

プロピレンとアセトアルデヒドとの共酸化による
プロピレンオキシドの合成に関する研究(第4報)

ベンツアルデヒド存在下でのシクロヘキセンの液相酸化

武 藤 実
柳 原 忠 久

Studies on the Preparation of Propylene Oxide by the Co-Oxidation of
Propylene and Acetaldehyde [IV]

Liquid Phase Oxidation of Cyclohexene in the Presence of Benzaldehyde

Minoru Muto
Tadahisa Yanagihara

The results of kinetical study at room temperature and the nature of the products at 70°C and 110°C by the oxidation of cyclohexene in the presence of benzaldehyde indicate that the attack of benzoyl peroxy radical on the double bond of cyclohexene causes the retardation in the absorption rate of oxygen and also epoxidation of cyclohexene. The epoxidation of cyclohexene with peroxybenzoic acid produced by aldehyde seems to proceed with the epoxidation by peroxy radicals during the course of the non cobalt catalysed oxidation in the presence of benzaldehyde.

1. まえがき

アルデヒドの存在下でオレフィンを酸化すると、かなりのオレフィンオキシド^{1) 2) 3)}やエステル^{4) 5)}が生成することが知られている。その場合、オレフィンがアルデヒドの酸化に抑制剤として作用するとされている⁶⁾。

筆者らは、第2報⁷⁾で、少量の非オレフィン性化合物、例えばテトラリン、クメンの添加は、ベンツアルデヒドの液相空気酸化に抑制剤として作用し、その機構は Walling¹⁴⁾の共酸化機構で説明できることを報告した。また第1報⁸⁾で、アセトアルデヒドはプロピレンの空気酸化に、反応促進剤として極めて効果的に作用し、アセトアルデヒドの添加はその無添加に比較して、プロピレンよりプロピレンオキシド収率を約2倍に増大することを示した。

本報では、オレフィンのアルデヒド酸化への抑制効果およびアルデヒド存在下でのオレフィンのエポキシ化機

構を明らかにするため、ベンツアルデヒド存在下でシクロヘキセンの液相空気酸化を行い、検討した結果を報告する。

なお本報文は日本化学会第19年会で発表し、Canadian Journal of Chemistry **44**, 1817 (1966) に投稿したものと同一である。

2. 実験方法

[1] 試料

シクロヘキセンは市販品をボウ硝で乾燥した後、窒素気流中で蒸留し、bp 83°C (760mmHg) のものを使用した。ベンツアルデヒドは市販1級試薬を窒素気流中で蒸留し、bp 99.8~100.3°C (60mmHg) を使用直前に採取して使用した。ベンゼンは市販クロマト用ベンゼンを濃硫酸、5% NaOH 水溶液、水で洗滌し、金属ナトリウムで乾燥して使用した。酸素および窒素は99.9%純度の市販品を使用した。過安息香酸は、Kolthoff ら⁹⁾によ

って改良された Braun の方法に従い、ベンゾイルペルオキシドより合成した。ガスクロマトグラフィー分析で、同定物質として使用したシクロヘキセンオキシドや安息香酸は、市販品をそのまま使用した。

同様のシクロヘキサン-1,2-ジオールはシクロヘキセンと過酸化水素から合成し¹⁰⁾、mp 102°C のものを使用した。シクロヘキサン-1,2-ジオールモノベンゾエートは Owens の方法¹¹⁾により、シクロヘキサン-1,2-ジオールと安息香酸より合成し、mp 86°C のものを使用した。シクロヘキサン-3-オールおよびシクロヘキサン-3-オンはシクロヘキセンの自動酸化により合成した。酢酸コバルトは市販品をベンゼンで洗滌して使用した。

[2] 実験操作

(1) 低温度での酸化速度測定

常圧での酸素吸収速度の測定方法は、第2報⁷⁾と同様である。

(2) 高温度での酸化実験

実験方法の概要は第1報⁸⁾と同様である。シクロヘキセン20cc、ベンツアルデヒド6~20ccに溶媒としてベンゼンを加え、全量を100ccとした。この反応液を電磁誘導かくはん式オートクレーブ(200cc, SUS 27製)に充填し、窒素を5kg/cm²充填し、反応温度まで加温した。反応器内を800rpmでかくはんしながら、酸素を導入し、酸素分圧3kg/cm²で反応を開始する。酸素の消失に従い、順次酸素を補充した。反応圧力は酢酸コバルトの存否にかかわらず、約15kg/cm²とした。

