置 換 塩 化 ベ ン ジ ル の 硝 酸 酸 化^{*1,2}

(昭和44年8月27日受理)

津嘉山 正夫・堀江 徳愛・増村 光雄^{*3}

多量の希硝酸(7%)を用いて、*o*-および*p*-置換塩化ベンジルならびに α -クロルメチルナフタリンの酸化を、不均一相で検討した。電子放出性基(-OCH₃, -CH₃)は、置換塩化ベンジルのアルデヒドへの酸化を容易にする。また、ベンズアルデヒドならびに*o*-および*p*-置換(-OCH₃, -CH₃)ベンズアルデヒドが、それぞれ70%以上の高収率で相当する置換塩化ベンジルから得られた。また電子吸引性基(-Cl, -NO₂)は、置換塩化ベンジルのアルデヒドへの酸化を抑制する傾向があり、*o*-および*p*-クロルベンズアルデヒドは、50~60%の収率で*o*-および*p*-クロル塩化ベンジルから得られた。特に、*o*-および*p*-ニトロ塩化ベンジルは、全く酸化されなかった。 α -クロルメチルナフタリンは、カルボン酸まで容易に酸化されるので、40%以下の収率で α -ナフトアルデヒドが生成された。

1 緒 言

前報¹⁾で5%硝酸によるベンズアルデヒドのカルボン酸への酸化は、均一相においては著しく困難であるが、不均一相では容易に進行することを述べた。しかし不均一相酸化においても、硝酸量の増加によりカルボン酸への酸化が抑制されることを指摘した。この理由として次式のように、ベンズアルデヒドは、遊離のアルデヒド(I)とその水和物(II)との平衡関係にあり、Iは

希硝酸により容易にカルボン酸へ酸化されるが、IIの酸化は困難である。したがって、不均一相酸化において、酸相本体中では水和平衡のため、アルデヒド濃度が低下するので、主としてアルデヒドの油相側で酸化反応が進行するものと説明した。この際、式(1)の水和平衡をI側に片寄らせるような*o*-置換体は*p*-置換体と比べて、カルボン酸への酸化が容易となる。またIIを著しく生成しがたいと考えられる2,3,5,6-テトラメチルベンズアルデヒドは、不均一相酸化よりも均一相酸化が容易であることを示した。アルデヒドのこのような性質に基づいて、多量の希硝酸を用いて置換塩化ベンジルを酸化すれば、置換ベンズアルデヒドの合成が期待できる。

なお、塩化ベンジルのベンズアルデヒドへの均一相希硝酸酸化機構については、小方ら²⁾によって研究されている。著者らは、異相系での置換塩化ベンジルの希硝酸酸化におけるアルデヒド収率におよぼす硝酸量の影響を調べ、置換ベンズアルデヒドの合成条件を確立する目的で、置換塩化ベンジルの7%硝酸酸化条件を検討した。

2 実 験

2-1 置換塩化ベンジルの合成

塩化ベンジルは、市販品を蒸留により精製してbp 178~179°Cを用いた。その他の置換塩化ベンジルは、それぞれの文献にした

がって合成した。ただし、*o*-クロル塩化ベンジル(bp 102~103°C/20 mmHg³⁾)は*p*-クロル塩化ベンジル⁴⁾(bp 91.5~92°C/10 mmHg)に準じて合成した。*o*-メトキシ塩化ベンジル⁵⁾(bp 102°C/11 mmHg)、*p*-メトキシ塩化ベンジル⁶⁾(bp 87°C/3 mmHg)、*o*-メチル塩化ベンジル⁷⁾(bp 78.5~79°C/10 mmHg)、*p*-メチル塩化ベンジル⁷⁾(bp 77~78°C/10 mmHg)、*o*-ニトロ塩化ベンジル⁸⁾(mp 48~49°C)、*p*-ニトロ塩化ベンジル⁹⁾(mp 70.5~71.5°C)、 α -クロルメチルナフタリン¹⁰⁾(bp 140~141°C/14 mmHg)。

2-2 置換塩化ベンジルの硝酸酸化

置換塩化ベンジルを液体の場合はマイクロジェクターで、結晶は秤量して、それぞれ一定量(150~200 mg)を反応管^{*4}にとり、ついで7%硝酸を所定量加える。これらの反応管7~8本を同時に一定温度(90°Cまたは103°C)の油恒温槽で一定のふりまぜ下(毎分120~140回転、振幅約9 cm)に一定時間反応させる。なお、ジオキサン水溶液における7%硝酸溶液は、濃硝酸(比重1.38)、ジオキサン、水を次のような割合(g)に混合して調整した。

