アミノフェノール類の液相アンモノリシスによる フェニレンジアミン類の合成

(1982 年 10 月 4 日 受理)

浜田 秀昭*・松崎 武彦・若林 勝彦

3種のアミノフェノールの液相アンモノリシスによるフェニレンジアミン合成反応について検討した。アミノフェノール類はフェノールにくらべて反応性は高かったが、縮合反応が併発するためフェニレンジアミン選択率は低かった。触媒としては各種の金属塩化物が活性であり、塩化スズ(Ⅱ)が高活性であることなどの点ではフェノールのアンモノリシスの場合と同じであった。反応の選択性を上げるため溶媒の使用を試みたところ、フェノールを溶媒として用いると選択率が大きく改善されることを見いだした。フェノールは原料の縮合を抑え、アンモニアとの反応を促進する効果を有していると考えられる。

反応の経路としては、アミノフェノールと触媒から活性中間体が生成する第一段階(律速段階)とこの中間体がアンモニアで分解する第二段階が推定された。副反応である縮合反応は、活性中間体が他の原料分子のアミノ基と反応することによって起きると考えられる。その他、フェノールおよび各アミノフェノール異性体の反応性の違いについても考察した。

1 緒 言

アニリンを代表とする芳香族アミン類は有機合成中間体としてきわめて重要な化合物であり、なかでもフェニレンジアミン類は耐熱性ポリアミドの原料として注目されているにもかかわらず、その製造法としては芳香核をニトロ化し、その後還元する工程を経る方法が用いられてきた。しかしながらこの方法は二つの問題点がある。一つはニトロ化の工程で使用する酸が廃酸として排出されるための問題であり、これについては酸を蒸留回収したりすることなどで解決がはかられてきたが、なおかつ石灰などで中和して廃棄せざるを得ない場合も多い。もう一つの問題点はニトロ化段階における反応の選択性である。すなわち、ニトロ化は芳香族求電子置換反応であるため、基質に対して特有の反応性、選択性を有しており、目的物を単一かつ選択的に得ることが難しいという欠点である。以上の点からニトロ化還元法以外の方法による合成法も精力的に研究されている。

著者ら^{1)~4)}はフェノール量のアンモノリシス法による芳香族アミン類合成法について検討を加えてきた。この方法は大きく気相法と液相法にわけることができる。気相法では担持金属触媒を用いる方法⁵⁾も発表されているが、主としてシリカ-アルミナを代表とする固体酸触媒^{6)~8)}が用いられており、フェノールからア

ニリンの製造が工業的にも実施されている。しかしながらこの気相法をフェニレンジアミン類の合成に適用することは非常に困難であり、たとえば2価フェノールの気相アンモノリシス⁹⁾では反応はアミノフェノール段階にとどまり、フェニレンジアミンはほとんど生成しない。良好な選択率でフェニレンジアミンが得られるの特許¹⁰⁾もあるが、反応条件の点で不満足である。一方、液相法においては著者ら¹¹⁾が無水アンモニアを用いたフェノールからアニリンの合成反応についての検討を行なったところ、各種の金属塩化物が触媒活性を示し、とりわけ塩化スズ(Ⅱ)が高活性であることなどを見いだした。また、榎本ら¹²⁾はアンモニア水を用いるフェノール類のアンモノリシス法において塩化コバルト(Ⅱ)などが触媒効果を有すると発表している。

本研究は、以上の知見に基づいて液相アンモノリシス法によるフェニレンジアミン類合成の可能性を探るため、3種のアミノフェノールを反応原料とした反応について検討した。

2 実 験

2.1 試 薬

反応原料となるアミノフェノール類については、市販特級品を *p*-アミノフェノールは 2-プロパノールから、*m*-アミノフェノールは水から、*o*-アミノフェノールは水とメタノールの混合溶媒か

化学技術研究所, 305 茨城県筑波郡谷田町町東

1) 浜田秀昭, 松崎武彦, 若林勝彦, 日化, 1977, 740.

2) 浜田秀昭, 松崎武彦, 若林勝彦, 日化, 1980, 613.

3) 浜田秀昭, 松崎武彦, 若林勝彦, 日化, 1979, 248.

4) H. Hamada, M. Yamamoto, T. Matsuzaki, K. Wakabayashi, *Chem. Lett.*, 1980, 239.