主なる反応生成物の収量はガスクロマトグラフィーにより求めた。液相生成物のガスクロマトグラフィーによる分析の一例を Fig. 1, 2 に示した。酸はアルコール性 KOH 水溶液による中和滴定で求めた。ガス状生成物は

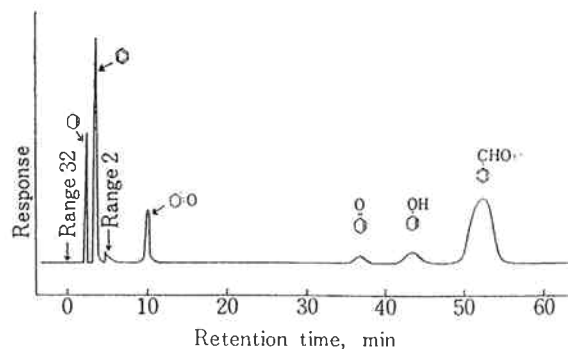


Fig. 1 Gas chromatogram of products
column : PEG 1000 (3m)
temperature : 110°C
carrier-gas : H₂, 50cc/min

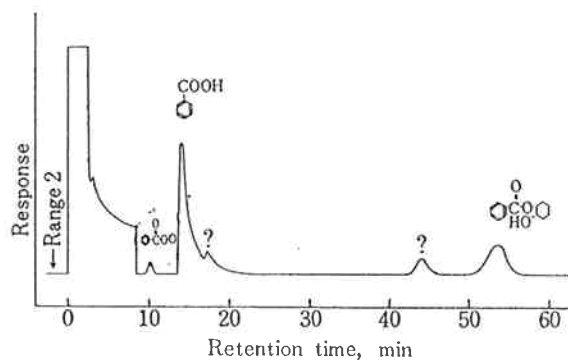


Fig. 2 Gas chromatogram of products
column : PEG 20M (2m)
temperature : 200°C
carrier-gas : H₂, 50cc/min

主として炭酸ガスであることがガスクロマトグラフィーにより認められた。シクロヘキサン-1,2-ジオールジベンゾエートは未確認のままである。

Table 1 Reaction conditions and results

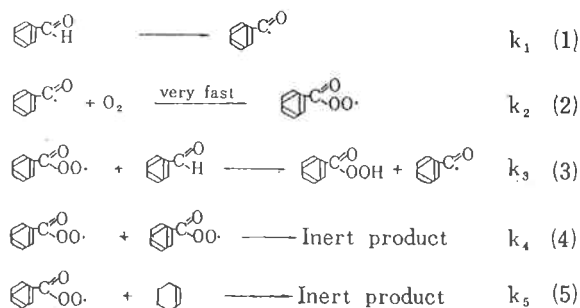
Run No.	Temperature °C	Initial Concentration of Benzaldehyde mole/l	Initial Concentration of Cyclohexene mole/l	Absorption rate of Oxygen mole/l. sec	k ₅ l/mole. sec
1	19	3.57	0	6.61 × 10 ⁻⁵	
2	19	3.57	0.000395	5.28	2.51 × 10 ³
3	19	3.57	0.00158	3.67	1.63
4	19	3.57	0.00395	2.1	1.46
5	19	3.57	0.00790	1.1	1.50
6	19	3.57	0.0158	0.77	1.08
7	19	3.57	0.0790	0.108	1.57
8	19	3.57	0.197	0.0285	2.39
					mean = 1.79 × 10 ³

(3) 過安息香酸によるシクロヘキセンのエポキシ化
シクロヘキセン 20cc, 酢酸コバルト 0.165g を 100cc のベンゼンに溶解し, 逆流冷却器付 3 ツロフラスコ (250cc) に入れ, かくはんしながら 70°C に保つ。予め調整した過安息香酸濃度 0.345mole/l のベンゼン溶液を, 過酸として 0.05mole/hr の速度で窒素気流中でシクロヘキセン溶液中に滴下し, 反応を行った。生成物の分析はガスクロマトグラフィーにより行った。

