリンに反応生成物を吸収させてイソブチルアニリドに導き、ガスクロマトグラフィによりイソブチルアニリドを定量し、この収率がジメチルケテンの収率に対応するものとした。



アニリン 70.3 g、トルオール 150 ml の混合物の約 100 ml をジメチルケテン吸収用コルベンにいれ、残りを3個のガス洗浄ビンにいれた。コルベンは氷冷した。加熱した反応管中にイソ酪酸を滴下して反応させ、反応生成物は氷水で冷却したアダプターを通して冷却し、氷冷したアニリン・トルオール溶液中に捕集し、更にアニリン・トルオール溶液をいれたガス洗浄ビンを通させてジメチルケテンを吸収させた。アニリン・トルオール溶液を合せて秤量し、その一部を採取、秤量した後に標準物質としてベンジルアルコールを加えてガスクロマトグラフィによりイソブチルアニリドを定量した。この生成量がジメチルケテンの生成量に対応するものとした。

ガスクロマトグラフ：島津製作所製、GC-2 CT型、カラム充填剤：hermal-3；担体、シマライト。カラム：3 m。キャリアガス：水素、温度：195°C。

2.2.2 イソ酪酸の定量

反応生成物中には可なり多量の未反応イソ酪酸が存在しており、アニリン・トルオール溶液中に溶存している。未反応イソ酪酸の定量には、アニリン・トルオール溶液中のアニリンを標準物質としてガスクロマトグラフィにより定量した。即ち初めには仕込んだアニリン・トルオール液

溶液中のアニリンの量から反応終了後にジメチルケテンと反応してイソブチルアニリドとして消費されたアニリンを差引いた残りのアニリンを標準物質とした。

ガスクロマトグラフ：鳥津製作所製，GC-3 AH，充填剤：FFAP，15%；担体，Diasolid，カラム：3 m，キャリアガス：水素，温度：155°C。

2.3 反応条件とジメチルケテンの収率

2.3.1 無触媒でのイソ酪酸の熱分解

比較のために，無触媒でイソ酪酸の熱分解を行ない，反応条件を検討した。

窒素ガスで希釈してイソ酪酸の分圧を 50 mmHg に保ち，反応温度と space time とを変えて，イソ酪酸の分解率を求めた。その結果を表 1 に示す。

表 1 反応温度及び Space Time とイソ酪酸の分解率

	反応温度 (°C)	Space Time (秒)	イソ酪酸の 仕込み量 (g)	回収イソ酪酸 (g)	分解率 (%)
1	550	2	37.7	37.2	1.3
2	600	〃	34.7	32.4	6.6
3	650	〃	37.1	30.4	18.0
4	550	1	56.0	54.9	2.0
5	600	〃	55.4	53.7	2.9
6	650	〃	52.2	46.9	10.1
7	700	〃	43.4	30.7	29.3
8	600	0.5	56.6	55.1	2.7
9	650	〃	50.5	48.0	5.0
10	700	〃	44.5	39.4	11.5
11	750	〃	46.0	29.4	36.1

無触媒，イソ酪酸の分圧 50 mmHg

反応温度が高くなるとイソ酪酸の分解率は非常に高くなった。又 space time が長くなるとイソ酪酸の分解率は非常に高くなった。しかし，無触媒の場合には，イソ酪酸の分解率が可なり高い場合でもイソブチルアニリドの収率はガスクロマトグラフイでは定量出来ない程微量であった。

2.3.2 触媒存在下のイソ酪酸の熱分解

酪酸の熱分解によるケテンの製造には，触媒として種々のリン化合物¹⁶⁾の添加が提案されている。イソ酪酸の無触媒での熱分解では，可なりの分解率を示した場合でもジメチルケテンは殆んど生成しなかったので，触媒の検討を行なった。

触媒としてリン酸トリエチルを添加して熱分解したところ可なりの量のジメチルケテンの生成を認めたので，反応条件とジメチルケテンの収率との関係を検討した。

2.3.2.1 反応温度とジメチルケテンの収率：イソ酪酸にリン酸トリエチルを 0.44 % 添加し，space time 1.0 秒，イソ酪酸の分圧 50 mmHg，反応温度を 500—700°C の範囲で変えて反応させ，ジメチルケテンの収率を求めて反応温度と収率との関係を調べた。その結果を表 2 に示す。

