[A] の場合と同様に, ギ酸, ホルムアルデヒド, ギ酸メチルに分解すると考えられる。(8) 式で生成するヘミアセタールはここでホルムアルデヒドとして定量されている。なお, 生成物中にメタノールが全く確認されなかったので, ヘミアセタールの加水分解はおこっていないようである。

表 4 エチレングリコールモノメチルエーテルの光酸化反応の生成物

エチレングリコールモノメチルエーテル: 1.3×10^{-1} mol,
増感剤: 5×10^{-4} mol/l

増感剤	酸素吸収量 (mol $\times 10^3$)	主生成物 (mol $\times 10^3$)		
		HCOOCH ₃	H ₂ CO	HCOOH
アントラセン	5.5	1.6	2.0	1.8
アントラキノ	3.4	0.8	2.1	1.4
エオシンY	1.5	0.3	0.3	0.4
添加物なし	1.7	0.7	0.8	1.6

3・2・4 エチレングリコールジメチルエーテル エチレングリコールジメチルエーテル 10 ml (9.7×10^{-2} mol) をエチレングリコールモノメチルエーテルの場合と同じ条件で, 25 時間外部照射した。その結果, 7.9×10^{-3} mol の酸素の吸収が認められ, 主生成物としてギ酸メチルが 5.1×10^{-3} mol (収率: 5.3%), ホルムアルデヒド (2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして) が 3.7×10^{-3} mol (収率: 3.8%), 副生成物として, α -メトキシ酢酸メチル, 酸性成分などが微量得られた。各化合物の確認はエチレン

グリコールモノメチルエーテルの場合に準じ, IR スペクトル, 中和滴定法, ガスクロマトグラフィーを用いて行なった。増感剤を加えた場合の結果は表 5 のようになり, アントラキノ, アントラセンを加えると生成物の収率が增加することを認めた。ホルムアルデヒド量を主にヘミアセタール量とすると, 反応はエチレングリコールモノメチルエーテルの場合と同様に, (9) 式にしたがって進むと考えられる。また, ギ酸が生成されるのはおそらく, ヘミアセタールの一部がさらに酸化されるためであろう。

以上のように, エチレングリコール, プロピレングリコールの場合には主に脱水反応がおこるが, オキシ基をエーテル化によって保護すると, 炭素-炭素結合の酸化切断反応がおこる。

表 5 エチレングリコールジメチルエーテルの光酸化反応の生成物

エチレングリコールジメチルエーテル: 9.7×10^{-2} mol
増感剤: 5×10^{-4} mol/l

増感剤	酸素吸収量 (mol $\times 10^3$)	主生成物 (mol $\times 10^3$)		
		HCOOCH ₃	H ₂ CO	酸性成分
アントラセン	8.3	6.5	4.0	0.8
アントラキノ	10.6	7.0	4.5	0.8
エオシンY	4.7	2.9	1.4	0.5
添加物なし	7.9	5.1	3.7	0.5

(昭和 39 年 4 月, 日本化学会第 17 年会, 昭和 40 年 4 月, 日本化学会第 18 年会講演)

m-メトキシ安息香酸銅の熱分解^{*1}

(昭和 40 年 5 月 27 日 受理)

橋本 静信・小池 和太郎^{*2}

置換安息香酸銅の熱分解反応を研究するため, まず m-メトキシ安息香酸銅を種々の条件下で熱分解して熱分解生成物を検索した。m-メトキシ安息香酸銅を単独で熱分解すると m-メトキシ安息香酸, m-ヒドロキシ安息香酸, フェノール, o- および p-メトキシフェノール, アニソール, m-メトキシ安息香酸メチル, o-メトキシフェニル-m-メトキシベンゾエート (I), p-メトキシフェニル-m-メトキシベンゾエート (II) が生成した。m-メトキシ安息香酸銅をベンゼン中で熱分解すると, 上記の生成物以外に銅塩がベンゼンと反応したフェニル-m-メトキシベンゾエート (III) の生成が認められた。またメタ位に OCH₃, CH₃, NO₂, Cl をもつ置換安息香酸銅を水中で熱分解するとエステル類の生成は認められず, クロル安息香酸銅をのぞき, いずれの銅塩も o- および p-置換フェノールを生成した。銅塩の熱分解反応はラジカル的に進行するものと推定した。

