(昭和41年8月19日受理)

ジメチル安息香酸およびプソイドキュメンの アルカリ性過マンガン酸カリウム酸化

同 前 保 彦*・藤 島 静*

The Alkaline Permanganate Oxidation of Dimethylbenzoic
Acids and Pseudocumene

Yasuhiko DOZEN* and Shizu FUJISHIMA*

Potassium permanganate oxidation of alkyl benzoic acids and pseudocumene has been carried out in an aqueous alkaline solution. 2,4- and 2,5-Dimethylbenzoic acids gave 2-methylterephthalic acid and 4-methylisophthalic acid, respectively, as an intermediate in the preparation of trimellitic acid. In the oxidation of 3,4-dimethylbenzoic acid and competitive oxidation of isomeric toluic acids, the relative reactivity of the methyl groups has been established, as follows: *para* > *meta* > *ortho*. By partial oxidation of mesitoic acid, 2,6-dimethylterephthalic acid was obtained as main product. In the case of pseudocumene, 2,4- and 3,4-dimethylbenzoic, 2-methylterephthalic, and 4-methylisophthalic acids were produced as intermediate products. Their formations were explained by the difference in relative reactivities of the methyl groups.

I. は し が き

2,4-および3,4-ジメチル安息香酸を過マンガン酸カリウム酸化すると2-メチルテレフタル酸を、2,5-ジメチル安息香酸からは4-メチルイソフタル酸を生成することはBentleyおよびPerkin¹⁾によって報告されている。またプソイドキュメンを過マンガン酸カリウム酸化するとトリメリット酸が合成されることはよく知られている²⁾がその中間生成物については報告がみあたらない。

われわれは、2,4-, 2,5-および3,4-ジメチル安息香酸のアルカリ性過マンガン酸カリウム酸化およびトルイル酸異性体の競争酸化から、メチル基の過マンガン酸カリウムに対する反応性が*p*-, *m*-, *o*-の順に低下することを確認した。プソイドキュメンの酸化においても、その中間生成物がメチル基の反応性の差によって説明できるこ

とが明らかになったのでここに報告する。

II. 実 験*

1. 試料 トルイル酸は既報³⁾の方法にしたがって合成した。また*o*-, *m*-および*p*-キシレンに無水塩化アルミニウムおよび無水酢酸を作用させてそれぞれ3,4-, 2,4-および2,5-ジメチルアセトフェノン⁴⁾を合成し^{4,5)}、これらのケトンの次亜臭素酸ナトリウム酸化により対応するジメチル安息香酸を合成した。3,4-ジメチル安息香酸は m.p. 165.5~166.5°C (文献値 166°C⁶⁾)、2,4-ジメチル安息香酸は m.p. 125~126°C (文献値 125~126°C⁷⁾) および 2,5-ジメチル安息香酸は m.p. 133~134°C (文献値 132°C⁸⁾, 134~135°C⁹⁾) であった。メシトイル酸は Barnes¹⁰⁾ の方法により合成したもので、m.p. 151.5~152.5°C であった (文献値 152°C¹¹⁾)。 *o*-, *m*-および *p*-キシレンは試薬級品 (純度 95% 以上) をそのまま使用

* 大阪工業技術試験所 (大阪府池田市緑ヶ丘)

* Government Industrial Research Institute, Osaka (Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka)

* 赤外スペクトル日は立赤外分光光度計 EPI SII 型により、元素分析は柳本 C.H.N. コーダーにより測定した。

した。プソイドキュメンは Maxwell および Adams の方法¹²⁾を改良して *p*-キシレンから作り, podbielniak 分留装置 (理論段数 50 段) を使用して一定沸点留分 (b.p. 165°C) を集めた。この留分はガスクロマトグラフィー分析の結果, *p*-キシレン含有量は $2 \times 10^{-4}\%$ (面積比から) にすぎなかった。