5) Y. Ono, H. Ishida, *J. Catal.*, 72, 121(1981).

6) 浅見幸雄, 渡辺順一, 岡田正秀, 石油誌, 16, 138(1973).

7) 渡辺芳久, 野尻直弘, 日化, 1974, 540.

8) 山本 真, 高宮信夫, 村井資長, 日化, 1974, 2135.

9) 松崎武彦, 浜田秀昭, 若林勝彦, 日本化学会第 32 春季年会講演予稿集, 2L30(1975).

10) 三井石油化学, 公開特許公報 昭 52-108933.

11) 榎本三郎, 上山 勉, 井上正美, 薬誌, 98, 354(1978).

ら1回再結晶して用いた。触媒あるいは溶媒としての試薬類は市販の特級品をそのまま用いた。アンモニアは市販のボンベ詰め製品を用いた。

2.2 反応

反応装置は容量 100 ml の上下かきまぜ式 SUS 316 製オートクレーブ（新坂下製作所製 SE-10）を用いた。原料、触媒、溶媒を精秤してオートクレーブ中に投入し密閉したのち、オートクレーブ内を排気した。一方、アンモニアはボンベと耐圧ガラス製の液化ガス採取管を接続し、採取管を冷却して必要量を採取した。つぎに、アンモニアの入った採取管とオートクレーブを接続し、アンモニアをオートクレーブ中に全量送入した。オートクレーブの加熱は電気炉中で行ない、反応温度に達した時点からの時間を反応時間とした。また、上下かきまぜの速度は1分間に100回とした。

2.3 分析

反応終了後オートクレーブを室温まで冷却し、過剰のアンモニアガスを放出した。オートクレーブの内容物をすべて取り出し、触媒などの不溶性固型物を濾過してから希釈溶媒である DMF（*p*-アミノフェノール、*o*-アミノフェノールの反応）あるいは THF（*m*-アミノフェノールの反応）でよく洗浄し、メスフラスコで 100 ml 定容とした。分析はガスクロマトグラフィーあるいは高速液体クロマトグラフィーで行ない、内標準法で定量分析した。分析条件をつぎに示す。

(1) *p*-アミノフェノールのアンモノリシス

機器：島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-4BP

デジタルインテグレーター ITG-4AX

カラム：PEG 20M 20%/Celite 545 60~80 メッシュ, 1m

カラム温度：160 → 220°C (2°C/min 昇温)

キャリアーガス：窒素 45 ml/min

検出器：FID

内標準物質：*m*-クレゾール

(2) *m*-アミノフェノールのアンモノリシス

機器：島津製作所製高速液体クロマトグラフ LC-2F

データ処理装置クロマトパック EIA

カラム：Zorbax-SIL 0.15 m × 4.6 mm

キャリアー液：ヘキサン/エタノール=4/1 1.5 ml/min

検出器：紫外可視分光光度計検出器 254 nm

内標準物質：*o*-フェニレンジアミン

(3) *o*-アミノフェノールのアンモノリシス

機器：島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-4BP

デジタルインテグレーター ITG-4AX

カラム：PEG 20M 20%/Chromosorb WAW-DMCS 60~80
メッシュ, 1m

カラム温度：140 → 210°C (2°C/min 昇温)

キャリアーガス：窒素 45 ml/min

検出器：FID

内標準物質：*m*-クレゾール

なお、本文中で使用する反応率、収率、選択率の定義は下記のとおりである。

アミノフェノール反応率(%)

$$= \frac{\text{アミノフェノール仕込み量} - \text{アミノフェノール回収量}}{\text{アミノフェノール仕込み量}} \times 100$$

Table 1 Ammonolysis of *p*-aminophenol without a catalyst

Reaction temp. (°C)	<i>p</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂)OH conversion (%)	<i>p</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂ yield (%)	<i>p</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂ selectivity (%)
260	58	9.2	16
270	67	12	18
280	70	14	19
290	84	16	19

Reaction conditions —

p-C₆H₄(NH₂)OH : 67 mmol, NH₃ : 0.95 mol,

Reaction time : 6 h

フェニレンジアミン収率(%)

$$= \frac{\text{フェニレンジアミン生成量}}{\text{アミノフェノール仕込み量}} \times 100$$

フェニレンジアミン選択率(%)

$$= \frac{\text{フェニレンジアミン生成量}}{\text{アミノフェノール仕込み量} - \text{アミノフェノール回収量}} \times 100$$

