(日本化学会誌, 1974, (9), p. 1697~1703)

ヒドロキシ安息香酸—および二ナトリウム塩の熱転位反応

(1973 年 9 月 27 日 受理)

大 田 弘 毅*

サリチル酸—カリウム (SA-K) 以外のヒドロキシ安息香酸—アルカリ塩は, 360°C でも安定で (1) 式にしたがい, それぞれの二アルカリ塩に変わるだけであると報告されている。

ところがマイクロ熱分析法と UV 分析で, *p*-ヒドロキシ安息香酸—ナトリウム (POB-Na) および POB-Na から生成する *p*-ヒドロキシ安息香酸二ナトリウム (POB-Na₂) の熱挙動を検討したところ, CO₂ 雰囲気中では 300~350°C で, サリチル酸 (SA) と 4-ヒドロキシイソフタル酸 (4-OIP) を生成し, N₂ 雰囲気中でも, 400°C 以上の高温では SA, 4-OIP を生成することが認められた。

さらに, 4-OIP の熱挙動も調べたが, それらの結果から, N₂ 中ではおもに (2) 式の反応が,

CO₂ 時では (3) 式の反応が起こり,

加圧時では, 4-OIP ナトリウム塩と石炭酸およびそのナトリウム塩との反応が起こることも認められた。

1 緒 言

Kolbe-Schmitt 反応の主生成酸であるサリチル酸 (SA), *p*-ヒドロキシ安息香酸 (POB) のアルカリ塩の熱挙動について, 示差熱分析 (DTA), 熱テンピン (TG) を用いるマクロ熱分析法による研究がなされ, SA—カリウム (SA-K) 以外の一アルカリ塩は, 360°C のような高温でも (1) 式の脱炭酸反応が起こり, それぞれの二塩になるのみで, 転位しないことが発表された¹⁾。

著者は, 300°C 以下の比較的低温度で転位する SA-K および SA—カリウム (SA-K₂) の熱転位反応を, 反応ガスや発生ガスが系外に流出する加圧マイクロ熱分析法を用いて検討したところ, それらは単に (1) 式のように反応しているのではなく, 脱炭酸とともに相当量 4-ヒドロキシイソフタル酸 (4-OIP) を生成し,

この 4-OIP の熱挙動が, これらの転位反応に大きな影響を与えている事実を見いだした^{2,3)}。

360°C のような高温で, これらの一ナトリウム塩が (1) 式の脱炭酸を起こすのみで (その理論減量率 43.1%), 転位しないという結果の再確認, ならびにすでに発表した POB および SA のカリウム塩の反応結果²⁻⁴⁾ との比較検討の目的で, 本報ではヒドロキシ安息香酸ナトリウム塩の熱変化について, 考察検討した。

2 結果および考察

2.1 サリチル酸ナトリウム塩の熱変化

まずサリチル酸ナトリウム塩の熱挙動を, CO₂ および N₂ 雰囲気中, 355°C で検討した。355°C を選んだそのほかの理由は, 有機物の反応は, この程度の温度までには終了すること, 通常の加圧下の合成反応は, 耐圧耐熱の面から考えても, これ以上の高温ではあまり行なわれないこと, などである。

2) K. Ota, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46, 3617 (1973).

3) 大田弘毅, 芳野敏三, 旭硝子工業技術奨励研究報告, 23, 459 (1973).

4) 大田弘毅, 有合化, 31, 766 (1973).

* 九州工業大学化学教室, 804 北九州市戸畑区仙水町

1) 原 泰毅, 長田英世, 工化, 73, 1996 (1970).