3. 実験結果

[1] 酸素吸収速度測定

ベンツアルデヒド存在下でのシクロヘキセンの自動酸化反応を, ベンゼン溶媒中で反応温度 19°C で行った。ベンツアルデヒド初濃度 3.57mole/l 一定で, シクロヘキセン初濃度を 0~0.197mole/l にかえて酸素吸収速度を測定し, その結果を **Table 1** に示した。酸素吸収速度測定中は酸素吸収量が小さいので, シクロヘキセン, ベンツアルデヒド濃度は一定とみなされる。したがって, 生成した過酸化物が反応速度に影響をおよぼさない



(1)~(5)式より定常状態法により, 酸素吸収速度式は次式で表わされる。

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{-k_3k_5[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}][\text{C}_6\text{H}_{10}] + k_3[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}] \sqrt{k_5^2[\text{C}_6\text{H}_{10}]^2 + 4k_1k_4[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}]}}{2k_4} \quad (6)$$

ベンツアルデヒド単独酸化の酸素吸収速度より, 第2報⁷⁾の方法で k_1 を算出し 0.48×10^{-8} l/mole · sec を得た。

$k_1, k_3 = 2.2 \times 10^3$ ¹³⁾, $k_4 = 2.3 \times 10^8$ l/mole · sec¹³⁾ および共酸化の酸素吸収速度 (19°C) の値を用い(6)式より k_5 を算出し **Table 1** に示した。 k_5 の値は濃度に無関係に一定であるべきだが, (6)式より算出した k_5 の値は **Table 1** に示すごとくほとんど一定である。 k_5 の平均値として 1.79×10^3 l/mole · sec を得たので, k_5 の値を用い, 共酸化の酸素吸収速度をシクロヘキセンの濃度の関数で表現し, **Fig. 4** に示した。**Fig. 4** より(6)式の酸素吸収速度は測定値と一致する。

[2] 高温酸化での反応生成物

反応初期では, 酸素吸収速度は一定となる⁷⁾。その酸素吸収速度の一例を **Fig. 3** に示した。酸素の吸収循環を数十分続ければ, 反応は定常状態に達し, 酸素吸収曲線は直線となるので, 直線の勾配より酸素吸収速度を求めた。

シクロヘキセンはベンツアルデヒドの酸化を抑制していると考えられるので, 酸化抑制を考慮した次の機構を適用した。ただし, 酸素分圧は十分大きいものとした。

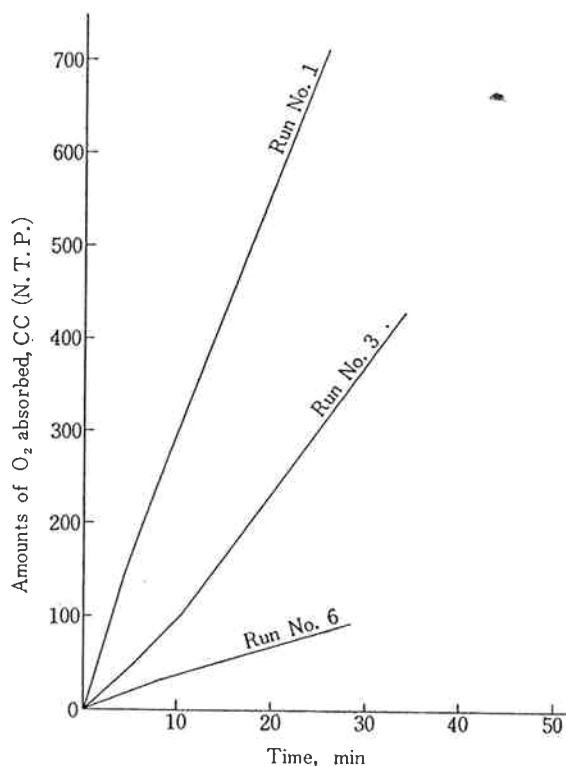


Fig. 3 Oxidation of binary system

室温での共酸化速度は遅く, シクロヘキセンの反応率が小さいため, 反応生成物の分析は困難である。そこで, 反応温度を 70°~110°C に上げ, 高温での反応生成物よりエポキシ化機構を検討した。