3 結果

3.1 *p*-アミノフェノールのアンモノリシス

3.1.1 無触媒、無溶媒での反応：*p*-アミノフェノールの反応性を調べるため、*p*-アミノフェノールとアンモニアをオートクレーブ中、260~290°C の温度で6時間加熱かきまぜて反応後の内容物を分析した。結果を表1に示したが、*p*-アミノフェノールはこのような条件下でも反応し、アンモノリシスされて *p*-フェニレンジアミンが生成することがわかった。反応温度がフェノールのアンモノリシスに比較してかなり低いことは *p*-アミノフェノールがフェノールよりも反応性に富むことを意味する。しかしながら *p*-フェニレンジアミン選択率は15~20% という低い値であり、温度によりほとんど変化しなかった。*p*-フェニレンジアミン以外の生成物で検出できたのは微量のフェノールとアニリンのみであり、大部分は高分子量のタール状物質であった。このような高分子量物質の副生が *p*-フェニレンジアミン選択率を低下させる原因であると考えられる。

3.1.2 触媒の添加効果：前節の反応系に、フェノールのアンモノリシスで触媒活性を有する塩化スズ(II)あるいは塩化アンモニウムを添加して反応を行なった結果を表2に示すが、表1と比較すればわかるように、塩化スズ(II)を5 mmol 添加すると無触媒の場合と同程度の *p*-フェニレンジアミン収率が得られる反応温度を30~40°C 低下させることができ、触媒としての効果を有することがわかった。塩化アンモニウムも同様の触媒効果を示した。しかし反応の選択性については、やはりタール状物質の副生が多く *p*-フェニレンジアミン選択率の変化は認められなかった。したがって、触媒は *p*-フェニレンジアミン生成反応のみならず副反応も促進する効果を有することがわかる。

3.1.3 溶媒の検討：前節までの実験で、*p*-フェニレンジアミン選択率が低く多量のタール状物質を副生するという問題点が見いだされたので、これを改善する目的で溶媒の使用を試みた。触媒として塩化スズ(II)を用い270°C でいくつかの溶媒中で反応を行なったところ、表3の結果が得られた。溶媒として使用できるのは、原料、アンモニアをよく溶解し、高温で反応せず安定であるなどのいくつかの条件があるため、少数の極性溶媒にかぎられ

Table 2 Ammonolysis of *p*-aminophenol in the presence of SnCl_2 or NH_4Cl as a catalyst

Catalyst (mmol)	Reaction temp. (°C)	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{OH}$ conversion (%)	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ yield (%)	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ selectivity (%)
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)	220	36	6.6	18
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)	230	46	8.7	19
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)	240	63	11	17
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5)	250	92	17	18
NH_4Cl (10)	220	18	4.0	20
NH_4Cl (10)	250	85	14	17

Reaction conditions —

p- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{OH}$: 67 mmol, NH_3 : 0.95 mol, Reaction time : 6 hTable 3 Effect of solvent on the ammonolysis of *p*-aminophenol

Solvent (ml)	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{OH}$ conversion (%)	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ yield (%)	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ selectivity (%)
Pyridine (10)	49	10	21
Water (10)	37	7.1	19
Aniline (10)	51	10	20
Phenol (10)	36	12	34

Reaction conditions —

p- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{OH}$: 67 mmol, NH_3 : 0.95 mol, Catalyst : $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol), Reaction temp.: 270°C, Reaction time : 6 h

Table 4 Catalytic activity of metal chlorides

Catalyst (mmol)	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{OH}$ conversion (%)	<i>p</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ yield (%)
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15)	54	21
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15)	51	18
ZnCl_2 (15)	49	14
NH_4Cl (30)	49	14
PbCl_2 (15)	35	8.8
CoCl_2 (15)	9.1	5.4
NiCl_2 (15)	19	4.5
	9.7	3.3

Reaction conditions —

p- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{OH}$: 67 mmol, NH_3 : 0.95 mol, Solvent : Phenol (20 ml), Reaction temp.: 270°C, Reaction time : 6 h

