

酸素に依るパラサイメンの酸化

(第2報) テレフタル酸の生成について

丸山和博・後藤良造

(木材化学第3研究室)

Kazukiyo MARUYAMA and Ryozo GOTO : Studies on Oxidation of p-Cymene by
Molecular Oxygen. (II) On the formation of Terephthalic acid.

テレフタル酸 ($p\text{-HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$) は合成繊維テリレン (Terylene) の構成体として最近頗るその生産が注目されるに至つた。パラサイメン ($p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) の酸化に依つて、テレフタル酸が生成することは良く知られているが、過マンガン酸加里水溶液で酸化することは、高価につき、且つ面倒な操作を含んでいる。又硝酸で酸化すると、主としてパラトルイル酸 ($p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$) が得られ、テレフタル酸の収量は非常に少ない。¹⁾ しかし最近硝酸と空気とを併用して五酸化バナジンの存在下でパラサイメンを酸化することに依つて、比較的好収量にテレフタル酸を生成し得ることが報告されている。²⁾ 筆者等はパラサイメンを酸素で酸化することに依つて、テレフタル酸を生成させようと試みた。酸素に依る常圧酸化に依つてテレフタル酸を生成させることは頗る困難であるから、酸化条件を苛酷にして、反応を促進させようとし、酸素の加圧下で、高温に依る酸化を試みた。予期した通り、反応は比較的速かに進行し、最高約60%の収量でテレフタル酸を得た。

実験結果並びにその考察

反応液の混合相の状態について各種の予備実験を行つた結果次のことが明かになつた。

- i) 反応の危険性は反応系に多量の水を混入することに依つて回避される。
- ii) 加える水相が酸性であるか、アルカリ性であるかは反応に大きく影響する。酸性では酸の収量が悪く、黒褐色の重合物を多量に生成し、アルカリ性では、褐色重合物の生成が全然なく、反応が順調に進行する。蓋し酸性における重合物の生成は、ヒドロパーオキシドが酸分解して、フェノール類並びにカルボニル化合物を生成することを考慮すれば、当然のことと思われる。(註)
- iii) 反応系中の水相のアルカリ濃度の大小、並びに酸素圧は、反応結果に差して影響を及ぼさ

註) フェノール類とカルボニル化合物の重合はペークライトの生成に其の好列が見られる。

ない。

そこでこれ等の点に留意して実験を行つた。

1) パラサイメンの加圧酸素下における酸化

反応容器としては振盪式 11 入オートクレーブを用いた。パラサイメン 10 gr に水 300 cc と触媒とを加えこれを苛性曹達及び炭酸曹達でアルカリ性にし、更にこれに酸素 35 気圧/cm²を圧入し、反応温度を 70 °C から 225 °C 迄色々に変え、反応時間を24時間として酸化を行つた。反応終了後の反応液はこれをオートクレーブから取り出して、濾過し石油ベンゼンを加えて油性成分を抽出した。抽出後の水溶液はこれを塩酸で酸性にし、沈澱して来る固体酸性成分を濾別した。その際

Table 1

No.	Reaction temp.	Alkali solution used	Catalyst	Acid (Solid)		Oil recovered		Yield of acid	Conversion	CO ₂
	(°C)	(300 cc)	(gr)	(gr)	Components	(gr)	Components	(%)	(%)	
1	200	3N. NaOH	—	1.6	Terephthalic	7.0	p-Cymene. p-methylacetophenone.	50	30	+
2	70 } 80	0.5N. NaOH	Cr ₂ O ₃ 0.5	1.8	Cumic	8.0	p-Cymene. p-methylacetophenone. Peroxide.	77	20	—
3	140 } 150	2N. NaOH	Cr ₂ O ₃ 0.5	2.4	Cumic p-Toluic. Terephthalic.	7.6	“	—	24	+
4	160	0.5N. NaOH	Nitrobenzene 0.1	2.2	Cumic. p-Toluic. Terephthalic.	6.1	“	—	39	+
5	170 } 180	0.5N. NaOH	Cr ₂ O ₃ 0.5	2.3	p-Toluic. Terephthalic.	6.4	“	—	36	+
6	180 } 190	1N. NaOH	Cobaltic Ammonium Sulphate 0.5	2.6	Terephthalic	6.4	“	60	36	+
7	180 } 200	1N. NaOH	Active carbon 0.5	1.9	p-Toluic. Terephthalic	5.4	“	—	46	+
8	180 } 200	1N. NaOH	Cr ₂ O ₃ 0.5	3.0	Terephthalic	4.5	“	46	55	+
9	190	1N. Na ₂ CO ₃	I ₂ 0.2 Cr ₂ O ₃ 0.5	6.0	“	1.5	p-methylacetophenone	59	85	—
10	170 } 190	1N. Na ₂ CO ₃	I ₂ 0.1	3.0	“	5.0	“	50	50	—
11	200	0.5N. NaOH	Nitrobenzene 0.1	4.0	“	2.5	“	45	75	+
12	225	1N. Na ₂ CO ₃	I ₂ 0.1 Cr ₂ O ₃ 0.5	3.5	“	2.2	“	37	78	—
13	190	Ca CO ₃ (0.3 mol)	I ₂ 0.1 Cr ₂ O ₃ 0.5	2.2	“	0.2	—	16	98	—

