

安息香酸金属塩の触媒存在下の熱転位又は分解反応

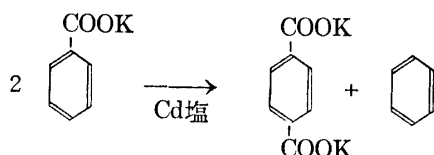
久保田 利 秋

Thermal rearrangement or decomposition of metal benzoate
in the presence of various catalysts

TOSHIAKI KUBOTA

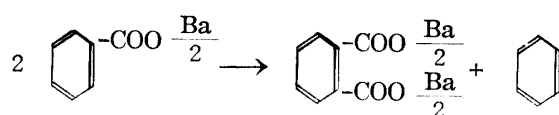
I 緒 論

安息香酸カリウムを Cd 塩存在の下に 375～450°C に加熱すると、20～40%の収率でテレフタル酸カリウムとベンゼンが得られること¹⁾、

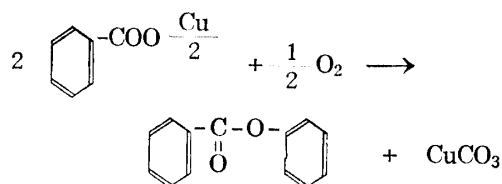


及び安息香酸ナトリウムを加熱してもイソフタル酸塩テレフタル酸塩が生ずること²⁾が知られている。

更に安息香酸バリウムを無触媒の条件で 350°C に加熱すると、フタル酸バリウムとベンゼンが生成遊離することも知られている³⁾。



更に安息香酸銅を空气中で 250°C に加熱すると、次のように安息香酸フェニルエステルが生成される⁴⁾。



以上に基いて、これらの反応に触媒を加え、研究の予備段階として熱転位又は分解等の反応のために起る重量の変化を調べたので、その結果を報告する。

II 実験方法

原料としての安息香酸ナトリウム塩は市販品を使用し、カリウム塩、バリウム塩は安息香酸を水酸化カリウム、水酸化バリウム水溶液でそれぞれ中和し、メタノールで精製し、完全に乾燥したものである。

安息香酸銅は安息香酸ナトリウムと硫酸銅水溶液より複分解反応により製造し、これを精製して使用した。添

加された酸化物等の触媒は市販品又は市販の炭酸塩、硝酸塩を加熱することにより脱炭酸、脱硝酸して得られたものである。

実験操作としては安息香酸金属塩の一定量 1.000g に触媒 0.200g を加え反応容器に入れ、空气中で一定温度の電気炉（電位差計式温度調節器により調節）に入れ加熱する。時間毎に取り出し重量を測定し、時間毎の重量減少量を求め、安息香酸金属塩に対しての重量減少率を算出する。

