成，螢光消失，沈殿物生成等をへて，さらにこの分子化合物が活性剤ミセル中へ再分散されてその吸収スペクトルがさらに変化するものとされている。ところが非イオン性活性剤水溶液中での色素の変色は，単に色素がミセル中に含まれるようになるため，いわゆる溶媒効果を受けて吸収帯が移動し，吸光度が増減することに起因するものと考えられる。しかしこれについてはさらに検討を加えたい。

2) C.M.C. 決定法として従来行われてきた色素を指示薬として滴定する方法，吸収スペクトルの ε-c 曲線の屈折点を求める方法は非イオン性活性剤に対しては不適当であるため，λ_{max}-log c 曲線を画いてその屈折点を求めた。それによると単一試料の C.M.C. として約3～6×10^{-4} mole/l の値が得られた。また，非イオン性活性剤は精製不十分であると，明瞭なC.M.C.を示さないことが確かめられ，共に前報の結果とよく一致する。

(昭和 30 年 11 月，日本化学会膠質化学討論会(一部)講演)

(大阪大学産業科学研究所，堺市) (昭和 31 年 6 月 4 日受理)

シアノアセチレンに関する研究 (第1報)
シアノアセチレンの製法および性質 (その1)

村橋　俊介・滝沢　武夫・栗岡　昌平・前川　清二

緒　　言

シアノアセチレンについては古く 1920 年 Moureu[1] の研究以外に，わずかに Westernberg[2] が Moureu 法により少量これを合成し，マイクロウエーブによる C≡C，C≡N 結合の研究を行っている以外に報告が見当らない。このものの1分子の水素付加体に当るアクリロニトリルが，アセチレンと青酸から工業的に大規模に生産され，これに関連した化学が，すでに一成書[3]となっているのに比べると，シアノアセチレンに関する知見ならびに研究の僅少なことは驚くばかりである[4]。著者らはこのような事情からシアノアセチレンの知見を集めると同時に，このものの工業的な製法を考え，かつ応用研究を計画した。第1報ではシアノアセチレン製造のMoureu 法の改良 (協同研究者；滝沢武夫，栗岡昌平) と若干のシアノアセチレンの性質について (滝沢武夫，前川清二) 述べる。

合成は次式にしたがってアセチレンからプロピオール酸，プロピオール酸エステル，同アミドを経て，これを脱水してニトリルを得る Moureu の方法によって得たものであるが (Ⅰ～Ⅴ)，

$$HC{\equiv}CH + Na \xrightarrow[(液安)]{} \underset{(Ⅰ)}{HC{\equiv}C\text{-}Na}$$

$$\xrightarrow[(Ⅰ)]{CO_2} HC{\equiv}C\text{-}COONa$$

$$\xrightarrow{H_2SO_4} HC{\equiv}C\text{-}COOH \xrightarrow[(Ⅲ)]{C_2H_5OH} HC{\equiv}C\text{-}CO_2C_2H_5$$

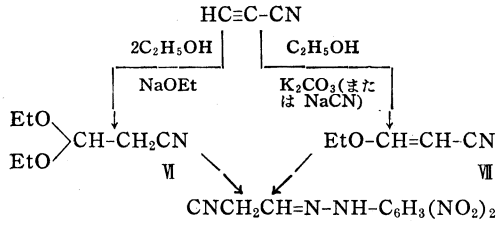
$$\xrightarrow[(Ⅳ)]{NH_3} HC{\equiv}C\text{-}CONH_2 \xrightarrow{-H_2O} HC{\equiv}C\text{-}CN \quad (Ⅴ)$$

これらの行程中アミド化およびその脱水の行程は，従来の方法では収率悪く，したがって総収率が悪かった。著者らはこの行程について，Ⅳでは液安中低温でこれをアミド化する方法で好収率 (95%) を得，Ⅴの脱水行程では五酸化リンを乾燥キシロール中に懸濁させておき，これにアミドを加える方法により (81% の好収率) シアノアセチレン合成の総収率を Moureu 氏法に比較して著しく改善することができた。上記のプロピオール酸エステルのアミド化は，これを上記以外の方法によって行う時は黄色粉末状の重合体と想像されるものを生じ，収率を著しく低下させることがわかった。

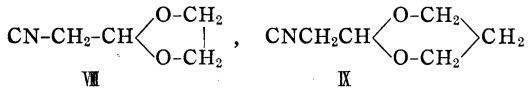
シアノアセチレンは mp 5°C，bp 42.5°C で Moureu の記載と一致し，その蒸気は刺戟性で強い催涙性で，燃えやすく皮膚に触れれば炎傷をおこし，その傷は容易に治癒しない。通常有機溶媒に易溶で常温で 200 倍容の水に溶解する。アンプル中に貯蔵する時は漸時にして着色し紫色を呈するが，蒸留によりごく微量の濃く着色した

1) C. H. Moureu, J. Ch. Bongrand, *A. Ch.* [9] **14**, 53 (1920).
2) A. A. Westernberg, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 199(1950).
3) 神原，"アクリロニトリルの化学" (1952) 高分子化学刊行会.
4) RC≡C-CN (R はアルキル，またはアリル) についてはかなりの文献がある.

