

酸素に依るパラサイメンの酸化

(第1報) 水素イオン濃度並びに反応温度の影響について

丸 山 和 博・後 藤 良 造

(木材化学第3研究室)

Kazuhiro MARUYAMA and Ryojō GOTO ; Studies on

Oxidation of p-Cymene by Molecular Oxygen. I

On the Influences of Hydrogen Ion Concentration and Reaction Temperature.

従来パラサイメン ($p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) は香料として僅かに利用されていたが、近年これが化学工業資源として重要視される様になつて来た。パラサイメンは天然にタチジャコウソウ油 (Thyme Oil) 或はユーカリ油 (Eucalyptus Oil) 等の植物油中に存在しているが、 α -ピネンや樟脳を触媒の存在下で脱水素したり、或は脱水したりする事に依つて容易に合成出来る。しかしパラサイメンは近年亜硫酸パルプ製造廃液中の油状成分として、外国は勿論我国に於ても年間2000~3000噸¹⁾の出産が見込まれている。筆者等は木材化学の見地、特に製紙パルプ工業の廃物利用の立場から、パラサイメンの基礎的研究を行わんとし、その一助として酸素に依るパラサイメンの酸化を追究して見る事にした。パラサイメンの酸化に関する研究は、酸素に依る酸化だけを見ても数多く CIAMICIAN & SILVER²⁾, NENKI³⁾, STEPHENS^{4,5)}, SENSMAN⁶⁾, HERBERGER⁷⁾, LORAND⁸⁾, FISHER⁹⁾ 増尾¹⁰⁾等に依つてなされ、生成物として蟻酸 (HCO_2H)、パラアルファオキシイソプロピル安息香酸 ($p\text{-HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$)、テレフタル酸 ($p\text{-HCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$)、パラトルイル酸 ($p\text{-HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)、クミン酸 ($p\text{-HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)、パラメチルアセトフェノン ($p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COCH}_3$)、クミンアルデハイド ($p\text{-(CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$)、パラサイメンの7-ヒドロパーオキシイ

ド ($p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)^{OOH}、パラサイメンの8-ヒドロパーオキシイド ($p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$)^{OOH}、

8-オキシサイメン ($p\text{-H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$)、1, 2-ジパテトリル 1, 1', 2, 2'-テトラメチル

エタン ($\text{CH}_3\text{---C}_6\text{H}_4\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_3$) 等が報告されている。

上記生成物中特にパラサイメンのヒドロパーオキシイド、テレフタル酸等はその応用的見地か

ら重要なものである。従つてその生成については既に研究⁸⁾がなされてはいるものの、詳細については知り難いものが多い。筆者等はステアリン酸曹達を乳化剤として用い、水溶相全体を緩衝溶液にしてこれに酸素を通し酸化状況を調べて見た。

パラサイメー酸素—水—ステアリン酸曹達系における酸化に対しては、Fig 3 に示す様な装置を用い、反応溶液を加熱攪拌しながらその中へ酸素を導入これを吸収させた。数回の予備実験を行つた結果、Ⅰ) 反応は充分速かに進むこと、Ⅱ) 反応系の水素イオン濃度及び反応温度は、酸化に相当大きな影響を与えること、Ⅲ) 生成して来るヒドロパーオキシドをソジウム塩として分離する事の困難であること、等が明かになつたので、此等の点に留意して次の二つの影響を追究して見た。

