



Title	芳香族アルデヒドの空気酸化に関する研究-7:ギ酸フェニルの熱分解
Author(s)	竹友, 一成
Citation	長崎大学教育学部自然科学研究報告. vol.33, p.51-55; 1982
Issue Date	1982-02-28
URL	http://hdl.handle.net/10069/32587
Right	

This document is downloaded at: 2019-05-20T09:20:58Z

芳香族アルデヒドの空気酸化に関する研究

VII. ギ酸フェニルの熱分解

竹 友 一 成

長崎大学教育学部化学教室
(昭和55年10月31日受理)

Air Oxidation of Aromatic Aldehyde

VII. Pyrolysis of Phenyl formate

Kazushige TAKETOMO

Chemical Laboratory, Faculty of Education,
Nagasaki University, Nagasaki, Japan
(Received Oct. 28, 1981)

Abstract

The gas-phase pyrolysis of phenyl formate, prepared by the formylation of phenol with acetic formic anhydride, was investigated over terra abla catalyst. The formation of phenol and carbon monoxide was recognized at 195°C.

The pyrolysis of phenyl formate in an atmosphere of air was carried out without the catalyst. Reaction product was not observed even at temperature as high as 265°C.

1. 緒 言

ベンズアルデヒドを気相で空気酸化すると、フェノール、ベンゼンおよび安息香酸などの生成が認められる¹⁾。この反応では、反応中間生成物として過安息香酸やギ酸フェニルを推定し得る。ベンズアルデヒドからフェノールやベンゼンが生成する反応の機構解明の一助とすべく、今回は、ギ酸フェニルを合成し、ギ酸フェニルの熱分解を試みた。

2. 実験材料および方法

2. 1 ギ酸フェニルの合成

村松ら²⁾の方法 (C法) により合成した。まず, Muramatsu *et al.*³⁾ の方法にしたが

って、無水ギ酢酸を合成した。この合成無水ギ酢酸を用いて、フェノールを松村ら²⁾のC法でホルミル化することによりギ酸フェニルを合成した。ギ酸フェニルはウイドマー分留管を用いて精製した (bp 178~179°C, n_D^{20} 1.509, 文献²⁾ bp₁₃ 68°C, n_D^{20} 1.509)。

2. 2 酸性白土

市販の酸性白土を 6N-HCl で3時間還流下に加熱した。その後、蒸留水で Cl⁻ イオンが検出されなくなるまで充分洗浄した。風乾後、メノウ乳鉢で細かに砕き、24~100mesh のものを採取した。これに少量の蒸留水を加え、大豆大の粒状物とし、105°C において加熱乾燥した。この乾燥した粒状の白土を触媒として用いた。

2. 3 ギ酸フェニルの空気雰囲気下における熱分解

反応装置は既報⁴⁾のものを使用し、熱分解は次の如く試みた。

内径 20φmm のガラス反応管 (パイレックス) を所定の反応温度 (215°C, 265°C) に加熱しておき、ギ酸フェニル 10g を一定の速度で60分間をようして滴下せしめた。この試料液は気化器により気化され、乾燥空気とともに反応管内を流通する。空気の総流通量は 8l で、空気は空気だめびんから連続かつ一定の速さで反応管中を流通せしめた。反応生成物 (液相) はコンデンサーを経て氷冷された受器に捕集した。

分析は捕集した液相反応生成物について行なった。

2. 4 ギ酸フェニルの接触分解

反応装置としては、反応生成物 (気相) を捕集するための水上置換式ガス捕集器を、上記装置⁴⁾の生成物 (液相) 捕集用受器の次に連結セットしたものをを用いた。

内径 20φmm のガラス反応管 (パイレックス) の中央部 40cm にわたり、10g の白土触媒を分布せしめた。反応管を所定の温度 (195°C, 215°C, 265°C) に加熱しておき、ギ酸フェニル 10g を一定の速度で60分間をようして滴下せしめた。試料液体は気化器で気化され触媒上を流通する。反応生成物 (液相) は氷冷された生成物 (液相) 捕集用受器に、また発生ガスはガス捕集器にそれぞれ捕集した。

