

1. 最近の合成化学概況

大阪大学工学部応用化学教室

堤 繁

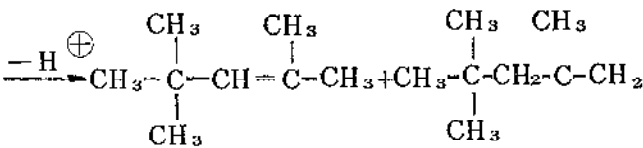
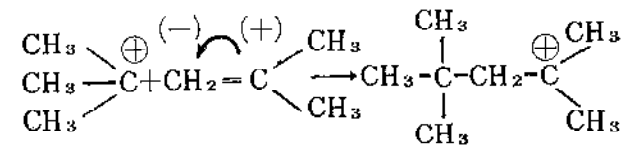
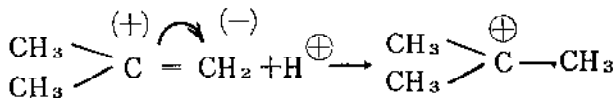
まえがき

ガス状オレフィンを素原料とする石油化学が今日のように進展せしめられた歴史を考えると、その基礎となったものは約30年前に最高に達した、いわゆる **petroleumization** の諸反応であることを忘れてはならないであろう。

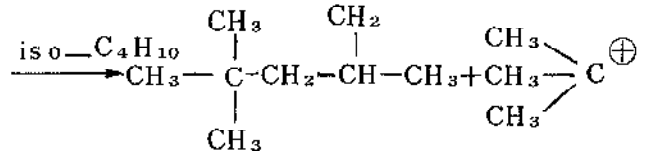
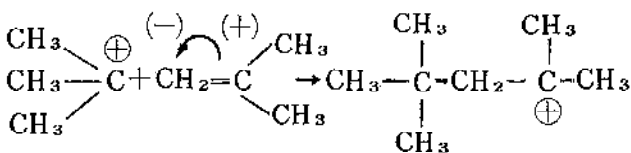
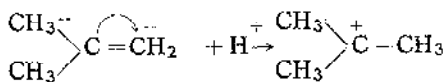
この **petroleumization** の目的は石油精製工場から副生するガス状パラフィンおよびオレフィン系炭化水素を原料として高オクタン価ガソリンを製造することにあつたわけである。

しかしこの方面の触媒として H^+ 供給型のものが一般的に用いられたことはここに述べるまでもあるまい。たとえばオレフィンの低分子重合（主として2量体化）は硫酸、磷酸、固形磷酸触媒の存在下で行われた。

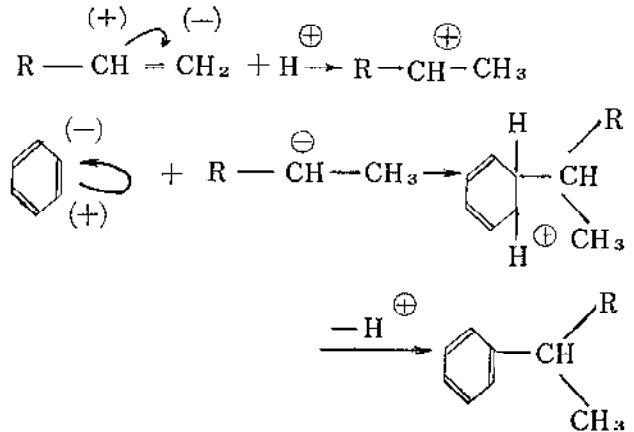
例をイソブチレンにとると



またイソブタンとイソブチレンとのアルキル化反応によるイソオクタン製造は



またベンゼンとオレフィンとのアルキル化反応は



その他パラフィン、オレフィンの異性化も H^+ 触媒の下に行われた。

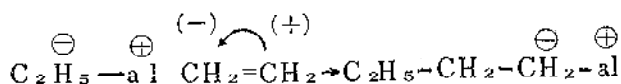
上記のように H^+ 触媒の応用面は一応完成の域に達したが、最近 **Ziegler** ポリエチレンの出現を契機としてアニオン系触媒が活発に合成方面に応用され始めた。たとえば **Ziegler** 触媒といわれるアルミニウム、トリエチルはハロゲン化チタニウムと組合されてポリプロピレンの製造に用いられ、またシス-ポリジエンのような立体特異性の高分子の製造にも活用されつつある。

また最近では γ 線を初めとする放射線が合成方面への新しい分野に応用され、これと並行に光化学反応が工業的に応用されるに至った。このようなことは合成化学技術が H^+ 触媒からアニオン触媒へ、さらにラジカル反応に移行しつつあることを示すものであろう。以下この方面の進歩について概説してみる。

I アニオンを用いる合成反応

Ziegler 触媒として知られているアルミニウム、トリエチルの分極方向は $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}^{\oplus}$ とされている。

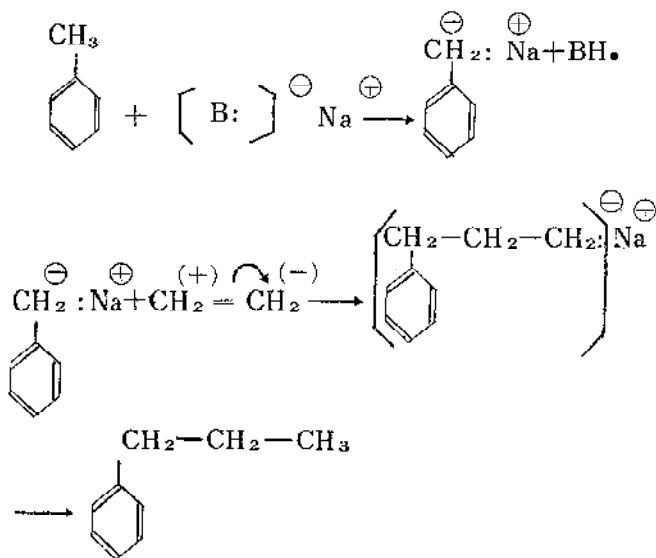
これにエチレンが付加すると $(\frac{1}{3}\text{Al} = \text{al})$



すなわちエチレンはC⁻-al⁺結合の真中に導入されることになる。

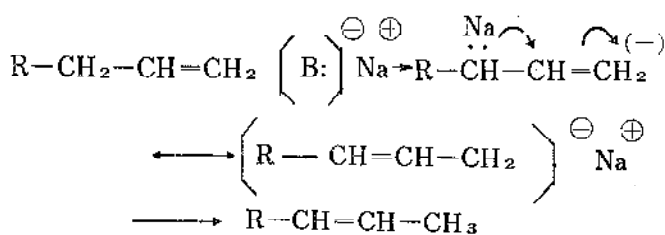
これと同様な反応はトルエンとエチレンとを金属ナトリウムの存在下で反応せしめるときにもみられる。このときアントラセン、トリル酸を反応促進剤として用い、これらは塩基性のものであり、これをB:⁻とすればナトリウムとの化合物は一般的に[B:⁻]⁻Na⁺で表わすことができる。

これがトルエンと反応すると

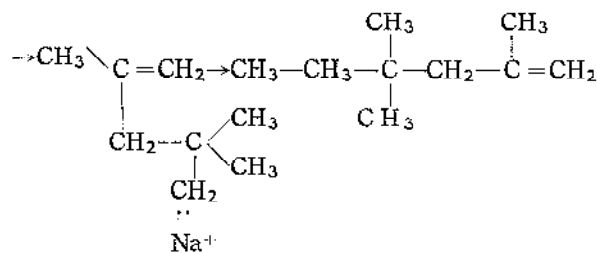
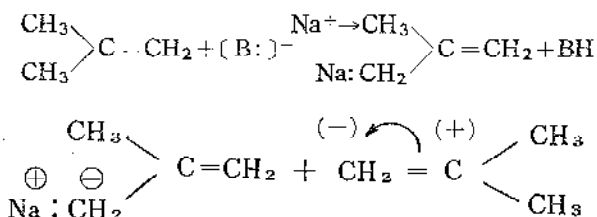