2. 反応方法

i. ジメチル安息香酸の酸化 かきまぜ機, 還流冷却器および温度計を付した 1 l 三口フラスコにジメチル安息香酸 (2, 4-, 2, 5-または 3, 4-異性体) 5.0 g (0.0333 mol), 水酸化ナトリウム 1.5 g (0.0375 mol) および水 200 ml を入れ, 約 70°C に保った水浴中において, かきまぜながら過マンガン酸カリウム 5.3 g (0.0335 mol), 8.0 g (0.0506 mol) または 10.6 g (0.0670 mol) の水溶液 300 ml を加え, 70~75°C において過マンガン酸カリウムの色が消失するまで反応させた。二酸化マンガン分離, ロ液を塩酸性とし, 析出した白色結晶をろ別, ロ液を 2 回エーテル抽出した (各 200 ml)。最後に残った水溶液を蒸発乾固後さらにエーテル抽出 (Soxhlet) した。エーテル液を合し, エーテルを蒸留して白色の結晶をえた。さきにくれた白色結晶およびエーテル液からえられた結晶をそれぞれジアゾメタンでエステル化後ガスクロマトグラフィー分析を行った。

ii. トルイル酸異性体の競争酸化 1 l 三口フラスコに *o*-および *p*-トルイル酸 (または *o*-および *m*-, あるいは *m*-および *p*-トルイル酸) 各 4.5 g (0.0331 mol), 水酸化ナトリウム 3.0 g (0.0745 mol) および水 200 ml を入れ, 溶解後過マンガン酸カリウム 5.3 g (0.0335 mol) の水溶液 300 ml を添加して 2.i におけると同様に反応, 処理および分析を行った。

iii. プソイドキュメンの酸化 1 l 三口フラスコに水酸化ナトリウム 5.6 g (0.140 mol) および水 500 ml を入れ, 過マンガン酸カリウム 18 g (0.114 mol) およびプソイドキュメン 12.0 g (0.100 mol) を加え, 70~75°C においてかきまぜながら反応させた。2 hr 後にメタノールを加えて未反応の過マンガン酸カリウムを分解, 水蒸気蒸留により未反応プソイドキュメン 7.2 g (60%) を回収した。蒸留残分は二酸化マンガン分離後塩酸性とし, エーテル抽出した。水溶液を蒸発乾固後さらにエーテル抽出 (Soxhlet) した。エーテル液を合し, エーテルを蒸留して残ったカルボン酸をジアゾメタンによりエステル化後ガスクロマトグラフィー分析を行った。

iv. キシレンおよびプソイドキュメンの競争酸化 1 l 三口フラスコに水酸化ナトリウム 4.0 g (0.100

mol) および水 500 ml を入れ, *o*-または *p*-キシレン 4.4 g (0.0415 mol) およびプソイドキュメン 5.0 g (0.0415 mol) ならびに過マンガン酸カリウム 14 g (0.0886 mol) を添加して 70~75°C においてかきまぜながら反応させた。3 hr 後にメタノール添加により未反応の過マンガン酸カリウムを分解, 水蒸気蒸留に付して未反応キシレンおよびプソイドキュメンを回収した。蒸留残分は 2.iii におけると同様に処理ならびに分析を行った。

3. 分析方法 生成したカルボン酸約 0.3 g をエーテル 50 ml に溶解, 外部を氷水冷却下に過剰のジアゾメタンのエーテル液を添加, エステル化後エーテルおよび過剰のジアゾメタンを室温において減圧下に蒸発させた。エステルを少量の酢酸エチルに溶解してガスクロマトグラフィー分析を行った。ガスクロマトグラフは島津 GC-1B 型を使用し, 担体は Silicone DC 550 25% 付 Shimalite (4 mm×1.5 m) を用いた。カラム温度は 190°C, キャリヤース He の流速は 80 ml/min である。定量は各成分の絶対検量線からそれぞれの g 数を算出し, 全体を 100 として重量%により行った。本ガスクロマトグラフィーによる既知エステルの保持時間を表 1 に示した。

表 1 エステルの保持時間 (min.)

