(日本化学会誌, 1972, p. 1201~1202)

アセナフテンの液相自動酸化によるナフタル酸無水物の合成

(1971 年 12 月 9 日 受理)

長谷部克文*・越谷仁哉**・山田 収*・植野 禎夫*・吉田 高年*

1 緒 言

アセナフテンはタール成分の一つとして得られる芳香族炭化水素であり、アセナフテンの酸化で得られるナフタル酸は赤色系スレン染料などの中間体として重要である。アセナフテンの酸化に関してはこれまで種々の酸化剤を用いて研究が行なわれており、かなりの好収率でナフタル酸を得たという報文^{1)~3)}も多数報告されている。本実験では、酸化剤として酸素を用いてアセナフテンの自動酸化によるナフタル酸無水物の合成を行ない、アセナフテンの反応率、ナフタル酸無水物の収率および転化率、アセナフテンキノン収率におよぼす反応時間、温度、圧力などの影響について検討した。

2 実 験

2.1 実験方法

容量 200 ml の電磁カキマゼ式ステンレススチール製のオートクレープにアセナフテン 2.5 g, 溶媒として *o*-ジクロロベンゼン 100 ml を入れ、反応時間 1~7.5 時間、反応温度 180~234°C, 酸素初圧 10~40 kg/cm² の条件下で実験を行なった。あらかじめ酸素を送入しておいてから加熱を開始した。昇温時間は 20~30 分、かきまぜは反応温度に達したのちに開始した。

2.2 分析方法

未反応アセナフテンおよび酸化生成物のナフタル酸無水物、アセナフテンキノンはフルオレンを内部標準物質として FID 付ガスクロマトグラフィー (Silicon SF-96, 担体セライト 545, 2 m) で分析、定量した。

3 結果と考察

3.1 反応時間の影響

反応温度 214°C, 酸素初圧 30 kg/cm² の条件下で反応時間を 1~7.5 時間まで変化させて、アセナフテン反応率、ナフタル酸無水物収率、ナフタル酸無水物への転化率、アセナフテンキノン収率におよぼす反応時間の影響について検討した。結果を図 1 に示す。反応時間 1 時間でアセナフテンの反応率は 100% に達している。ナフタル酸無水物収率およびナフタル酸無水物への転化率は 2 時間近くまで増大し、2 時間で最高値を示し、以後減少している。アセナフテンキノン収率も 2 時間で最高値を示し、以後減少している。アセナフテンの反応率が 1 時間で 100% に達して

Fig. 1 The effects of reaction time (214°C, 30 kg/cm²)

● : Conversion of acenaphthene
○ : Yield of naphthalic anhydride
× : Conversion to naphthali anhydride
△ : Yield of acenaphthenequinone

いるのに対して、ナフタル酸無水物収率および転化率が 1~2 時間の範囲において増大していることから、ナフタル酸無水物は直接アセナフテンから生成するのではなく、中間物質を経て生成していることがわかる。

3.2 反応温度の影響

反応時間 2 時間、酸素初圧 30 kg/cm² の条件下で反応温度を 148~234°C まで変化させてアセナフテン反応率、ナフタル酸無水物収率、ナフタル酸無水物への転化率、アセナフテンキノン収率におよぼす影響について検討した。結果を図 2 に示す。温度の上昇につれアセナフテン反応率は増大し、214°C ではアセナフテンは完全に酸化され、反応率 100% に達している。ナフタル酸無水物収率および転化率は 214°C 付近まで増大し、それ以上の温度では急激に減少しており、温度による影響が非常に大きいことがわかる。アセナフテンキノン収率は 196°C 近くまで増大しており、それ以上の温度では減少している。

3.3 反応圧の影響

反応時間 2 時間、反応温度 180°C の条件下で酸素初圧を 10~40 kg/cm² まで変化させてアセナフテン反応率、ナフタル酸無水物収率、ナフタル酸無水物への転化率、アセナフテンキノン収率におよぼす影響について検討した。結果を図 3 に示す。アセナフ

* 名古屋工業大学工業化学科, 名古屋市昭和区御器所町

** 日産化学工業株式会社, 東京都中央区日本橋

1) 牧 鋭夫, 橋本春吉, 工化, 54, 479(1951).

2) 加藤信八郎, 他, 有合化, 14, 723(1956).

3) Y. Ogata, M. Kotake, K. Aoki, *Chem. Ind.*, 1965, 1904.

Fig. 2 The effects of reaction temperature (2 hr, 30 kg/cm²)

- : Conversion of acenaphthene
- : Yield of naphthalic anhydride
- × : Conversion to naphthalic anhydride
- △ : Yield of acenaphthenequinone

テン反応率は圧力の増大とともに高くなり 40 kg/cm² で最高値を示しており酸素圧の影響を強く受けている。ナフタル酸無水物収率も圧力の増大とともに上昇している。ナフタル酸無水物へ

Fig. 3 The effects of reaction pressure (2 hr, 180°C)

- : Conversion of acenaphthene
- : Yield of naphthalic anhydride
- × : Conversion to naphthalic anhydride
- △ : Yield of acenaphthenequinone

の転化率は 30 kg/cm² までは圧力の増大とともに高くなるが、それ以上ではあまり影響がない。またアセナフテンキノン収率もあまり圧力の影響を受けない傾向がみられる。

Synthesis of Naphthalic Anhydride by Autoxidation of Acenaphthene in the liquid Phase

Katsufumi HASEBE*, Jinya KOSHITANI**, Osamu YAMADA*, Yoshio UENO* and Takatoshi YOSHIDA*

* Nagoya Institute of Technology ; Gokiso-chō, Shōwa-ku, Nagoya-shi, Japan

** Nissan Kagaku ; Nihonbashi, Chūō-ku, Tokyo, Japan

The synthesis of naphthalic anhydride by autoxidation of acenaphthene in the liquid phase was studied. The effects of reaction temperature, time and oxygen pressure on the conversion of acenaphthene into naphthalic anhydride, and on the yield of naphthalic anhydride and acenaphthenequinone were examined. Naphthalic anhydride was obtained in 67 wt% yield at 214°C under oxygen pressure of 30 atm for 2 hour.