

芳香族アルデヒドの空気酸化反応に関する研究

VIII. ベンズアルデヒドの気相空気酸化に及ぼす介在物キシレンの影響

竹 友 一 成

長崎大学教育学部化学教室
(昭和58年10月31日受理)

Air Oxidation of Aromatic Aldehyde

VIII. Effect of Xylene on the Gas-phase Oxidation of Benzaldehyde

Kazushige TAKETOMO

Chemical Laboratory, Faculty of Education,
Nagasaki University, Nagasaki, Japan
(Received Oct. 31, 1983)

Abstract

Benzaldehyde was converted into phenol, benzoic acid and others, when a mixture of benzaldehyde and xylene was passed through a reaction tube kept at 235°C in an atmosphere of air. The mixture was benzaldehyde/xylene=1 in mol ratio.

The formation of benzoic acid increased in the order : *m*-xylene > *o*-xylene ≈ *p*-xylene.

1. 緒 言

筆者は前報^{1),2)}において、ベンゼン、トルエン、ニトロベンゼン、およびベンズニトリルなどのベンゼン誘導体(介在物)の存在下におけるベンズアルデヒドの気相空気酸化を試み、ベンゼン側鎖Rと安息香酸の生成との間には規則性の存在することを報告した。すなわち、側鎖Rが、電子供与性基である場合、安息香酸の生成が減少し、電子吸引性基である場合、安息香酸の生成が増加した。

今回は、*o*-キシレン、*m*-キシレンおよび *p*-キシレンをベンズアルデヒドに介在物として、それぞれ添加し、ベンズアルデヒドの気相空気酸化を試みた。その結果、*o*-キシレンおよび *p*-キシレン存在下の酸化と比較して、*m*-キシレン存在下の酸化においては、いわゆる *m*-キシレンの異常性が認められたので報告する。

2. 実験材料および方法

2.1 試 料

ベンズアルデヒド（市販特級）は無水硫酸ナトリウムで充分乾燥後、ウイドマー分留管を用いて窒素雰囲気下に減圧蒸留した。介在物としては、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレンおよびベンゼンを用いた。これら（市販特級）は乾燥後、蒸留して用いた。

試料としては、ベンズアルデヒドと介在物の混合液を用いた。混合液のベンズアルデヒドと介在物とのモル比は1:1である。

2.2 空 気 酸 化

反応装置は既報³⁾のものを使用し、反応は次の如く行なった。

内径20mmのガラス反応管（パイレックス）を所定の反応温度（235℃）に加熱しておき、試料混合液20gを一定の速度で120分間をようして滴下せしめた。試料混合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16lで、空気は空気だめびん2本を交互に用いて連続的かつ一定の速さで反応管中を流通せしめた。反応生成物はコンデンサーを経て氷冷された受器に捕集した。

2.3 分 析

分析は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、安息香酸、ベンズアルデヒド、および介在物などの分析用充てん剤としては、DEGS-H₃PO₄（Shimalite, 60~80 mesh）を、また内部標準試薬として、*o*-*tert*-ブチルフェノールをそれぞれ用いた。カラムはガラスカラム（2m×3φmm）、キャリアーガスはヘリウム、キャリアーガス流速は43ml/min、カラム温度は160℃である。

安息香酸の同定は混融試験により、その他の化合物については、反応生成物の保持時間から推定した。ただし、CO₂については、反応生成ガスを石灰水に通じることで行った。

なお、ベンズアルデヒドの反応生成物への転化率は、つぎの式により計算した。

$$\text{転化率 (mol \%)} = \frac{\text{得られた生成物 (mol)}}{\text{用いたベンズアルデヒド (mol)}} \times 100$$

3. 実験結果および考察

キシレンを介在物とするベンズアルデヒドの気相空気酸化の生成物は、ベンゼン、トルエン、ニトロベンゼン、ベンゾニトリルなどのベンゼン誘導体を介在物とする酸化^{1),2)}と同様、フェノールおよび安息香酸などであった。その結果を Table 1 に示す。

Table 1 Effect of xylene inclusion on gas-phase air oxidation of benzaldehyde
(Reaction temp. : 235°C)

