(昭和37年12月7日受理)

芳香族カルボン酸とフェノール類の 同時合成法(第5報)

p, p'-ジメチルベンゾフェノンの過酸酸化

野 口 昭 雄*・門 阪 俊 二*

Simultaneous Syntheses of Aromatic Carboxylic Acids and Phenols. V.

Oxidation of *p, p'*-Dimethylbenzophenone by Peracid.

Akio NOGUCHI・Shunji KADOSAKA

Oxidation of *p, p'*-dimethylbenzophenone (1) with peracid in glacial acetic acid or acetic anhydride gave *p*-cresol ester (2) of *p*-toluic acid, which was hydrolyzed to yield *p*-toluic acid and *p*-cresol simultaneously. Amount of solvent and hydrogen peroxide, concentration of sulfuric acid catalyst and reaction temperature have been investigated and the optimum reaction conditions were found as follows: To 0.03 mole of (1) in 0.22 mole of glacial acetic acid, was added 4.8 ml. of concn sulfuric acid. 0.05 mole of 30% hydrogen peroxide was added dropwise to the above mixture during 30 mins. and farther stirring was continued for 11 hrs. at the same temperature. Hydrolysis of the product (2) with sodium hydroxide solution yielded 94.4% toluic acid and 94.9% *p*-cresol respectively.

I. 緒 言

第4報では *p*-カルボキシベンゾフェノンの過酸酸化について報告したが、本報では *p, p'*-ジメチルベンゾフェノンに過酢酸を作用せしめて一度 *p*-トルイル酸の *p*-クレゾールエステルとなし、次いでこれを加水分解することによって *p*-トルイル酸と *p*-クレゾールを同時に合成する方法について報告する。

II. 実 験 の 部

1. 原 料

i. *p, p'*-ジメチルベンゾフェノン。無水塩化アルミニウムを触媒として、トルエンとホスゲンの反応により合成し、常法により後処理を行なった後減圧蒸留により目的物を分留し、さらにメタノールにて一回再結晶した。白色針状結晶, mp. 92~95°C.

* 出光興産株式会社徳山製油所研究課 (山口県徳山市新宮町)

ii. 氷酢酸、濃硫酸および過酸化水素水は、いずれも試薬一級品を使用した。

2. 実験方法

i. 過酢酸化 250 cc 三ツロフラスコに、かくはん機、温度計および滴下ビュレットを装備し、まず *p*、*p'*-ジメチルベンゾフェノン (以下 DMBP と略称する) 6.3 g (0.03 mol) と所定量の酢酸を混合し、次に濃硫酸を徐々に添加し、最後に過酸化水素水の所定量を 30 min かけて滴下した。その後所定時間かくはんした後、内容を氷片を入れた亜硫酸水素ナトリウム水中に注いで未反応の過酸化物を分解すると共に反応生成物を完全に析出せしめ、ろ別水洗する。

ii. 加水分解と生成物の分離定量 上記のごとくして得られた粗エステルにカセイソーダ 3.6g、水 8.4 cc (カセイソーダ濃度 30%) を加え 110~120°C で 2.5 hr 加熱かくはんし加水分解する。冷後 400 cc の水を加えて希釈、ろ別して未反応の DMBP を除去し、次にこのロ液に塩酸を加えて中和し、析出する *p*-トルイル酸をろ別する。このロ液の一部をとって通常の臭素法により *p*-クレゾール二臭化物をつくることによりその定量を行なった。次に上述 i 項で、粗エステルと分離されたロ液中にはエステルの酸性加水分解物である *p*-クレゾールが若干 (全収率の 2.5~8.0%) 溶解していることが判ったので、塩化バリウム水を加えて亜硫酸水素イオンなどを除去したのち、臭素法により定量した。なお種々検討の結果、エステルはほとんど存在せず、また加水分解物の一つである *p*-トルイル酸の大部分は水に比較的溶解しにくい粗エステルと共に析出していることが判った。