1) 反応系に於ける水素イオン濃度の酸化に及ぼす影響。

2) 反応系に於ける温度の酸化に及ぼす影響。

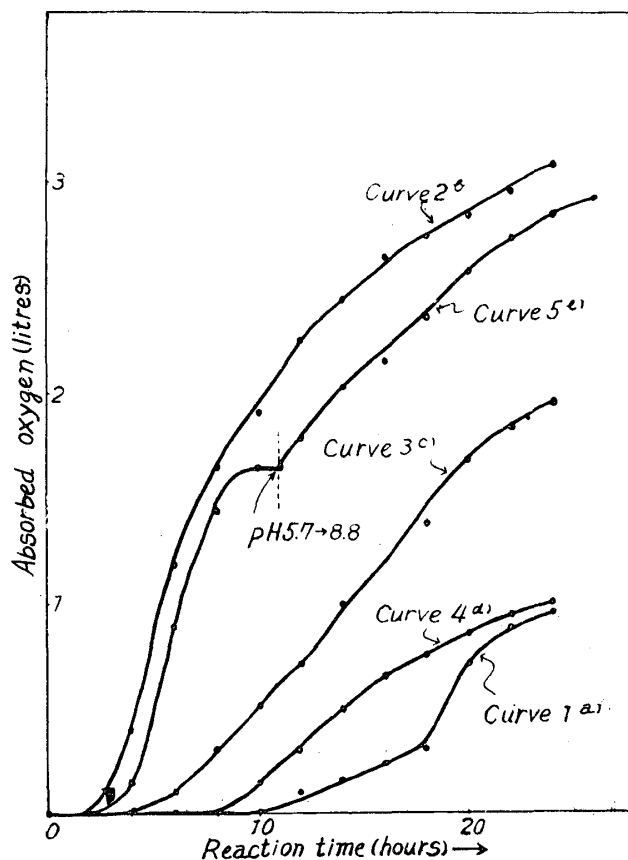
1) 反応系に於ける水素イオン濃度の酸化に及ぼす影響

水溶相をステアリン酸曹達だけにして緩衝溶液を使用しない時は、反応が進行するにつれて反応液の水素イオン濃度は急速に増して行く。

従つてこれを避け、出来るだけ水素イオン濃度を一定に保持して反応を行わせるために、水溶相全体を極大緩衝作用 (Maximum buffer action) が夫々 pH 6.0 ($\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$ 系), pH 8.6 ($\text{H}_3\text{BO}_3\text{-KCl-NaOH}$ 系), pH 10.2 ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-HCl}$ 系), pH 12.0 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaOH}$ 系) の溶液となるように調整した。こうすると反応の進行に伴う水素イオン濃度の変化は、高々 pH 値にして 1.0 の間に保たれる。反応時間は24時間、反応温度 80°C に一定させた。反応時間と酸素吸収量との関係は Fig 1 に、反応生成物の分析結果は、Table 1 に示す通りである。

Fig 1 の酸素吸収曲線 1, 2, 3, 及び 4 は、それぞれ実験開始直前の溶液の pH が 6.0, 8.6, 10.2, 12.6, でしかも其の極大緩衝作用が各々 6.0, 8.6, 10.0, 12.0 のものであり、曲線 5 は実験開始直前の溶液の pH が 8.8 で、溶液は緩衝溶液にしな

Fig. 1 Influence of pH in reaction mixture at 80°C .



- a) Initial pH 6.0, Maximum buffer action at pH 6.0
- b) Initial pH 8.6, Maximum buffer action at pH 8.6
- c) Initial pH 10.2, Maximum buffer action at pH 10.0
- d) Initial pH 12.6, Maximum buffer action at pH 12.0
- e) Initial pH 8.8, None buffer action.

Table 1

Curve No.	pH value of initial state	p-Cymene used.		p-Cymene recovered.		Oxygen absorbed. (mol.)	2,4-Dinitrophenylhydrazones*		Cumic acid. (gr)	High boiling substance (90°C~/4.5mmHg)	
		gr.	mol.	gr.	mol.		gr.	component		gr.	Peroxide H_2O_2 content.
1	6.0	30	0.222	17.0	0.127	0.045	1.5	5	0.6	5.5	5.38 (980)
2	8.6	30	0.222	13.4	0.100	0.138	1.7	5	2.2	12.2	58.55 (4800)
3	10.2	30	0.222	15.4	0.115	0.088	1.4	1	4.0	6.8	41.20 (6050)
4	12.6	30	0.222	20.0	0.151	0.047	1.0	1	2.6	5.8	30.50 (5250)

* ... number of component developed by chromatostrip.