<i>o</i> -トルイル酸メチルエステル	2.7
<i>m</i> -トルイル酸メチルエステル	3.2
<i>p</i> -トルイル酸メチルエステル	3.4
2, 4-ジメチル安息香酸メチルエステル	4.4
2, 5-ジメチル安息香酸メチルエステル	4.7
3, 4-ジメチル安息香酸メチルエステル	5.7
フタル酸ジメチルエステル	11.5
テレフタル酸ジメチルエステル	12.0
イソフタル酸ジメチルエステル	13.0
4-メチルフタル酸ジメチルエステル	17.1
2-メチルテレフタル酸ジメチルエステル	17.5
4-メチルイソフタル酸ジメチルエステル	18.5
トリメリト酸トリメチルエステル	65

4. 反応生成物の確認

i. 2-メチルテレフタル酸 2 l 三口フラスコに 2, 4-ジメチル安息香酸 15.0 g (0.100 mol) および水酸化ナトリウム 4.5 g (0.112 mol) および水 1 l を入れ, 過マンガン酸カリウム 50 g (0.316 mol) を添加して 70~75°C に 4 hr かきまぜながら反応させた。未反応の過マンガン酸カリウムをメタノール添加により分解, 二酸化マンガンをろ別した。そのロ液を塩酸性にして生じた沈殿 (8.9 g) をメタノールと硫酸でエステル化後メタノールから再結晶により 2-メチルテレフタル酸ジメチルエステル (5.3 g) をえた; m.p. 69.5~71.5°C。既知品

(m.p. 72~73°C¹³⁾) との混融 (m.m.p. 70.5~71.5°C)

および赤外スペクトルの比較により同定した。

ロ液を2回エーテル抽出(各 300 ml), エーテルを蒸留して粗トリメリット酸(9.1g)をえた; m.p. 220~225°C (dec.)。これをメタノールと硫酸でエステル化してトリメチルエステル (b.p. 162°C/3.5 mmHg) をえた。元素分析は実測値: C, 57.57%; H, 4.73%。C₁₂H₁₂O₆ としての計算値: C, 57.14%; H, 4.70%。

ii. 4-メチルイソフタル酸 2,5-ジメチル安息香酸 15.0 g を過マンガン酸カリウム 40 g (0.254 mol) で 4. i におけると同様に酸化した。塩酸酸性にしてえられた結晶(9.9 g)をメタノールと硫酸でエステル化後メタノールから再結晶により 4-メチルイソフタル酸ジメチルエステル(5.4 g)をえた; m.p. 76.5~77.5°C。既知品 (m.p. 76.5~77.5°C¹³⁾) との混融ならびに赤外スペクトルの比較により同定した。水溶液のエーテル抽出により粗トリメリット酸(6.9 g)をえた。

iii. 2,6-ジメチルテレフタル酸 1 l ニッロフラスコに水酸化ナトリウム 1.5 g (0.0375 mol), メシトイル酸 5.5 g (0.0336 mol) および水 500 ml を入れ, 過マンガン酸カリウム 5.3 g (0.0336 mol) を添加, 50±3°C において過マンガン酸カリウムの色が消失するまでかきまぜながら反応させた(3 hr)。二酸マンガンを分離後塩酸酸性とし, 生じた沈殿(5.9 g)からメシトイル酸を除くためにベンゼン抽出した(Soxhlet)。ベンゼン不溶物(2.5 g)をメタノールと硫酸でエステル化後メタノールから3回再結晶して 2,6-ジメチルテレフタル酸-4-メチルエステル (m.p. 190~190.5°C, 文献値 190°C¹⁴⁾) をえた。元素分析は実測値: C, 63.52%; H, 5.86%。C₁₁H₁₂O₄ としての計算値: C, 63.45%; H, 5.81%。

