p -第三ブチルトルエンの液相酸化

(昭和 42 年 4 月 18 日 受理)

松村 泰男・原 正^{*1}

p -第三ブチルトルエン (I) の液相酸化において従来法よりも温和な条件で、しかも短時間に p -第三ブチル安息香酸 (II) を高収率で合成すること、およびその反応速度式をもとめることを目的として本研究を行なった。まず最初に従来よく用いられていたコバルト-臭素系触媒を用いオゾン含有空気を通気して I を酸化したところ、氷酢酸溶媒、90°C、1 atm、6 時間反応で II を 95% 以上の高収率で得た。つぎにその改良法として溶媒である氷酢酸の代りに生成酸である II を添加し、実質上無溶媒で酸素 (または空気) を通気して I を酸化したところ、140°C、1 atm、6 時間反応で II を 95% 以上の高収率でえた。

そこでこの合成に影響する諸因子について詳しく研究し、反応速度式を求めるとともに、その酸化機構についても考察した。

1 緒 言

p -第三ブチルトルエンを酸化して p -第三ブチル安息香酸を得る試みはいままでにいくつかなされてきた。たとえば、硝酸酸化法¹⁾、低級脂肪酸溶媒中でコバルト-臭素系触媒を用いる方法²⁾、無溶媒で可溶性重金属塩を用いる方法^{3,4)} などがあり、それらのうちには工業化されているものもある。しかしいずれも高温加圧の反応であったり、反応時間が長すぎたり、あるいは収率が低すぎるなどの欠点を持っている。

以上の観点から、従来法よりも温和な条件のもとで短時間にかつ高収率で p -第三ブチル安息香酸を合成することおよびその反応速度式を求めることを目的として本研究を行なった。すでに著者の一人はオゾン含有空気による p -キシレンの常圧液相酸化でテレフタル酸を高収率で得ているので⁵⁾、本報では、まずオゾン含有空気による酸化⁶⁾ について検討した。さらに装置的、経済的地から、反応性は少し劣るがオゾン含有空気の代りに普通の空気を、溶媒としての脂肪酸の代りに生成酸である p -第三ブチル安息香酸を用い、実質上無溶媒で空気酸化を行なった。

また反応速度式を酸素吸収量より求め、その反応機構を考察するとともに、オゾンの影響による速度式の変化についても検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

氷酢酸、臭化アンモニウム、臭化リチウム、モノクロル酢酸は市販 1 級品、酢酸コバルトは市販特級品をそのまま使用した。

p -第三ブチルトルエンは文献⁷⁾ 記載の方法により合成品を精製し、純度 99% (不純物は m -第三ブチルトルエン) のものを使用した。その他のものは特級品または精製したものをを使用した。

2.2 反応装置

オゾン含有空気酸化の場合は原⁸⁾の装置を用いた。無溶媒酸化のときは図 1 に示した反応器を用い、通気ガスでかきまぜをかねさせるようにした。

酸素吸収速度測定のためには図 2 に示した恒圧酸素吸収装置⁸⁾ を用い、オゾンが常時存在するときの吸収速度を求めるためには系内に小型のガラス製オゾン発生器をとりつけ、これを用いた。

図 1 反 応 器

図 2 恒圧酸素吸収装置

a: ガスビュレット, b: マノスタット, c: 微差圧計(DOP), d: 電解部, e: リレー, f: スタビライザー, g: マノメーター(Hg), h: オゾン発生器, i: 反応容器, j: 磁気カキマゼ器, k: ガス混合バルーン

2.3 生成物の処理および確認

オゾン含有空気酸化のときは、反応終了後減圧蒸留で溶媒を除き、無溶媒酸化のときはそのまま、塩酸および水で処理し、コバルトおよび臭化物を除いた。未反応の p -第三ブチルトルエンが存在する場合には、さらに約 10% カセイソーダ水溶液で分別し、塩酸で中和して生成物を得た。

また無溶媒酸化のときは、反応終了後反応器を冷却し、固形物を新しい p -第三ブチルトルエンで洗うことにより生成物を結晶として得た。洗浄に使った p -第三ブチルトルエンは触媒および

*1 Yasuo MATSUMURA, Tadashi HARA 同志社大学工学部: 京都市上京区烏丸今出川。

1) C. Garder, Brit. P., 782816, Sept. 11 (1957).