るが、ピリジン、水、アニリン、フェノールのうちでは、フェノールを用いた場合に *p*-フェニレンジアミン選択率が大きく改善されることがわかった。後で述べるように、フェノールは高温ではアンモノリシスされてアニリンを生成するようになるが、270°C 付近での反応性は小さいので溶媒として用いることができる。表1と比較して *p*-フェニレンジアミン収率が同じであるのに選択率が改善されたのは副反応が抑えられたためである。すなわち、フェノール溶媒の効果は主として高分子量物質生成の副反応を抑える点にあると考えられる。

3.1.4 フェノール溶媒使用時における触媒の活性比較：フェノールのアンモノリシスには各種の金属塩化物が触媒活性を示したが、本反応をフェノール溶媒中で行なった場合の触媒活性を比較したところ表4の結果が得られた。*p*-フェニレンジアミン収率に関しては $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{ZnCl}_2 > 2\text{NH}_4\text{Cl} >$

Fig. 1 Effect of reaction temperature on the ammonolysis of *p*-aminophenol

Reaction conditions —

p- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{OH}$: 67 mmol, NH_3 : 0.95 mol
Catalyst : $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15 mmol),
Solvent : Phenol (20 ml), Reaction time : 6 h○ : *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{OH}$ conversion● : *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ yield△ : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ yield

$\text{PbCl}_2 > \text{CoCl}_2 > \text{NiCl}_2$ の順序であった。この序列はフェノールのアンモノリシスに対する序列とほぼ一致しており、触媒の作用機構が同一であることを示唆している。

3.1.5 反応条件の影響：以上の結果、溶媒としてフェノールを用いると *p*-フェニレンジアミン選択率が向上し、このときの触媒としては塩化スズ(Ⅱ)が最大活性を示すことがわかったので、この系において各種反応条件の変化による影響を調べた。

反応温度を変えて実験を行なった結果を図1に示した。高温になるほど *p*-アミノフェノール反応率は高く、310°C 以上でほぼ100% となったが、*p*-フェニレンジアミン収率は310°C で極大値を示した。図1には副生物として検出されたアニリンの量も示したが、280°C 以上ではかなり生成するようになった。このアニリンが何に由来するかを確かめるため、原料である *p*-アミノフェノールを加えないブランク実験を270°C および310°C で行なったところ、アニリンがそれぞれ6, 33 mmol 生成した。したがって、アニリンは大部分が溶媒として使用したフェノールがアンモノリシスされて生成したと考えるのがもっとも妥当である。すなわち、270°C 以下ではフェノール溶媒の反応性は小さいが、高温

Fig. 2 Effect of phenol amount on the ammonolysis of *p*-aminophenol

Reaction conditions —

p-C₆H₄(NH₂)OH : 67 mmol, NH₃ : 0.95 mol,
Catalyst : SnCl₂·2H₂O (15 mmol), Solvent : Phenol,
Reaction temp.: 270°C, Reaction time : 6 h

○ : *p*-C₆H₄(NH₂)OH conversion● : *p*-C₆H₄(NH₂)₂ yield⊙ : *p*-C₆H₄(NH₂)₂ selectivity Fig. 3 Effect of NH₃ amount on the ammonolysis of *p*-aminophenol

Reaction conditions —

p-C₆H₄(NH₂)OH : 67 mmol, Catalyst : SnCl₂·
2H₂O (15 mmol), Solvent : Phenol (20 ml), Reac-
tion temp.: 270°C, Reaction time : 6 h

○ : *p*-C₆H₄(NH₂)OH conversion● : *p*-C₆H₄(NH₂)₂ yield⊙ : *p*-C₆H₄(NH₂)₂ selectivity

ではこれが無視できなくなることを示している。

図2はフェノール溶媒の量を変化させてその効果をさらに詳しく調べたものである。溶媒を使用しない場合 *p*-アミノフェノールの反応率は100%であったが、*p*-フェニレンジアミンの収率はきわめて低く、タール状物質の生成が主であった。しかし、この系にフェノール溶媒を10 ml 加えて反応を行なうと収率は20%に向上し、また副反応が大幅に抑えられたため *p*-フェニレンジアミン選択率は大きく向上し、フェノール溶媒の効果が再確認された。フェノール溶媒の量をさらに増加させた場合、*p*-フェニレンジアミン収率は変化しなかったが、副反応がさらに抑えられるため選択率はフェノール溶媒量40 ml で50%まで向上した。フェノール溶媒はアンモニアをよく溶解するので反応圧を低下させる効果もあり、たとえばフェノール溶媒なしの場合160 kg/cm²であったが、40 ml 使用すると110 kg/cm²に下がった。