1 緒 言

Dow Chemical 社と California Research 社との共同で研究開発された安息香酸に酸化銅の触媒で空気と水蒸気を通じてフェノールを合成する Dow 法フェノール合成法¹⁾がある。この反応は Shoo ら²⁾のアイソトープによる研究によれば, o- および p-ト

ルイル酸から m-クレゾール, m-トルイル酸から o- および p-クレゾール等が生成することから, カルボキシル基のオルト位が反応してフェノールまたはフェノール誘導体を生成する機構を推論している。また Kaeding^{3,4)}, Toland⁵⁾ らは安息香酸と触媒の

*1 本報を「カルボン酸金属塩の反応に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Shizunobu HASHIMOTO, Wataro KOIKE 同志社大学工学部工業化学科: 京都市上京区鳥丸今出川。

1) Dow Chem. U. S. P. 2,727,929 ; U. S. P. 2,852,567 ; U. S. P. 2,954,407 ; California Research, U. S. P. 2,766,294.

2) W. Shoo, J. U. Veeland, J. A. Bigot, F. L. J. Sixma, Rec. trav. chim., 80, 134 (1962).

3) W. W. Kaeding, J. Org. Chem. 26, 3144 (1961).

酸化銅と安息香酸銅が生成し、安息香酸銅が熱によって分解する過程で、つぎのように安息香酸銅中の一つのカルボキシル基が他のカルボキシル基のオルト位を親核攻撃して、安息香酸フェニル誘導体をへる機構を提案している。しかし Shoo らは安息香酸

銅を D_2O 中で熱分解⁶⁾すると *o*-D-安息香酸, *o*, *o'*-D-安息香酸が検出されること, 安息香酸銅とアンモニアの反応⁷⁾ではアニリンが生成し, アミノ基の置換はカルボキシル基のオルト位に起こること, また安息香酸銅と四塩化炭素との反応⁸⁾によりベンゾイルクロライド, *o*-クロルベンゾイルクロライド等が生成することを認めた。Kaeding らの提案している親核機構ではこれらの現象は説明し難い。したがって安息香酸銅の熱分解はラジカル生成機構による可能性が推定される。これらの問題を解明することは興味ある問題と考えられるが, それには熱分解反応の生成物を十分調べる必要がある。

著者らはまずメタ位に置換基を有する安息香酸銅について熱分解を行い, 生成物の検討を試みた。現在まで置換基を有する安息香酸銅の熱分解に関する研究は少なく, わずかにトルイル酸銅について若干ある^{4,5)}のみである。熱分解反応についてまず *m*-メトキシ安息香酸銅を無溶媒, またベンゼン, 水等の溶媒中で熱分解した場合の反応生成物の差異を調べた。またメタ位に CH_3 , Cl , NO_2 等の置換基を有する安息香酸銅を水中で熱分解して生成する *o*- また *p*-置換フェノール類の生成比を調べた。

2 実験方法および結果

2.1 原料カルボン酸

m-メトキシ安息香酸は *m*-オキシ安息香酸をジメチル硫酸でメチル化⁹⁾して合成した。mp 105.5~107°C, 酸価 153 (理論値 152)。*m*-トルイル酸は *m*-トルイジンのジアゾニウム塩を Sandmeyer 反応によりえた *m*-トルニトリル¹⁰⁾を硫酸で加水分解¹¹⁾して合成した。mp 111~112°C, 酸価 138 (理論値 136)。*m*-ニトロ安息香酸は安息香酸メチルのニトロ化でえた *m*-ニトロ安息香酸メチル¹²⁾の加水分解¹³⁾によって合成した。mp 140~141°C, 酸価 166 (理論値 167)。*m*-クロル安息香酸は *m*-トルイジンのジアゾニウム塩を Sandmeyer 反応によりえた *m*-クロルトルエン¹⁴⁾を過マンガン酸カリウムで酸化してえた。mp 152.5~154°C,