分析は液相分および気相分についてそれぞれ行なった。

2. 5 分 析

分析は主としてガスクロマトグラフィーにより行なった。ガスクロマトグラフ装置は島津製作所 GC-5A (検出器 TCD) である。フェノールおよびギ酸フェニルの分析には充てん剤 DEGS-H₃PO₄ (Shimalite, 60~80mesh), 内部標準試薬 *o*-クロルフェノールを用いた。ガス分析には充てん剤シリカゲル (60~80mesh) およびカルボシーブ B (80mesh) を用いた。カラムはガラスカラム (DEGS-H₃PO₄: 2m × 3φmm, シリカゲル: 3m × 3φmm, カルボシーブ: 2m × 3φmm), キャリヤーガスはヘリウム, キャリヤーガス流速は 43ml/min, カラム温度は, DEGS-H₃PO₄: 165°C, シリカゲル: 28°C, カルボシーブ: 28°C である。

フェノールの同定は, 2, 4, 6-トリブROMフェノールを調製し, その混融試験により行なった。一酸化炭素およびギ酸フェニルについては, 反応生成物の保持時間から推定した。

3. 実験結果および考察

3. 1 ギ酸フェニルの合成

無水ギ酢酸を用いてフェノールをホルミル化することによりギ酸フェニルを合成する場合には、酢酸フェニルの生成が問題となる。村松ら²⁾のA法によるときは、酢酸フェニルが生成しやすいようであった。同氏らの炭酸水素ナトリウムを別に添加するC法によるときは、酢酸フェニルを副生することなくギ酸フェニルを高収量で合成することができた。合成ギ酸フェニルはウィドマー分留管を用いて二回分留精製したが、精製ギ酸フェニルに酢酸フェニルおよびフェノールの混在は認められなかった。

酢酸フェニルの混在の有無は、ガスクロマトグラム(充てん剤 DEGS- H_3PO_4)、IR スペクトル(島津 IR-450 スペクトロメーター)および H^1 -NMR スペクトル(JEOL JNM PS-100 型, 100 MHz, Solvent $CDCl_3$, Ref. TMS)で行なった。保持時間は、酢酸フェニル47秒、合成ギ酸フェニル43秒であり、IR スペクトルは、酢酸フェニルで 1190cm^{-1} , 1750cm^{-1} に、また合成ギ酸フェニルで 1110cm^{-1} , 1190cm^{-1} , 1750cm^{-1} に、それぞれ吸収が認められた。 H^1 -NMR スペクトルは、酢酸フェニルにメチル基のプロトン吸収が認められるのに対し、合成ギ酸フェニルにはメチル基のプロトン吸収は認められなかった(図1)。

また、合成ギ酸フェニルには水酸基のプロトン吸収も認められずフェノールは混在しないものと推定された(図1)。ガスクロマトグラム上でもフェノールの混在は認められなかった。

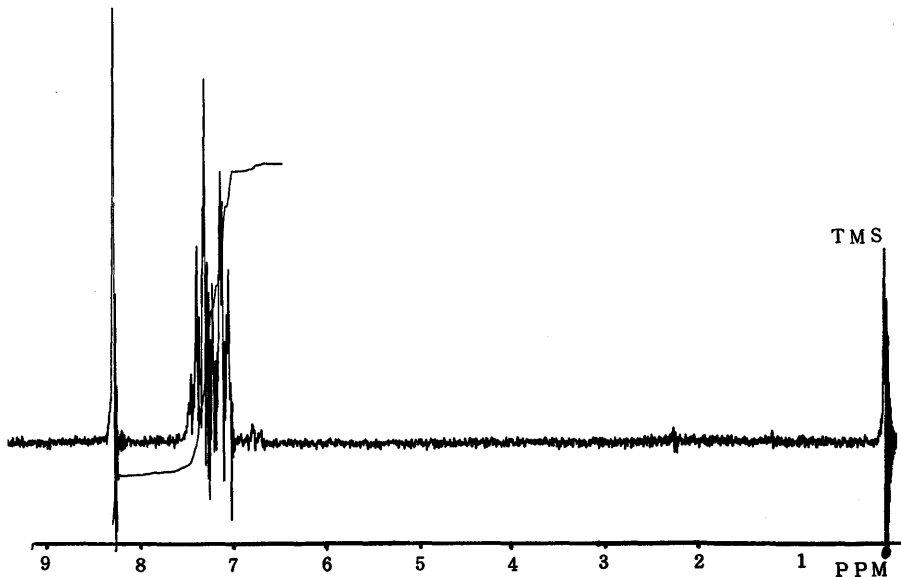


図1. ギ酸フェニルの H^1 -NMR スペクトル

3. 2 ギ酸フェニルの空気雰囲気下における熱分解

ベンズアルデヒドの空気酸化の方法に準じて、ギ酸フェニルの熱分解を試みたが(2.3²⁾), ギ酸フェニルに変化は認められなかった(表1)。

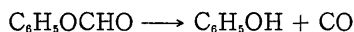
表 1. ギ酸フェニルの空気雰囲気下における熱安定性

No.	ギ酸フェニル (g)	反応温度 (°C)	流 通 空 気 量 (l)	収 率 (%)	反応生成物 (液相) の組成 (wt%)	
					フェノール	ギ酸フェニル
1	9.96	215	7.7	93	0	100
2	10.01	265	7.9	92	0	100

