

大有機化学

第二卷

脂肪族化合物 I

大有機化学

2

脂肪族化合物 I

小竹無二雄監修

朝倉書店

序

科学全般についていえることなのであろうが、戦前のわが国の化学、わけでも有機化学は、先輩の人々の異常な精進と叡知によって世界の檣舞台に登場して見劣りしないまでになっておいたのである。それが思いあがって戦争の渦中に没入して、各国の文化から目も耳も完全に蔽われ結局は一人とりのこされる破目に立入ってしまったのである。ちょうど先輩達が丹精に丹精をつんで育てた花のすでに蕾もすくすくとのび始めたのを、不心得にも雪や霜にあてて蕾ばかりか葉も茎も萎えしぼませてしまったのに似ており、一時は最早枯れて再生は不可能と思いあきらめた人さえ少なかったのである。いや今度の場合はとり残されたというばかりでなく、この十年余りの鎖国の中に外国の有機化学は言葉にも想像にも絶した空前の進歩と発展をしたのであって、戦後の数年の間は外国の文献を手に入れ、これを人に先んじて読むことに優越感をもつ人が多かったほどで、これすら無理からぬことに思われて来たのである。

しかし幸なことに苦難に堪えうる国民性からか、あるいは若い学徒のたゆまぬ努力と学問に対する愛着の心からか、恐らくはこの双方からであろうがここ数年は着々と恢復の域にむかい立派な研究が続々と完成されて、再び花咲く春がまたれるまでになってきておる。とほいうもののそうでなくてさえ、言葉の上での負目に喘いでおるところへ、学制の変革はこの負担を倍にも三倍にも大きくして、これからの進歩は別としても、この十五年ばかりの各国の文献を整理してなどということは研究の片手間では到底なしうる事柄ではなくなってしまっておるのである。この点を解決するにはいかなる困難を排しても、できるだけ詳細な、少くとも重要な事柄や性質を洩れなく記載した邦書を刊行するよりほかに途がない。

幸い戦後はもはや戦前のような独善主義ではこれからの科学の進歩に追隨

することができないという自覚が醒め、一方六十年の科学的訓練がわが国の科学者の心身を成長させたので、学界に明朗な協調の精神がみなぎり、各方面の研究者が一つになって母国の有機化学の確立と発展のために、この困難を克服しようとする気運が勃興して来た。わが国の有機化学のためには、まことに悦びにたえぬことである。このように、ちょうど溶液が自然に濃度を増して来て、ついに過飽和の状態にまでなって来ておったところへ、偶然私が一片の種を投じたため一度に結晶にかたまったとも思えるように、この大有機化学の刊行が決行されることになったのである。その編集の形式などに従来のしきたりとは幾分違うところがあり、見る人々によっては奇異の感を抱かれるかもしれないが、これは編集委員の非常な熱意と検討の結果であっていくらか理想に走った傾もあるが、諒としていただきたいと思う。またほとんど日本の有機化学界を総動員しての仕事なので、分注意をしては来たが、重複や誤植もさげえないと思う。この点は諸賢の御厚意によって補正して行きたいと考えておる。御叱正をいただくことができれば幸甚である。

昭和32年5月

小竹無二雄

第2卷 脂肪族化合物I

執 筆 者

なか がわ まさ ずみ
中 川 正 澄

大阪大学理学部 教授, 理学博士

はた かず おお
畑 一 夫

東京都立大学理学部 教授, 理学博士

ご とう りょう せう
後 藤 良 造

京都大学理学部 教授, 理学博士

あら き みき おお
荒 木 幹 夫

京都大学木材研究所

ほし の とし おお
星 野 敏 雄

東京工業大学 教授, 理学博士

やま ぎし かず おお
山 岸 和 夫

東京工業大学

(執筆順)

装 幀 原 弘

目 次

炭化水素

中川正澄

1. 飽和炭化水素	1
1.1 飽和炭化水素	1
2. 不飽和炭化水素	34
2.1 エチレン系炭化水素	34
2.2 ジオレフィン系炭化水素	53
2.3 ポリオレフィン系炭化水素	70
2.4 アセチレン系炭化水素	79