酸価 155 (理論値 156.5)。

2.2 カルボン酸銅塩

カルボン酸銅塩は複分解法¹⁵⁾によって合成した。すなわち, カルボン酸を水酸化ナトリウム, またはカリウムで pH 7.0~7.5 に中和した水溶液に, かきまぜながら当量の硫酸銅の水溶液を加え, 析出した青緑色の銅塩をろ別して硫酸根のなくなるまで十分水洗し, 乾燥した。この銅塩に約 10 倍量のメタノールを加え, 室温で十分かきまぜてからろ別し, さらに少量のメタノールで洗い, 100°C, 30 mmHg の減圧下で 10 時間乾燥した。いずれの銅塩もほぼ定量的に生成し, 銅含有率を分析¹⁶⁾した結果, 理論値と一致した。Cu% の分析値は *m*-メトキシ安息香酸銅 ($C_{16}H_{14}O_6 \cdot Cu$) 17.2% (理論値 17.4%), *m*-トルイル酸銅 ($C_{16}H_{14}O_4Cu$) 18.9% (理論値 19.0%), *m*-ニトロ安息香酸銅 ($C_{14}H_8O_8N_2Cu$) 15.9% (理論値 16.1%), *m*-クロル安息香酸銅 ($C_{14}H_8O_8Cl_2Cu$) 16.9% (理論値 16.9%) であった。

2.3 熱分解曲線

熱分解生成物を調べるまえに, まずカルボン酸銅塩の熱分解反応の特性を知るために熱テンビンにより分解曲線を求めた。島津製熱テンビン TM-I A 型を使用し, 試料 200 mg を白金製ルツボ (口径 14 mm, 底面 13 mm, 高さ 14.5 mm) に入れ, 窒素気流中で炉の温度を 10°C/5 min の割合で上昇させ, その際の試料の減量を測定した。図 1 に熱分解曲線を示した。

図 1 熱分解曲線

I: *m*-メトキシ安息香酸銅 II: *m*-トルイル酸銅 III: *m*-クロル安息香酸銅

m-メトキシ安息香酸銅, *m*-トルイル酸銅, *m*-クロル安息香酸銅はそれぞれ 220°C 付近から分解が始まった。*m*-ニトロ安息香酸銅は 210°C 付近まで重量減少が起らなかったが, 210°C に達すると激しく分解¹⁴⁾してルツボから試料が飛散し, 測定が不可能で

- 4) W. W. Kaeding, R. O. Rindblom, R. G. Temple, *Ind. Eng. Chem.*, 53, 805 (1961).
- 5) W. J. Toland, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2507 (1961).
- 6) W. Shoo, J. U. Veeland, Th. J. De Boer, F. L. J. Sixma, *Rec. trav. chim.*, 82, 172 (1963).
- 7) W. Shoo, J. U. Veeland, Th. J. De Boer, F. L. J. Sixma, *ibid.*, 82, 954 (1963).
- 8) W. Shoo, J. U. Veeland, J. C. Van Velzen, Th. J. De Boer, F. L. J. Sixma, *ibid.*, 82, 959 (1963).
- 9) H. Evins, *J. Chem. Soc.* 1912, 548.
- 10) "Org. Syntheses", Coll. Vol. 1, 514 (1941).
- 11) *ibid.*, Coll. Vol. 2, 588 (1941).
- 12) *ibid.*, Coll. Vol. 1, 372 (1941).
- 13) *ibid.*, Coll. Vol. 1, 391 (1941).
- 14) 山口, "実験有機化学", 南江堂 (1943), p. 397.

- 15) たとえば, F. Ephraim, A. Pfister, *Helv. Chim. Acta*, 8, 369 (1925); F. Ephraim, E. Bolle, *Ber.*, 48, 1770 (1915).

*3 銅塩約 1 g を精秤し, 5% 塩酸 80 ml で約 10 分間煮沸してから冷後, アンモニア水で約 pH 8 に中和し, 蒸留水を加えメスフラスコで 250 ml に秤量した。この溶液の 10 ml (銅として約 10 mg を含む) をビレットで取り出し, ムレキンドを指示薬にして 0.01 mol の EDTA 溶液で銅をキレート滴定¹⁶⁾した。

- 16) 上野, "キレート滴定法", 南江堂 (1964), p. 254.