III. 結果と考察

1. ジメチル安息香酸の酸化 過マンガン酸カリウム対 2,4-ジメチル安息香酸のモル比 1~2 の範囲における酸化の結果を表 2 に示したが, 2-メチルテレフタル酸が主生成物でありトリメリット酸が少量生成した。ガスクロマトグラフィーにより 4-メチルフタル酸は検出されなかった。この結果は *o*-メチル基よりも *p*-メチル基の酸化速度が大きいことを示している。*o*-メチル基の酸化がおそいのは立体障害によると考えられる。しかしここに生成した 2-メチルテレフタル酸のメチル基はさらに酸化され, トリメリット酸ができる。なお表 2 中, 最後の列の過マンガン酸カリウム対消費メチル基のモル比とは, 生成したジおよびトリカルボン酸から消費されたメチル基のモル数を算出し, この値で過マンガン酸カリ

表 2 ジメチル安息香酸の酸化^{a)}

ジメチル安息香酸	過マンガン酸カリウム対ジメチル安息香酸モル比	ジメチル安息香酸変化率(%)	反応物組成 (mol%)			過マンガン酸カリウム対消費メチル基モル比
			2-メチルテレフタル酸	4-メチルイソフタル酸	トリメリット酸	
2,4-	1.0	51	96	0	4	1.9
	1.5	71	93	0	7	1.9
	2.0	85	87	0	13	2.0
2,5-	1.0	49	0	96	4	2.0
	1.5	69	0	91	9	1.9
	2.0	84	0	82	18	2.0
3,4-	1.0	54	70	30	0	1.9
	1.5	75	73	20	7	1.9
	2.0	94	66	22	12	1.9

a) 反応温度 70~75°C, 反応時間: 過マンガン酸カリウム対ジメチル安息香酸のモル比 1.0, 1.5 および 2.0 において, それぞれ 60, 90 および 120 分。

ウムのモル数を除した値, すなわち生成カルボン酸量を消費メチル基量とみなして, この 1 mol 当りの消費過マンガン酸カリウムの mol 数で, 後述の表 3 においても同様の意である。

2,5-ジメチル安息香酸の酸化においては, *m*-メチル基が選択的に酸化されて 4-メチルイソフタル酸が生成した。

3,4-ジメチル安息香酸からは, 2-メチルテレフタル酸および 4-メチルイソフタル酸が同時に生成した。生成物の比率から, *m*-メチル基よりも *p*-メチル基の反応の速度が大きいことがわかる。過マンガン酸カリウム対ジメチル安息香酸のモル比が 1, 1.5 および 2 の場合, *p*-:*m*-メチル基の酸化の速度比はそれぞれ 2.3, 3.7 および 3.0 で, 使用した過マンガン酸カリウム量の上記の比に対する影響は認められなかった。

表 2 に示したように, 1 モルのメチル基をカルボキシル基に酸化するのに過マンガン酸カリウム約 2 モルを消費した。これはよく知られたアルカリ水溶液における過マンガン酸カリウム酸化の化学量論式によって説明できる。

以上の結果は, 2,4-および 3,4-ジメチル安息香酸の過マンガン酸カリウム酸化により 2-メチルテレフタル酸を生成し, 2,5-ジメチル安息香酸から 4-メチルイソフタル酸をえた Bentley および Perkin¹⁾ の報告と大体一致する。

2. トルイル酸異性体の競争酸化 トルイル酸異性体各 2 種の等量混合物の過マンガン酸カリウム酸化によってえられた結果を表 3 に示した。

p-および *o*-トルイル酸混合物から生成したテレフタ

表 3 トルイル酸類の競争酸化^{a)}

トルイル酸	反応時間 (min)	反応物組成 (mol %)						過マンガン酸カリウム対消費メチル基のモル比
		o-トルイル酸	m-トルイル酸	p-トルイル酸	フタル酸	イソフタル酸	テレフタル酸	
o-+p-	55	46	—	32	3	—	19	2.2
o-+m-	60	43	32	—	9	16	—	2.1
m-+p-	40	—	41 ^{b)}	36 ^{b)}	—	6	16	1.9

a) 反応温度 70~75°C

b) ガスクロマトグラフィーでは分離できないので、減圧蒸留によりトルイル酸メチルエステル留分を捕集し、*m*-異性体は 995cm⁻¹、*p*-異性体は 1015 cm⁻¹ について赤外スペクトル分析 (二硫化炭素溶液) により求めた。