反応温度が 500°C と 700°C では，ジメチルケテンは殆んど生成しなかったが，600°C では反応したイソ酪酸に対して 33.6%，650°C では 29%の収率でジメチルケテンを生成した。なお space time が 0.5 秒の場合には，反応温度が 700°C でもジメチルケテンを生成した。イソ酪酸の分解率 56.1%で，反応したイソ酪酸に対してジメチルケテンの収率は 14.2%であった。

2.3.2.2 リン酸トリエチルの濃度とジメチルケテンの収率：反応温度 600°C，space time 1.0秒，

表 2 反応温度とジメチルケテンの収率

	反応温度 (°C)	イソ酪酸の 仕込み量 (g)*	回収イソ 酪酸 (g)	イソ酪酸の 分解率(%)	イソブチルアニリド 収量 (g)	収率** (%)
1	500	55.8	52.4	6.1	0	0
2	550	52.8	48.9	7.4	1.60	22.1
3	600	51.0	44.5	12.7	4.04	33.6
4	650	48.4	33.8	30.2	7.83	29.0
5	700	47.2	5.7	88.0	0	0

* リン酸トリエチル 0.44% 添加, space time 1 秒, イソ酪酸の分圧 500 mmHg

** 反応したイソ酪酸に対する収率 ≡ ジメチルケテンの収率

表 3 リン酸トリエチルの濃度とジメチルケテンの収率

	リン酸トリ エチルの濃 度 (%)	イソ酪酸の 仕込み量 (g)	回収イソ 酪酸 (g)	イソ酪酸の 分解率(%)	イソブチルアニリド 収量 (g)	収率* (%)
1	0	55.4	53.7	2.9	0	0
2	0.10	48.2	44.7	7.3	2.13	32.9
3	0.20	52.9	47.8	9.6	3.04	32.2
4	0.33	53.3	47.4	11.0	3.54	32.8
5	0.44	51.0	44.5	12.7	4.04	33.6
6	0.70	52.0	45.4	12.7	3.13	25.6
7	1.00	51.9	46.4	10.6	2.16	21.2

反応温度 600°C, space time 1 秒, イソ酪酸の分圧 50 mmHg

* 反応したイソ酪酸に対する収率 ≡ ジメチルケテンの収率

表 4 リン酸トリエチルの濃度とジメチルケテンの収率

	リン酸トリ エチルの濃 度 (%)	イソ酪酸の 仕込み量 (g)	回収イソ 酪酸 (g)	イソ酪酸の 分解率(%)	イソブチルアニリド 収量 (g)	収率* (%)
1	0	50.5	48.0	5.0	0	0
2	0.1	49.0	42.2	13.9	3.44	27.3
3	0.2	50.2	40.2	20.0	5.91	31.9
4	0.33	50.0	39.1	21.8	6.62	32.8
5	0.44	50.0	39.6	20.8	6.42	33.3
6	0.70	51.6	40.5	21.5	5.89	28.6
7	1.0	50.6	38.4	24.1	5.42	24.0

反応温度 650°C, space time 1 秒, イソ酪酸の分圧 50 mmHg

* 反応したイソ酪酸に対する収率 ≡ ジメチルケテンの収率

イソ酪酸の分圧 50 mmHg, リン酸トリエチルの濃度を 0—1.0% の範囲で変えて反応させ, リン酸トリエチルの濃度とジメチルケテンの収率との関係を調べた。その結果を表 3 に示す。

リン酸トリエチル添加の効果は非常に大きく, 0.2% のリン酸トリエチルの添加によりイソ酪酸の分解率は 3 倍以上に増加し, ジメチルケテンの収率は 0 から 32% になった。リン酸トリエチル 0.44% の添加では, イソ酪酸の分解率は 12.7%, ジメチルケテンの収率は 33.6% に達した。リン酸トリエチルがそれ以上に多くなると, ジメチルケテンの収率は低下した。

反応温度 650°C, space time 0.5 秒, イソ酪酸の分圧 50 mmHg, リン酸トリエチルの濃度を 0—1.0% の範囲で変えて反応させた場合の結果を表 4 に示す。

