アルキルベンゼンの自働酸化における二、三の現象

(昭和31年5月15日受理)

山 田 恵 彦*

I. 緒 言

いわゆる「クメン法」の理により、アルキルベンゼンからケトンおよびフェノール類を合成する場合、化学的に最も問題の多い過程は、その酸化段階であって、これに関し第二ブチルベンゼン(SBBと略記)およびイソプロピルベンゼン(IPBと略記)を用いて検討し、二、三の興味ある実験結果を見出したので報告する。

II. 添加剤の効果

本酸化反応に有効な添加剤については別報^{1,2,3)}のごとくであるが、これらのうち、代表的と思われる化合物に、過酸化バリウムやイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドのソーダ塩(IPBHPNaのごとく略記)がある。このものの少量添加により、無添加の場合にくらべ、HPの実収率は著しく向上する^{1,3)}が、その機作について検討するに当たって、まず、この添加による本反応中のHPの安定化について、またさらにHP生成速度の変化等についてしらべてみた。

A. 過酸化バリウムによる酸化反応中のHPの安定化

1. 実験

a. 試料：SBBは*n*-ブタノールの脱水によってえられた*n*-ブチレンを、90% 硫酸触媒下に25~30°Cにてベンゼンと反応させ、その生成物をアルカリ洗浄後、ウィドマー型精留管を付して精留し、bp 172~175°Cの留分を用いた。また、IPBは、PP留分(市販プロパンガス、プロピレン含有率70%内外)により、SBBと同様に生成させ、bp 151~153°Cの留分を用いた。過酸化バリウムは硝酸バリウム(市販1級品)を25% カセイソーダ水溶液および30% 過酸化水素水(化学用)によりえた沈殿物を多量の蒸留水でよく洗浄後減圧乾燥⁴⁾、ヨウ素法によって100.6%の純度として分析されたものを用い、IPBHPNaは、84.5% IPBHP含有油を25% カセイソーダ水溶液で処理後、多量の石油エーテルでよく洗浄した白色結晶を用いた。

b. 装置：還流水冷管、酸素吹込管(内径5mmφ)および加熱用外套を有する全すり合わせガラス装置(反応管部は30φ×550mm、加熱はモノクロルベンゼンおよびキシレンの沸点を利用)ならびに、ステンレス製フリマゼ式オートクレーブ(内容1l)を用いた^{※1}。

* 東海電極製造株式会社技術研究所：神奈川県藤沢市。

- 1) 祖父江, 山田, 加藤, 日化第8年会講演, No. 9011, 9012 (1955).
- 2) 富田, 花輪, 山田, 加藤, 日化第9年会講演, No. 4063 (1956).
- 3) 投稿中, S. Yamada & T. Katô: "A Trial Procedure to obtain Methyl Ethyl Ketone from *sec*-Butylbenzene."
- 4) R.E. Kirk, D.F. Other, "Encyclopedia of Chemical Technology" vol. 10, p. 43 (1953).

c. 分析法：HPはヨウ素法(過剰の50% ヨウ化カリ水溶液および酢酸と、常温暗所密栓15分後分析)により、また、アセトフェノン(APのごとく略記)は、硫酸触媒、エタノール溶媒による2,4-ジニトロフェニルヒドラジン法によった。この際BaO₂は口別してHPを分析し、この分析値は酸分解によるメチルエチルケトンおよびフェノールの収量から正しいことが認められた。たとえば29.7% HP含有油を酸分解し、この分析値に対し97%に相当する粗メチルエチルケトンを蒸留分離し、また同じく95%に相当するフェノールをカセイソーダ抽出液よりブロマイド・プロメイト法で分析しえた。またHPと共存下に定量されるAPは、あらかじめ試薬APを用いて空実験し、同ヒドラゾンとの混融試験を行ってこの分析法を確認した。

d. 実験法：実験(1)：同一ガラス容器内に貯蔵したSBB(上記)を各100g上記ガラス管に充填し、過酸化バリウム2gを添加、酸素流速100~120 l/kg/hr、反応温度140±2°C(市販キシレンの沸点利用)^{※2}下に酸化させ、各酸化時間後、酸素を窒素に切りかえたのち、そのまま15~45分間続行し、この間3~5分ごとにHPを分析した。同じ操作を添加剤なしで並行に実施した。なお、酸素および窒素は市販のものを塩化カルシウムにより脱水して用いた。

