UDC 547.623.07

101. 吉武寛人：2-Phenylphenol の水素添加と水素添加物の化学的研究(第1報)

2- および 4-Phenylphenol のフェノール釜残よりの分離と精製

Hiroto Yoshitake: Chemical Studies on Hydrogenation of 2-Phenylphenol and its Hydrogenated Products. I. Separation and Purification of 2- and 4-Phenylphenol from Distillation Residue in Phenol Production.

(Ube Nitrogen Factory, Ube Industries Ltd.*1)

2-Phenylphenol is obtained on industrial as well as laboratory scale by the purification of distillation residue of synthetic phenol or from the dehydrogenous condensation of phenol. These procedures are superior to others because of an inexpensive and steady large scale supply of starting material. Since 2- and 4-phenylphenol both exist in these starting materials and form a solid mixture in all proportions, their isolation becomes difficult. The reexamination of the various known procedures of their purification indicated that inspite of troublesome methods, the purity and the yields of the products are not satisfactory. During our studies concerning the isolation of pure 2-phenylphenol, which is required for hydrogenation, from the distillation residue, we found the solubility ratio of two isomers of phenylphenol in aliphatic alcohol to be much larger than those in petroleum type solvents such as petroleum benzin. Using this property we succeeded in isolating pure 2- and 4-phenylphenols in high yields by the comparatively simple procedure. In this case, the sudden change in solubility of 2-phenylphenol, which results by its transformation into its m.p. 23° crystalline form, was observed. The sulfur containing impurity in the 2-phenylphenol fraction of synthetic crude phenol obtained by sulfonation method, is presumed to be a cause of troublesome purification of 2-phenylphenol. Desulfurisation of impure 2-phenylphenol (m.p. 58~59°, S, 0.3%) with 5% Raney nickel by weight of starting material, at initial hydrogen pressure, 70kg./cm², temperature, 120° and time, 50 min., gave 2-phenylphenol, m.p. 57~57.5°, S, 0.0007%. When 10% of Raney nickel at atmospheric hydrogen pressure, temperature, 120°, time, 3 hours was used, 2-phenylphenol m.p. 57.5~58°, S, 0.01% was obtained.

(Received November 8, 1962)

2- および 4-phenylphenol の還元体の化学は 1911 年以来多くの学者によりかなり精細な研究が行なわれてきた。しかし純粋な 2-phenylphenol が得難いために各学者間の実験結果は必ずしも一致しておらず、したがって反応条件と生成物の立体異性の関係、立体異性体相互の転移関係、還元体の物理的、化学的性質など不明確な点が少なくない。著者はこれらのことについて新知見を得ることを目的とし、まずフェノールの蒸留釜残より 2-phenylphenol (I) および 4-phenylphenol (II) を純粋に分離し、このものに液相ならびに気相水素添加を行ない、この水素添加生成物について化学的検討を加えた。

2-phenylphenol (I)

4-phenylphenol (II)

本報においては I および II をフェノール蒸留釜残より純粋に分離精製する方法について報告する。

従来 Hirsch¹⁾ はベンゼンのジアゾニウム塩溶液のフェノールとの複分解法により I, II を, Hönigschmid²⁾ は 2-aminodiphenyl のジアゾ化法および tetrahydrodiphenylenoxide の水酸化カリウム溶融法, Graebe 等³⁾ は

*1 Ogushi, Ube, Yamaguchi.

1) N. Hirsch: Monatsh., 23, 3710; D.R.P. 58001.

2) O. Hönigschmid: Ibid., 22, 566.

3) C. Graebe, P. Schestakow: Ann., 284, 319.

2-oxydiphenylcarbonic acid のカルシウム塩を水酸化カルシウムと加熱する方法, Späth⁴⁾ は diphenylether を $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ と $170\sim 190^\circ$ で加熱, 反応生成物を希塩酸で分解する方法, Weissberger⁵⁾ 等は diphenylendi-oxide をナトリウムと 200° に加熱する方法によって I を得ているが, これらはいずれも特殊な原料または複雑な反応を必要とし一般的でない。

ベンゼンのスルホン化法またはクロル化法によるフェノール合成時得られる蒸留釜残が大量の I および II を含むことはよく知られているが, 最近このものより I, II を純粋に得ようとする研究が行なわれるようになった。この方法は合成フェノールの製造時 2~3% 副生する釜残を利用するため, 分離精製法が確立されれば原料, 価格面から見て極めて有利である。この場合フェノール脱水縮合物も釜残と同様に原料として使用できる。