ベンズアルデヒドを空気酸化すればフェノール、ベンゼンなどの生成が認められる。そこで、フェノールおよびベンゼンの前駆体 (中間生成物) としてギ酸フェニルを疑ったが、表 1 から明らかなように、ギ酸フェニルは空気、熱に対し比較的安定で、ギ酸フェニルがフェノールおよびベンゼンの前駆体とは考え難いようであった。

3. 3 ギ酸フェニルの接触分解

生成物はフェノールと一酸化炭素であった。

表 2. ギ酸フェニルの接触分解
(触媒: 酸性白土)

No.	ギ 酸 フェニル (g)	反 応 温 度 (°C)	液 相 収 率 (%)	反 応 生 成 物 の 組 成		
				液相 (wt%) フェノール	ギ酸フェニル	気相 (ml)* 一酸化炭素
1	10.10	195	66.8	24.8	75.2	527
2	9.94	215	64.3	77.9	22.1	1574
3	9.98	265	61.6	92.3	7.7	1830

* 0°C, 1気圧

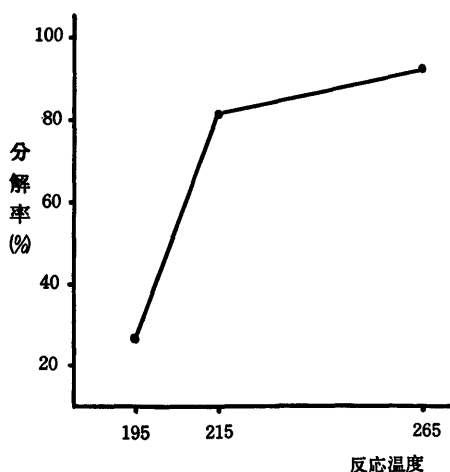
図 2. ギ酸フェニルの接触分解率
(触媒: 酸性白土)

表 2 でみられる如く、反応温度 195°C で分解がすでに起こっており、215°C および 265°C では分解反応は非常に激しくなった。

各反応温度におけるギ酸フェニルの分解率 (%) を一酸化炭素の発生量から求めれば図 2 の如くであった。

Horspool *et al.*⁵⁾ はアリルエステルの光化学分解の研究で、ギ酸フェニルやギ酸 *p*-*t*-ブチルフェニルなど、“formates” がフェノールを生成しやすいと報告している。今回の実験では、ギ酸フェニルは空気や熱に対し安定であるが、酸性白土の存在においては、容易にフェノールと一酸化炭素に分解されることが認められた。

要 約

ベンズアルデヒドを気相で空気酸化すると、フェノール、ベンゼンおよび安息香酸などの生成が認められるが、フェノールおよびベンゼンの前駆体解明の目的で、ギ酸フェニルの空気雰囲気下における気相熱分解を試み、次の結果を得た。

- (1) ギ酸フェニルは、熱、空気に対し比較的安定であり、265°C においてさえ熱分解を受けない。したがって、ギ酸フェニルは、ベンズアルデヒドの気相空気酸化で生成するフェノールおよびベンゼンの前駆体とは考え難い。
- (2) ギ酸フェニルは、酸性白土を触媒とすれば 195°C においてさえ熱分解を受け、フェノールおよび一酸化炭素を生成する。

本稿の実験は、古屋鋪弘一、松藤健吾、河原和敏の各氏のご協力に負うところ大であった。深謝の意を表します。

文 献

- 1) 竹友一成, 長崎大学教育学部自然科学研究報告, 第30号, p. 37 (1979)
- 2) 村松一郎, 早福昭介, 辻優, 萩谷彬, 日化誌, **86**, 113 (1965)
- 3) I. Muramatsu, M. Murakami, T. Yoneda and A. Hagitani, Bull. Chem. Soc. Japan, **38** [2], 244 (1965)
- 4) 竹友一成, 長崎大学教育学部自然科学研究報告, 第21号, p. 43 (1970)
- 5) W. M. Horspool and P. L. Pauson, J. Chem. Soc., **1965**, 5162 (1965)