残留物を残し無色の不変シアノアセチレンを回収することができる。希鉱酸に対しては安定であり，長時間接触せしめても不変であるが，アルカリ性試薬に対してすこぶる不安定でただちに黒紫色を呈し黒色膠状物質を析出する。銅および銀のアンモニア溶液でそれぞれ黄緑色，白色の沈殿を生じ，これが乾燥時火に近づけると爆発的に燃焼することは多くの CH≡化合物重金属塩と類似の性質である。容易にアルコールを付加し，ナトリウムアルコレート触媒では，2分子のアルコールを付加して，ジエチルアセタールを与え，炭酸カリウム（またはシアン化ナトリウム）の触媒量では1分子のアルコールを付加してビニルエーテルを生ずる（次式）。これらはいずれも鉱酸によって加水分解され，ジニトロフェニルヒドラジンと黄色結晶の，シアノアセトアルデヒドのジニトロフェニルヒドラゾンを与える。



エチレングリコール，トリメチレングリコールとはそれぞれ対応する環状アセタールを与える。



これに青酸の付加は塩化第一銅触媒下で行われ，同時に塩酸の付加が行われ，α-クロルサクシノニトリルを生ずる（次式）。



この際塩酸を加えない場合にも同様にクロルサクシノニトリルを与えることは次式の反応による生成塩酸の2次的な付加によったものと考えられる。

$$CuCl + HCN \rightleftarrows CuCN + HCl$$

シアノアセチレンは過酸化ベンゾイルを触媒として加え封管中 10 時間，70°C に加熱しても変化なく，ほとんど大部分は蒸留によって回収されるから，ラジカルによる重合性はとぼしいものと推察されるが，塩化アルミニウムによっては室温においてただちに黒変し，固化するところから見て，イオン重合を容易にするものと考えられる。

実　験　の　部

プロピオール酸

液体アンモニア中に金属ナトリウムの投入と，アセチレンの導入を同時に行い[5]，ナトリウムアセチリドを生成させ，アンモニアをほとんど完全に近く追い出した後，これを乾燥キシロールに懸濁させ，これをオートクレーブに移し，炭酸ガス加圧下に（初圧 50～60 atm）常温でかきまぜ反応させ，吸収にしたがって逐次炭酸ガスを補給し，反応圧力 40～60 atm 間に保つ。このカルボキシル化は長時間を要する。第1表に結果を示す。

アセチレンジカルボン酸の生成には次式の反応が推測される。

$$HC{\equiv}C\text{-}Na \longrightarrow HC{\equiv}C\text{-}COONa$$

$$HC{\equiv}C\text{-}COONa + HC{\equiv}C\text{-}Na \rightleftarrows NaC{\equiv}C\text{-}COONa + HC{\equiv}CH$$

$$NaC{\equiv}C\text{-}COONa + CO_2 \longrightarrow NaOOC\text{-}C{\equiv}C\text{-}COONa$$

したがってアセチレンの加圧下にカルボキシル化を行えば，アセチレンジカルボン酸の生成が抑制されるはずであり，事実，実験（7）はアセチレン分圧 20 atm の加

第　1　表

実験番号	液体アンモニア (cc)	Na (g)	反応時間 (day)	CO_2の吸収量(見掛け) (l)	(%)	HC≡C-COOH (g)	(%)	HO_2C-C≡C-CO_2H (粗)(g)	Na よりのカルボン酸収率 (%)
1	500	23	2	11	(50)	—	26.7	—	—
2	600	21.5	9	6.6	(31.5)	27.2	41.5	11.0	44.9
3	700	36.0	7	20.3	(57.8)	58.3	53.5	11.0	65.6
4	1400	64	10	14	(23.2)	83.2	44.3	26.0	60.8
5	1400	72	5	26.0	(37.1)	119.5	54.7	42.0	78.3
6	500	32.5	5	—	—	38.2	38.7	15.0	50.5
7	1400	85	16	32.8	(40)	164.0	63.5	23.5	74.5

5) R. Adams, "Organic Reaction" Vol. 5, p. 48 (1945), New York, John Wiley.

