フェノール類のアルカリ土類金属塩のカルボキシル化反応

(1990年8月28日受理)

熊谷仁志*・上田早苗・堀 敬

1 緒 言

著者らは、潤滑油用清浄添加剤である“過塩基性硫化カルシウムフェネート”の製造法検討の一環として、アルキルフェノールのカルシウム塩の二酸化炭素処理条件を検討中、わずかのサリチル酸誘導体が副生していることを見いだした¹⁾。

従来、ヒドロキシ安息香酸類の製造では、フェノール類のアルカリ金属塩を二酸化炭素によりカルボキシル化する Kolbe-Schmitt 反応が広く利用されている。しかし、金属としては一価のアルカリ金属以外の利用例は知られていない^{2)~5)}。また、フェノールのアルカリ土類金属塩を原料とするヒドロキシ安息香酸の製法⁶⁾が報告されているが、この場合には、二酸化炭素ではなく一酸化炭素を利用するものであった。フェノールとアルカリ土類金属炭酸塩との反応も試みられてはいるが、カルボキシル化反応はほとんど生起しないという報告がされている⁷⁾。さらに、レゾルシノールなどの特殊なフェノール類をアルカリ土類金属試薬、すなわち、ビス(メトキシカルボニルオキシ)マグネシウムでカルボキシル化する反応⁸⁾も報告されているが、しかし、フェノール類のアルカリ土類金属塩と二酸化炭素との反応により直接ヒドロキシ安息香酸類を生成する方法は知られていない。むしろ、添加剤製造の分野では、この反応についての否定的な報告⁹⁾がなされていた。

そこで、著者らはアルキルフェノール類とフェノールのそれぞれのアルカリ土類金属塩と二酸化炭素との反応を検討し、その結果、カルボキシル化反応が実質的に生起することを確認したので報告する。

2 実 験

2.1 フェノール類のアルカリ土類金属塩のカルボキシル化反応

2.1.1 カルシウム塩のカルボキシル化：酸化カルシウムに5倍モルのフェノールあるいは *p*-アルキルフェノール (AP) およ

株式会社コスモ総合研究所開発研究所, 340-01 幸手市権現堂

- 1) 丸善石油, 特開 昭 61-282336(1983).
- 2) A. S. Lindsey, H. Jeskey, *Chem. Rev.*, 57, 583(1957).
- 3) Kirk-Othmer, ECT, 3rd ed., Vol. 20, p. 506(1982).
- 4) Houben-Weyl, Vol. 8, p. 372(1952).
- 5) Houben-Weyl, Vol. 6/1 c, p. 1086(1976).
- 6) 東レ, 特公 昭 42-29654(1967).
- 7) 平尾一郎, 大田弘毅, 末田晋治, 有合化, 25, 1031(1967).
- 8) R. Mecoulam, Z. Ben-Zvi, *Chem. Commun.*, 1969, 343.
- 9) Socony Mobil Oil Co., USP. 2, 916, 454(1959).

び2倍モルのエチレングリコール (EG) を混合し、窒素加圧 (4×10^5 Pa) 下, 130°C で4時間かきまぜた。つぎに、反応混合物から生成水および EG を留去したのち、二酸化炭素加圧下, $140 \sim 220^\circ\text{C}$ で2~4時間かきまぜた。なお、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒中の反応の場合には、エーテルを用いたゴム膜透析により捕集したカルシウムフェノラートを使用した。

2.1.2 バリウム塩のカルボキシル化：酸化バリウムに1.1倍モルのフェノールと2倍モルの水を加え、窒素加圧 (4×10^5 Pa) 下, 160°C で2時間かきまぜたのち、遠心分離およびエーテル抽出により夾雑物とフェノールをそれぞれ除去した。生成物は乾燥し、これに、DMF あるいはフェノールを混合して、二酸化炭素加圧下, $140 \sim 220^\circ\text{C}$ で2時間かきまぜた。

2.2 分析

AP のカルシウム塩のカルボキシル化反応生成物は、ヘキサン溶媒を用いたゴム膜透析により単離したのち、希硫酸で中和し、そのエーテル抽出物を液体クロマトグラフィー (HPLC, カラム: Unisil QCN, 4.0×300 mm; 溶媒: ヘキサン/クロロホルム/ジオキサン; 検出波長 305 nm), IR, ^{13}C -NMR および FD-MS により同定した。

フェノールのバリウム塩のカルボキシル化反応生成物は DMF を留去したのち、また、カルシウム塩の場合はエーテル抽出によりフェノールを除去したのち、希硫酸で中和し、中和物をエーテル抽出した。収率は、標準試薬を用い、HPLC (カラム: Inertsil C 8, 4.6×250 mm; 溶媒: アセトニトリル/水 40/60 リン酸緩衝