ハロゲン誘導体

畑 一夫

1. モノハロゲン誘導体	103
1.1 ハロゲン化アルキル	103
1.2 オレフィンのモノハロゲン誘導体	113
1.3 アセチレン化合物のモノハロゲン誘導体	118
2. ジハロゲン誘導体	119
2.1 <i>gem</i> -ジハロゲン誘導体	119
2.2 ハロゲン化アルキレンおよびハロゲン化ポリメチレン	122
2.3 ジハロゲンエチレン	129
2.4 ジハロゲンアセチレン	131
3. ポリハロゲン誘導体	132
3.1 メタンのポリハロゲン誘導体	132
3.2 エタンおよびエチレンのポリハロゲン誘導体	135
4. フッ素化合物	138
4.1 ペルフルオル化合物(フッ化炭素)	138
4.2 部分的にフッ素化された化合物	140
4.3 フルオルオレフィン	146

4.4	フルオールアセチレン	149
-----	------------	-----

アルコール

後藤良造・荒木幹夫

1.	総 論	151
1.1	生成および合成	156
1.2	物理的および化学的性質	185
1.3	検出および定量	224
2.	各 論	236
2.1	一価アルコール	236
2.2	二価アルコール (グリコール)	262
2.3	三価アルコール	273
2.4	四価アルコール	280
2.5	五価アルコール	284
2.6	六価アルコール	287
3.	無機酸エステル	292
3.1	一価アルコール	293
3.2	二価アルコール	307
3.3	三価アルコール	312
3.4	四価アルコール	318

エーテル

後藤良造・荒木幹夫

1.	総 論	321
1.1	合 成	321
1.2	性 質	327
2.	各 論	329
2.1	飽和エーテル	329
2.2	不飽和エーテル	339
3.	グリコール環状エーテル (エポキシド)	343
3.1	1,2-グリコール環状エーテル (1,2-エポキシド)	344
3.2	1,3-グリコール環状エーテル (1,3-エポキシド)	364

イオウ化合物

星野敏雄・山岸和夫

1. メルカプタン	367
1.1 一価メルカプタン	370
1.2 二価メルカプタン	375
1.3 三価メルカプタン	377
2. スルフィド	377
2.1 モノスルフィド	378
2.2 アルキレンスルフィド (環状スルフィド)	382
2.3 二価スルフィド	384
3. ジスルフィド	384
4. スルホニウム化合物	387
5. チオアルデヒド	389
6. チオケトン	391
7. メルカプタールおよびメルカプトール	392
8. チオ酸	394
8.1 モノチオ酸	394
8.2 ジチオ酸	395
8.3 チオアミド	396
9. スルホキシドおよびスルホン	397
9.1 スルホキシド	397
9.2 スルホン	399
10. スルホン酸	401
11. スルフィン酸	408
12. アルキルチオ硫酸	410
13. アルカンチオスルホン酸	410
索引	411

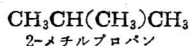
炭 化 水 素

中 川 正 澄

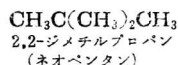
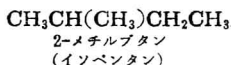
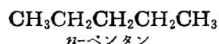
1. 飽和炭化水素

1.1 飽和炭化水素

不飽和結合を含まず、また環構造をも含まない炭化水素を脂肪族炭化水素*と称する。その最低級員はメタン CH_4 であって全有機化合物中最も簡単な構造をもち、脂肪族化合物の母体であるのみならず有機化合物分類の出発点となる物質である。エタン CH_3CH_3 はメタンの水素1個をメチル基で置換したとみなされるし、プロパン $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ はエタンの水素1個をさらにメチル基で置換したものである。したがって脂肪族飽和炭化水素は一般式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ をもってあらわすことができる。プロパンの水素1個をメチル基で置換する場合には二種の可能性があり、*n*-ブタンおよび2-メチルプロパンの二異性体が存