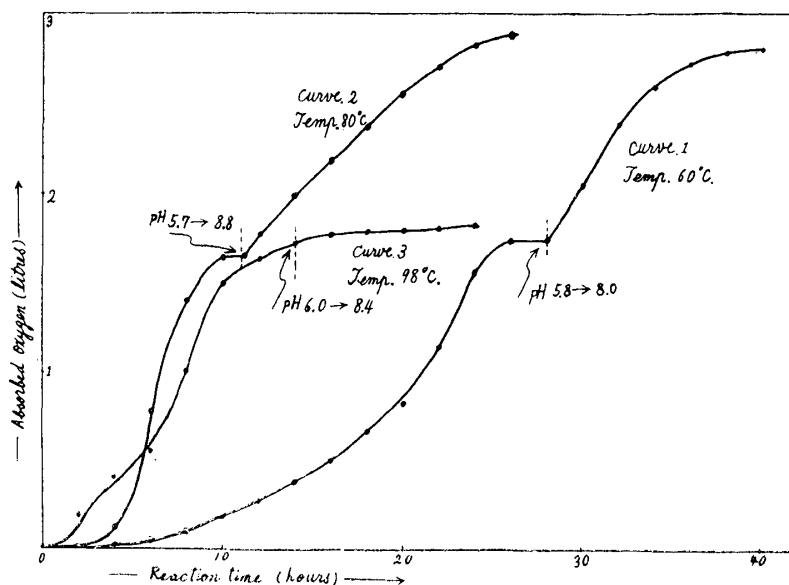
*₂ ... m.mol of active oxygen in total sample.

() ... m.mol of active oxygen in sample 1kg (peroxide value).

つた場合のものである。特に曲線5は反応開始後9時間附近で酸素の吸収が完全に停止し、溶液のpHが5.7となつたもので、これに炭酸曹達を加えてpHを5.7から8.8に高めると再び酸素吸収が開始される事を示したものである。これ等5つの吸収曲線の形状から、パラサイメンの酸化には反応系の水素イオン濃度に最適点pH8.0~9.0（曲線2）の存在すること、及びpH5.7以下では酸素の吸収が全然行われな（曲線5）一併に Fig. 1 曲線 1, 2 参照—が推定される。次に Table 1 から解るように、酸化によつて生成して来るカルボニール基を有する化合物の数は曲線2（pH 8.0）と1（pH 6.0）に多く、曲線3（pH 10.2）と4（pH 12.0）には少ない。しかしクミン酸の生成量は、これとは逆に曲線3と4に多く曲線2と1に少ない。又生成して来る過酸化物の量は、大体に於て吸収した酸素量に比例している。

2) 反応系に於ける温度の酸化に及ぼす影響。

反応系は実験開始直前の水素イオン濃度だけを前試験で得たpH8.8~9.0.に調整し、それ以後は反応の進行に任せて調整しなかつた。そして酸素の吸収停止が到来した時に、初めて炭酸曹達を加えて水素イオン濃度を最初のpH8.0~9.0に戻し、更に酸素の

Fig. 2 Influence of temperature.
(Initial pH of reaction mix. is in 8.8~9.0)

吸収を続行させ、二回目の吸収停止が現われた時に反応を止めた。二回目の酸素吸収停止点では更に炭酸曹達を加えて pH を 8.0~9.0 に調整しても、もはや著しい酸素の吸収は認められなかった。反応温度は 60°C, 80°C, 98°C (沸騰) の三種類とし、その結果は Fig 2 及び Table 2 に示される通りである。

Table 2

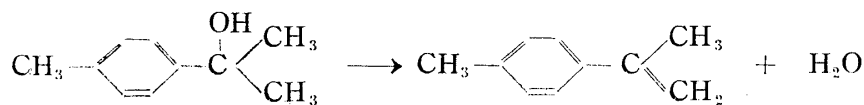
curve No.	Temp. (°C)	Reaction time (hrs)	p-Cymene used		p-Cymene recovered		Oxygen absorbed (mol)	2,4-Dinitro phenylhydraz- one		Cumic acid (gr)	High boiling substance	
			gr.	mol.	gr.	mol.		gr.	Component *		(gr)	Peroxide content *
1	60	40	30	0.222	13.5	0.101	0.125	2.2	5	2.2	9.1 90°C~ 4.5mmHg	34.00 (3740)
2	80	26	30	0.222	14.3	0.106	0.129	1.0	5	1.7	13.9 90°C~ 4.5mmHg	56.70 (4080)
3	98	24	30	0.222	13.4	0.100	0.085	1.3	5	5.1	8.3 77~80°C 4.5mmHg	0 (0)

*₁ ... number of component developed by chromatostrip

*₂ ... m.mol of active oxygen in total sample.

