カルボン酸金属塩の熱分解反応

橋本 静信*・小池 和太郎*

Pyrolysis of Metal Salts of Carboxylic Acids.

Shizunobu HASHIMOTO, Watarō KOIKE.

カルボン酸金属塩の熱分解反応 (Pyrolysis) は、カルボン酸、金属の種類により反応生成物は異なるものであるが、さらに熱分解生成物の二次的な分解、縮合、転位等が起り反応の解析を困難にする場合が少なくない。ある種の金属塩またはその金属塩の熱分解反応の応用は工業的にまで行なわれておるにもかかわらず、脂肪酸塩の一、二を除いて系統的な研究が行なわれていないのも案外、反応の複雑さに原因があるのかも知れない。

ここで脂肪酸塩では、脂肪酸塩の乾留 (Dry distillation) によるケトン合成 (Ketonic pyrolysis)、最近注目されている Ni, Co の脂肪酸塩の熱分解による Ni, Co の金属、また金属酸化物の水添用触媒の製造研究、芳香族酸塩では銅塩の熱分解によるフェノール誘導体の合成法、水銀塩の熱分解による芳香核の水銀化 (Mercurization)、*o*-ハロゲン安息香酸銀塩の熱分解によるベンザインを中間体とする反応等について述べ、カルボン酸金属塩の熱分解反応を大観してみよう。

脂肪酸のアルカリ金属塩とカセイアルカリを 250~400° に熱してアルカン¹⁾を、脂肪酸のナトリウム、銀塩等の熱分解でアルケンをつくる方法²⁾、オレイン酸等の高級不飽和カルボン酸ソーダのアルカリ溶融で二塩基酸を合成する Verrentrap 反応³⁾、分析化学の分野で用いられるシュウ酸塩の熱分解による金属酸化物の生成反応⁴⁾等に関しては省略した。

I. 熱分解装置

反応装置も種々の型式のものが使用されてきたが、大略について述べる。

古くはガラスあるいは金属のマントル、レトルト等を用いていたが、一般にカルボン酸金属塩の熱分解を行う場合、その熱伝導が良くないから試料を海砂等の媒体に

混じて加熱の均一を計るとか、試料をできるだけ薄層にし、かつ一回の使用量を少なくして乾留回数を多くすることが望ましい。また一般に、アルカリ金属のカルボン酸塩を除けば明瞭な融点を示さず、反応容器中に残る分解物は金属、金属酸化物、金属の炭酸塩等を含むため反応系のかくはんは困難である。反応生成物の二次的な分解をさけるためには不活性ガスを通じたり、真空中で分解を行い生成物を反応系外へできるだけ早く除去するように考慮すべきである。また分解装置の材質についても十分注意して選択することが肝要である。たとえば Hurd⁵⁾によると酢酸カルシウムの熱分解により生成するアセトンは 270° 以上になれば熱により分解を起すがニッケル容器を用いた場合その分解は促進され、鉄製容器も鉄酸化物が存在すると 400° では分解が激しくなる。

酢酸の Ni, Co 塩の熱分解反応を行なった代表的な装置⁶⁾を図 1 に示す。材質はガラスである。

図 1 熱分解装置⁶⁾

試料をガラス製ボード J に入れ、H は真空系につなぎ反応管 L を電気炉で熱し恒温にする。内部に鉄片を入れたガラス棒 K を外側から電磁石により動かし J を反応管中に押入する。凝縮性物質はドライアイス-メタノー

* 同志社大学工学部工業化学科 (京都市上京区烏丸今出川)

ルで冷却したトラップ F で捕集され、気体は McLeod ゲージ C あるいは水銀マンオメーター E で圧力が測定され、分解が終わると Toepler ポンプ D で捕集され、分析される。

II. ケトン合成 (Ketonic pyrolysis)

脂肪酸金属塩の乾留によってケトンが生成することはすでに百年も前から知られており、反応例も多数報告されている。ケトン合成の反応機構に関しても多くの研究がある。

1. アセト酢酸型の縮合のイオン反応 1939年に Neunhoeffer と Paschke⁷⁾ はアジピン酸の Ba, Ca 塩からケトンを合成する反応は最初に β -ケト酸アニオンが生成し、ついで脱炭酸が行なわれ、2 mol の塩のアセト酢酸エステル型の縮合を行なうものとしてイオン機構を考えている。

Wieberg⁸⁾ は一般に C-D の分裂は C-H の分裂より遅いから (A) が律速段階であれば、段階 (A) の同位体効果が期待でき、一方段階 (B) が律速であれば D と H をもつブチレートアニオン間の重水素の交換が考えられるものとし、D と H をもつ Ba-ブチレートを熱分解して $\text{C}_2\text{H}_5\text{C-HCO}_2^-$ が存在することを考えている。

Rubinstein ら⁹⁾ もカルボキシル基に C^{12} , C^{13} をもつ Ba-アジペートの熱分解で同位体効果を調べ Neunhoeffer ら⁷⁾ の機構を支持し、また次の機構も考えている。

2. ラジカル機構 Bell と Reed¹⁰⁾ はカルボキシル基が C^{13} である Ba-アセテートと同量の Ba-ホルメートの混合物を 600° で熱分解するとアセトアルデヒド、アセトンを生ずるが、アセトアルデヒドは C^{13} を含まずアセトンには含まれていることから Ca-アセテートの結合の C-C 分裂によってメチルラジカルを生成し、Ca-ホルメート、Ca-アセテートを攻撃するものとして次の連鎖機構を考えている。

aldehyde formation:

chain continuation:

chain termination:

Miller ら¹¹⁾ は α -水素のないトリメチル酢酸蒸気を 490°C に熱したトリア上に通じて表 1 のような収率で非対称ケトンの *t*-ブチルイソブチルケトンを得ている。液体 69%, ガス体 31% である。