この釜残組成はフェノールの生成条件により若干異なるが, 著者は Table I のような沸点組成を有するスルホン化法フェノールの釜残を使用した。このものの UV, IR, ガスクロマトグラフ, 化学分析結果より第一留分がフェノール, 第二留分が 2-phenylphenol (I), 第三留分が 4-phenylphenol (II) を主成分とすることを確認し, さらにこの結果より釜残中の各成分組成を算出, Table II の結果を得た。この成分中 phenylphenol およびイオウ化合物以外のものは精留によって大部分除去できるが, phenylphenol はその 2- および 4- 異性体 (I), (II) が任意の割合で固溶体を作るため, その分離はかなり困難である。したがって, この二成分系より I, II を

Table I. Fractional Distillation of Crude Phenol Distillation Residue

Fraction No.	Fraction area (b.p ₃₀)	Yield (wt.%)
1	67 ^{a)} ~165°	6.3
2	165~176°	39.0
3	176~210°	24.5
residue and loss		30.2

a) b.p₁₄

Table II. Composition of Distillation Residue of Crude Phenol

	wt. %
2-Phenylphenol (I)	ca. 34.0
4-Phenylphenol (II)	ca. 31.0
Phenol	ca. 2.0
Neutral oil	ca. 14.0
Sodium sulfate	ca. 3.0
Sodium sulfite	ca. 3.0
Others	ca. 13.0

純粋に分離する方法も種々考案されている。

すなわち Britton⁶⁾ は I, II の混合物をアルカリで処理, 不溶のフェノールおよび II のアルカリ塩を除去する方法を, Britton, Bryner は混合物の金属塩を中和する際 II 塩が I 塩よりかなり速く中和されることを利用する方法,⁷⁾ 混合物を可溶性の塩とし, これを塩化カルシウムのようなアルカリ土類金属塩と反応させ, II が比較的難溶性の塩として沈殿することを利用する方法⁸⁾ ならびに混合物をアルカリ土類金属酸化物で処理し, 中性塩または塩基性塩として生成した II 塩が I 塩より水に難溶性であることを利用する方法⁹⁾ を, Troitskii¹⁰⁾ は混合物を 100~200 mm.Hg の減圧下 160° でスチーム蒸留する方法を, Müllerand, Schattner¹¹⁾ は diphenyl を溶媒とし I, II およびフェノールを分離する方法を, Braun, Grüber, Kirschbaum¹²⁾ は石油エーテルからの再結晶により I の市販品を精製する方法をそれぞれ報告している。

4) E. Späth: Monatsh., **35**, 328.

5) H. Weissberger: D.R.P. 492, 064 (1930).

6) E.C. Britton, F. Bryner: U.S. Pat. 1,835, 755 (1931).

7) *Idem*: U.S. Pat. 1,843, 706 (1932).

8) *Idem*: U.S. Pat. 1,885, 176 (1932); 1,887, 227 (1932).

9) *Idem*: C.A., **27**, 1362 (1933); *ibid.*, **29**, 1836 (1935).

10) M.V. Troitskii: Org. Chem. Ind. (U.S.S.R.), **6**, 145 (1939) (C.A., **33**, 6987 (1939)).

11) O. Müllerand, O. Schattner: D.R.P. 737, 933 (1943).

12) J.V. Braun, H. Grüber, G. Kirschbaum: Ber., **55**, 3668 (1922).

著者はこれらの方法を追試したところ、いずれも操作が煩雑な割に得られた結晶の純度、収率ともに良くなった。この内 Troitskii の方法は操作が簡単であるが、製品純度は 85% に過ぎない。また石油エーテルなどの石油系溶媒は I および II をよく溶解するから精製溶媒として捨てがたい。Braun 等の報告中には石油系溶媒に対する I, II の溶解度が示されていないから、入手の容易な石油ベンジンを選び、I, II の溶解度および I の II に対する溶解度比を求め Table III の結果を得た。

Table III. Solubility of 2- and 4-Phenylphenol (I), (II) in Petroleum Benzin

Temp. (°C)	Solubility (g./solvent 100 g.)		Ratio of solubility (I/II)
	2-phenylphenol	4-phenylphenol	
10	4.17	2.58	1.62
20	9.85	2.83	3.47
30	15.70	3.10	5.10
40	20.40	3.35	6.15