在することとなる。さらにペンタンにおいては、つぎの三異性体が存在する。炭素数の増加とともに異性体の数は急激に増加し、たとえばオクタンでは18種、エイコサン



$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ では366,319種の異性体が可能である。表1.1に異性体の数を示した。低級のアルカンではこれらの異性体はすべて知られているが高級員では全部が知られているわけではない。

1.1.1 存 在

アルカンの天然資源としてもっとも重要なものは天然ガスおよび石油である。天然ガスはメタンを主成分とする“乾ガス”と油田地帯にみいだされる“湿ガス”があり後者は

* アルカン (alkane) またはパラフィン (paraffin) ともいう。

メタン以外の高級アルカンを含んでいる。メタンはまた炭層中に多量に含まれている場合

表 1.1 炭素数と異性体数

炭素数	異 性 体 数
C ₈	18
C ₉	35
C ₁₀	75
C ₁₁	159
C ₁₂	355
C ₁₃	802
C ₁₄	1,858
C ₁₅	4,347
C ₂₀	366,319
C ₂₅	36,797,588
C ₃₀	4,111,846,763
C ₄₀	62,491,178,805,831

がある。天然ガスはわが国においては新潟県、千葉県などにみいだされている。

石油はメタンからヘプタコンタン C₇₀H₁₄₂ くらいに到る種々の炭化水素の混合物である。その組成は産地によってことなるが米国ペンシルベニア油田のものが最もアルカンに富んでいる。石油の高沸点部から得られる固体のパラフィンロウ、コーカサスおよび東ヨーロッパに産するオゾケライト（地ロウ）も高級アルカンの混合物である。生物界にもアルカンはみいだされている。米国产マツ科植物 (*Pinus jeffreyi*, *P. sabiniani*) の精油中には *n*-ヘプタンが

存在し¹⁾、キャベツの葉からは *n*-ノナコサン C₂₉H₆₀ が抽出されている²⁾。リンゴ表皮のロウ様物質が C₂₇~C₂₉ のアルカンであり、ヘプタコサン C₂₇H₅₆ およびヘントリアコンタン C₃₁H₆₄ がミツロウに含まれていることが知られている。

1.1.2 製 法

a. アルカン混合物からの単離 石油を化学的に処理して不飽和炭化水素その他の不純物を除去してから精密分留によって純粋のアルカンを単離することができる。しかし複雑な混合物からその成分を単離するのは必ずしも容易ではない。側鎖のない *n*-パラフィンを石油中から単離するには尿素やチオ尿素との包接化合物 (clathrate compounds, Einschlussverbindungen) が利用できる³⁾。

b. 合成法 アルカンの合成法としては Wurtz によるハロゲン化アルキルの金属による縮合反応、Frankland によりみいだされたアルキル亜鉛による合成法などが古くから知られている。比較的近年になって内燃機関燃料としての性能を研究する目的をもって主として米国においてアルカンの合成が詳細に研究された⁴⁾。アルカンの一般的合成法としてはつきのごときものをあげることができる。

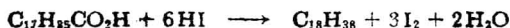
(i) ハロゲン化アルキルの還元 ハロゲン化アルキルはナトリウム、ナトリウムア

1) R. Scheuble, C. A., 37, 5603 (1943). 2) H. A. El Mangouri, *Biochem. J.*, 31, 1978 (1937).
3) W. Bailey, R. A. Bannerot, L. C. Fetterley, A. G. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 2125 (1951).
4) C. E. Boord, *Ind. Eng. Chem.*, 41, 609 (1949).

