

酸素に依るパラサイメンの酸化

第4報 強アルカリ存在下におけるパラサイメンの自動酸化

木材化学第3研究室 丸山和博・後藤良造

(昭和33年12月2日受理)

Kazuhiro MARUYAMA and Ryoza GOTO ; Studies on Oxidation of p-Cymene by Molecular Oxygen. IV. On the Autoxidation of p-Cymene in the Presence of Alkali Hydroxides.

強アルカリ存在下におけるパラシメン (p-cymene) の自動酸化を検討した。反応生成物は主に 8-オキシ-p-シメン (8-hydroxy-p-cymene) およびクミン酸であつたが、少量の p-メチルアセトフェノンも同時に見出された。パラシメンからクミン酸が生成する新しい機構を我々は見出した。すなわち、パラシメンのアルキル基は第一酸化段階に於て生成してきた 8-ヒドロペルオキシ-p-シメン (8-hydroperoxy-p-cymene) によつて、強アルカリ存在下では、カルボキシル基あるいはオキシイソプロピル基に酸化されることが解つた。

1 緒 言

パラシメンの自動酸化については従来多数の報告があるが¹⁾、まだ固体カ性アルカリ存在下における自動酸化は行われていない。我々はカ性カリあるいはカ性ソーダの存在下にパラシメンを自動酸化すると、比較的多量の 8-オキシ-p-シメンおよびクミン酸が生成することを見出したので、さらに反応温度とカ性アルカリの濃度とが反応生成物に如何なる影響を与えるかについて検討してみた。この自動酸化反応を検討しているうちに我々はパラシメンのアルキル基がヒドロペルオキシド (8-ヒドロペルオキシ-p-シメン) のアルカリ塩によつて酸化されることを知つた。カ性アルカリ存在下におけるヒドロペルオキシドの分解反応については、今迄に極めて僅かの報告しかなされていない。Kharasch²⁾ ならびにその協同研究者によつて、クミルヒドロペルオキシドと tert-ブチルヒドロペルオキシドのカ性ソーダ水溶液中の分解とその酸化作用とが、アルコールを使つて検討されているだけである。彼らはアルコールの酸化生成物として各種の相当するケトンを見出し、クミルヒドロペルオキシドの分解生成物として p-メチルアセトフェノン、安息香酸、オキシクメン、酸素などを見出している。しかしながら、彼らはクミルヒドロペルオキシドのアルカリ塩をトルエン中でアルカリ分解して安息香酸を得ながらこれがクミルヒドロペルオキシドから生成したものか、トルエンが酸化されて生成したものかという点については全々明かにしていない。我々はクミルヒドロペルオキシドを用い、p-シメンが固体のカ性カリの存在下 (カ性ソーダでも同様) で、クミン酸と 8-オキシ-p-シメンに酸化されることを確認した*。

* 詳細な検討はカ性カリの存在下における自動酸化について行つた。

2 実 験

2.1 反応操作 反応装置は Fig 1. の通りである。反応混合液は反応が進むにつれて次第に粘稠になってくるが、これはクミン酸と8-オキシ-p-シメンのカリウム塩のためであるから、これらを水で抽出しなければ反応液はゲル状に固まり、反応の続行が困難となる。したがって、反応を5時間ごとに一旦停止し、一定量の水を加えてカリウム塩を抽出したのち、抽出液はこれを可及的に完全にピペットアウトした。その後新たに油相に一定量の活性カリを加えて反応を続行した。こうすることによつて、8-ヒドロペルオキシ-p-シメンの少量とクミン酸が抽出され、一方8-オキシ-p-シメンのカリウム塩は水によつて分解され、8-オキシ-p-シメンとなつて油相に残る。この操作を5回行い（総反応時間25時間）、抽出液はこれを塩酸で中和し沈殿してきた酸を分別した。残つた油相はこれをよく水洗したのち、ボウ硝で乾燥し、分別蒸留した。反応の結果は Table 1, Table 2, Table 3 に示す通りである。5時間ごとに生成した酸の量は Fig 2 に示す通りである。

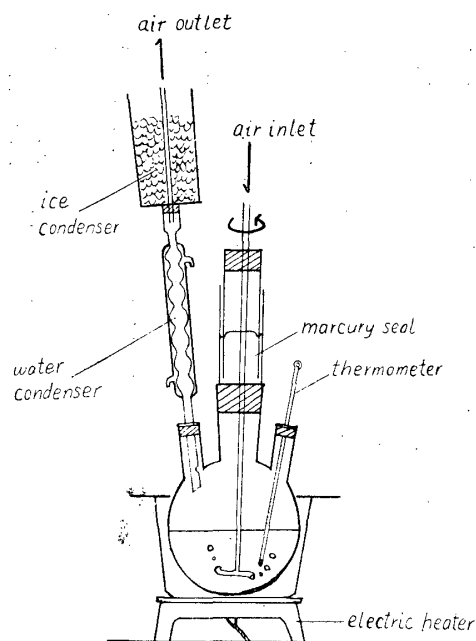


Fig. 1. Reaction apparatus.