すなわちトルエンとエチレンとをH⁺触媒の存在下で反応せしめると核にエチル基が導入されるが、金属ナトリウムを用いると側鎖がアルキル化される。

B-Na⁺なる組合せはオレフィンの二重結合の移動にも活用される。



またイソブチレンに[B:⁻]-Na⁺を作用させると2量体がおこる。

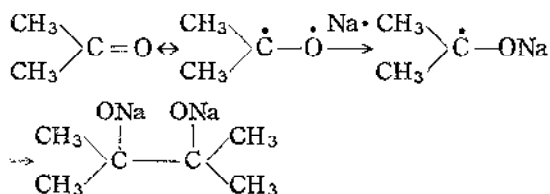


すなわち、イソブチレンからイソオクテンが得られることとなる。

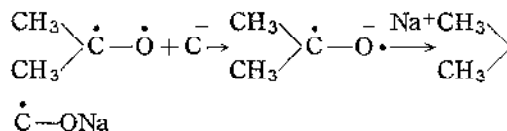
A. Ion-radical

金属アルカリたとえば金属ナトリウムが関与する反応は現在ラジカル的に説明されるときが多い。すなわちNa[•]のように電子1個をもっているものであり、これを放出してNa⁺となるわけである。

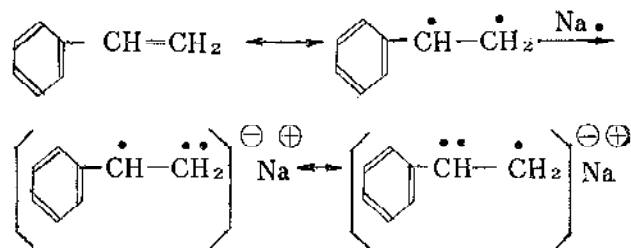
よってアセトンと金属ナトリウムとの反応は



このときNa[•]は電子を放出してNa⁺となり、一方放出された電子はカルボニルの酸素の方に付加され、中間にIon-radicalを生成する。



このIon-radicalの考え方は金属ナトリウムによるスチレンの重合にも応用されている。

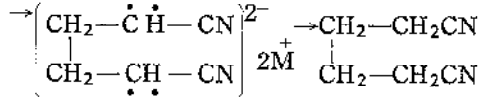
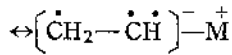
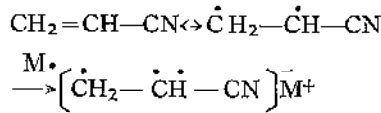


->高分子重合

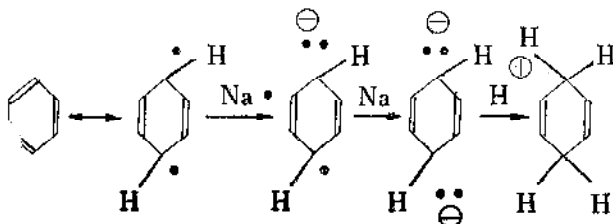
すなわち、電子はまず二重結合の端の方に付加されてIon-radicalとなるが、その位置は分子の真中の方に移動し、スチレンはラジカル的に高分子重合する。

この学理はアクリロニトリルのHead-to-Headの2量体化に応用されつつある。

たとえばアクリロニトリルをアルカリアマルガチで処理すると

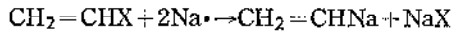


このような金属アルカリからの放出電子の二重結合への付加反応は、液体アンモニア中におけるベンゼンのナトリウム還元するときにもみられる。これは Birch の還元法として知られている。



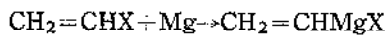
B. 有機ビニル金属化合物

$\text{CH}_2=\text{CHX}$ に金属 Na, K, Li, Mg を作用させると有機ビニル化合物が得られる。このときテトラヒドロフランのような環状エーテル型の溶媒の使用を必要とする。



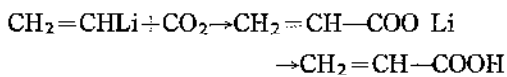
Naの代わりにK, Liを用いても同様である。

また Mg との反応生成物はビニル・グリニヤール試薬となる。



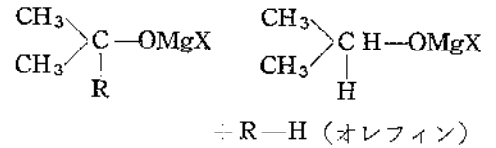
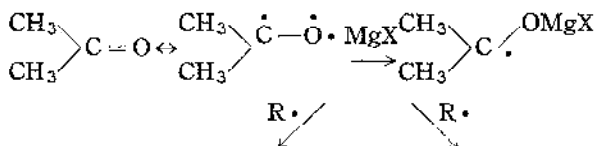
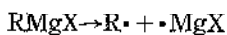
このような有機ビニル化合物は将来塩化ビニルを有機合成の出発物質としての活用面を開いたものとして注目される。すなわち、これらは炭酸ガスと反応してアクリル酸となる。

たとえば

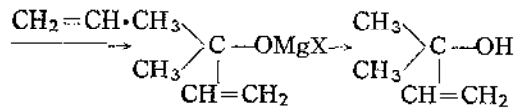
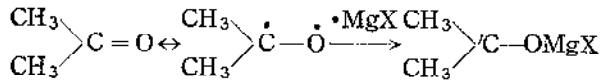
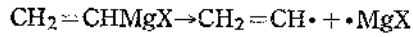