表 1 トリメチル酢酸の熱分解物¹¹⁾

液体生成物	
トリメチル酢酸 (未反応)	21%
<i>t</i> -ブチルイソブチルケトン	15
<i>t</i> -ブチルメチルケトン	9
<i>t</i> -ブチルエチルケトン	0.7
トリメチルアセトアルデヒド	3
クロトンアルデヒド	3
ブチルトリメチルアセテート	trace
中間留分	17
全 量	69%
ガス体生成物	
水	0.3%
CO	2.7
CO ₂	20.0
メ タ ン	0.6
エ タ ン	0.1
エ チ レ ン	0.05
ア セ チ レ ン	trace
ブ ロ バ ン	0.14
ブ ロ ビ レ ン	0.03
ブ タ ン	5.0
ブ チ レ ン	2.6
全 量	31%

表 1 のように各種の生成物が多数生成するのは主成物の *t*-ブチルイソブチルケトンが二次的に分解、縮合をしたり、また副生する水素により還元されるためであろう。たとえば

トリメチル酢酸から対称ケトンであるジ-*t*-ブチルケトンが生じないのは(1)に示すごとく¹Cにつくメチル基の立体障害のために³Cが¹Cに近すぎ得ず7員環を形成して²Cと³Cでアルドール型の縮合をするものであると

いわれている。一方また、 α -水素をもつカルボン酸であるジメチル酢酸からはジイソプロピルケトン 50%, *n*-プロピルイソプロピルケトン 5% が得られている。

Miller ら¹¹⁾によるトリメチル酢酸の熱分解で生成物の多いことはラジカル機構を含む分解であろうが、反応の主成分である *t*-ブチルイソブチルケトンがラジカル機構でできるものであれば、*t*-ブチルラジカルからイソブチルラジカルの転位が必要である。同様に Na-イソブチレートの熱分解で *n*-プロピルイソプロピルケトンが生成するのも Reed¹²⁾ は二級→一級ラジカルの転位を述べている。一般のラジカル反応では一級→二級に進むものが多い。^{13,14)}

Na-*n*-ブチレート、Na-イソバレートの熱分解^{12,15)}ではそれぞれジ-*n*-プロピルケトン、ジ-イソブチルケトンを生ずるが、Na-イソブチレートの熱分解では三種のジプロピルケトンを生ずる。ジプロピルケトンの異性体の生成比は分解温度によって異なる。またプロピレンを副生する。この反応を Reed¹²⁾ は前述のメチルラジカル生成の連鎖機構¹⁰⁾と同様にラジカル反応として考えた

ジプロピルケトン中に *n*-プロピルイソプロピルケトンが存在するのは生成したイソプロピルラジカルの *n*-プロピルラジカルへの転位(二級→一級)によるものとしている。

3. アシルカチオン型の機構 二種の酸の塩の熱分解でケトンを生ずる場合、いずれの酸のカルボキシル基が脱離するかを調べるため、Lee ら¹⁶⁾は一方の酸のカルボキシル基の炭素に C¹⁴ を用いて研究した結果、ギ酸、酢酸、安息香酸、フェニル酢酸のカルシウム塩については、カルボキシル基の脱離し易さは、酢酸>フェニル酢酸>ギ酸>安息香酸の順であった。

酢酸およびフェニル酢酸のカルシウム塩の熱分解反応の場合、ラジカル反応として考えるとメチルラジカルよりベンジルラジカルの方が生成し易いものであるが、実

際生成したメチルベンジルケトンの2/3は酢酸の脱炭酸によったものであった。またギ酸と安息香酸のカルシウム塩の反応で、C-H 結合が C-C 結合より強いこと¹⁷⁾よりフェニルラジカルより水素ラジカルが生成し易いとは考えにくいので、説明しにくいことになる。それで塩の熱分解でアシルイオンの生成を考えた¹⁶⁾。芳香族酸の方が脂肪酸よりも脱炭酸しにくいのは芳香族のアシルイオンの方がアルキシアシルイオンより共鳴により安定化しているためである。塩よりかなり速い平衡でアシルカチオンが生成し、他の塩に親電子試薬として働く。ついで律速段階である遅い S_{E2} 型の脱炭酸^{18,19)}が起る。

(M; Ba または Ca を示す)

酢酸とフェニル酢酸のカルシウム塩の反応では、CH₃-C⁺=O と C₆H₅CH₂-C⁺=O の両イオンの反応性の活性化エントロピーの差によって比較できる。C₆H₅CH₂-C⁺=Oの方が反応に富んでおることより、酢酸の C-C 結合が切断すると説明している。

安息香酸とギ酸のバリウム塩の反応でベンズアルデヒドが生成するのは、C₆H₅-C⁺=O が Ba-ホーマートの C-H 結合の分裂に必要な活性化エネルギーに打ち勝って攻撃するものと考えられる。

Lee らはカルボキシル基の脱炭酸を説明するのに先のアシルカチオンの生成とカチオンの塩への攻撃(two stage process)の機構の他に示す一段で進む分子内協奏型の遷移状態(intramolecule concerted one stage process)を考えている。遷移状態での R と R' の

立体因子が脱炭酸に重要な役割を果たすものであり、カルボン酸のカルシウム塩の熱分解でケトンを生ずる反応は遷移状態を経て分解が起るものである。その分解はイオンのにもラジカルの

的にも行われるものとしてしている。適当な触媒上に酸を通してケトンを得る方法は Squibb²⁰⁾ が初めて行ったものであり、触媒も Ba, Ca の酸化物、炭酸塩のみでなく、これ以外の触媒が用いられるようになった^{11,21~29)}。

Reed ら³⁰⁾がカルボキシル基が C¹³ であるプロピオン酸と他の酸との混合物を CaCO₃, BaCO₃, ThO₂, MnO 等の触媒上を通してケトンを合成した結果を表2に、また Ba-フェニルアセテートとカルボキシル基が C¹³ である Ba-プロピオネートの混合物を 435~450° で熱分解した結果を表3に示す。

