

イソキノリンの液相酸化：高沸点タール塩基類の酸化利用(第7報)

その他(別言語等)のタイトル	Catalytic Liquid Phase Oxidation of Isoquinoline : Oxidation and Utilization of the High Temperature Tar Bases (7)
著者	小松 藤男, 八幡 壽雄, 斉藤 邦雄
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	3
号	3
ページ	387-395
発行年	1960-06-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3131

イソキノリンの液相酸化

[高沸点タール塩基類の酸化利用 (第7報)]

小松藤男・八幡寿雄・齊藤邦雄

Catalytic Liquid Phase Oxidation of Isoquinoline

[Oxidation and Utilization of the High Temperature Tar Bases (7)]

Fujio Komatsu, Toshio Yahata and Kunio Saito

Abstract

The authors attempted to synthesize cinchomeric acid from isoquinoline, one of the high temperature tar bases for the use of red dyestuff. The synthesis was carried out by oxidation of isoquinoline with sulfuric acid in the presence of catalysts such as mercuric sulfate and vanadium pentoxide. Furthermore, non catalytic oxidation was carried out.

They determined the amount of oxidizing agents and catalysts to be used, contact times or reaction times, and reaction temperatures in relation to yields of the product. Maximum yield was 30% for mercuric sulfate, 20% for vanadium pentoxide and 18% for no catalyst.

I. 緒 言

キノリンの液相酸化によるニコチン酸の合成に関連し、その異性体であるイソキノリンの液相酸化においては、赤色染料中間体であるシンコメロン酸が合成されるのであるが、従来既に、この液相酸化については、硫酸および硝酸を酸化剤とし、銅、水銀の硫酸塩を触媒とする方法¹⁾、アルカリ性過マンガン酸カリ法²⁾、氷酢酸を溶媒とするオゾン酸化法³⁾もあるが、その詳しい結果が不明である。従つてそれらの液相酸化の様相を知るため、又、気相酸化の比較のために、今回は95%硫酸を酸化剤として、(a)無触媒酸化、(b)HgSO₄触媒酸化、(c)V₂O₅触媒酸化について行つた。いずれも検討されていないものである。

無触媒酸化については、シンコメロン酸収率に関して、反応温度および反応時間の影響、試料の濃度について検討を行い、触媒酸化については、反応時間、試料濃度、触媒量、反応温度について検討を行い、シンコメロン酸の得られる良条件を見出した。これらの点について述べる。

II. 実験条件

1. 実験装置および操作

実験装置はキノリンの液相酸化と全く同様で、第1図に示される。三口フラスコ中にあるイソキノリン、硫酸および触媒の混合物を攪拌し、高温において酸化を行なう。

2. 試料

既に述べたごとく、試料は高沸点タール塩基の分離法⁴⁾によつて、富士製鉄株式会社製造のキノリンを除去したイソキノリン溜分に近い組成 b.p.

