表 3 パラ置換アセトフェノン (p -X-C₆H₄·CO·CH₃) の反応 (130°C, 1 hr)

p -X-C ₆ H ₄ ·CO·CH ₃ ^{a)}		収率 (mol%, 原料ケトン基準)	
X	mmol	p -X-C ₆ H ₄ ·CO ₂ H	回収- p -X-C ₆ H ₄ ·CO·CH ₃
OCH ₃	67.6	15.9	8.2
CH ₃	74.2	21.0	3.9
H	82.7	13.4	4.4
Cl	64.9	3.2	6.8
Br	50.9	2.9	14.6

a) いずれも, クロルベンゼン 12 ml を溶媒として用いた。

示したジブノンの切斷反応は非常に困難な反応であると考えられる。したがって, このジブノンの分解反応に関する知見を得るため, パラ位に置換基をもつ各種アセトフェノンの反応の検討を行った。その結果, 表 3 から明らかなように, パラ位に電子供与基が存在すると, パラ置換安息香酸の収率は高く, 逆に電子吸引基が存在すると収率は低下した。

3.3 塩化アルミニウム触媒による反応

上記の反応はすべて三フッ化ホウ素を触媒として使用した反応であるが, 同じフリーデルクラフツ型触媒である無水塩化アルミニウムを触媒として用い, アセトフェノンとの反応を試みた。その結果, 表 4 に示すように安息香酸の生成は認められたがその収率は著しく低かった。したがって, 塩化アルミニウムを用いた場合は, 安息香酸の生成反応はほとんど進行せず, 三フッ化ホウ素

表 4 塩化アルミニウムを用いたアセトフェノンの反応

反 応 物 (mol)		反 応 温 度 (°C)	反 応 時 間 (hr)	安息香酸収率 (mol%)
C ₆ H ₅ COCH ₃	AlCl ₃			
0.218	0.112	130	1	1.5
0.212	0.112	130	3	1.2

を用いた反応と著しい差異が認められた。

このように, 三フッ化ホウ素と塩化アルミニウムで反応性が異なる原因については十分検討を加えていないが, 反応中に生成されるジブノンは上記のように比較的安定な化合物であり, この切斷反応 (式 (3)) は H₃O·BF₃OH のような著しく強い酸によってのみ進行するものと考えられる。

4 総 括

前報によって得られた結果をも含めて反応経路に関する検討結果について総括すると次のとおりになる。すなわち, 酢酸とベンゼンを三フッ化ホウ素存在下に反応させ, 安息香酸を得る反応においては, まず最初に酢酸によるベンゼンのフリーデルクラフツ型アシル化反応が起りアセトフェノンを生成する。アセトフェノンはさらに三フッ化ホウ素の存在下に縮合してジブノンを中間に生成し, これから安息香酸が得られることが明らかになった。ジブノンから安息香酸に至る経路は, ジブノンが H₃O·BF₃OH により切斷され, さらに加水分解をうけて安息香酸となると推定される。

サリチル酸および p -ヒドロキシ安息香酸のアルカリ塩の熱解析

(昭和 45 年 1 月 17 日 受理)

原 泰 毅・長 田 英 世^{*1}

サリチル酸および p -ヒドロキシ安息香酸のナトリウム, カリウム塩の熱反応性を, 示差熱分析, 熱天秤, X線回折等の方法を用いて検討した。サリチル酸, p -ヒドロキシ安息香酸のモノナトリウム塩およびモノカリウム塩は加熱により脱炭酸反応を起こし, 最終的にはジナトリウム塩およびジカリウム塩となるが, p -ヒドロキシ安息香酸カリウムはこの反応の途中において, 熱的に安定な中間体を作ることが認められた。この中間体は p -ヒドロキシ安息香酸 2 分子に対して 3 原子のカリウム原子を含む組成を持つ分子化合物であると考えられる。さらに p -ヒドロキシ安息香酸ナトリウムの場合も同様な中間体を作るが, カリウム塩の場合とは逆に熱的に不安定な化合物であった。

1 緒 言

サリチル酸, p -ヒドロキシ安息香酸, p -アミノサリチル酸等の工業的にも重要な芳香族オキシ酸の主な合成法としてコルペーシュミット反応が知られている。この反応はカルボキシル化反応, 分解反応, 転位反応等を含む複雑な反応である。コルペーシュミット反応の反応機構についての研究には平尾ら¹⁾や Lindsey ら²⁾による報告があるが, 本研究はこの反応の反応生成物であるサリチル酸および p -ヒドロキシ安息香酸のアルカリ塩の熱挙動につ