Table 1 Thermal rearrangements of mono- and di-sodium hydroxybenzoates

Reaction temp. (°C)	Reactant	N ₂ stream				N ₂ 3.85 atm				CO ₂ stream				CO ₂ 3.85 atm			
		Ratio of acids (mol %)				Ratio of acids (mol %)				Ratio of acids (mol %)				Ratio of acids (mol %)			
		Yield (%)	POB ^{e)}	SA ^{b)}	4-OIP ^{c)}	Yield (%)	POB	SA	4-OIP	Yield (%)	POB	SA	4-OIP	Yield (%)	POB	SA	4-OIP
355	SA-Na ^{d)}	50.1	0	100	0	47.8	1	99	0	49.9	1	99	0	47.2	1	99	1
	SA-Na ₂ ^{e)}	91.9	1	99	0	90.6	0	100	0	92.7	0	100	0	88.5	0	100	0
	POB-Na ^{f)}	48.3	96	0	4	47.1	96	0	4	45.0	48	8	44	43.3	15	27	58
	POB-Na ₂ ^{g)}	84.4	97	0	3	82.0	95	0	5	78.8	55	7	38	77.1	6	53	41
385	POB-Na	45.0	89	0	11	40.7	85	0	15	43.1	12	27	61	41.0	8	31	61
	POB-Na ₂	80.8	89	0	11	76.2	84	0	16	73.9	10	32	58	76.3	4	53	43
415	POB-Na	42.5	88	0	12	38.1	45	17	38	42.8	5	34	61	41.9	3	40	57
	POB-Na ₂	74.1	80	0	20	67.0	41	20	39	75.0	7	37	56	73.2	9	28	63

a) *p*-Hydroxybenzoic acid. b) Salicylic acid. c) 4-Hydroxyisophthalic acid. d) Monosodium salicylate.
e) Disodium salicylate. f) Monosodium *p*-hydroxybenzoate. g) Disodium *p*-hydroxybenzoate.

Fig. 1 Thermal behavior of SA-Na in N₂ atmospheres

a : Micro-analysis
— : Stream, --- : 3.85 atm
b : Macro-analysis
— : Stream

Fig. 2 Thermal behavior of SA-Na₂ in N₂ atmospheres

a : Micro-analysis
— : Stream, --- : 3.85 atm
b : Macro-analysis
— : Stream

これらの反応結果を表1に示す。サリチル酸ナトリウム (SA-Na) およびサリチル酸二ナトリウム (SA-Na₂) は、いずれも安定で、雰囲気やそれらの圧の影響を受けず、得られた酸は SA であって変化していない。SA-Na は、(1) 式にしたがって脱炭酸し、SA-Na₂ になるのみで転位はしない。この事実を詳細に調べるため、SA-Na の DTA、発生ガス検出 (EGD) を行ない、結果を図1に示した。なおマクロ法の DTA も比較のため図示した。

この図から、マイクロ熱分析法の方が (1) 式の脱炭酸の吸熱反応を鋭く、かつ、はっきりと示していることが認められる。CO₂ 存在下の変化は、N₂ の場合と同様であった。

つぎに SA-Na₂ の熱変化を図2に示す。図中、マクロ DTA は変化を示さず、SA-Na₂ が変化していないことがわかる。マイクロ法では、発生ガスによる小さな EGD ピーク、およびそれに相当

する DTA 吸熱ピークが認められ、SA-Na₂ のわずかな分解が認められる。

以上の結果から、サリチル酸ナトリウム塩は 355°C のような高温時でも安定であることがわかった。

2.2 *p*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム塩の熱変化

サリチル酸ナトリウム塩の場合と同じく、355°C で検討した。結果を表1に示す。

サリチル酸ナトリウム塩と異なり、*p*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム (POB-Na)、*p*-ヒドロキシ安息香酸二ナトリウム (POB-Na₂) とも転位反応が起こる。この転位反応は、N₂ 加圧下でもわずかに認められるが、CO₂ の場合は顕著である。とくに CO₂ 加圧下では一塩は生成酸の 85%、二塩は 90% 以上も SA および 4-OIP に転位している。なお収率は 4-OIP を生成するにつれて低下する。これは POB-Na₂ (POB-Na の場合、(1) 式にしたが

い POB-Na_2 となる) が, さらにカルボキシル化され, 4-OIP 三ナトリウム (4-OIP-Na_3) に変化するからと思われる。このように 355°C で反応していたのでさらに昇温させた。反応結果を表 1 に示す。 POB-Na と POB-Na_2 の高温時 (385°C 以上) の反応結果は, CO_2 加圧時が少し異なっているのを除けばよく一致しており, 生成酸収率からも一塩が (1) 式で二塩になったのち転位していることが考えられる。 415°C になると 385°C 以下では反応し難かった N_2 中でも反応が進み転位が起こる。とくに加圧時では 60% 近く転位している。これは生成物間の反応-石炭酸, 石炭酸ナトリウムと 4-OIP-Na_3 の反応や⁵⁾、原料, 生成物と発生する CO_2 との反応により SA 生成が促進されるからと考えている。