240~245°Cのものにつき、硫酸塩のアルコールによる溶解度差を利用して、分別した粗イソキノリン溜分を精溜塔により、242°C溜分のものにして酸化に使用した。

3. 触媒および酸化剤

(a) 硫酸——一級95%のものをう用う。

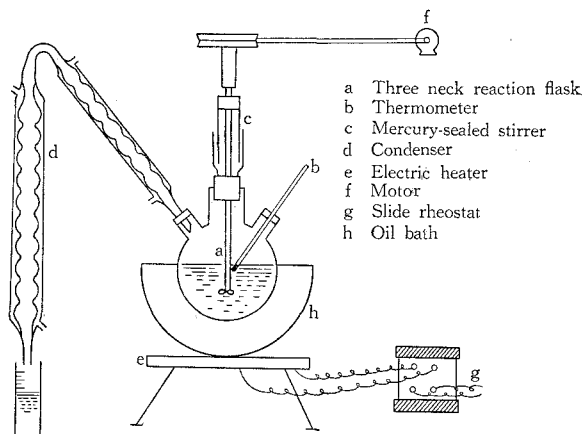
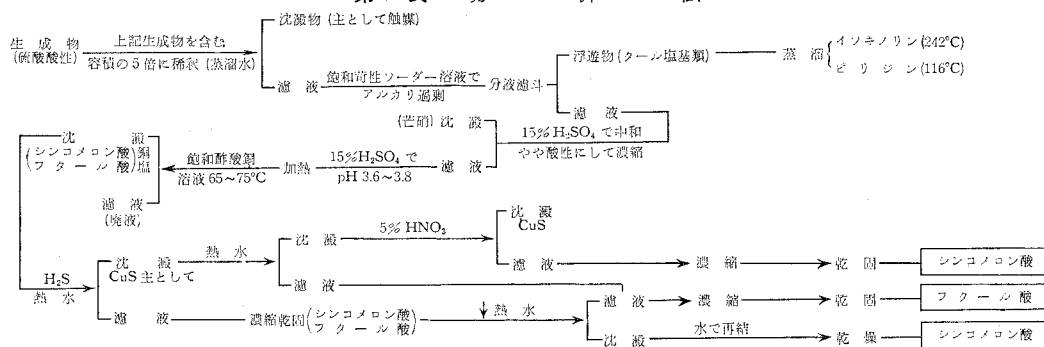
(b) 硫酸第二水銀触媒⁵⁾——酸化第二水銀に当量の硫酸(95%)を加え、煮沸させ、得られる白色沈澱物を硫酸により脱水乾燥し、用いるときは、殆んど細粉し、30メッシュ以上として用いた。

(c) V_2O_5 触媒——メタバナジン酸アンモンを400°C附近で加熱、アンモニア、水分を除去、約30メッシュ以上として用いた。

4. 分析法⁶⁾

第1表に示す方法によつた。

第1表 分析法

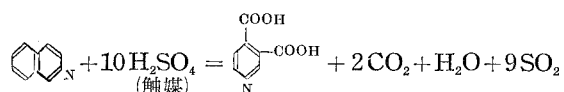


第1図 実験装置

この方法ではかなり操作が複雑であるが、回収の完全を計るために、行われたものである。ほぼ気相酸化における硫酸吸収法に相似するものである。シンコメロン酸、フタル酸は銅塩として回収し秤量する。又硫化水素により、遊離酸にし、熱水による溶解度差および4%硝酸により硫化銅に附着するシンコメロン酸を回収する。

III. 実験結果

反応は次式によつて示される。



$$\text{シンコメロン酸収率(モル\%)} = \frac{\text{シンコメロン酸のモル数}}{\text{イソキノリンのモル数}} \times 100$$

1. 無触媒酸化

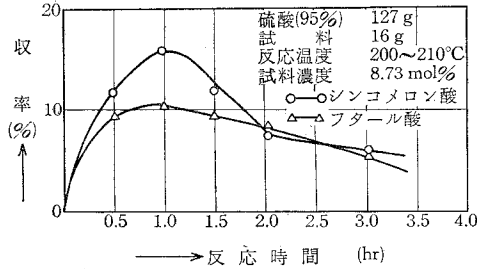
一般に無触媒酸化については行われていない。従つて次の点に留意して反応条件を検討した。この結果は第2表に示される。

第2表 無触媒酸化

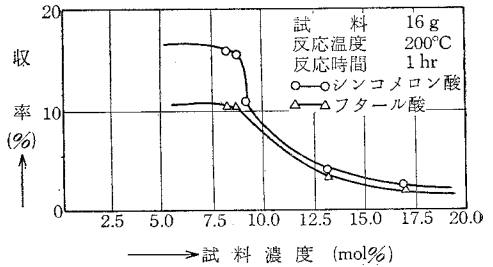
実験番号	硫酸 (95%) (g)	試料 (g)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	シンコメロン酸 (理論収率) (%)	フタル酸 (理論収率) (%)	試料濃度 (モル%)
Δ-1	127	16	200~210	0.5	12.65	9.85	8.73
Δ-2	127	16	200~205	1.0	16.00	10.35	8.73
Δ-3	127	16	200~210	1.5	12.03	9.49	8.73
Δ-4	127	16	200~206	2.0	7.42	8.42	8.73
Δ-5	127	16	198~208	3.0	6.29	5.84	8.73
Δ-6	121	16	190~210	1.0	10.86	7.60	9.13
Δ-7	60.5	16	185~208	1.0	2.60	2.58	16.72
Δ-8	80.9	16	190~207	1.0	4.50	4.40	13.05
Δ-9	127	16	215~225	1.0	16.50	15.90	8.73
Δ-10	127	16	230~240	1.0	18.0	17.50	8.73
Δ-11	127	16	250~255	1.0	17.0	16.80	8.73
Δ-12	127	16	230~240	2.5	9.0	8.50	8.73
Δ-13	127	16	230~240	5.0	6.5	6.25	8.73
Δ-14	130	16	230~240	1.0	18.1	17.40	8.55
Δ-15	130	16	200~205	1.0	16.2	10.40	8.55
Δ-16	127	16	230~240	0.5	10.0	10.50	8.55