つぎにビニル・グリニヤール試薬はアセトンと容易に反応することが知られている。しかしながらグリニヤール試薬の反応も最近ではラジカル的に説明されることが多い。

たとえば RMgX とアセトンとの反応は

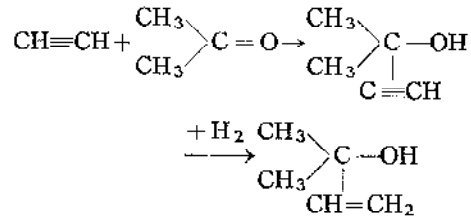


これと同様にビニルグリニヤール試薬とアセトンとの反応は



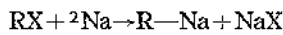
のように説明されるであろう。

同様な反応生成物はアセチレンとアセトンとから得られる



なお、ビニル・ナトリウムはエチレンとアミル・ナトリウムとの反応によっても得られる。

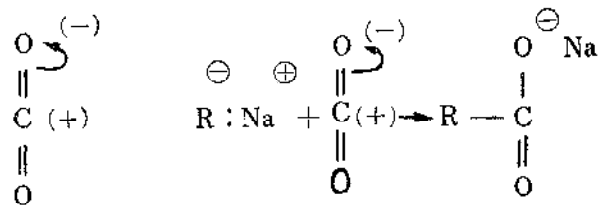
C. Wurtz-Fittig 反応



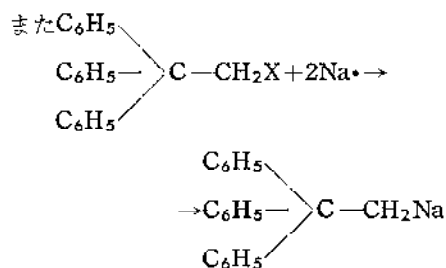
なる Wurtz-Fittig 反応はラジカル的に説明されている。

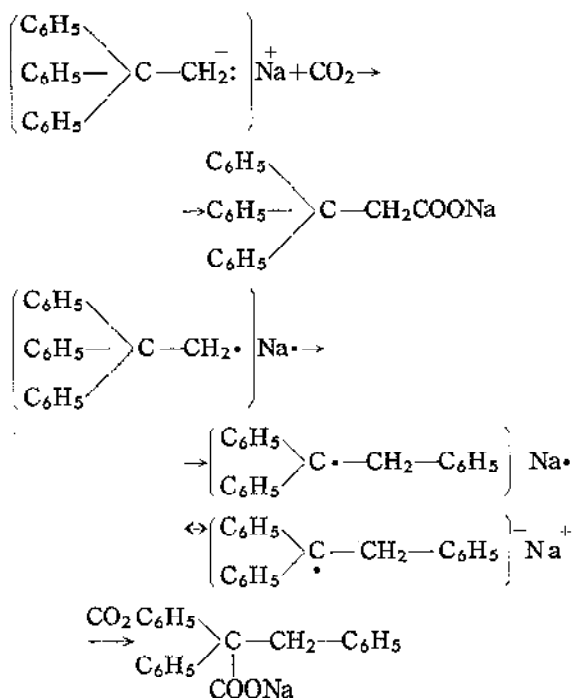
しかしここで生成した RNa は $(\text{R}\cdot + \text{Na}\cdot)$ または $(\text{R}^- \text{Na}^+)$ 型の2つの反応をとり得る。

たとえば CO_2 との反応は



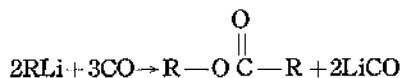
また $(\text{R}\cdot + \text{Na}\cdot)$ 型の反応としては $\text{R}-\text{R}$ の生成がその例であろう。





のようなフェニル基のラジカル的転位の反応にも応用されている。すなわち、一般的に RNa なる反応は R^- または R^\cdot の形で反応するわけである。

なお、 RLi と CO との反応は筆者の研究室において研究されているが、 -50°C 位の低温度では

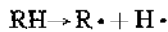


のようにして均衡ケトンを生成し、このときの R は R^\cdot の型で反応するものと考えられる。

II ラジカル反応

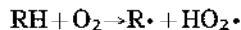
ラジカル反応は今後の新しい合成技術として工業的方面に活用されるであろう。

さてこの方面で最も苦心が払われているのは



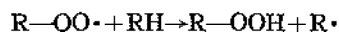
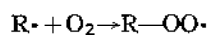
のように水素をいかにして RH から引き抜くかである。

RH の酸素による酸化反応は



のようにして R^\cdot の生成を前提とする。

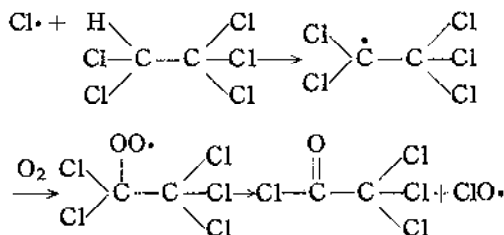
しかしてここに生成した R^\cdot は O_2 と反応して、つぎのようにしてヒドロパーオキシド (HPO) の生成を促進する。



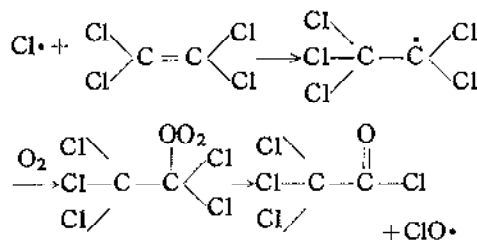
さて RH からの生成は BPO , DTBP , HPO のようなパーオキシドの共存下において促進され、これらは酸化促進剤として活用される。

またハロゲン原子も酸化促進剤として使用される。

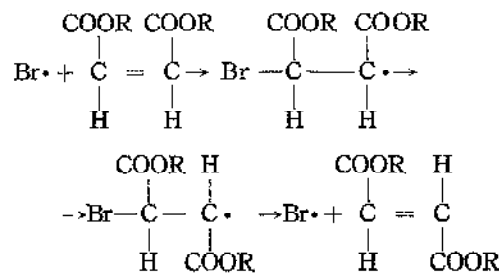
たとえば



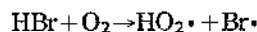
同様なものはテトラクロロエチレンからも得られる。



また Br^\cdot はシス-トランスの異性化触媒として作用する。

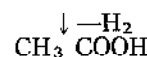
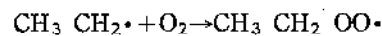
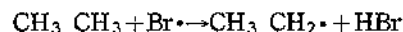
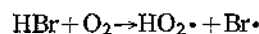


なお、 Br^\cdot は Br_2 の光化学的分解による方法が常用されるが



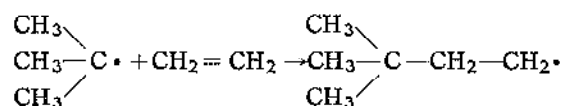
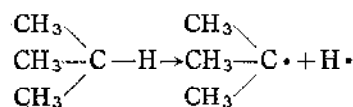
のような方式も可能である。

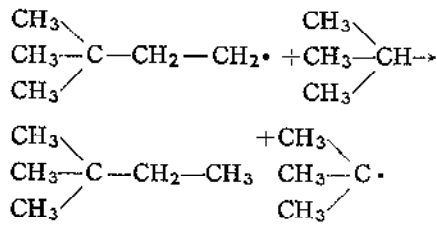
$\text{HBr}-\text{O}_2$ をエタンに作用させると酢酸を生成する。



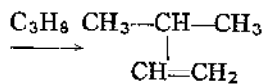
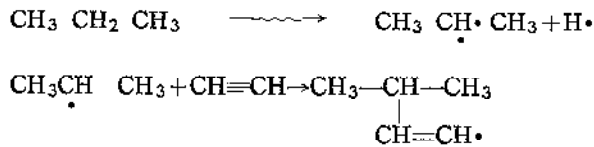
A. ラジカル的アルキル化反応

アルキル化反応は H またはアニオン触媒によっても可能であるが、イソブタンとエチレンとは高温、高圧の下に熱アルキル化される。

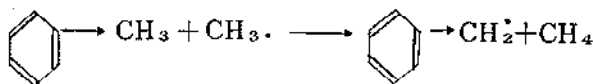
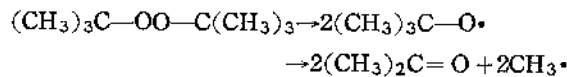




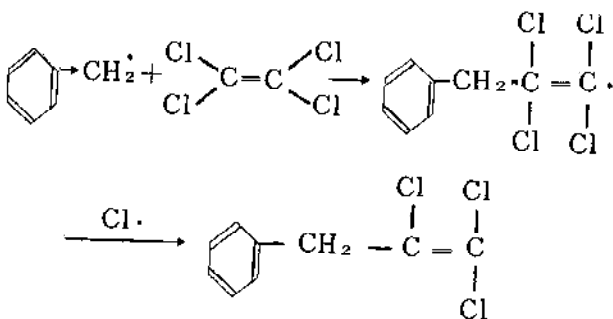
一方、プロパンとアセチレンとは加速電子の照射によって付加してビニル化合物を生成する。



つぎにトルエンはDTBPの作用によってベンジル・ラジカルを生成する。

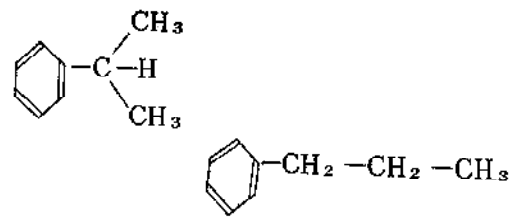
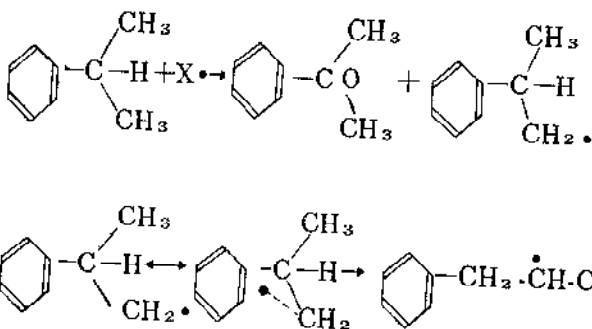


