(昭和 42 年 5 月 4 日受理)

石炭酸誘導体のカルボキシル化反応 (第 7 報)[†]ジメチルホルムアミド中における石炭酸アルカリ塩より
パラオキシ安息香酸, サリチル酸の合成 (その III)

平尾 一郎*・大田 弘毅*・末田 晋治*

The Carboxylation of Phenol Derivatives. VII.

Synthesis of *p*-Hydroxybenzoic Acid and Salicylic Acid from
Alkali Phenoxides in N,N-Dimethylformamide (3)

Ichiro HIRAO*, Koki OTA* and Shinji SUETA*

N,N-Dimethylformamide (DMF) was previously found to serve as a good solvent for the carboxylation of alkali phenoxides with carbon dioxide into hydroxybenzoic acids. Thus, in the present study, the carboxylation of phenol in DMF under carbon dioxide pressure in the presence of various metal carbonates was studied. Of the alkali metal carbonates, potassium carbonate was particularly effective.

The effects of the amount of potassium carbonate, reaction temperatures, reaction time and the initial pressure of carbon dioxide upon the yield of hydroxybenzoic acids including 4-hydroxyisophthalic acid were studied. The ratio of the *p*-isomer to the *o*-isomer formed was then clarified.

The stability of *p*-hydroxybenzoic acid, salicylic acid, and their potassium salts in DMF at high temperatures was also tested. Vigorous evolution of carbon dioxide was noted when they were heated at 280°C and the product consisted predominantly of salicylic acid. Dipotassium salicylate, however, remained unchanged under such conditions.

I. 緒 言

筆者の一人平尾は、極性非プロトン溶媒中で石炭酸ア

† 第 6 報: 有化 25 577 (1967)

平尾一郎・原泰毅; ニトロベンゼン中における石炭酸アルカリ塩よりパラオキシ安息香酸, サリチル酸の合成, 本研究を「有機酸の合成とその応用に関する研究 (第 12 報)」とする

* 九州工業大学工業化学科 (北九州市戸畑区仙水町)

* Kyushu Institute of Technology (1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi)

ルカリ塩と炭酸ガスとの反応を行なうと、きわめて容易にカルボキシル化が起ってパラオキシ安息香酸 (POB), サリチル酸 (SA), 4-オキシイソフタル酸 (4-OIP) などのオキシ酸が生成すると共に、石炭酸アルカリ塩と炭酸ガスとの固-気相反応, すなわち コルベシュミット反応に較べて極性非プロトン溶媒中では、オキシ酸生成時のオルト・パラ配向性が異なってくること, サリチル酸塩がパラオキシ安息香酸塩に転位しないこと, および生成オキシ酸塩類の安定性などに大きな相違を示すことがわかった¹⁾。したがってこれらの極性非プロトン溶媒の

中から、ジメチルホルムアミド(DMF)を選び、この溶媒中で石炭酸アルカリ塩と炭酸ガスとの反応を、常圧²⁾ならびに加圧下³⁾で詳細に行ない、反応条件とオキシ酸類の収率、オルト・パラ配向性との関係などについて検討した結果、極性非プロトン溶媒は石炭酸アルカリ塩の溶媒であるということ以外、この反応に対して著しい溶媒効果を示すことが推察された。

そこで今回は、この極性非プロトン溶媒の溶媒効果をさらに利用する目的で、DMFを金属炭酸塩添加による石炭酸と炭酸ガスとのカルボキシ化反応に応用した。炭酸塩としては、従来よりコルベシユミット反応を主体とする固-気相反応で愛用されているアルカリ金属炭酸塩のほか、不活性といわれているその他の金属炭酸塩を添加してオキシ酸生成時の有効性を調べ、さらにこれらの炭酸塩の内できわめて有効であった炭酸カリウム添加の場合の反応条件を、詳細に検討したので報告する。

II. 実験

1. 試料 石炭酸、DMFは試薬一級品を蒸留して使用し、SA、POBは試薬一級品を、これらのカリウム塩は第3報³⁾による方法で調整して使用した。金属炭酸塩類は、それらの試薬一級品を十分乾燥して用い、炭酸ガスは工業用ボンベ入りのものを使用した。