*4 同様なことは *o*- および *p*-ニトロ安息香酸銅についても認められた。*o*-ニトロ安息香酸銅は 210°C で分解して黒煙をだし, *p*-ニトロ安息香酸銅は 240°C で分解が起こり, 分解と同時に発火した。

あった。

2.4 熱分解生成物の分離および確認

熱分解生成物の分解法の大略を図2に示した。

図2 熱分解生成物の分離

熱分解生成物はまずエーテルで抽出し不溶物を分離した。エーテル不溶物は未反応の銅塩および金属銅などを含むため約10倍量の5%塩酸で30分間煮沸してから熱時口過し、残留物は少量の熱湯で洗い、口液は洗液とあわせてエーテルで抽出してカルボン酸を回収した。

エーテル層(A)に極く少量の未反応銅塩が溶解してくるので5%塩酸で洗い銅塩を分解した。つぎにエーテル層を10%炭酸水素ナトリウムで抽出し、水層を塩酸で中和して析出した結晶と、口液をエーテル抽出したものをおあわせてカルボン酸部とした。

炭酸水素ナトリウムで抽出したのちのエーテル層は10%水酸化ナトリウムで抽出し、水層を塩酸で中和してからエーテル抽出してフェノール部とした。

カルボン酸、フェノールを抽出したのちのエーテル層をエーテル除去後蒸留して、留出物(中性物質A)と蒸留残渣にわけ、蒸留残渣を活性アルミナを充填したカラムを用いベンゼンで溶出し中性物質Bをえた。

以上のようにして分離した各成分のうち、主としてカルボン酸は混融試験、フェノールはガスクロマトグラフィー、中性物質はIRおよび加水分解生成物の分析等により確認した。

2.5 ガスクロマトグラフィーによるフェノール類の分析

装置は柳本製作所製GCG-220型を用いた。

o-および*p*-置換フェノール類は内部標準法で検量線を用いて定量した。内部標準物質はメトキシフェノール類には*p*-クレゾール、

図3 メトキシフェノール類のガスクロマトグラム

キャリアーガス: H_2 60 ml/min, 温度: 220°C, カラム: PEG 20,000 2 m

図4 クレゾール類のガスクロマトグラム

キャリアーガス: H_2 60 ml/min, 温度: 200°C, カラム: PEG 20,000 2 m

図5 ニトロフェノール類のガスクロマトグラム

キャリアーガス: H_2 60 ml/min 温度: 220°C
カラム: ハイパキュームシリコングリス 2 m

ール、クレゾール類には*o*-メトキシフェノール、ニトロフェノール類にはジフェニルエーテルをそれぞれ使用した。図3~5に各フェノール類のクロマトグラムの一例を示した。

2.6 *m*-メトキシ安息香酸銅の熱分解

もし銅塩の熱分解でラジカル反応的分解が起れば、溶媒とのラジカル反応生成物が見出されることになる。そこで溶媒との反応を調べるため、*m*-メトキシ安息香酸銅を無溶媒、およびベンゼン溶媒中で熱分解し、反応生成物の差異を比較した。

2.6.1 *m*-メトキシ安息香酸銅単独の熱分解 温度計、還流冷却器(冷却部20 cm)、カキマゼ器を付けた100 ml 三口フラスコに*m*-メトキシ安息香酸銅36.6 g (0.1 mol)を入れ、マントルヒーターで約30分で200°Cまで上げ、ついで約20分を要して所定温度まで上昇させて反応した。粉末の銅塩が分解し、半固体状から溶融状態になってから内容物をかきまぜた。還流冷却器の先には-10°Cに冷却したトラップを付け、揮発性物質を捕集した。発生する炭酸ガスはトラップの放出口に水酸化カルシウム水溶液を接続して吸収させ、反応の終了を見る目安とした。反応が進行するにつれて炭酸ガスの発生が激しくなり、反応物は緑色から暗緑色に変化し、反応終了時には黒褐色になった。反応後は図2の分離法にしたがって処理した。

カルボン酸部を20倍量の水から再結晶すると*m*-メトキシ安息香酸(mp 105.5~106°C, 混融 105~107°C)が確認された。再結晶した母液をエーテル抽出すると*m*-オキシ安息香酸がえられた(mp 199~200.5°C, 混融 199~201°C)。このペーパークロマトグラフィー(展開剤: 2% 塩酸, 発色剤: *p*-クロルアニリン