図3はアミノ化剤であるアンモニアの量を変えてその効果を調べたものであるが、アンモニアを使用しない場合、すなわち *p*-フェニレンジアミンが生成しない条件でも *p*-アミノフェノールの反応率は100%であり、高分子量物質が生成した。したがって、*p*-フェニレンジアミン選択率を低下させる副反応はアンモニアが関与しない原料の分子間縮合反応であることが示唆される。アンモニア量が増加すると *p*-アミノフェノール反応率は単調に減少し、一方、*p*-フェニレンジアミン選択率は単調に増加した。*p*-フェニレンジアミン収率に関してはアンモニア量0.8~1 mol で最大であった。このようなアンモニア量の効果はあとで考察する。

3.2 *m*-アミノフェノールのアンモノリシス

3.2.1 無溶媒での反応: *m*-アミノフェノール67 mmolとアンモニア1 molを塩化スズ(Ⅱ)触媒10 mmolの存在下270°Cに3時間加熱反応させたところ表5のような結果が得られた。注目すべき点は *m*-フェニレンジアミンの生成選択率が65~70%とか

Table 5 Ammonolysis of *m*-aminophenol in the presence of SnCl₂ as a catalyst

Reaction temp. (°C)	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂)OH conversion (%)	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂ yield (%)	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂ selectivity (%)
240	23	15	66
260	39	27	70
270	84	54	65

Reaction conditions —

m-C₆H₄(NH₂)OH : 67 mmol, NH₃ : 1 mol, Catalyst :
SnCl₂·2H₂O (10 mmol), Reaction time : 3 h

なり高い値が得られていることであり、*p*-アミノフェノールの反応の場合に比較して副反応が起きにくいことがわかる。

3.2.2 溶媒の検討: 反応の選択性をさらに改善するため、*p*-アミノフェノールの反応の場合と同様に溶媒の使用を検討した。結果を表6に示す。溶媒を使用しない場合と比較するとフェノール、ピリジンの場合に選択率が改善されたが、反応率の点ではフェノールがすぐれていた。反応率などに対する溶媒の効果は *p*-アミノフェノールの反応の場合の結果である表3と若干異なっているが、主反応と副反応に対する効果が基質により変わるためであろう。以下の反応はフェノール溶媒を用いて行なった。

3.2.3 フェノール溶媒使用時での触媒活性比較: 表4と同じく *m*-アミノフェノールの反応に対する各種金属塩化物の触媒活性を比較したところ、表7のようになった。*m*-フェニレンジアミンの収率は SnCl₂·2H₂O > PbCl₂ > FeCl₂·6H₂O > MnCl₂ > CuCl₂·2H₂O > 2NH₄Cl > ZnCl₂ > CoCl₂ > NiCl₂·6H₂O の順に低下した。若干の相違はあるが、これはほぼフェノールや *p*-アミノフェノールのアンモノリシスに対する序列に一致している。

3.2.4 反応条件の影響: 塩化スズ(Ⅱ)触媒とフェノール溶媒を用いる反応で各種反応条件の変化の影響を調べた。図4は反応

Table 6 Effect of solvent on the ammonolysis of *m*-aminophenol

Solvent (ml)	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂)OH conversion (%)	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂ yield (%)	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂ selectivity (%)
	82	55	68
Pyridine (20)	24	20	84
Water (20)	19	10	53
Aniline (20)	31	19	60
<i>N,N</i> -Dimethylaniline (20)	44	33	76
Phenol (20)	48	38	80

Reaction conditions —

m-C₆H₄(NH₂)OH : 67 mmol, NH₃ : 1 mol, Catalyst : SnCl₂·2H₂O (15 mmol), Reaction temp.: 270°C,
Reaction time : 3h

