



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ベンゾフェノンカルボン酸類のBaeyer-Villiger反応 (第1報) : Benzophenon-4,4'-dikarbonsäureの過酸-酸化によるテレフタル酸とp-オキシ安息香酸の合成
Author(s)	高田, 善之; Takata, Yoshiyuki; 市村, 善芳 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 54, 325-331
Issue Date	1969-10-20
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40957
Type	departmental bulletin paper
File Information	54_325-332.pdf



ベンゾフェノンカルボン酸類の Baeyer-Villiger 反応 (第1報)

— Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure の過酸-酸化による
テレフタル酸と p-オキシ安息香酸の合成 —

高田 善之*

市村 善芳*

近藤 勝養*

(昭和44年4月25日受理)

Baeyer-Villiger Reaktionen der Benzophenonkarbonsäuren (I)

— Eine Synthese der Terephthalsäure und p-Oxybenzoesäure
aus Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure durch
Oxydation mit Peroxysäure —

Yoshiyuki TAKATA*

Kiyoshi ICHIMURA*

Katsuyoshi KONDO*

(Eingegangen am 25, April 1969)

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Baeyer-Villiger Reaktion versuchten wir die gleichzeitigen Herstellun-gsverfahren der Terephthalsäure und p-Oxybenzoesäure aus Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure und dem entsprechenden Äthylester.

Zuerst durch Oxydation in konzentrierter Schwefelsäure, dann bei der Hydrolyse mit Natronlauge, aus Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure gewinnt man Terephthalsäure. Ausbeute daran 50 proz. der Theorie. Hierauf wird nicht p-Oxybenzoesäure entstehen machen. Mit dem Gemisch von konz. Schwefelsäure, Wasserstoffperoxyd und Eisessig wird Benzophenon-4, 4'-karbonsäure kaum oxydiert. Durch Oxydation mit dem Gemisch von konz. Schwefelsäure, Wasserstoffperoxyd, und Eisessig wird Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäureäthylester leicht verändert. Nach Hydrolyse es entstand gleichzeitig beide Reaktionsprodukten, Terephthalsäure und p-Oxybenzoesäure, deren Ausbeuten daran respektiv 95-und 40 proz. waren.

1. 緒 言

ケトン又はアルデヒドを過酸化物で酸化すると、カルボニル基に結合しているアルキル基

* 合成化学工学科 高分子化学講座

* Department of Chemical Process Engineering Faculty of Engineering, Hokkaido University.

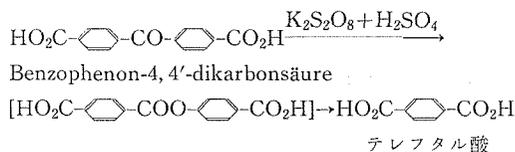
又はアリル基とカルボニル基との間に酸素が結合してエステル又はラク톤を生成する。反応の条件により初めに生成したエステルが加水分解して、カルボン酸とヒドロキシ化合物が得られることもある。この反応は Baeyer-Villiger 反応と称され、多くの研究がある¹⁾。しかしベンゾフェノンカルボン酸類の Baeyer-Villiger 反応については少数の報告があるだけである。梶等²⁾は Benzophenon-2-karbonsäure の Baeyer-Villiger 反応におけるオルト効果について報告しており、野口等³⁾は Benzophenon-4-karbonsäure を過酢酸等の過酸で酸化し、生成物を加水分解してテレタル酸とフェノールとを得ている。

我々は Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure の Baeyer-Villiger 反応により、ポリエステル系合成繊維の原料として重要なテレフタル酸と p-オキシ安息香酸又は其のエステルが得られるであろうと考え、Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure 及び其のジエチルエステルの Baeyer-Villiger 反応について検討したので報告する。

Baeyer-Villiger 反応の酸化剤としてはいろいろな過酸化物が用いられている。野口等³⁾は Benzophenon-4-karbonsäure の酸化に際して、濃硫酸の存在下に過酸化水素水と氷酢酸又は無水酢酸との反応で生成する過酢酸溶液を用いて好結果を得ている。過酢酸は我国でもアセトアルデヒドの酸化による製造法を工業化しようとする計画もあり、経済的にも有利な酸化剤と考えられるので、酸化剤として主に過酢酸について検討した。