これはテトラクロロエチレンとつぎのように反応する。

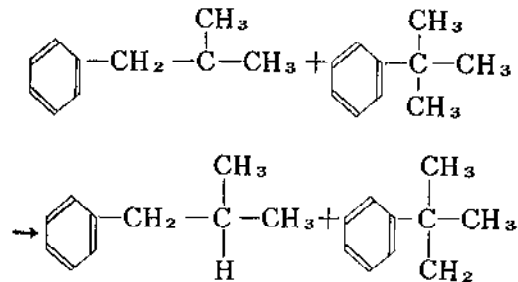
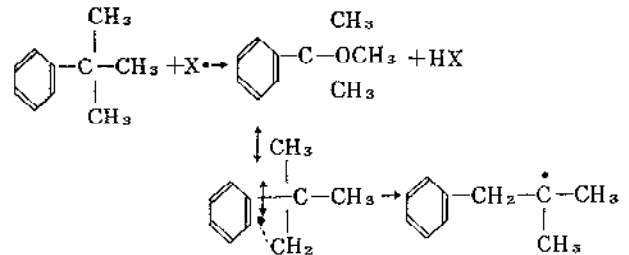


B. ラジカルの異性化反応

イソプロピルベンゼンはハロゲン原子の存在下で異性化してラジカルの正プロピルベンゼンとなる。



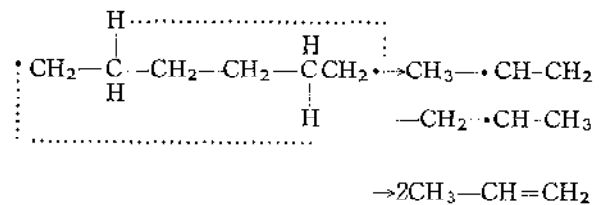
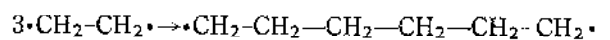
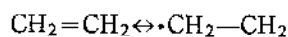
一方、第3級ブチルベンゼンは



さてフェニル基のラジカルの転位については前記 I. Cにおいて述べたが、アルキル基についても数少ないが、このような反応が認められている。

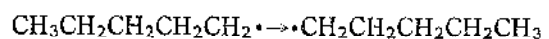
たとえば、エチレンを熱的に紫外線照射の下に350~500°Cで反応せしめるとプロピレンを生成する。

これはつぎのように説明されている。

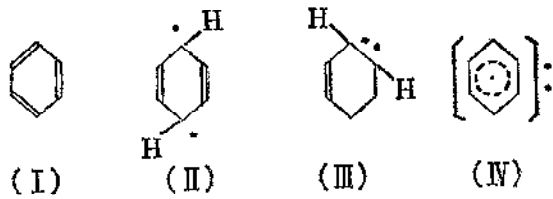


上記のラジカルの位置の転位は水素結合を加えての6角環の生成によっておこるわけで、このような現象は炭素数5以上のものにおいてのみおこるとされている。

たとえば

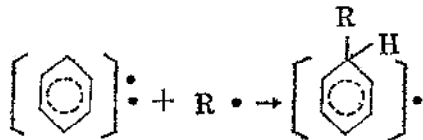


C. ベンゼン核のラジカルの置換反応ベンゼン核の共鳴型としてはつぎの3つが重要なものとされている。

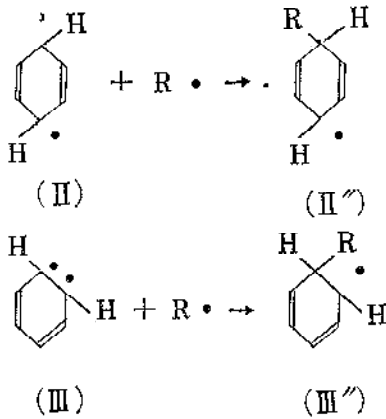


しかして(II)と(III)とを総括して(IV)の一般式が用いられている。

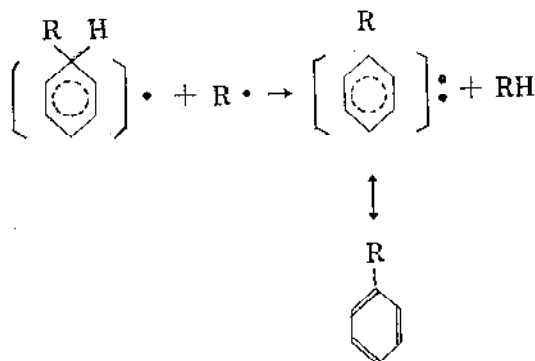
さてベンゼンにR・を作用させると



のようしてラジカル的に付加される。たとえば(II)(III)を用いて説明すると



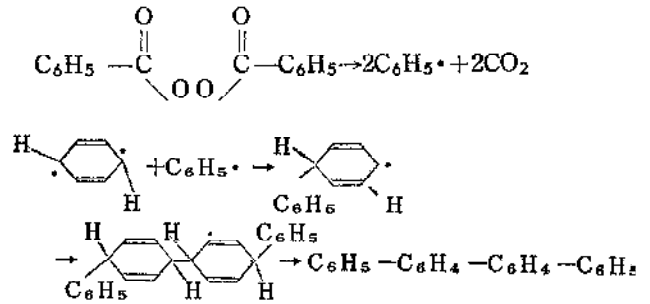
ここに生成した(II)または(III')にR・がさらに反応すると



のようして C₆H₅-R を生成する。

上記のようにベンゼン核は Diradical 的な性質をもち、よって R・から付加してできる mono radical は 2 量体化する傾向を示す。

たとえば BPO とベンゼンとを反応せしめると

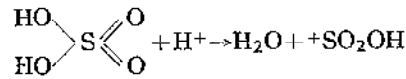
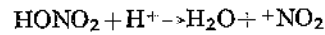


Quarter-phenyl

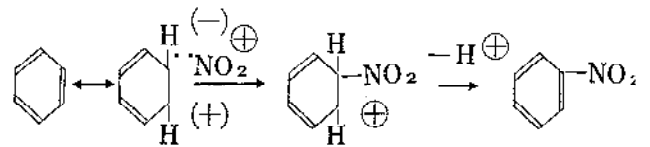
Tetrahydro-quarter-phenyl

つぎに 1 置換ベンゼンにさらに 1 つの基を導入するときには、オルト、メタおよびパラの配向性が最も興味があるであろう。

1 置換ベンゼンにニトロ基、スルホン基を導入するときにはニトロおよびスルホン基はカケオンとして作用し、したがって反応は親電子的に進行する。



+NO₂ のときには



しかして C₆H₅-R において R がアルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基のように電気陰性度の小さい正性のものであるときにはオルト、パラ配向性を示し、一方 R が NO₂, CN, COOH のように電気陰性度が大きいときにはメタ配向性を示すことはここに述べるまでもあるまい。

ところでラジカル的置換反応においては前述のときは全く逆の配向性を示す。すなわちオルト配、パラ配向性のものはメタの生成多く、一方メタ配向性を示すときはオルト、パラ配向性を示す。

このことはラジカル的置換反応では親核的の反応の傾向を示すことになる。

また C₆H₅-R において R の分子容積が大きな CCl₃ のときには立体障害によってオルトの生成が減少する。

III ビニル化合物の素原料としてのオレフィン

酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸などのいわゆるビニル化合物は従来アセチレンを原料として工業的に製造されてきた。