実験(2)：SBB 200gをオートクレーブに充填し、120~125°C、10±1atm下(主として過剰酸素による)に、添加剤なしで酸化させ、最高HP含有率を通過してほとんどHPの誘導熱分解が終了するまで続行した。

実験(3)：IPB 100g, IPBHPNa 0.8gをガラス管に充填、130±2°C(モノクロルベンゼンの沸点利用)下に酸化(酸素流速は前項と同一)させ、無添加剤の場合をも並行に実験し、とくに分光光電比色計によりその着色度の比較を行った。

e. 実験結果：(1)：実験(1)の結果を第1表に示す。

番号	酸化停止時の HP (wt%)	酸化停止後の HP (wt%), カッコ内は停止後分析までの時間 (min)	BaO ₂ 添加の有無
1	4.39	4.35 (3), 4.38 (10), 4.37 (15)	有
2	7.53	7.42 (5), 6.90 (10), 6.68 (20)	
3	15.35	15.38 (5), 15.41 (10), 15.32 (20)	
4	17.09	17.10 (3), 17.12 (6), 17.12 (15)	
5	18.98	18.98 (5), 19.07 (10), 18.97 (15)	
6	24.31	24.31 (5), 24.27 (10), 24.23 (15), 24.18 (20)	
7	2.18	2.18 (15), 2.18 (30)	無
8	3.02	2.76 (15), 2.43 (45)	
9	9.51	9.45 (3), 9.27 (9), 9.12 (15)	
10	12.12	11.92 (5), 11.69 (10), 11.47 (15), 11.28 (20)	
11	19.55	19.00 (5), 18.25 (10), 17.72 (15), 17.18 (20)	

※1 器壁、および不純物の影響が大きいのので、反応容器は前者はクロム酸混液、モノゲンおよび蒸留水の順に、後者はモノゲン、蒸留水の順によく洗浄したのち反応を行った。

※2 工業的常用温度より高いのは、HPの安定状態の検討を目的としたからである。ちなみにIPBHPは140°Cまで熱的に安定との説がある(M.S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, *J. Org. Chem.* 15, 753 (1950)).

(2) : 実験(2)の結果の代表例を第1図に示す。

(3) : 実験(3)の結果を第2表および第2図に示す。

ただし、分光光電比色計による着色度の測定は λ (波長)=4800 Åを用いて実施し、容器は内径で13×28×39 mm(壁厚2 mm)のガラス容器を使用した(光の通過方向の試料の長さは13 mm)。この波長を用いたのは、あらかじめ、各試料の各波長における吸収特性をしらべたところ、とくに顕著な吸収点が見出されなかったため、試料の色である黄色の補色をとったので、黄色度というべき測定値である。この場合の透過度 τ を、原料IPBの透過度 $\tau_0=0.92$ と比較し、それぞれ3回ずつ測定してほとんど同一値をえた。また、参考のため別報⁹⁾より、試料の酸含有量を転載した。

	第 2 添加剤を用いない場合					IPBHPNa 添加の場合				
	HP (wt%)	8.4	14.6	22.3	25.3	29.2	13.9	19.1	27.3	35.7
τ		0.80	0.65	0.63	0.48	0.21	0.92	0.92	0.90	0.83

第 2 図

ただし、HP, AP は wt%, 黄色度は $\log \tau / \log \tau_0$, 酸は一塩基酸として $\times 10^{-5} \text{mol}$ とした。

2. 実験結果の考察

a. 実験(1)

の場合：第1表によれば、反応中の過酸化バリウムによるHPの安定化する現象はきわめて明確であって、各測定時に油に含有するHP以外の熱分解誘導副生物の影響は、無添加の場合にくらべて皆無に等