過酢酸は過酸化水素水 (30%)、氷酢酸、濃硫酸を混合して製造し³⁾、そのまま反応に用いた。

Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure は過酸化水素水、氷酢酸、濃硫酸の混合物では酸化が困難であり、微量のテレフタル*を得たのみで、大部分の Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure が回吸された。しかし Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure を濃硫酸に溶解し、過硫酸カリウムで酸化したところ約 50% 収率でテレフタル酸*を得た。p-オキシ安息香酸を捕足することは出来なかった。この反応では中間に生成するテレフタル酸と p-オキシ安息香酸とのエステルが濃硫酸によりテレフタル酸と p-オキシ安息香酸に加水分解され、遊離した p-オキシ安息香酸が酸化されて分解する為に p-オキシ安息香酸が得られないのであろう。



Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure が過酸化水素水、氷酢酸、濃硫酸の混合物により酸化が

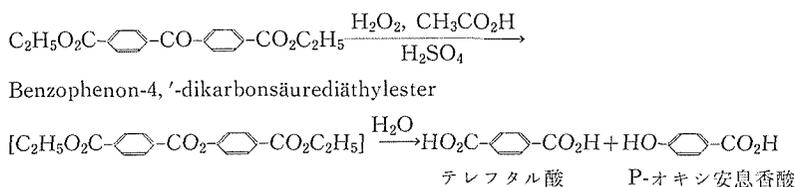
* テレフタル酸及び Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure はともに一般溶剤に極めて難溶であり、テレフタル酸と未反応の Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure の分離は可なり困難である。又ともに高融点であり、遊離の酸では確認も困難である。

本実験ではこれ等の酸の混合物をジメチルエステルにし、熱メタノールに対する溶解度の差により分離し、融点により確認した。テレフタル酸の収率としてあげてあるのはテレフタル酸ジメチルエステルの収率である。

困難なのはこのジカルボン酸が酸化剤溶液に極めて難溶の為と推定し、溶解性の大きなエチルエステルの酸化について検討した。

Benzophenon-4,4'-dikarbonsäurediäthylester は過酸化水素水、氷酢酸、濃硫酸の混合物により容易に酸化され、生成物を加水分解することによりテレフタル酸と p-オキシ安息香酸をそれぞれ 95% と 40% の収率で得た。

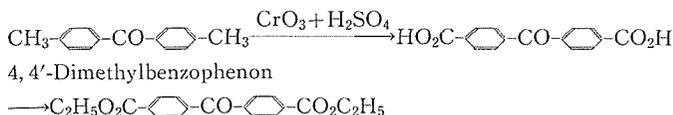
テレフタル酸及び p-オキシ安息香酸はともにポリエステル系合成繊維の原料として重要な化合物であり、この両化合物が同時に得られる点でこの反応は興味あるものであろう。



2. 実験と結果

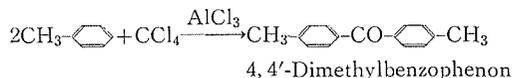
2.1 Benzophenon-4,4'-dikarbonsäure 及び Benzophenon-4,4'-dikarbonsäurediäthylester の合成

4,4'-Dimethylbenzophenon をクロム酸で酸化して Benzophenon-4,4'-dikarbonsäure にし、次にエステル化した。

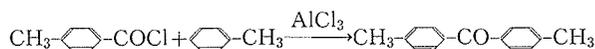


(1) 4,4'-Dimethylbenzophenon

Benzophenon の合成法⁴⁾に従ってトルエンと四塩化炭素とを無水塩化アルミニウムの存在下に縮合させ、加水分解する方法を検討したが、この方法は異性体の生成量が多く、目的物の合成には不適當であった。



次に p-トルイル酸塩化物とトルエンとを無水塩化アルミニウムの存在下に縮合させて合成した⁵⁾。



p-トルイル酸塩化物 33.6 g にトルエン 211 ml を混合して 10° に冷却、かきまぜながら無水塩化アルミニウム 35 g を少量ずつ 30 分～1 時間を要して加える。50° で 3 時間かきまぜ、希塩酸中に注加する。油層を分離し水洗する。未反応のトルエンを留去し、残留物をエタノール