2) A. Saffer, R. S. Barker, U. S. P., 2833816, May, 6 (1958); Mid-Century Corp., Brit. P., 810020, Mar., 4 (1959).

3) R. M. Cole, *Special Supplement to Chem. Eng. Sci.* 3, 67 (1954).

4) G. W. Hearne, *Ind. Eng. Chem.* 47, 2311 (1955).

5) T. Takaya, T. Koga, T. Hara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 654 (1966).

6) A. S. Hay, J. W. Eustance, H. S. Blanchard, *J. Org. Chem.*, 25, 616 (1960).

7) W. J. Heintzelman, B. B. Corson, *J. Org. Chem.*, 22, 25 (1957).

8) 加藤, 増尾, 工化, 63, 748 (1960).

未反応液を回収する操作を行なったことになり、その洗液は触媒を追加することなしにふたたび酸化された。このようにして生成物を精製しながら何回もくり返し酸化することができた。

このようにして得た p-第三ブチル安息香酸の融点は 163.5~164.5°C であった。また生成物をエステル化しガスクロマトグラフによってその純度を調べた。

2.4 オゾン濃度の決定

オゾン濃度の決定は原ら⁵⁾の方法によった。使用したオゾン含有空気中のオゾン含有率は 0.5% (平均値) であった。

2.5 反応速度決定法

2.5.1 氷酢酸溶媒、オゾンなし 2.2 に示した装置を用いて酸素吸収量を測定した。まず反応器内を窒素に対して所定の酸素分圧にし、系を 1 atm にした後溶媒と触媒とをその中に入れ、回転子でかきまぜながら、反応液を反応温度 (90°C) にするため 5 分間恒温槽内に放置した。その後、さらに p-第三ブチルトルエン 1.0 ml を加え 30 秒後を測定開始時間とし、一定時間ごとに酸素吸収量を測定した。

2.5.2 氷酢酸溶媒中オゾンを常時添加するとき まず反応器内を窒素に対して、所定のオゾン含有酸素分圧にし、系を 1 atm にした後 2.5.1 と同様に操作した。

2.5.3 無溶媒で p-第三ブチル安息香酸が 1 mol/l^{*2} のとき 反応器内を所定の酸素分圧にし、p-第三ブチル安息香酸と触媒を入れ 5 分間放置し、さらに 140°C に加温した p-第三ブチルトルエンを 10 ml 加え、30 秒後を吸収開始時間とした。反応温度は 140°C、他は上記と同様に操作した。

3 実験結果および考察

3.1 オゾン含有空気を用いる反応

3.1.1 オゾンの効果 表 1 に結果を示した。この結果より、オゾンを終始通気する方が収率を増加させることがわかった。

表 1 オゾンの効果

反応条件：p-第三ブチルトルエン 0.15 mol, 氷酢酸 13.1 mol/l, 臭化アンモニウム 0.05 mol/l, 酢酸コバルト 0.25 mol/l, モノクロル酢酸 0.1 mol/l, 全反応時間 6 時間, オゾン含有空気または空気流量 1 l/min, 反応温度 90°C

オゾン含有空気通気時間 (hr)	収率 (wt %)
0.0	57.7
1.0	63.7
1.5	62.9
3.0	74.4
6.0	92.0

オゾンの効果の原因として開始作用⁹⁾が考えられるが、反応速度式がオゾンの存在しないときと大きく異なることから、終始反応に何らかの関与をもっているものと考えられる。しかし現在のところその機構については明らかでない。

3.1.2 反応温度 図 3 に反応温度と収率との関係を示した。この結果からわかるように、常圧下の反応温度は 90°C が最適である。100°C で収率が急減している原因としては、主として氷酢酸の蒸気圧の急上昇に伴う酸素分圧の低下によるものと考えられる。

3.1.3 酢酸コバルトの効果 図 4 に酢酸コバルト濃度と収率との関係を示した。この結果よりコバルト濃度が高くなると負触媒として働くことがわかった。原子価を変え得る金属の塩が正触

図 3 反応温度と収率との関係

反応条件：p-第三ブチルトルエン 0.15 mol, 氷酢酸 13.1 mol/l, 酢酸コバルト 0.25 mol/l, 臭化アンモニウム 0.05 mol/l, モノクロル酢酸 0.1 mol/l, 反応時間 6 時間, オゾン含有空気流量 1 l/min