マルガム、ナトリウムとアルコール、亜鉛と塩酸¹⁾、亜鉛-銅カップル、亜鉛末とアルコール、水素化アルミニウムリチウムなど種々の還元剤によって炭化水素を生成する。ハロゲン化アルキルは対応するアルコールから比較的容易に得られる場合が多いのでこの方法はアルコールを炭化水素にかえる方法として優れている。

(ii) ケトン、アルデヒドの還元 ケトンはヨウ化水素酸または赤リンとヨウ化水素酸と加熱するとアルカンを生成する。またケトン、アルデヒドを五塩化リンと処理して、二塩化物にかえてから還元してもよい。亜鉛アマルガムと塩酸による還元、すなわち Clemmensen 還元もよくもちいられる。たとえばこの方法によりヘプタコサン $C_{27}H_{56}$ 、ノナコサン $C_{29}H_{58}$ などが合成された²⁾。

(iii) カルボン酸の還元 高級脂肪族カルボン酸を赤リンおよびヨウ化水素と 200~250° に熱するとアルカンが生ずる。たとえばステアリン酸はオクタデカンをあたる。

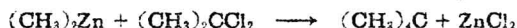


またカルボン酸を水素化アルミニウムリチウムで対応するアルコールに還元し、これを (i) にしたがって炭化水素とすることもできる。

(iv) 有機金属化合物の水による分解 グリニャール試薬またはアルキル亜鉛に水または希酸を作用させると次式のようにアルカンが生成する。



(v) 有機金属化合物とハロゲン化アルキルの反応 有機金属化合物にハロゲン化アルキルを反応させるとアルカンを生成する。たとえば 2,2-ジクロロプロパンはジメチル亜



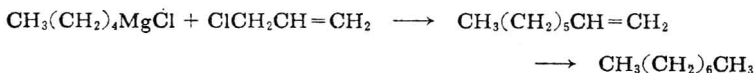
鉛と反応して 2,2-ジメチルプロパンを生成する。またヨウ化アルキル亜鉛も同様に反応してアルカンを生成する³⁾。グリニャール試薬もハロゲン化アルキルと反応してアルカンを生成する。たとえば臭化エチルマグネシウムと 2-メチル-2-クロロプロパンをヨウ化第一銅の存在下に反応させると 2,2-ジメチルブタンが生成する⁴⁾。しかしこの反応はオレフ



ィンを副生することがあるので注意を要する。この反応はハロゲン化アリルのような活性

1) F. C. Whitmore, H. F. Orem, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2573 (1938). 2) S. H. Piper, *Biochem. J.*, **25**, 2072 (1931). 3) H. Markownikoff, *Ber.*, **33**, 1905 (1900). 4) R. E. Marker, T. S. Oakwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2598 (1938).

なハロゲン化合物にしばしば適用される。たとえば塩化ペンチルマグネシウムと塩化アルルの反応で1-オクテンをつくり、これを還元して *n*-オクタンが合成された。



(vi) 脂肪酸の脱炭酸 脂肪酸のアルカリまたはバリウム塩を水酸化アルカリまたはアルカリ土類酸化物と加熱すると脱炭酸を起しアルカンを生成する。この反応は特に低級脂肪酸の場合に好結果を与え、たとえば酢酸ナトリウムをソーダ石灰と加熱すると好収量でメタンが得られる。高級脂肪酸の場合にはこの方法ではケトンを生ずるのでナトリウム



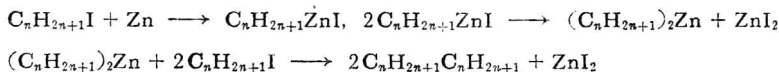
メチラートと加熱する方法がもちいられる。この反応は二塩基性酸にも適用できる。

(vii) Wurtz の反応 臭化アルキル、ヨウ化アルキルのエーテル溶液にナトリウムを加えるとアルカンを生成する。この反応の中間体はアルキルナトリウムであると考えら



れている。この反応によりヘキサコンタン $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$ 、ドヘキサコンタン $\text{C}_{62}\text{H}_{126}$ 、ヘプタコンタン $\text{C}_{70}\text{H}_{142}$ などの高級アルカンが合成された。脱ハロゲン剤として銅粉、銀粉がもちいられることもある。2種のハロゲン化アルキルの等モル混合物をもちい、両者の縮合したアルカンを合成することも可能であるが、混合物から目的物を単離するのに困難をとまなり場合が多い。Wurtz の反応は微量のアセトニトリルの添加によって著しく促進されることが知られている¹⁾。

