

# ヘキサメチルベンゼンの酸化に関する研究 (第2報)

## テトラメチルテレフタル酸の合成

故 篠山 博\* 松崎 浩司\* 百衣 正昭\*

## Studies of Oxidation of Hexamethylbenzene (II)

### Synthesis of Tetramethylterephthalic Acid

Hiroshi SASAYAMA, Koji MATSUSAKI and Masaaki MOMOI

#### Abstract

Tetramethylterephthalic acid was synthesized through bishydroxymethyl-durene by oxidation of bischloromethyl-durene with alkaline potassium permanganate.

The compound, which was obtained by the similar oxidation of hexamethylbenzene, was identical in melting point, mixed melting point and infrared spectrum with tetramethylterephthalic acid.

The corresponding dimethylester was prepared by the thionylchloride method.

#### 1. 緒 言

ポリメチルベンゼンの1つであるヘキサメチルベンゼンの酸化を研究することは芳香族炭化水素の反応機構の解明にきわめて重要なことである。ヘキサメチルベンゼンの酸化生成物のうちメチルベンゼンカルボン酸としては12種類考えられる。このうち現在まで知られているものはペンタメチル安息香酸<sup>1)</sup>、テトラメチルフタル酸<sup>1)</sup>およびメリット酸<sup>2),3)</sup>があり、また著者の一人はさきにヘキサメチルベンゼンの硝酸酸化により得られた無水テトラメチルフタル酸、1,2,4-トリメチルベンゼン-3,5,6-トリカルボン酸およびトリメチルトリメシン酸について報告した<sup>4)</sup>。

ヘキサメチルベンゼンを硝酸で直接酸化した場合上の3つの酸は容易に分離できるが、他は多くの酸化生成物が混在しており分離が困難である。著者らはジカルボン酸の1つであるテトラメチルテレフタル酸を得るためにジュレンより直接合成を試みた。この合成により得られた知見に基づいてヘキサメチルベンゼンを過マンガン酸カリウムによって直接酸化した。これらの結果と途中生成物および誘導体について得られた知見について報告する。

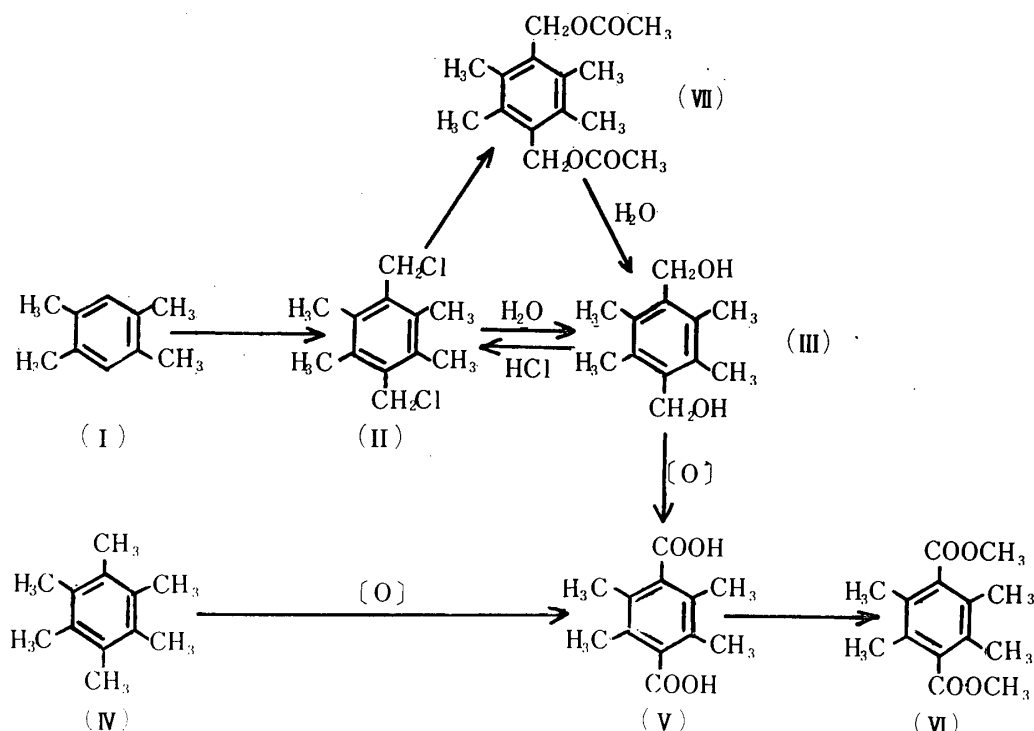
#### 2. 実験結果とその考察

**2・1 ビス(オキシメチル)ジュレン (III)** ビス(クロルメチル)ジュレンを多量の水で加水分解してビス(オキシメチル)ジュレンを得た。非常に多量の水では反応は定量的である。mp247°Cで文献値<sup>5)</sup>と一致した。またこのものは少量の塩化水素の存在のもとで容易にもとのビス(クロルメチル)ジュレンになる。