図 4 酢酸コバルト濃度と収率との関係

反応条件：p-第三ブチルトルエン 0.15 mol, 氷酢酸 13.1 mol/l, 臭化アンモニウム 0.05 mol/l, モノクロル酢酸 0.1 mol/l, 反応温度 90°C, 反応時間 6 時間, オゾン含有空気流量 1 l/min

図 5 臭化アンモニウム濃度と収率との関係

反応条件：p-第三ブチルトルエン 0.15 mol, 氷酢酸 13.1 mol/l, 酢酸コバルト 0.25 mol/l, モノクロル酢酸 0.1 mol/l, 反応温度 90°C, 反応時間 6 時間, オゾン含有空気流量 1 l/min

媒として働くにもかかわらず、ある濃度以上になると自動酸化を妨害することはしばしばみられることである^{9,10)}。

3.1.4 臭化アンモニウムの効果 図 5 に臭化アンモニウム濃度と収率との関係を示した。この結果からわかるように、臭化アンモニウムを添加しないときの収率は 50% であるが、0.025 mol/l の添加により 85% 前後の収率まで増加した。それ以上加えると収率は徐々に上昇したが、生成物は黄色を呈しはじめた。

9) 太田, 丸毛, 工化, 58, 798 (1955).

10) 加々見, 有機合成化学, 20, 284 (1962).

*2 濃度はすべて mol/l-p-第三ブチルトルエンで表わした。

したがって添加すべき臭化アンモニウムは 0.05 mol/l を最適とした。

3.1.5 モノクロル酢酸の効果 図6にモノクロル酢酸濃度と収率との関係を示した。この結果よりモノクロル酢酸を添加した方がよいことは明らかである。しかし一定量以上添加してもあまり収率に変化はない。モノクロル酢酸の効果についての報告¹¹⁾はあるが、その効果がモノクロル酢酸から生成する塩素ラジカルによるもの¹²⁾か、モノクロル酢酸を添加することによる触媒活性の変化によるものか¹²⁾、またはモノクロル酢酸とオゾンの反応によるものか現在のところ明らかでない。

図6 モノクロル酢酸濃度と収率との関係

反応条件: *p*-第三ブチルトルエン 0.15 mol , 氷酢酸 13.1 mol/l , 酢酸コバルト 0.25 mol/l , 臭化アンモニウム 0.05 mol/l , 反応温度 90°C , 反応時間 6 時間, オゾン含有空気流量 1 l/min

3.1.7 生成物の純度 生成物の融点は前述のように、文献値 (164.5°C) とほぼ一致した。また生成物をエステル化し、ガスクロマトグラフ分析したところ、*p*-第三ブチル安息香酸メチルの主ピークのほか、*m*-第三ブチル安息香酸メチルのピークがごくわずかに認められた。両ピークの面積比が原料中の両者の比にほぼ等しかったので、両者の熱伝導率係数がほぼ等しいと仮定することによって、*m*-第三ブチル安息香酸は原料中の *m*-第三ブチルトルエンによるものと考えられる。 160°C 以下で行なわれた反応では、単離生成物中にアルデヒド類も安息香酸も認められなかった。その純度は 98% 程度と推定される。ただし反応残液中には、未反応 *p*-第三ブチルトルエンのほか *p*-第三ブチルベンズアルデヒド ($<1\%$)、および未確認物質 (3~7%) が一般に認められた。未確認物質の量は 90°C (5.4%) および 160°C (無溶媒酸化: 6.5%) においてあまり差異が認められなかった。したがって、 160°C 以下の本反応条件のもとでは第三ブチル基はほとんど攻撃されないものと考えられる。

3.2 無溶媒酸化

3.2.1 生成酸添加の効果 図7に添加生成酸濃度と収率^{*3}との関係を示した。この結果より生成酸の添加効果は大きく、酸素酸化のとき 3 mol/l の *p*-第三ブチル安息香酸の添加で酸化はほとんど定量的に進んだのに対し、添加しない場合は 50% 以下の収率であった。空気酸化のときも同様に、*p*-第三ブチル安息香酸濃度が高くなるにつれて収率は増加した。したがって *p*-第三ブチル安息香酸濃度が増大するほど酸化速度は増大し、収率も向上する