圧下に行われたもので，ジカルボン酸の生成がかなり抑制されていることが認められる。760 g の金属ナトリウムから作ったナトリウムアセチリドを 10 l のキシロールに懸濁させた大規模の実験を1度だけ行ったが，その結果はあまり良好でなく，プロピオール酸として 800 g，アセチレンジカルボン酸ジエチルエステルとして 150 g を得 (収率それぞれ 35.3%, 5.3%)，他に約 30 g の強刺戟性の液体を得た。

プロピオール酸エチルエステル

触媒としてトルエンスルホン酸を用い，ベンゼン，アルコール，水の共沸を利用して，脱水エステル化法を行い，エステルを得た。bp_{175} 75°～76°C (収率 87～75%)，他に β, β-ジメトキシプロピオン酸エステルに一致する[6] bp_{21} 92°～93°C と $bp_{2\sim3}$ 170°～180°C のトリメジック酸エステルに相当する，すなわちプロピオール酸エチルの 3 分子環状重合体に一致するものが得られる。

プロピオール酸アミド

プロピオール酸エチルエステルに，液体アンモニアの作用する時に最高の収率を与える。アンモニアに水の存在する場合，アルコール性アンモニアの場合，反応時間の短かすぎる場合，反応温度の上昇等は著しく収率を低下させる原因となることを知った。適当な反応条件は 100 g のプロピオール酸エステルを 500 cc の液体アンモニア (−60°C) 中に徐々に加え，この温度に 15～20 時間保った後，常温に放置してアンモニアを蒸発させ，真空乾燥する時はアミドを淡黄色結晶として収率よく得られる。前後5回の実験で500 g のエステルから335 g のアミドが得られた。収率は 95% に当る。このものはただちにつぎの反応に用いられる。mp 61°～62°C, Moureu の記載に一致する。

シアノアセチレン

実験はいずれも加熱にさき立ち，反応装置内を窒素ガスで置換した。五酸化リンを懸濁させた沸騰キシロール中で脱水を行い，生成したシアノアセチレンを 6°～8°C に冷却して捕集し，再蒸留し精製した。

第 2 表

No.	アミド (g)	P_2O_5 (g)	溶媒 (g)	シアノアセチレン (g)	(%)
1	3	10	な し	1.1	49.6
2	5	17	な し	1.0	27.1
3	5	20	トルオール 30	2.2	59.6
4	15	25	〃 25	7.7	69.5
5	20	42	〃 45	10.4	70.5
6	5	15	キシロール 35	3.0	81.5

6) C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **127**, 1199 (1925).

β, β-ジメトキシプロピオニトリル

メタノール 20 cc に金属ナトリウム (0.4 g) を溶解し，この溶液にシアノアセチレン 4 g (メタノール 20cc 溶液) を氷冷かきまぜながら滴下する。反応は烈しくおこり内容物は氷冷下にかかわらず，最高 10°C に達す。反応後アルカリを中和し，濃縮し，エーテルで抽出，水洗乾燥後蒸留する。bp_{30} 92.5°C，収量 4.6 g (50.8%)，n_D^{20} 1.4130。

分析　実測値　C 51.78%, H 7.37%, N 12.13%
$C_5H_9NO_2$ としての
計算値　C 52.17%, H 7.82%, N 12.17%

β, β'-ジエトキシプロピオニトリル (VI)

エタノールから上記同様にして収率 78% で得られる。bp_{10} 82°C，n_D^{21} 1.4140。

分析　実測値　C 57.74%*, H 9.38%, N 9.59%
$C_7H_{13}NO_2$ としての
計算値　C 58.7%, H 9.09%, N 9.78%

両者共に 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン-硫酸溶液で処理する時は加水分解されてシアノアセトアルデヒドの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン mp 168.5°～169.5°C ** の黄色結晶を与える。

分析　実測値　C 43.68%, H 2.98%, N 28.15%
$C_9H_7N_5O_4$ としての
計算値　C 43.37%, H 2.81%, N 28.11%

アルコールの付加の場合触媒としてシアン化ナトリウムのような弱塩基を用いる時は分離困難なる V, VII の混合物を生じ，ラウリルメルカプタン付加による定量分析で VII が約 30% 含有されていることを知った。すなわちシアン化ナトリウム 0.04 g，シアノアセチレン 2 g，エタノール 10 cc を 0°C で反応させ，この混合物 bp_{20} 97°C, 3.2 g が得られた。

2-シアノメチルジオキソラン (XIII)

シアノアセチレン 1 g，エチレングリコール 5 g，金属ナトリウム 1 g (5 g のエチレングリコールに溶解する) を上記同様に反応させると得られる。収量 1.2 g，無色粘稠液体 bp_{13} 95°C，n_D^{20} 1.4354。

* S. M. McElvain は [*J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2657 (1947)] β,β'-diethoxypropionitrile と β-ethoxyacrylonitrile の分留が困難なことを報告している．この場合恐らく分析値の不一致は少量のビニル化合物の混在しているためと考えられる．

** 粗結晶は mp 190°～194°C を示すが，酢酸エチルより再結晶を繰返すと融点が 169.5°C に下って一定となる．

7) D. W. Beesing et al., *Anal. Chem.* **21**, 1073 (1949).