Table 7 Catalytic activity of metal chlorides

Catalyst (mmol)	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂)OH conversion (%)	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂ yield (%)
SnCl ₂ ·2H ₂ O (15)	48	38
PbCl ₂ (15)	29	28
FeCl ₂ ·6H ₂ O (15)	32	27
MnCl ₂ (15)	35	24
CuCl ₂ ·2H ₂ O (15)	34	24
NH ₄ Cl (30)	35	22
ZnCl ₂ (15)	26	15
CoCl ₂ (15)	19	12
NiCl ₂ ·6H ₂ O (15)	11	4.5
	12	5.9

Reaction conditions —

m-C₆H₄(NH₂)OH : 67 mmol, NH₃ : 1 mol,
Solvent : Phenol (20 ml), Reaction temp.: 270°C,
Reaction time : 3h

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the ammonolysis of *m*-aminophenol

Reaction conditions —

m-C₆H₄(NH₂)OH : 67 mmol, NH₃ : 1 mol,
Catalyst : SnCl₂·2H₂O (15 mmol),
Solvent : Phenol (20 ml), Reaction time : 3h

○ : *m*-C₆H₄(NH₂)OH conversion● : *m*-C₆H₄(NH₂)₂ yield

温度の影響を示したものであるが、パラ体の反応の場合と同じく
m-フェニレンジアミン収率は 310°C で極大となりそれ以上では

Fig. 5 Effect of phenol amount on the ammonolysis of *m*-aminophenol

Reaction conditions —

m-C₆H₄(NH₂)OH : 67 mmol, NH₃ : 1 mol,
Catalyst : SnCl₂·2H₂O (15 mmol), Solvent : Phenol,
Reaction temp.: 270°C, Reaction time : 3h

○ : *m*-C₆H₄(NH₂)OH conversion● : *m*-C₆H₄(NH₂)₂ yield⊙ : *m*-C₆H₄(NH₂)₂ selectivity

低下した。

反応温度 270°C においてフェノール溶媒量、アンモニア量を変化させてその影響を調べたのが図 5 と図 6 である。アミノフェノール反応率、フェニレンジアミン収率、選択率はいずれもパラ体の反応の場合と同じ変化の傾向を示したが、その変化の割合は小さかった。副反応は原料の分子間縮合と考えられるが、原料濃度を下げるとこの副反応が抑制されるのではないかと考えて図 7 の実験を行なった。その結果、予想どおり濃度が低い場合には *m*-フェニレンジアミン選択率が 90% 以上に改善されることがわかった。

3.3 *o*-アミノフェノールのアンモノリシス

o-アミノフェノールはパラ体やメタ体と比較して反応性が悪く、また溶媒を使用しない場合には *o*-フェニレンジアミンの生成は認められなかった。そこでフェノール溶媒と塩化スズ(Ⅱ)触媒を使用して反応を行なったが、一例としてアンモニア量の影響を表 8 に示した。反応温度が 300°C という高温を必要とすることから *o*-アミノフェノールの反応性が低いことがわかる。*o*-フェニレンジアミンは生成したが、その選択率は最大 20% にとどま

Fig. 6 Effect of NH₃ amount on the ammonolysis of *m*-aminophenol

Reaction conditions —

m-C₆H₄(NH₂)OH : 67 mmol,Catalyst : SnCl₂·2H₂O (15 mmol),

Reaction temp.: 270°C, Reaction time : 3h

○ : *m*-C₆H₄(NH₂)OH conversion● : *m*-C₆H₄(NH₂)₂ yield⊙ : *m*-C₆H₄(NH₂)₂ selectivity Fig. 7 Effect of *m*-aminophenol concentration on the ammonolysis of *m*-aminophenol

Reaction conditions —

NH₃ : 1 mol, Catalyst : SnCl₂·2H₂O (15 mmol),

Solvent : Phenol (20 ml), Reaction temp.: 270°C,

Reaction time : 3h

○ : *m*-C₆H₄(NH₂)OH conversion● : *m*-C₆H₄(NH₂)₂ yield⊙ : *m*-C₆H₄(NH₂)₂ selectivity

った。榎本ら¹¹⁾の2価フェノール類のアミノ化においてもカテコールの場合は反応は *o*-アミノフェノール段階にとどまり、*o*-フェニレンジアミンはまったく生成していない。