このように POB ナトリウム塩は, 高温では雰囲気にかかわらず転位を示すので, それらの熱変化 (DTA, EGD) を, N_2 雰囲気中でさらに詳細に検討した。結果を図 3 に示す。図から明らかに, POB-Na は 318°C 付近の吸熱ピークを経たのちは, POB-Na_2 とまったく同様の变化 (DTA, EGD と) をしている。したがって, POB-Na は (1) 式にしたがう吸熱ピーク後は, POB-Na_2 となっていることがわかる。このことは, 表 1 の POB-Na , POB-Na_2 の N_2 雰囲気中の結果からも認められる。また 415°C 付近の吸熱ピークが発生ガスによるものではなく転位生成酸, とくに 4-OIP 生成によってできたものであること, および N_2 気流中の反応でこの吸熱ピークがまだ現われず, POB ナトリウム塩の 4-OIP ナトリウム塩への転位が進行していないことなどが表 1 からわかる。

つぎに CO_2 雰囲気中の熱変化を調べ, POB-Na の結果を図 4 に, POB-Na_2 の結果を図 5 に示した。図 4 から POB-Na は N_2 反応時と同じく, 318°C 付近の吸熱ピーク 1 をもつ (1) 式の脱炭酸を起こして POB-Na_2 になっていることがわかる。しかし, N_2 の場合と異なり, CO_2 存在のため転位反応を起こすことが吸

熱ピーク 2 および 2' から予測されるので, CO_2 加圧時の各反応温度における生成酸比を図 4 の下に示した。その結果, 吸熱ピーク 2 は発生ガスも関係するが, それよりも転位酸の生成によることが明らかとなった。その後, 昇温しても明瞭な吸熱ピークは現われず, 変化があまり認められない。これは生成比にも現われ

Fig. 4 Thermal rearrangement of POB-Na in CO_2 atmospheres

○ : POB , ● : SA , ◎ : 4-OIP
— : Pressure, --- : Stream

Fig. 3 Thermal behaviors of POB-Na and POB-Na_2 in N_2 atmospheres

a : POB-Na , b : POB-Na_2
— : Stream, --- : Pressure (3.85 atm)

5) K. Ota, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 47, 2343 (1974).

Fig. 5 Thermal rearrangement of POB-Na_2 in CO_2 atmospheres

○ : POB , ● : SA , ◎ : 4-OIP
— : Pressure, --- : Stream

ており、吸熱ピーク 2 以降の高温でも、おだやかな POB→SA の反応が主で、生成した 4-OIP はほぼ変わらず 60% 台を維持していることが認められる。

なお表 1 の POB-Na の結果で明らかなように、CO₂ 時は気流時も加圧時も 385°C 以上の高温では反応はほとんど変わらない。しかし、355°C では生成比が相当異なっており、加圧時の方がよく転位していることが認められる。このことは図 4 でも明らかであり、吸熱ピークが 2→2' と約 25°C 高温側にずれていて、CO₂ 加圧時の方が気流時より転位反応が促進されることを示している。375°C 以上の DTA および EGD グラフは、CO₂ 圧に関係なく一致しており、気流中、加圧時の反応が同じように進行することが認められるが、表 1 の結果にも如実に示されている。

転位反応は、表 1 からまず反応初期に 4-OIP 生成が起こり、その生成が相当進行したのち、SA の生成が始まることを認められる。しかしながら、POB-Na₂ の CO₂ 加圧時は他の場合と異なっており、355°C では 4-OIP より SA が多く、それ以下の低温ですでに 4-OIP 生成反応が進行していることを示している。したがって図 5 では POB-Na₂ の CO₂ 加圧時の転位反応を中心に検討した。