ル酸：フタル酸のモル比は 6.3、*m*-および *o*-トルイル酸混合物からのイソフタル酸：フタル酸のモル比は 1.8 であった。この両者から求めた *p*：*m*-比は 3.5 となる。これは *p*-トルイル酸と *m*-トルイル酸混合物からえられた *p*：*m*-比 2.7 に近い。また 3,4-ジメチル安息香酸の酸化からえられた *p*：*m*-メチル基の酸化生成物のモル比 (2.3~3.7) と大体一致する。

トルイル酸の酸化においても、1モルのメチル基をカルボキシル基に酸化するのに過マンガン酸カリウム約2モルを要した (表3)。これは (1) の化学量論式によって説明できる。

3. メシトイル酸の酸化 メシトイル酸を過マンガン酸カリウム酸化し、生成物をメタノールと硫酸でエステル化したものは m.p. 190~190.5°C で、2,6-ジメチルテレフタル酸-4-メチルエステル (2) として確認した。すなわち上記酸化によって、2,6-ジメチルテレフタル酸 (1) が生成したもので、この結果もカルボキシル基に対して *o*-メチル基が *p*-メチル基よりも酸化速度が小さいことを示している。

4. プソイドキュメンおよびキシレンの酸化 プソイドキュメンの酸化生成物を表4に示した。初期反応生成物であるジメチル安息香酸をさらに確認するために、ジアゾメタンによるエステル化後分留しジメチル安

表 4 プソイドキュメン酸化生成物の組成^{a)}

生成物	mol %
2,4-ジメチル安息香酸	8
3,4-ジメチル安息香酸	4
2-メチルテレフタル酸	32
4-メチルイソフタル酸	6
トリメリト酸	50

a) 反応温度70~75°C, 反応時間 2hr, プソイドキュメンの変化率は 40%

息香酸メチルエステル留分 (b.p. 90°C/5 mmHg, 0.1 g, ガスクロマトグラフィーの結果 8% の 2-メチルテレフタル酸ジメチルエステルを含有) の赤外スペクトルを測定した。これによると、2,4-ジメチル安息香酸メチルエステルの 1240, 925, 878, 768, 721 および 690 cm⁻¹ ならびに 3,4-ジメチル安息香酸メチルエステルの 1220, 788 および 758 cm⁻¹ の吸収帯が認められた。2,5-ジメチル安息香酸メチルエステルの 780, 740 および 673 cm⁻¹ の吸収帯も弱く出現したが、これらは混在する 2-メチルテレフタル酸ジメチルエステルにも帰属できるため、2,5-ジメチル安息香酸ができていてもきわめてわずかと考えられる。以上のことは 1-および 4-位のメチル基が酸化されやすいことを示しており、さらにこの結果は隣接したメチル基の立体障害よりもむしろメチル基の電子の効果によってもたらされると考えられる。表4の二塩基酸の組成は、一塩基酸のメチル基の反応性の差から理解できる。

表 5 *p*-または *o*-キシレンとプソイドキュメンの競争酸化生成物の組成^{a)}

	<i>p</i> -キシレンおよびプソイドキュメン	<i>o</i> -キシレンおよびプソイドキュメン
変化率		
キシレン	26%	24%
プソイドキュメン	23	20
キシレンからの生成物の組成		
トルイル酸	15	57
フタル酸	—	43
テレフタル酸	85	—
プソイドキュメンからの生成物の組成		
2,4-ジメチル安息香酸	3	8
3,4-ジメチル安息香酸	2	1
2-メチルテレフタル酸	36	34
4-メチルイソフタル酸	21	15
トリメリト酸	36	40

a) 反応温度 70~75°C, 反応時間 3hr

プソイドキュメンと *p*-または *o*-キシレンの競争酸化の結果を表5に示した。プソイドキュメンとキシレンはほぼ同じ変化率を示しており、しかも両者の変化率の合