表 2³⁰⁾

実験 番号	温 度 (°C)	モ ル 比 ^a (RCO ₂ H/EtCO ₂ H)	R	触 媒	カルボニル炭素中の C ¹³ の濃度 (%)			EtCO ₂ H か らのカルボ ニル基(%)
					Et・CO ₂	R・COEt	R ₂ CO	
1	430.5	1	CH ₂ Ph	ThO ₂	19.78	11.97	—	58.1
2	430.5	1	CH ₂ Ph	MnO	16.78	9.22	—	54.9
3	430.5	1	CH ₂ Ph	MnO	16.78	9.48	—	56.5
4	430.5	5	CH ₂ Ph	MnO	19.78	12.62	2.38	62.4
5	430.5	1	CH ₂ Ph	CaCO ₃	16.78	10.31	—	61.4
6	430.5	5	CH ₂ Ph	CaCO ₃	19.78	12.83	3.34	63.4
7	430.5	5	Ph ^b	CaCO ₃	19.78	1.98	1.14	3.8
8	430.5	10	H ^b	CaCO ₃	19.78	2.08	—	5.5
9	430.5	1	CH ₂ Ph	BaCO ₃	16.78	9.39	—	56.0
10	430.5	5	CH ₂ Ph	BaCO ₃	16.78	10.63	2.61	63.4
11	520	5	CH ₂ Ph	BaCO ₃	19.78	4.66	—	19.6
12	520	5	CH ₂ Ph	BaCO ₃	19.78	4.82	—	20.6

a. モル比は酸の蒸気圧より得られる。

b. Lee ら¹⁶⁾の酸の塩の分解値との比較。表 3³⁰⁾

実験 番号	モ ル 比 (フェニルアセテート/ プロピオネート)	カルボニル炭素中の C ¹³ の濃度 (%)					CH ₂ PhCOEt の 収 率 (%)	プロピオネート からのカル ボニル基(%)
		熱 分 解 混 合 物	BaCO ₃ 残 分	CH ₂ ・Ph・ COEt	(CH ₂ Ph) ₂ CO	Et ₂ CO		
1	0.50	22.14	20.02	40.94	—	58.5	11.0	63.8
2	1.00	32.64	31.60	38.53	2.70	—	5.7	60.0
3	1.00	32.64	31.20	41.40	—	61.8	6.9	64.5
4	2.00	43.15	37.49	40.65	2.56	—	21.0	63.3
5	5.00	11.63	10.03	39.47	1.85	—	23.3	61.5

表 3 から分るようにベンジルエチルケトン中のプロピオネートから由来するカルボニル基は塩のモル比 (フェニルアセテート/プロピオネート) が 0.5~5.0 と変化させても 60~64.5% で一定である。

塩の熱分解による方法と酸から触媒を用いてケトン合成する方法は類似していることが分る。すなわち表 2 の酸からケトンを得る方法で、生成したプロピオフェノンとプロピオアルデヒドのカルボニル炭素のアクティビティーは Lee ら¹⁶⁾の炭素の同位元素を使った塩の分解から得た結果と一致している。ベンジルエチルケトン中のプロピル基から由来するカルボニル炭素の濃度は CaCO₃, BaCO₃, MnO, ThO₂ 等のいずれの触媒でも実験誤差範囲内で一定である。

酸からケトン合成する場合の効果的な触媒は、酸と塩をつくり易いものであり³¹⁾, アルカリ土類の酸化物、炭酸塩の方がアルカリ金属の酸化物、炭酸塩より触媒として効果がある³²⁾。酢酸塩の熱分解によりアセトン製造する場合、その塩の種類によりアセトンの収率の異なることは Kronig³³⁾ によって指摘されている。すなわ

ち、Li 塩では 100%, Ba 塩では 89%, Ca 塩では 82.5%, Mg 塩では 37.5%, K 塩では 11.6%, Pb 塩では 87.0% である。

酸を触媒上を通してケトンを生成する反応では、一部生成した酸の塩と遊離の酸の反応も考えられるが、ジカルボン酸とその塩では反応は進行しない^{7,34)} ことなどより総合してみると、反応は、酸が塩を生成した後、これより無水物をつくって分解してゆく機構³⁵⁾ではないと考えられる。Na-アセテート, Na-アジペート, Na-β-メチルアジペートの 430~70° での熱分解を速度論的な研究³⁶⁾で、ケトンを高収率で得ること、およびラジカル機構で考えられる副生物が少ないことなどから Reed は酸からケトンを得る反応³⁰⁾はイオン機構で進むものとしている。

トリア上に酢酸蒸気を通してアセトン合成する反応を速度論的に研究した結果²⁴⁾では生成した Th(OAc)₄ の熱分解でアセトンは生成し、また CaCO₃, BaCO₃ 上に酢酸蒸気を通すと Ca(OAc)₂, Ba(OAc)₂ が生成してイオンに熱分解することをアイソトープで研究してい

る³⁾。

Reed ら³⁷⁾は Na-アセテート, Na- α -あるいは Na- β -メチルアジペートの熱分解を 395~452° で動力学的に研究し, 反応次数は Na-アセテートでは 2 次, Na-アジペートでは 1 次の結果を得, さらに Na 塩の分解では炭素の自己触媒能を見出している。

これらの反応はイオン反応と考えられ, Lee ら¹⁶⁾の遷移状態をへる one stage process に類似する機構を提出している。

アジピン酸塩の熱分解では容易に環化してシクロペンタノン環を形成する³⁸⁾が, β -メチルアジペートではさらに容易である³⁹⁾。これは電子供与性のメチル基によりカルボキシル基の酸素同志の反撥が促進されるためである。

β -メチルよりも α -メチルの方がその効果は大であるが, β -メチルの方が立体障害が少ないため, シクロペンタノン環を形成しやすい。

以上カルボン酸金属塩の熱分解でケトンを生成する反応を反応機構から述べた。なおこの他にもイオンか, ラジカルかの問題を追求して, カルボキシル基の炭素にアイソトープを使った研究^{40~42)}があるが, いずれも Bell と Reed のラジカル機構, Neunhoeffer と Paschke のアセト酢酸型の縮合を行なうイオン機構, Lee と Spinks のアシルカチオン型 (two stage process) と分子内協奏型 (one stage process) 等のいずれかの機構を支持している。

一般にケトン合成の機構はラジカルよりイオンのに解釈する方がより合理的であるように思われたが, 更に今後の研究によって解明されることであろう。

III. 脂肪酸のニッケル, コバルト塩の熱分解

ギ酸ニッケルの熱分解で得られる活性ニッケルは水添用の触媒として広く使用せられており, ギ酸ニッケルの熱分解の挙動を研究した例は数種^{43~46)}あるが, 酢酸ニッケル, あるいは, それ以上の高級脂肪酸のニッケル塩を熱分解している例は少ない。またニッケルと同様に触媒効果のあるコバルトについては Moreau⁴⁷⁾の研究があるにすぎない。