図中、DTA 上の吸熱ピーク 1, 2 および 4 は、EGD から発生ガスによって形成されていることが認められる。とくにピーク 1 は、原料の熱分解による多量の発生ガスにより生成している。しかし、ピーク 2 および 4 は生成酸比から明かなように 4-OIP 生成も示しており、発熱ピーク 3 は転位生成酸 SA の生成を示している。またピーク 2 は図 4 のピーク 2 と同様、転位酸（おもに 4-OIP）生成が進行していることを表わすが、そのときの温度は POB-Na の場合よりやや低く 335°C ぐらいである。図 4 と図 5 とをくらべてすぐわかる差異は発熱ピークの有無であり、図 4 では発熱ピーク 3 は定かでない。このことは SA の生成、とくに 4-OIP からの生成が POB-Na の熱変化時においては起こり難いことを示している。

比較のため、POB-Na₂ の CO₂ 気流時の熱変化 (DTA, EGD) を図 5 に示した。ピーク 2 は 2' へ、ピーク 3 は 3' へ、ピーク 4 は 4' へと、それぞれ高温側にずれている。しかも、4→4' 以外は 40°C 程度ずれており、転位反応が遅れることを示している。この CO₂ 気流時の結果は、POB-Na₂ 加圧時の結果よりも、POB-Na の CO₂ 気流時の結果 (図 4) によく類似しており、POB-Na が POB-Na₂ となって反応していることが認められる。

つぎに POB ナトリウム塩の熱変化時の収率 (POB-Na の収率は理論収率 56.9% から算出) と、そのさいの 4-OIP 生成率との関係を図 6 に示す。CO₂ 雰囲気中の場合は、N₂ 雰囲気中の場合にくらべ総じて高収率で 4-OIP が多い。4-OIP が 60% 程度存在する場合は収率は 75% 付近に集中している。これに対し N₂ 雰囲気の場合は、4-OIP の生成につれて収率は次第に下がり、しかも SA は高温時の 415°C 以外は生成しない。いままで述べた結果や図 6 の考察から、N₂ の場合 (2) 式の反応が推定される。

生成する石炭酸ナトリウム (PhONa) は N₂ 中では変化しないので、石炭酸として除去され生成酸中には含まれない。したがっ

Fig. 6 The relation between the yield and 4-OIP contained in the total acid

a : Yield in N₂ atmospheres

● : POB-Na, ○ : POB-Na₂

b : Yield in CO₂ atmospheres

● : POB-Na, ○ : POB-Na₂

て、4-OIP-Na₂ の増加とともに収率は低下する。(2) 式の反応は高温ほど進むが、高温加圧下では前に述べたように PhONa と 4-OIP-Na₂ との反応などが起こり、一カルボン酸（おもに SA）が生成することも考えられる (415°C 加圧時が該当)。CO₂ 雰囲気中では、(2) 式中の PhONa は低温時よりカルボキシ化され、おもに SA になる。このため生成酸は N₂ 時より高収率となり、SA 量も増える。さらに、つぎの (3) 式のようなカルボキシ化反応も起こると考えられるが、生成する石炭酸と CO₂

が、そのまま円滑に反応系外に出る場合、理論生成酸比は 4-OIP/(SA+POB)=66.7/33.3 (mol %) となり、実験結果とよく一致している。しかし加圧下では、石炭酸と 4-OIP-Na₂ との反応も起こり、CO₂ 加圧時の二塩 (表 1) のように、4-OIP が減少し一カルボン酸（おもに SA）が増加することも認められる。

なお (2) 式のつぎや (3) 式の途中に、(4) 式のような 4-OIP ニナトリウム (4-OIP-Na₂) 生成反応も当然起こるものと考えられる。

2.3 4-ヒドロキシイソフタル酸ナトリウム塩の熱変化

上に述べたように、4-OIP ナトリウム塩が POB ナトリウム塩の熱反応時にきわめて多量に生成し、かつ一カルボン酸に変化することも認められるので、つぎに 4-OIP-Na₂、4-OIP-Na の熱変化について検討した。結果を表 2 に示す。