(viii) Frankland の反応 ハロゲン化アルキルを亜鉛末とともに封管中で加熱すると Wurtz の反応と同様のアルカンを生成する。この場合にも中間にハロゲン化アルキル亜鉛を生ずるものと考えられる。

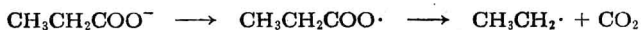


(ix) Kolbe の反応²⁾ 脂肪酸塩の水溶液を電気分解すると酸の陰イオンは陽極で放電し二酸化炭素とアルカンが生成する。カプロン酸カリウム溶液を電解した場合に陽極側



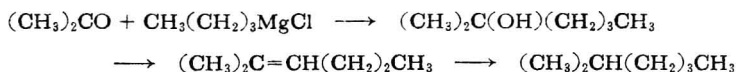
1) A. Michael, *Am. Chem. J.*, **25**, 419 (1901). 2) A. W. H. Koibe, *Ann.*, **69**, 279 (1849); B. C. L. Weedon, *Quart. Revs.*, **6**, 380 (1952).

で過酸化ジカプロイルおよびカプロン酸が単離されたので、中間体は過酸化ジアシルであり、これが遊離アルキル基と二酸化炭素に分解するとも考えられるが、一方プロピオン酸の電解の場合には常にエチレンの副生がみとめられ、また生成物中にプロピオン酸エチルがみだされることは中間体が遊離アシルオキシ基であって、これが遊離アルキル基と二酸化炭素に分解する機構を支持する。すなわち、遊離アルキル基の不均化でオレフィンを生じ、遊離アシル基と遊離アルキル基からエステルが生成すると考えられる。



Kolbe 反応の機作については脂肪酸の酸素による直接酸化¹⁾、水酸イオンの放電によって生じた過酸化水素による脂肪酸の酸化²⁾などの説があるが、トリニトロトルエンを含む酢酸、酢酸ナトリウムを電解すると芳香核のメチル化の起ることから遊離メチル基が生成することは確実である³⁾。

(x) 不飽和炭化水素の接触還元 エチレン、アセチレンあるいはその誘導体を適当な触媒の存在下に接触還元すればアルカンを生成する。この方法は側鎖をもつアルカンの合成にひろい応用をもっている。すなわちケトン、脂肪酸エステルにグリニャール化合物を反応させて生成する *tert*-アルコールを脱水してオレフィンとし、これを接触還元することにより多数のアルカンが合成されている⁴⁾。たとえば 2-メチルヘキサンはつぎのようにして合成された。



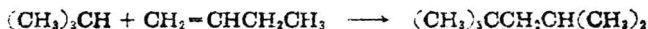
c. アルカンの工業的合成法

(i) Fischer-Tropsch 法 一酸化炭素と水素からニッケル触媒によってメタンが生成することは Sabatier らによってみだされた⁵⁾。のち Fischer および Tropsch は適当な触媒をもちいて一酸化炭素、水素より常圧下 200~350° の温度で液体炭化水素混合物

1) R. E. Gibson, *J. Chem. Soc.*, 127, 475 (1925). 2) S. Glasstone, A. Hickling, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1878. 3) L. F. Fieser, R. C. Clapp, W. H. Daudt, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2052 (1942). 4) G. Edgar, G. Calingaert, R. E. Marker, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1483 (1929); F. C. Whitmore, H. A. Southgate, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2571 (1938); 64, 1360, 1801 (1942); A. D. Petrov, E. P. Kaplan, *J. Gen. Chem.* (U. S. S. R.), 12, 99 (1942), [C. A., 37, 1983 (1943)]; A. D. Petrov, A. M. Pavlov, Yu. A. Makarov, *J. Gen. Chem.* (U. S. S. R.), 11, 1104 (1941), [C. A. 37, 3731 (1943)]; A. D. Petrov, V. I. Koptev, E. P. Kaplan, *Bull. acad. sci. U. R. S. S., Classe sci. chim.*, 1944, 152, [C. A., 39, 1617 (1945)]. 5) P. Sabatier, J. B. Sendrens, *Compt. rend.*, 134, 514, 689 (1902).