**2・2 テトラメチルテレフタル酸 (V)** ビス(クロルメチル)ジュレンをアルカリ性水溶液中で過マンガン酸カリウムで酸化し mp358°C (分解) の酸を得た。このものは元素分析、中和当量測定の結果ジカルボン酸であることが判明した。つぎにこれを生石灰と混じり乾留脱炭酸して得られた物質は室温で固体 (mp 86°C) であり昇華性の強いものであった。テトラメチルジカルボン酸を乾留脱炭酸して得られるテトラメチルベンゼンとしては3種類の異性体が考えられるが、ジュレンの他はいずれも室温で液体である。脱炭酸して得られた物質を市販の試薬特級ジュレンと混融して融点降下は認められなかった。すなわちこの酸は二塩基酸であり、脱炭酸してジュレンを与えることからその構造を1,2,4,5-テトラメチルベンゼン-3,6-ジカルボン酸(テトラメチルテレフタル酸)と決定した。

また上の酸化生成物の1つとしてビス(オキシメチル

\* 工業短期大学部工業化学教室



ル)ジュレンが得られたことにより、反応はこれを経由して進むものと考えられる。この経路を確認するためにビス(オキシメチル)ジュレンを上と同じ方法で酸化すると、やはりテトラメチルテレフタル酸が得られることが融点、赤外線吸収スペクトル測定の結果より確認された。

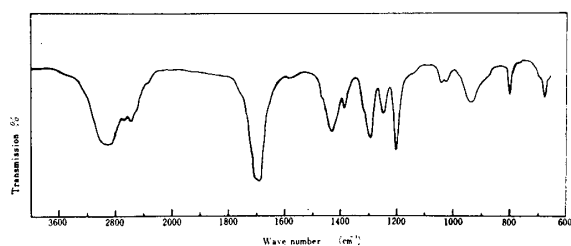


Fig. 1 Infrared spectrum of tetramethyl-terephthalic acid in KBr disks.

中性でアセトンと水の混合液中ビス(オキシメチル)ジュレンを過マンガン酸カリウムで酸化すると目的の酸は得られず、副生成物として mp182~3°C のものが得られた。このものは赤外線吸収スペクトル測定の結果 1720cm<sup>-1</sup> 附近に明瞭なカルボニル基の吸収が認められた。またこのものをアルカリ性水溶液で加水分解したところ、ビス(オキシメチル)ジュレンを得た。これらのことよりこのものはビス(アセトオキシメチ

ル)ジュレンと推定し、Rhoad ら<sup>5)</sup>の方法によりこのものを合成し、融点、赤外線吸収スペクトルがまったく一致したことによりこのことを確認した。

またこの酸化をアルカリ性で行なう際に、アルカリ性過マンガン酸カリウム水溶液へアセトンを加えれば過マンガン酸カリウムはただちに還元されて二酸化マンガンとなる。したがってこのことより推察し、アルカリ性水溶液中では、ビス(クロルメチル)ジュレンまたはビス(オキシメチル)ジュレンはアセトンより安定で、先にアセトンの一部が酸化され一部反応してビス(アセトオキシメチル)ジュレンとなり、このものは加水分解されてビス(オキシメチル)ジュレンになると推定される。

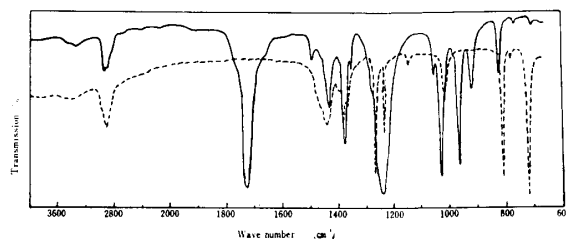


Fig. 2 Infrared spectrum of bis-(acetoxymethyl)-durene (solid curve) and its bis-(chloromethyl)-durene (dashed curve) in KBr disks.