iii. 生成物の確認

a) *p*-トルイル酸の *p*-クレゾールエステル 過酸化化粗生成物をメタノールより精製して mp 90~1°C の白色板状結晶を得た (文献値 91~2°C)。これの赤外吸収スペクトルおよびこの加水分解により *p*-トルイル酸と *p*-クレゾールが得られることから目的物であることを確認した。

b) *p*-トルイル酸、*p*-クレゾール いずれも融点、沸点および赤外吸収スペクトルの測定により確認した。

3. 酢酸量について ここで使用する酢酸は、過酸化水素と反応して過酢酸となって反応に関与すると共に、ケトンに対する溶剤としても作用するものである。この好適使用量を求めるために図 1 に示すごとく酢酸量を変化させ、かつ硫酸濃度は一定となるように調製して実験を行なった。この結果酢酸 8.2 cc と 15 cc では余り収率に差が認められないが、25 cc では明らかに低下

図 1 酢酸量と収率

DMBP 6.3 g (0.03 mol) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{SO}_4=1.61/1.0$ (vol)
 30% H_2O_2 3.3 cc (0.0346 mol) 反応温度 40°C
 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DMBP}$ モル比 1.15/1.00 反応時間 6 hr

している。その上酢酸量が多いほど硫酸量は増加し、ひいては *p*-トルイル酸の着色度は増加してくる。一方 8.2 cc 以下では反応系は非常に粘稠となり、かくはんが困難となる。以上より酢酸量は 8.2~15 cc 位が好適であると判定されるが、以下の実験では 15 cc と 8.2 cc の両者について検討した。

4. 過酸化水素量 酢酸量を 15 cc, 8.2 cc にとり、その他の条件はそれぞれ図 2, 3 に示すごとく過酸化水素量の影響を検討した。図 2, 3 よりわかるように両者とも大体同じような傾向を示している。このようにあまり過剰に過酸化水素を使用すると却って収率が低下してしまうのは、硫酸濃度の変化が若干影響するのと、第 4 報でのべたごとく水の異常効果がきいているためと考えられる。したがって収率、経済性などの点より、過酸化水素は理論値より 15% 位過剰に使用するの

図 2 過酸化水素量と収率

DMBP 6.3 g (0.03 mol) 反応温度 40°C
 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 15 cc (0.22 mol) 反応時間 6 hr
 H_2SO_4 4.8 cc

図3 過酸化水素量と収率

DMBP 6.3 g (0.03 mol) 反応温度 40°C
 CH₃CO₂H 8.2 cc (0.120 mol) 反応時間 6 hr
 H₂SO₄ 3.9 cc

図5 硫酸濃度と収率

DMBP 6.3 g (0.03 mol) CH₃CO₂H 15.0 cc (0.22 mol)
 30% H₂O₂ 3.0 cc (0.0316 mol) 反応温度 40°C
 H₂O₂/DMBP モル比 1.05/1.00 反応時間 6 hr

が好適と判定される。

5. 硫酸濃度 前項4では触媒である硫酸使用量を、それぞれ一定に保ったが、この硫酸濃度の如何により過酸化水素量の少ない点でも十分高い収率が得られることが考えられたので、H₂O₂/DMBP モル比 1.15 と 1.05 の二つの場合について検討した。なお以下本報における硫酸濃度とは、酢酸、硫酸および過酸化水素水の全容積に対する硫酸の容量分率である。図4、5、6より明らかなように硫酸濃度を高めていくと、しだいに収率は増加して22% または26% 近辺で最高値に達し、さらに濃度を高くすると収率は却って低下してくるのが認められる。このように余り硫酸濃度を高くするとかえって転化率、収率が低くなるのは、過酸化水素、過酢酸自身の分解がはげしくなるためと考えられる。ここで図4と5を比較すると、過酸化水素はやはり理論値より15% 位過剰に使用するのが妥当と考えられる。また図4と6