実験条件および結果を **Table 2** に示した。反応温度 70°C での無触媒酸化の酸化速度は非常に遅いので, 反応温度 110°C で酸化反応を行った。シクロヘキセンおよびベンツアルデヒドの反応量および生成物収量を **Fig. 5** **6** に示した。シクロヘキセンに対するベンツアルデヒド濃度を变化させた場合の結果を **Fig. 7** に示した。シクロヘキセンオキシドの選択率はベンツアルデヒド添加量の増加に伴い増大する。酸素吸収速度はベンツアルデヒドや酢酸コバルトの添加により速くなる。シクロヘキサ

Table 2 Reaction conditions and results

Run No.	Temp. °C	Time hr	O ₂ Absorbed cc	Used C ₆ H ₅ -CHO mole	Conversion			Selectivity				
					C ₆ H ₁₀ %	C ₆ H ₅ CHO %	C ₆ H ₁₀ O %	C ₆ H ₁₀ (OH)-O(CO)C ₆ H ₅ %	C ₆ H ₉ OH %	C ₆ H ₈ =O %	C ₆ H ₅ -C-OOH %	C ₆ H ₅ -C-OOH %
9*	70	3.0	670	0.100	21.6	35.6	45.7	11.2	17.7	15.5	35.0	2.32
10*	70	6.5	230	0.060	7.3	9.0	40.8	14.7	26.8	23.9	60.3	3.98
11*	70	8.0	250	0	11.7		~0	0	50.6	28.9	0	~0
12*	110	1.0	360	0	13.0		8.6	0	49.2	24.2	0	~0
13*	110	1.5	1400	0.100	38.3	47.4	33.3	10.3	18.3	20.9	47.9	7.81
14*	110	0.5	830	0.100	22.9	31.1	38.1	10.8	18.0	29.5	46.0	6.37
15	110	0.5	190	0.100	4.9	6.0	74.0	11.8	~0	~0	72.2	6.78
16***	110	1.0	500	0.100	12.7	13.4	48.0		8.0	12.0	40.3	6.06
17	110	2.0	470	0.100	11.7	10.0	60.9	9.7	20.0	21.3	74.3	7.60
18	110	3.0	1000	0.100	26.0	24.9	62.0		12.6	19.0	61.0	4.90
19	110	6.7	2000	0.100	43.9	45.7	59.0	10.6	14.6	14.0	57.5	6.68
20	110	2.2	580	0	24.1		29.5		43.2	34.1	0	~0
21	110	2.0	500	0.060	24.2	21.7	36.7	7.1	20.4	23.0	60.2	2.60
22	110	1.6	500	0.150	17.2	17.0	70.7	10.3	19.1	17.3	56.1	4.94
23	110	1.5	500	0.200	21.6	18.9	62.0	18.3	13.6	11.8	43.7	3.19

*0.165g of cobalt acetate added.

**Selectivity to benzaldehyde consumed, others to cyclohexene consumed.

***Partial pressure of oxygen : 5kg/cm²

0.197 mole of cyclohexene used.

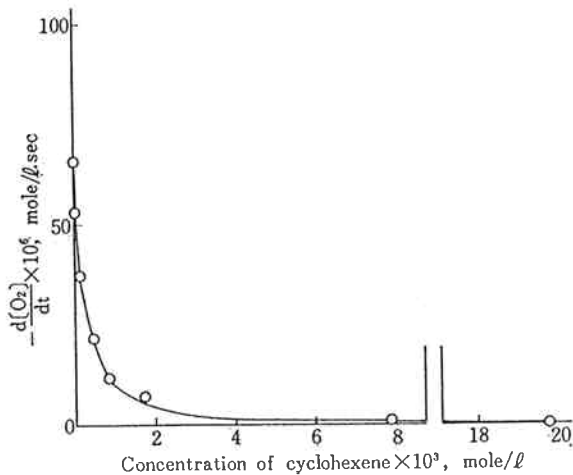


Fig. 4 Rate vs. concentration of cyclohexene

— : calculated values
○ : observed values

シー1,2-ジオールの生成は認められなかったが、シクロヘキシルベンゾエートは微量生成することが、ガスクロマトグラフィーにより確認された。過酸化物は、KI-Na₂S₂O₃法で検出されなかった。酸および炭酸ガスはベンツアルデヒドの反応生成物とみられる。