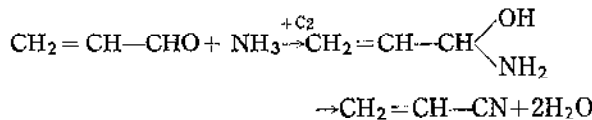
ところで、最近になってアセチレンの代りにエチレン

およびオレフィンが新しい原料としてクローズ・アップされてきた。

たとえばアクリロニトリルはアセチレンに代ってプロピレンを用いる **Sohio** 法が工業的に進展しつつある。

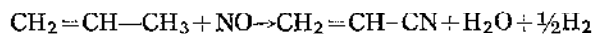
これはプロピレン—アンモニア—酸素（空気）の組合せによるもので、中間にアクロレインが生成するともいわれている。

すなわち、アクロレインとアンモニア—酸素とは反応してアクリロニトリルとなる。

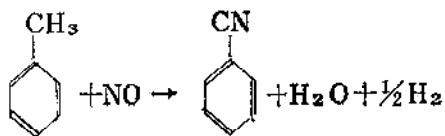


アクロレインは従来グリセリン製造の中間物として工業的に製造されていた。

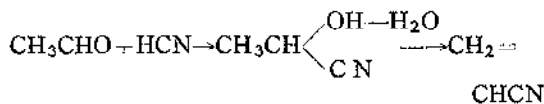
ところで最近に至ってアンモニア—酸素とは反応して **NO** を生成するという考え方を基としてプロピレンと **NO** とを反応せしめてアクリロニトリルを製造する新しい方式が工業的に進展せしめられつつある。



この方法はトルエンと **NO** との反応によるベンゾニトリルの製造に応用されている。

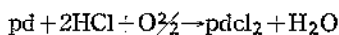
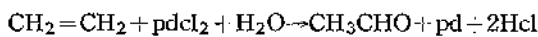


またアクリロニトリルはアセトアルデヒドと青酸とが純合成される。



さてアセトアルデヒドは従来アセチレンの水加により製造されていたが、最近 **Wacker** 法の出現によってエチレンから製造されるようになった。

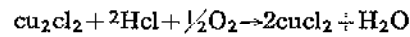
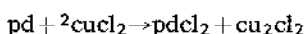
これは塩化パラジウムを触媒とするもので1800年の終り頃にその可能性が見出されていたものである。



金属パラジウムの析出によって反応は停止されるため、これを再び塩化パラジウムに変化せしめることが、この方法の工業的なキイ・ポイントである。

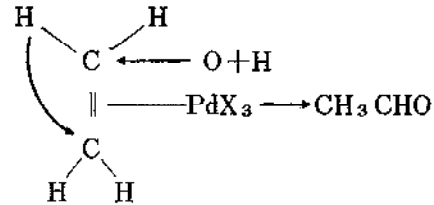
Wacker 法では塩化パラジウムに CuCl_2 を添加してこれを連続的に進行せしめることに成功したわけである。

すなわち



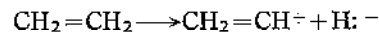
しかし実際上は上記の2段法も採用されているようである。

このようなエチレンからのアセトアルデヒドの生成はつぎのような機構によるとされている。



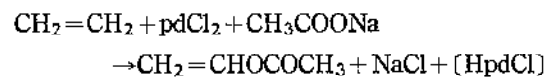
H_2 の代わりに D_2O を用いても生成アルデヒドは **D** を含んでいないことから、上述のような機構が提出されたわけである。

しかし水が存在しないときにはエチレンは塩化パラジウムの作用によって



のようにしてビニル・カルボニウムイオンを生成するとみられ、よってアニオンとの反応によってビニル化合物を生成することができる。

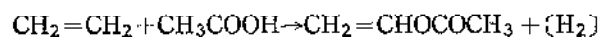
たとえば酢酸溶媒中でエチレンと酢酸ソーダとを反応せしめると酢酸ビニルを生成する。



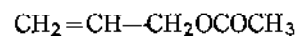
しかしこの反応では1 moleの塩化パラジウムより1 mole以上の酢酸ビニルを生成せしめることは難しい。

ベンゾキノンの存在下で酢酸ビニルの生成を増加せしめる方法も発表されている。

筆者の研究室ではエチレンと酢酸から酢酸ビニルを合成することに成功した。



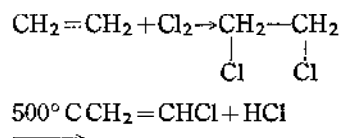
エチレンの代わりにプロピレンを用いると



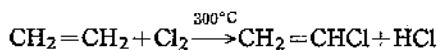
を生成する。

つぎに塩化ビニルは原料的にアセチレンからエチレンに急速に移行しつつある。

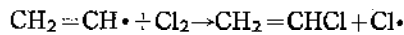
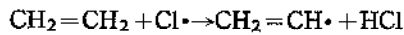
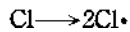
すなわち近く工業化されるとみられる **E. D. C** 法なるものはエチレンと塩素とを二塩化エタン (**Ethylene-dichloride, E. D. C**) 溶媒として50°C付近で反応せしめて **E. D. C** を得、これを500°C付近で熱分解して塩化ビニルとする。



筆者の研究室ではエチレンと塩素からの1段で塩化ビニルを製造する方式を確立せしめた。



この反応はつぎのようにラジカル的に進行すると考えられる。



この方式は最初紫外線照射の下に行われたが、工業化のときを考えると、熱的方式に変えられた。

エチレン法による塩化ビニルの製造方式の欠点は副生塩化水素をいかにして利用するかの難点に存する。

カーバイドまたはナフサ分解からのアセチレンにこの副生塩化水素を付加して塩化ビニルとすることも考えられている。

またナフサー酸素からのアセチレン—エチレンを含むガスを塩素化してアセチレンは四塩化エタン、エチレンはE. D. Cとなし、前者はトリクレン、後者は塩化ビニルとなる方式が東亜合成化学工業K. K.の手により確立されている。

また塩素に対するエチレンの反応性はアセチレンに比べて大きいことを利用し、エチレンをまずE. D. Cとなし、これを塩化ビニルと塩化水素に分解し、副生塩化水素を未反応のアセチレンに付加し、ナフサから一元的に塩化ビニルを得る方式もある。

何れにしてもエチレンからの塩化ビニルの製造においては、稀薄エチレンが使用できる点で、将来大巾なコスト・ダウンが期待され、近い将来塩化ビニルはP. V. C以外に有機合成化学の素原料として有利に用いられる公算が大きい。

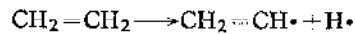
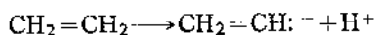
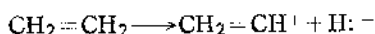
たとえば、塩化ビニル—CO—アルコールの反応によってアクリル酸を合成し得ることが筆者の研究室において完成され、また塩化ビニルとベンゼンとは反応してスチレンを与える。

また塩化ビニルと酢酸とからの酢酸ビニル、青酸との反応によってアクリロニトリルを得ることができる。

さらに塩化ビニルのHead to Headによる2量体化は興味ある研究問題として残されている。

さてI. Bにおいて塩化ビニルは金属アルカリと作用してビニル有機アルカリ化合物を生成することを述べた。

このように考えるとエチレンの活性化はつぎの3つが可能であろう。



上記のように従来アセチレンで製造されたいものは、大部分エチレンによって切換えられる段階にあり、アセチレンがエチレンに比べて高価であることは、この方面の進展に拍車をかけるであろう。

IV 一酸化炭素を用いる合成法

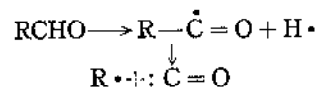
一酸化炭素は炭素鋼を酸素をもって脱炭する、いわゆる酸素製鋼法の副産物として純粋に近く採取される段階にあり、またアンモニア合成のときに副産物として以前から採取されていたことはここに述べるまでもない。