から再結晶する。Fp. 93~95°, 収量 28~30 g, p-トルイル酸塩化物をもとにして計算量の 62~66%。

(2) Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure

4, 4'-Dimethylbenzophenon の酸化は三酸化クロムの氷酢酸溶液では数 10 時間の加熱でもなお酸化が不完全であった。J. N. Ospenson⁶⁾に従って三酸化クロムの氷酢酸溶液に硫酸を加えて良い結果を得た。

三酸化クロム 60 g を水 35 ml に溶解し氷酢酸 150 ml を加える。水冷しつつ濃硫酸 70 ml を滴下する。次に 4, 4'-Dimethylbenzophenon 21 g と氷酢酸 145 ml の混合物を 1 時間を要して滴下する。還流下に水浴で 6 時間加熱する。冷後に析出物を濾別し 50% 酢酸、次に水で洗浄する。5% 水酸化ナトリウム水溶液と加温し、水酸化クロムを濾別、水洗する。濾液と洗液とを合して塩酸で酸性にする。析出物を濾別し水洗する。融点 300° 以上、収量 24~25 g, 収率 89~93%。

(3) Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäurediäthylester

Organic Synthesis⁷⁾ 記載のエステル化法により合成したが、Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure はエステル化液に極めて難溶であり、エステル化には長時間を要した。

Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure 20 g, 無水エタノール 200 ml, トルエン 100 ml, 濃硫酸 2 ml を混合し、短かい分留管を用いて蒸留、留液を無水炭酸カリウムで乾燥した後に反応液中に戻し、再び蒸留する。Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure が溶解するまでこの操作を反復する。反応終了後にエステル化液の大部分を留去、残留物に炭酸ナトリウム水溶液を加えて加温し、中和と同時に残留するトルエンを蒸発する。冷却、析出物を濾別、水洗し希エタノールから再結晶する。Fp. 86.5~87.5°, 収量 12~14 g, 原料の二塩基酸をもとにして計算量の 50~58%。再結晶母液からエタノールを留去することによりかなりの量のエステルが回収され、全収率は 90% に達する。

2.2 Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure の Baeyer-Villiger 反応

(1) 過酢酸による酸化

Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäure 5.4 g (2/100 mol) を濃硫酸 14 ml に加温して溶解、氷酢酸 5 ml を加える。析出物の為にペースト状になる。30% 過酸化水素水 4 ml (4/100 mol) と氷酢酸 5 ml の混合物を滴下、40~45° で 7 時間かきまぜる。一夜放置、氷水を加える。析出物を濾別、水洗、水酸化ナトリウム 6 g, 水 100 ml と 5 時間加熱、塩酸酸性にする。析出物を濾別、水洗、乾燥メタノール 250 ml, 濃硫酸 0.5 ml と還流下に数 10 時間加熱する。熱時に結晶を濾別、熱メタノールで洗浄する。Fp. 223°⁸⁾, 混融により Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäuredimethylester であることを確認した。濾液と洗液とを今してメタノールの大部分を留去、析出物をメタノールから再結晶、Fp. 137°。混融によりテレフタル酸ジメチルエステルであることを確認した。収量約 0.1 g。

(2) 過硫酸による酸化

Benzophenon-4,4'-dikarbonsäure 2.7 g (1/100 mol) を濃硫酸 10 ml に溶解, 冷却下にかきまぜながら所定量の過硫酸カリウムと濃硫酸 10 ml の混合物を加える。濃硫酸 5 ml で残留する過硫酸カリウムを反応容器中に洗い込む。室温で7時間かきまぜ, 一夜放置する。氷水を加え, 析出物を濾別, 水洗する。濾別物を水酸化ナトリウム 2 g, 水 25 ml の溶液と5時間加熱, 塩酸で酸性にする。析出物を濾別, 熱湯で洗浄, 濾液を合して蒸発濃縮する。食塩と無定形物質のみ析出し, p-オキシ安息香酸を捕足出来なかった。濾別した析出物を乾燥しメタノール 60 ml, 少量の濃硫酸と還流下に長時間加熱してエステル化する。熱時に難溶物を濾別, 熱メタノールで洗浄, Fp. 222°. 混融により Benzophenon-4,4'-dikarbonsäuredimethylester に一致することを確認した。濾液と洗液とを合してメタノールの大部分を留去, 炭酸ナトリウム水溶液を加えて加温, 析出物を濾別, 水洗, メタノールから再結晶する。Fp. 138°. 混融によりテレフタル酸ジメチルエステルであることを確認した。