が得られることをみいだした¹⁾。一酸化炭素、水素は石炭を原料として水性ガス反応によりあるいはメタンと水蒸気を原料として工業的に容易に得られるので、この方法は石油合成法として注目され、種々の触媒について広範な研究が行われた。触媒はコバルトあるいは鉄、ニッケルを主体とし一酸化炭素の還元、還元生成物の重合の両反応を促進するものであるが、第一段階は触媒表面における炭化物の生成であると考えられ、ついで吸着された一酸化炭素が還元されて CH_2 となり重合してアルカンを生成すると考えられている。この際触媒表面に化学吸着された水素の存在するときには CH_2 はメタンに還元される²⁾。Fischer-Tropsch 法で得られるアルカンはほとんどすべて直鎖状であることが知られており、生成物中の分子量分布は反応条件すなわち触媒、反応温度、圧力によって著しく影響される。条件により低分子気体炭化水素を主生成物とすることも、固体パラフィン蠟を主体とすることも可能である。酸化ルテニウム触媒をもちい 150 気圧の加圧下に反応させると炭素数 170~670 の高融点パラフィンを生成することが知られている³⁾。

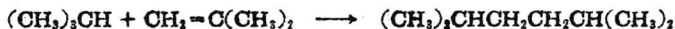
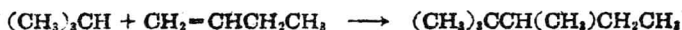
(ii) アルキル化反応 Ipatieff らは三フッ化ホウ素、ニッケル、フッ化水素などの存在下に低級のオレフィンはいソパラフィンと縮合して側鎖をもつアルカンを生成することをみいだした⁴⁾。たとえば 2-メチルプロパンは 1-ブテンと反応して 2,2,4-トリメチルペンタン (イソオクタン) を生成する。枝分れの多いアルカンは圧縮比の大きな航空機内



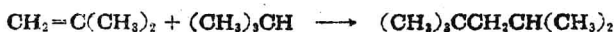
燃機関の燃料として重要であるため、アルキル化反応は各方面から研究された。Frey らは 300 気圧のもとで 2-メチルプロパンとエチレンを 500° に加熱すると 2,2-ジメチルブタンの生成することをみいだしている⁵⁾。塩化アルミニウム、硫酸もアルキル化反応の触媒として使用されるが、塩化アルミニウムをもちいる場合には n -アルカンもオレフィンによってアルキル化される。これは n -アルカンが塩化アルミニウムによってイソアルカンに転位してから反応するものと解されている。塩化アルミニウム触媒をもちいた場合には熱アルキル化の場合と違って 2-メチルプロパンとエチレンから 2,3-ジメチルブタンが生成する。この反応は連鎖機構により説明されている⁶⁾。アルキル化反応においては炭素-炭素結合の開裂 (クラッキング) をともなうことが多い。たとえば 2,2,4-トリメチルペンタ

1) F. Fischer, H. Tropesch, *Brennstoff-Chem.*, 4, 276 (1923); 7, 97 (1926); *Ber.*, 59, 830, 832, 923 (1926). 2) S. R. Craxford, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 946, 966 (1939); *J. Chem. Soc.*, 1939, 1604; F. Fischer, *Brennstoff-Chem.*, 39, 317 (1939). 3) H. Pichler, *Brennstoff-Chem.*, 19, 226 (1938). 4) V. N. Ipatieff, A. V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1616 (1935). 5) E. F. Frey, H. J. Hepp, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1439 (1936). 6) L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1778 (1945).