さらに密封式カーバイドからの副生一酸化炭素の利用も考えなければならない。

一酸化炭素は上記のように多量に生産されつつあるわけであるが、抜本的な利用方法が出現しないまま燃料として使用されているに過ぎない。またホスゲンとしての利用はポリウレタン関係で少量乍ら用いられている。

一酸化炭素はDiradicalとして作用するとき、アニオンとして作用するときがある。

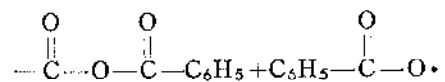
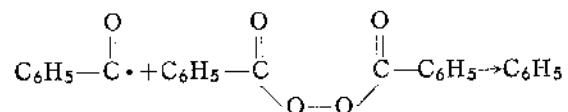
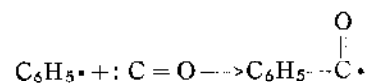
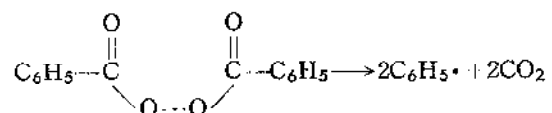
たとえばアルデヒドを分解すると



となり、一酸化炭素は $\text{C}=\text{O}$ の電子構造をもつ。

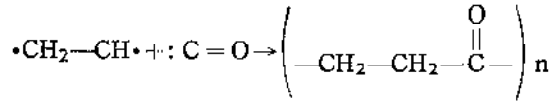
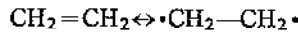
よってラジカルと比較的容易に反応する。

たとえばBPOと一酸化炭素とは反応し、つぎのように無水安息香酸を与える。

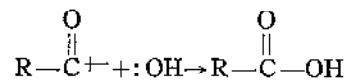
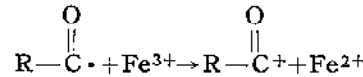
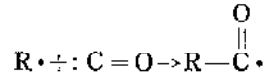
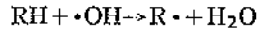
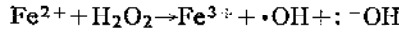


この無水安息香酸はこれを無水フタル酸に変えることができる。たとえばハロベンゼンは炭酸ソーダ、金属カルボニルの共存下で一酸化炭素と反応して無水フタル酸となるが、その中間に無水安息香酸を与えるときされている。

一酸化炭素はエチレンとDTBPの存在の下にポリケトンを生じさせることもラジカル反応によるとされている。

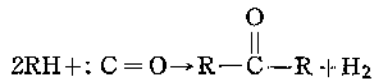


つぎにRHから RCOOH の生成が Fenton 試薬を用いることにより可能である。



RH としては $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$ などが例示されている。

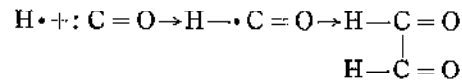
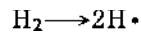
一酸化炭素のラジカル反応としては



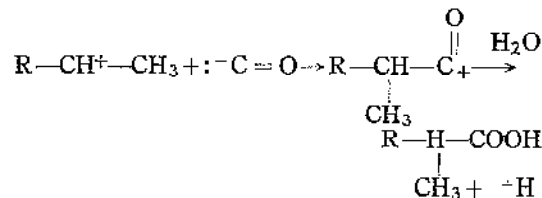
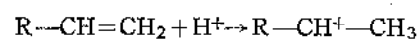
のような飽和炭化水素との反応による均衡ケトンの合成が興味のある中心となるであろう。

筆者の研究室では $\text{H}_2 + \text{CO}$ からのグリオキサールの生成を確認した。

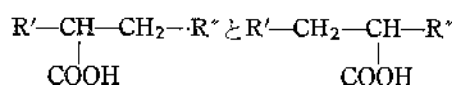
反応は恐らくつぎのように進行するであろう。



つぎにアニオンのように反応するときを例示すると、硫酸の存在の下に、オレフィンと一酸化炭素とは反応して酸を与える。

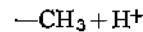
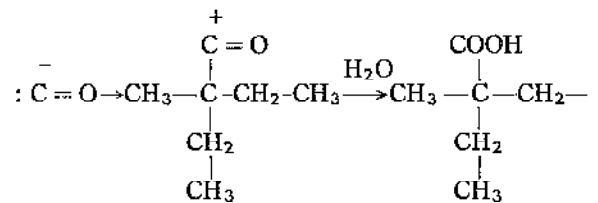
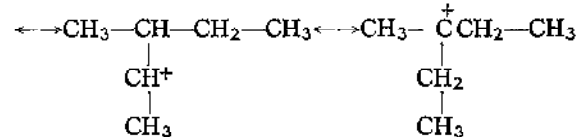
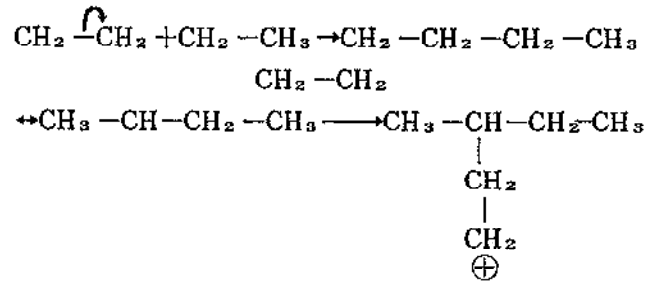
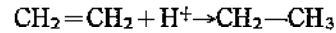
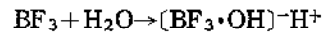


$\text{R}'-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}''$ を用いると



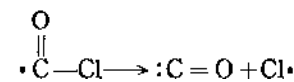
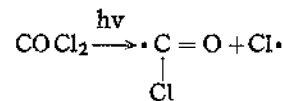
の2つを生成する。一酸化炭素の代わりにギ酸を用いてもよい。

つぎに BF_3 の存在の下にエチレンと一酸化炭素とを反応せしめると

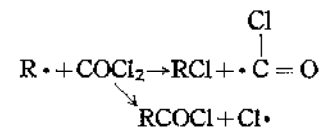
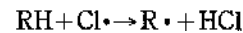


つぎにホスゲンとしての反応を例示してみる。

ホスゲンは紫外線照射の下につぎのように分解する。



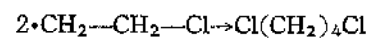
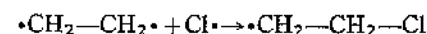
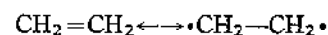
このときRHが共存すると



ホスゲンを用いて望ましい反応は RH からの RCOCl の生成であろう。RH としてはシクロヘキサンが用いられている。

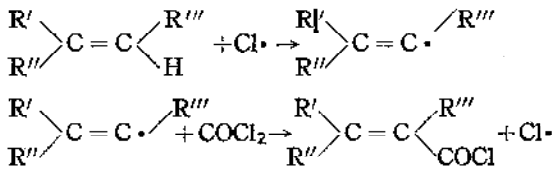
オレフィンとホスゲンとの反応は興味深い。

エチレンとホスゲンとを紫外線照射の下に反応せしめると



このときホスゲンの代わりに塩素を用いると、二塩化エタンを生成する。すなわち一酸化炭素は反応に関与しないが、2量体化を促進することになる。

またつぎの例がある。



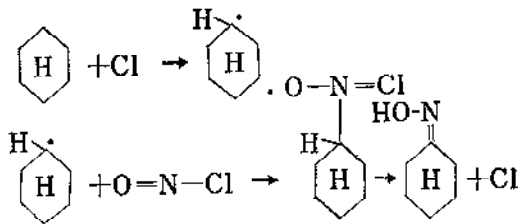
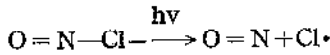
エチレンとホスゲンとからの $CH_2=CHCOCl$ ができれば好都合であろう。