この値のように石油ベンジンは脂肪族アルコールに較べ溶解度比 (I/II) が小さく (Fig. 3, 4), かつ低沸点、低引火点のため危険を伴い易いから、I, II の再結晶溶媒として適当とはいえない。

著者は各種溶媒に対する I, II の溶解度を測定しその中で脂肪族アルコールが II をほとんど溶かさず、かつ各温度における溶解度比 (I/II) の高いことを見出し、これを応用して、比較的簡単な操作でフェノール釜残より I, II の純結晶を好収率で得ることに成功した。このことは新規の知見である。

この際、溶媒アルコールは各温度を通じて II の溶解度が最も少ないこと、低温でも I の II に対する溶解度比が高いこと、高沸点、高引火点で取り扱いに便利なことなどよりブタノールを用いた。すなわち phenylphenol のブタノールに対する溶解度比 (I/II) は 0, 10, 20, 30, 40° において、それぞれ 12.2, 12.2, 12.9, 13.8, 15.2 であり、これは石油ベンジンに対し 10° で 7.6 倍、30° で 2.8 倍に相当する。したがってブタノールは I, II の精製溶媒として優れた性能を持つことがわかる。

実際の精製操作では、結晶の乾燥を考え、蒸留して得た粗 2-phenylphenol をまずブタノールで処理、大略の精製を行なった後、石油ベンジンで仕上げの再結晶を行なった。

すなわち原料フェノール釜残 810 g. を減圧蒸留に付して得られた b.p.₃₀ 165~176° の留分を、さらに Widmer 精留管で精留し、b.p.₂₀ 162~164° の留分を取り、40° のブタノールより 2 回、石油ベンジンより 3 回再結晶を繰返し、110 g. の結晶を得た。本結晶の融点は 56° で Hönigschmid 等¹³⁾ が tetrahydrodiphenyleneoxide を水酸化カリウム溶融し、石油エーテルより再結晶して得た I の融点と同一で、元素分析値、IR スペクトル、ヒドロキシル価も完全に I に一致する。また 1, 第 2 留分を除いた釜残より b.p.₃₀ 176~210° の留分を取り、水酸化ナトリウムで phenolate とし硫酸で中和、析出した結晶を 40° のブタノールで 3 回再結晶することにより m.p. 166° の結晶を得たが、この融点は II の文献値⁷⁾ と一致しメルク社の標品 (純度 99.7%) と混融試験を行なって融点降下を示さない。かくして得られた m.p. 56° の 2-phenylphenol (I) および m.p. 166° の 4-phenylphenol (II) の混融曲線図を作成し Fig. 1 のような双峯曲線を得たが、これは Britton⁷⁾ の混融曲線と全く同一の傾向を示した。このことより 2-phenylphenol (I) および 4-phenylphenol (II) の 2 成分系においては、両者が任意の割合で固溶体を形成し、I に II が混入するにしたがい、I の融点が上昇し融点降下を示さないから、この 2 成分系に関する限り、融点の低い程 2-phenylphenol (I) は純粋であることがわかる。これに反し、4-phenylphenol (II) は 2-phenylphenol (I) が混入するにしたがって融点が降下するから、融点が高い程純粋である。したがって m.p. 56° の I は従来釜残より得られたものの中で最高純度のものと考えられる。かくして得られた純 2-phenylphenol (I) および 4-phenylphenol (II) について UV スペクトルを測定すると、Fig. 2 のごとく I は $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}}$ m μ (log ϵ): 269 (3.38) に谷を、II は $\lambda_{\text{max}}^{\text{OH}}$ m μ (log ϵ): 269 (4.02) に対照的な山を示し I, II の混合物はその組成に応じてその中間値をとるから、 $\lambda_{\text{min}}^{\text{OH}}$ 269 m μ の吸収度より I, II の純度を知ることができ

る。
つぎに I および II の純結晶につき連続的に各温度、各種溶媒に対する溶解度を求め Fig. 3, 4 の結果を得た。

13) O. Hönigschmid, P. Jacobson, F. Hönigsberger: Ber., 36, 4080 (1903).