計はプソイドキュメン単独の酸化のときの変化率にほぼ一致した。これはプソイドキュメンおよびキシレンの水溶液への溶解がこの反応の律速段階であることを示すものと考えられる。生成したカルボン酸の組成は、それぞれトルイル酸およびジメチル安息香酸の酸化によってえられたメチル基の相対的反応性の差から説明することができる。

Nightingale および Hucker⁹⁾ は 2-*n*-ブチル-*p*-キシレン、4-*n*-ブチル-*m*-キシレンおよび 2-イソブチル-*p*-キシレンの過マンガン酸カリウム酸化によって、それぞれ 2-*n*-ブチル、2-メチル-および 2-イソブチルテレフタル酸をえている。プソイドキュメンの酸化の結果から、これら 2-アルキルテレフタル酸は、1-および 4-位のアルキル基の選択的酸化によって生成したと考えられる。

一方、他の酸化剤によるプソイドキュメンの酸化においても、1-および 4-位のメチル基がまず酸化を受けることは興味深い。すなわち、Bentley および Perkin¹⁾ は硝酸酸化生成物から 2, 4-および 3, 4-ジメチル安息香酸、2-メチルテレフタル酸ならびに 4-メチルイソフタル酸を単離している。Fichter および Schetty¹⁵⁾ は電解酸化によって 2, 4-および 3, 4-ジメチルベンズアルデヒドならびに 2, 4-および 3, 4-ジメチル安息香酸をえている。Ciamician および Silber⁶⁾ は水の共存において、日光照射の下に自動酸化させて 2, 4-および 3, 4-ジメチル安息香酸の生成を確認している。Bruson および Vaitekunas¹⁷⁾ は酢酸コバルトを触媒、酢酸を溶媒とする加圧空気酸化により、2-メチルテレフタル酸および 4-メチルイソフタル酸を 65 : 35 のモル比でえている。

これらの結果と比較して、アルカリ性過マンガン酸カ

リウム酸化はラジカル機構に基づくと考えられるが、さらに研究が必要である。

終りにご指導を賜った京都大学工学部新宮春男教授に感謝の意を表する。

(1966 年 4 月 日本化学会第 19 年会にて講演)

文 献

- 1) W.H. Bentley, W.H. Perkin Jr., *J. Chem. Soc.* **71** 157 (1897)
- 2) W. Schultz, *Ann.* **359** 143 (1908)
- 3) 同前, 新宮, 工化 **67** 581 (1964); 大工 試季報 **15** 202 (1964)
- 4) C.R. Noller, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **46** 1889 (1924)
- 5) G.A. Olah, M.E. Mofatt, S.J. Kuhn, B.A. Hardie, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 2198 (1964)
- 6) F. Lell, E. Benz, *Ber.* **24** 2115 (1891)
- 7) O. Jacobsen, *Ber.* **11** 18 (1878)
- 8) O. Jacobsen, *Ber.* **14** 2111 (1881)
- 9) D.V. Nightingale, H.B. Hucker, *J. Org. Chem.* **18** 1529 (1953)
- 10) R.P. Barnes, "*Organic Synthesis*" **21** 77 (1941)
- 11) P. Jannash, M. Weiler, *Ber.* **27** 3447 (1894)
- 12) R.W. Maxwell, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **52** 2962 (1930)
- 13) 同前, 新宮, 大工 試季報 **15** 45 (1964)
- 14) M. Cachia, H. Wahl, *Bull. Soc. Chim. France* **1958** 313
- 15) F. Fichter, G. Schetty, *Helv. Chim. Acta* **20** 150 (1937)
- 16) G. Ciamician, P. Silber, *Ber.* **46** 417 (1913)
- 17) A. Bruson, A.A. Vaitekunas (to Olin Mathieson Chemical Corp.); *BP* 839,738 (1960); *C. A.* **54** 24559 d (1960); *USP* 3,008,983 (1961); *Chem. Zentr.* **1963** 12601