二塩、三塩両者とも 270°C では、転位反応は進まず安定であるが、320°C になると生成酸中の 30~37% の一カルボン酸 (SA>

Table 2 Thermal behaviors of 4-OIP- Na_2^h and 4-OIP- Na_3^i

Reactant	Reaction temp. (°C)	N_2 stream			N_2 3.85 atm			CO_2 stream			CO_2 3.85 atm		
		Ratio of acids (mol %)			Ratio of acids (mol %)			Ratio of acids (mol %)			Ratio of acids (mol %)		
		Yield (%)	POB ^{a)}	SA ^{b)}	4-OIP ^{c)}	Yield (%)	POB	SA	4-OIP	Yield (%)	POB	SA	4-OIP
4-OIP- Na_2	270	80.1	2	4	94	77.9	0	0	100	78.2	1	0	99
	295	68.8	6	6	88	67.6	8	8	84	69.1	6	7	87
	320	62.8	13	17	70	55.6	15	18	67	65.1	11	20	69
	415	—	—	—	—	—	—	—	—	60.9	9	26	65
4-OIP- Na_3	270	82.4	3	0	97	81.0	2	0	98	82.3	8	3	89
	295	79.2	8	14	78	66.6	13	14	73	78.4	11	22	67
	320	85.5	11	21	68	56.2	17	19	64	81.7	10	26	64
	415	—	—	—	—	—	—	—	—	80.0	10	26	64

h) Disodium 4-hydroxyisophthalate.

i) Trisodium 4-hydroxyisophthalate.

a), b), c) See Table 1.

POB) が生成している。加圧時の反応の場合、収率や生成酸比はほぼ同じであり、二塩と三塩との間に相違は認めにくい。しかし気流中の反応では差異が認められ、二塩の方が反応し難く収率が低い。これは気流中では二塩が(4)式と逆の脱炭酸反応を起こして、 PhONa や POB-Na_2 になっても CO_2 (同時に生成する) とのカルボキシル化反応は CO_2 が流出しやすいためあまり進まず、 PhONa は相当量未反応のまま回収され、かつ POB-Na_2 の転位反応が遅れるためと考えられる。これに対し加圧時ではカルボキシル化は促進されるが、脱炭酸は当然ながら抑制される⁴⁾。このため結局、気流時とはほぼ同様な結果が得られるものと思われる。

三塩の反応は微量の水分の存在で、一部は(5)式の分解反応が起こり、つづいて(3)式のような CO_2 と POB-Na_2 との転位反応が起こることが考えられる。さらに三塩は、 CO_2 加圧下では一段とカルボキシル化され、三カルボン酸ナトリウム塩を生成する可能性も強い。

2.4 実験方法の検討

2.4.1 昇温速度の決定: 一般に昇温速度が大き過ぎたり、小さ過ぎると正しい DTA ピークを示さない。山本は示差熱分析における測定条件を検討し、50~100 mg の安息香酸を用いた場合、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ がもっとも良好な定量性と再現性が得られる⁶⁾と述べている。しかも昇温速度が大であると検出感度は増大する⁷⁾。しかしながら、昇温速度を大にし過ぎるとピーク分離が悪くなる。結局、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ が分析の迅速性や能率上からみてもよいようである⁷⁾。なお *m*-キシレンのような有機物を原料とした場合、マイクロ熱分析法においては昇温速度は関係ないという結果もある¹⁰⁾。

著者は、以上の文献を参考にして、いちじるしく明瞭な吸熱ビ

Table 3 The relation between the heating rate and the temperature of 1st endothermic peak on DTA curve of POB-K^{a)}

The heating rate (°C/min)	The peak temperature in N_2 stream (°C)	
	15 ml/min ^{c)}	30 ml/min
2.5	254	254
5.0	254	255
10.0	255	255
15.0	255	256

a) Monopotassium *p*-hydroxybenzoate.

b) The amount of POB-K: 6.0 mg.

c) The flow rate.