Caujoll⁴³⁾ はギ酸ニッケルを真空中で, 徐々に 300° ま

で温度を上昇させて分解した。発生するガスは H_2 , CO , H_2O 等で, その組成は 100~200°, 200~300° とに分けて分析したが同一であった。高温で分解すると残査は金属ニッケルであり, 少量のメタンを副生した。

Balandin ら⁴⁴⁾はギ酸ニッケルを 215~270° で分解すれば次式の反応が行なわれると報告している。

ギ酸ニッケルの 40~50% が分解するまでは, [a] と [b] の式で分解が始まるが, ギ酸ニッケルの分解が 50% 以上になると [a] のみの反応となる。分解を空気, 窒素およびオイル中でそれぞれ行った結果, 空気中, 窒素中では分解して生じたニッケルは触媒として不活性であるが, オイル中で分解して得られたニッケルはきわめて活性であった。これはオイルが一酸化炭素等の分解ガスを吸収し, ガスとニッケルとの接触を妨げるためである。分解したガスがニッケルに接触すれば, $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ の反応が起り, ギ酸ニッケルの分解速度は遅くなる。

Bircumschaw ら⁴⁵⁾はギ酸ニッケルを真空中 165~180° で熱分解を行ない, 次式の反応を行なうと述べている。

分解は若干の誘導期が存在し, 水蒸気が存在すると誘導期は長くなる。分解速度はギ酸ニッケルの粒度には関係ないが, ギ酸ニッケルを薄層にして分解すると速度は促進され, 分解ガスが存在すると遅くなる。

Kornienko⁴⁶⁾ はギ酸ニッケルの熱分解残物は Ni , NiO で, 9:1 の組成を有し, この他 1.5% の炭素を含み, ギ酸ニッケルの熱分解の第一段階は NiO の生成と不安定な無水ギ酸を生成して分解してゆくものであると報告している。

Leicester ら⁴⁸⁾は, 酢酸, プロピオン酸, カプロン酸等の脂肪酸のニッケル, コバルト塩を熱分解している。酢酸塩の熱分解ではメタンの生成が認められないので, ラジカル型の反応機構ではなく, 金属酸化物と酸無水物に分解する機構であると考えられる。つぎに酸無水物の熱分解が起り, 最終生成物は固体として金属, 金属酸化物, カーバイド, 気体では, 酸, ケトン, CO_2 , CO , H_2 を得ている。特に酢酸ニッケルの熱分解は Ni_3C の製法としてすぐれた方法であり, また酢酸ニッケルを空気中で徐々に分解して生ずる酸化物はきわめて多孔質で触媒としての利用も考えられる。コバルト塩の場合 Co_2C の生成は Ni_3C に比べて困難であるが, 酢酸コバルトを窒素気流中 320° 以下で熱すると暗緑色の結晶構造の異なる酸化物が得られる。

IV. 安息香酸銅塩の熱分解

1. 安息香酸第二銅の熱分解 ベンゼンを出発原料とするフェノールの工業的製法としては(1)ベンゼンスルホン酸のアルカリ熔融, (2)クロルベンゼンのアルカリ加水分解, (3) Raschig 法, (4) クメン法があるが, この外トルエンを出発原料とする方法がある。これはトルエンの酸化によって得られる安息香酸からフェノールを合成するもので, Dow Chemical 社と California Research Corp. との共同研究により発明開発された。^{48,49)} 安息香酸 (201 部), 安息香酸第二銅 (17.5 部), 酸化マグネシウム (6.7 部) の混合物に約 230° で空気と水蒸気を吹込み, フェノールを生成させ, 生成したフェノールを水蒸気で系外に留出させる方法である。フェノールの収率は安息香酸に対して 80% 以上に達するに称されている。

石油化学の発展につれて石油系 BTX のうち利用開発の遅れているトルエンを出発原料とする本法 (Dow 法) は将来有力なフェノールの製造法の一つになると予想され, 問題になっている。

安息香酸と第二銅塩からフェノールを生成する反応は古くから知られていた。

Ettling⁵⁰⁾, Stenhouse⁵¹⁾ はそれぞれ別個に安息香酸第二銅塩をレトルト中で高温に熱して, 従来のケトン合成, ニッケル塩, コバルト塩の分解と異なる生成物である安息香酸フェニルおよび少量のジフェニルエーテルを含む中性物質を単離した。彼らはこれを“benzil”と呼んでいる。彼らが“benzil”を発見してから数年後,

List と Limpricht⁵²⁾ が安息香酸フェニルをアルコール性カセイカリで加水分解してフェノールを検出した。

さらに後年になって多くの研究者⁵³⁾が安息香酸第二銅の熱分解で, 安息香酸フェニル, フェノール等を単離しているが, タールの生成が多く, 合成法まで展開するに至らなかった。

最近になり, Kaeding⁵⁴⁾ は安息香酸と硫酸銅, 塩化銅等の第二銅塩とを水を溶媒にして 240~300°, 1.5~2.0 hr 加熱してフェノールが生成し, タールが少ないことを見出した。

各化合物の下に示す数値は安息香酸を 100 とした時のグラム数である。[b] でフェノールが少ないのは塩素によりフェノールが塩素化されるためである。さらに Kaeding は芳香族モノカルボン酸と第二銅塩の反応生成物を定性的に調べ, 表 4 の結果を得た。

Schoo⁵⁵⁾ は安息香酸から石炭酸の合成の反応機構について研究をした。その中の合成例は特許例⁴⁹⁾と大体同一方法で行なわれている。すなわち三口フラスコにガス導入管とかくはん機と逆流冷却器をつけ, その中に 20 g の安息香酸, 400 mg の酸化銅, 675 mg のマグネシヤを入れ 230° に加熱し空気 4 l/hr, スチーム 3 l/hr を吹込