図7 *p*-第三ブチル安息香酸濃度と収率との関係

反応条件: *p*-第三ブチルトルエン 0.06 mol , *p*-第三ブチル安息香酸コバルト 0.05 mol/l , 臭化アンモニウム 0.1 mol/l , 反応温度 140°C , 反応時間 6 時間, 空気流量 1 l/min , 酸素流量 0.3 l/min
—●—: 酸素酸化 —○—: 空気酸化

わけであるが、実際には生成物の回収と連続酸化などの操作を考慮に入れて最適酸濃度を選ぶべきであろう。*p*-第三ブチル安息香酸の *p*-第三ブチルトルエンに対する溶解度特性は、半定量的な実験によって図8に類似した曲線 (横軸に温度、縦軸に溶解度) となることがわかった。すなわち、 120°C をすぎると温度とともに溶解度が著しく増加するので、反応液中の酸濃度を高めることができ、したがって酸化速度が増大するものと考えられる。しかも無溶媒酸化においては氷酢酸溶媒中での酸化と異なり、 $140\sim 160^\circ\text{C}$ においても溶媒の蒸気圧がそれほど大きくないので、前述のような実験結果がえられるのであろう。なお有機酸溶媒の効果としては、触媒を可溶性にする効果、希釈効果、酸化促進効果などが考えられ、脂肪酸溶媒については太田¹²⁾、神谷¹³⁾らの報告がある。

3.2.2 反応温度 図8に反応温度と収率との関係を示した。この結果より反応温度は高くなるに従い収率を増大させる。

図8 反応温度と収率との関係

反応条件: *p*-第三ブチルトルエン 0.06 mol , *p*-第三ブチル安息香酸 3 mol/l , *p*-第三ブチル安息香酸コバルト 0.05 mol/l , 臭化アンモニウム 0.1 mol/l , 反応時間 6 時間, 空気流量 1 l/min

3.2.3 Co^{2+} および Mn^{2+} の効果 図9に Co^{2+} および Mn^{2+} の濃度に対する収率の関係を示した。この結果より Co^{2+} は 0.075 mol/l 以上では一定収率になり、それ以上にならないことがわかった。また Mn^{2+} では 0.025 mol/l で極大を示し、それ以上の濃度になると負効果を示した。

3.2.4 Co^{2+} - Mn^{2+} 混合系触媒の効果 図10に Co^{2+} と Mn^{2+}

11) 太田, 高橋, 木名瀬, 有機合成化学, 21, 536 (1963).

12) 太田, 砂岡, 工化, 63, 768 (1960).

*3 無溶媒酸化のときの収率は溶媒として最初に加えた *p*-第三ブチル安息香酸量を差し引いた値から求めたものである。

13) 神谷, 工化, 68, 1877 (1965).

図 9 p-第三ブチル安息香酸コバルト (またはマンガン) 濃度と収率との関係

反応条件：p-第三ブチルトルエン 0.06 mol/l, p-第三ブチル安息香酸 3 mol/l, 臭化アンモニウム 0.1 mol/l, 反応温度 140℃, 反応時間 6 時間, 空気流量 1 l/min
●—：マンガン ○—：コバルト

図 10 コバルトとマンガンの相乗効果

反応条件：p-第三ブチルトルエン 0.06 mol, p-第三ブチル安息香酸 3 mol/l, 臭化アンモニウム 0.1 mol/l, 反応温度 140℃, 反応時間 6 時間, 空気流量 1 l/min

との濃度比を変え総量を 0.05 mol/l にしたときの収率を示した。この結果から明らかなように相乗効果¹⁴⁾がみられ、 $\text{Co}^{2+} : \text{Mn}^{2+} = 3 : 2$ のところで極大収率を示した。