(a) 反応時間と収率との関係 (第2図, 第5図に示される)

反応条件として, 硫酸 95% 濃度のもの 127 g, 試料 16 g 一定, 反応温度 200~210°C の範囲において, 反応時間と収率との関係を示せば, 反応時間は 1 時間までは急激に反応が進み, 1 時間を最大として, 順次収率は減少する。シンコメロン酸収率 16%, フタル酸 10.5% の収率を最大とする。(実験番号 ム-1~ム-5)



第2図 反応時間と収率 (無触媒酸化)



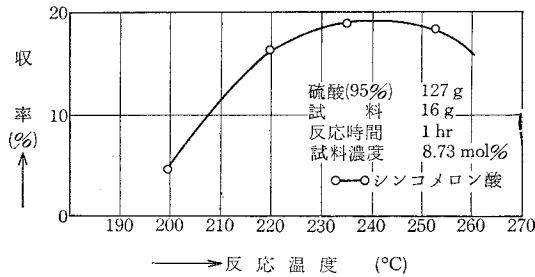
第3図 試料濃度と収率 (無触媒酸化)

(b) 試料濃度と収率との関係

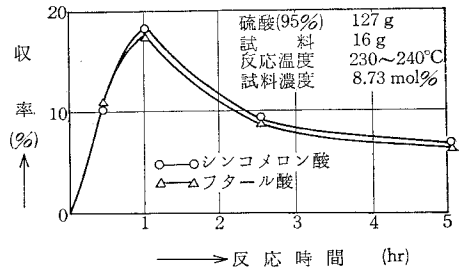
以上の結果を利用し, 硫酸 (95%) 127 g, 試料 16 g, 反応温度 200°C, 反応時間 1 時間として, シンコメロン酸の最大収率を示す試料濃度は, 8.7 モル% 以下となる。(第3図に示される) (実験番号 ム-6, ム-7, ム-8, ム-15)

(c) 反応温度と収率との関係

(a), (b), の結果より, 硫酸 127 g, 試料 16 g, すなわち試料濃度 8.73 モル%, 反応時間 1 時間において, シンコメロン酸最大収率を示す反応温度は 230~240°C 附近となる。第4図に示す。(実験番号 ム-2, ム-9, ム-10, ム-11)



第4図 反応温度と収率 (無触媒酸化)



第5図 反応時間と収率 (無触媒酸化)

(a), (b), (c) の結果, 反応温度 230~240°C, 試料濃度 8.73 モル%, 反応時間 1 時間においてシンコメロン酸の最高収率を示す。従つて無触媒酸化では, シンコメロン酸収率の最高は 18%, フタル酸 17.5% を示す。第5図に示す。(実験番号 ム-12, ム-13, ム-14, ム-16, ム-10)