表1 *m*-メトキシ安息香酸銅の熱分解結果

反応条件 ^{a)}			分解率 ^{b)} (%)	生成物 ^{c)}					
実験 番号	反応時間 (hr)	反応温度 ±5°C		<i>m</i> -メトキシ 安息香酸(g)	<i>m</i> -ヒドロキシ 安息香酸(g)	アニソール (g)	<i>m</i> -メトキシ安息 香酸メチル(g)	フェノール類 (g)	フェニルエス テル(g)
1	10	230	90	7.85 (25.9%)	0.58 (1.9%)	1.01 (3.3%)	1.98 (6.1%)	0.41 (1.3%)	3.05 (10.2%)
2	8	260	100	6.56 (21.7%)	0.43 (1.4%)	1.38 (4.5%)	2.56 (8.5%)	0.33 (1.1%)	3.45 (11.4%)

a) *m*-メトキシ安息香酸銅 36.6 g (0.1 mol) b) 未分解銅塩を塩酸で分解して得た回収 *m*-メトキシ安息香酸の量から求めた。

c) (%) は仕込み *m*-メトキシ安息香酸銅の有機残基 に対する重量 %

のジアゾニウム塩) は $R_f=0.53$ の単一スポットをえた。

カルボン酸部は 20 倍量のメタノールと塩化水素でエステル化したものをガスクロマトグラフィーで分析し、面積比から *m*-メトキシ安息香酸, *m*-ヒドロキシ安息香酸の量を求めた。図 6 にガスクロマトグラムを示した。

図 6 *m*-メトキシ安息香酸メチル, *m*-ヒドロキシ安息香酸メチルのガスクロマトグラム
キャリアーガス: H_2 60 ml/min, 温度: 200°C
カラム: ハイパキュームシリコン 2 m

フェノール部はガスクロマトグラフィーによりフェノール, *o*-および *p*-メトキシフェノールが確認された。

中性物質 A は bp 78~80°C/25 mmHg, $n_D^{20}=1.5185$, bp 120~122°C/10 mmHg, $n_D^{20}=1.5230$ の 2 成分があり, 前者は IR によりアニソール, 後者は加水分解生成物の融点および 3,5-ジニトロ安息香酸と反応¹⁷⁾して 3,5-ジニトロ安息香酸メチル, mp 107°C (文献値 107°C) を生成することから *m*-メトキシ安息香酸メチルであることを確認した。

中性物質 A を除いた約 4 g の蒸留残留物は微黄色の粘稠な液体であり, 活性アルミナ 40 g を直径 2 cm, 長さ 40 cm のカラムに充填し, 約 400 ml のベンゼンで溶出した。溶出しなかったカラムの先端の黄色部分をカラムからとりだし, ソックスレー抽出器でアルコール抽出すると黄色粘稠な物質がわずかえられたが確認するにいたらなかった。

溶出したベンゼン溶液から中性物質 B (mp 53~55°C の白色結晶) がえられ, その IR は 1765 cm^{-1} に強いエステルの $\nu_{C=O}$ が認められた。中性物質 B の一部をとり, 10% 水酸化ナトリウムで煮沸加水分解したのち, 炭酸ガスで中和すると *m*-メトキシ安息香酸がえられた。また加水分解液を塩酸で中和し, このエーテル抽出物をガスクロマトグラフィーで分析し *o*- および *p*-メトキシフェノールの混合物であることを確認した。以上の結果よ

表 2 フェニルエステル, フェノール類の組成比 (%)

実験 ^{a)} 番号	フェニルエ ステル		フェノール類		
	I	II	フェノール	<i>o</i> -メトキシフェノール ^{b)}	<i>p</i> -メトキシフェノール ^{b)}
1	17.0	83.0	37.1	9.7 (15.4)	53.2 (84.6)
2	15.6	84.4	39.3	11.2 (18.5)	49.5 (81.5)
平均値	16.3	83.7	38.2	10.5 (17.0)	51.4 (83.1)

a) 表 1 に同じ。

b) () 内はメトキシフェノール類のオルトとパラの組成比。

り, 中性物質 B は *o*-メトキシフェニル-*m*-メトキシベンゾエート (I) および *p*-メトキシフェニル-*m*-メトキシベンゾエート (II) の混合物であることがわかった。

元素分析値 C 69.80%, H 5.45%

$C_{15}H_{14}O_4$ としての計算値 C 69.75%, H 5.47%

ケン価当量 256 (理論値 258)