III 実験結果

1. 安息香酸カリウムを原料とした場合

安息香酸カリウム 1.000g, 反応温度 375°C においては

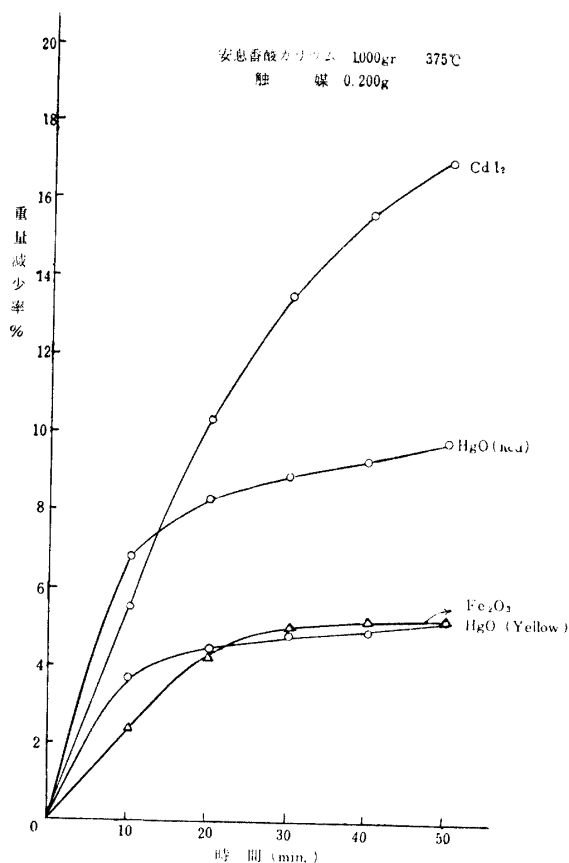


Fig. 1

触媒のない場合には50分間で重量変化は全くなかった。その条件で沃化カドミウム (これはテレフタル酸塩への転位のための良好な触媒)、赤色、黄色酸化第二水銀(黄色の方が酸化力においてすぐれているので、酸化には黄色のものが用いられている)。酸化第二鉄をそれぞれ0.200g 加えた場合の時間毎の重量減少率は Fig. 1 のようになった。沃化カドミウム触媒のとき最も重量減少率は大きく、これはテレフタル酸塩とベンゼンが生成し、ベンゼンが追出され重量減少するためと考えられる。

触媒の有効さの順序は $CdI_2 > HgO (Red) > Fe_2O_3, HgO (Yellow)$ であった。

2. 安息香酸ナトリウムを原料とした場合

安息香酸ナトリウム 1.000g, 反応温度 375°C において触媒のない場合には50分間では重量の変化は全くなかった。その条件で沃化カドミウム, 赤色酸化第二水銀, 酸化第二鉄, 酸化亜鉛をそれぞれ 0.200g 加えたが, Fig. 2 に示すように安息香酸カリウムの場合と同じく、触媒の有効さの順序は $CdI_2 > HgO (Red) > Fe_2O_3 > ZnO$ となった。

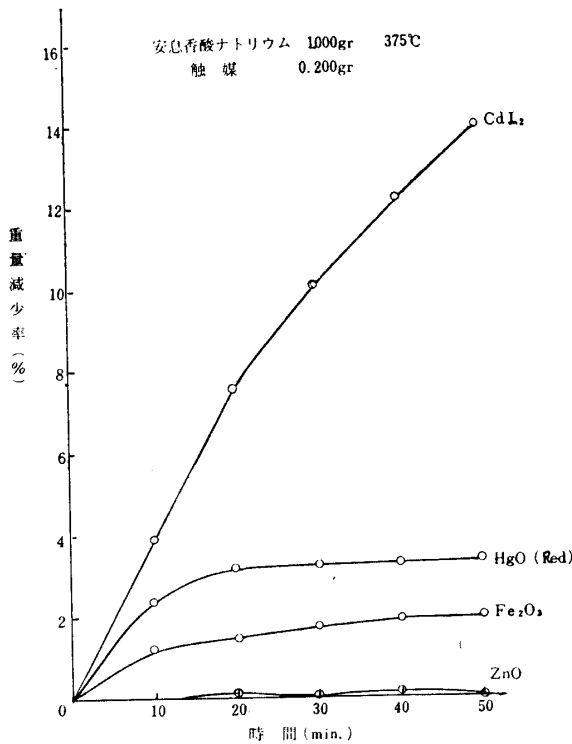


Fig. 2

3. 安息香酸バリウムを原料とした場合

安息香酸バリウム 1.000g, 反応温度 335°C においては触媒のない場合には50分間では重量変化はなかった。この条件で触媒をそれぞれ 0.200g 加えたときの重量減少の結果は Fig. 3 のようになる。即ち重量減少率の大きいものから順に触媒を並べてみると、

$HgO (Red) > MnO_2 > NiO > Al_2O_3 > Fe_2O_3, MgO$
 $Ag_2O > ThO_2, TiO_2, CuO, CdI_2, UO_3, Cu_2O, SrO >$
 $Li_2O, CdO, PbO, ZnO, CaO$