表 4 カルボン酸からフェノールの生成⁵⁴⁾

番号	酸	溶 媒	温 度 (C°)	生 成 物
1	o-トルイル酸	o-トルイル酸	200	m-クレゾール, トルエート
2	o-トルイル酸	水	250	m-クレゾール, トルエート
3	m-トルイル酸	m-トルイル酸	250	o-クレゾール, p-クレゾール
4	p-トルイル酸	水	275	m-クレゾール
5	p-トルイル酸	p-トルイル酸	250	m-クレゾール
6	p-t-ブチル安息香酸	p-t-ブチル安息香酸	250	m-t-ブチルフェノール
7	p-ニトロ安息香酸	p-ニトロ安息香酸	250	m-ニトロフェノール
8	サリチル酸	サリチル酸	200	フェノール
9	p-オキシ安息香酸	水	240	フェノール, レゾルシン
10	p-アニス酸	p-アニス酸	270	メチルアニシエート, アニソール, m-メトキシフェノール, フェノール
11	o-クロル安息香酸	o-クロル安息香酸	250	フェノール, m-クロルフェノール, フェノール
12	1-ナフトエ酸	1-ナフトエ酸	225	2-ナフトール
13	2-ナフトエ酸	水	240	2-ナフトール
3	3-ピリジンカルボン酸	水	240	2-オキシピリジン

み, 14 hr 後に 6 g (収率 40%) のフェノールを得ている。Schoo は安息香酸のカルボキシル基の結合しているベンゼン核の炭素を C^{14} でラベルした安息香酸を用いて反応を行い, 生成したフェノールをつぎのようにラクタムに変化させて反応機構を研究している。

つぎの機構通りの反応であれば, ϵ -アミノカプロン酸の脱炭酸で出てくる CO_2 は C^{14} を含まないわけである。

得られた $BaCO_3$ を調べると, 原料の安息香酸の C^{14} -activity の $(0.9 \pm 0.1)\%$ しか C^{14} -activity を示さなかった。

また中間のシクロヘキサノールを硝酸で酸化してアジピン酸にし, アジピン酸の脱炭酸で生ずる CO_2 の activity を調べるとその安息香酸の $(49.4 \pm 1.0)\%$ の C^{14} -activity を示した。

この他, Schoo は *o*-トルイル酸, および *p*-トルイル酸を用いて Dow 法を行い, 共に *m*-クレゾールを得た。また *m*-トルイル酸からは *o*-クレゾールと *p*-クレゾールの混合物が得られた。これらのことより, 安息香酸の *o*-位に OH が酸化反応で導入され, カルボキシル基は脱炭酸で脱離する機構を考えた。

一方, また Kaeding ら^{54,56)}は, Dow 法の反応機構の第一段階は安息香酸と触媒の第二銅塩とで安息香酸第二銅が生成し, つぎに [1]~[4] 式で分解してゆくものであると考えた。

すなわち [1] 式でベンゾイルサリチル酸と安息香酸第一銅が生成し, [2] 式で安息香酸第一銅は酸素で第二銅に酸化され, 再び第二銅はリサイクルされる。[3] 式ではベンゾイルサリチル酸が水蒸気で加水分解されサリチル酸と安息香酸となり, サリチル酸はただちに脱炭酸してフェノールになる。[3] において水蒸気が不足するとベンゾイルサリチル酸の脱炭酸で安息香酸フェニルになり, 安息香酸フェニルの加水分解でフェノールと安息香酸を生ずるものである。

この反応機構に関して [2]~[4] 式は筆者ら⁵⁷⁾も追試して検討した。安息香酸第一銅は高温で簡単に酸化され, 第二銅になり問題はないが, 問題は [1] の安息香酸第二銅の熱分解の式であろう。

[1] 式はつぎのような親核的な攻撃を含む式で表わすことができる。

室温では酢酸銅⁵⁸⁾と同様安息香酸銅⁵⁹⁾も二量化していると考えられているが, 安息香酸銅は次式のように正方形の dsp^2 のトランス配置をとり, これが熱により異性化するとしても, その立体配置から考え, 次に示すような親核的な攻撃による SP^3 構造 (3) が可能であるかが問題であろう。

安息香酸銅の熱分解生成物を追求するため筆者⁶⁰⁾らは生成物より、安息香酸フェニル、フェノール、安息香酸の三成分に分離し、このさい安息香酸中にサリチル酸、ベンゾイルサリチル酸が少量存在することを UV-スペクトルにより確認した。

クロロホルム溶液中での安息香酸 $\lambda_{\max}$ 275 μ m, $\epsilon_{\max}$ 1,110, サリチル酸 $\lambda_{\max}$ 310 μ m, $\epsilon_{\max}$ 4,370, ベンゾイルサリチル酸 $\lambda_{\max}$ 278 μ m, $\epsilon_{\max}$ 3,220 で、三成分は 2% 以内の誤差で濃度と吸収度の関係から定量できる。安息香酸銅を水中で 180~200° で分解するとサリチル酸が 5~7% 存在し、200° 以上ではほとんど認められなかった。

またベンゾイルサリチル酸はいずれの温度でも確認されなかった。ベンゼン中で 180~200° で分解するとサリチル酸は生成せず、ベンゾイルサリチル酸が 3~5% 生成した。水中では安息香酸銅の分解で生成したベンゾイルサリチル酸が加水分解されてサリチル酸になると推定される。200° 以上での分解ではベンゾイルサリチル酸、サリチル酸共に検出されないのは両者とも熱的に不安定であり、脱炭酸して安息香酸フェニル、フェノールになるためであると考えられる。

Dow 法の助触媒として使われるマグネシヤの作用については十分説明されていない。安息香酸に触媒量の第二銅塩とマグネシヤを加え、空気と水蒸気を吹込み反応した場合はマグネシヤを加えない場合よりタールが少なく、フェノール収率は上昇する。マグネシヤが安息香酸の脱炭酸の触媒作用はあるものと考えられるが、中間に生ずるベンゾイルサリチル酸、あるいはサリチル酸の脱炭酸の触媒とのみ考えるのは、両者の脱炭酸の容易さ(熱的に不安定)からみて妥当とは思われない。単にベンゾイルサリチル酸、サリチル酸を 200°C 以上で加熱するだけで簡単に脱炭酸⁶⁷⁾され、銅塩が存在するとその傾向はさらに増大する。