[3] エポキシ化反応

アルデヒド存在下でのオレフィンの空気酸化によりエポキシドを生成する反応機構には、アルデヒドより生成した過酸によりオレフィンがエポキシ化されるとの考えが多い。しかし、Twigg¹⁵⁾により提唱され、さらに、

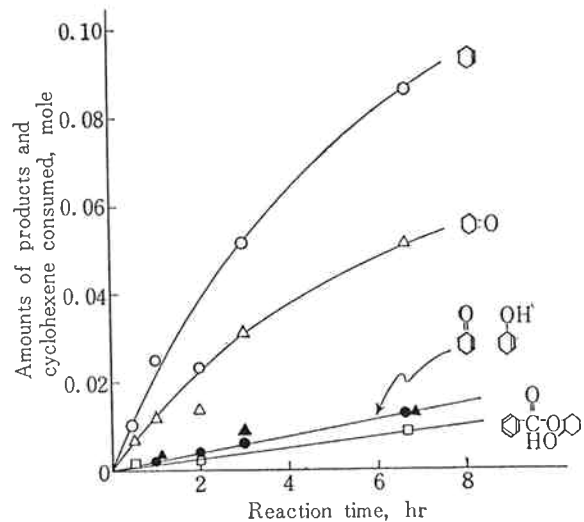


Fig. 5 Products vs. reaction time
reaction temperature : 110°C
cyclohexene used : 0.197 mole
benzaldehyde used : 0.100 mole
non catalyst

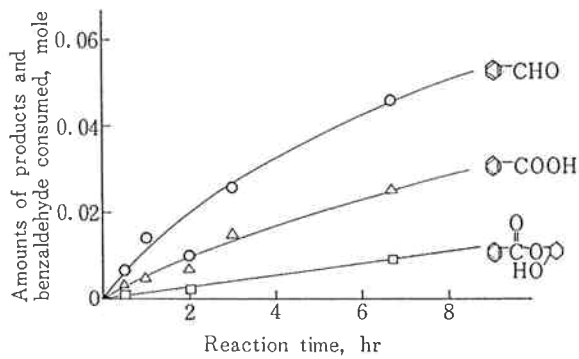


Fig. 6 Products vs. reaction time
 reaction temperature : 110°C
 cyclohexene used : 0.197 mole
 benzaldehyde used : 0.100 mole
 non catalyst

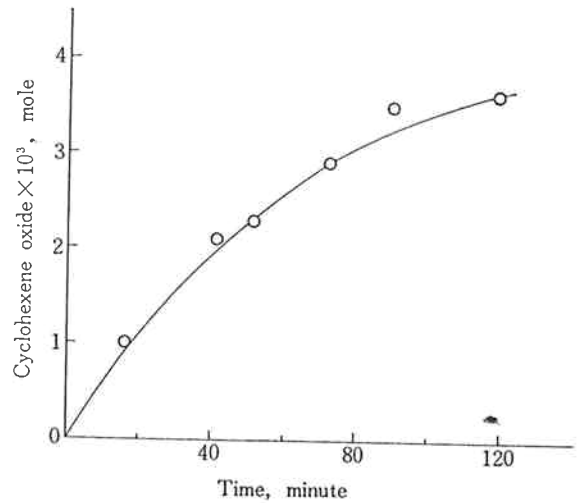


Fig. 8 Epoxidation of cyclohexene with peroxybenzoic acid
 peracid : 0.1 mole
 cyclohexene : 0.197 mole