4 考 察

4.1 反応の機構

アミノフェノール類のアンモノリシスでフェニレンジアミン類

Table 8 Variation of conversion, yield or selectivity with NH₃ amount in the ammonolysis of *o*-aminophenol

NH ₃ (mol)	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂)OH conversion (%)	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂ yield (%)	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (NH ₂) ₂ selectivity (%)
0.6	72	0	0
0.8	47	4.2	9.1
1.0	27	5.3	20

Reaction conditions —

o-C₆H₄(NH₂)OH : 67 mmol, Catalyst : SnCl₂·2H₂O (15 mmol), Solvent : Phenol (20 ml), Reaction temp.: 300°C, Reaction time : 3h

が生成する全体の反応は(1)式で表わされる。

本反応は無触媒でも進行するが、各種の金属塩化物を添加すると反応率が高くなり触媒としての効果が認められた。触媒がフェノールのアンモノリシスと同様、酸触媒として働いているかどうかを確かめるため、*m*-アミノフェノール 67 mmol, アンモニア 1 mol, 塩化スズ(Ⅱ)触媒 15 mmol, フェノール溶媒 20 ml, 270°C, 3時間の反応系に水酸化ナトリウムを 30 mmol 添加してその影響を調べた。その結果 *m*-アミノフェノール反応率は 48% から 20% へ、*m*-フェニレンジアミン収率は 38% から 12% へ大きく低下し、塩化スズ(Ⅱ)触媒が酸として反応に関与していることが示された。反応原料により触媒活性の序列に若干差が認められるが、これは単に触媒の酸性質のみで触媒活性が決まるのではなく、反応原料との相互作用が重要であることを意味するものと考えられる。

本反応の機構をフェノールからアニリンへの反応²⁾の場合との類推で(2), (3)式のように推定した。

反応速度すなわちアミノフェノール反応率を決定するのは(2)の反応であり、これが律速段階である。触媒濃度が高ければアミノフェノール反応率が上がる事実はこの式に一致する。また、フェノール溶媒の量やアンモニアの量が増すと反応率が低下するのは、反応液の体積が増加するため原料と触媒の濃度が低下することによる。フェノール以外の溶媒では濃度効果以外に触媒に対する被毒作用が考えられるため、単純にその効果を議論することはできない。たとえば、水が触媒の作用を失活させることはフェノールのアンモノリシス²⁾で確かめられている。

Table 9 Reactivity of phenol and aminophenols

Reactant (mmol)	NH ₃ (mol)	Catalyst (mmol)	Solvent (ml)	Temp. (°C)	Time (h)	Conversion (%)	Yield (%)	Selectivity (%)
Phenol (200)	0.8	SnCl ₂ ·2H ₂ O (10)	—	340	3	59	56	95
<i>p</i> -Aminophenol (67)	0.95	SnCl ₂ ·2H ₂ O (15)	Phenol (20)	270	6	54	21	38
<i>m</i> -Aminophenol (67)	1	SnCl ₂ ·2H ₂ O (15)	Phenol (20)	270	3	48	38	80
<i>o</i> -Aminophenol (67)	1	SnCl ₂ ·2H ₂ O (15)	Phenol (20)	300	3	27	5.3	20

つぎに反応の選択性について考察する。アミノフェノール類からフェニレンジアミン類を生成する反応は、フェノールからのアニリン生成反応に比較して全般的に選択性が悪く、とくに *p*-アミノフェノール、*o*-アミノフェノールの場合はフェノール溶媒を使用した好条件においてもジアミン選択率はそれぞれ 50、20% が最大であった。選択性が悪い原因が高分子タール状物質の生成であり、またこのような高分子量物質の生成にアンモニアが関与していないことから、副反応としては(4)式のようなアミノフェノール間の縮合を考えるのが妥当である。

(4)式で生成した縮合物はさらに他のアミノフェノール分子と縮合していくことも考えられ、またフェニレンジアミンが生成した場合はフェニレンジアミンが縮合に関与している可能性も考えられる。しかし、溶媒として使用したフェノールとアミノフェノールあるいはフェニレンジアミンとの縮合は、少なくとも 270°C 程度の反応温度ではフェノール溶媒の減少量がわずかであり、しかもこれは副生アニリンの生成量とほぼ一致していることから否定される。また、フェニレンジアミン分子間の縮合が起こらないことは、フェノール溶媒中アンモニアを加えて *p*-フェニレンジアミンを同一条件で加熱しても *p*-フェニレンジアミンの量に変化がなかったことから確認された。