2. 触媒酸化

HgSO₄ 触媒酸化は第3表, V₂O₅ 触媒酸化は第4表に示す。

第3表 HgSO₄ 触媒

実験番号	硫酸 (95%) (g)	試料 (g)	反応温度 (°C)	試料濃度 (モル%)	触媒量 g	反応後間 (hr)	シンコメロン 酸 (理論収率) (%)	フタル酸 (理論収率) (%)
Hg-1	127	16	192~200	8.73	2	1	7.12	3.00
Hg-2	127	16	200~205	8.73	3	1	8.34	4.61
Hg-3	127	16	200~205	8.73	6	1	16.31	9.14
Hg-4	127	16	215~220	8.73	5	1	31.39	13.80
Hg-5	127	16	197~203	8.73	5	1	30.61	15.58
Hg-6	127	16	198~202	8.73	4	1	18.26	13.38
Hg-7	127	16	200~205	8.73	7	1	11.48	9.83
Hg-8	127	16	198~202	8.73	8	1	6.91	2.96
Hg-9	127	16	200~205	8.73	5	2	18.62	9.59
Hg-10	127	16	192~206	8.73	4	2	9.89	7.61
Hg-11	127	16	200~206	8.73	5	3	16.22	9.58
Hg-12	127	16	195~210	8.73	4	3	7.69	5.86
Hg-13	127	16	200~205	8.73	6	2	9.65	9.25
Hg-14	127	16	200~205	8.73	6	3	7.33	1.51
Hg-15	100	16	200~205	10.83	5	1	27.50	12.50
Hg-16	60	16	200~205	16.84	5	1	6.70	5.65
Hg-17	130	16	200~205	7.98	5	1	31.50	13.90
Hg-18	127	16	180~190	8.73	5	1	8.50	5.00
Hg-19	127	16	225~235	8.73	5	1	32.50	14.00
Hg-20	127	16	250~255	8.73	5	1	19.42	17.00
Hg-21	127	16	198~205	8.73	5	0.5	20.05	19.20
Hg-22	127	16	198~205	8.73	4	0.5	9.10	10.00

第4表 V₂O₅ 触媒

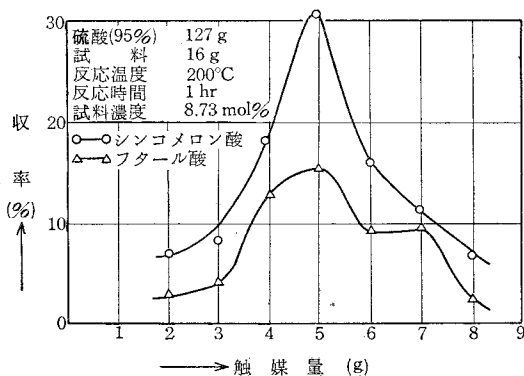
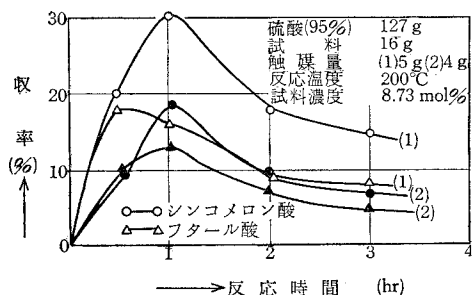
実験番号	硫酸 (95%) (g)	試料 (g)	反応温度 (°C)	試料濃度 (モル%)	触媒量 (g)	反応時間 (hr)	シンコメロン 酸 (理論収率) (%)	フタル酸 (理論収率) (%)
V-1	127	16	205~208	8.73	5	1	8.24	2.59
V-2	127	16	205~207	8.73	10	1	15.76	13.24
V-3	127	16	205~208	8.73	15	1	18.66	13.10
V-4	127	16	205~208	8.73	20	1	13.43	8.77
V-5	127	16	205~208	8.73	25	1	7.85	5.04
V-6	127	16	205~207	8.73	2	1	6.50	2.20
V-7	127	16	205~207	8.73	5	2	7.70	2.58
V-8	127	16	205~207	8.73	10	2	11.59	8.18
V-9	127	16	205~207	8.73	15	2	15.89	9.54
V-10	127	16	205~207	8.73	20	2	10.42	7.17
V-11	127	16	205~210	8.73	25	2	7.24	4.72
V-12	127	16	205~208	8.73	5	3	6.17	4.21
V-13	127	16	205~208	8.73	10	3	8.17	2.72
V-14	127	16	205~210	8.73	15	3	12.59	11.43
V-15	127	16	205~208	8.73	20	3	7.37	4.46
V-16	127	16	205~209	8.73	25	3	7.01	4.66
V-17	127	16	215~225	8.73	15	1	20.00	12.50
V-18	127	16	240~250	8.73	15	1	22.50	13.00
V-19	127	16	185~190	8.73	15	1	10.51	7.50
V-20	130	16	240~250	7.98	15	1	22.70	13.50
V-21	80	16	238~245	13.18	15	1	15.00	10.20
V-22	60	16	240~248	16.84	15	1	9.52	7.60
V-23	127	16	205~207	8.73	15	0.5	11.50	6.9
V-24	127	16	250~256	8.73	15	1	19.50	13.0