Table 1
No. 1

KOH, taken 5 times a experimental procedure (1g at a time) (g)	temp. (°C)	p-cymene		8-hydroxy- p-cymene (g)	solid acid		p-methylace- tophenone
		used (g)	recovered (g)		total (g)	contained	
5.0	60	100	94	trace	0.10	cumic p-toluic*	—
5.0	80	100	80	7.5	3.70	//	trace
5.0	100	100	77	9.0	4.70	//	//
5.0	120	100	70	15.0	7.60	//	//
5.0	140	100	65	20.0**	10.75	//	//

No. 2

KOH, taken 5 times a experimental procedure (3g at a time) (g)	temp. (°C)	p-cymene		8-hydroxy- p-cymene (g)	solid acid		p-methylace- tophenone
		used (g)	recovered (g)		total (g)	contained	
15.0	60	100	90.8	trace	0.20	cumic p-toluic*	—
15.0	80	100	78.5	8.5	3.80	//	trace
15.0	100	100	76.0	9.5	4.60	//	//
15.0	120	100	70.0	15.4	7.85	//	//
15.0	140	100	64.0	20.0**	10.80	//	//

No. 3

KOH, taken 5 times a experimental procedure (6g at a time) (g)	temp. (°C)	p-cymene		8-hydroxy- p-cymene (g)	solid acid		p-methylace- tophenone
		used (g)	recovered (g)		total (g)	contained	
30.0	60	100	95.0	trace	0.10	cumic p-toluic	—
30.0	80	100	80.0	10.1	3.15	//	trace
30.0	100	100	78.0	12.5	4.55	//	//
30.0	120	100	73.0	16.0	7.60	//	//
30.0	140	100	60.0	25.8**	15.60	//	//

*) In all cases, the amount of p-toluic acid contained, is less than 12% of total acid determined by the method of paper chromatographic separation.

**) In this case, formation of water was recognized and a part of 8-hydroxy-p-cymene was decomposed to 1,1'-p-tolylmethylethylene.

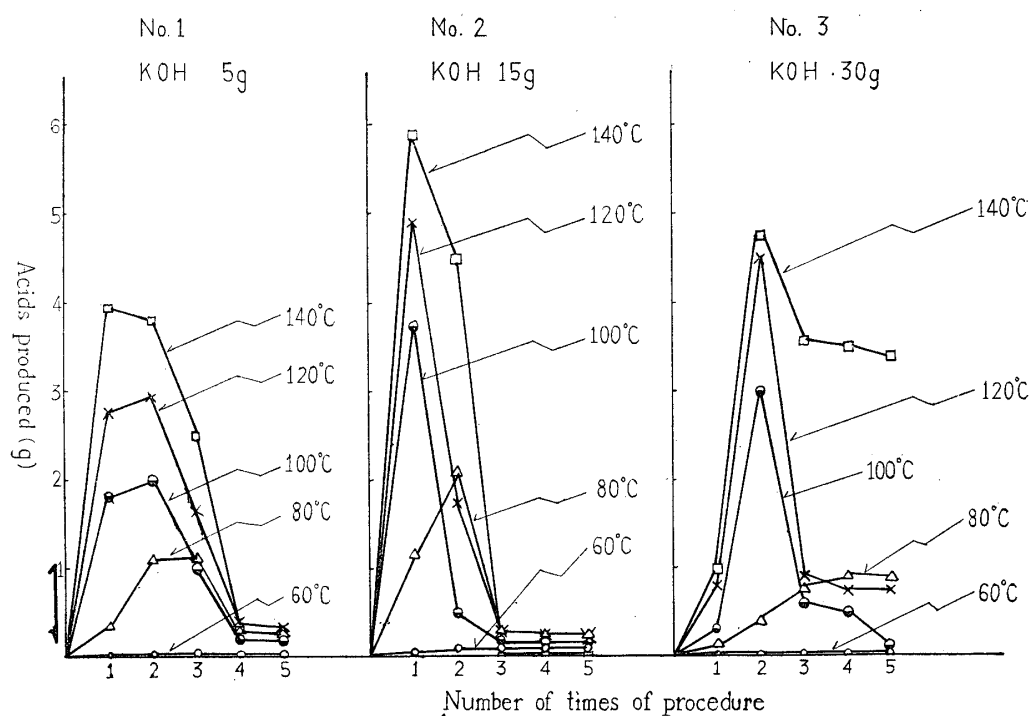


Fig. 2.