() ... m.mol of active oxygen in sample 1kg. (peroxide value)

Fig 2 に見られる様に、60°C (曲線 1) と 80°C (曲線 2) とでは吸収速度に差があり、前者は後者の約 1/2 であるが、生成物は Table 2 で解かる様に、本質的な差異は認め難い。しかし 98°C (曲線 3) では、前二者と比較して、吸収曲線も異り生成物にも大きな差異が現われている。即ち前二者と比較して、Ⅰ) 酸素吸収停止点が途中にないこと、Ⅱ) 高沸点油状物の沸点 (77~80°C/4.5mmHg) が低いこと、Ⅲ) クミン酸が多量に生成すること、Ⅳ) 高沸点油状物中に過酸化物を全く含まないこと等である。特にこの場合、反応途上に於て数回にわたつて過酸化物の存在を確認したのであるから、一旦生成した過酸化物は変化したものと考えられる。又この高沸点油状物 (77~80°C/4.5mmHg) は、主として 1,1' パラトリルメチルエチレン¹⁰⁾ $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ と少量のパラメチルアセトフェノン $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_3$ とを含んでいる。尙上記 1,1' パラトリルメチルエチレンは恐らく反応後の処理に依つて、8-オキシサイメンから誘導されたものと考えられる。これには 8-オキシサイメンは、蒸溜するだけで簡単に脱水を受け、二重結合を形成する性質のある事が知られているからである¹⁰⁾。



註 このものは冷時過マンガン酸加里及び臭素水を脱色し、且金属ソジウムとエタノールとで容易にパラサイメンを与えた。

実 験 の 部

1) パラサイメン

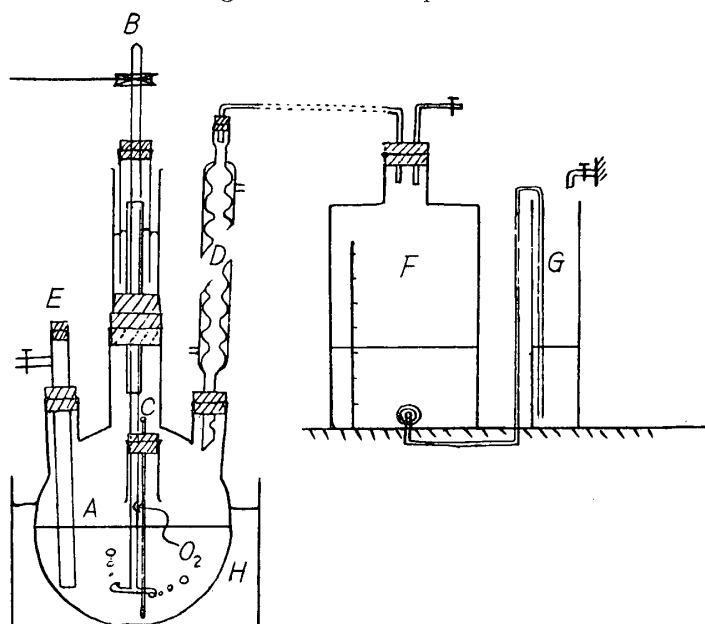
製紙パルプ工業の廃液から得られた極粗製パラサイメンを蒸溜して b.p. $170^{\circ}\sim 180^{\circ}\text{C}$ の溜分を採り、これに24時間空気を通して溶解している亜硫酸瓦斯を駆除し、更に減圧蒸溜を行って $74\sim 76^{\circ}\text{C}/23\text{mmHg}$ の溜分を採った。この試料を 0.5% の過マンガン酸加里の水溶液で振盪酸化し、過マンガン酸加里水溶液が脱色しなくなるまで繰返した。この様にして得られた粗製パラサイメンを更に冷却しながら濃硫酸で振盪し、殆んど着色しなくなるまで行つた。硫酸処理後はこれを稀苛性曹達水溶液でよく洗滌し、塩化カルシウムで脱水し、最後に金属ナジウムで乾燥してポトピリニーク精溜塔で常圧分溜を行つた。この様にして得られたパラサイメンの物理恒数は次の通りである。