いて検討した。サリチル酸カリウム, p -ヒドロキシ安息香酸カリウムの熱分解について検討した報告³⁾は多少あるが, 本実験は示差熱分析, 熱天秤, X線回折などの方法を用いて, サリチル酸, p -ヒドロキシ安息香酸のナトリウムおよびカリウム塩の熱反応性について検討したものである。

2 実 験

2.1 試料および分析

所定量のサリチル酸または p -ヒドロキシ安息香酸に当量の水酸化アルカリ水溶液を加え, 湯浴中, 減圧下にほとんどの水分を除去し, 得られた塊状の試料を充分粉碎したのち, さらに 2~3 mmHg, 130~140°C で数時間乾燥し, 重量減少 0.1% 以下になるまで乾燥した。またサリチル酸, p -ヒドロキシ安息香酸の分析は紫外部における吸光度法⁴⁾を用いた。原料塩をそれぞれの吸

3) たとえば, 上野隆三, 村本康一, 工化, 64, 1317 (1961)。

*1 Yasutake HARA, Hideyo OSADA 九州工業大学工業化学科: 北九州市戸畑区仙水町。

- 1) 上野隆三, 村本康一, 平尾一郎, 工化, 64, 1213 (1961); 平尾一郎, 大田弘毅, 末田晋治, 原 泰毅, 有機合成化学, 24, 1047 (1966)。
- 2) S. E. Hunt, J. I. Jones, A. S. Lindsey, D. C. Killoh, H. S. Turner, J. Chem. Soc., 1958, 3152。

光度から分析し、表1の結果を得た。

表1 原料塩の分析

原料塩	分析値(%)
SA-K	99.7
"-K ₂	99.5
"-Na	100.2
POS-K	99.8
"-K ₂	96.3
"-Na	100.1
"-Na ₂	99.0

SA: サリチル酸, POB: *p*-ヒドロキシ安息香酸
 -K, -Na はモノアルカリ塩, -K₂, -Na₂ はジアルカリ塩であることを示す。

2.2 装置

示差熱分析, 熱天秤装置は島津製作所製 DT-10型を用い, 示差熱分析の試料容器は内径5 mm, 高さ18 mmの円筒型の白金セルで, 約100 mgの試料を充填した。熱天秤は内径12 mmの石英製皿型容器で試料100 mgで行なった。示差熱分析, 熱天秤とも昇温速度は10°C/minで測定した。

X線回折は島津製作所製 VD-1型で, 試料雰囲気ガスを変えたり, 加熱状態のまま測定できる加熱付加装置も使用した。

3 結果と考察

3.1 示差熱分析および熱天秤

サリチル酸および *p*-ヒドロキシ安息香酸のモノナトリウムおよびモノカリウム塩の窒素中における示差熱曲線, 熱分解曲線を図1~図4に示した。これらの塩は空气中で加熱すると200°C付

図1 サリチル酸ナトリウムの熱分析
昇温速度: 10°C/min, 試料: 100 mg

図2 サリチル酸カリウムの熱分析
昇温速度: 10°C/min, 試料: 100 mg

図3 *p*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウムの熱分析
昇温速度: 10°C/min, 試料: 100 mg

図4 *p*-ヒドロキシ安息香酸カリウムの熱分析
昇温速度: 10°C/min, 試料: 100 mg

近から酸化されるので窒素中で測定した。いずれの塩も示差熱曲線に見られるごとく, 220~280°C の間で吸熱反応が始まるが, それぞれナトリウム塩にくらべてカリウム塩の方が反応開始温度が低い。また *p*-ヒドロキシ安息香酸カリウムは明確な二つの吸熱反応に分かれた。これらの吸熱反応はいずれも脱炭酸反応であり, 熱天秤による結果からも最終的には(1)式に従い, 二酸化炭素と石炭酸が生成, 蒸発する重量減少値と一致する。すなわち, その理論値はナトリウム塩の場合 43.1%, カリウム塩の場合は 39.2% で, それぞれの実験値 (サリチル酸ナトリウム=43.5%, *p*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム=44.3%, サリチル酸カリウム=39.8%, *p*-ヒドロキシ安息香酸カリウム=39.2%) と良く一致している。

サリチル酸カリウムについては分解と同時にパラヒドロキシ安息香酸へ転位することが知られているが⁹⁾, 反応終了後の残渣を分析したら(表2), サリチル酸カリウム以外の塩類については転位反応は認められなかった。サリチル酸カリウム等の転位反応については後述する。

次に図4に示した *p*-ヒドロキシ安息香酸カリウムの脱炭酸反

4) 平尾一郎, 有機合成化学, 24, 1051 (1966).