安息香酸銅の熱分解反応が親核的な攻撃反応であれば、安息香酸の *m*-位に電子吸引基を入れたカルボン酸からフェノール類の合成反応は容易になると考えられるが、筆者ら⁶¹⁾は安息香酸の *m*-位に電子吸引性、電子供与性の置換基を導入して比較した結果、いずれも生成したフェノールは *o*-, *p*-のフェノールであり、電子吸引基なものほど副反応としての原料の脱炭酸が激しく、フェ

ノールの生成は少なかった。

このことより工業的には芳香族のカルボン酸から Dow 法によりフェノール類を合成するさい、カルボン酸の適否を十分検討しなければならない。カルボン酸によっては単に原料の脱炭酸をするもの、あるいはいちじるしく副反応を伴うものがあり、ナフタリン系カルボン酸⁶²⁾では特にその傾向が大きくなり、一般の他の重金属の塩と同様、脱炭酸作用がいちじるしい。熱的に不安定なカルボン酸以外のものには Dow 法は適用に限界がある。

2. 安息香酸の塩基性銅塩の熱分解 サリチル酸の工業的合成法はフェノールから合成する Kolbe-Schmitt 法があるが、先に述べた Dow 法の発明者である Kaeding⁶³⁾ が、安息香酸からサリチル酸を合成する方法について研究している。本法もトルエンの有効利用の一つとして注目すべきものである。

Dow 法は本質的には安息香酸銅の熱分解反応であるが、本法は安息香酸の塩基性銅塩 (ArCOOCu-OH) の熱分解反応であり、Dow 法フェノール合成の一変形であると考えられる。すなわち安息香酸あるいは少なくともカルボキシル基の *o*-位の 하나가空位であるカルボン酸の *o*-位がヒドロキシル化される点は Dow 法フェノール合成と類似しているが、生成物がサリチル酸のような熱的に不安定なものが多いから、生成するオキシカルボン酸のカルボキシル基の脱離を妨ぐために、塩基性銅塩の分解を低温で行なったり、適当な溶媒中で行わなければならない。反応例を次に示す。

安息香酸	—————→	サリチル酸
ニトロベンゼン中		212°C, 7 min 収率 40%
ニトロベンゼン中		212°C, 16 min 収率 63%
<i>o</i> -トルイル酸	—————→	6-メチルサリチル酸
ジフェニルメタン中		212°C, 12 min 収率 21%
無 溶 媒		212°C, 5 min 収率 37%
<i>m</i> -トルイル酸	—————→	5-メチルサリチル酸
無 溶 媒		220°C, 32 min 収率 34%
<i>p</i> -トルイル酸	—————→	4-メチルサリチル酸
無 溶 媒		220°C, 30 min 収率 30%

m-トルイル酸から 3-メチルサリチル酸がほとんど生成しないが、これはメチル基の立体障害によるためと思われる。

反応機構に関しては不明の点が多いが、つぎのような中間体を経るヒドロキシル基のベンゼン核への親核的な攻撃であろう。

V. 水銀塩の熱分解による芳香核の水銀化

安息香酸第二水銀, フタル酸第二水銀等を加熱すると水銀化した安息香酸が生成する⁶⁴⁾ことは古くから知られている。カルボン酸金属塩の熱分解で芳香核に金属が入る反応は水銀塩のみの反応である。ほとんどの芳香族カルボン酸の第二水銀塩は熱分解すると炭酸ガスを放出して, C-Hg-C, C-Hg-O の結合をした化合物を生成する。

つぎに反応例を示す。

2,4,6-トリニトロベンゼン第二水銀を真空中 160° に加熱するとヘキサニトロマーキュリージフェニルを与える⁶⁵⁾。

またカルボキシ基のついている場所に水銀が入るものとは限らず複雑な転位等を含む反応もある。1-メチル-2-水素化-3-ニトロフタレート (β 体), 2-メチル-1-水素化-3-ニトロフタレート (α 体) は 190° で分解すると定量的に炭酸ガスを放出し, ジ-(2-メトキシカルボニル-6-ニトロフェニル) マーキュリーを生成する⁶⁶⁾。

α 体

o-ニトロ安息香酸第二水銀 18 g を 180° で 4 hr 分解するとカッ色固体の有機溶媒に不溶のジ-(2-ニトロフェニル) マーキュリーが収率 16% で得られる⁶⁷⁾。*m*-ニトロ安息香酸第二水銀は 190° で 6 hr 分解しても炭酸ガスを放出しないで, 有機溶媒に不溶な固体のアンヒドロ-2-ヒドロキシマーキュリー-3-ニトロ安息香酸 (4) になる。(4) は 3-ニトロフタル酸第二水銀を 200° で分解しても得られる^{68,69)}。

(4)

(5)

生成する⁶⁸⁾。

VI. *o*-ハロゲン安息香酸金属塩の熱分解

o-ハロゲン安息香酸金属塩 (6) でハロゲン (X), 金属 (M) の適当な組合せによる熱分解生成物の変化を 2~3 述べてみよう。

(6)

Köbrich⁷⁰⁾は *o*-クロル安息香酸カリに炭酸リーダと銅粉を加え封管中で 320° に熱するとフェノール 10%, ジフェニルエーテル 12%, 安息香酸 6% を生成するが, *o*-クロル安息香酸カリを海砂にまぜ 260~300° で分解させるとザントン 52% を生成することを見出している。ザントンは Na 塩⁷¹⁾, Ca 塩⁷²⁾の熱分解でも少量得られている。ザントンはジサリシライド (7) の脱炭酸で得られること⁷³⁾から, *o*-クロル安息香酸アニオン 2 mol 間で相互に *o*-位の塩素を求核置換するものであると考えられる。

(7)

o-フルオロ安息香酸銀はフルオロベンゼン, *o*-ブロム安息香酸銀はタール^{70,75)}を, また *o*-ヨー化安息香酸は, *o*-carboxy-*o'*-hydroxy-*o'*-hydroxyphenyl-ester (8) を生成する。

(8)

o-クロル安息香酸銀の 211° 真空中の熱分解⁷⁵⁾では *o*-クロル安息香酸フェニル (9) が 50.5%, 大気中 260~300° の熱分解⁷⁰⁾では (9) は 12%, クロルベンゼン 11% を生成するが, (9) の生成機構はつぎのように考えられる。