分析　　実測値　N 12.38%

$C_5H_7NO_2$ としての計算値　N 12.10%

2-シアノメチル-1,3-ジオキサン (1X)

前記同様にしてトリメチレングリコールからテトラヒドロフラン溶媒中で氷冷下にシアノアセチレン 2 g と反応させ，bp_4 93°C の油分 2.0 g を得た。n_D^{20} 1.4460。

分析　実測値　C 57.03%，H 7.64%，N 11.64%

$C_6H_9NO_2$ としての

計算値　C 56.68%，H 7.14%，N 11.02%

クロルサクシノニトリル (X)

シアノアセチレンを封管中でシアン化水素およびニューランド触媒と共に 30°C に加温する。最初多量に生じた白色沈殿はやがて溶解消失し，油状物を析出する。油状物を集めて蒸留する。bp_{80} 74°C，刺戟性，易動性の液体である。

分析　　実測値　C 41.02%，H 2.66%

$C_4H_4ClN_2$ としての計算値　C 41.92%，H 2.62%

(東京大学理学部化学教室，東京都文京区) (昭和 31 年 6 月 5 日受理)

メチルエチルスルフィド ($CH_3CH_2SCH_3$) の廻転異性体

林　　通　　郎

序　　論

C-C, C-O, C-N, S-S, Si-Si 結合を内部廻転軸とする分子に関して，従来多数の研究が行われてきた。しかし C-S 結合を軸とする分子については二，三の研究があるのみである。メチルエチルスルフィドについては Rank ら[1]がラマン効果，赤外線吸収を測定し，廻転異性体は存在していないと報告している。一方 Scott ら[2]は蒸気圧の測定を行い，スペクトルの結果を考え合せて，ほとんど等しいエネルギーをもつ 2 種の異性体が液体において共存していると結論した。

著者はこの分子について新たに気体，液体，固体における赤外線吸収と，液体，固体のラマン効果を測定し，明瞭な廻転異性体存在の証明を得た。さらに振動スペクトルの帰属を行い，その分子形を考察した。

実験の概要

使用したメチルエチルスルフィドは Eastman Kodak Organic Chemicals の製品 (Serial No. 4270) で再蒸留して用いた (bp 66.5°C, n_D^{20} 1.4407)*。

ラマン効果は液体では室温において，固体では液体空気で冷却，固化して測定した。さらに 50°～−40°C の温度範囲で液体のラマン線の強度変化をみた**。

赤外線吸収は気体では室温における飽和圧で 4 cm セルを使用し，液体は室温で，固体は液体空気で冷却固化して測定した。2～15 μ の波長範囲は塩化ナトリウムプリズムを用いて Baird 分光器で，12～24 μ の波長範囲ではシュウ化カリウムプリズムを用いて Perkin-Elmer model 21 分光器で測定した。さらに 80°～25°C の温度範囲で 12～18 μ の波長範囲の気体のスペクトルの強度変化をみた。結果を第 1 表に示す。

異性体の存在

この分子の骨格振動の数は 1 種の分子形に対して 5 本であり，波数約 1000 cm^{-1} 以下にすべて存在すると期待される。この部分の液体，固体のラマンスペクトルおよび基準振動の計算値の中，$CH_3\cdots CH_3$ に関してトランス形および内部廻転角 $\theta=75°$ をもつ中間形に対する結果を第 1 図に示す***。以下 400 cm^{-1} より低い振動の部分に存在する骨格変角振動，600～750 cm^{-1} にある C-S 伸縮振動，970 cm^{-1} 付近の CH_3-CH_2 伸縮振動，その他の振動に分けて考察する。

骨格変角振動は 1 種の分子形であれば，2 本期待され

1) D. H. Rank, E. R. Schull, D. W. E. Axford, *J. Chem. Phys.* **18**, 392 (1950).

2) D. W. Scott, H. L. Finke, J. P. McCullough, M. E. Gross, K. D. Williamson, Guy Waddington, H. M. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 261 (1951).

* これまで報告されたこの分子の bp, n_D^{20} の中，最も信頼しうる値は bp 66.6°C, n_D^{20} 1.4403 である。D. T. McAllan, T. V. Cullum, R. A. Dean, F. A. Fidler, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3627 (1951).

** ラマン効果，赤外線吸収の実験方法に関しては S. Mizushima, "Structure of Molecules and Internal Rotation" (1954) Academic Press, New York を参照されたい。

*** 2-チアブタンの基準振動の計算および積の法則については別に報告するが，内部廻転角 θ は $CH_3\cdots CH_3$ に関してシス形の時を $\theta=0$ とする。