25 wt% ジオキサン; 20:38:116

50 wt% ジオキサン; 20:77:77

75 wt% ジオキサン; 20:116:38

2-3 酸化生成物(置換ベンズアルデヒドおよび置換安息香酸)の分析

a) 置換安息香酸の分析：酸化生成物を15~20 mlのメタノールで洗い出し、このメタノール溶液を0.5 N水酸化ナトリウム溶液でpH 2まで中和し、ついでpHメーターを用いて0.05 N水酸化ナトリウム溶液で滴定すると、硝酸とカルボン酸との2段の変曲点が現われるので、その点を利用して置換安息香酸を定量した。

3) G. L. Goerner, R. C. Nametz, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2940 (1951).4) M. S. Kharasch, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2142 (1939).5) 堀井善一, 辻 二郎, 猪居 武, 薬学雑誌, **77**, 252(1957).6) M. Simonetta, G. Favini, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1840.7) N. Rabjohn, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5479 (1954).

8) L. Vanino, "Handbuch der Präparativen Chemie", Verlag von Ferdinand Neke, Stuttgart (1923) p. 452.

9) C. Wachenporff, *Ann.*, **185**, 259 (1877).10) E. C. Horning, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. III, 195 (1955).*4 ここに用いた反応管は前報¹⁾と同一型を使用した。

*1 この報文を「硝酸酸化に関する研究(第5報)」とする。

*2 前報(第4報), 堀江徳愛, 増村光雄, 工化, **72**, 686 (1969).

*3 Masao TSUKAYAMA, Tokunaru HORIE, Mitsuo MASUMURA 徳島大学工学部応用化学科: 徳島市南常三島2丁目。

1) 堀江徳愛, 増村光雄, 工化, **72**, 686 (1969).2) 小方芳郎, 沢木泰彦, 手塚 洋, 松永藤尚, 工化, **69**, 901 (1966).

b) 置換ベンズアルデヒドの分析: a で得られた滴定母液を酢酸で pH 4~5 に調整し, ついで原料置換塩化ベンジルに対して 1.3 倍量のフェニルヒドラジンを加えて, 50°C で 30 分加熱する。生成するフェニルヒドラゾンの極大吸収 (表 1 に示す) を利用して, それぞれのアルデヒドを定量した。

表 1 置換ベンズアルデヒドフェニルヒドラゾンの吸収極大波長 ($\lambda_{\max}$) と分子吸光係数 ϵ (メタノール)

置換基	置換ベンズアルデヒドフェニルヒドラゾン		
	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$\epsilon(\times 10^4)$	融点 (°C)
<i>o</i> -OCH ₃	355.0	23,600	液体 (238~239)*
<i>p</i> -OCH ₃	345.5	19,300	120~121
<i>o</i> -CH ₃	348.0	19,200	107~108
<i>p</i> -CH ₃	347.8	18,700	113~114
H	345.5	18,200	155
<i>o</i> -Cl	357.0	19,600	84~85
<i>p</i> -Cl	355.5	21,300	124~125
α -ナフトアルデヒド	378.0	19,600	152 (253~254)*

* () は *o*-メトキシベンズアルデヒドおよび α -ナフトアルデヒドの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンの mp を示す。

2.4 生成する置換ベンズアルデヒドの確認

置換塩化ベンジルをそれぞれ 5 g とり, 置換ベンズアルデヒド合成の最適条件下の硝酸量を用いて, 強いかきまぜ下に油浴上で反応させる。常法によりカルボン酸を除去し, ついで亜硫酸水素ナトリウム法によりアルデヒドを分離する。ここに得られたアルデヒドはフェニルヒドラゾンまたは 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体 (表 1 に融点を示す) として確認した。これらの物質は既知試料との混融試験により融点降下しない。

3 結果および考察

3.1 塩化ベンジルの硝酸酸化

前報¹⁾のベンズアルデヒドの不均一相 5% 硝酸酸化において, ベンズアルデヒドのカルボン酸への酸化は, 硝酸量の影響を著しく受けることがわかっている。そこで塩化ベンジルの不均一相 7% 硝酸酸化におよぼす硝酸量および反応時間を検討し, その結

図 1 塩化ベンジルの酸化生成物に対する 7% 硝酸量 (—○—, —●— 印) および反応時間 (—△—, —▲— 印) の影響
反応温度 103°C, 反応時間 4 hr, 硝酸量 8.5 モル比
—○—, —△—: ベンズアルデヒド —●—, —▲—: アニシク酸