図4 硫酸濃度と収率

DMBP 6.3 g (0.03 mol) CH₃CO₂H 15.0 cc (0.220 mol)
 30% H₂O₂ 3.3 cc (0.0346 mol) 反応温度 40°C
 H₂O₂/DMBP モル比 1.15/1.00 反応時間 6 hr

図6 硫酸濃度と収率

DMBP 6.3 g (0.03 mol) CH₃CO₂H 8.2 cc (0.120 mol)
 30% H₂O₂ 3.3 cc (0.0346 mol) 反応温度 40°C
 H₂O₂/DMBP モル比 1.15/1.00 反応時間 6 hr

を比較すると酢酸量の多い前者の方が、収率の山は低濃度側にあり、かつ最高収率は約12% 高くなっていることがわかる(ただし硫酸の絶対量は前者の方が逆に23% 多い)。

6. 反応温度 次に酢酸量15 cc と8.2 cc の両者につき、他の条件はいずれも最適値を選び反応温度を検討した。図7に示すごとく両者共40~50°C で最高収率が得られ、それ以上では比較的急速に収率は減少している。これは過酸化水素、過酢酸自身の分解がはげしくなるためと推定される。

7. 反応時間 他の条件はいずれも最適条件を選び、反応時間を検討した。

i. 酢酸量8.2 cc の場合 図8の曲線2に示すごとく反応時間6 hr 位まではかなり収率は増加しているが、それ以降の増加はゆるやかである。

ii. 酢酸量15 cc の場合 図8の曲線1に示すごとく

図7 反応温度と収率

DMBP 0.03 mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DMBP}$ モル比 1.15/1.0 反応時間 6 hr
 1. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 15.0 cc/30% H_2O_2 3.3 cc/ H_2SO_4 4.8 cc
 2. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 8.2 cc/30% H_2O_2 3.3 cc/ H_2SO_4 3.9 cc

くであり、ほぼ 11 hr で十分であると思われる。

8. 50% 過酸化水素水 以上の実験ではすべて 30% 過酸化水素水を使用していたが、水の負効果を検討するため 50% 過酸化水素水を使用してその影響を検討した。図9より明らかなごとく、30% の場合 (図6参照) に比し最適硫酸濃度は 26% から 20% へとかなり低濃度側に移行し、かつ最高収率は約 10% ばかり向上した。これより反応系内の水はできるだけ少ない方がよいことがわかった。なお図8の曲線3に反応時間の影響を示した。

9. 過酸化後後処理について 以上のすべての実験では前述2項でのべたごとく、実験の都合上過酸化後一応水で希釈して生成物 (反応終了時大部分はすでに析出している) を完全に沈殿させ、ロ別していたが、ここでこの希釈を行わずただちに 5°C 位に冷却後、ロ別してみたところ、生成エステルはほとんど沈殿として分離され、ロ液の方からはエステルの加水分解物である *p*-クレゾールと未反応の DMBP だけが検出された。したがって実際の工業的操作では、生成物を水で希釈する必要はないものと考えられる。

III. 結 語

以上 *p*, *p*-ジメチルベンゾフェノンより *p*-トルイル酸と *p*-クレゾールを同時に合成する方法について種々検討し、次のような結論を得た。

1. 反応中間体および溶剤としての酢酸使用量は DMBP 0.03 mol 当り 15 cc 位が好適であり、それ以上使用すると反応速度が低下し、また生成物の着色が強くなる (硫酸量多くなるため)。

2. 過酸化水素は理論量より約 15% 過剰に使用する

図8 反応時間と収率

DMBP 0.03 mol 温度 40°C $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DMBP}$ モル比 1.15/1.0
 1. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 15.0 cc/30% H_2O_2 3.3 cc/ H_2SO_4 4.8 cc
 2. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 8.2 cc/30% H_2O_2 3.3 cc/ H_2SO_4 3.9 cc
 3. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 8.2 cc/50% H_2O_2 1.9 cc/ H_2SO_4 2.5 cc

図9 硫酸濃度と収率

DMBP 6.3 g (0.03 mol) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 8.2 cc (0.120 mol)
 50% H_2O_2 1.9 cc (0.0346 mol) 反応温度 40°C
 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DMBP}$ モル比 1.15/1.00 反応時間 6 hr