しいと判断される。ただし番号2. の場合は窒素による過酸化バリウムの分散が不十分であったためか若干分解の傾向を示し、また6. の場合はHPの含有率が高いためか、僅かながら同じ傾向を示している。

これに対し、無添加の場合は、HP含有率の増大とともに、かなりの分解を示し、各酸化停止時のHP含有率を $[\text{HP}]_0$ とし、その後の含有率を $[\text{HP}]$ として、 $\log\{[\text{HP}]/[\text{HP}]_0\}$ を停止後の時間 t に対してプロットすれば、第3図のごとくなる。

これによって各場合のHPの熱分解速度は見掛上、 $[\text{HP}]$ に関し1次的であることが認められ、これは次の実験(2)の結果と対応する。第3図に示した数字は第1表の実験番号で

$$\log\{[\text{HP}]/[\text{HP}]_0\} = -kt$$

(すなわち、この k は $-d[\text{HP}]/dt = k[\text{HP}]$ の k と同じ)における k の値はそれぞれ 1.2×10^{-3} , 1.6×10^{-3} , $2.8 \times 10^{-3} / \text{min}$ となり、 $[\text{HP}]_0$ の値と、この範囲内ではほぼ1次的な関係にあることも興味深い。

b. 実験(2)の場合：第1図における $[\text{HP}]$ の対数を取り、

これを時間 t に対してプロットすれば第4図のようになる。この場合実験(1)の $[\text{HP}]_0$ に対応する値は問題の性質上やや不明瞭のためこれをとらなかった。

これによって、この場合にもHPの分解速度は、 $[\text{HP}]$ に関し1次的であることが認められたが、この定数は第4図の $t=21$ の点を境界としてかなりの相違を示す。かりに第1図の最高到達 $[\text{HP}]$ までを α 部、この境界までを β

部、これ以後を γ 部と名づけ、 β , γ 両部の試料につき塩化第二鉄溶液によるフェノールの定性分析を行った結果、 β 部には存在せず γ 部にはすべて存在することが明らかとなった。また、この反応終了後、生成物を分留してbp 70~80°Cの部分の2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンを生成させ、これがメチルエチルケトンであることを確認した。したがって副生成酸(低沸点副生成酸は加圧のため系内に残存)が $\alpha \rightarrow \beta$ となるにつれて蓄積され、 γ 部に至って、ケトン、フェノールへの酸分解が行われるに至ったものと考えられる。第1図については後にも解析するが、以上から実験(1)の第3図は、第1, 4図の β 部に対応するものと考えられる(ただし、使用気体、温度、圧力等の条件は異なる)。

c. 実験(3)の場合：酸化反応で、HPの実収率が不良な時は油の着色が著しいことは従来経験されたところであるが、こ

で分光光電比色計によって定量的に測定した第2図の結果は、この黄色化が副生する AP 量や酸量と並行な関係にあることを示すもので、当所における中間規模試験（酸化量 70~500 kg）においても、全く同様な関係が確認された。IPBHPNa を用いた場合、とくに着色現象が少ないので、その代表例としてここに示したのであるが、これは本添加剤が他種と異なり、この温度で反応油に溶解することにもよるように考えられる。添加剤使用の場合、いずれの試料も酸分は 0 であり⁵⁾、AP 量も測定不能程度のこん跡量 (35.7 HP% で、0.05% 以下) であった。

B. 添加剤の HP 生成速度への影響

従来、この問題は単に算術的比較のみで論じられていたが、ここでは添加剤の存在または存在しない場合における反応中に生成する HP の含有率に対応する生成速度 $d[HP]/dt$ を比較の対象とし、添加剤存在下においても副生物を完全に抑えることはできないという事実^{1,3)} から、存在の場合と存在しない場合との生成速度の差（比ではなく）をとることにした。

1. 実験方法

原料は種々な純度^{※3}の SBB および IPB、装置その他の条件は A-1-b, d 項の中ガラス管使用の場合に同じ。

2. 実験結果および考察

a. 回収 SBB を用いた場合：過酸化バリウムを添加して前節で述べた方法により酸化した油を減圧加熱して $52 \sim 55^\circ\text{C}/10 \sim 13\text{mmHg}$ 下に留出した回収 SBB を用いた例を第5図に示す。