(A) HgSO_4 触媒

触媒量と収率，反応時間と収率，反応温度と収率，試料濃度と収率との関係について検討した。

(a) 触媒量と収率との関係

第6図にその結果が示される。実験条件として，硫酸(95%) 127 g，試料 16 g 一定，(試料濃度 8.73 mol%，シンコメロン酸の生成のための理論量を示す濃度)，反応時間 1 時間として，シンコメロン酸最高収率を示す最適触媒量は 5 g であり，シンコメロン酸 30.6%，フタル酸 15.58% である。(実験番号 Hg-1~Hg-3, Hg-5~Hg-8)

第6図 触媒量と収率 (HgSO_4 触媒)第7図 反応時間と収率 (HgSO_4 触媒)

(b) 反応時間と収率

第7図にその結果が示される。(a)の結果，触媒量 5 g 又は 4 g，反応温度 200°C ，硫酸(95%) 127 g 一定，試料濃度 8.73 mol% では，反応時間 1 時間がいずれの場合にも，シンコメロン酸の最高収率を示す。(実験番号 Hg-9, Hg-4, Hg-11; Hg-6, Hg-10, Hg-12, Hg-22)

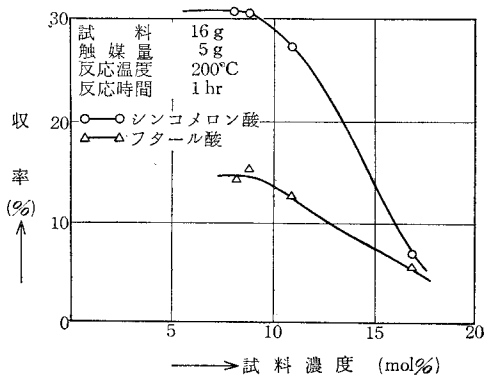
(c) 試料濃度の影響

第8図にその実験結果が示される。

(a), (b)の結果，反応時間 1 時間，触媒量 5 g，反応温度 200°C において，シンコメロン酸最高収率を示す試料濃度を検討すると 8.73 mol% 以下であることが必要となる。(実験番号 Hg-15, Hg-16, Hg-17, Hg-5)

(d) 反応温度の影響

実験結果は第9図に示す。(a), (b), (c)の結果より，反応時間 1 時間，試料濃度 8.73 mol%

第8図 試料濃度と収率 (HgSO_4 触媒)

ル%, 触媒量 5 g 一定とすると, 反応温度 190°C 附近より, シンコメロン酸の収率が急激に上昇し, その収率を最大ならしめる反応温度は 225~235°C 附近ある。(実験番号 Hg-18, Hg-19, Hg-20, Hg-5)

(B) V₂O₅ 触媒

硫酸触媒同様ここで検討する因子は, 触媒量, 反応時間, 反応温度, 試料濃度についてである。

(a) 触媒量の影響

第 10 図にその結果を示す。

実験条件: 反応温度 205°C, 硫酸 (95%) 127 g, 試料 16 g, 試料濃度 8.73 モル%, 反応時間 1 時間とした場合に触媒量の増大と共に, シンコメロン酸フタル酸の収率が増大し, 触媒量 15 g において, それらの収率は最大を示し, それぞれ 18.6%, 13.1% である。(実験番号 V-1~V-6)