3.2.5 臭化物の効果 図 11 に、臭化アンモニウムまたは臭化リチウム濃度と収率との関係を示した。この結果よりカチオンが異なるとその効果の異なることがわかった。ここで臭化アンモニウムの場合極大収率を 0.08 mol/l で与え、それ以上になるとかえって負効果を示した。その理由は、臭化物濃度の大きいときに生成する CoBr_2 よりも CoBr^+ の方が大きな活性を有する¹⁴⁾ためであろう。また臭化リチウムの場合極大を示さなかったのは次のように考えられる。臭化リチウムは臭化アンモニウムに比べてアルコールやエーテルに良くとけるばかりでなく、p-第三ブチルトルエンにも良くとけるので決定的ではないにしても臭化リチウムの結合はかなり共有結合的なものであろう。したがって酸化条件のもと（氷酢酸を含まない）で溶解させたときには、その大部分が非解離の状態にあると考えられ、溶解平衡におけるその解離度は臭化アンモニウムのそれよりは小さいと考えられる。一方、 CoBr_2 にもかなりの共有結合性が期待され、しかも前記酸化条件下ではそれが生成し易いと考え、図の結果をうまく説明できる。

図 11 臭化物濃度と収率との関係

反応条件：p-第三ブチルトルエン 0.06 mol, p-第三ブチル安息香酸 3 mol/l, p-第三ブチル安息香酸コバルト 0.05 mol/l, 反応温度 140℃, 反応時間 6 時間, 空気流量 1 l/min
●—：臭化アンモニウム ○—：臭化リチウム

3.2.6 空気酸化の最適条件 ここで 3.2.1~3.2.5 の結果を再検討し、最適条件として p-第三ブチルトルエン 0.06 mol, p-第三ブチル安息香酸 3 mol/l, p-第三ブチル安息香酸コバルト 0.075 mol/l, 臭化アンモニウム 0.08 mol/l, 反応温度 160℃, 空気流量 1 l/min を選び 6 時間反応を行なった結果、収率は 87.2 % であった。

3.2.7 くり返し酸化 表 2, 表 3 に酸素および空気酸化のときのくり返し酸化の結果を示した。

表 2 くり返し酸素酸化

反応条件：反応温度 140℃, 反応時間 6 時間, 酸素流量 0.3 l/min
p-第三ブチル安息香酸 3 mol/l, Co^{2+} 0.05 mol/l, NH_4Br 0.1 mol/l

	p-第三ブチルトルエン (ml)	収量 (g)
1 回目	10	4.0 ^{*)}
2 回目	15	7.7
3 回目	15	10.3
4 回目	10	10.6
5 回目	10	12.8

表 3 くり返し空気酸化

反応条件：反応温度 140℃, 反応時間 6 時間, 空気流量 1 l/min
p-第三ブチル安息香酸 3 mol/l, Co^{2+} 0.05 mol/l, NH_4Br 0.1 mol/l

	p-第三ブチルトルエン (ml)	収量 (g)
1 回目	10	0.79
2 回目	10	5.8
3 回目	10	6.0
4 回目	10	3.7
5 回目	10	2.8

この結果より、反応物を新しい原料で洗うことにより生成物を結晶として取り出すことができ、その洗液は触媒を追加することなしに何回も酸化して、同程度の収率を得ることのできることがわかった。なお収率の減少する理由としては、触媒の回収が不十分であったことによると考えられるが、これは技術的に容易に解消されよう。

以上の実験結果から、本酸化法は反応器を改良することにより容易に連続操作に移せる可能性が大きい。

3.3 反応速度

p-置換トルエンの相対酸化速度については、90℃, 0.02 mol の過安息香酸ブチル共存下で、クメンの酸化速度を 1 としたとき、トルエン=0.075, p-第三ブチルトルエン=0.14 の酸化速度が報告されている¹⁵⁾。したがって、p-第三ブチルトルエンは同じ条件のもとではトルエンよりも幾分酸化され易く、その理由は電子供

*4 2 回目の反応のために新しい原料で触媒および未反応物を回収する。このとき生成物である p-第三ブチル安息香酸も相当量溶け、洗液側にうつるため低収量である。したがって、2 回目の反応からは生成酸を加えずに酸化を行なうことができた。また 1 回目の収量は最初に加えた 3 mol/l の p-第三ブチル安息香酸すなわち 5 g を引いた値である。

15) G. A. Russel, J. Am. Chem. Soc., 78, 1047 (1956).

14) 太田, 東工試報, 60, 473 (1965).

