p -キシレンの液相空気酸化により製造したテレフタル酸中の不純物†

(昭和 39 年 8 月 8 日 受 理)

重 康 素 夫・尾 崎 多 計 雄*

可変原子価を有する金属塩触媒と開始剤を用い、 p -キシレンを液相空気酸化して得られるテレフタル酸は、一般に黄色ないし淡黄色に着色している。そこでこの着色物質を分離確認することを目的として研究を行なった。まず種々の分離法を検討した結果、テレフタル酸をエチルエステルとし、着色留分を濃縮した後、活性アルミナ-カラムクロマトグラフィーに通すことにより、分離が可能であることを見出した。この方法により着色留分を分離した結果、主として無色結晶および黄色結晶が得られ、前者は 4,4'-ジカルボキシベンゾフェノン、後者は 3,6-ジカルボキシフルオレノンであることを確認した。

1 緒 言

p -キシレンの液相空気酸化により製造したテレフタル酸は、一般に淡黄色を呈している。これは、主として、ラジカル連鎖機構^{1)~2)}で進行する p -キシレンの液相空気酸化において、連鎖の進行過程で生成する副反応生成物に由来するものと考えられる。

p -キシレンの液相空気酸化により生成する副反応生成物については、従来小林³⁾、小方⁴⁾および Lolland⁵⁾により、種々のカルボニル化合物、フェノール類、アルコール類ならびに高級炭化水素類などが見出されているが、テレフタル酸中に含まれている副生成物、とくに着色性物質の研究は発表されていない。

著者は、 p -キシレンを液相空気酸化して得られたテレフタル酸中の微量成分を分離検討した結果、不純物として無色および有色の成分を単離することに成功し、あわせてその構造の確認を行なったので報告する。

2 実 験 方 法

2.1 試料の調製法

2.1.1 p -キシレンの酸化 前報¹⁾(実験番号 22)と同様に行なった。

2.1.2 酸化生成物の処理法 図1にしたがって 2.1.1 で得られた反応生成物を処理した。

図1において、試料Aは製品テレフタル酸であり、BはAより酢酸に対する溶解度の大きい反応中間生成物が多量に含まれている母液よりの回収酸である。

2.1.3 副生成物の分離 上記AまたはBを図2にしたがって、無触媒下にエチルエステルとし、生成物を減圧蒸留し4留分に分取した。ここでエステル化を無触媒で行なったのは、触媒を使用することにより試料中の成分が他の生成物に変化することをさけるためである。

減圧蒸留はリービッヒ管付クライゼンフラスコを用いた。減圧

図1 反応生成物の処理系統図

図2 副生成物の分離系統図

蒸留により得られた着色留分からの副生成物の分離法として、溶媒抽出法、イオン交換樹脂による法ならびにカラムクロマトグラフ法(吸着剤は活性アルミナまたはシリカゲル)などを検討したが、最も分離効果の良好な方法は、活性アルミナを用いるカラムクロマトグラフ法であることがわかったので、最適処理条件を検討し図3にしたがって処理した。

クロマトグラフ処理は、活性アルミナ 50 g を水飽和クロロホルム 50 ml に加えてよく混合し、これを直径 3 cm、長さ 40 cm のカラムに充填し、クロロホルムをアルミナ表面から 1 cm のところまで抜き、さらにシクロヘキサンを 50 ml 加えてクロロホルムと置換しておき、これに試料 10 g をシクロヘキサン 30 ml に溶解した試料溶液を加え、図3に示した溶出液で順次溶出を行なった。

図3において C-1 は着色留分を一夜放置中に結晶化分離した

† 本報を「アルキルベンゼンの酸化に関する研究(第2報)」とする。

* Motoo SHIGEYASU, Takeo OZAKI 丸善石油株式会社中央研究所: 和歌山県海草郡下津町。

1) 重康, 工化 67, 1396 (1964).

2) たとえば, G. A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 1047 (1956).

3) 小林, 吉永, 秋吉, 工化 59, 449 (1956).

4) 小方, 板垣, 山下, 工化 59, 1156 (1956).

5) E. J. Lorand, E. I. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4035 (1955).