Table 4 The relation between the sample weight and the temperature of 1st endothermic peak on DTA curve of POB-K^{a)}

The amount of POB-K (mg)	The peak temperature in N_2 stream (°C)	
	15 ml/min	30 ml/min
2.6	255	254
5.5	255	255
10.2	256	255

a) The heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

ークを示す POB—カリウム (POB-K) について昇温速度を検討した。それらの結果を表3に示す。

つぎに昇温速度を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ にした場合の試料量とピーク温度の関係を表4に示す。

表3および表4から昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で十分であることが認められた。

2.4.2 生成オキシ酸の分析: 生成オキシ酸は、この場合きわめて微量であるので、同じく微量生成酸を得て UV 分析を行なった Rostron らの方法を用いた¹¹⁾。

生成オキシ酸は pH の変化にいちじるしく影響されるので¹²⁾, Kolthoff の緩衝溶液 (0.1 mol/l Na_2HPO_4 + 0.1 N NaOH) を用い、pH=11.0 の溶液にして行なった。生成オキシ酸の吸収スベ

6) 山本 明, 分析化学, 12, 26(1963).

7) 山本 明, 山田清雄, 秋山純一, 沖野孝之, 工化, 71, 2002(1968).

8) 山本 明, 秋山純一, 沖野孝之, 分析化学, 17, 1126(1968).

9) 佐藤克哉, 山崎 進, 千住晃三, 分析化学, 16, 1040(1967).

10) 秋山純一, 沖野孝之, 国松克臣, 分析化学, 20, 234(1971).

11) A. J. Rostron, A. M. Spivey, *J. Chem. Soc.*, 1964, 3092.12) Leonard Doub, J. M. Vanderbelt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2721(1947).

Fig. 7 UV absorption spectra of hydroxybenzenecarboxylic acids

(1) : 4-OIP, (2) : SA, (3) : POB
Concentration of each acid : 7.6 ppm

Fig. 8 The measured curves of hydroxybenzenecarboxylic acids

a : POB, b : SA, c : 4-OIP

Wavelength (nm)

— : 280, --- : 252, ··· : 231

クトルを図7に示す。POB, SA および 4-OIP のピークは、それぞれ 280, 231, 252 nm に現われているので、定量にはこれら3波長を選んだ。それぞれの波長における各生成酸の吸光度をグラフに示せば図8のようになる。なおスリット幅は 231 nm のとき 0.26 mm, その他は 0.24 mm である。

図から明らかなように、加減性が成立するので三元一次方程式をつくることができる。

$$A_1 \text{ (231 nm における吸光度)} = a_1 X + b_1 Y + c_1 Z$$

$$A_2 \text{ (252 nm ")} = a_2 X + b_2 Y + c_2 Z$$

$$A_3 \text{ (280 nm ")} = a_3 X + b_3 Y + c_3 Z$$

ただし POB = X (ppm), SA = Y (ppm), 4-OIP = Z (ppm)

a_1, a_2, a_3 は, 231, 252, 280 nm の波長時の POB の吸光度

b_1, b_2, b_3 は, " " SA "

c_1, c_2, c_3 は, " " 4-OIP "

Table 5 The measured value of a mixture of each acid

	Present (mol %)	Found (mol %)		
		4 ppm	6 ppm	8 ppm ^{a)}
POB	81.03	82.01	81.24	81.79
SA	12.22	12.25	11.81	11.90
4-OIP	6.75	5.74	6.95	6.31

a) Concentration of a mixture.

次式は島津製分光光度計 QV-50 を用いた場合の一例である。各吸光度値は mol % に便するため 100 倍にした。

$$\begin{cases} A_1 = 1.860 X + 4.764 Y + 5.820 Z \\ A_2 = 4.055 X + 0.310 Y + 5.040 Z \\ A_3 = 12.46 X + 1.370 Y + 1.000 Z \end{cases}$$

表5に上式の計算による空実験の結果を示す。なお生成酸比は得られたオキシ酸量を100として計算した(いずれの表も同様である)。

以上の結果から、満足すべき分析値が得られていることが認められる。

3 実験および分析法

3.1 試薬類, 試料

これらは既報¹³⁾にしたがった。

3.2 実験装置

反応ガスや生成、分解ガスが反応系に残留するオートクレープ型の反応装置や分析装置を用いて、本反応のようなガス加圧下の反応を解明するのは無理である。なぜならば、それら残存ガス相互間の反応や残存ガスと反応物質、生成物質相互間の反応が起こり、本質的な反応が邪魔されるからである。このような事態を防ぐにはガスが系外に円滑に流出し、しかも容易に加圧に仕うる反応装置が必要となる。この目的に合致する装置として、島津製作所製のマイクロ DTA-EGD 同時測定装置¹⁴⁾が挙げられる。この装置で発生ガスを検出すれば、ある程度反応機構が推測されるので便利である。