給基としての第三ブチル基によるものと考えられる。

3.3.1 氷酢酸溶媒中オゾンを添加しないとき 2.5.1 で示した方法により反応次数を求めた結果、*p*-第三ブチルトルエン濃度に対して 0 次、コバルト濃度 (ただし $\text{Co}^{2+} \leq 2.0 \text{ mol/l}$) および酸素分圧 ($48.4 \text{ mmHg} \leq P_{\text{O}_2} \leq 145.2 \text{ mmHg}$) に対して 1 次、臭化アンモニウム濃度 ($\text{NH}_4\text{Br} \leq 0.1 \text{ mol/l}$) に対して 1/2 次に比例した。したがって次の反応速度式を得た。

$$-d\text{O}_2/dt = k[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_4\text{Br}]^{1/2}[P_{\text{O}_2}]$$

3.3.2 氷酢酸溶媒中オゾンを添加するとき 2.5.2 で示した方法により反応次数を求めた結果、*p*-第三ブチルトルエン濃度、コバルト濃度 ($\text{Co}^{2+} \leq 1.5 \text{ mol/l}$)、臭化アンモニウム濃度 ($\text{NH}_4\text{Br} \leq 0.05 \text{ mol/l}$)、オゾンを含む酸素分圧 ($72.6 \text{ mmHg} \leq P_{\text{O}_2} \leq 145.2 \text{ mmHg}$) に対して各 1 次、オゾン濃度 (0~8%) に対しては 0 次に比例した。したがって次の反応速度式を得た。

$$-d\text{O}_2/dt = k''[p\text{-第三ブチルトルエン}][\text{Co}^{2+}][\text{NH}_4\text{Br}][P_{\text{O}_2}]$$

3.3.3 無溶媒酸化; *P*-第三ブチル安息香酸が 1 mol/l で存在するとき 2.5.3 で示した方法により反応次数を求めた結果、コバルト濃度 (ただし $\text{Co}^{2+} \leq 0.001 \text{ mol/l}$) および酸素分圧 ($190 \text{ mmHg} \leq P_{\text{O}_2} \leq 300 \text{ mmHg}$) に対して 1 次、臭化アンモニウム濃度 ($\text{NH}_4\text{Br} \leq 0.004 \text{ mol/l}$) に対して 1/2 次に比例した。したがって次の反応速度式を得た。これは 3.3.1 の結果と同じである。

$$-d\text{O}_2/dt = k''[\text{Co}^{2+}][\text{NH}_4\text{Br}]^{1/2}[P_{\text{O}_2}]$$

以上のことから、酸化過程における生成酸の役割は氷酢酸のそれと同じであろうと考えられる。3.3.1 および 3.3.3 において実験によって求められた速度式はまったく同じであるので、比較のために *k* および *k''* の値が計算された。その結果、90°C、氷酢酸溶媒中における $k = 0.95 \times 10^{-4} (\text{mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{3/2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmHg}^{-1})$; 140°C、 $0.56 \sim 2.8 \text{ mol } p\text{-第三ブチル安息香酸}/p\text{-第三ブチルトルエン}$ 中における $k'' = 5.4 \times 10^{-9} (\text{mol}^{-1/2} \cdot \text{l}^{3/2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mmHg}^{-1})$ を得た。*k''* が *k* に比べてずっと大きいのは、主として温度による影響と考えられる。

3.4 反応機構

3.4.1 氷酢酸溶媒中オゾンを添加しないとき 反応機構については、開始反応についての決定的な証拠が、まだつかめていないので問題もあるが、著者らの最近行なった「酢酸コバルトの酸化」に関する研究結果^{*5}をも参考にして次のような機構を考えてみた。

氷酢酸中の Co^{2+} 溶液に O_2 が溶解するときは、 Co^{2+} と O_2 とはペルオキシオンを作って、次のような平衡にあると考えられる¹⁶⁾。

したがってこの反応の平衡定数を *K* とすると、式 (2), (3) が得られる。

$$K = \frac{[\text{Co}^{2+} \cdots \text{O}_2]}{[\text{Co}^{2+}][\text{O}_2]} \quad (2)$$

$$[\text{Co}^{2+} \cdots \text{O}_2] = K[\text{Co}^{2+}][\text{O}_2] \quad (3)$$

そしてここで生成したペルオキシオンは、HBr と反応して容易に $\text{Br} \cdot$ を生成すると考えられる^{*6}。そのときの反応は次の

図 12 酸素吸収量と初期生成物量との関係

反応条件: *p*-第三ブチルトルエン 0.006 mol, 氷酢酸 15.8 mol/l, 酢酸コバルト 1.5 mol/l, 臭化アンモニウム 0.10 mol/l, モノクロル酢酸 0.75 mol/l, 反応温度 90°C, 酸素分圧 121 mmHg