この反応で過硫酸カリウムの量とテレフタル酸の収率との関係を求める為に, Benzophenon-4,4'-dikarbonsäure に対して過硫酸カリウムの量を 1.15, 1.50, 2.00 モルと変えて反応させた。その結果を表-1 に示す。

表-1 Benzophenon-4,4'-dikarbonsäure* の過硫酸による酸化

No. 1	過硫酸カリウム (g)	テレフタル酸ジメチルエステル		安息香酸 p-オキシ	回収された原料酸 の ジメチルエステル (g)
		収 量 (g)	収 率 (%)		
1	3.1 (1.15/100 mol)	0.8	41	0	0.8
2	"	0.9	46	0	0.7
3	4.1 (1.5/100 mol)	0.9	46	0	0.7
4	"	0.8	41	0	0.7
5	5.4 (2.0/100 mol)	1.0	51	0	0.4
6	"	1.0	51	0	0.3

* Benzophenon-4,4'-dikarbonsäure 2.7 g (1/100 mol), 濃硫酸 25 ml を使用

過硫酸カリウムが 1.15, 1.5 モルの時には未反応の原料の残留が多いが, テレフタル酸の収率はいずれも大差が無く, Benzophenon-4,4'-dikarbonsäure に対して計算量の 40~50% であった。

2.3 Benzophenon-4,4'-dikarbonsäurediäthylester の過酢酸による酸化

Benzophenon-4,4'-dikarbonsäurediäthylester 6.5 g (2/100 mol) を所定量の水酢酸に溶解し, 水冷しながら所定量の濃硫酸を加える。かきまぜながら水酢酸 5 ml と 30% 過酸化水素水の所定量の混合物を 50° 以下で少量ずつ加える。析出物の為に内容はペースト状を呈する。注意して加温し, 析出物を溶解させる。40~45° で6時間かきまぜ, 一夜放置する。氷水中に注加し, 析出物を濾別, 水洗する。水酸化ナトリウム 6 g, 水 50 ml の溶液と還流下に5時間加

熱し塩酸酸性にする。析出物を濾別，熱湯で洗淨する。濾液と洗液とを合して蒸発する。析出する食塩を濾別し少量の冷水で洗淨する。濾液と洗液とを合して更に蒸発し，析出物を濾別，熱湯から再結晶する。Fp. 205~210°，混融により p-オキシ安息香酸であることを確認した。

熱湯で洗淨した析出物を乾燥し，メタノール 100 ml，濃硫酸 0.5 ml と数 10 時間還流下に加熱する。熱時に難溶物を濾別し熱メタノールで洗淨する。Fp. 220°，混融により Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäuredimethylester であることを確認した。

難溶物を除いた濾液と洗液とを合し，メタノールの大部分を留去する。炭酸ナトリウム水溶液を加えて加温し析出物を濾別，水洗，メタノールから再結晶する。Fp. 138，混融によりテレフタル酸ジメチルエステルであることを確認した。

Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäurediäthylester に対する過酸化水素のモル比とテレフタル酸及び p-オキシ安息香酸の収率との関係を明らかにする為の実験を行なった。

氷酢酸を 15 ml，濃硫酸を 7 ml と一定にし，30% 過酸化水素水を 3 ml (3/100 mol，原料のエステルに対して 1.5 mol)，4 ml (4/100 mol，原料のエステルに対して 2 mol)，5 ml (5/100 mol，原料のエステルに対して 2.5 mol) と変えて反応させた。その結果を表-2 の Nr. 1~5 に示した。原料のエステルに対して過酸化水素が 2 mol の場合に最も良い結果が得られ，テレフタル酸 67%，p-オキシ安息香酸 28% の収率で得た。