第5図

添加剤使用量は対油 2% でその種類をカッコ内に示す^{※4}。反応温度は $130 \pm 2^\circ\text{C}$ 、HP の生成速度の差、すなわち $\Delta d[HP]/dt$ は、0 a 0 b 型ともいふべき経過をたどる。すなわち 0 (ゼロ) は差がないという意味、a, b はそれぞれ正数をあらわし、 $a < b$ すなわち b の方が a よりも差が大きいという意味である。

b. 未使用 SBB を用いた場合：第6図に示すように 0 ab 型

第6図

である。ただし、反応温度は $130 \pm 2^\circ\text{C}$ 、過酸化バリウム 2%、ホウ砂(化学用1級) 2% 添加いづれも第6図の結果となる。

c. 純度不良の SBB の場合：添加

剤を用いず、鉄容器（大きさ、形状は前記ガラス管と同じ）中 $130 \pm 2^\circ\text{C}$ で HP 12.5% まで酸化し、未反応部を減圧回収して 44% HP 油をえ（44% 以外の大部分は SBB の沸点以上の副生物の意）、これをそれぞれ未使用 SBB に対し 2% だけ加え、さ

らに過酸化バリウム 2% を添加し、HP の誘導熱分解を避ける意味で $118 \pm 2^\circ\text{C}$ で酸化を行うと第7図のように 0 ba 型を示す（ただし、この場合の反応はガラス管中で行った）。

d. IPB の場合：第8図に回収 IPB の場合の例を示す（反応温度は $130 \pm 2^\circ\text{C}$ 、過酸化バリウム 2% 添加）。SBB の場合と同様 0 a 0 b 型であるが、未使用ないし酸アルカリ洗浄が十

第7図

分な場合は 0 ab 型を示し、0 の期間は $[HP] \geq 35$ にも達する。

以上の結果から原料純度の良好な場合

は $\Delta d[HP]/dt = 0$ の期間が長く、かつ、0 ab 型で 0 a 0 b 型とはならない。逆に純度不良の場合には 0 ba 型を示す。このことは最も通常な例である 0 a 0 b 型において、a 期間に添加剤がまず酸化に好ましくない不純物の影響を抑制したのち定常状態に移り、b 期間では無添加の場合の急速な $[HP]$ の分解をとまなうことをよく防止しているものと考えられ、原料純度不良の場合は、もはや添加剤の量が不十分なため逆に 0 ba 型となっていると考えられる。また純度良好の場合に最初の 0 期間が長大で、次の 0 期間が全く存在しないことは興味深い。今後さらに純 HP を使用してモデル実験を行えば具体的な解析が可能と考えられる。

III. アセトフェノンの生成速度

アセトフェノン (AP) の生成速度については、HP のそれと異なり従来は検討されていないが、とくに SBB の場合には、その生成が IPB にくらべ著しいのでこれについて考察を加えた。

A. 実験

実験法は前述 II-1-a~d に準ずる。ただし場合により、ステアリン酸ソーダ、炭酸ソーダによる通常の常圧乳化酸化法⁶⁾を採用した。

B. 実験結果と考察

1. 前掲第1図の場合：第1図の AP 含有率すなわち $[AP]$ を時間 t で微分し、 $0.81 \times (d[AP]/dt)$ を 1 時間ずつくり上げてプロットしたのが▲印で示した値であり、これは図のように $[HP]$ の生成曲線上にほぼおのる。このことは $d[AP]_t/dt$ が $[HP]_{t-1}$ に比例することを意味し、とくに β, γ 部では既述のように、 $d[HP]/dt = -k[HP]$ であるからこれらの関係を組合せて、容易に $[AP]$ と t の関係式を導くことができる。

2. 第6, 7図の場合：この場合の $d[AP]/dt$ を図から求めて $[HP]$ に対してプロットすれば、それぞれ第9, 10図のようになる。

6) G.P. Armstrong, R.H. Hall, D.C. Quin, *J. Chem. Soc.* 1950, 666; *Nature* 164, 834 (1949).