また加圧時の熱分析は、現在その技術が進歩しているにもかかわらず困難であるが、比較的低圧ならば簡単な加圧装置¹⁵⁾を実験装置に付加するだけで十分である。したがって加圧反応時にはこの装置を使用した。

なおマイクロ法が本反応のような固-気相不均一反応において、とくによいと考えられるのは、1) 発生ガスが出やすいので、それらガスと反応物との接触がなく複雑な副反応が阻止される。2) 試料を薄層にすれば反応ガスとの接触がよくなる。3) 再現性を得るための特別な操作や熟練を必要としない。4) マクロの場合に見られる温度分布のむらや、温度検出の位置による不正確さ、熱伝導性の不良などが無い。などであるが、熱分析のようにかきまぜなどによる機械的接触が困難な場合は、とくにマイクロ状態の方がよい。

13) 大田弘毅, 有合化, 29, 796(1971)。

14) 山田清継, 沖野孝之, 大浦伸一, 島津評論, 29, 33(1972)。

15) 不活性担体を詰めたステンレス抵抗管(たとえば GC 用カラムなど)に、加温装置を付設し、反応装置のガス流出口に連結して、所定圧にした。なお、圧力計は 0.1 kg/cm² まで正確に測れるものを使用した。

発生ガス分析 (EGA) には, 発生ガスをたもってガスクロマトグラフ (GC) に送りうる島津製の DT-GC 結合装置¹⁶⁾を用い, GC に送って検出した。石炭酸および CO₂ 検出は既報²⁾にしたがった。なお比較のためマクロ熱分析法も用いた。装置は島津製作所製 DT-10 型で, 試料量は約 100 mg である。昇温速度などの反応条件はマイクロ熱分析法の場合と同様にした。

3.3 実験方法

試料は 6~9 mg を正確に秤量し, 小ザラ型の Al セルに入れ, 薄層にした。これを実験装置内のダンベル型 C-A 熱電対上に置

いた。雰囲気はジョイント操作で簡単に切り換えられる。なお雰囲気は TCD を経て排出されているので, 発生ガスがあれば TCD で検出される。雰囲気流量は 30 ml/min を基準とし, 昇温速度は 10°C/min とした。

3.4 反応生成物の処理

既報¹²⁾にしたがった。

終りに, 本研究に協力いただいた本学の卒業生芳野敏三氏, および東京大学生産技術研究所の妹尾 学博士に心から感謝致します。

16) 山田清継, 大浦伸一, 分析機器, 9, 301(1971).

The Thermal Rearrangement of Mono- and Di-sodium Hydroxybenzoates

Koki Ota

Department of Chemistry, Kyushu Institute of Technology;
Tobata-ku, Kitakyushu-shi 804 Japan

It was reported that every mono-alkali metal hydroxybenzoate turned into the corresponding di-alkali benzoate according to Eq. (1) at 360°C, except monopotassium salicylate.

However, it has now been clarified by the microthermal and UV analyses that disodium *p*-hydroxybenzoate (POB-Na₂) formed from Eq. (1) rearranges into salicylic acid (SA) and 4-hydroxyisophthalic acid (4-OIP) at above 300°C in CO₂ atmosphere and at still higher temperature in N₂.

The DTA curve of this rearrangement consists of three peaks. Two endothermic peaks are attributed to the formation of 4-OIP and the evolution of gases from the thermal decomposition of POB-Na₂, and one exothermic peak is due to the formation of SA.

The formation of 4-OIP is accelerated with heating and the increase in CO₂ pressure. The reaction of Eq. (2) occurs in N₂ atmospheres, while the reaction of Eq. (3) takes place under CO₂. The reaction of 4-OIP-Na₂ with phenol and sodium phenolate also takes place at elevated pressures.