2. 実験方法 常温で、石炭酸 10g、DMF 70mlおよび所定量の金属炭酸塩(DMFにほとんど不溶)を内容 300mlの電磁かきまぜ式オートクレープに入れ、内部を炭酸ガスで置換したのち炭酸ガスを十分吸収させ、炭酸ガス圧を所定圧力に調節して、種々の反応条件下に加熱反応させた。所定反応温度までの昇温は約20分とした。

3. 反応生成物の後処理 反応終了後、反応物は水を加えて取り出し、不溶性の炭酸塩が存在する場合は、十分水洗後、ろ別した。水溶液は減圧下で水分留去後第2報¹⁾による方法で、石炭酸と全オキシ酸に分離した。全オキシ酸は、十分乾燥して秤量したのち、UV分析法により各オキシ酸の生成比を求めた。

III. 実験結果および考察

1. 金属炭酸塩添加時の石炭酸と炭酸ガスとの反応 各種金属炭酸塩 17種についてカルボキシ化を行った結果を表1に示した。炭酸塩は石炭酸に対し5倍モル添加した。添加した炭酸塩はDMFにあまり溶解しないので、反応は不均一反応と考えられる。アルカリ金属炭酸塩を添加した場合、相当量のオキシ酸を得たが、その他の金属炭酸塩では、Cd、Mg、Ba、Cu、Crの各塩

表1 炭酸塩類の添加による石炭酸のカルボキシ化

反応時間 (200°C…1hr 250°C…3hr) 反応初圧 5kg/cm²

炭酸塩 (5倍モル)	反応温度 (°C)	石炭酸回 収率(%)	オキシ酸		オキシ酸生成比率 (wt%)		
			収量 (g)	収率 (%)	POB	SA	4-OIP
Li ₂ CO ₃	200	98.5	0	—	—	—	—
	250	96.3	0.2	1.4	3	91	6
NaHCO ₃	200	99.0	0.1	—	—	—	—
	250	98.1	0.1	1.0	4	91	5
Na ₂ CO ₃	200	98.1	0.1	—	—	—	—
	250	97.5	0.5	3.4	1	99	0
KHCO ₃	200	98.1	0.1	—	—	—	—
	250	97.1	2.2	14.7	4	94	2
K ₂ CO ₃	200	92.1	0.5	3.4	48	43	9
	250	36.5	9.2	59.9	6	76	18
MgCO ₃ *	200	95.5	0.1	—	—	—	—
	250	96.1	0.1	微量	2	89	9
BaCO ₃	200	95.9	0	—	—	—	—
	250	94.8	0.1	微量	1	98	1
CdCO ₃	200	96.5	0	—	—	—	—
	250	97.1	0.2	1.7	2	98	0
CuCO ₃ *	200	97.4	0	—	—	—	—
	250	95.8	0.1	微量	2	78	20
CrCO ₃ *	200	95.8	0	—	—	—	—
	250	96.3	0.2	微量	7	76	17
CaCO ₃ SrCO ₃ ZnCO ₃ MnCO ₃ *	200	94.8 ~98.0	0	—	—	—	—
CoCO ₃ NiCO ₃ * PbCO ₃ *	250	95.4 ~97.2	0	—	—	—	—

*は塩基性の炭酸塩を十分脱水して使用した

の場合、オキシ酸生成はごく微量であった。

アルカリ金属炭酸塩を比較した場合、250°C、3hrでオキシ酸収率は、Li; 1.4%, Na; 3.4%, K; 59.9%となっており、K塩添加の場合に著しく収率がよかった。なお第4報³⁾の石炭酸カリウムの反応では、200°C、30分ですでに37%の収率でオキシ酸を得ているが、この場合、200°Cでは炭酸カリウムを加えてもわずか3.4%、250°C、3hrで始めて約60%と収率が向上した。一方各オキシ酸の生成比を見ると、第4報の場合はPOBが主生成酸であるのに対し、この場合は200°C、K₂CO₃の時SAとPOBが約半々である以外、SAが主生成酸であり、POB、4-OIPは僅少で、明らかに収率、配向性に差違のあることが判った。