図3 カラムクロマトグラフィーによる処理法

ものである。これを除去した残りの液状物をクロマトカラムに通すと、それぞれ L-1, C-2, L-2 の順に溶出し、最後の L-2 を C-1 と同様に放置すると C-3 が分離された。

2・1・4 試薬および分析法

(1) 試薬

フルオレノン：o-アゾ安息香酸よりジフェン酸を合成し、これを酸化カルシウムとともに蒸留脱水することにより合成した。mp 80~81°C(文献値 83.0~83.5)。

フルオレノン-4-カルボン酸：大阪大学理学部より入手。mp 228~229°C(文献値 227°C)。

4-カルボエトキシ-9-フルオレノン：フルオレノン-4-カルボン酸を、常法によりエチルエステルとした。mp 98~99°C(文献値 103°C)。

ベンゾフェノン：市販特級品，mp 48~48.5°C(文献値 49°C)。

4,4'-ジカルボエトキシベンゾフェノン：ベンゼンよりのベンゾフェノン合成法⁶⁾をトルエンに応用して合成した。すなわちトルエンと四塩化炭素より，10~15°Cで塩化アルミニウムで縮合，加水分解を行ない，4,4'-ジメチルベンゾフェノンとし，これを酢酸溶媒中，クロム酸酸化を行ない，4,4'-ジカルボキシベンゾフェノンとした後さらにエチルエステルとし，エタノールより再結晶した。mp 83°C

(2) 分析法

(a) 紫外および可視部吸収スペクトル：島津製作所製 KS-20 型自記光電分光光度計，いずれもエタノール溶媒で測定した。

(b) 赤外吸収スペクトル：島津製作所製 AR-275 型自記赤外分光光度計，KBr 錠剤法によった。

(c) ポーラログラフ測定：島津製作所製 SHP-2 型直流ポーラログラフ装置，緩衝溶液は水酸化アンモニウム-塩化アンモニウムを用いた。

なお分子量測定はパーチャー法⁷⁾，カルボニル基は 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン法，カルボキシル基は中和滴定によりそれぞれ求めた。

2・1・5 黄色結晶 (C-2) のケン化および脱炭酸反応 試料を酢酸に溶解し，臭化水素酸とともに 2 時間加熱，ケン化を行なった。反応後溶媒を留去し，2N アンモニア水溶液に溶かし，クロロホルム抽出を行ない，溶媒留去後，塩酸酸性にして黄色の結晶を得た。

脱炭酸は，キノリン溶媒中で金属銅を触媒とし，200~210°C

で 3 時間加熱した。反応中盛んに炭酸ガスの発生がみられた。

3 実験結果ならびに考察

3・1 副生成物の分離

試料 B のエステル化生成物を減圧蒸留した結果ならびに各留分の元素分析値を表 1 に示す。

表 1 の留分 4 (着色留分) から無色の結晶 (C-1) を口別し，残りの液状物のポーラログラムを求めると，図 4 のとおり波形が数個現われるので，おそらく数種の物質の混合物であろうと推定される^{※1)}。そこで留分 4 をさらにこまかく分離するために 2・1・3

表 1 減圧蒸留によるエステル類の分離

留分	沸点 (°C)	圧力 (mmHg)	収率 (wt %)	外 観	元素分析値 (%) [*]	計 算 値 (%) ^{**}
1	110	12	3.9	無色油状物	C: 73.22, H: 7.40	CH ₃ ·C ₆ H ₄ ·COOC ₂ H ₅ C: 73.14, H: 7.37
2	110	2	1.7	〃	C: 67.53, H: 5.48	CHO·C ₆ H ₄ ·COOC ₂ H ₅ C: 67.40, H: 5.66
3	142	2	50.0	〃	C: 64.71, H: 6.37	COOC ₂ H ₅ ·C ₆ H ₄ ·COOC ₂ H ₅ C: 64.85, H: 6.35
4	200~250	1	30.2	黄褐色油状物	—	—
残分	—	—	14.2	黒褐色タール状	—	—

^{*} 各留分を再蒸留したものについての分析値 ^{**} 本欄中に分子式で示した物質としての計算値。

図 4 C-1 を除去した留分 4 のポーラログラム

図 5 クロマトグラフ分離物質および C-1, C-2 の紫外ならびに可視吸収スペクトル
C-1 (無色結晶), L-1 (無色油状物), C-2 (黄色針状結晶)
L-2 (赤褐色油状物), C-3 (無色結晶)

※1 本研究で推定される生成物の標品数種類についてポーラログラムを調べた結果では，波形は 1 個または 2 個存在し，図 4 のように多くは現われなかった。

6) 有機合成化学協会編，“有機化合物合成法 7”，技報堂(1958)，p. 22.