Run	Sample		Reaction condition		Yield of product (Wt%)	Composition of product (wt%)**					Generated gas (CO ₂)
	Benzaldehyde (g)	Inclusion*	Time (min)	Air (l)		Phenol	Benzoic acid	Benzaldehyde	Inclusion	Others	
1	10.02	10.04 * ¹	118	163	96.7	0.3	11.8	38.2	48.5	1.2	Small
2	10.02	9.99 * ²	124	165	94.8	0.4	16.6	36.0	46.2	0.8	Small
3	10.02	10.02 * ³	120	165	96.4	0.3	11.6	39.5	47.6	1.0	Small
4	11.51	8.46 * ⁴	120	161	88.7	1.2	43.7	16.8	35.9	0.4	Small

* Inclusion : *¹ *o*-Xylene, *² *m*-Xylene, *³ *p*-Xylene, *⁴ Benzene

** Average of three oxidations

Table 1 のなかのベンゼンを介在物とする実験データは、キシレンを介在物とする実験データと比較するため、今回、特に別途試みたものである。ベンゼン介在の場合と比較して、*o*-、*m*-、および *p*-のいずれのキシレン介在においても、フェノールおよび安息香酸の生成は著しく減少した。これは、2個のメチル基の電子供与性に基づくものと考えられる。1個のメチル基をもつトルエンを介在させる場合¹⁾と比較しても、フェノールおよび安息香酸の生成は減少してある。キシレン介在におけるフェノールおよび安息香酸の生成は、エチルベンゼン介在¹⁾とクメン介在¹⁾の両者の中間に位置するようである。

キシレン介在におけるベンズアルデヒドの気相空気酸化の結果を、フェノールおよび安息香酸へのベンズアルデヒドの転化率 (mol %) でみれば、Table 2 の如くであった。

Table 2 Effect of xylene inclusion on conversion of benzaldehyde to phenol and benzoic acid in gas-phase air oxidation of benzaldehyde

Inclusion	Benzaldehyde (mmol)	Product obtained (mmol)		Conversion of benzaldehyde (mol %)	
		Phenol	Benzoic acid	Phenol	Benzoic acid
<i>o</i> -Xylene	94.4	0.6	18.8	0.6	19.9
<i>m</i> -Xylene	94.4	0.8	25.8	0.8	27.3
<i>p</i> -Xylene	94.4	0.6	18.4	0.6	19.5
Benzene	108.5	2.2	63.4	2.0	58.5

フェノールへの転化率は極めて小さく、*o*-、*m*-、および *p*-キシレン介在のいずれも大差はなかった。僅かに、*m*-キシレンにおいてやや大きくなる傾向があった。しかし、フェノールの生成は痕跡程度であり、その確かな再現性については疑問も少なくない。一方、安息香酸への転化率はやや大きい。*o*-および *p*-キシレン介在に比し、*m*-キシレン介在においては、その転化率はより大きくなった。

o-および *p*-キシレンと *m*-キシレンの反応性を比べた場合、一般に、*m*-キシレンの方が反応性大であることはよく知られている。いわゆる *m*-キシレンの異常性である。たと

えば、相対塩基度 (HCl) は、 m -キシレン $>$ o -キシレン $>$ p -キシレンであり、相対反応性 (ハロゲン化) は、 m -キシレン \gg o -キシレン $>$ p -キシレンである。これらは、いずれもキシレンそれ自体の反応性ということであるが、今回試みられたようなベンズアルデヒドの気相空気酸化における介在物としてのキシレンについて、上記のような m -キシレンの異常性が認められたことは興味深い。

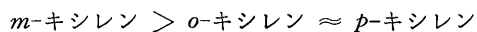
なお、別途試みているキシレン溶媒中でのベンズアルデヒドの液相空気酸化においては、ベンズアルデヒドの安息香酸への転化率が、今回の気相空気酸化とは、結果が逆であり、 m -キシレン $<$ o -キシレン \approx p -キシレンとなっておる。反応機構の考察については、この液相空気酸化の結果をも加味することとし、他日を期したいと思う。

4. 要 約

o -, m -および p -キシレン存在下におけるベンズアルデヒドの気相空気酸化を反応温度 235°C で行ない、次の結果を得た。

(1) ベンゼン存在下の気相空気酸化と比べ、フェノールおよび安息香酸の生成は著しく減少した。

(2) ベンズアルデヒドの安息香酸への転化率 (mol %) は、



の順であった。この結果は、キシレンについて一般に認められている m -キシレンの異常性と一致する。

(本研究は浦美砂子氏のご協力におうところ大であった。摺筆に臨み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) 竹友一成, 同上報告, 第31号, p. 23 (1980)
- 3) 竹友一成, 同上報告, 第21号, p. 43 (1970)