表 2 分解残渣の分析

原料塩	mg	(mol × 10 ⁴)	温度 (°C)	重量減少 (%)	回収酸	mol × 10 ⁴ (回収率)
SA-Na	100.2	(6.26)	330	43.5	SA	3.10 (49.5)
SA-K	100.5	(5.71)	300	39.8	POB	2.79 (48.8)
POB-Na	101.1	(6.32)	360	44.3	POB	3.10 (49.1)
POB-K	100.1	(5.69)	350	39.2	POB	2.80 (49.3)

応は2段階反応で、最終的には(1)式に従う反応であるが、示差熱分析、熱天秤の結果は、この反応が熱的に安定な中間体を経て進むことを示している。これは図9に示したように一定温度における反応で、反応温度を250°C以下に下げると26.6% (全重量減少値が39.2%で、この68%)で分解が止まり、長時間安定な中間体を得ることができることから明らかである。この中間体を分析すると(1) *p*-ヒドロキシ安息香酸の塩でサリチル酸その他への転位生成物は認められない(表3)、(2) 図5に示した酸および塩基による中和滴定によると *p*-ヒドロキシ安息香酸2分子に対して3原子のカリウム原子を含んでいることがわかり(表4)、(3) この中間体を冷却して取り出し、再び示差熱分析を行なったら結晶の転移等の熱変化も認められず、当然のことながら図4の高温部の吸熱反応のみが現われた(図7-a')。以上の点と(4) 第1段の重量減少値が26.6%であることから(2)式を立てると、この式に従う石炭酸と二酸化炭素の生成、脱離にともなう重量減少値が26.2%となり上記の実験値と良く一致した。

さらにこの中間体のX線回折図(図6)から明らかに、*p*-ヒド

表 3 中間体の分析

原料 mg	(mol × 10 ⁴)	分解温度 (°C)	分解時間 (min)	重量減少 (%)	回収酸	mol × 10 ⁴ (回収率)
100.7	(5.72)	240	10	26.9	POB	3.82 (66.8)
100.2	(5.70)	"	"	27.2	POB	3.74 (65.6)

図 5 *p*-ヒドロキシ安息香酸の中和曲線

a: 中間体の pH, b: モノカリウム塩, c: ジカリウム塩,
AB, BC: 全 *p*-ヒドロキシ安息香酸量

表 4 中間体のカリウムの分析*

原料 mg	(mol × 10 ⁴)	重量減少 (%)	分析値 mol × 10 ⁴ (%)
207.2	(11.77)	26.9	OC=3.92(33.3), BC=7.85(66.8)
237.1	(13.47)	26.8	OB=4.42(32.8), AB=8.68(64.5)

* 原料を240°C, 10分間加熱した試料。

図 6 *p*-ヒドロキシ安息香酸カリウムのX線回折図

ターゲット: 銅, (a): モノカリウム塩, (b): ジカリウム塩, (c): モノカリウム塩加熱試料 (250°C), (d): モノカリウム塩対ジカリウム塩=1対1 (水溶液より調製), (e): (d)の加熱試料 (250°C)

ロキシ安息香酸カリウムおよびジカリウムのものとは異なるから、組成的には両者の1対1の混合物であっても両者を単独混合したものではない。またこの中間体の水溶液での紫外吸収スペクトルを測定すると、モノカリウム塩とジカリウム塩の1対1の混合物のスペクトルと完全に一致した。これは水溶液では両者同様なイオンに解離することを示しており、すなわち $\text{O}^-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-$, K^+ に解離しているものと考えられる。以上の結果より結局この中間体は組成的には *p*-ヒドロキシ安息香酸のモノカリウム塩とジカリウム塩の1対1の混合物であるが、単なる物理的な混合物ではなく、両者が水素結合またはイオン結晶的な型で結合された分子化合物であろうと推察される。