I, II は蒸留による分離^{*5)}も, カラムクロマトグラフィーによる分離も困難であるため, I, II の混合物を加水分解してえた *o*- および *p*-メトキシフェノールのガスクロマトグラフィーによる分析値より I, II の組成比を求めた。

m-メトキシ安息香酸銅を単独で熱分解した結果を表 1 に, またフェニルエステル (I, II), フェノール類の組成比を分析した結果を表 2 に示した。

2・6・2 *m*-メトキシ安息香酸銅のベンゼン中での熱分解 *m*-メトキシ安息香酸銅 18.3 g (0.05 mol), チオフェンを除去した無水ベンゼン 20 ml を内径 2.5 cm, 長さ 12 cm の試験管状のガラス管^{*6)}に入れ, これを内容量 100 ml のステンレス製オートクレーブ中に挿入し, 約 40 分を要して所定温度に上げ一定時間反応させた。反応後は内容物を 2・6・1 で行なったと同様にして処理した。

m-メトキシ安息香酸銅を単独で分解した場合と同様に *m*-メトキシ安息香酸, *m*-オキシ安息香酸, フェノール, *o*- および *p*-メトキシフェノール, アニソール, *m*-メトキシ安息香酸メチル, I, II を生成したが, このほかさらにフェニル-*m*-メトキシベンゾエート (III) が生成することを認めた。中性物質 B は mp 49~

53°C の白色結晶で, 10% 水酸化ナトリウムで 10 時間煮沸すると完全に加水分解され, カルボン酸としては *m*-メトキシ安息香酸のみが, フェノール類としてはフェノール, *o*- および *p*-メトキシフェノールの 3 成分がガスクロマトグラフィーにより確認され

*5 bp 193~198°C/4 mmHg で留出するが I, II の混合物である。

*6 ステンレス製オートクレーブ中で銅塩を直接金属の器壁に触れさせた状態で熱分解するとオートクレーブの内壁は銅メッキされる。

17) R. L. Schriener, R. C. Fuson, D. Y. Curtin, "The Systematic Identification of Organic Compounds", 丸善 (1957), p. 238.

表 3 m-メトキシ安息香酸銅のベンゼン中での熱分解結果

反 応 条 件 ^{a)}			生 成 物 ^{c)}						
実験 番号	反応時間 (hr)	反応温度 ±5℃	分解率 ^{b)} (%)	m-メトキシ 安息香酸 (g)	m-オキシ安 息香酸 (g)	アニソール (g)	m-メトキシ安息 香酸メチル (g)	フェノール類 (g)	フェニルエス テル (g)
3.1	7	250	91	3.06 (20.4%)	0.45 (2.9%)	0.73 (4.8%)	1.16 (7.6%)	1.18 (7.8%)	3.16 (20.6%)
4.2	8	280	100	3.12 (20.6%)	痕 跡	1.20 (7.9%)	1.30 (8.6%)	1.15 (7.6%)	3.72 (24.6%)

a) m-メトキシ安息香酸 網 18.3 g (0.05 mol), ベンゼン 15 cc

b) 未分解銅塩を塩酸で分解してえた回収 m-メトキシ安息香酸の量から求めた。

a) m-メトキシ安息香酸銅 18.3 g (0.05 mol), ベンゼン 15 cc b) 未分解銅塩を塩酸で分解してえた回収 m-メトキシ安息香酸の量から求めた。

c) (%) は仕込み m-メトキシ安息香酸銅の有機残基 $\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3 \right)$ に対する重量 %。

表 4 フェニルエステル、フェノール類の組成比 (%)

実験 ^{a)} 番号	フェニルエステル			フェノール類		
	I ^{b)}	II	III	フェノール	o-メトキシフェノール ^{c)}	p-メトキシフェノール ^{c)}
3.1	6.9(15.5)	37.5(84.5)	55.6	54.5	7.5(16.5)	38.0(83.5)
4.2	7.1(18.2)	37.5(81.8)	55.4	56.1	8.5(19.4)	35.4(80.6)
平均値	7.0(16.9)	37.5(83.2)	55.5	55.3	8.0(18.0)	36.7(82.1)

a) 表 3 に同じ。 b) () 内はフェニルエステルの I と II の組成比。

c) () 内はメトキシフェノール類のオルトとパラの組成比。

た。I, II, III の組成比はフェノール類の組成比から求めた。

m-メトキシ安息香酸銅をベンゼン中で熱分解した結果を表 3 に、フェニルエステル (I, II, III) とフェノール類の組成比を分析した結果を表 4 に示した。