Table 1 Carboxylation of calcium *p*-alkylphenolates in alkylphenols

Alkylphenolates R- ^{b)}	Reaction temp ($^\circ\text{C}$)	Calcium conversion (%)	Yield ^{c)} of SA (Ca base) (mol/mol)
<i>s</i> -C ₉ H ₁₉ ^{d)}	160	97.2	0.63
<i>n</i> -C ₄ H ₉ -	180	95.0	0.82
<i>t</i> -C ₈ H ₁₇ - ^{e)}	180	96.0	0.76
<i>s</i> -C ₉ H ₁₉ -	180	97.1	0.77
<i>s</i> -C ₁₂ H ₂₅ - ^{f)}	180	94.8	0.78
<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₇ -	180	96.9	0.60
<i>s</i> -C ₉ H ₁₉ -	200	97.4	0.80
<i>s</i> -C ₉ H ₁₉ -	220	96.9	0.76

a) Reaction conditions: CO₂ press., 6×10^5 Pa; Reaction time, 4 h.

b) Alkyl group of alkylphenolate.

c) Molar ratio of alkylsalicylic acids to calcium.

d) Derived from propylene trimers.

e) 1, 1, 3, 3-Tetramethylbutyl.

f) Derived from propylene tetramers.

Table 2 Carboxylation of alkaline earth metal phenolates

Metal	Reaction conditions			Yield ^{b)} of acids			
	Temp (°C)	CO ₂ Press. ×10 ⁵ Pa	Solvent	SA ^{c)} (%)	PHB ^{d)} (%)	4-HIP ^{e)} (%)	Total (%)
Ba	140	6	DMF	19.5	10.2	0.1	29.8
Ba	140	6	PhOH	7.5	4.0	0.1	11.6
Ca	140	6	DMF	16.1	7.1	0.1	23.3
Ca	140	6	PhOH	8.7	3.9	0.1	12.7
Ba	180	6	DMF	27.0	11.4	0.7	39.1
Ba	140	11	DMF	29.7	19.1	0.1	48.9
Ba	180	11	DMF	33.3	14.4	2.0	49.7
Ba	220	21	DMF	22.0	0.8	5.4	28.2
Na	140	6	DMF	13.1	19.1	0.9	33.1

a) Reaction conditions: Metal phenolate, 10.0 g; Solvent, 70.0 g; Reaction time, 2 h.

b) Based on the phenol group in alkaline earth metal phenolates.

c) Salicylic acid.

d) *p*-Hydroxybenzoic acid.

e) 4-Hydroxyisophthalic acid.

液 pH 2.5; 検出波長 254 nm) により求めた。

3 結果と考察

AP のカルシウム塩のカルボキシル化反応の結果を表 1 に示す。二酸化炭素圧 6×10^5 Pa で 4 時間の反応では、温度 180～200°C において最も収率が高く、カルシウム 1 mol あたり約 0.8 mol の *p*-アルキルサリチル酸カルシウム塩が生成した。160～200°C では温度の上昇とともにカルボン酸の収率は増加したが、220°C では逆に減少した。

つぎに、フェノールのアルカリ土類金属塩の DMF あるいはフェノール溶媒中でのカルボキシル化反応の結果を表 2 に示す。

全カルボン酸収率は、温度および二酸化炭素圧を高くすると増加した。フェノールのバリウム塩を DMF 中、180°C、二酸化炭素圧 1.1×10^6 Pa で 2 時間反応させると約 50% に達した。なお、温度を 220°C にあげると全酸収率は低下した。また、溶媒が

フェノールの場合には DMF の場合に比較して全酸収率は低い傾向を示した。この理由は、フェノールのプロトンによって脱炭酸反応が生じやすくなることにあるものと考えられる¹⁰⁾。

カルボキシル化は、バリウム塩、カルシウム塩のいずれの場合も、溶媒の種類に関係なくオルト位への選択性が優勢であった。比較例にも示したように、ナトリウムなどのアルカリ金属塩の場合にはパラ位への選択性が高くなることが知られている¹¹⁾。したがって、この差異は二価のアルカリ土類金属イオンがキレートを形成しやすいことにあると考えられる。ジカルボン酸誘導体の副生成量はわずかであるが、二酸化炭素圧 2.1×10^6 Pa、220°C では *p*-ヒドロキシ安息香酸がいちじるしく減少し、4-ヒドロキシソフタル酸の生成量は 5.4% に増加した。

10) W. W. Kaeding, *J. Org. Chem.*, **29**, 2556(1964).

11) 平尾一郎, 有合化, **34**, 326(1976).

Carboxylation of Alkaline Earth Metal Phenolates

Hitoshi KUMAGAI*, Sanae UEDA and Takashi HORI

COSMO Research Institute; Gongendo, Satte-shi 340-01 Japan

Hydroxybenzoic acids have been usually synthesized from alkali phenolates and carbon dioxide by the Kolbe-Schmitt reaction. We have found the reactions of alkaline earth metal phenolates with carbon dioxide to give salts of hydroxybenzoic acids in appreciable yields. Barium phenolate was carboxylated in *N,N*-dimethylformamide at 140°C and 180°C under 1.1×10^6 Pa of carbon dioxide to give salts of salicylic acid and *p*-hydroxybenzoic acid in about 50 percent total acids yield.