次に *p*-ヒドロキシ安息香酸のカリウム塩で、カリウム含量の異なる4種の塩の示差熱曲線を図7に示した。これらの試料は図に示した組成になるような水溶液を *p*-ヒドロキシ安息香酸と水酸化カリウム溶液から調製し、蒸発乾燥して得たものである。*p*-ヒドロキシ安息香酸ジカリウム(図7-d)は、この温度範囲では安定で変化なく、加熱中間体と同じ組成を持つ、試料(図7-c)にはやはり加熱中間体と同じように第1段目の反応がなく、第2段目の反応だけで、これも最終的には *p*-ヒドロキシ安息香酸ジカリウムと石炭酸、二酸化炭素が生成する反応である。またモノ塩対塩(2:1)の組成をもつもの(図7-b)の反応では、モノカリウム塩(図7-a)の分解でみられた第1段目の分解が小さく現われた。これは過剰に含まれるモノカリウム塩から中間体が生成する反応に由来するものである。しかしここで調製した分子化合物はそのX線回折図(図6-d)からわかるとおり、加熱中間体と同じもの(図6-c)ではなく、熱分解性だけが良く似たものである。しかし前者を250°Cまで加熱すると重量減少を見ることがなく、そのX線回折図が図6-eに示したように図6-cの加熱中間体のものと一致することがわかった。従ってモノカリウム

図 7 *p*-ヒドロキシ安息香酸のカリウム含量の異なる試料の示差熱分析

昇温速度 10°C/min, 試料 100 mg

(a): モノカリウム塩, (a'): (a)の加熱中間体, (b): モノカリウム塩対ジカリウム塩=2対1, (c): 同1対1, (d): ジカリウム塩

塩, ジカリウム塩 1 対 1 の組成を持つ水溶液から調製したものも, モノカリウム塩の加熱中間体として得られた分子化合物と良く似たもので, 結晶配列が異なった分子化合物ではないかと考えられる。

さらに図 3 の *p*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウムの示差熱曲線からも, 2 段反応が予測されるが, この示差熱曲線および図 3, 図 9 の熱分解曲線からもわかるとおり, カリウム塩の場合とは逆に途中から分解が早くなるため加熱中間体を得ることはできなかった。しかし, モノナトリウム塩, ジナトリウム塩 1 対 1 の組成を持つ化合物を水溶液から作り, その分解性をモノナトリウム塩のそれと比較すると, 図 8 のように全体として分解が低温側にずれることがわかった。したがってナトリウム塩の場合もカリウム塩の場合と同じような分子化合物を作るが, カリウム塩の場合とは逆に熱的に不安定な化合物ができるのではないかと考えられる。

図 8 *p*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウムの示差熱分析

昇温速度 10°C/min, 試料 100 mg

(a): モノナトリウム塩, (b): モノナトリウム塩対ジナトリウム塩=1 対 1 (水溶液より調製)

3.2 分解速度

熱天秤法による重量減少速度から各塩類の分解速度を窒素中, 二酸化炭素中で比較検討した。図 9 および図 10 に窒素中で測定したものの代表例を示した。二酸化炭素中での示差熱曲線および熱分解曲線は省略したが, *p*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウムの場合を除いて, 窒素中で測定したものとほとんど変化なかった。この図からもナトリウム塩よりカリウム塩の方が分解が早いことがわかるが, これらの分解曲線より速度式を検討すると (図 9, 10, 11), それぞれ表 5 に示したような分解速度式に従い, これらの式から速度定数を求め, その対数と $1/T$ との関係を図 12 に示して, 分解速度および活性化エネルギーを比較した。その結果 *p*-ヒドロキシ安息香酸カリウムが一番低温側で分解し, 分解速度定数も大きく, 次のサリチル酸カリウム, サリチル酸ナトリウム, *p*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウムの順となった。またこの分解性は二酸化炭素中でも窒素中の場合とほとんど変化なかった。

コルベ-シュミット反応は二酸化炭素加圧下 (5~10 kg/cm²) で行なわれるが, 分解の傾向が上記の結果とかわらないものとするれば次のようなことが考えられる。すなわち, 石炭酸カリウムのカ

図 9 *p*-ヒドロキシ安息香酸塩の分解速度

(a): カリウム塩, (b): ナトリウム塩
図中の数字は温度 (°C)

図 10 サリチル酸塩の分解速度

(a): カリウム塩, (b): ナトリウム塩
図中の数字は温度 (°C)

図 11 *p*-ヒドロキシ安息香酸カリウム (a), サリチル酸ナトリウム (b) の分解速度式の決定
図中の数字は温度 (°C)

図 12 各塩の分解の活性化エネルギー

実線：窒素中，破線：二酸化炭素中

○, □：サリチル酸カリウム, ●, ■：*p*-ヒドロキシ安息香酸カリウム,
○, □：サリチル酸ナトリウム, ●, ■：*p*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム

表 5 分解速度式および活性化エネルギー

試料	速度式	活性化エネルギー*	
		N ₂ 中	CO ₂ 中
サリチル酸-K	$dx/dt=k$	9.3	10.5
サリチル酸-Na	$dx/dt=k(1-x)^{1/2}$	16.3	12.6
<i>p</i> -ヒドロキシ安息香酸-K	$dx/dt=kx(1-x)$	16.4	16.5
<i>p</i> -ヒドロキシ安息香酸-Na	$dx/dt=k$	15.9	15.5

* 単位は kcal/mol

ルボキシ化反応により *p*-ヒドロキシ安息香酸を合成する反応に際して、次式のように、まず *p*-ヒドロキシ安息香酸カリウムとサリチル酸カリウムを生成させ、サリチル酸カリウムを高温で分解転位させる方法が取られている。このさい、生成した *p*-ヒドロキシ安息香酸カリウムの分解をおさえることはできない。従

図 13 サリチル酸カリウムの転位 (二酸化炭素中)

●：*p*-ヒドロキシ安息香酸ジカリウム, ○：サリチル酸ジカリウム

って収率低下を防ぐためには *p*-ヒドロキシ安息香酸カリウムが前述の分子化合物として安定な温度範囲で、サリチル酸の分解転位反応を行なわなければならないことになる。

さらにサリチル酸カリウムは分解と同時に *p*-ヒドロキシ安息香酸ジカリウムへ転位していると述べたが、サリチル酸カリウムの各温度における分解残渣を分析すると、図 13 に示したようになる。すなわち、低温においても (1) 式に従う脱炭酸反応は完了してジカリウム塩となっているのであるが、*p*-ヒドロキシ安息香酸の生成量は 50% 以下 (220°C) で、温度の上昇とともに増加しており、サリチル酸カリウムの *p*-ヒドロキシ安息香酸ジカリウムへの分解、転位は、サリチル酸ジカリウムへの分解反応が終り、つづいて転位反応が起るものと考えられる。

3.3 転位反応

二酸化炭素中における *p*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウムの示差熱曲線が、窒素中の場合とは異なることを述べたが、これは図 14 の実線で示したように 280~350°C の脱炭酸反応は前の図 3 と同じであるが、二酸化炭素中ではこの脱炭酸反応の後に窒素中では見られぬ吸熱に続く発熱反応が 350~430°C に認められた。この温度領域では重量減少は認められず、反応物の分析の結果サリチル酸が生成していることがわかり、*p*-ヒドロキシ安息香酸ジナトリウムのサリチル酸ジナトリウムへの転位反応が起って

*2 (1) 式の反応やサリチル酸モノカリウムとフェノールカリウムとの反応などによる (文献 1)。

図 14 サリチル酸カリウム (破線), *p*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム (実線) の二酸化炭素中における示差熱分析
昇温速度: 10°C/min, 試料: 100 mg

と考えられ, この確認のため最初からパラオキシ安息香酸ジナトリウムを用いると, 窒素中では 430°C まで変化しないが, 二酸化炭素中では脱炭酸反応はもちろん認められないが, 350°C 以後の吸熱-発熱反応は図 14 とまったく同じであった。したがって転位反応は吸熱-発熱を含む変化であることがわかった。

一方, サリチル酸カリウムの場合も転位反応があるが, 図 14 の破線で示したように二酸化炭素中でも図 2 の窒素中とほとんど同じ曲線が得られ発熱は認められなかった。これは転位反応の熱変化は図 2 に示した脱炭酸反応の吸熱量が大きいため, 発熱が現われ得なかったものと考え, この温度範囲で脱炭酸反応が起こらず, *p*-ヒドロキシ安息香酸へ転位するサリチル酸ジカリウムを用いたところ, 図 15 に示したように吸熱に続く発熱ピークが認め

図 15 サリチル酸ジカリウムの示差熱分析
昇温速度: 10°C/min, 試料: 100 mg
(a): 二酸化炭素中, (b): 窒素中, (c): 減圧下 (10 mmHg)

られた。ここでも重量減少はなく, この熱変化が終る所で, 完全に *p*-ヒドロキシ安息香酸ジカリウムへ転位することがわかった。またこの熱変化は雰囲気を変えることにより現われる温度が異なり, 二酸化炭素中で一番低温で現れた。従って *p*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウムの場合の雰囲気の差による反応性の相違とともに, これらカルボキシル基の転位反応において, 二酸化炭素分子が重要な転位促進作用を有するものと考えられるが, この点に関しては他のジアルカリ塩の熱挙動とともに現在検討中である。

(昭和 44 年 4 月, 日本化学会第 22 年会講演)

終りに本研究に対し御指導を賜った, 九州工業大学平尾一郎教授に厚く感謝いたします。