※3 本反応は連鎖反応であるため、原料不純物の影響は著しいが、この意味の不純物の定量的説明は確立されていない。

※4 比較のため用いた Na_2SiO_3 は化学用水ガラスを 130°C で乾燥し粉砕して供試した。

3. 考察：以上の数例から、AP の生成速度は、対応する [HP] と密接な関係を有し、とくに常圧、SBB の場合には、これらが比例関係を有することを知った。第 9, 10 図で、添加剤の有無による $d[AP]/dt$ の [HP] への傾斜を比較すると、原料純度の差がよく示されていることがわか

第 9 図

第 10 図

る。従来 HP の生成速度論は AP のような副生物は一応考慮の外において計算を行っているが、このような関係が認められた以上、見掛の HP の生成速度は副反応を考慮しないわけにはいかないと考えられる。AP の場合についていえば、その根源は $ROOH \rightarrow RO_2 \cdot + \cdot H$ によるパーオキシ基ではなく、オキシ基すなわち、たとえば

(ただし $R = C_6H_5CH_2C_2H_5C$)

のごとく考えられ、他の副生物 (アルコール類、スチレン類) もオキシ基に起因することが考えられるが、これらの副生物を総合的に分析考察しなければ速度方程式を導くことはできない。

今 AP 類の生成を考慮しないで計算された増尾、村上による κ -シメンの場合の式⁷⁾

$$\log \{ ([HP]_{\infty}^{1/2} - [HP]_0^{1/2}) / ([HP]_{\infty}^{1/2} - [HP]^{1/2}) \} = k_1' \cdot t/2$$

を、著量の AP 副生をともなう SBB の場合に照らすと、第 11 図に示すように、本式を満足する結果を示す。

ただし第 11 図中、a, b, c は 85°C における乳化酸化による例で、たとえば c において [AP] は $t=20, 30$ 時間でそれぞれ

7) 増尾、村上、工化 55, 264 (1952)。

3.3, 6.4%, 対応する [HP] はそれぞれ 7.5, 8.8% である。d は第 1 図に示した加圧酸化の他の例より引用した。なお本式で定義される $[HP] = [HP]_0$ なるときの t は第 11 図 a, b, c, d に対しそれぞれ 35, 34, 50, 36 時間を用いた。また $[HP]_{\infty}$ はそれぞれ 8.5, 7.5, 8.8, 22.8% である。

この実例からも HP の生成速度論が、しばしば著量の副反応をともなう段階にまで拡張されがちであることが知られる。

第 11 図

IV. 総 括

第二ブチルベンゼンおよびイソプロピルベンゼンの自働酸化反応における添加剤の効果、および前者におけるアセトフェノンの生成速度について検討し次の結果をえた。

1. 酸化反応中、過酸化バリウムはヒドロパーオキシドの安定化に役立ち、添加剤を使用しないときのヒドロパーオキシドの分解速度はそれ自身の濃度に対し 1 次的である。
2. イソプロピルベンゼンヒドロパーオキシドのソーダ塩は、イソプロピルベンゼンの酸化反応に添加されると、油の黄色化を著しく減少させ、添加しないときの黄色度の増大は副生するアセトフェノンや酸類の増大と並行関係にある。
3. 添加剤の使用によるヒドロパーオキシドの生成速度の、対応するヒドロパーオキシド濃度に対する関係を論じ、これが酸化原料純度と密接な関係を有することを図示した。
4. 第二ブチルベンゼン酸化の場合、アセトフェノンの副生速度は対応するヒドロパーオキシド濃度と一定の関係を有し、ヒドロパーオキシド生成論に一つの示唆を与えるものである。

本研究に当り終始御教導と討論を賜った東大祖父江教授、御指示と激励をいただいた当所野間口所長に深謝し、あわせて御助言をえた諸橋又蔵、加藤時雄両氏、実験に協力された宮窪載泰、田田泰三の諸氏に感謝するとともに、発表を許可された会社当局に謝意を呈する。