(A)

(9)

(B)

(10)

機構 (A) では *o*-クロル安息香酸銀が cyclic transition state を形成し, CO₂, AgCl を放ちベンザインを生成し, ベンザインのアニオンの付加はよく知られている⁷⁴⁾ことから, (9) はベンザインと未分解塩との反応

で水素を引き抜いて生成する。この時の水素は金属塩中の少量の結晶水,あるいは他の熱分解生成物からの水素引き抜きに由来しているものである。

機構 (B) では塩 2 分子間の反応でエステル (10) を生成し, (10) は脱炭酸して (9) になるものであるが, (10) は別途合成し, *o*-クロル安息香酸銀の熱分解条件と同一条件で分解する⁷⁵⁾とタールと少量のクロルベンゼンが生成するだけであることから (10) を中間体とする機構は誤りであることがわかる。

Simmons⁷⁶⁾ は *o*-ハロゲン安息香酸銀のハロゲンの種類により (X=F, Cl, Br, I) 熱分解生成物が異なるのは, cyclic transitional state にある (11) の安定性によるものだと考えている。

C-X の結合エネルギーは $C-F > C-Cl >$

$C-Br > C-I$ の順に減少することはよく知られており, X=F の場合, 遷移状態 (11)

を考えることは困難で, 脱炭酸してフルオ

ロベンゼンと AgF を生成する。X=Cl の場合, (11) は delocalization で安定化し, X=Br, I, では (9) が delocalization で安定化するまに AgBr, AgI を放出する。

ベンザインの生成法としてはハロゲン化アリルに塩基を作用させるのが一般的な方法であり, この他の手段としては *o*-Iodophenyl mercuric iodide の光分解⁷⁶⁾, Phthaloylperoxide の光分解⁷⁷⁾, *o*-Carbalcoxyphenyldiazonium salt の熱分解⁷⁸⁾, *o*-Aminobenzensulfonic sodium salt のジアゾニウム塩の分解⁷⁹⁾などが知られているが, *o*-クロル安息香酸銀の熱分解でベンザインを生成することは興味あることである。

VII. そ の 他

熱重量分析の実験はカルボン酸金属塩の熱分解反応の様相を知る場合によく示差熱分析法と併用しておこなわれるものである。最近では重量変化だけでなくその時間的变化量 (dw/dt) を同時にうる Derivatograph で反応機構を調べる方法も発展している。これは時差熱天秤とでもいうべきもので, 普通のサーモグラムで認められなかった微細変化を知る上に有力な方法である。Derivatograph を用いて, 酸性フタル酸カリの 200° 近傍における熱分解機構は, 実は 2 mol の酸性フタル酸カリから水とフタル酸カリの生成に始まり, 三段階にわたって進行するものであることが明らかにされている^{79,80)}。

(昭和 38 年 8 月 6 日受理)

文 献

1) たとえば, a) 竹本, 工化 **60** 47 (1957), b) J.

- S. Oakwood, M. R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** 1849 (1959)
- 2) a) W. A. Mosher, C. L. Kehr, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 3172 (1953); b) A. D. Kirshenbaum, A. G. Streng, M. Hauptschein, *ibid.* **75** 3141 (1953); c) J. D. La Zerte, L. J. Hals, T. S. Reid, G. H. Smith, *ibid.* **75** 4525 (1953)
- 3) たとえば, 林, 科学と工業 **33** 59 (1959)
- 4) シュウ酸塩の熱分解は非常に多くの報告がある。たとえば, a) H. G. Wiedeman, D. Nehring, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* **304** 137 (1960); b) H. Perters, H. G. Wiedeman, *ibid.* **300** 142 (1952); c) V. V. Boldyrev, *Soobshchniya Nauch. Robot. Vsesoyuz. Khim. Obschestava im. Mendeleeva* **1953** No. 2 28; *C.A.* **52** 6036 (1958)
- 5) a) C. D. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.* **45** 515 (1923); b) C. D. Hurd, *ibid.* **47** 1427 (1925)
- 6) J. Leicester, M. J. Redman, *J. Appl. Chem.* **12** 357 (1962)
- 7) O. Neunhoeffer, P. Paschke, *Ber.* **72** 919 (1939)
- 8) K. B. Wieberg, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 4381 (1952)
- 9) A. M. Rubinstein, N. A. Pribytkoba, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **78** 917 (1951); *C.A.* **46** 33 (1952)
- 10) a) J. Bell, R. I. Reed, *Nature* **165** (1950); b) J. Bell, R. I. Reed, *J. Chem. Soc.* **1952** 1383
- 11) A. L. Miller, N. C. Cook, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 2732 (1950)
- 12) R. I. Reed, *J. Chem. Phys.* **21** 377 (1953)
- 13) Urry, Kharash, *J. Am. Chem. Soc.* **66** 1438 (1944)
- 14) Winstein, Seubold, *J. Am. Chem. Soc.* **69** 2916 (1947)
- 15) W. A. O'Neil, R. I. Reed, *J. Chem. Soc.* **1953** 3911
- 16) a) C. C. Lee, T. W. T. Spinks, *Can. J. Chem.* **31** 103 (1953); b) C. C. Lee, T. W. T. Spinks, *J. Org. Chem.* **18** 1079 (1953)
- 17) Pauling, "Nature of the Chemical Bond" p. 53 Cornell Univ. Press. (1939)
- 18) Brown, *Quart. Revs.* (London), **5** 131 (1951)
- 19) Schenkel, Schenkel, *Helv. Chim. Acta* **31** 514 (1948)
- 20) Squibb, *J. Am. Chem. Soc.* **17** 187 (1895)
- 21) Sabatier, Reid, "Catalyst in Organic Chemistry" p. 839 D. Van Nostrand Co., New York (1922)
- 22) Sabatier, Maila, *Compt. rend.* **158** 832 (1914)
- 23) J. L. Ohlson, C. W. Hoer, *USP* 2,697,729 (1954); *C.A.* **50** 1893 (1956)
- 24) J. C. Kuriocosa, J. C. Jungers, *Bull. soc. Chim. Belges* **64** 502 (1955); *C.A.* **50** 12619 (1956)
- 25) 加藤, 小室, 愛知学芸大学研究報告 **3** 43 (1954)
- 26) Bombrini Parodi-Delfino Socitaper azioni, *Ital.*