この場合も反応温度 600°C の場合と同様な傾向を示した。

リン酸トリエチルはイソ酪酸の分解とジメチルケテンの生成を促進するとともに二次的な副反

応をも促進する為であろう。

2.3.2.3 Space time とジメチルケテンの収率：反応温度 600°C，リン酸トリエチル 0.44%，イソ酪酸の分圧 50 mmHg，space time を 0.5—2.0 秒の範囲で変えて反応させ、space time とジメチルケテンの収率との関係を調べた。その結果を表 5 に示す。

Space time が 0.5 秒ではイソ酪酸の分解率は 9.4% と低いが、反応したイソ酪酸に対するジメチルケテンの収率は 35.8% で最も高かった。Space time が長くなると、イソ酪酸の分解率は上昇したが、ジメチルケテンのイソ酪酸に対する収率は低下した。

反応温度 650°C，リン酸トリエチル 0.44%，イソ酪酸の分圧 50 mmHg，space time を 0.5—1.5 秒の範囲で変化させて反応させた。その結果を表 6 に示す。

反応温度が高いのでイソ酪酸の分解率は可なり高いが、space time が長いとジメチルケテンの収率は低下した。

2.3.2.4 イソ酪酸の分圧とジメチルケテンの収率：イソ酪酸の分圧もジメチルケテンの収率に大きな影響があると考えられる。反応温度を 600°C，リン酸トリエチル 0.44%，space time 1.0 秒窒素で希釈してイソ酪酸の分圧を 25~200 mmHg の範囲で変えて反応させ、イソ酪酸の分圧とジメチルケテンの収率との関係を求めた。その結果を表 7 に示す。

イソ酪酸の分解率は、その分圧による差は少ないが、ジメチルケテンの収率は分圧が高くなる

表 5 Space Time とジメチルケテンの収率

	Space time (秒)	イソ酪酸の 仕込み量 (g)	回収イソ 酪酸 (g)	イソ酪酸の 分解率(%)	イソブチルアニリド 収量 (g)	収率*(%)
1	0.5	53.6	48.6	9.4	3.32	35.8
2	1.0	51.0	44.5	12.7	4.04	33.6
3	1.5	50.6	43.0	15.0	3.27	23.2
4	2.0	40.5	32.4	20.0	3.16	21.1

反応温度 600°C，リン酸トリエチル 0.44%，イソ酪酸の分圧 50 mmHg

* 反応したイソ酪酸に対する収率 = ジメチルケテンの収率

表 6 Space Time とジメチルケテンの収率

	Space time (秒)	イソ酪酸の 仕込み量 (g)	回収イソ 酪酸 (g)	イソ酪酸の 分解率(%)	イソブチルアニリド 収量 (g)	収率*(%)
1	0.5	50.0	39.6	20.8	6.42	33.3
2	1.0	48.4	33.8	30.2	7.83	29.0
3	1.5	50.5	32.7	35.2	6.20	18.8

反応温度 650°C，リン酸トリエチル 0.44%，イソ酪酸の分圧 50 mmHg

* 反応したイソ酪酸に対する収率 = ジメチルケテンの収率

表 7 イソ酪酸の分圧とジメチルケテンの収率

	イソ酪酸の 分 圧 (mmHg)	イソ酪酸の 仕込み量 (g)	回収イソ 酪酸 (g)	イソ酪酸の 分解率(%)	イソブチルアニリド 収量 (g)	収率*(%)
1	25	41.2	36.8	10.7	2.96	36.3
2	50	51.0	44.5	12.7	4.04	33.6
3	100	51.7	44.6	13.2	2.56	20.3
3	200	51.9	45.2	12.9	2.05	16.5

反応温度 600°C，リン酸トリエチル 0.44%，space time 1.0 秒

* 反応したイソ酪酸に対する収率 = ジメチルケテンの収率

とともに低下した。

2.3.2.5 アミンの添加とジメチルケテンの収率：ケテン製造の場合には、酢酸にリン酸トリエチルと共に少量のアミンを添加することによりケテンの収率が増加するので¹⁴⁾、イソ酪酸についてもアミン添加の影響を調べた。アミンとしては、ピリジン、シクロヘキシルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モルホリン、エチルアミン (30%水溶液)、アンモニア水 (28%水溶液)、更にアミンではないがジメチルホルムアミドについて試験をした。反応温度 600°C, space time 1.0 秒, イソ酪酸の分圧 50 mmHg で実験をした。その結果を表 8 に示す。