2. 炭酸カリウム添加時の石炭酸と炭酸ガスとの反応

(各図は 表 2 に示した符号であらわした)

表 2 各図に用いた符号

▲	サリチル酸 (SA)
×	パラオキシ安息香酸 (POB)
○	全酸 (生成オキシ酸)
●	4-オキシイソフタル酸 (4-OIP)

i. 炭酸カリウム添加量 図 1 に全酸および各オキシ酸の収率を示した。炭酸カリウム無添加の場合、オキシ酸は生成しなかったが、添加量を漸増させるとオキシ

図 1 炭酸カリウム添加量の影響

(反応温度 250°C, 反応時間 3 hr, 炭酸ガス初圧 5 kg/cm²)

酸は急増し、0.5 倍モルで 30%, 5 倍モルで約 60% を示した。生成オキシ酸は主に SA であるが、添加量の増加につれて 4-OIP の増加が見られ、POB もわずかながら増加している。このように過剰の炭酸カリウムの存在は、カルボキシル化を促進させるものと思われるが、5 倍モルで全酸の収率が最大となったので、以下の実験は 5 倍モルの炭酸カリウム添加量で行なった。

ii. 反応温度の影響 反応温度と全酸収率との関係を図 2 に示した。反応温度 200°C までの生成オキシ酸量

図 2 反応温度の影響 (炭酸ガス初圧 5 kg/cm²)

はわずかであるが、200°C を越えると急激に増加している。これを第 4 報図 1 の反応温度によるオキシ酸の収率上昇がゆるやかであるのに較べると、大きな相違が見ら

表 3 生成比と反応温度 (反応時間) の関係
(反応初圧反応 5 kg/cm²)

反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	オキシ酸生成比率 (wt%)		
		POB	SA	4-OIP
120	1	80	20	0
160		73	23	4
200		48	43	9
220		10	87	3
250		3	96	1
280		5	86	9
120	3	80	20	0
160		76	19	5
200		10	87	3
220		1	96	3
250		6	76	18
280		9	67	24
220	5	2	97	1
250		9	64	27
280		8	69	23

れる。一方 表 3 の各オキシ酸の生成比を見ると、120°C の低温では POB : SA は 8 : 2 の比であるが、反応温度が上昇するにつれて POB は減少し SA が増加する傾向を示し、220°C では大半が SA となっている。反応温度をさらに上げ、反応時間を長くすると、カルボキシル化が一段と進み、SA の減少を伴って多量の 4-OIP の生成が見られる。この傾向は第 4 報の結果 (表 2, 3) と傾向は似てはいるが、4-OIP の生成比が高く、かつ POB と SA の生成比では相当の差違が認められる。

iii. 反応時間の影響 反応時間と全酸収率との関係を図 3 に示した。250°C 以上の高温では、オキシ酸の生成速度も速いが分解も激しい。したがって 250°C, 5 hr

図 3 反応時間の影響 (炭酸ガス初圧 5 kg/cm²)

の時にオキシ酸の生成は最高で、60% に達した。一方 表 3 のオキシ酸の生成比からわかるように、200°C 以上では SA が主生成酸であり、反応時間が長くなるにつれ

て SA は減少し, POB, 4-OIP が増加するが, 特に後者の増加は著しい。しかしこの場合も, 石炭酸カリウムの場合と比較すると, その生成比率は相違している。第4報で, 高温において 6-オキシトリメシン酸の生成を認めているので, 4-OIP が多量に生成する高温では, やはり 6-オキシトリメシン酸の生成が起るものと思われる。

iv. 反応圧力の影響 反応初圧 0~40 kg/cm² で, 圧力の影響を検討し, その結果を 表 4 に示した。200°C, 250°C いずれの場合も, 20 kg/cm² までは圧力の増加に

表 4 生成比と反応圧力の関係 (反応時間 3 hr)