2.7 置換安息香酸銅の水中での熱分解

Dow 法によるフェノール合成法は安息香酸銅を熱分解するとき、空気と水蒸気を吹込みフェノールを系外に留出させる方法をとっている。したがって置換安息香酸銅を水中で熱分解した場合は生成物としてフェノール類のみを生成するものと考えられるが、置換安息香酸銅を水中で熱分解した場合、o- および p-置換フェノール類の生成比に、いかなる影響をおよぼすかを調べるため以下の実験を行なった。

内径 2.5 cm, 長さ 12 cm の試験管状のガラス管に所定量のカルボン酸銅またはカルボン酸と酸化銅を入れ、これに水を一定量加えて内容量 100 ml のステンレス製オートクレーブに装填し、約 40 分を要して一定温度に上げ、所定時間反応させた。反応後、内容物を図 2 の分離法で処理した。

カルボン酸部からは原料カルボン酸のみが認められた。

中性物質から原料カルボン酸が脱炭酸したアニソール、ニトロベンゼン、クロルベンゼン等が検出されたのみでエステル類は認められなかった。トルイル酸銅の場合、トルエンは生成しなかった。

フェノール類は o- および p-置換フェノールの両者が生成し

図 7 クロルフェノール類のガスクロマトグラム

キャリアガス: H₂ 60 ml/min, 温度: 220°C, カラム: PEG 20,000

たがクロル安息香酸銅の場合オルト置換体は認められず、フェノールと p-クロルフェノールのみであった。クロルフェノール類のガスクロマトグラムを図 7 に示した。

置換安息香酸銅を水中で熱分解した結果を表 5 に示した。

3 結 果 の 考 察

m-メトキシ安息香酸銅を単独で熱分解すると I, II のフェニルエステルが生成したが、このほかの副生物については次のような 2 次的な反応によって生成したものと推定される。フェニルエステルは銅塩中の微量の結晶水および有機物の熱分解で生ずる水により一部加水分解され、o- および p-メトキシフェノール、m-メトキシ安息香酸を生成したものと考えられる。反応物中の m-メトキシ安息香酸は上記のフェニルエステルが加水分解されてきたものと、熱分解により生成する m-メトキシベンゾオキシラジカルが銅塩や熱分解生成物等から、水素を*7 引き抜き生成した場合の二通りの反応が考えられる。また m-メトキシ安息香酸は次のような不均斉化が考えられる。この反応は Pollak¹⁹⁾ らがメトキシ安息香酸を長時間加熱することにより m-メトキシ安息香

表 5 置換安息香酸銅の水中での熱分解結果

反 応 条 件						生 成 物							
実験 番号	Cu			水 (g)	反応 温度 ±5℃	反応 時間 (hr)	^{b)} (g)	^{b)} (g)	フ ェ ノ ール 類 ^{b)}				
	X	(g)	(mol)						組 成 比 (%)
									(g)	(g)	(g)		
5	-OCH ₃	3.66	0.01	15	240	4	1.35(45.0%)	0.20 (6.7%)	0.50(16.7%)	12.0(17.0%) ^{c)}	58.5(83.0%) ^{c)}	29.5	
6	-CH ₃	4.56	0.014	10	280	3	2.50(68.7%)	—	0.25 (6.9%)	20.0	80.0	—	
7	-NO ₂ ^{a)}	—	—	10	210	6	0.71(21.4%)	0.50(15.0%)	0.21 (6.3%)	9.1	90.9	—	
8	-NO ₂	3.96	0.01	15	230	6	0.87(26.2%)	0.23 (6.9%)	0.30 (9.0%)	10.0	90.0	—	
9	-Cl	3.00	0.008	10	230	8	0.36(11.6%)	0.12 (3.9%)	0.27 (8.7%)	—	50.4	49.6	

a) m-ニトロ安息香酸 3.35 g (0.02 mol) に酸化銅 (0.01 mol) を加えた。

c) () 内はメトキシフェノール類のオルトとパラの組成比。

b) (%) は仕込みカルボン酸銅の有機残基 $\left(\text{C}_6\text{H}_4\text{XCOO}^- \right)$ に対する重量 %。

*7 o-クロル安息香酸銀¹⁸⁾ で o-クロル安息香酸が生成する反応も水素の由来を同様に考えている。

18) H.E. Simons, J. Org. Chem., 25, 691 (1960); G. Köbrich, Ber., 92, 2985 (1959).