7) 辰野，秋谷，浮田，“化学実験法”，南山堂(1954)，p. 424.

表 2 留分 4 のクロマトグラフ処理結果

分離法	名称	物理性状		含有量 (wt %)		
		外 観	mp (°C)	分子重量	減圧蒸留分中	全エステル中
再結晶	C-1	無色結晶	87	332	55.4	16.7
活性アルミナ上での再結晶	L-1	無色油状物	1.5520*	367	27.2	8.2
"	" 2	L-2 赤褐色油状物	—	—	0.5	0.2
"	" 3	C-2 黄色針状結晶	143	351	16.3	4.9
再結晶	C-3	無色結晶	132	—	0.6	0.2

* 屈折率 (n_D^{25}) の値を示す。

図 6 C-1 結晶の赤外吸収スペクトル

図 7 C-2 結晶の赤外吸収スペクトル

にしたがいクロマトグラフ処理を行なった。得られたクロマト各留分および C-1, C-3 の物理性状を表 2 に、紫外および可視部吸収スペクトルを図 5 に、また C-1 および C-2 の赤外吸収スペクトルを図 6 および 7 にそれぞれ示す。また試料 A についても同様に処理した結果、C-1 および C-2 と同一物質を分離確認することができたが、A は B に比較して副生成物の含有量が少ない。表 2 よりテレフタル酸に含まれている無色の不純物は主として C-1 であり、黄色の不純物の大部分は C-2 であることがわかる。C-2 および L-2 はともに可視部の長波長領域に吸収を示し、C-1 は 250~350 mμ に微細構造をもつのが特徴である。

3.2 無色結晶 (C-1) の同定

C-1 の紫外吸収スペクトルは 262 mμ に $\lambda_{\max}$ をもつためらかな吸収を示し、 $\epsilon_{\max}$ は 16,000 で、さらに長波長側の 353 mμ と、計 2 個のピークを有する。このことから、交差共役型化合物 $(C_6H_5)_2C=X$ と推定され⁸⁾、C-1 と類似したものに表 3 に示した

表 3 交差共役型化合物の $\lambda_{\max}$ および $\epsilon_{\max}$

$(C_6H_5)_2C=X$ 型化合物	溶 媒	$\lambda_{\max}$ (mμ)	$\epsilon_{\max}$	文献
	アルコール	252 325	20,000 180	9)
"	エタノール	252.5 344		※2
	メタノール	259	17,450	10)

ベンゾフェノン系化合物がある。ベンゾフェノンの $\lambda_{\max}$ は 252 mμ に存在し、4-メチルベンゾフェノンでは、これより 7 mμ 長波長側に移動しているが、これはメチル基の導入による影響と考えられる。C-1 はベンゾフェノンよりいずれの吸収も約 10 mμ レッドシフトしている。このことから C-1 はベンゾフェノン核に助色団が導入されたために深色効果があらわれたものと考えられる⁸⁾。また赤外吸収スペクトルでは、エステルの $\nu_{C=O}$ が 1715 cm^{-1} にみられ、1650 cm^{-1} の吸収は芳香核に共役するケトンの $\nu_{C=O}$ にあたる。これはベンゾフェノン ($\nu_{C=O}$) が 1645 cm^{-1} に強い吸収を示すことから帰属される。元素分析値は C: 69.92, H: 5.57%, 分子式は $C_{19}H_{15}O_2$ で、ベンゾフェノン核に 2 個のカルボエトキシ基を導入したものと一致した (ジカルボエトキシベンゾフェノンとしての計算値 C: 69.98, H: 5.56%)。置換基の位置は *p*-キシレンの酸化により生成したものであるから、4,4'-位と考えられるので、4,4'-ジカルボエトキシベンゾフェノンの標品を合成して、混融テストを行なった結果、融点降下を示さず、また紫外および赤外吸収スペクトルも C-1 と一致した。

3.3 黄色結晶 (C-2) の確認

C-2 の紫外および可視吸収スペクトルは、272 mμ に強い吸収をもち、これは芳香核の発色団と他の発色団が共役した K-バンドと考えられる。さらに 290~330 mμ にわたり低吸収帯のベンゼノイドバンドがみられ、388 mμ にブロードな芳香族核に置換された発色団によるものと思われる吸収帯が存在する。このように短波長側に高吸収帯、長波長側に微細構造をとる中低位吸収帯が存在することから、この物質は、縮合環化合物と推定される¹¹⁾。この種の化合物で C-2 とスペクトルの類似している物質