果を図 1 に示した。

ベンズアルデヒド収率は, 硝酸量の増加とともに上昇し, 生成するアルデヒドが, ほぼ均一に溶解すると考えられる¹⁾ 6 モル比以上では一定収率 (約 85%) となり, 逆にカルボン酸収率は 6 モル比まで減少している。このことは, 前報¹⁾のベンズアルデヒドの酸化結果とよく類似している。すなわち, 塩化ベンジルの酸化において, 硝酸量がベンズアルデヒドおよびカルボン酸収率に大きく影響するのは, 主としてベンズアルデヒドの性質によるものであることがわかる。また図 1 (反応時間の影響) より, 塩化ベンジルのベンズアルデヒドへの酸化は速く, 1 時間程度で十分であることもわかる。

またベンズアルデヒドからカルボン酸への酸化において, 不均一相 5% 硝酸酸化では硝酸量の少ない時に, 酸化が容易であり, ジオキサン-水系での不均一相 5% 硝酸酸化では硝酸量が少なくても, 酸化が非常に困難になることが知られている¹⁾。そこで, ジオキサン含量の異なる 7% 硝酸を用いて, 塩化ベンジルの酸化におよぼす硝酸量の影響を検討し, その結果を図 2 に示した^{*5)}。

図 2 塩化ベンジルの酸化生成物 (ベンズアルデヒド) に対するジオキサンを含有する 7% 硝酸量の影響

反応温度 90°C 反応時間 4 hr
—△—: ジオキサン 25 wt%, —□—: ジオキサン 50 wt%
—◇—: ジオキサン 75 wt%
—▲—, —■— 印は酸化反応終了時においても不均一である。

アルデヒド収率は硝酸量の増加とともに増大し, ジオキサン含量の増加により減少している。すなわち, ジオキサン水溶液の使用は, アルデヒドの酸化を受け難くする^{1), *5)} 以外に, 塩化ベンジルからベンズアルデヒドまでの酸化も遅くすることが定性的にわかる。このようにジオキサンの増加により, 塩化ベンジルからベンズアルデヒドへの酸化が遅くなるのは, 小方ら²⁾ による酸化機構 $\text{Ar}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}(\text{III}) \rightarrow \text{Ar}\cdot\text{CH}_2\text{OH}(\text{IV}) \rightarrow \text{Ar}\cdot\text{CHO}(\text{I})$ において, 主として III から IV への加水分解反応 (1 次反応) が遅くなるためと考えられる。

以上のことから, 塩化ベンジルの 7% 硝酸酸化によるベンズアルデヒド収率については, ジオキサン水溶液を用いた酸化よりも

*5 図 2 にカルボン酸収率の記載を省略したが, いずれの場合も低収率 (15% 以下) で, あまり硝酸量の影響をうけない。

水溶液を用いた不均一相酸化の方が適当と考えられるので、以下の実験はすべてジオキサンを含有しない不均一相7%硝酸酸化について検討した。

3.2 置換塩化ベンジルの硝酸酸化

電子放出性基を有する *o*- および *p*-メトキシ塩化ベンジルならびに *o*- および *p*-メチル塩化ベンジルの酸化におよぼす、7%硝酸量の影響を図3~4に示した。

図3 *o*- および *p*-メトキシ塩化ベンジルの酸化生成物に対する7%硝酸量の影響

反応温度 103°C 反応時間 1 hr
 ○—: *o*-メトキシベンズアルデヒド △—: *p*-メトキシベンズアルデヒド
 ●—: *o*-メトキシ安息香酸 ▲—: *p*-メトキシ安息香酸

図4 *o*- および *p*-メチル塩化ベンジルの酸化生成物に対する7%硝酸量の影響

反応温度 103°C 反応時間 1 hr
 ○—: *o*-トルアルデヒド △—: *p*-トルアルデヒド
 ●—: *o*-トルイル酸 ▲—: *p*-トルイル酸

どの場合も、硝酸量の増加とともにアルデヒド収率は増大するが、ある程度以上の硝酸量により、カルボン酸は塩化ベンジルの場合と同様に減少している。また、*o*-置換体は、*p*-置換体と比べてアルデヒド収率を低下させ、カルボン酸収率を増大させることがわかる。