- P* 524,862 (1955); *C.A.* **52** 17186 (1958)
- 27) P. M. Renaud, *F. P.* 980,253 (1951); *C.A.* **52** 17186 (1958)
- 28) A. C. Zettlemoyer, W. C. Walker, Wm. L. Stump, *USP* 2,612,524 (1952); *C.A.* **47** 7534 (1953)
- 29) Société Pyrénéenne the carbtrants et solvants, *B.P.* 604,535 (1948); *C.A.* **43** 22,22 (1949)
- 30) R. I. Reed, *J. Chem. Soc.* **1955** 4423
- 31) Ipatieff, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **40** 514 (1908); *C.A.* **94** 386 (1908)
- 32) Böseken, *Rec. Trav. Chim.* **39** 621 (1920)
- 33) W. Krönig, *Angew. Chem.* **37** 667 (1924)
- 34) J. Kenner, F. Morton, *Ber.* **72** 452 (1939)
- 35) E. M. Bamdas, M. M. Shemyakin, *Zur. Obshchei Khim.* **18** 629 (1948); *C.A.* **43** 1317 (1949)
- 36) R. I. Reed, M. B. Thornley, *Chem. & Ind.* **1955** 1217
- 37) R. I. Reed, M. B. Thornley, *J. Chem. Soc.* **1957** 3714
- 38) Bennet, *Trans Faraday Soc.* **37** 794 (1941)
- 39) R. I. Reed, M. B. Thornley, *J. Chem. Soc.* **1954** 2150
- 40) D. G. Grant, H. S. Turner, *Nature* **165** 153 (1950)
- 41) A. Roe, J. B. Finlay, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 2442 (1952)
- 42) 中井, 杉, 中尾, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 1003 (1959)
- 43) Caujall, *Compt. rend.* **204** 445 (1939)
- 44) A. A. Balandin, E. S. Gregorian, Z. S. Janischeva, *J. Gen. Chem. Russia* **10** 1031 (1940); *C.A.* **35** 960 (1941)
- 45) L. L. Bircumschaw, J. Edwards, *J. Chem. Soc.* **1950** 1800
- 46) V. P. Kornienko, *Uhr. khim. Zh.* **18** 579 (1952); *C.A.* **47** 270 (1953)
- 47) G. Rodier, C. Moreau, Congr. intern. chim. et appl. 16^e Paris 1957, Mém. sect. chim. minérale, 257 (1958); *C.A.* **54** 20448 (1960)
- 48) California Res. Corp., *USP* 2,766,294
- 49) Dow, *USP* 2,727,926; *USP* 2,852,567; *USP* 2,954,407
- 50) Ettling, *Ann.* **53** 77 (1845)
- 51) J. Stenhouse, *Ann.* **53** 91 (1845)
- 52) K. List, H. Limpricht, *Ann.* **90** 190 (1854)
- 53) a) C. R. Kinney, D. P. Langlois, *J. Am. Chem. Soc.* **53** 2191 (1931); b) W. Moser, *Helv. Chim. Acta* **14** 971 (1931); c) E. M. Bamdas, M. M. Shemyakin, *Zhr. Obshchei Khim (J. Gen. Chem.)* **18** 324 (1948); *C.A.* **43** 125 (1949)
- 54) W. W. Kaeding, *J. Org. Chem.* **26** 3144 (1961)
- 55) W. Shoo, *Recueil. Trav. Chim.* **80** 134 (1962)
- 56) W. W. Kaeding, R. O. Lindblom, R. G. Temple, *Ind. Eng. Chem.* **53** 805 (1961)
- 57) 橋本, 小池, 未発表
- 58) a) B. N. Figgis, R. L. Martin, *J. Chem. Soc.* **1956** 3837; b) R. C. Herron, R. C. Piuls, *J. Chem. Soc.* **1956** 3948; c) D. P. Graddon, *Nature* **186** 715 (1960)
- 59) 多羅間, 佐野, 福井, 安永, 船越, 日化第16年会講演
- 60) 橋本, 小池, 大原, 日化第16年会講演
- 61) 橋本, 小池, 田中, 日化第16年会講演
- 62) 橋本, 小池, 八島, 日化第16年会講演
- 63) W. W. Kaeding, *J. Org. Chem.* **27** 3551 (1962)
- 64) Dimroth, *Ber.* **75** 2870 (1902)
- 65) M. S. Kharash, M. W. Grafflin, *J. Am. Chem. Soc.* **47** (1925)
- 66) P. S. Mayuranathan, *J. Chem. Soc.* **1957** 493
- 67) P. S. Mayuranathan, *J. Chem. Soc.* **1957** 495
- 68) F. C. Whitmore, E. B. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.* **44** 1546 (1922)
- 69) F. C. Whitmore, P. J. Culhane, *J. Am. Chem. Soc.* **51** 604 (1924)
- 70) G. Köbrich, *Ber.* **92** 2985 (1959)
- 71) R. Richter, *J. prakt. Chem.* **28** 273 (1883)
- 72) W. Lawson, W. H. Perkinjr, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1924** 652
- 73) R. Anschütz, *Ber.* **52** 1884 (1919)
- 74) a) O. Kym, *J. prakt. Chem.* **51** 325 (1895); b) C. Haeusserman, *Ber.* **32** 1912 (1899); **33** 939 (1900), **34** 38 (1901) c) J. D. Roberts, D. A. Semenow, H. E. Simmons, Jr., L. A. Carlsmith, *J. Am. Chem. Soc.* **78** 601 (1956)
- 75) H. E. Simons, *J. Org. Chem.* **25** 691 (1960)
- 76) G. Wittig, *Angew. Chem.* **72** 564 (1960)
- 77) G. Wittig, *Angew. Chem.* **73** 435 (1961)
- 78) M. Stilgers, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 3802 (1960)
- 79) F. Paulik, J. Paulik, **19** Erdey, *Z. anal. Chem.* **160** 241 (1958)
- 80) R. Belcher, L. Erdey, F. Paulik, G. Liptay, *Talanta* **5** 53 (1960)