反応初圧 (kg/cm ²)	反 応 温 度 (°C)	オキシ 酸収率 (%)	オキシ酸生成比率 (wt%)		
			POB	SA	4-OIP
0	200	2.0			
5		3.4	10	87	3
10		10.0			
20		18.3	6	84	10
40		19.2	10	81	9
0	250	40.0	11	70	19
5		58.1	6	76	18
10		63.4	4	76	20
20		*65.5	*1		
40		*66.0			

* 生成酸はオキシモノカルボン酸として計算した

*1 一部融点: 300°C 以上を示し, 6-オキシトリメシン酸の生成を認めた。分析法について検討中である

伴ってオキシ酸の収率は上昇するが, これ以上に圧力を上げて, ほとんどその影響は認められない。また各オキシ酸の生成比も, 高压になるにつれて 4-OIP が微増している程度で, ほとんど変わっておらず POB は少量で, 大半が SA であった。したがって炭酸ガス圧は, 生成比には余り影響を与えないものと考えられる。しかし第4報の場合には POB が多く SA は少なく, 今回の場合と逆の状態を示し, 大きな差違が認められた。

3. 炭酸カリウムの添加による POB, SA およびこれらのカリウム塩類の安定性 前述のようにオキシ酸の収率や生成比に, カルボキシ化反応で生成する各オキシ酸カリウム塩の安定性が, 大きく関係し, かつ添加した炭酸カリウムの影響もあると考えられるので, SA, POB およびそれらの塩類の DMF 中での熱安定性を検討した。

原料 10 g, DMF 70 ml および炭酸カリウム 73 g (石炭酸に対し 5 倍モル) を前述のオートクレープに入れ, 炭酸ガスで内部を置換したのち炭酸ガスを十分吸収させ, ガス圧 5 kg/cm² にして所定温度において 1 hr 反応させた。反応生成物は, 第2報の方法で石炭酸とオキ

シ酸に分離し, オキシ酸は UV 分析法で各オキシ酸に分離した。結果を 表 5 に示した。

表 5 オキシ酸およびこれらのカリウム塩の安定性
DMF 70 ml, K₂CO₃ 73 g 反応時間 1 hr

原 料	温 度 (°C)	石炭酸 (%)	回収酸 (%)	オキシ酸生成比率 (wt%)		
				POB	SA	4-OIP
	200	—	100 (42)	0 (0)	100 (99)	0 (0)
	240	6.1	91.4 (2)	3	96	1
	280	64.0	31.3 (1)	3	90	7
	200	1.4	98.7	0	99	1
	240	10.1	86.5	0	98	2
	280	57.1	39.1	0	99	1
	200	0.9	*99.1	6-オキシトリメシン酸の生成を認め, 分析法について検討中である。		
	240	20.3	*79.7			
	280	37.4	*62.6			
	200	1.5	97.0 (62)	97 (98)	1 (1)	2 (1)
	240	26.3	71.0 (2)	92	2	6
	280	60.1	39.0 (1)	9	87	4
	200	4.3	94.1	91	9	0
	240	30.7	66.5	87	12	1
	280	49.5	48.3	1	94	5
	200	—	100	91	7	2
	240	27.1	69.8	75	25	0
	280	65.3	32.6	1	99	0

( ) は, K₂CO₃ 無添加の場合である。

* は, 回収酸の収率を石炭酸より計算して求めた。

SA, SA モノおよびジカリウム塩いずれも炭酸カリウム存在下では, 高温になるにつれて脱炭酸が激しく起り, その傾向は 280°C において特に著しい。回収酸の各オキシ酸の生成比は, 反応温度に関係なく SA であった。ただし SA ジカリウムの場合には 4-OIP を生成し, さらにカルボキシ化された 6-オキシトリメシン酸の生成も認められた。SA に炭酸カリウムを添加した場合の SA の安定性は, 第4報表6の SA モノカリウムの場合ときわめて類似した結果を示すことから, SA は炭酸カリウムと反応して SA モノカリウムを生成しているものとも推察できる。しかし SA モノカリウムに炭酸カリウムを添加した場合の安定性は, 第4報表6の SA ジカリウムの安定性とは全く異なった結果を示すことから, SA モノカリウムが次式によってジカリウム塩を生成する反応は, 相当起り難いと思われる。