19) G. Pollak, H. Feldschärek, Monatsh., 29, 153 (1908),

酸メチル、アニソール等の生成物を確認していることから容易に予想される。アニソールは *m*-メトキシ安息香酸の脱炭酸、フェノールは *m*-オキシ安息香酸^{*8}の脱炭酸によって生成したものである。

m-メトキシ安息香酸銅のベンゼン溶媒中での熱分解では、無溶媒の場合と同様に I、II を生成したが、そのほかに無溶媒中での反応では生成しなかった III のフェニルエステルの生成が認められた。III は *m*-メトキシ安息香酸銅とベンゼンとの反応によって生成したものであり、*m*-メトキシ安息香酸銅の熱分解で生じた *m*-メトキシベンゾオキシラジカルとベンゼンとの反応によるものと推定される。なお溶媒と銅塩とのラジカル反応については適当な溶媒につき今後詳しく研究する予定である。

m-メトキシ安息香酸銅の水中での熱分解でえられるメトキシフェノールは *o*:*p*=17:83 の割合であった。この生成比は無溶媒の熱分解で生成した I、II および *o*-, *p*- のメトキシフェノールの生成比とよく近似している。このことから *o*-, *p*-メトキシフェノールは銅塩の熱分解で生成した I、II がそれぞれ加水分解して生成したものと考えられる。またベンゼン中で熱分解した場合も I、II およびメトキシフェノールが同様な生成比を示し、ベンゼンとのラジカル反応により III が生成してもえられるオルト、パラ体の生成比には変化がない。

m-トルイル酸銅の水中での熱分解の場合クレゾールのオルト、パラ体の生成比は *o*:*p*=20:80 であった。他の報告によれば、*m*-トルイル酸を酸化銅の触媒で空気と水蒸気を通じて反応⁴⁾した

場合、*o*:*p*=40:60、*m*-トルイル酸銅を単独で熱分解⁵⁾した場合、クレジエステルは *o*:*p*=50:50 と異なる結果が示されている。これらの相違は反応条件の違いもあるが、分析法の記載が明瞭でなく、分析方法にも多少の疑問がもたれるので比較の対象にし難い。

m-クロル安息香酸銅の水中での熱分解ではフェノール、*p*-クロルフェノールのみが生成し、*o*-クロルフェノールは検出されなかった。*m*-クロル安息香酸銅の場合ベンゼン核の Cl と銅との反応も起る可能性があり、他の置換基を有する場合とは生成物も異なるものと考えられる。

m-置換安息香酸銅を熱分解して *o*- および *p*-置換フェニルエステルを生成する反応は Kaeding³⁾ の提案しているカルボキシル基のオルト位攻撃の中間体によっても一応説明される。Kaeding³⁾ の考えはカルボキシル酸素のベンゼン核への親核攻撃であって、酸素原子の親核攻撃位置はカルボキシル基の 2 個のオルト位、すなわち *m*-置換安息香酸では置換基に対しオルト、パラ位の攻撃反応である。カルボキシル酸素が攻撃する 2 個のオルト位に対して置換基の位置障害が同一だと仮定すれば、置換基の分極効果が影響してくることになる。この実験の結果では生成した化合物の組成比 (オルト、パラフェノール類の比) およびフェノール類の収率と置換基の電気的性質とは無関係であり、イオンの反応機構だけでは十分説明し難い。またベンゼン溶媒中の反応ではベンゼンと反応した III の生成が認められることから、この熱分解反応はまず銅塩が分解してカルボオキシラジカルが生成し、銅が存在するためカルボオキシラジカルは比較的安定化して脱炭酸を起さず、反応系中の銅塩または溶媒とラジカル反応するものと推定される。しかしこれに関してはなお今後各種溶媒中での反応を検討して明確にしたい。

(昭和 38 年 3 月 31 日、日化第 16 年会および昭和 39 年 3 月 31 日、日化第 17 年会発表)

*8 *m*-オキシ安息香酸は脱炭酸しやすい。*m*-オキシ安息香酸を酸化銅の触媒で、水中 205°C、2 時間加熱するとカテコール、ヒドロキノンとともにフェノールが生成するが、反応温度が高くなるとフェノール生成量は増加する。