ンのエチレンによるアルキル化反応では異常生成物をあたえるが、これはトリメチルペンタンがまず脱アルキル化をうけて2-メチルプロパンおよび2-メチル-1-プロペンを生ずるものと考えられている。また塩化アルミニウムをもちいて、 -35° で2-メチルプロパンを1-および2-ブテンの混合物でアルキル化すると、主として2,2,3-および2,2,4-トリメチルペンタンと少量のイソドデカンを生成するが、これは塩化アルミニウムによって*n*-ブテンがイソブテンに転位するものとして理解できる。



硫酸によるアルキル化反応ではオレフィンの第三または第四炭素とアルカンの第一炭素とが結合する。たとえばプロピレンまたは2-メチルプロペンと2-メチルプロパンからそれぞれ2,4-ジメチルペンタンおよび2,2,4-トリメチルペンタンが生成する¹⁾。低温度における硫酸またはフッ化水素によるアルキル化反応は工業的に高性能燃料の合成に利用されている。



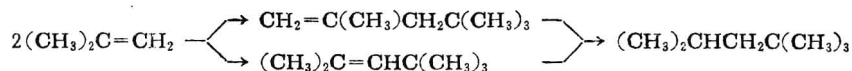
(iii) オレフィンの重合 オレフィンは加圧下に加熱すると重合してアルカン、オレフィンの混合物を生成する。たとえばエチレンを64気圧で 300° に加熱すると重合してアルカン、オレフィン環状化合物を生ずる²⁾。オレフィンはまた種々の触媒の存在下に容易に重合して二量体、三量体などを生成するがこれを還元してアルカンを合成することができる。触媒としてはアルミナ-シリカ³⁾、塩化アルミニウム⁴⁾、三フッ化ホウ素⁵⁾、亜鉛⁶⁾、リン酸⁷⁾、硫酸⁸⁾などがもちられる。工業的に最も重要なのは2-メチルプロペンの硫酸による重合である。すなわち加圧下に $20\sim 35^{\circ}$ で60~70%硫酸に2-メチルプロペンを吸収させ、ついで 100° に短時間加熱すると重合し、主生成物として二量体2,4,4-トリメチ

1) S. F. Birch, A. E. Dunstan, F. A. Fidler, F. B. Pinn, T. Tait, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 1079 (1939). 2) V. N. Ipatieff, H. Pinea, *Ind. Eng. Chem.*, 27, 1364 (1935). 3) F. H. Gayer, *Ind. Eng. Chem.*, 29, 958 (1937). 4) V. N. Ipatieff, O. Rutala, *Ber.*, 48, 1748 (1913). 5) M. Otto, *Brennstoff-Chem.*, 8, 321 (1927). 6) V. N. Ipatieff, R. E. Schaad, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 596 (1938); V. N. Ipatieff, B. B. Corson, *Ind. Eng. Chem.*, 27, 1069 (1935); V. N. Ipatieff, V. L. Komarewsky, U. S. P., 2,051,859 (1936). 7) W. R. Ormandy, E. C. Craven, *J. Soc. Chem. Ind.*, 47, 317 (1928).

ル-1-ペンテン, 2,4,4-トリメチル-2-ペンテンを 8:1 の割合で生成する。これを接触還元することによりイソオクタンが得られる。2-メチルプロペンは工業的には石油クラッキングガスの C₄-cut がもちいられる。C₄-cut は炭素数 4 の炭化水素を主成分とする留分であって、その組成の一例を表 1.2 に示した。

表 1.2 C₄-cut の組成

炭 化 水 素	含有量 vol %	炭 化 水 素	含有量 vol %
ブ ロ パ ン	微 量	2-メチルプロペン	15~20
n-ブタン + イソブタン	45~55	ブ タ シ エ ン	1~4
1-ブテン + 2-ブテン	30~32	C ₅ -炭 化 水 素	1

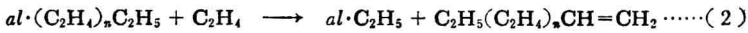
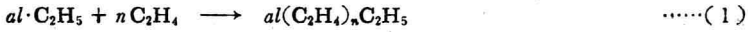


75~100° においては n-ブチレン類も 64~72% 硫酸にすみやかに吸収される (常温では 1-および 2-ブテンの吸収速度は 2-メチルプロペンの約 1/200 である)。n-ブチレン類はこの条件下では重合しにくい、C₄-cut を原料にした場合のように 2-メチルプロペンが共存すれば容易に共重合を起す。このようにして得られるイソオクタン混合物を還元することによりイソオクタン燃料を合成することができる。しかも冷硫酸による 2-メチルプロペンの選択的吸収の場合にくらべて収量は約 2 倍に達し、オクタン価はわずかに低い程度である。この方法はアルキル化反応と同様に高級燃料の工業的合成法として大規模に実施されている。リン酸触媒も硫酸と同様に使用されている。