ホスゲンはジイソシヤネート，ポリカーボネートの製造に用いられていることはここに述べるまでもあるまい。

V ナイロンの原料問題

これについては東洋レーヨンにおいて工業化されつつある塩化ニトロシル法 (PNC) をあげることができる。

シクロヘキサノンと塩化ニトロシルとを紫外線照射の下に反応せしめるとシクロヘキサノン・オキシムが得られる。



この反応においては $C_6H_{11}Cl$ の生成をいかにして防ぐかが問題であり，もし NO のみを用いてこのような反応が可能となれば幸甚であろう。

この PNC と並ぶものに Suia 法があり，安息香酸を原料とするもので，カプロラクタチの合成を目的としているが，本格的企業化には，まだ多くの問題が残されているようである。

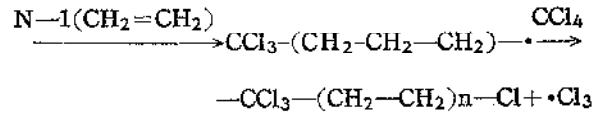
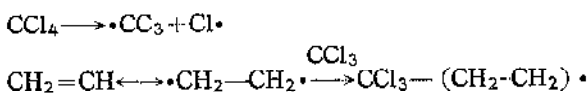
つぎに 6~6 ナイロンの原料であるアジポニトリルの合成を目的としてアクリロニトリルの Head to Head の 2 量体化が研究されている。

これはアルカリアマルガムを用いるもので，これについては既に I. A において述べた。

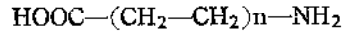
同様な反応が塩化ビニルについておこるかも知れない。

つぎに 7-ナイロンの原料問題について述べる必要がある。

ソ連で試験されている Enant はエチレンと四塩化炭素との Telomerizatriar による方法である。



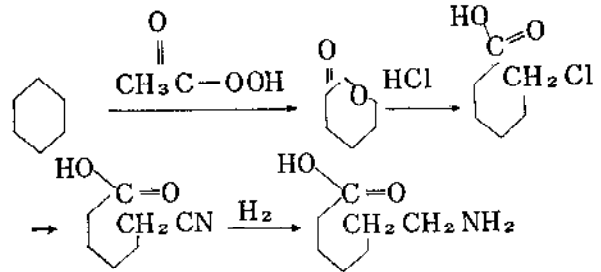
この Telomer は硫酸によって CCl_3 を $COOH$ となし，つぎにアンモニアの作用によって $Cl \rightarrow NH_2$ にすれば



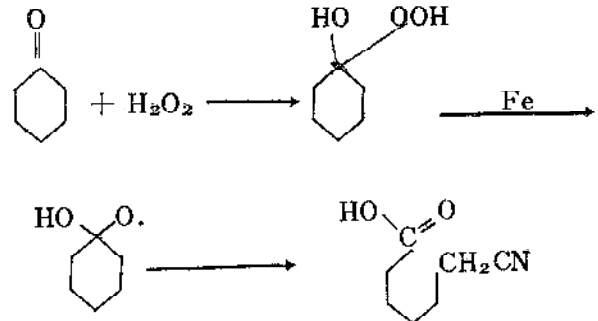
のようなアミノ酸となる。このとき $n=3$ とすれば 7-ナイロンの原料が得られる。

この方法の欠点は n の数を調節することが難しいことで $n=3$ のものが 50% 以上の収率となれば経済的に有利に展開するといわれている。

一方，シクロヘキサノンを通酢酸で酸化すると Baeyer-Villiger 反応によってラクトンを生成する。そして次式によって 7-Nylon の原料とされる。



同様な生成物はつぎのようにしても得られる。

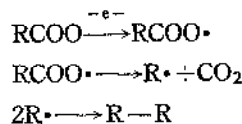


7-ナイロンは 6-ナイロンに比べてその融点が高く，その優秀性はよく認められているが，廉価な原料の製造法が少いため，まだ工業化は進められていない。

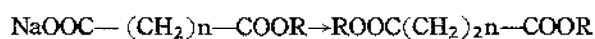
もしシクロヘキサノンがエチレンと一酸化炭素とからできれば鬼に金棒というところであろう。

VI 電極反応の合成方面への応用

脂肪酸のソーダ塩を電気分解すると

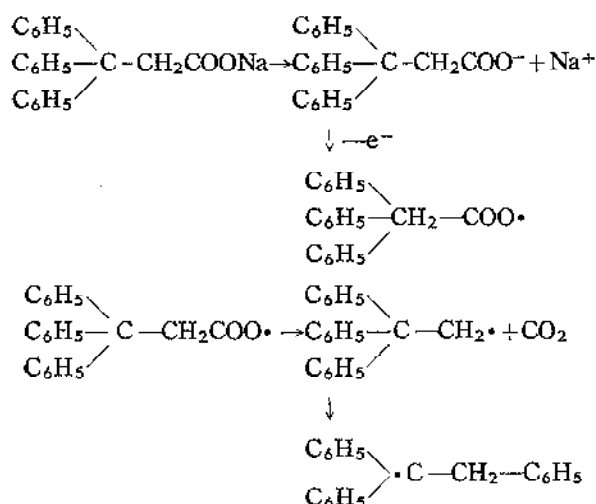
$$RCOONa \rightarrow RCOO^- + Na^+$$


これは Kolbe 反応として知られ、半エステルを用いて長鎖のジカルボン酸エステルを合成するに用いられていた。



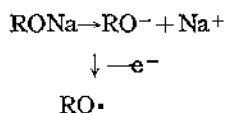
ところで、最近に至り $\text{RCOO}\cdot$ を芳香核その他にラジカル的に付加する研究が行われ、Kolbe 反応はラジカルを生成せしめる新しい合成技術としてクローズ・アップされてきた。

たとえば



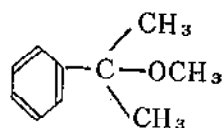
このようなフェニル・ラジカルの転位を説明するに用いられている。

つぎにアルコキシ・ラジカルの生成は

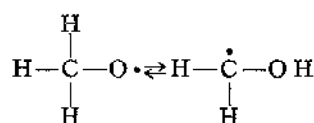


たとえばメトオキシ、ラジカルの生成はメタルに少量の金属ナトリウムまたはカセイソーダを加え、電解すればよい。

このメトオキシ基は RH と反応して ROCH_3 を与える。たとえばキューメンを RH として用いると

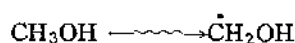


また二重結合へのメトオキシ基の付加が可能である。しかしメトオキシ・ラジカルとメチロール・ラジカルとは共鳴関係にあり



条件の適当な選択によってメチロール・ラジカルとして用いることができれば興味ある新しい合成法が確立されるであろう。

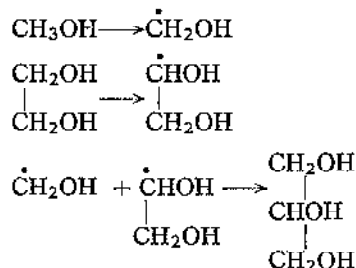
因みに、メチロール・ラジカルはメタノールの光化学または γ 線分解によって生成する。



