— ノ — ト —

(日本化学会誌, 1985, (12), p. 2331~2334)
© 1985 The Chemical Society of Japan

カオリン触媒を用いる二価フェノールおよびナフトールの メタノールによる気相エーテル化反応

(1985 年 5 月 22 日 受理)

松崎 武彦*・大須賀 清・杉 義弘・高味 康雄・今村 寿一

1 緒 言

フェノール類と低級アルコール類とを固体酸または固体塩基を触媒に用いて気相で反応させると C-アルキルフェノール類が生成することは古くから知られており^{1)~2)}, 近年, 熱硬化性樹脂原料の合成を目的として研究も盛んに行なわれてきた^{3)~8)}。この反応は, 固体酸上では, 直接の C-アルキル化のほか, フェニルエーテル中間体を経由する経路も存在すると考えられ⁹⁾, 実際, アルミナなどの固体酸触媒を用いて C-アルキルフェノール合成を目的とする研究において, 多くの場合エーテル化合物の副生が認められている^{1)~5)}。しかし, この反応を利用してフェニルエーテル類の選択的合成を目的とした研究については, 1~2 の特許⁹⁾を除いては報告されていない。

エーテル中間体を経由する経路は, 反応温度が低いか, あるいは酸強度の弱い固体酸を触媒に用いる場合に有利であると考えられ⁹⁾, また, エーテル中間体の転位反応を抑制する条件も同じであると思われるので, 適当な固体酸を触媒に選び, 比較的低温でフェノール類とアルコール類を反応させることにより, フェニルエーテル類を高収率で合成することは可能と思われる。

著者らは, *p*-クレゾールとメタノールから *p*-メトキシトルエンの選択的合成を目的として, 多くの固体酸について触媒効果を検討した結果, カオリンがとくに高い活性と選択性をもつことを見出した¹⁰⁾。さらに, このカオリン触媒は他の多くの二価フェノール類の O-メチル化反応に対して高い活性を有することが認められた¹⁰⁾。カオリンは, 比較的弱い固体酸性を有する粘土鉱物と

して知られているが, Benesi の研究によれば, シリカアルミナなどにくらべて強い酸点をもたず, かつ酸強度の分布が比較的一様である¹¹⁾。

本報告では, このカオリン触媒を二価フェノール類やナフトール類のメタノールによる O-メチル化反応に対して適応した結果について報告する。なお, フェニルエーテル類は, 医薬, 染料, 香料などの有機中間体および酸化防止剤などの特殊薬品として広く利用されており, 工業的にはもっぱらフェノール類を原料とし, 硫酸ジメチルなどをメチル化剤とする液相法により合成されている。しかし, 取り扱い上および量産化に対し, 気相接触法がより有利であると思われる。

2 実 験

カオリンは, 共立窯業原料(株)提供の朝鮮カオリン (A-6, 水練固型化品) から調製したつぎの A, B 2 種類を用いた。A: 水練押出成型したもの。径 3 mm, 長さ約 5 mm, 30 ml 容は約 29 g。B: そのまま 8~24 メッシュに粉碎したもの。30 ml 容は約 23 g。

反応は, 内径 22 mm の硬質ガラス製反応管に触媒 30 ml を充填し, 反応温度で 20 分間窒素を流したのち, 窒素の供給を止め, メタノールに溶解させた試料をマイクロフィーダーで滴下させた。共通反応条件はメタノール/試料(モル比)=6(ヒドロキノンの場合のみ 8), LHSV は 0.26/h である。反応開始後 2 時間経過後の 3 時間分の反応物を捕集し, 原料フェノール類またはナフトール類とそのエーテル化合物および C-メチル化誘導体について, アセチル化したのちガスクロマトグラフ(カラム充填剤は Chromosorb-W-AW-DMCS)で定量を行なった。ここで反応率は供給したフェノール, ナフトール類の減少率で表わし, 生成物収率は供給したフェノール, ナフトール類に対する生成モル比で, また, 選択率は反応したフェノール, ナフトール類に対する生成モル比で表わした。

3 結果と考察

3.1 ヒドロキノンの O-メチル化反応

カオリン A を用い, ヒドロキノン (HQ) とメタノールの反応に対する反応温度の影響を図 1 に示す。250°C のとき, HQ 反応率 80%, HQ のモノエーテル体 (HME) とジエーテル体 (HDE) とを合わせた選択率は 90% を越え, カオリンが実用触媒として

化学技術研究所, 305 茨城県筑波郡谷田部町東

- 1) N. M. Cullane, S. J. Chard, *J. Chem. Soc.*, 1945, 821.
- 2) 太田暢人, 工化, 51, 143(1948).
- 3) 小方芳郎, 坂西勝正, 細井秀成, 工化, 72, 1102(1969).
- 4) 井上正美, 榎本三郎, 石油誌, 15, 372(1972).
- 5) 西崎忠夫, 田部浩三, 触媒, 14, 138(1972).
- 6) T. Kotanigawa, M. Yamamoto, K. Shimokawa, Y. Yoshida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44, 1961(1971).
- 7) 西崎忠夫, 田部浩三, 触媒, 15, 94(1973).
- 8) 小谷川 毅, 石油誌, 17, 286(1974).
- 9) 長井繁喜, 吉田 浩, 井上輝比古(宇部興産), 日特公 昭 53-35062(1978); 梅村純郎, 高光永明, 吉田 浩, 井上輝比古, 池沢晴三(宇部興産), 日特公 昭 55-6618(1980); 梅村純郎, 高光永明, 吉田 浩, 井上輝比古(宇部興産), 日特公 昭 56-24655(1981).
- 10) 今村寿一, 鬼沢一広, 日特公 昭 56-25213; T. Matsuzaki, K. Kizawa, Y. Sugi, J. Imamura, *Chem. Ind.*, in press.