次に硫酸の濃度の影響を調べる為に，氷酢酸 15 ml，30% 過酸化水素水を 4 ml と一定に保ち，濃硫酸の量を 7 ml，10 ml，14 ml と増加させて反応させ，テレフタル酸及び p-オキシ安息香酸の収率を求めた。その結果を表-2 の Nr. 6~10 に示した。

硫酸の量が多くなるとテレフタル酸の収率は良くなり，濃硫酸を 14 ml 用いた Nr. 9 と 10

表-2 Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäurediäthylester* の過酢酸による酸化

Nr.	氷酢酸 (ml)	濃硫酸 (ml)	30%過酸化 水素水 (ml)	テレフタル酸 シメチルエステル		p-オキシ安息香酸		回収された原料 酸のシメチル エステル (g)
				取 量 (g)	取 率 (%)	取 量 (g)	取 率 (%)	
1	15	7	3	2.2	56	0.3	10	1.5
2	10	7	4	2.6	67	0.6	21	1.1
3	10	7	4	2.6	67	0.8	29	1.3
4	10	7	5	2.2	56	0.6	21	1.6
5	10	7	5	2.4	62	0.6	21	1.5
6	10	7	4	2.4	62	0.8	29	1.4
7	10	10	4	3.4	87	1.2	43	0.4
8	10	10	4	3.3	85	1.1	39	0.5
9	10	14	4	3.7	95	1.1	39	0.3
10	10	14	4	3.7	95	1.0	36	0.2
11	10	14	4	3.7	95	1.0	36	0.1
12	10	14	4	3.5	89	1.0	36	0.1

* Benzophenon-4, 4'-dikarbonsäurediäthylester 6.5 g (2/100 mol) を使用

ではテレフタル酸ジメチルエステルを95%の収率で得た。しかし p-オキシ安息香酸の収率はテレフタル酸のように上らないで、硫酸を10 mℓ用いた時に最高の収率43%を与えた。

硫酸の濃度を増すとテレフタル酸の収率が良くなる傾向があるので、次に氷酢酸の量を10 mℓに減らし、硫酸の量を14 mℓにして反応させた。その結果は表-2の Nr. 11 と 12 に示したが、氷酢酸を15 mℓ用いた Nr. 9 及び 10 に比較してテレフタル酸と p-オキシ安息香酸の収率は殆んど差は無かった。しかし未反応原料の量は可なり減少することを認めた。

3. ま と め

(1) Benzophenon-4,4'-dikarbonsäure 及び Benzophenon-4,4'-dikarbonsäurediäthylester から Baeyer-Villiger 反応によりテレフタル酸と p-オキシ安息香酸を同時に合成する方法について研究した。

(2) Benzophenon-4,4'-dikarbonsäure を濃硫酸に溶酸し過硫酸カリウムで酸化してから、生成物を加水分解することにより約50%の収率でテレフタル酸のみを得た。p-オキシ安息香酸は反応中に酸化されて分解するようである。

(3) Benzophenon-4,4'-dikarbonsäurediäthylester は硫酸の存在下に氷酢酸と過酸化水素との反応で生成する過酢酸により容易に酸化された。酸化生成物を加水分解することによりテレフタル酸と p-オキシ安息香酸とをそれぞれ95%と39%の収率で得た。

文 献

- 1) Organic Reactions: Vol. 9 (1957). p. 73-106, John Wiley and Sons, Inc.
- 2) Odaira Y. and Tutumi S.: Technol. Repts. Osaka Univ. 10 (1960), p. 221.
- 3) 野口・久保田・本名: 有機合成化学協会誌, 21 (1962), p. 466.
- 4) Organic Synthesis: Coll. Vol. 1, p. 95. John Wiley and Sons, Inc.
- 5) Adoru E. u Crafts M. J.: Ber. deutsch. chem. Gesel. 10 (1887), p. 2175. Limpricht H.: Ann. Chem. 312 (1900), p. 92, 96.
- 6) Ospenson J. N.: Acta Chem. Scand. 3 (1949), p. 211.
- 7) Organic Synthesis: Coll. Vol. 2, p. 264. John Wiley and Sons, Inc.
- 8) Dictionary of Org. Comp. (1953): Vol. 1, p. 257. Oxford University Press.