多量のガスが発生した。このガスは赤熱した還元銅を酸化せず、苛性カリに溶解水酸化カルシウム水溶液から炭酸カルシウムを生成することから炭酸ガスであると認定したが各実験について定量はしなかつた。尙固体酸性成分を濾過した後の濾液については、この中に存在すると考えられる還元性を有する水溶性酸性成分の量を知るために、濾液中に炭酸カルシウムを過剰に投入して酸性物質をカルシウム塩とし、硫酸で処理した後、濾液を過マンガン酸加里水溶液で滴定し、これを蟻酸 ($\text{H}\cdot\text{COOH}$) に依るものとして計算したが、その量は各実験において、凡て、小数点以下の僅少な数値であつた。回収油性成分については、ヨードホルム反応を行い、消費された沃度を、凡て、パラメチルアセトフェノン ($\text{p}\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$) として定量した。実験結果は Table 1 に示す通りである。

回収油中のパラメチルアセトフェノンは実験 No. 1 では30%、No. 2 ~ No. 8 では 10~20%、No. 9 ~ No. 13 迄は 80~90% であつた。固体酸性成分の分析で、テレフタル酸としたものは、見掛上融点を有せずして昇華し易く、ジメチルエステルにすると融点 $138\sim 140^\circ\text{C}$ を示すものである。しかしこれをペーパークロマトグラフィーにかけると、即ち22.6%アンモニヤ水飽和の n-ブタノールをを展開液としたペーパークロマトグラムでは、尙クミン酸 ($\text{p}\text{-HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、パラトルイル酸が僅少なながら存在することが認められた。固体酸性成分が完全にテレフタル酸だけになるのは、反応温度が $190^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 附近の場合である。反応温度をこれ以上高くすると、却つて酸の収量は減少する。(実験 No. 12 参照) 更に固体酸性成分を濾過した後の濾液の一部をとり、これをクロロホルムで抽出して、ペーパークロマトグラフィーにかけると、クミン酸、パラトルイル酸、テレフタル酸等のスポット以外に 1~2 のスポットを生じるが、これについてはその量が僅少なために定性し得なかつた。Table 1 から判るように、=酸化クロム、沃度、ニトロベンゼン、硫酸コバルトアンモンは反応を促進し、特に=酸化クロム、沃度の併用はこれを強く促進する。

2) 炭酸ガスの生成

酸素加圧下で、高温に於て、パラサイメンのベンゼン核が、開裂を受けるものかどうかを検べる為に、この実験を行つた。容器は1)の場合と同じオートクレーブを使用し、反応条件を次の様に定めた。

パラサイメン	10 gr.	2.5N 苛性曹達溶液	165 cc.
二酸化クロム	0.5 gr.	反応時間	48時間
圧入酸素	35気圧/cm ²	反応温度	200°C

反応終了後の反応液の分析は、1)の場合と同様にして行つた。苛性曹達水溶液には、塩酸を加えて酸性にし、固体酸性成分が沈澱すると同時に生成する炭酸ガスをその容量で測定した。実験結果は次の通りである。

使用パラサイメン	10 gr.	0.075 mol.
テレフタル酸	3.1 gr.	0.018 mol.
回収油性成分 註)	3.5 gr.	0.026 mol.

炭酸ガス 3.65 l (20°C) 0.161 mol.

パラサイメンが、テレフタル酸並びにパラメチルアセトフェノンになるときに、切断されたメチル基が、全部炭酸ガスになつたと仮定しても、

$0.018 \times 2 + 0.026 = 0.062$ (mol) に相当するだけの炭酸ガスしか生成しない筈であるから、上記の結果から、少くとも炭酸ガス 0.10 mol 位に相当するだけのパラサイメンがベンゼン核の開裂を受けたことが推定出来る。以上1), 2)の実験結果から見てテレフタル酸の収量が50~60%で最高収量となつて留るのは、ベンゼン核開裂の側反応によることは明かである。筆者等は、既に口頭³⁾においてパラメチルアセトフェノンの高温、酸素加圧下で酸化を論じ、ベンゼン核の開裂を伴うことを指摘した。パラサイメンからテレフタル酸を生成する際、中間生成体としてパラメチルアセトフェノンを生成するであらうということは、容易に推測されるところであつて、この過程が又一つの障壁となつていることも確かであらう。しかしこれら開裂の機構については今後の研究に俟たねばならない。

要 約

以上の実験結果を要約すると

- 1) パラサイメンの高温、酸素加圧下での酸化に依つて、最高60%の収量でテレフタル酸が生成する。
- 2) 生成する固体酸性分は、200°C 以上に於て完全にテレフタル酸だけとなる。
- 3) 本実験の条件下では一部ベンゼン核の開裂が起る。
- 4) 沃度、二酸化クロム、ニトロベンゼン等は反応を促進する。

終りに臨み終始御懇切な御弁奨を賜はつた野津竜三郎先生並びに資料を御恵贈下さつた北越製紙株式会社沼垂工場に対し深甚の感謝を捧げる。

Résumé

From above experimental results, the following summaries may be drawn ;

- 1) Terephthalic acid is produced by oxidation of p-cymene in the presence of molecular oxygen under pressure. Several conditions are tabulated in Table 1 and the conditions of Exp. No. 6 and 9 are preferable for good yield of terephthalic acid (about 60%).
- 2) Solid acidic products obtained at the reaction temperature about 200°C, consist of

註) 凡てパラサイメンとして計算した。但し約80%のパラメチルアセトフェノンが含有されている。パラサイメンとパラメチルアセトフェノンは分子量が共に 134 であるからこの計算が可能である

a terephthalic acid only, while the others obtained at below 180°C contain p-toluic acid and cumic acid in addition to terephthalic acid.

3) Under these conditions described above, p-cymene is partially subjected to splitting of its benzene nucleus.

4) The oxidation is accelerated in the presence of iodine, chromic oxide and nitrobenzene.

文 献

- (1) Adamus, R. T. et al. ; Org. Synthesis 27 86
- (2) 井上稔 ; 工化 57 460 (1954)
- (3) 後藤, 丸山 ; 昭和30年4月 日本化学会 第8年会発表