Fig. 1. Relation Curves between Melting Points and Composition of Mixtures Comprising 2-Phenylphenol (I) and 4-Phenylphenol (II)
— Yoshitake
----- Britton-Bryner²⁾

Fig. 2. Ultraviolet Absorption Spectra of 2-Phenylphenol (I) and 4-Phenylphenol (II) in EtOH

Fig. 3. Solubility Curves of 2-Phenylphenol (I)

Fig. 4. Solubility Curves of 4-Phenylphenol (II)

I は各溶媒ともに 23° 結晶の転移点と思われる溶解度の急変点が明らかに認められるが、この検討結果については改めて報告する。

このようにアルコール系溶媒を使用し純 2-phenylphenol を得ることができるが、スルホン化法によるフェノールの蒸留釜残より得た粗 2-phenylphenol は 0.3% 程度のイオウ化合物を含み、その後の精製を複雑にするから、この除去を目的とした水素添加脱硫を検討した。

すなわち実験の部記載のようにして得られた m.p. 58~59°, thiophene 換算イオウ含量 0.3% の粗 2-phenylphenol (I) 結晶につき水素初圧 70 kg./cm², 温度 120°, ラネー・ニッケル添加量 5%, 時間 50 分の条件で接触水素添加脱硫を試み, m.p. 57.5°, thiophene 換算イオウ 0.007% の (I) 結晶を得た。これは 99.8% の脱硫率に相当する。同様にラネー・ニッケル量を 11.7% に増加し, ブタノール中, 常圧, 温度 120° で 3 時間水素添加脱硫した場合にも 97% の脱硫率が得られた。さらに条件を苛酷にすれば脱硫率を上げ得るが, 実用上この程度の残留イオウはつぎの水素添加を阻害しない。この際脱硫の外に I の精製が行なわれることがわかった。

すなわちこの程度の条件では原料の 5~8% が水素添加を受けるが, 4-異性体 (II) の方が 2-異性体 (I) より水素添加を受け易いため, 少量混在する II がまず水素添加を受け液化し, I より分離されるため I の精製が行なわれるものと思われる。

この水素添加脱硫生成物は定性反応, ガスクロマトグラフ, IR スペクトルの解析結果より低級炭化水素, カルボン酸類を認めず, この程度の水素添加脱硫では phenylphenol 等の開裂, 分解の起こらないことを認めた, したがってこのような部分水素添加により 2-phenylphenol (I) の精製が可能である。

実 験 の 部

スルホン化法によるフェノール蒸留釜残より純 2-Phenylphenol (I) の分離精製 m.p. 45° のピッチ状釜残 810 g. を単蒸留に付し b.p.₄₄ 67~b.p.₃₀ 165° の第1留分 51 g. b.p.₃₀ 165~176° の第2留分 316 g. を得. 第2留分は m.p. 67~74° で Fig. 1 より 2-phenylphenol (I) の純度 86%. この第2留分を長さ 30 cm. の Widmer 精留管を用い b.p.₂₀ 162~164° で精留, m.p. 62~66.5° の淡黄色針状結晶, 得量 253 g., これは釜残中の 2-phenylphenol (I) に対し 94% に当たる, 純度 95% 程度. このものを BuOH で2回再結晶, m.p. 58~59° の微黄色針状結晶, 得量 148 g. さらに石油ベンジンより3回再結晶, m.p. 56° の無色針状結晶, 得量 110 g. 収率釜残に対し 13.6%, 釜残中の 2-phenylphenol (I) に対し 41.2%. hydroxyl value: Calcd., 330. Found, 328. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 223 (4.14), 247 (3.96), 288 (3.63). $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ m μ (log ϵ): 269 (3.38). C₁₂H₁₀O Anal. Calcd.: C, 84.68; H, 5.93. Found: C, 84.80; H, 6.11. IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{CS}_2}$ μ : 2.77, 2.87, 3.25, 7.50, 8.48, 13.33, 14.25.

スルホン化法によるフェノール蒸留釜残より純 4-Phenylphenol (II) の分離精製 第2留分を除去した釜残を留出管内にニクロム線を封入し保温しながら減圧蒸留, b.p.₃₀ 176~210° の留分 212 g. を得. m.p. 164.5~165.5°. 4-phenylphenol (II) の純度 95% 程度. N NaOH 1500 cc. で phenolate とし N H₂SO₄ 860 cc. で中和, 析出物を濾取, m.p. 165.5~166° の淡褐色結晶, 得量 41 g. 40° の BuOH より3回再結晶, m.p. 166° の無色針状結晶, 得量 34 g. hydroxyl value: Calcd., 330. Found, 334. UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CS}_2}$ m μ (log ϵ): 217 (4.01), 269 (4.02). IR $\lambda_{\text{max}}^{\text{CS}_2}$ μ : 2.97, 3.40, 12.0, 13.22, 14.6.