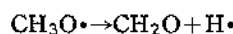
そして、これは 2 量体化してエチレン・グリコールを与える。

光または γ 線の代わりに DTBP を用いてもよい。

DTBP の存在の下にメタノールとエチレン・グリコールとを反応せしめるとグリセリンを与える。

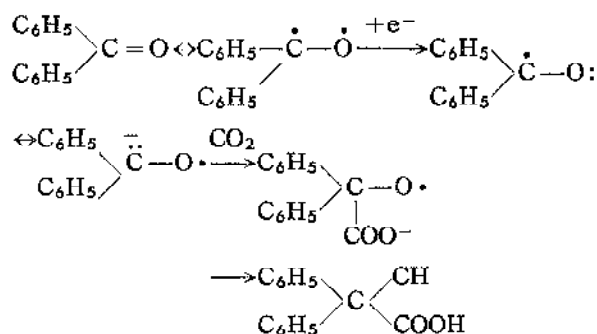


なお、メトオキシ・ラジカルは水素を放出してホルチアルデヒドを与える。



電極反応は $\text{RH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{RCOOH}$ の反応を可能ならしめた $\text{RNa} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{RCOONa}$ の反応はよく知られているところであり、有機アルカリ金属と CO_2 との反応が常識とされている。

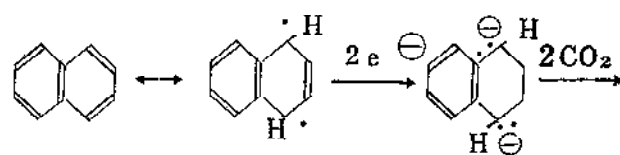
電極反応ではケトンからのオキシ・カルボン酸の生成を可能ならしめた。たとえばベンゾフェノン有的时候には

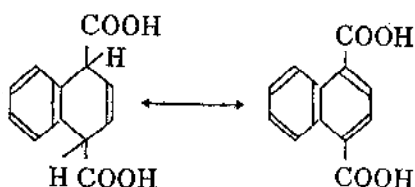


電解質としては K.I などを用いる。

もしアセトンが同様な反応をおこせば、アセトンと CO_2 とからのメタアクリル酸の合成が可能となるであろう。

ナフタリンも同様にしてジカルボン酸とされる。



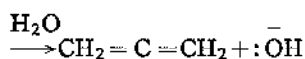
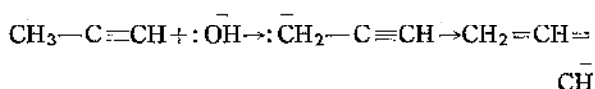


VII 高級アセチレンの利用

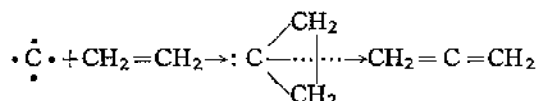
メタン、ナフサからアセチレンを工業的に製造するときメチルアセチレン、その他のいわゆる高級アセチレンを副生する。

メチルアセチレンは比較的安定なもので、マグネシウム・カーバイド (Mg₂C₃) から製造される。

これはアルカリの作用によってアレンとなる。



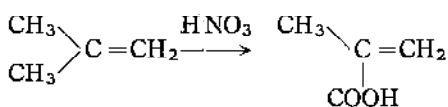
アレンはプロピレンの分解によっても得られるが、最近炭素とエチレンとからも生成することが確認された。



さてメチルアセチレン、アセチレンはCO—ROHとの反応によってメタアクリル酸エステルとなる。これはアセチレン—CO—ROHからアクリル酸エステルを生成するときと条件はそう変りない。

メタアクリル酸は優秀な有機硝子の主原料であり、メタアクリル酸の有利な新しい合成法の出現が切に要望されている。

なお、イソブチレンの酸化による方法も発表されている。



VIII 今後の合成化学

γ線、加速電子による飽和炭化水素 RH からの水素原子の引き抜きは合成化学方面への新しい光明を与えた。

すなわち、従来合成原料として工業的に用いられているものは炭化水素としてはオレフィン、アセチレン、芳香族に限られ、パラフィンの利用はごく僅かに具体化されているのみで、大部分は未解決の状態に残されているからである。

勿論メタンからのアセチレンの生成は 1200°C 以上の高温度でなされ、中間にメチル基の生成が確認されてい

る。

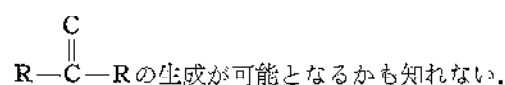


同様な反応はγ線照射の下におこることが認められている。

また RH なるパラフィンがγ線照射の下に CO₂ と反応して RCOOH を生成する。ベンゼンと CO₂ とからは安息香酸が得られる。

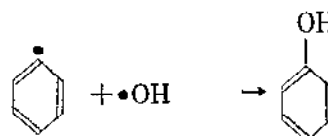
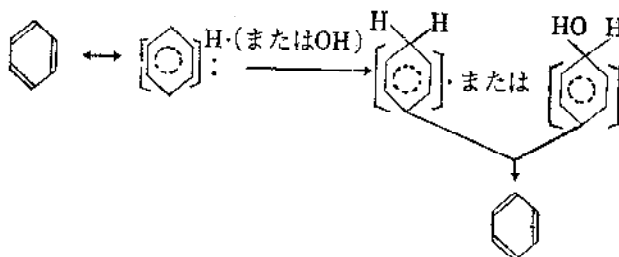
このことは CO₂ がラジカル的に付加されるものと考えられるであろう。

CO₂ と同様に CO がラジカル的に付加することは前述したようで、RH からの水素の引き抜きが工業的に有利に進行すれば RH+CO の組合せによって RCHO または

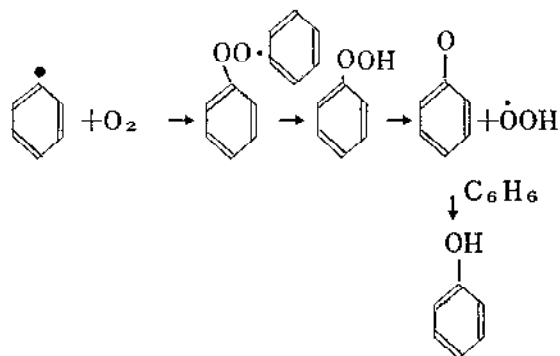


つぎに芳香族化合物においてはフェニル・ラジカルの有利な生成方式の出現が望まれている。

γ線照射によってベンゼンは水と反応してフェノールを生成する。



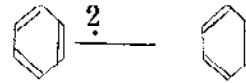
このとき酸素が共存するとフェノールの生成がまず。



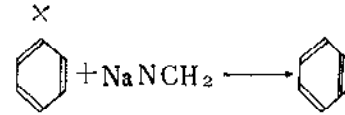
(以下37頁へ続く)

(12頁よりつづく)

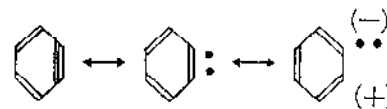
つぎにベンゼンからのベンザイン (Benzyne) の直接合成が重要な研究問題として残されている。



ベンザインはハロベンゼンを液体アンモニア中でソーダ・アミドと作用させることによって得られている。



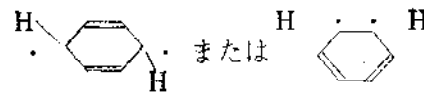
ベンザインはラジカル的とイオンのとに活性化される。



ラジカル的に活性化されたベンザインは一般ビニルまたはアセチレン化合物と似て重合する。8個重合したものは **Octaphenylene** として知られている。

ベンザインは三重結合をもっている結果、アセチレンと同様に水加され、フェノールを与える。

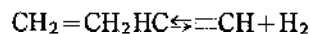
またベンゼンは



の形で重合することが確認され、半導体方面への活用の道が開かれんとしている。

終りにアセチレンは近い将来エチレンによっておき換えられることは間違いないと思われるが、その中間に両者を合理的に併用する時代が到来するであろう。

ただし



の関係が自由自在に実施可能となれば、問題は別となるであろう。

むすび

合成反応は触媒として H^+ 供給型のものからアニオン型のものに変わり、さらにラジカル的に移りつつある。

そして RH からの水素の引き抜きが常温付近にて進行するようになれば、反応は従来の高温から低温へ、また高圧から低圧に移行するであろう。パラフィン系炭化水素の利用が今後に残された大きな研究問題であろう。