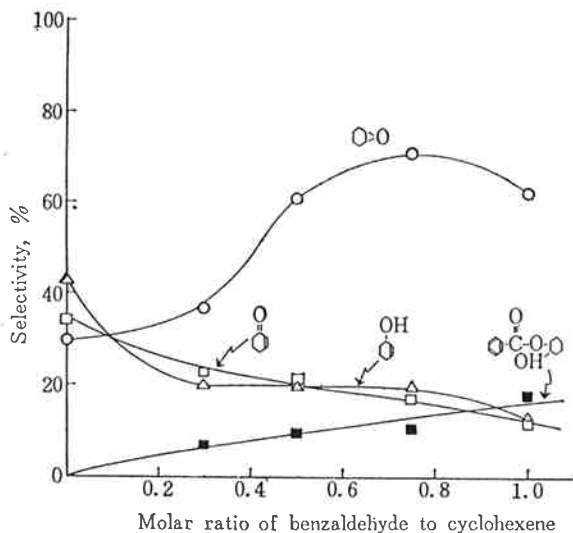


Fig. 7 Selectivity of products
 reaction temperature : 110°C
 non catalyst

Brill¹⁶⁾ 17) や Roch¹⁸⁾ により確認されたオレフィンの単独酸化機構と同様に、共酸化ではベンゾイルペルオキシラジカルが直接シクロヘキセンと反応し、オキシドを生成する機構が考えられる。これらの反応経路のうち、いずれが重要な反応経路であるかを確かめるため、過安息香酸によるエポキシ化反応を酢酸コバルト存在下で行った。

シクロヘキセンオキシドの生成速度を Fig. 8 に示した。生成物中の、過酸化物は KI-Na₂S₂O₃ 法で検出されなかった。過安息香酸のエポキシ化速度は速いにもかかわらず、酢酸コバルト存在下では、シクロヘキセンと反応しエポキシドを生成する過安息香酸は、全体の3%にすぎなかった。これは、過安息香酸のエポキシ化速度より分解速度が速く、そのために過安息香酸が消失したことを示す。

4. 考 察

室温でのベンツアルデヒドとシクロヘキセンとの共酸化の速度論的検討で、Walling¹⁴⁾の共酸化機構や、さらに修正された筆者ら⁷⁾の機構をこの系に適用すると、二種のペルオキシラジカル間の停止反応の速度恒数が、シクロヘキセン濃度により変化することが認められた。(6)式の酸素吸収速度が実測値と一致することより、(5)式で示されるように、シクロヘキセンはベンゾイルペルオキシラジカルの受動体として作用し、酸素吸収速度を低下させることは明らかである。

過安息香酸によるシクロヘキセンのエポキシ化の実験結果から、コバルト触媒存在下でのシクロヘキセン酸化で、過安息香酸によるシクロヘキセンのエポキシ化はエポキシド生成の主反応ではなく、シクロヘキシルペルオキシラジカル又はベンゾイルペルオキシラジカルがエポキシ化に関与していると考えられる。シクロヘキセンオキシドはシクロヘキセンの単独酸化生成物中にも認められる。ベンツアルデヒド存在下では、シクロヘキセン-3-オールおよびシクロヘキセン-3-オンが少量生成し、エポキシドと酸とのモル比は Fig. 9 に示すごとく1より大きい。

ベンツアルデヒドの添加によりエポキシド選択率は増大する。このことから、ベンゾイルペルオキシラジカルはエポキシ化に寄与していると考えられる。すなわち、ベンツアルデヒドよりベンゾイルペルオキシラジカルへの生成は速く、ベンゾイルペルオキシラジカルはシクロヘキセンの水素を攻撃し、そのためにシクロヘキシルペ