エチレンの熱重合のときに 0.02% の酸素が存在すると重合物の収量が増大することが知られていたが¹⁾、現在この方法で 200°, 1000~2000 気圧のもとで微量の酸素の存在下にエチレンを重合して固体ポリエチレン (分子量 10,000~20,000) が工業的に合成されている²⁾。最近 Ziegler らはトリアルキルアルミニウムを使用するきわめて興味あるエチレンの常圧重合法をみいだした。すなわちトリエチルアルミニウムに四塩化チタンを混合したものを高沸点炭化水素に懸濁しこれにエチレンを導入すればただちに重合して固体ポリエチレンを生成する³⁾。反応機構の詳細は不明であるが、その第一段階は次式 (1) に示したようにトリエチルアルミニウム内におけるアルキル基の生長反応であると考えら

1) H. H. Storch, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 374 (1934). 2) E. W. M. Fawcett et al., *B. P.*, 471,590 (1937). 3) K. Ziegler, *Angew. Chem.*, **67**, 541 (1955).

れ、ついで式(2)に示したように追い出し反応によって高級炭化水素が生成するものと解せられている。この際助触媒である四塩化チタンはきわめて重要な作用をしていて生



$$al = Al/3$$

反応の速度を著しく増大するのみでなく生成するポリエチレンの分子量も激増することがみとめられている。

1.1.3 アルカンの物理的性質

a. 沸点 アルカンの低級員 ($C_1 \sim C_4$) は常温、常圧において気体であり $C_5 \sim C_{17}$ は液体であるが n -ヘキサデカン は mp 18.1° 、 n -ヘプタデカン は mp 22.0° であって融点が室温に近くなってくる。沸点は分子量の増加にともなって上昇するがその上昇率は次第に減少する。すなわちエタンの沸点はメタンより 73° も高いが n -ノナンと n -デカンの沸点の差は 23° であり、デカン以上では CH_2 1個あたりの沸点の上昇率は平均 20° くらいとなる。図 1.1 に n -パラフィンの炭素数と沸点の関係を示した。

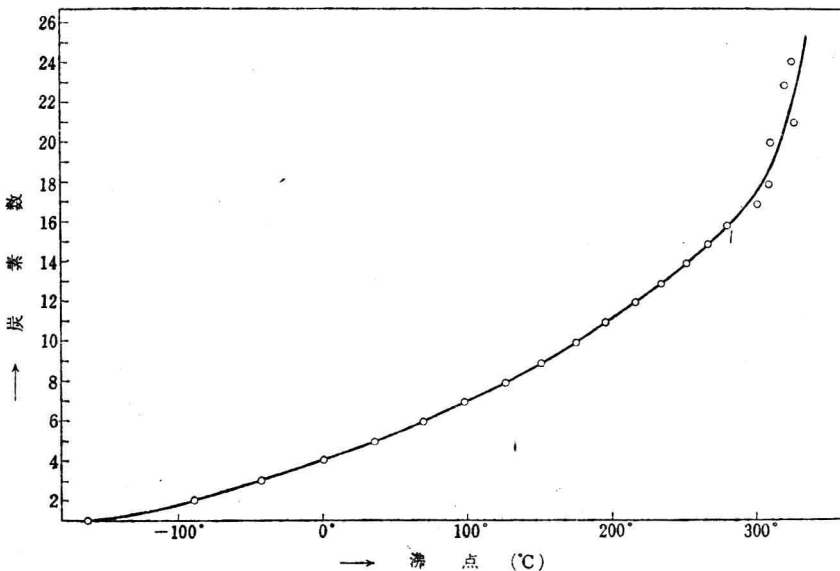


図 1.1 n -パラフィンの沸点