とよく、これ以上使用するとかえって水の負効果だけがあらわれて収率は低下する。

3. 触媒として作用する硫酸の濃度は、酢酸 15 cc の場合 20% 位が好適であり、それ以上高くすると過酢酸自身の分解がはげしくなるためかえって収率は低下する。

4. 30% 過酸化水素の代りに 50% のものを使用すると、最適硫酸濃度は約 6% 低濃度側に移行し、かつ最高収率は約 10% 向上する。

5. 反応温度は 40~50°C が好適であり、それ以上では急速に低下する。

6. 反応終了後単に 5°C 位に冷却し、ロ別することに

より生成エステルのほとんどを分離できることがわかった。

終りに懇篤なご助言を賜った東京工大資源化学研究所長森川清教授に厚くお礼申し上げます。また本研究の発表

を許可された会社当局ならびにご助言を賜った製造部次長北脇金治博士、研究課長小林黎人博士に厚くお礼申し上げます。

——書 評——

平 田 義 正 著

「演習有機化学」

南 江 堂

平田義正編「演習有機化学」南江堂出版、を読ませて戴いた。従来有機化学の問題集、演習に類するものは多く出版されてきたが、その多くは教科書的な、化合物分類にしたがってその製法、性質、反応についてのもので記憶を要する面も少なくなく、どうも有機化学は暗記の学問だとけざらされる面があったことも事実である。しかしそれは有機化学を学び初めてからどうしても一度は通らなければならぬ関門であろう。しかし有機化学が実験を主として先人が築き上げたものである以上、そこには共通した思想もある筈で一応の基礎ができてしまえば、それを応用する立場になり、第一戦に立って活躍し得る華々しい面が開けてくる。そうなると自分で考えて実験もし、他人の仕事も正しく評価できるようにならないければならぬ。そこで新しい見方からする有機化学の問題集が欲しくなってくる。この著者らは先に大学学部向きとして朝倉書店から「有機化学の問題と解説」を出しておられるが、今度の「演習有機化学」と比べてみると解説も多く、従来の化合物分類法にしたがっており、内容も平易のようである。しかしこの「演習有機化学」では新に吸収スペクトルの一章をもうけ UV, IR, NMR といった最新式武器の利用法、ならびにその問題を含めて利用するものの便をはかっているし、反応自体に主体を置き、その点大学院または研究者向きというべきであ

ろう。この種のものが従来少ない点においては推薦するに足る書物である。ある程度の基礎づけと実験とを経験した若い第一線研究者にとってもなかなか歯ごたえのある問題集で、平田教授が序言でも述べられている如く十分考える訓練になると思う。ただ問題はこの種の書物を一般的にはどう利用するかであって、ひとりで○×式解答するのでなく、演習というデスカスする場を持たねば十分なる効果が現われないということである。そこで指導者が問題になる。平田教室における如きその面での十分な経験を有する指導者のおられるところはよいが、そうでないとこの書物は難解で無味乾燥なとつきにくいものになりそうである。特に問題中に新着の化学雑誌からとったトピックス的なものも少なくないので、よほど予備知識がないと独断的解釈をしたり、少なくともそこで得た知識が血肉になるには文字のみに現われた説明だけでは不十分である。これまでの多くの実験結果の蓄積により、おびただしい数におよぶ有機反応も、反応過程の如何にかかわらず不変的な少数の基本反応で分類する試みは吾人の希望であり、そうなりつつあることも事実であるが、その骨組を一応講義でなり身につけてからでないと反って混乱をきたす恐れがあろう。アメリカ当りの大学ではこの種の演習が盛に行われ基礎知識の乏しい筆者などは大いに苦しめられたことを思い出す。いずれにせよ経験ある指導者のもとにこの種の問題集が理学部化学科でのみならず広く合成化学に興味を有する人々によって十分利用されることを切望してやまない。

(佐々木 正)