沸 点 $177.7^{\circ}\text{C}/759.3\text{mmHg}$

比 重 $d_4^{15} = 0.857$

屈折率 $n_D^{20} = 1.4910$

Fig. 3 Reaction. apparatus.



A, Reaction flask.
B, Stirrer.
C, Thermometer
D, Reflexcondenser.

F, Oxygen bottle.
G, Water bottle.
H, Oil bath.

2) 反応装置並びに操作

反応装置は Fig 3 に見られるものであつて、31 の四ツ口フラスコ A に、水銀で封鎖された廻転の極めて円滑な攪拌機 B、寒暖計 C、還流冷却器 D、及び反応生成物取り出し口を装備し、フラスコ A は還流冷却器 D を通して目盛の施された酸素溜瓶 F 及び水溜瓶 G に連結されている。反応容器である四ツ口フラスコ A は、油槽 H 中に静置され、電熱に依つて加熱温度が調節される。

パラサイメン 30g, 水 700c.c, ステアリン酸曹達 0.1g (緩衝作用を必要とする際には水 700c.c を緩衝

溶液とした。) を反応容器 A 中に入れ、E から静かに酸素を通じて酸素溜瓶 F 中の水を酸素と置換、酸素を実験装置全系に充満させた後装置全系を密閉し攪拌加熱した。反応が進行するに従つて吸収される酸素の量は、酸素溜瓶 F の目盛によつて読みとられた。反応終了後の反応液は、これを石油ベンゼン (沸点 $60^{\circ}\text{C}\sim 78^{\circ}\text{C}$) で三回反復抽出した。そうすると反応液中の油状物及び過

酸化物は、殆んど完全に石油ベンゼンへ移行した。抽出液は減圧蒸溜に依つて未反応パラサイメンと高沸点油状物とに別けられた。抽出後の水溶液には塩酸を加えて水に不溶性の酸性成分だけを濾別し、濾液には更に 2,4-ダイニトロフェニールヒドラジンの 2N 塩酸溶液を加えて含まれているカルボニール基を持つ化合物を沈澱させた。

3) 過 酸 化 物

反応生成物の中で高沸点油状物中に含まれている過酸化物は、これをクロマトストリップ法に依つて展開して見たところ、各種過酸化物の混合したものであることが明かになった。吸着剤はシリカゲルを、溶媒はアセトンと石油ベンゼンとの比が 1 : 2 のものを、発色剤としては沃化加里を使用した。この方法は吸着剤を成型する為に使用した澱粉と、過酸化物のために遊離して来る沃度との沃度澱粉反応に依つて過酸化物の存在が解るようにしたものである。其の展開図は Fig 4 の通りである。

過酸化物を更に純粹に得る為に、高沸点油状物を飽和苛性曹達水溶液で処理し、生じたソジウム塩を直ちに水に懸濁させて炭酸ガスを激しく吹き込むと、過酸化物は水面に単離して来た。これを芒硝で乾燥した後真空蒸溜にかけた。この様にして得られた過酸化物は無色透明の粘性ある液体で、鋭い刺激臭を有し皮膚に附着すると痛を与える。そのものの物理恒数は次の通りである。

沸 点 98~104°C/4.5mmHg.