I: 吸収酸素量から計算で求めた *p*-第三ブチルベンズアルデヒド

II: ヒドラジンとの反応によりヒドラゾンとし重量分析を行なって求めた *p*-第三ブチルベンズアルデヒド

III: *p*-第三ブチル安息香酸

ように考えられる。

以下, Ravens¹⁸⁾ のときと同様に考える。なぜならば、図 12 よりわかるように、初期反応生成物はアルデヒドであるからである。

停止反応としては、測定で得られた実験式が酸素分圧の低いところから高いところまでにわたって成立したので、次の反応を適当と考えた。

ただし、 $\phi = (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-$

以上の式より定常状態の仮定を入れて反応速度を求めると次のようになった。

$$-d\text{O}_2/dt = (k_1 \cdot k_3 \cdot k_4 \cdot K / k_6)^{1/2} [\text{Co}^{2+}][\text{NH}_4\text{Br}]^{1/2} [\text{O}_2]$$

実験で求めた反応速度式と推定素反応より導いた反応速度式は一致した。

3.4.2 氷酢酸溶媒中オゾンを常時添加するとき オゾンの分解機構、オゾンの Co^{2+} およびその他のものとの反応については現在研究続行中であり、反応機構を推定する段階までには至っていない。しかしオゾンの共存するとき反応速度式が、オゾンの存在しないときのそれに比べて大きく異なったことは、一般の空気酸化の機構とは著しく異なるものと考えられる。

3.4.3 無溶媒酸化

3.4.1 と同様の機構で進むと考えられる。

*6 開始反応はペルオキシドの分解によるものであるという報告¹⁷⁾があるが、反応開始にあたってペルオキシドの存在が考えられないこと、誘導期のないこと、また AIBN や過酸化ベンゾイルを添加しても反応速度に影響のなかったことから、さらに NH_4Br は氷酢酸中 90°C で O_2 の共存下で容易に Br_2 を生成することなどから (4) 式の反応を開始反応とした方がよいと考える。

17) 神谷, 石油学会誌, 9, 105 (1966).

18) D. A. S. Ravens, *Trans. Faraday Soc.* 55, 1768 (1959).

16) N. Uri, *Nature*, 177, 1177 (1956).

*5 *Bull. Chem. Soc. Japann* に投稿中。氷酢酸中、オゾン含有酸素で酢酸第一コバルトを酸化すると、ペルオキシ化合物がえられ、それらを単離して組成を決定した。

4 結 論

p-第三ブチルトルエンの液相酸化により *p*-第三ブチル安息香酸を合成するとき、氷酢酸溶媒、Co-Br 系触媒の他にモノクロル酢酸を添加し、オゾン含有空気を用いることにより、従来法より温和な条件でしかも短時間に高収率で *p*-第三ブチル安息香酸を得ることができた。また、これよりも少し反応性は劣るけれども工業的に意味のある合成法を確立した。それは、従来この種の酸化に用いられてきた低級脂肪酸溶媒の代りに生成酸を用い、実質上無溶媒で酸化を行なう方法である。

また、前記の酸化条件下での反応速度式は次式で与えられた。

(i) 氷酢酸溶媒中オゾンを添加しないとき

$$-dO_2/dt = k[Co^{2+}][NH_4Br]^{1/2}[P_{O_2}]$$

(ii) 氷酢酸溶媒中オゾンを常時添加するとき

$$-dO_2/dt = k'[Co^{2+}][NH_4Br][P_{O_2}][(CH_3)_3CC_6H_4CH_3]$$

(iii) 無溶媒酸化；*p*-第三ブチル安息香酸が 1 mol/l で存在するとき

$$-dO_2/dt = k''[Co^{2+}][NH_4Br]^{1/2}[P_{O_2}]$$

最後に実験に協力下さいました小谷英俊、三浦 博の両君に感謝いたします。

ピレンキノンの液相空気酸化によるナフタリン-1,4,5,8-テトラカルボン酸の合成^{*1,*2}

(昭和 42 年 6 月 29 日 受 理)