2- および 4-Phenylphenol (I) (II) の各種 alcohol に対する溶解度測定 シールしたかきまぜ機を付した三頸フラスコにアルコール 200 cc. を入れ, 恒温槽中で所定温度に達したとき, 純 2-phenylphenol (I) または 4-phenylphenol (II) を少量投入, 飽和させる. 1 hr. 攪拌後, 脱脂綿を詰めた汙管を有するピペットで飽和液を吸上げ, 硝子製ボート型容器にとり秤量, バナー上で徐々に加熱, 溶媒を蒸発, 真空乾燥器中で乾燥, 恒量に達した後秤量, 前後の差より結晶量を知り溶解度を算出. (Fig. 3, 4)

粗製 2-Phenylphenol (I) の水素添加脱硫および精製 (I) m.p. 58~59°, S 0.3% (thiophene 換算) の 2-phenylphenol (I) 85 g. を 250 cc. の BuOH に溶解. Raney Ni (W-4 相当) 42 g. を投入, オートクレープ中初圧 70 kg/cm² 120° で H₂ 添加, 反応時間 50 min., 液温 125° に達したとき冷却, 内容物を蒸留, b.p.₇₆₀ 55~129° で BuOH を留去後, b.p.₆₀ 115~119° の第1留分 12 g., 190~195° の第2留分 74 g. を得. 第2留分は m.p. 57~57.5°. C₁₂H₁₀O Anal. Calcd.: C, 84.68; H, 5.93. Found: C, 84.43; H, 6.02. S 0.007% (thiophene 換算).

(I) (I) で使用した 2-phenylphenol (I) 85 g. を 250 cc. の BuOH に溶解, Raney Ni 8.5 g. を投入, 還流下かきまぜ (150 r.p.m.) を行ないながら 120° で 3 hr. 加熱, 冷後内容物を (I) と同様に分留, 第2留分として 2-phenylphenol (I) 77 g. を得. m.p. 57.5~58.0°. C₁₂H₁₀O Anal. Calcd.: C, 84.68; H, 5.93. Found: C, 84.61; H, 6.08; S, 0.01 (thiophene 換算).

Raney Ni の展開 Pavlic, Adkins¹⁴⁾ の方法に準じ展開 (W-4)

Hydroxyl value (HV) の測定 試料約 1 g. を精秤, Ac₂O 5 cc., pyridine 20 cc. の混液中に加え湯浴上 1 hr. 煮沸, 水 5 cc. を加えた後 N NaOH で滴定. indicator: cresol red: thymol blue (1:3) 混合物. 別に Ac₂O 5 cc. を N NaOH で滴定. つぎの算式より HV を求める.

$$\text{HV} = \frac{56.11 \times (\text{blank } N \text{ NaOH cc.} - N \text{ NaOH cc.})}{\text{sample (g.)}}$$

2-Phenylphenol 中のイオウの定量 Grote-Krekeler 法¹⁵⁾ を微量の S を正確に定量し得るように改良した Inventa 法によった. すなわち試料を入れた磁器製ボートを燃焼管中で燃焼させる代わりに試料を秤取した石英製小型フラスコを油浴上に加熱溶融. この溶融液中に燃焼に必要な空気を通じ 2-phenylphenol と空気の混合ガスを得, これを Grote-Krekeler 法に準じ石英管中で燃焼させ測定.

本研究に当たり終始御懇篤なる御指導と本文の御校閲を賜った九州大学薬学科 田口胤三教授, 御鞭撻と御教示を賜った京都大学薬学部 上尾庄次郎教授, 鈴木友二教授に深謝いたします.

また元素分析を担当された九州大学薬学科元素分析担当者, 実験の一部に協力された当室素工場化部 松田省吾, 中谷康治, 原川盛夫の諸氏に感謝します.

宇部興産株式会社宇部窒素工場

14) A.A. Pavlic, H. Adkins: J. Am. Chem. Soc., 68, 1471 (1946).

15) W. Grote, H. Krekeler: Z. Angew. Chem., 46, 106 (1933).