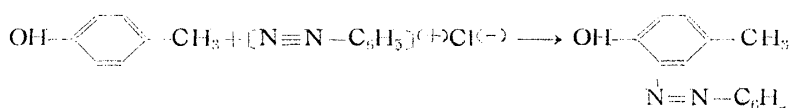
過酸化物価 (peroxide value) 6250 (15分)

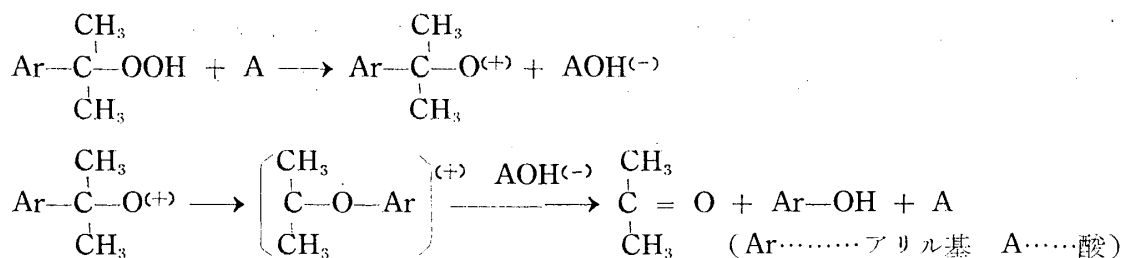
以上の処理に依つて得られた過酸化物は、これに四醋酸鉛を加えると酸素を出して分解し (Criegee のハイドロパーオキシド検出法¹⁾)、希硫酸と共に重蒸餾上で加熱されると殆んど爆発的に分解し分解生成物として水層にアセトン (2,4-ダイニトロフェニールヒドラゾンとして融点 128°C, 混融試験で確認) とパラクレゾール $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ (パラクレゾールオルソアゾベンゼンとして融点 108°C, 混融試験で確認²⁾) とを、又油相にパラクレゾールとパラメチルアセトフェノン (2,4-ダイニトロフェニールヒドラゾンとして融点 253°, セミカルバゾンとして融点 205°C, 共に混融試験で確認) 及び還元性の著しい物質とを残した。この油相を更に濃アルカリと共に 5 時間加熱し、アルカリ溶液を中和して見たが何等反応生成物は見出されなかつた。以上の実験結果と、一般に第三級のハイドロパーオキシドは酸に依つて容易にアセトンとこれに相当するフェノールとに分解されると言う

Fig. 4 Chromatogram of peroxides.

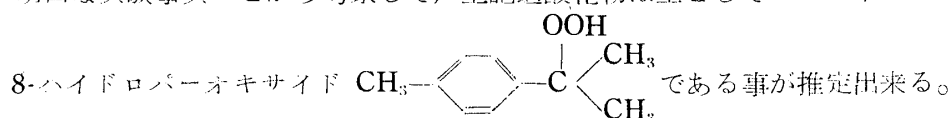


註)





明白な実験事実¹²⁾とから考察して、上記過酸化物は主としてパラサイメンの



4) クミン酸

反応液を石油ベンゼンで反復抽出した後の水溶液に塩酸を加えて強酸性にすると、不溶性の酸性成分が沈澱して来た。この沈澱を数回含水メタノールで再結晶して融点 117°C の白色針状晶を得た。この結晶はこれを水酸化バリウムと水酸化カルシウムの等量混合物と共に良く混和して乾溜すると、沸点 $152\sim 153^\circ\text{C}$ 、屈折率 $n_D^{15} = 1.4940$ のクメン $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ を与えた。依つてこの白色結晶はクミン酸であると判定した。尙粗製のクミン酸は30%アンモニア水飽和n-ブタノールを溶媒としたペーパークロマトグラムに依れば、クミン酸、ステアリン酸（乳化剤として使用）の外に僅かではあるが、 $R_f \approx 0.1$ の所に発色点を生じた（発色剤としてはオルソブロムクレゾールパープルを使用した）。このものは微量な為に単離確認するには至らなかった。

5) カルボニール基を有する化合物

クミン酸を除去した塩酸酸性濾液に、2,4-ダイニトロフェニールヒドラゼンの塩酸溶液を沈澱が生じたなくなる迄加えた。かくして得られた赤褐色の沈澱は、これを濾別し、融点を測定した所次に示す様に各種各様で頗る不確定であつた。