触媒を添加しても反応の選択性に変化がなかったことから、反応の選択性を決定するおもな因子は(2)式で生成する活性中間体が(3)式のようにアンモニアと反応してフェニレンジアミンを生成するか、あるいは(5)式のように他のアミノフェノール分子と

反応して縮合反応を起こすかによると考えられる。

図3、図6でアンモニア量が増すとフェニレンジアミン選択率が高くなるのは(3)式の主反応の比率が高くなるためであり、また図2、図5でフェノール溶媒量が増すと選択率が高くなるのは、原料濃度が低下して(5)式の反応が抑えられること、およびアンモニアはフェノールによく溶け込むので液相中の濃度が低下せず、したがって(3)式の反応はそれほど抑えられないためであると解釈できる。図7の原料濃度の影響も同様に説明可能である。

4.2 フェノールおよびアミノフェノール類の反応性の比較

著者らはさきにフェノールのアンモノリシス²⁾について検討し、また本研究でアミノフェノール類のアンモノリシスについて検討したが、反応原料物質によりその反応性、選択性が大きく異なることがわかった。反応条件が同一でないので厳密な比較はできないが、反応の代表例を表9に示す。

反応温度、反応率から比較した反応の起こりやすさは *p*-アミノフェノール $\sim$ *m*-アミノフェノール $>$ *o*-アミノフェノール $>$ フェノールの順序であった。前節で考察したように反応の律速段階は出発原料物質と触媒との反応(式(2)で表わされる)であるが、アミノフェノール類はアミノ基の電子供与性のため活性中間体の正電荷が打ち消されるような形で安定化され、そのため反応しやすいものと考えられる。*o*-アミノフェノールの反応性がパラ体あるいはメタ体より小さいが、これは *o*-アミノフェノールが分子内水素結合で安定化されているためであろう。

反応の選択性については明らかに フェノール $>$ *m*-アミノフェノール $>$ *p*-アミノフェノール $>$ *o*-アミノフェノールの順に選択率が低下している。選択性を決定するのは前節で考察したように、活性中間体がアンモニアと反応するか(主反応)、あるいはアミノ基と反応して縮合反応を起こすか(副反応)による。フェノールの場合にはアミノ基が存在しないので縮合反応は起きず選択性は高い。一方、アミノフェノール類の場合には原料それ自体にアミノ基を有するため縮合反応が起き選択性が悪くなる。アミノフェノール各異性体でフェニレンジアミン選択率に大きな相違が認められるが、これはアミノフェノールのアミノ基の電子的あるいは立体的な反応性が異なるためであると考えられるが詳細は不明である。

(1980年9月、日本化学会第42秋季年会発表)

Syntheses of Phenylenediamines by the Liquid Phase Ammonolysis of Aminophenols

Hideaki HAMADA*, Takehiko MATSUZAKI and Katsuhiko WAKABAYASHI

*National Chemical Laboratory for Industry ;
Yatabe, Tsukuba-gun, Ibaraki 305 Japan*

The liquid phase ammonolysis of aminophenols to phenylenediamines was studied. Aminophenols were ammonolyzed more easily than phenol, but the reaction selectivities were low because aminophenols were liable to be condensed into tar. Of several polar solvents phenol was found to improve reaction selectivity by its effect of suppressing the condensation reaction. Phenol can be used as a solvent at such a low temperature as not to cause the ammonolysis of phenol. As in the case of ammonolysis of phenol, metal chlorides generally showed catalytic activity and SnCl_2 was the most effective catalyst, although the reaction selectivity did not change. In Figs. 1~7 are shown the effects of reaction temperature, solvent amount, ammonia amount, and aminophenol concentration on the ammonolysis. From these results, the following reaction pathway was suggested: The first step, which is rate-determining, is the formation of an active intermediate from aminophenol and the catalyst (Eq. (2)). The second step is the reaction of the intermediate with ammonia to form phenylenediamine (Eq. (3)). If the intermediate is attacked by another aminophenol molecule, condensation of two aminophenols occurs to affect the reaction selectivity (Eq. (5)).

~~~~~