- 11) H. A. Benesi, *J. Phys. Chem.*, 61, 970(1957); *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5490(1956).

Fig. 1 Effect of reaction temperature for *O*-methylation of hydroquinone (HQ) with methanol on kaolin-A

Reaction conditions ;

$\text{CH}_3\text{OH}/\text{HQ}=8$ (mole ratio), LHSV 0.26/h

Symbols :

● ; Conversion of HQ
yield of

● ; Hydroquinone dimethylether (HDE)

○ ; Hydroquinone monomethyl ether (HME)

△ ; C-Methylated derivatives

十分な活性と選択性を有することが認められた。250°C 以上では逆反応との平衡により反応率は一定となった。また、高温となるにしたがい、エーテル体の収率が減少し、それとともにC-メチル化反応が促進された。このさい、HQ と HME のC-メチル化体は温度上昇とともに急増したが、HDE のC-メチル化体はほぼ一定にたもたれた。さらに、270°C 以上では炭素収支が低下するので、クラッキングや重合などの副反応が盛んになると思われる。高温での HDE の減少がとくに大きいのは、HME のC-メチル化転位やその他の副反応が、HME $\rightarrow$ HDE の反応にくらべて早くなるほかに、HDE 自体のC-メチル化転位やその他の副反応が顕著になるためと考えられる。

このカオリンの、230°C における活性の経時変化を図2に示す。活性は時間とともに低下し、24 時間後には HQ の反応率は約半分となった。カオリンを 230°C で 24 時間焼成してから反応に用いた場合の初期活性を図2中に示したが、この結果は焼成しない触媒の初期活性とほとんど変わらなかったの、活性劣化は熱的な要因によるものではない。同じカオリンを一価フェノール類の *O*-メチル化反応に用いた場合には長時間 (800 時間以上) 活性変化は認められなかった¹⁰⁾。HQ の *O*-メチル化反応の場合には、一価フェノール類にくらべて HQ やその生成物の沸点が高いのでこれらが触媒表面上に付着しやすく、また、そのためこれらの分解あるいは重合生成物が沈着しやすいと思われる。

Fig. 2 Effect of continuous reaction time for *O*-methylation of hydroquinone (HQ) with methanol on kaolin-A

Reaction conditions :

$\text{CH}_3\text{OH}/\text{HQ}=8$ (mole ratio), LHSV 0.26/h

Symbols :

● ; Conversion of HQ

Selectivity of

● ; HDE, ○ ; HME,

△ ; C-Methylated derivatives

(Small symbol : Kaolin-A had been calcined in N_2 at 230°C for 24 h before reaction)

なお、触媒の劣化により $\text{HQ} \rightarrow \text{HME}$ の反応は低下するが、 $\text{HME} \rightarrow \text{HDE}$ の反応の低下がそれ以上に大きく、また副生物である *O*-メチル化体の生成も減少するので、HME の収率や選択率はむしろ向上する結果となった。

つぎに、カオリンBを窒素中で焼成 (3 時間) して用いた場合の焼成温度の影響を図3に示す。カオリンの活性は 300°C で焼成した場合に最大となり、450°C 以上では活性の低下が大きくなった。この間 BET 表面積は 30~35 m^2/g とほとんど変わらず、活性との直接の関係はないと思われる。また、この触媒の空気流通下における TG および DTA 分析結果を図4に示したが、100°C 付近の付着水の脱離のほか、500°C 付近に構造水の脱離によると思われる変化が認められた。触媒中の構造ヒドロキシル基量の尺度として、図3中に赤外スペクトルによる 3960 cm^{-1} 付近の吸収強度を示したが、焼成温度に対するその強度変化は活性の変化と

Fig. 3 Effect of calcination temperature of kaolin-B for O-methylation of hydroquinone with methanol and relative IR intensity of essential OH group

Reaction conditions :

CH₃OH/HQ=8 (mole ratio), LHSV 0.26/h

Symbols :

● ; Conversion of HQ

Yield of

○ ; HDE, ○ ; HME,

△ ; C-Methylated derivatives

Fig. 4 DTA and TG profiles of kaolin-B
Heating rate 12.5°C/min, in air flow

よく一致した。これらの結果から、エーテル体生成の主反応では、プロトン酸点の関与するつぎのような芳香族求核置換反応機構で進行することが推定される。

前に述べた、反応時間に対する活性劣化は、触媒上への炭素質の沈着によるプロトン酸点の減少によると考えられる。また、高温焼成による活性劣化も、反応時間による活性劣化の場合と同様