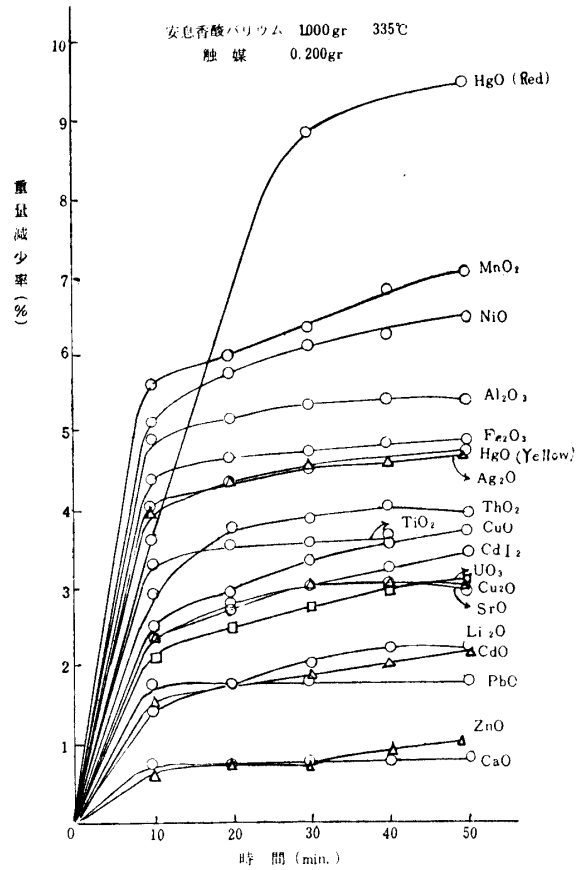


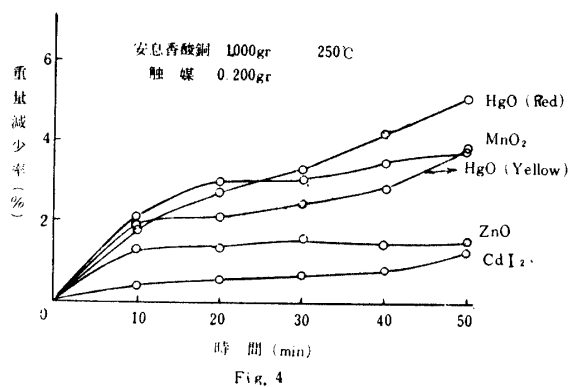
Fig. 3

重量減少は恐らくカルボキシル基の転位によるフタル酸塩とベンゼンの生成においてのベンゼンの消失及び脱炭酸分解により起るものと思われるが、重量減少に効果のある触媒としてあまり有効でないものは週期律表の左上より右下への中央対角線に近く Li, Ca, Zn, Pb の酸化物で、少々有効なものはこの対角線に少し離れて平行な Cu, Sr, Cd, Th 及び Ti, U の酸化物である。最も有効なものは同対角線より最も遠い Ag, Hg, Mn, Fe, Ni の酸化物であることが知られた。

4. 安息香酸銅を原料とした場合安息香酸銅 1.000g, 反応温度 250°C において触媒のない場合は重量変化がないが、若し触媒が存在するときには Fig. 4 に示すように重量の減少が起る。その割合は温度の低いためもあるが、これまでの金属塩に比して減少率は小さい。又その際高沸点の液体 (多分安息香酸フェニルエステル) が発生され多少消失する。

重量減少のための触媒として有効な順序は

$HgO (Red) > HgO (Yellow) > MnO_2 > ZnO > CdI_2$ であった。



安息香酸カリウム，ナトリウムのような1価の塩ではCd塩の方が触媒としてよく，安息香酸銅，バリウムのような2価の塩ではHg塩の方がよいようである。

IV 総 括

安息香酸金属塩の加熱による重量減少を調べた結果，カリウム塩，ナトリウム塩では予想されるように触媒として沃化カドミウムが最もよいことが明かとなり，バリウム塩，銅塩では重量減少触媒として共に赤色酸化第二水銀が最も良好であることを知った。

本実験実施に当り石黒，森川，中堀諸嬢の御努力に対し深く感謝致します。

文 献

- 1) B. Raecke to Henkel Cie., Ger. Patents, H14 666 IV b/120 (1956)
- 2) M. Conrad Ber., **6**, 1395 (1873)
- 3) B. Raecke Angew. Chem., **70**, 1 (1958)
- 4) Dow Chemical U. S. Patents, 2,727,924 (1955)
" 2,954,407 (1960)