2.2 p-シメン p-シメンは、亜硫酸パルプ廃液から得たテルペンチン油を蒸留、濃硫酸処理、過マンガン酸カリ酸化および分溜して採取精製されたもので次の定数を示した。

沸 点 175.5~176°C, $n_D^{20}=1.4910$

2.3 8-オキシ-p-シメン 反応が完全に終わったのちに残った油相は、強いオキシ-p-シメンの匂いを有し、このものを分溜すると最後の留分として、8-オキシ-p-シメン (沸点 80°C/6mmHg, $n_D^{20}=1.5162$) が得られた。この留分は Denigé の試薬によつてだいたい色の沈殿を生じ、フェニルウレタン (融点 118~119°C) を生成した。このフェニルウレタンを、元素

分析および p-メチルアセトフェノンとヨウ化メチルマグネシウムとから生成した 8-オキシ-p-シメンのフェニルウレタンとの混融試験の二方法によつて検査し 8-オキシ-p-シメンを確認した。

元素分析結果；実測値，C：75.82%，H：7.22%

8-オキシ-p-シメンフェニルウレタンとしての計算値 C：75.80%，H：7.11%。

2.4 クミン酸および p-トルイル酸 クミン酸は，抽出液を中和して得た粗酸のアルコールと水との混合液中における再結晶によつて，長い針状晶（融点 118°C）として得られ，既知試料との混融試験およびペーパークロマトグラフィーによつて確認された。

p-トルイル酸は抽出液を中和して得た粗酸のペーパークロマトグラフィーによつて確認された。さらに抽出液中和後の母液をエーテルで抽出した液をペーパークロマトグラフにかけこれを既知試料との同時展開によつて確認した。ペーパークロマトグラフィーには溶媒として n-ブタノール 28% アンモニア水飽和溶液を用いた。p-トルイル酸はごく少量のため，再結晶によつてこれを単離確認することは出来なかつた。

2.5 p-メチルアセトフェノン 極めて少量の p-メチルアセトフェノンが回収 p-シメンと 8-オキシ-p-シメンとの中間留分として得られた。セミカルバゾン（融点 204～205°C）を生成し，既知試料のセミカルバゾンと混融してこれを確認した。

3 反応機構と結論

Table 1, Table 2, Table 3 から，カ性カリの量は反応生成物にほとんど影響を及ぼさないように思われる。反応温度は反応生成物の量に大きな影響をもつてはいるが，本質的に反応生成物の組成には影響を及ぼさない。140°C 以上になると，生成物である 8-オキシ-p-シメンが分解を始めて水を生成し，反応温度の調節が極めて困難となり，事実上反応の追及は出来なくなる。Fig 2. から解るように，酸の生成には一旦極大値があらわれ，その後生成量の著しい減少が認められる。これは次第に 8-オキシ-p-シメンが蓄積してきて，自働酸化を妨げるためであると思われる。なぜならば，8-オキシ-p-シメンを分留によつて除いた回収 p-シメンは，これを上記同様に処理すれば精製 p-シメンを用いた場合と全く同収量のクミン酸を生成するからである。この 8-オキシ-p-シメンの酸化妨害作用については，今後の問題として深く研究してみなかつた。

カ性アルカリ存在下における p-シメン（I）の自働酸化機構において，従来 8-オキシ-p-シメン（V）の生成とクミン酸（IV）の生成とに関しては，それぞれ第一酸化段階に生成した 8-ヒドロペルオキシ-p-シメン（II）と 7-ヒドロペルオキシ-p-シメン $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OOH}$ とが熱またはアルカリによつて分解生成するものであると想像されていた²⁾³⁾。クミン酸が比較的多量*)に生成することから，もし先の想像が正しいとすれば，この酸化条件下では p-シメンのメチル基はより酸化され易い状態にあることになる。そうすれば，これと類似のメチル基を持つ p-キシレン，p-エチルトルエン，p-tert-ブチルトルエンなどは p-シメンと同じ程度の容易さでこの酸化条件下に自働酸化を受け，相当するカルボン酸を生成しなけ

