(昭和 48 年 7 月 13 日受理)

酸性ガスによる *p*-ジイソプロピルベンゼンジハイドロパーオキシドの分解によるヒドロキノン生成反応[†]

湯 本 高 在*

Hydroquinone Formation from the Cleavage of *p*-Diisopropylbenzene
Dihydroperoxide by Gaseous Acids

Synthesis of Phenols from Propylene. IV

Takaari YUMOTO*

Decomposition of *p*-diisopropylbenzene dihydroperoxide in a benzene solution by hydrogen chloride could be carried out quantitatively in a saturated benzene solution at the temperature range of 20~40°C, and its yield was 92~93%, while that of acetone was found in 73~77%.

The formed hydroquinone was highly pure (98%).

Similar decomposition also took place by using SO₂. However, the decomposition by hydrochloric acid gas gave a better result.

概 要

p-ジイソプロピルベンゼン・ジハイドロパーオキシドの分解は塩化水素ガスで飽和したベンゼン溶液中で定量的に行なうことができ、ヒドロキノンの収率は 92~93% で、アセトンの収率は 73~77% であった。

得られたヒドロキノンの純度は良好 (98%) であった。また亜硫酸ガスでも同様の分解を行なうことができた。

I. 緒 言

p-ジイソプロピルベンゼン・ジハイドロパーオキシド (以下 DHPO と略記する) のベンゼン溶液中での

[†] プロピレンよりフェノール類の合成に関する研究 (第 4 報)

前報 (第 3 報), 湯本高在, 日化 1973 2240 (イソプロピルベンゼン類からナフタレンへのイソプロピル転移)

* 名古屋工業技術試験所 ()

* Government Industrial Research Institute, Nagoya ()

酸性ガス (塩化水素, 亜硫酸ガス) による分解によって定量的にヒドロキノンを得ることができたので, これらの結果について報告する^{1,2)}。

II. 実験方法

1. 原料 DHPO は既報³⁾により酸化して得たものを再結晶し, 主として融点 139~141°C, 純度 87.3% のものを, また一部の実験には純度 89.5 および 89.9% のものを使用した。各種溶媒は市販特級品を常法により脱水精製して用いた。なおベンゼンなどについては金属ナトリウムで乾燥後, 初留分を相当量留去したのち中留分を用いた。

2. 分析方法 DHPO はヨウ素滴定法⁴⁾で, 塩化水素は 0.1 N 酒性カリ溶液で中和滴定した。またアセトンはヒドロキシルアミン法⁵⁾で定量した。ヒドロキノン は Perkin Elmer 900 型ガスクロを用いて次のような条件で昇温分析した。

カラム: シリコングリース 1/4" 2 m, 温度 175~280°C, He 流速 23 ml/min, ブリッジ電流 150 mA, 昇温速度 10°C/min, 検出器 HWD。

3. 分解方法 塩化水素ガスを用いた場合を例にして説明すると、50 ml の茄子フラスコにベンゼン 10 ml と DHPO を 0.04 g 加えて一定温度に保ち、500 ml の乾燥塩化水素ガスを 30 分間通じたのちに 1~5 時間同温度に保った。一夜放置後ベンゼンを傾斜法により分けたのち 10 ml のベンゼンで洗浄し残部を減圧乾燥した後秤量し粗ヒドロキノンとした。

副生アセトン、回収ベンゼンに炭酸カルシウム 5 g を添加一夜放置後ろ過し、この 5 ml をヒドロキシルアミン法により定量した⁵⁾。

III. 実験結果および考察

得られたヒドロキノンの融点は 168~169°C (未補正) で紫外吸収スペクトル (溶媒 EtOH で 294 m μ) および赤外吸収スペクトルからヒドロキノンと認められた。

1. DHPO の塩化水素ガスによる分解 本分解反応はベンゼン溶媒中で行う場合、DHPO と塩化水素ガスのそれぞれの溶解度が問題となる。そこでそれぞれの溶解度を常法により測定した結果^{6,7)}、DHPO の溶解度は温度の上昇とともに増加するが、塩化水素ガスはこの逆に減少し $[\text{HCl}]/[\text{DHPO}]$ の値は温度上昇とともに 20°C で 6.37 から 80°C で 0.017 と減少し、低温ほど大きいことがわかった。これは本方法では硫酸分解法^{1,2)}、に比較して DHPO モル当たりの酸のモル量が低温ほど大きいことを意味している。また生成ヒドロキノンはベンゼン中にほとんど不溶 (0.2 g/l) で反応系から除外されることも反応を容易に進行させる原因と思われる。

DHPO のベンゼン中での塩化水素ガスによる分解結果を表 1 に示した。

表 1 Effects of the reaction temperature and the amounts of DHPO on the yields of hydroquinone and acetone^{a)}

Reaction temp. (°C)	DHPO ($\times 10^{-3}$ mol)	Hydroquinone purity (%)	Yield (mol %)	
			Hydroquinone ^{b)}	Acetone
20	4.04	98.4	93	73
30	"	97.9	92	77
40	"	98.0	92	76
50	"	97.3	88	"
60	"	97.0	81	60
70	"	97.4	73	65
20	4.04	98.4	93	73
"	8.09	98.1	"	87
"	20.22	98.7	92	85
"	40.45	97.2	75	80

a) Conditions: DHPO (89.9%), benzene 20 ml, HCl gas 1 l, reaction time 3 hrs.

b) Hydroquinone have a melting point of 168~169°C (Uncorrected.).