次に7%硝酸6.5~10モル比を用いて、103°Cおよび90°Cにおいて反応時間を検討して図5~8に示した。

103°Cおよび90°Cいずれの場合も、クロルメチル基からアルデヒドまでの酸化は、比較的速く、約1時間反応すれば十分である。ここに得られる置換ベンズアルデヒドは、ベンズアルデヒドより酸化されやすく、反応時間を延長すると急速にアルデヒドが減少するが、反応温度を90°Cに下げることにより、カルボン酸への酸化を遅くすることができる。すなわち、この種の置換塩化ベンジルから置換ベンズアルデヒドを得るには、沸騰硝酸を用いるより約90°Cで反応させる方がよい。また図3~8より、生成するアルデヒド基に立体的影響を与えるような*o*-置換体は、*p*-置換体と比べてカルボン酸生成を容易にし、アルデヒド収率を低下させている。このような諸現象は、前報¹⁾の置換ベンズアルデヒドの硝酸酸化の場合とよく一致している。

以上の結果、電子放出性基を有する塩化ベンジルの希硝酸酸化において、クロルメチル基のアルデヒドまでの酸化は速く、酸化

図5 *o*- および *p*-メトキシ塩化ベンジルの酸化生成物に対する反応時間の影響

反応温度 103°C 7%硝酸量 8.5モル比
 ○—: *o*-メトキシベンズアルデヒド △—: *p*-メトキシベンズアルデヒド
 ●—: *o*-メトキシ安息香酸 ▲—: *p*-メトキシ安息香酸

図6 *o*- および *p*-メチル塩化ベンジルの酸化生成物に対する反応時間の影響

反応温度 103°C, 7%硝酸量 (6.5モル比(○—, ●—), 10モル比(△—, ▲—))
 ○—: *o*-トルアルデヒド △—: *p*-トルアルデヒド
 ●—: *o*-トルイル酸 ▲—: *p*-トルイル酸

図 7 *o*- および *p*-メトキシ塩化ベンジルの酸化生成物に対する反応時間の影響

反応温度 90℃ 7% 硝酸量 8.5 モル比
 ○—: *o*-メトキシベンズアルデヒド △—: アニスアルデヒド
 ●—: *o*-メトキシ安息香酸 ▲—: アニス酸

図 8 *o*- および *p*-メチル塩化ベンジルの酸化生成物に対する反応時間の影響

反応温度 90℃ 7% 硝酸量 8 モル比
 ○—: *o*-トルアルデヒド △—: *p*-トルアルデヒド
 ●—: *o*-トルイル酸 ▲—: *p*-トルイル酸

生成物の収率は、主としてアルデヒドの酸化条件に依存する。すなわち、多量の希硝酸酸化によるアルデヒド合成は、電子放出性基を有する塩化ベンジルに適し、特に *o*-置換体より *p*-置換体に適していることがわかる。

クロルメチル基のアルデヒドまでの酸化において、図 7, 8 の 0.5 時間のところを比較すると、クロルメチル基に対して立体障害となるような *o*-置換体は、酸化反応を困難にすることを定性的に示している。さらに立体障害が大であると考えられる 2,3,5,6-テトラメチル塩化ベンジルを、不均一相で 7~20% 硝酸で酸化しても、アルデヒドまでの酸化が困難で、目的とするアルデヒドまたはカルボン酸を分離することができなかった。

図 9 *o*- および *p*-クロル塩化ベンジルの酸化生成物に対する 7% 硝酸量の影響

反応温度 103℃ 反応時間 5 hr
 ○—: *o*-クロルベンズアルデヒド △—: *p*-クロルベンズアルデヒド
 ●—: *o*-クロル安息香酸 ▲—: *p*-クロル安息香酸

図 10 *o*- および *p*-クロル塩化ベンジルの酸化生成物に対する反応時間の影響

反応温度 103℃ 7% 硝酸量 9.5 モル比
 ○—: *o*-クロルベンズアルデヒド △—: *p*-クロルベンズアルデヒド
 ●—: *o*-クロル安息香酸 ▲—: *p*-クロル安息香酸

次に、電子吸引性基を有する *o*- および *p*-クロル塩化ベンジルについて、7% 硝酸量および反応時間を検討して図 9~10 に示した。

この場合は、電子放出性基の場合と異なり、図 9 より硝酸量の少ないところでは、酸化反応が困難で、硝酸量の増加とともに酸化されやすくなっている。しかし、硝酸量 6 モル比以上では、カルボン酸の生成を抑制し、アルデヒド収率を増加させる傾向がみられるが、アルデヒドまでの酸化は、電子放出性基を有する塩化ベンジルに比べて遅い。またアルデヒドおよびカルボン酸収率については、ともに *p*-置換体が *o*-置換体より高くなっている。