*) 他の条件下ではこの反応条件下よりも少い。たとえば pH 6.0～9.0 では全反応量の 20% 以下である。

Table 2

Reaction time ; 4 hours, Velocity of air supply ; 8~10 cc/min.

sample used (g)	KOH (g)	temp. (°C)	reaction products
p-xylene	10	80	no reaction
p-ethyltoluene	10	80	traces of ethylbenzoic acid*
p-cymene	10	80	cumic acid, 0.073g 8-hydroxy-p-cymene, 0.02g
p-tert-butyltoluene	10	80	no reaction

*) Obtained by chromatography

ればならぬ筈である。ところが、事実は全く違つた結果を示している。(Table 2 参照)

ここで我々は一つの新しい提案を試みる。それは第一酸化段階に生成した 8-ヒドロペルオキシ-p-シメンのカリウム塩(Ⅲ)が、他の分子のアルキル基を酸化するという機構である。p-シメン中でカ性カリの存在下に クミルヒドロペルオキシドの分解を行つてこの事実を確認した。勿論反応中反応容器の内容は酸素を除去するため窒素ガスで完全に置換した。また、クミン酸の外に 8-オキシ-p-シメン、安息香酸およびオキシクメン $(\text{CH}_3)_2 \text{COH}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle$ が反応生成物として生成することも解つた (Table 3 参照)

Table 3

Reaction temperature ; 70°C, Reaction time ; 4 hours

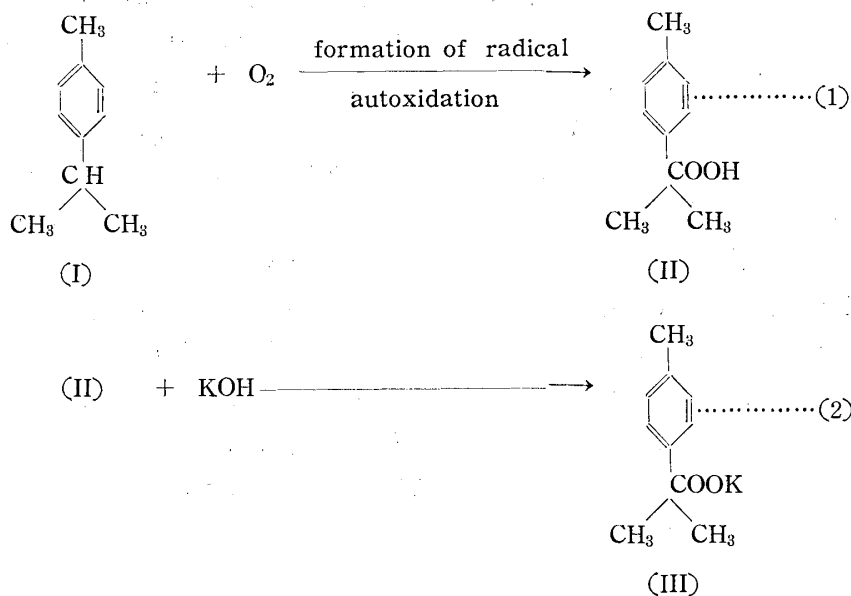
p-cymene (g)	cumylhydroperoxide (g)	KOH (g)	acids (g)		tert-alcohols 75-90°C/2mmHg.	
			cumic	benzoic	total (g)	contained
50.0	4.0	0.2	0.56	0.08	3.0	α -hydroxycumene 8-hydroxy-p-cymene *
50.0	4.0	0.2	0.72	0.10	3.0	// //

*) These products were confirmed by the nitric acid oxidation to benzoic acid and p-toluic acid respectively and also identified as their phenyl urethane derivatives which were separated by fractional crystallization from petroleum ether. α -hydroxycumene phenyl urethane : m.p. 111~112°C, 8-hydroxy-p-cymene phenyl urethane : m.p. 118~119°C.