2,4-ダイニトロフェニールヒドラゼンの融点

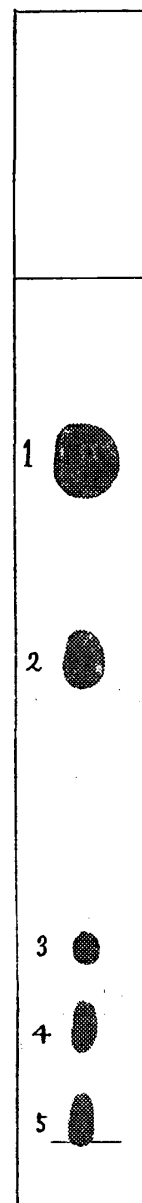
Table 1

曲線 1	187° ~ 203°C
" 2	180° ~ 220°C
" 3	269° ~ 270°C
" 4	269° ~ 270°C

Table 2

曲線 1	180° ~ 240°C
" 2	175° ~ 220°C
" 3	240° ~ 250°C

Fig. 5 Chromatogram of 2,4-dinitrophenylhydrazones



- 1) Yellow
- 2) Yellow
- 3) Pink
- 4) Feeble yellowy brown
- 5) Yellowy brown.

又ベンゼンを溶媒とし、シリカゲルを吸着剤としてクロマトストリッブ法

に依つて上記ヒドラゾーンを展開してみた所、多数の化合物の混合ヒドラゾーンであることが解つた。これ等展開図の内の一例を示すと、Fig 5 の通りであつて、融点 269~270°C (Table 1 曲線 3, 4) のものを除いては大体5つの成分に別れる様である。

要 約

以上の実験結果を要約してみると

I) パラサイメンの酸素に依る酸化は、過酸化物並びにヒドラゾーンのクロマトグラムから解る様に、多数の化合物が生成し非常に複雑であることが推定出来る。

II) 生成して来る酸はクミン酸、過酸化物はパラサイメンの 8-ヒドロパーオキシサイドが各々その主成分である。

III) ヒドロパーオキシサイドの生成には、反応系の水素イオン濃度並びに反応温度に最適点(pH 8.0~9.0, temp 80°C) がある。

終りに臨み御懇篤な御指導と御弁達とを賜わつた野津龍三郎先生並びにパラサイメンの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

The results of experiments shown above may be summarized as follow :

i) Oxidation of p-Cymene by molecular oxygen, as was pointed out in chromatograms of peroxides and 2,4-dinitrophenylhydrazones, is very complicated.

ii) Cumic acid $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3)_2$ and 8-hydroperoxide of p-Cymene $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{OOH})(\text{CH}_3)_2$ predominate in reaction products.

iii) The following conditions are preferable for a good production of hydroperoxide of p-Cymene ;

pH of reaction mixture. 8.0~9.0 (H_3BO_3 -KCl-NaOH system)

Sodium stearate as emulsifier 0.1gr

Reaction temperature 80°C

文 献

- 1) 中村；樟太亜硫酸木纖維素蒸解知見(1954) 井本；化学纖維(1952)

- 2) Ciamician, G. and Silver, P. ; Ber. **45** 42 (1912)
- 3) Nenki, M. ; Ber. **14** 1144 (1878)
- 4) Stephens, H. N. ; J. Am Chem. Soc. **48** 2920 (1926)
- 5) Stephens, H. N. ; J. Am. Chem Soc. **57** 2380 (1935)
- 6) Semsman, E ; Ind. Eng. Chem. **24** 1184 (1932)
- 7) Herberger, J. H. ; Ber. **72** 1640 (1939)
- 8) Fisher, G. S. ; Ind. Eng. chem. **43** 671 (1951)
- 9) Lorand, E. J. ; U. S. Patent 2438125 (1948) 266447 (1953) 266448 (1953)
- 10) 増尾, 加藤, 工, 化 ; **55** 166 (1952)
- 11) Sabatier, P. et Murat, M. ; Cr **156** 184 (1913)
- 12) Criegee, R. ; Ber. **72** 1801 (1939)
- 13) Kahrausch, M. S. ; J. org. Chem. **15** 763 (1950)