表の結果から、ヒドロキノンは 92~93% の高収率で得られることがわかった。得た結晶は柱状で無色透明から紅藤色を示し、反応温度 50°C 以上では強く着色した。また 80°C では爆発的に分解し油状物が得られたが、この油状物からは樹脂状物質が得られたのみであった。

また表から溶媒ベンゼンに対する溶解度以上の DHPO が存在しても、分解は容易に進行し収率はそれほど低下しないことがわかった。

表に示した以上の反応時間では黒色樹脂の混入および酸化などが原因と考えられる着色がヒドロキノンに生じた。

同一条件で各種溶媒を用いた予備実験では DHPO の溶解度の大きいアセトン、エーテルおよびアルコールでは樹脂が生成するのみで、芳香族系の溶媒ではベンゼン (93%) > トルエン (62%) > キシレン (40%) > ジイソプロピルベンゼン (検出) の順に収率が低下し、DHPO の溶解度の低い溶媒⁶⁾が良好であることがわかった。

以上の結果から、溶媒はベンゼンが最適であり、反応温度は 50°C 以下すなわち 20~40°C が適当と考えられる。塩化水素ガスによる DHPO の分解によって、ヒドロキノン、アセトン以外に主として樹脂が生成することから樹脂の構造確認を行なったのち、次のように考察した。

樹脂の IR スペクトルの測定から、ヒドロキノンに認められず、 α -メチルスチレン重合体に認められる CH_2 はさみ振動による吸収を波数 1402 cm^{-1} に、また $\text{C}=\text{C}$ 結合の面外振動と考えられる吸収を波数 960 cm^{-1} に認め⁸⁾、樹脂は式〔2〕の中間体 (1) の構造をもつ単量体の重合した樹脂であると推定された。

中間体 (1) の生成時の副生物は、 H_2O_2 の生成あるいは $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の生成の両方が考えられる。DHPO の酸素中の熱分解においてメタノールの生成が認められることおよび α -メチルスチレン誘導体は通常イオン重合を行なうことから、後者による中間体 (1) の重合は考えにくいことから、酸性溶媒中では H_2O_2 の生成が妥当と思われる。しかし反応系中に生成すると考えられる H_2O_2 の検出については、反応液の着色などの理由により分析⁹⁾できなかった。

上記の結果から黒色樹脂は、次式〔2〕で示するような α -メチルスチレン誘導体の重合によって生成すると考え、この重合は水素イオンの濃度によって次のように影響を受けると推察した。

すなわち水素イオン濃度の高い低温では〔1〕の反応が、高温では〔2〕の DHPO の単純分解による (1) の中

(1)

間不飽和物を経て樹脂の生成が主として行なわれると考えられる。すなわち〔1〕式の反応が進行している場合はヒドロキノンの重合禁止剂的性質あるいは水素イオンの存在のためか〔2〕の反応は抑制されて、樹脂が生成し難いのであろう。しかし分解温度の上昇とともに水素イオン濃度が減少すると中間体(1)の生成が徐々に増し80°Cでは〔2〕の反応が主となり、この場合に酸性溶媒中で中間体(1)とともに副生した H_2O_2 よりの OH^- が中間体(1)を重合させるアニオン重合により樹脂状物質が生成するものと推察される。

2. 亜硫酸ガスによる分解 塩化水素ガスによる分解と同様な方法で DHPO を亜硫酸ガスを飽和したベンゼン中で分解した結果を 表 2 に示した。表より亜硫酸ガスによる分解より得たヒドロキノンの純度は、塩化水素ガスによる分解の場合に比較して低い。しかし反応温度が 60°C に上昇するとともに純度がよくなり、不純物の生成が減少した。しかしこの方法では、得られたヒドロキノンは黄色より黄かっ色に着色しており、さらに精

表 2 Decomposition reaction with SO_2 gas^{a)}

Reaction temp. (°C)	DHPO ($\times 10^{-3}$ mol)	Hydroquinone purity (%)	Yield (mol%)	
			Hydroquinone	Acetone
20	4.04	51.5	58	
30	"	56.5	63	35
40	"	68.8	75	64
60	"	85.5	83	41
70	"	80.8	72	29

a) DHPO (89.9%), benzene 20 ml, SO_2 gas 1 l, reaction time 3 hrs

製する必要がある。

これに反して塩化水素ガスによる分解法によって得たヒドロキノンの純度は 97~98% で、その収率も 92~93% でありほぼ満足すべき結果が得られた。

(1958年11月6日 日本化学会東海支部大会において発表)

文 献

- 1) E.G.E. Hawkins, D.C. Quin, F.E. Salt, *Brit.* **1950** 641, 250
- 2) V.V. Fedorova, M.S. Beleńkii, I.D. Sinovich, L.A. Zinovéva, I.M. Lezhneva, F.A. Tokarena, *Sintez i Svoistva Monomerov, Akad. Nauk SSSR, Inst. Neftekhim. Sintez, Sb. Rabot. 12-oi [Drenadt. satoi] Konf. po Vysohomolekul, Soedin.* **1962** 189
- 3) 湯本高在, 名工技報 **5** 339 (1956)
- 4) R.D. Mair, A.J. Graupner, *Anal. Chem.* **36** 194 (1964); V.R. Kokatnur, M. Jelling, *J. Amer. Chem. Soc.* **63** 1432 (1941)
- 5) H.A. Iddles, C.E. Jackson, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **6** 456 (1934); H.A. Iddles, A.W. Low, B.D. Rosen, R.J. Hart, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **11** 102 (1939)
- 6) V.V. Fedorova, L.N. Chernysheva, I.A. Kaspárova, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **1967** 10, 1181
- 7) K. Wichert, *Naturwissenschaft* **26** 500 (1938)
- 8) J. Haslam, W. Soppet, H.A. Willis, *J. Appl. Chem.* **1** 118 (1952)
- 9) E. Collinson, A.J. Swallow, *Chem. Rev.* **56** 471 (1956)