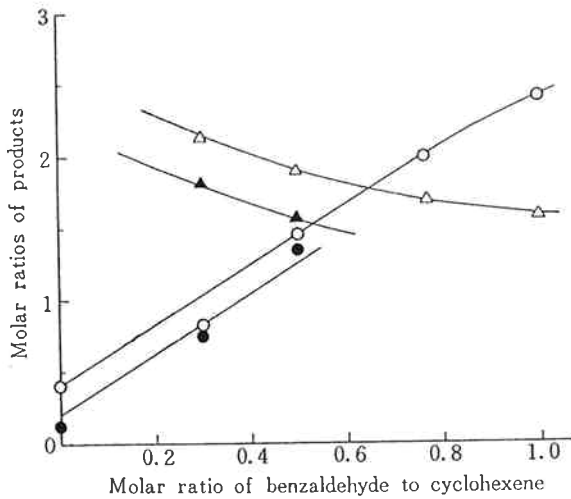
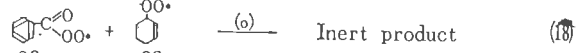
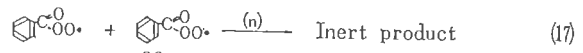
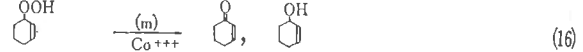
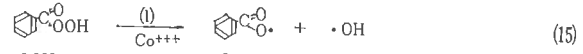
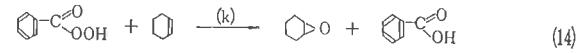
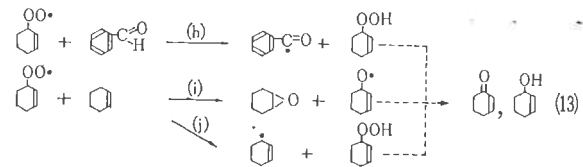
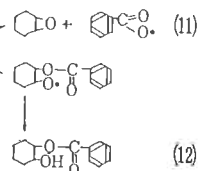
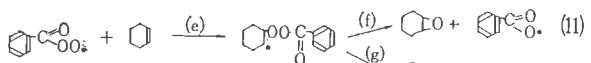
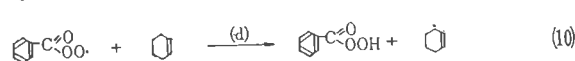
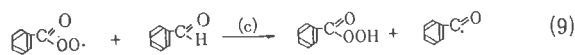
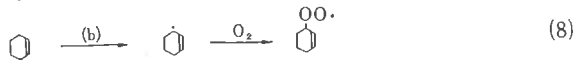
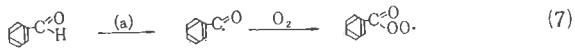


Fig. 9 Molar ratios of products
cyclohexene oxide to acid ; \triangle : uncatalysed
 \blacktriangle : catalysed
cyclohexene oxide to cyclohexanol and
cyclohexenone ; \circ : uncatalysed
 \bullet : catalysed

ルオキシラジカル濃度が増大し、これがエポキシ化に寄与しているとみなされる。しかし、ベンツアルデヒドの添加により、シクロヘキセノール、シクロヘキセノンに対するシクロヘキセンオキシドのモル比が増大することを考慮すると (Fig. 9 参照), ベンゾイルペロキシラジカルはエポキシ化に直接の重要な因子として作用していると考えられる。

無触媒酸化でのエポキシド選択率が、コバルト触媒酸化でのエポキシド選択率より高いのは、過安息香酸によるシクロヘキセンのエポキシ化速度と、過酸の分解速度や過酸とアルデヒドとの Baeyer-Villiger 反応の速度との関係から理解される。

これらより反応機構を次のごとく考えた。



プロピレンとアセトアルデヒドの共酸化で、低温度ではプロパン-1,2-ジオールモノアセテートが生成し⁵⁾、高温度でプロピレンオキシドが生成すること⁸⁾や、シクロヘキセンとベンツアルデヒドの共酸化で、反応温度 50°C でシクロヘキサン-1,2-ジオールモノベンゾエートが生成すること⁴⁾から上記反応機構の(e)(f)(g)の反応経路が支持される。

室温での無触媒酸化では、(b)(d)の反応が非常に遅いので、(b)(d)の反応は無視でき、反応系内のシクロヘキシルペロキシラジカル濃度は小さい。従って酸素吸収速度測定での反応機構は主として(a)(e)であり、速度式は(6)式で表してよい。



えられない。生成物の検討を行った酸化条件では、(d)の反応も考えられるが、(d)の速度が(c)(e)の速度より遅いと仮定すれば、ベンツアルデヒド添加によりシクロヘキセノールおよびシクロヘキセノンに対するエポキシドのモル比が増大することが一貫して説明できる。

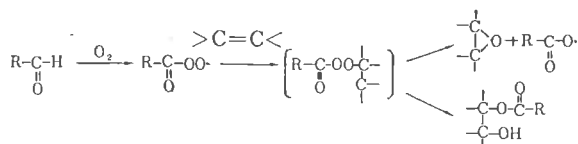
(f)の反応や、特にコバルト触媒酸化での(l)の反応により生成するベンゾイルラジカルは、シクロヘキセンの二重結合と結合してエステルを生成すると考えられる。