**2・3 テトラメチルテレフタル酸ジメチルエステル (VI)** 得られた酸をチオニルクロライド法によりエステル化し対応するジメチルエステルを55%の収率で得た。

**2・4 ヘキサメチルベンゼンの酸化** ヘキサメチルベンゼン (IV) (10g) をアセトンと水の混合液中で、過マンガン酸カリウムと50時間反応させてテトラメチルテレフタル酸 (0.25g)、無水テトラメチルフタル酸 (0.25g)、ペンタメチル安息香酸 (0.5g) とメリット酸 (0.3g) が得られることが融点、混融試験および赤外線吸収スペクトルの測定より確認された。

### 3. 実 験

**3・1 ビス(クロルメチル)ジュレン (II)** 市販の試薬特級ジュレン (I) を Rhoadら<sup>5)</sup>の方法によってクロルメチル化してビス(クロルメチル)ジュレンを得た。

**3・2 ビス(オキシメチル)ジュレン (III)** ビス(クロルメチル)ジュレン (II) 5g, アセトン600ml, 水150mlの混合物を還流冷却器付の1l丸底フラスコに入れ、湯浴中に浸し3時間加熱還流した。反応終了後アセトンを留去し、析出した結晶を多量のベンゼンより再結晶して無色針状晶を得た。mp 247°C, 収量3.6g (85.3%)。

**3・3 テトラメチルテレフタル酸 (V)** ビス(クロルメチル)ジュレン (II) 10g, 水酸化カリウム10g, 水1000ml, 過マンガン酸カリウム30gの混合物を1lのフラスコに入れ、75°Cに保ち18時間攪拌した。反応終了後二酸化マンガンと未反応原料をロ別し(原料回収4.5g), ロ液を200mlに減圧濃縮するとビス(オキシメチル)ジュレンが析出した(0.5g)。ロ液を塩酸で酸性にし析出した沈殿をベンゼンで抽出しベンゼンに難溶性の沈殿を多量のベンゼンより再結晶して無色板状晶を得た。mp 385°C (分解), 収量0.13g。

分析値: C, 64.51%; H, 6.30%

$C_{12}H_{14}O_4$ としての

計算値: C, 64.85%; H, 6.35%

中和当量 実測値: 109

$C_{12}H_{14}O_4$ としての計算値: 111

得られた酸0.1gを生石灰1gと十分に混和し石英製の枝付フラスコに入れ乾留脱炭酸し、黄白色の結晶を得た。このものをベンゼンより再結晶し、昇華性の強い無色板状晶 (mp86°C) を得た。このものを市販の試薬特級ジュレンと混融して融点降下を認めなかった。

**3・4 テトラメチルテレフタル酸ジメチルエステル (VI)** テトラメチルテレフタル酸 (V) 0.1g をチオニルクロライド法によりエステル化した。無色板状晶, mp165°C, 収量0.06g (55%)。

分析値: C, 67.04%; H, 7.32%

$C_{14}H_{18}O_4$ としての

計算値: C, 67.18%; H, 7.25%

**3・5 ヘキサメチルベンゼンの酸化** ヘキサメチルベンゼン (IV) 10g, 過マンガン酸カリウム36g, アセトン700ml, 水300mlの混合物を1lのフラスコに入れ室温で攪拌した。50時間後にアセトンを留去し、二酸化マンガンと未反応原料 (1.9g) をロ別した。ロ液を塩酸で酸性にし析出した沈殿をアセトンに溶解し難溶性の物質 (無水テトラメチルフタル酸, 0.25g) をロ別した。さらにロ液のアセトンを留去し蒸発乾固させベンゼンで抽出した。ベンゼンに難溶性の物質はテトラメチルテレフタル酸 (0.25g) である。ベンゼンに易溶物質を分別再結晶によりペンタメチル安息香酸0.5gとメリット酸0.3gを得た。

終わりに、本研究についてご助言を賜った本学藤本稔助教授、実験に協力された桑野忠純氏に厚く感謝します。

### 参 考 文 献

- 1) O. Jacobsen: *Ber.*, **22**, 1215 (1889)
- 2) H. Meyer, H. Raudnitz: *Ber.*, **63**, 2010 (1930)
- 3) G. Schulz, H.C. Howard: *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 994 (1946)
- 4) 篠山, 飯倉, 友道, 西村: 有機化学, **20**, 1096 (1962)
- 5) M. J. Rhoad, P. J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2216 (1950)

(昭和41年6月15日受理)