表 8 アミン添加の影響

	ア	ミ	ン	ア	リン	酸	トリ	イソ	酪	酸	の	イソ	ブ	チ	ル	ア
				添	加	の	量	分	解	率	(%)	分	解	率	(%)	の
				(%)		の	濃	度				の	収	率	(%)	*
1		-		-		0.44		12.7				33.6				
2	ピ	リ	ジ	0.21		-		3.2				0				
3		ク		0.11		0.44		17.5				54.5				
4		ク		0.21		ク		17.0				56.5				
5	シ	ク	ロ	0.24		ク		18.7				49.3				
6	ジ	エ	チ	0.18		ク		20.2				53.5				
7	ト	リ	エ	0.24		ク		18.1				56.2				
8	モ	ル	ホ	0.21		ク		18.9				58.2				
9	ジ	メ	チ	0.18		ク		17.1				54.6				

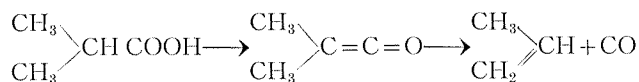
反応温度 600°C, space time 1.0 秒, イソ酪酸の分圧 50 mmHg

* 反応したイソ酪酸に対する収率 ≡ ジメチルケテンの収率

アミン単独ではジメチルケテンの生成に対して触媒作用を欠くが、リン酸トリエチルと併用するイソ酪酸の分解率、ジメチルケテンの収率ともに増加し、特にジメチルケテンの収率の増加が顕著であった。ジメチルホルムアミドもアミンと同様な効果があったが、ジメチルホルムアミドは高温ではジメチルアミンと一酸化炭素に分解するので、反応管中で分解してジメチルアミンを放出する為に効果を表わすものであろう。

反応温度 650°C, space time 0.5 秒, イソ酪酸の分圧 50 mmHg, リン酸トリエチル 0.44%, ジエチルアミン 0.18% の場合には、イソ酪酸の分解率 30.7%, ジメチルケテンの収率 44% に達した。

2.3.2.6 分解生成物中の一酸化炭素について：反応管から出た分解生成物を冷却し、アニリン・トルオール溶液で洗浄した後の排出ガスをガスクロマトグラフィで分析して、一酸化炭素の存在を認めた。一酸化炭素はジメチルケテンの分解により生成したものと考えられ、一酸化炭素の量はジメチルケテンの収率に関係があると推定されるので、生成する一酸化炭素の量を調べた。



ガスクロマトグラフ：島津製作所製 GC-2 C 型, 充填剤：molecular sieve 5 A, カラム：3 m, キャリアガス：水素, 温度：79°C。

標準物質としては、希釈剤として使用した窒素ガスを用いた。

分解温度 600°C, space time 1.0 秒, イソ酪酸の分圧 50 mmHg で、(1) リン酸トリエチル 0.44% を添加, (2) リン酸トリエチル 1.0% を添加, (3) リン酸トリエチル 0.44% とジエチルアミン 0.18% を添加の 3 種の場合について、一酸化炭素の生成量を調べた。

(1) では、反応したイソ酪酸に対して約 18%, (2) では約 31%, (3) では約 11% の一酸化炭素

を検出した。ジメチルケテンの収率は(1)では33.1%，(2)では24%，(3)では53.5%であり、一酸化炭素の生成率にはほぼ反比例している。

過剰のリン酸トリエチルは式〔1〕によるジメチルケテンの分解を促進するが、アミンの添加はジメチルケテンの脱一酸化炭素分解を抑制するものと考えられる。

3. ま と め

(1) イソ酪酸の熱分解によるジメチルケテン製造の為の基礎実験を行なった。

(2) 反応管として、内径 20 mm、長さ 1 m の石英管を用いた。予熱部と分解部とをそれぞれ 40 cm と 30 cm の電気炉で所定温度に加熱した。

窒素を通してながら、イソ酪酸を予熱部に滴下した。分解生成物をアニリン・トルオール溶液中に吸収させて、生成したジメチルケテンをイソブチルアニリドに変え、ガスクロマトグラフィにより定量した。その生成量はジメチルケテンの生成量に対応するものとした。