Table 1 O-Methylation of phenols and naphthols with methanol over kaolin

Reactant	Temp. (°C)	Conv. of reactant (%)	Product selectivity (%)			Calcination temp. of kaolin (°C)
			Dimethyl ether	Monomethyl ether	By- products ^{a)}	
Catechol	250	18.1	0	100	0	Uncalcined
"	290	30.9	0	79.6	13.8	"
"	320	31.7	0	71.1	28.5	"
"	290	37.1	0	78.2	19.2	450
Resorcinol	290	24.8	0.8	39.4	62.5	Uncalcined
"	250	27.4	0.9	48.7	48.7	450
"	290	41.6	1.2	35.9	62.1	450
"	320	55.2	1.1	26.3	68.2	450
RME ^{b)}	290	56.1	20.7	30.3 ^{c)}	42.4	Uncalcined
2-Naphthol	290	90.6	—	28.3	71.5	"
"	290	79.0	—	40.0	51.5	500
"	290	81.2	—	41.6	52.5	600
1-Naphthol	290	55.5	—	42.7	24.6	600
"	320	67.3	—	27.3	34.3	600

Reaction conditions ; Reactant/Methanol=1/6(mole ratio), Catalyst : Kaolin-B 30 ml (23 g), LHSV 0.26/h.

a) C-Methylated compounds.

b) Resorcinol monomethyl ether.

c) Resorcinol.

に、(1)式にくらべて(2)式の影響が大きく、C-メチル化活性も低下するので、HDE の収率低下が大きく、HME の収率はむしろ増大することになった。

3.2 カテコール、レスルシノール、ナフトールの O-メチル化反応

カテコール (CA)、レスルシノール (RE)、1-および 2-ナフトール (1-, 2-NA) とメタノールの反応結果をまとめて表 1 に示す。触媒としてはカオリン B (焼成および未焼成) を用いた。

CA と RE の O-メチル化は、HQ の場合よりも高温を必要とし、またジエテルをほとんど生成しなかったが、HQ の場合と異なり、カオリンを 450°C で焼成することにより活性が向上した。これは、フェノールの種類により最適酸性度が異なるからであろう。焼成により O-メチル化体選択率はわずかに低下するが、CA については 290°C のときにモノエテル選択率約 80% が得られた。なお、このさいジエテルが生成しないのは立体障害によるものであろう。RE の場合はとくに C-メチル化体 (ほとんど 2,4-位のメチルレスルシノール) の生成がいちじるしく、エーテ

ル選択率は小さかった。これは、ヒドロキシル基のオルト-パラ配向性によると思われる。また、RE からのジエテル体生成は少なかったが、モノエテル体とメタノールとを反応させるとジエテルと RE を生成した。

NA の O-メチル化の場合、カオリンを焼成することにより活性は低下したが、エーテル体の選択率は向上した。プロトン酸性の減少により NA からの直接の C-メチル化が低下したためと思われる。この結果は、酸性度の高いほど C-メチル化に有利であるとした Klemm らの結果¹²⁾と一致する。またこの結果は、NA の C-メチル化がエーテル体を経ないで直接起こる確率が HQ などの場合よりも高いことを示している。なお、2-NA について、600°C で焼成したカオリンを用い、反応を 12 時間継続して行なっても活性や選択率に変化はなかった。この結果は、高温焼成したカオリンは長時間使用してもそれ以上の酸性度の減少がないことを示している。

12) J. H. Klemm, J. Shabtai, D. R. Taylor, *J. Org. Chem.*, **33**, 1480(1968).

Vapor Phase Synthesis of Methyl Ethers of Dihydric Phenols and Naphthols with Methanol Catalyzed by Kaolin

Takehiko MATSUZAKI*, Kiyoshi OHSUGA, Yoshihiro SUGI, Yasuo TAKAMI
and Juichi IMAMURA

*National Chemical Laboratory for Industry, Tsukuba Research Center ;
Yatabe, Ibaraki 305 Japan*

Catalytic effects of kaolin on the synthesis of methyl ethers of hydroquinone, catechol, resorcinol, 1- and 2-naphthols with methanol were studied in vapor phase at 210~330°C. Mono- and dimethyl ethers of hydroquinone were produced in high yield at 230~250°C, whereas dimethyl ether was decreased at high temperature with increasing by-products: C-methylated derivatives and others. Calcination of kaolin at high temperature diminished the conversion of hydroquinone to ethers, which corresponded to the decrease of hydroxyl group of kaolin. The reaction seems to proceed over protonic acid sites by nucleophilic substitution mechanism.

For other phenols and naphthols, the O-methylation required higher temperature. Catechol gave only monomethyl ether with the selectivity of 80% at 290°C. However, resorcinol and naphthols gave predominantly C-methylated derivatives. The calcination of kaolin promoted the catalyst activity for catechol and resorcinol, or increased the selectivity of ethers for naphthols.