さらに強い電子吸引性基を有する *o*- および *p*-ニトロ塩化ベンジルは、沸騰 7% 硝酸ではまったく酸化されず、30% 硝酸を用いると図 11 に示すように、低収率でカルボン酸のみが得られた。この場合も *p*-置換体が *o*-置換体より、わずかに酸化されやすい傾向にある。

また、 α -クロルメチルナフタリンの 7% 硝酸酸化は、図 12 のようになり、アルデヒドまでの酸化が遅く、生成する α -ナフトアルデヒドのカルボン酸への酸化が速いので、アルデヒドを高

図 11 *o*- および *p*-ニトロ塩化ベンジルの酸化生成物に対する 30% 硝酸量の影響

反応温度 103°C 反応時間 4 hr
 —●—: *o*-ニトロ安息香酸 —▲—: *p*-ニトロ安息香酸

収率で得ることは困難である。

なお、この酸化法の脂肪族ハロゲン化物への適用を調べるため、カプリルアルデヒドの酸化におよぼす 20% 硝酸量の影響を反応温度 100°C、反応時間 5 時間で検討した。その結果、ベンズアルデヒドの場合と同様に硝酸量の増加は、カルボン酸への酸化を抑制することがわかった。しかし、塩化オクチルの沸騰 40% 硝酸酸化も、非常に困難で、原料を回収するにとどまり、この酸化法を脂肪族ハロゲン化物に適用することはできない。

以上の結果、電子放出性基を有する塩化ベンジルの不均一相希硝酸酸化において、クロルメチル基のアルデヒドまでの酸化は、非常に容易であり、アルデヒドのカルボン酸への酸化が多量の希硝酸によって抑制されるので、高収率でアルデヒドが得られる。

図 12 α -クロルメチルナフタリンの酸化生成物に対する 7% 硝酸量 (—○—, —●— 印) および反応時間 (—△—, —▲— 印) の影響

反応温度 103°C, 反応時長 4 hr, 硝酸量 9 モル比
 —○—, —△—: α -ナフトアルデヒド —●—, —▲—: α -ナフトエ酸

また電子吸引性基を持つ塩化ベンジルの不均一相希硝酸酸化においても、中間酸化生成物であるアルデヒドのカルボン酸への酸化は多量の希硝酸によって抑制されるが、クロルメチル基のアルデヒドまでの酸化が困難なため、この方法によるアルデヒド合成は、あまり適当でない。

(昭和 43 年 11 月, 日本化学会中国四国大会 (徳島) 講演)

クレゾール類の水素化熱分解反応の速度論的研究^{*1}

(昭和 44 年 10 月 30 日 受理)

川瀬 健雄・荒井 弘通・富永 博夫・功刀 泰碩^{*2}

常圧流通式反応装置により *o*-, *m*-, *p*-クレゾールの水素存在下における熱分解反応を研究した。反応条件は温度 670~730°C, 滞留時間 0.4~2 sec, 水素対クレゾールモル比約 4 とした。次に示す水素化脱メチル基反応および脱ヒドロキシル基反応が併発, 逐次的に進行することが知られた。

クレゾールについての擬次反応速度定数は次のとおりであった。

	活性化エネルギー (kcal/mol)	A-因子 (1/sec)	$k = k_p + k_t$ (@700°C) (1/sec)	k_p/k_t (@700°C)
<i>o</i> -クレゾール	65.1	1.77×10^{13}	0.0405	2.85
<i>m</i> -クレゾール	49.2	2.82×10^9	0.0205	1.90
<i>p</i> -クレゾール	55.8	1.74×10^{11}	0.0500	2.95

o- または *p*-位にヒドロキシル基またはメチル基が存在するとき、水素化脱メチル基または脱ヒドロキシル基反応速度が加速される効果が明らかにされた。

1 緒 言

各種の芳香族炭化水素の均一系相水素化熱分解反応は、これまでに多くの実験・解析が行なわれており、その速度論的研究も

かなり進んでいる。すなわち一般に水素化脱メチル基反応の速度式として、水素に関して 1/2 次、メチル芳香族炭化水素に関して 1 次であることが確認されており、特にトルエン、キシレンなど

^{*1} この報文を「クレゾール類の水素化熱分解反応 (第 1 報)」とする。

^{*2} Takeo KAWASE, Hiromichi ARAI, Hiroo TOMINAGA, Taiseiki KUNUGI 東京大学工学部合成化学科：東京都文京区本郷。