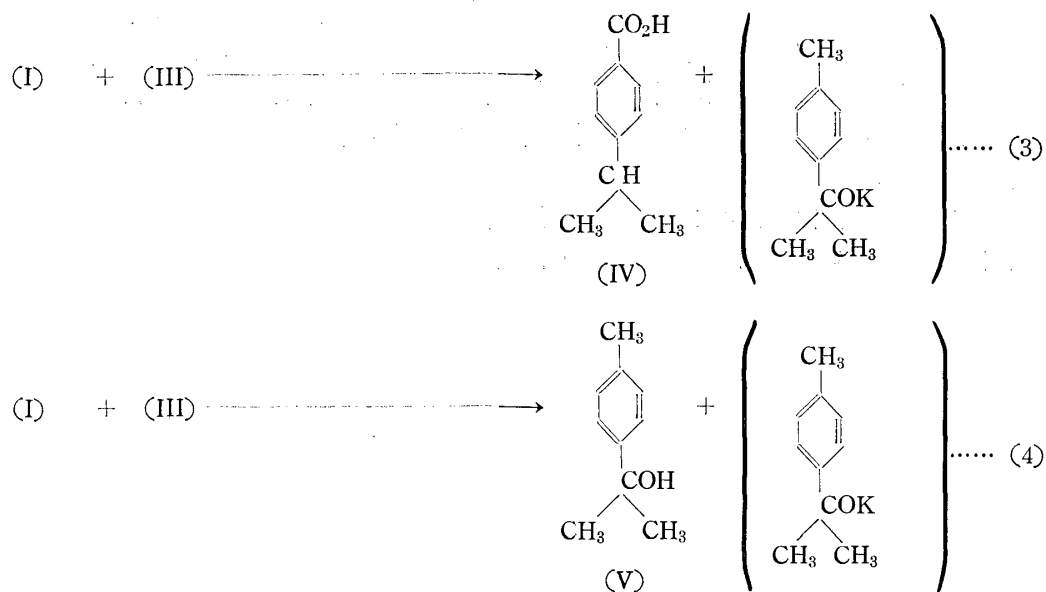
上記諸反応の結果から、クミルヒドロペルオキシドがカ性アルカリ存在下に p-シメンを酸化する事実が明かとなつた。したがつて、カ性アルカリ存在下に於ける p-シメンの自働酸化の機構として次の過程を提出する。

(Scheme)

Oxidation 1st step.



Oxidation 2nd step.



カ性アルカリ存在下におけるヒドロペルオキシドの炭化水素に対する酸化作用の詳細に関しては目下研究中であり、近き日に発表する予定である。⁴⁾

Résumé

In the present work, it was observed that autooxidation of p-cymene (I) in the presence of solid alkali hydroxide proceeded to yield 8-hydroxy-p-cymene (V), cumic acid (IV) as main products and trace of p-methylacetophenone. Many

reports have been presented on the autoxidation of p-cymene. However, no experimental reports in the presence of solid potassium or sodium hydroxide have been found. As seen from the scheme, alkyl group of p-cymene was oxidized by alkali salt of hydroperoxide—i.e. of 8-hydroperoxy-p-cymene (II)—formed at the first oxidation stage. The resulted cumic acid, therefore, was not produced as the succeeding oxidation product of 7-hydroperoxy-p-cymene, but was formed from p-cymene as the oxidation product by alkali salt of 8-hydroperoxy-p-cymene. On the other hand, 8-hydroperoxy-p-cymene acted as the oxidizing agent was reduced to 8-hydroxy-p-cymene. A part of 8-hydroxy-p-cymene was produced as a direct oxidation product of p-cymene by alkali salt of 8-hydroperoxy-p-cymene. An amount of alkali hydroxide hardly influenced on the yield of cumic acid and of 8-hydroxy-p-cymene. An accumulated 8-hydroxy-p-cymene during the course of reaction, however, hindered the autoxidation (see Fig. 2).

The results of the reaction are seen from Tables 1, 2 and 3.

参 考 文 献

- 1) a) G. Ciamician, P. Silver ; Ber., **45**, 42 (1912), M. Nenki, ; Ber., **14**, 1144 (1878)
H. N. Stephens ; J. Am. Chem. Soc., **48**, 2920 (1926), **57**, 2380 (1935), J. H. Herberger
; Ber., **72**, 1640 (1939), G. S. Fisher ; Ind. Eng. Chem., **43**, 671 (1951), E. J. Lorand U.
S. Patent 2438125 (1948) 266447 (1953) 266448 (1953,) 増尾, 加藤, ; 工化 **55**, 166 (1952) .
b) 丸山, 後藤, 木材研究 ; **13**, 293 (1954) , **15**, 75 (1955)
- 2) M. S. Kharasch A. Fono, W. Nudenberg and B. Bischof ; J. Org. Chem., **17**, 207 (1952)
- 3) 秋吉, 小林, 岡村, 中村 ; 工化 **59**, 724 (1956)
- 4) 後藤, 丸山, 鈴木 ; 日化 **80**, 4 月号に掲載予定