しかし、無触媒酸化でも、コバルト触媒酸化でも、シクロヘキサン-1,2-ジオールモノベンゾエートの選択率が等しいことや、シクロヘキシルベンゾエートが微量しか生成しないことから、ベンゾイルラジカルとシクロヘキセンとから直接エステルが生成すると断言はできない。ベンゾイルラジカルの挙動を明らかにするには、未確認のベンツアルデヒド反応生成物を更に検討する必要がある。

5. む す び

アルデヒドとオレフィンの共酸化でのオレフィンの retardation 効果の機構を明らかにするため、シクロヘキセンとベンツアルデヒドの共酸化反応を行い、その酸素吸収速度とオレフィン濃度の関係から、シクロヘキセンがベンツアルデヒドより生じたベンゾイルペルオキシラジカルの捕捉剤となっていることを見出した。

更に共酸化によるエポキシドの生成機構を明らかにするため、70—110°C の高温度で共酸化反応を行い、その生成物から、エポキシ化にベンゾイルペルオキシラジカルが重要な役割をなしていると考えた。すなわち、ベンゾイルペルオキシラジカルの親電子性および過安息香酸の酢酸コバルト存在下での安定性を考慮し、エポキシ化には次の機構が寄与すると考えた。



エポキシド、エステルのはずれが生成するかは、ラジカルの性質、オレフィンとアルデヒドの種類、反応条件などで左右されると考えられる。

終りに、本研究は東京工業大学伊香輪恒男助教授の御指導のもとに行ったものであり、同大学学生福島俊幸君および東洋曹達研究部新谷孝司氏に実験上の御協力をいただいたことに謝意を表します。

文 献

1) E. Raymond, *J. Chim. Phys.*, **28**, 480 (1931)
 2) D. Swern, T. W. Findley, J. T. Scaulan, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1925 (1944)
 3) D. Swern, T. W. Findley, *ibid.*, **72**, 4315 (1950)

4) W. Treibs, L. Schultz, *Ber.*, **80**, 214 (1947)
 5) U. S. 2,600,054 (1952)
 6) G. Wittig, *Ann.*, **58**, 201 (1947)
 7) T. Ikawa, M. Muto, T. Shintani, *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **7**, 41 (1965)
 武藤, 新谷, 東洋曹達研究報告 **8**, 110 (1966)
 8) 伊香輪, 武藤, 新谷, 松本, 永廻, 石油誌 **6**, 864 (1963)
 武藤, 新谷, 東洋曹達研究報告 **8**, 100 (1966)
 9) I. M. Kolthoff, T. S. Lee, M. Annemairs, *J. Polym. Sci.*, **2**, 199 (1947)
 10) J. English, Jr., J. D. Gregory, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2120 (1947)
 11) L. N. Owens, P. A. Robins, *J. Chem. Soc.*, 320 (1949)
 12) W. O. Lundberg, "Autoxidation & Antioxidations," **1**, 133 (1961) John Wiley & Sons, N. Y.
 13) H. W. Melville, T. A. Ingles, *Proc. Roy. Soc., London*, **A218**, 175 (1952)
 14) C. Walling, E. A. McElhill, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2927 (1951)
 15) G. H. Twigg, *Chem. Eng. Sci., Special Supplement.*, **3**, 5 (1954)
 16) W. F. Brill, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2927 (1951)
 17) W. F. Brill, B. J. Barone, *J. Org. Chem.*, **29**, 140 (1964)
 18) I. S. Roch, J. C. Balaceanu, *Bull. Soc. Chim.*, 1393 (1964)
 19) B. M. Lynch, K. H. Pausacker, *J. Chem. Soc.*, 1525 (1955)
 20) C. E. H. Bawn, J. E. Jolley, *Proc. Roy. Soc., London*, **A237**, 297 (1956)
 21) Y. Ogata, I. Tabushi, H. Akimoto, *J. Org. Chem.*, **26**, 4803 (1961)