表 4 フルオレノン誘導体の置換基による深色効果 (カッコ内は $\epsilon_{\max}$)

構造式	フルオレノン	4-カルボキシ-9-フルオレノン	4-カルボエトキシ-9-フルオレノン	C-2
				—
名 称	フルオレノン	4-カルボキシ-9-フルオレノン	4-カルボエトキシ-9-フルオレノン	黄色
色	黄色	黄色	黄色	
$\lambda_{\max}$ (mμ)	248.5	261	260	272 (13,000)
	257 (20,000)	305	304	304 (1,600)
	293.5 (1,750)	394	372	388 (200)
	382 (150)			

8) 日本化学会編, “実験化学講座 I, 上 (1)”, 丸善 (1957), p. 171.

※2 著者による実験値。

9) A. E. Gilliam, E. S. Stern, “An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry”, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London (1958), p. 143.

10) J. F. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 4793 (1953).

11) 日本化学会編, “実験化学講座 I, 上 (1)”, 丸善 (1957), p. 159.

に、フルオレノン誘導体がある。2, 3 のフルオレノン誘導体の $\lambda_{\max}$ の値を C-2 とともに表 4 に示す。

表 4 より C-2 とフルオレノン誘導体のスペクトルは類似していることがわかるが、フルオレノンにカルボキシ基（またはカルボエトキシ基）を導入すると 257 m μ の吸収は次第に長波長側に移動し深色効果を示すことがわかった。このことから C-2 は少なくとも 2 個以上の置換基を有するのではないかと考えられる。赤外吸収スペクトルは、図 7 より 1720 cm⁻¹ に $\nu_{C=O}$ の強い吸収を示すが、これはフルオレノンの $\nu_{C=O}$ も 1720 cm⁻¹ に現われることからケトンとカルボン酸エステルの $\nu_{C=O}$ が重なったものと考えられる。また 1300~900 cm⁻¹ の吸収よりカルボン酸エステルであることがわかる。中和価より C-2 のけん化物はカルボキシ基 2 個をもち、元素分析値は C : 70.02, H : 4.82, O : 25.16% で分子式は C₁₉H₁₆O₆ となり、フルオレノンジカルボン酸ジエチルとしての計算値 C : 70.36, H : 4.97, O : 24.67% とよく一致する。さらにこのものの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンより、カルボニル基は 1 個存在することがわかり、元素分析値は C : 59.58, H : 4.18, N : 11.25%, 同じく計算値は、C : 59.52, H : 4.00, N : 11.11%, 分子量は実測値 495 で理論値 (504) と一致した。また C-2 のけん化物について 2・1・5 の方法にしたがって脱炭酸反応を行ない、生成物を *n*-ヘキサンより再結晶し、これと標品フルオレノンと混融した結果、融点降下を示さなかった。このことから C-2 はフルオレノン核を持つことが証明された。さらに C-2 は *p*-キシレンの酸化生成物であることを考慮して、カルボエトキシ基の位置を推定し、3,6-ジカルボエトキシ-9-フルオレノンであると推定した。

以上の結果より、テレフタル酸中に含まれる不純物として無色の代表的物質は、4,4'-ジカルボキシベンゾフェノンであり、黄色のものは 3,6-ジカルボキシ-9-フルオレノンであることを見出したが、生成機構としては次の過程が考えられる。

R : -CH₃ または -COOH Me : 金属元素

(1)~(4) 式は、臭素化合物による水素引き抜き反応過程で、(6), (7) 式のヒドロペルオキシドの熱分解による *p*-クレゾールとホルムアルデヒドの生成は、著者ら¹⁾ により臭素化合物を用いる *p*-キシレンの酸化反応においても確認されている。したがって R-C₆H₄· のラジカルが生成することは疑いのないところであり、これとアルデヒドから水素引き抜き反応により生成する R-C₆H₄-C(=O)· とがカップリングして、(9) 式により 4,4'-ジカルボキシベンゾフェノンが生成するものと推定される。またフルオレノンジカルボン酸の生成は 4,4'-ジカルボキシベンゾフェノンの脱水素環化により生成したのと考えれば都合よく説明される。

(昭和 38 年 4 月 1 日, 日化第 16 年会で講演)

最後に本研究の発表を許可された会社当局ならびに実験に協力された園田昭男君に感謝する。