また POB, POB モノおよびジカリウム塩も炭酸カリウム存在下では, SA およびそのカリウム塩類の場合と同様, 高温になるにつれて激しく脱炭酸を起している。回収率はいずれの場合も, 高温になると POB が減少し SA が急増しており, 280°C では POB は微量で SA が大部分を占めるという結果を示した。POB ジカリウムは, 炭酸カリウム添加時でも 4-OIP を生成せず, SA ジカリウムの場合と著しく異なった。なお第4報表6の POB モノカリウムの結果と, 今回の POB の結果が相違していることから, $\text{POB} \rightarrow \text{POB モノカリウム}$ の反応速度は遅いと思われる。SA, POB, いずれの場合も, 炭酸カリウム無添加の時は, 添加の時に較べて, 激しく脱炭酸することがわかった。

IV. 結 論

本報の炭酸カリウム添加による石炭酸のカルボキシル化反応は, 第4報の石炭酸カリウムのカルボキシル化反応に類似した点も見うけられるので, 次式のような反応過程を通るのではないかと考えられる。

しかしながら,

(1) 生成オキシ酸量が 200°C 以下では極めて少量で 250°C で 60% と急増すること (全酸収率の点で相当な相違を示している)。

(2) 同一反応条件では SA と POB の比が第4報の結果と相当異なっていること (オルト・パラ配向性が異なっている)。

(3) 安定性にも相違が認められること (カルボキシル化の促進程度)。

(4) 安定性の結果から炭酸カリウムと石炭酸の反応が抑制されること (溶媒効果)。

などから, POB, SA は上式の過程を経てのみ生成すると考えることは疑問であり, これ以外の過程もあるのではないかと考えられる。いずれにしても, このような DMF 特有の溶媒効果については, さらに検討すべきものと思われる。

終りに, 本研究に協力していただいた野中皓司, 市村禎二郎両君に深く感謝致します。

文 献

- 1) 平尾, 有合化 **24** 1051 (1966)
- 2) 平尾, 原, 喜多村, 有合化 **25** 66 (1967)
- 3) 平尾, 大田, 末田, 原, 有合化 **25** 412 (1967)

一書 評—

講座 有機反応機構 励起状態の化学 坪 村 宏著

励起状態の物理・化学は現在激しく発展しつつある分野であるが, 本書は励起状態の化学を現在の学問水準のおよぶ限りにおいてできるだけ理論的に体系化しつつ, 読者にわかりやすく説明することを目的としている。

本書の特色は, 分子の励起状態の過程, ケイ光, リン光の過程, 三重項状態, 分子化合物, 光化学反応, フリーラジカルの構造等を, 基礎事項から最新の知見に到るまで, 理論的にしかも著者の統一した見解に基づき平易に書かれていることである。全体の構成は, 1章 励起過程と励起分子の挙動, 2章 三重項分子の化学的性質, 3章 電子移動過程, 4章 光化学反応の 2, 3 について, 5章 フリーラジカルの生成と捕捉, となっている。特に3章と4章は, ケイ光, リン光等の分光学的測定から得られる静的な結果から電子移動過程および反応への適用を述べ, 動的な反応機構やその中間体等の問題の取り扱い方を, 160 報の文献を紹介しながら説明している。特に 1965 年に Wood と Hoffmann らによって発表された分子内環化と開裂および分子環化の光反応と熱反応の差による選択性の相違を分子軌道によって説明し, 有機反応機構を論ずる際, 量子化学的取り扱いがきわめて有効であることを解説している。したがって, この分野の考え方を取り入れることは, 今後の有機反応機構に大きな収穫を期待できるように思われ, 将来の有機反応論の発展にかながみ, 初学者のみならず専門の研究者にもぜひ一読をすすめたい書物である。

(荒井弘通)