安 倍 義 人・斎 藤 実^{*3}

ピレンキノンのアルカリ性液相酸化により、ナフタリン-1,4,5,8-テトラカルボン酸を合成した。カセイアルカリ液中に懸濁させたピレンキノ（ピレン-1,6-キノンおよび 1,8-キノン）を、オートクレーブ中で酸素加圧の下で加熱したところ、二、三の未確認生成物を経てテトラ酸が得られた。テトラ酸の収率は、アルカリ濃度、試料濃度、酸素の圧力、加熱速度、最終温度などの反応条件によって大きく左右され、結果に、かなりのバラツキが見られた。試料 1 mol 当りカセイアルカリ 10 mol、酸素圧力 30 atm、加熱速度 5~6°C/min、最終温度 250°C の場合に平均して良い結果が得られた。触媒の影響はほとんど認められなかった。粗キノン中に含まれていたピレンは、まったく酸化されず、そのまま回収された。

テトラ酸の収率は、1,6-キノンからは 30~35%、1,8-キノンからは 45~50%、各異性体を分離しない粗キノンからは平均 45% であった。

1 緒 言

著者らは、ピレンの工業的利用を目的として、一連の研究を行っているが、その一部として、ピレンまたはピレンキノンを、空気酸化によって開裂させ、ナフタリン-1,4,5,8-テトラカルボン酸（以下テトラ酸という）を得ようと試みた。ピレンを直接酸化開裂させることには成功しなかったが、ピレンキノンは、アルカリ液中では容易に開環し、二、三の中間物を経てテトラ酸になった。途中どのような経過をたどるかについては、未だ十分に解明されていないが、これがテトラ酸を得る一方法であり、しかもかなりの収率で得ることが可能であった。本報では、主として反応条件に対するテトラ酸の収率の変化に重点をおいて記述した。

2 実験および結果

2.1 原 料

ピレンキノンは、市販ピレンを重クロム酸カリウムと濃硫酸の混液で酸化したものを主として用いた。このキノンは、1,6-キノンと 1,8-キノンの混合物であるが、両者とも酸化されるとテトラ酸を生じるから、特別に必要な場合以外は、これらを分離せず

に用いた。各異性体が必要なきには、文献¹⁾の方法によって分離した。また、粗キノン中には、少なくとも 10% 程度の未反応ピレンが含まれていたが、これらは反応後もそのまま回収され、反応には何の影響もおよぼさなかったから、あえて除去はしなかった。キノン中のピレンの含有量は次のようにして定めた。粗ピレンキノン約 1g を精秤し、次亜塩素酸ナトリウム溶液で酸化すると、ピレンキノンは分解して溶解するが、ピレンは不溶残分として秤量できる。

また、ピレンキノンをあらかじめ熱アルカリ液に溶解¹⁾（構造変化）させたものも試料として用いた。

2.2 実験装置および実験方法

18-8 ステンレス鋼製の外熱型オートクレーブ（容積 300 ml）を使用した。かきまぜは、電磁式回転カキマゼ機により、加熱は、オートクレーブ本体の外側より電気炉により行ない、温度は本体壁にあげられた孔に、水銀温度計を挿入して測った。酸化剤は、市販の酸素を用いた。

オートクレーブ本体に水 150 ml を入れ、50°C の定温水中に浸して定温にし、ピレンキノンおよびアルカリを加えて密閉した後、ガス排出口を開いたまま少量の酸素を送って残留空気を追い出し、ついで酸素を所定圧まで導入した。同時に加熱とかきまぜを開始し、電源電圧の調節によって温度上昇を加減した。最終温度に達したら、時によってはただちに反応を止め、時にはその温度で反応を続けさせた。反応を止める時は、電源を切ると同時に

*1 この報文を「ピレンの利用に関する研究（第 4 報）」とする。

*2 前報（第 3 報）、安倍義人、斎藤 実、工化、67、2096（1964）。

*3 Yoshito ABE, Minoru SAITO 中央大学理工学部工業化学科：東京都文京区春日。

1) H. Vollmann et al., *Ann.*, 531, 107 (1937).