(3) イソ酪酸の分圧を 50 mmHg に保ち、反応温度と space time を変えて反応させ、イソ酪酸の分解率を調べた。無触媒では、分解率が高い場合でもジメチルケテンは殆んど生成しなかった。

(4) 触媒としてリン酸トリエチルを添加して、その添加量、反応温度、space time 及びイソ酪酸の分圧とジメチルケテンの収率との関係を調べた。

リン酸トリエチル添加の効果は非常に大きく、少量の添加により分解率は数倍に増加し、反応したイソ酪酸に対して 30%以上の収率でジメチルケテンを生成した。

(5) リン酸トリエチルとともに少量のアミンを添加し、ジメチルケテン生成に対するアミンの影響を調べた。リン酸トリエチルと少量のアミンの添加により、ジメチルケテンの収率は可なり上昇した。

(6) イソ酪酸の分解生成物中に、ジメチルケテンの分解で生成したと考えられる一酸化炭素の存在を確認した。リン酸トリエチルが多くなると一酸化炭素の生成量が増加して、ジメチルケテンの収率は低下した。アミンを添加すると一酸化炭素の発生量が減少してジメチルケテンの収率が増加した。

リン酸トリエチルは、イソ酪酸の分解、ジメチルケテンの生成の触媒になるが、同時にジメチルケテンの脱一酸化炭素反応をも促進し、アミンはこの脱一酸化炭素反応を抑制することが明らかになった。

文 献

- 1) Borrmann, D.: Houben-Weyl, Die Methoden der Organischen Chemie, Band VII, Teil 4 (1968) s. 265. Georg Thieme Verlag.
- 2) Eastman Kodak Co.: 英国特許 1,014, 653 (1962).
- 3) Eastman Kodak Co.: フランス特許米国特許 1,412, 855 (1964).
- 4) Natta G., : J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) p. 4742.
- 5) Eastman Kodak Co.: 米国特許 3, 22 1,028 (1965). England, D. C., Krepan, C. G.: J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) p. 4019.
- 6) Thiebaut, S., Fischer, N.: Ind. Plastiques Mod. Paris, 14 (1962) p. 13. 桜井亮一: 新らしい高分子合成化学 (化学増刊 13号, 昭39) p. 164. 山下雄也: 別冊化学工業, Vol. 11, No. 4 (1968) p. 10.
- 7) Organic Synthesis, Coll, Vol. 4 (1963) p. 348, John Wiley and Sons, Inc., Staudinger, H., Klaver, : Ber. deutsch. chem. Gesel., 39 (1906) s. 968.
- 8) Staudinger, H.: Helv. Chim. Acta 8 (1925) s. 306.
- 9) Hurd, C. D., Dull, M.: J. Am. Chem. Soc., 54 (1932) p. 2432.

- 10) Eastman Kodak Co.: 英国特許 965, 762 (1960) Mugno, M., Bornengo, M.: *Chimica e Ind.*, 46 (1964) p. 5.
- 11) Wacker Chemi GmbH.: ドイツ特許 1,044,067 (1956). ダイキン工業株式会社: 特許出願公告 昭47-5528. Mugno, M., Bornengo, M.: *Chimica e Ind.*, 45 (1963) p. 1216.
- 12) Ott, E.: *Ann. Chem.*, 401 (1913) s. 159.
- 13) Hanford, W. E., Sauer, J. C.: *Organic Reactions*, Vol. 3 (1956) p. 136, John Wiley and Sons Inc.
- 14) Bormann, D.: Houben-Weyl, *Die Methoden der Organischen Chemie*, Band VII, Teil 4 (1968) s. 76, Georg Thieme Verlag. Ullmanns *Encyklopädie der technischen Chemie*, Band 6 (1955) s. 806, Verlag Urban and Schworzenberg.
- 15) Heilbron I.: *Dictionary of Organic Compounds* (1965) p. 1902, Eyre and Spottiswoode Publishers Ltd.
- 16) Bormann, D.: Houben-Weyl, *Die Methoden der Organischen Chemie*, Band VII, Teil 4 (1968) s.221, Georg Thieme Verlag.