(b) 反応時間の影響

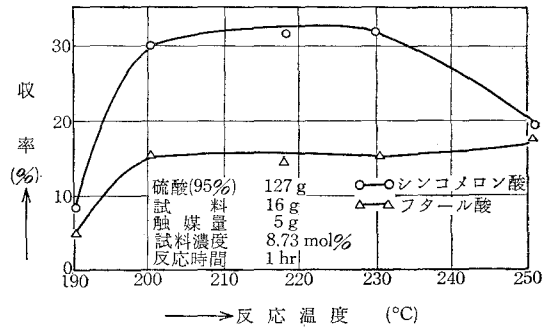
第 11 図にその実験結果を示す。

(a) の結果から, 触媒量 15 g 一定, 反応温度 205°C, 硫酸 127 g, 試料 16 g (試料濃度 8.73 モル%) の場合におけるシンコメロン酸最高収率を示す反応時間は 1 時間である。(実験番号 V-3, V-9, V-14, V-28)

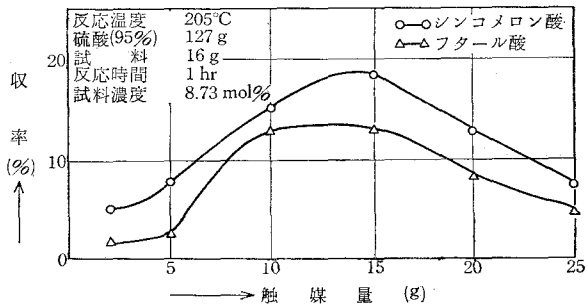
(c) 反応温度の影響

実験結果を第 12 図に示す。

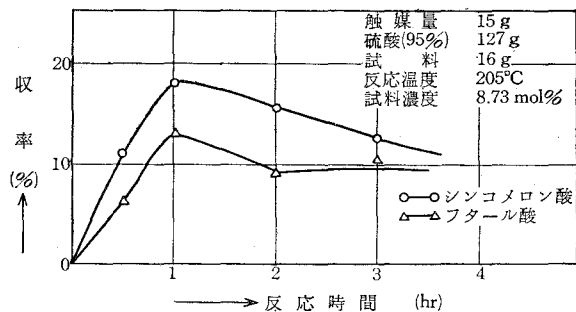
(a), (b) の結果から, 反応時間 1 時間, 触媒量 15 g, 試料濃度 8.73 モル% 一定とし, 反応温度と収率との関係を検討すると, シンコメロン酸最大収率 (22.5%) を示す。反応温度は 240~250°C である。(実験番号 V-17~V-19, V-24)



第 9 図 反応温度と収率 (HgSO₄ 触媒)



第 10 図 触媒量と収率 (V₂O₅ 触媒)

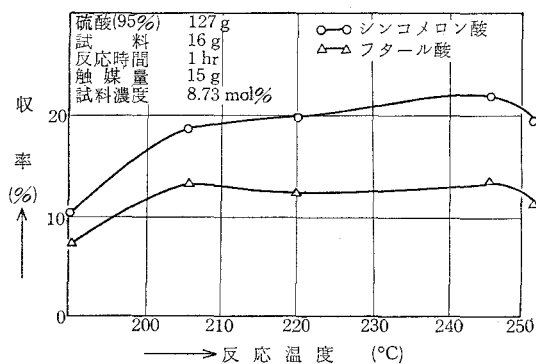


第 11 図 反応時間と収率 (V₂O₅ 触媒)

(d) 試料濃度との関係

実験結果は第13図に示される。

(a), (b), (c)の結果から、反応条件として、反応時間1時間、反応温度240~250°C、触媒量15gとして、試料濃度とシンコメロン酸収率との関係を調べると試料濃度8.73モル%以下では、シンコメロン酸収率は一定値で良好な収率を示す。(実験番号V-18, V-20~V-22)



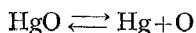
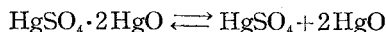
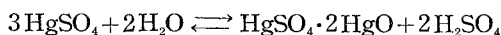
第12図 反応温度と収率(触媒 V_2O_5)

IV. 実験結果の考察

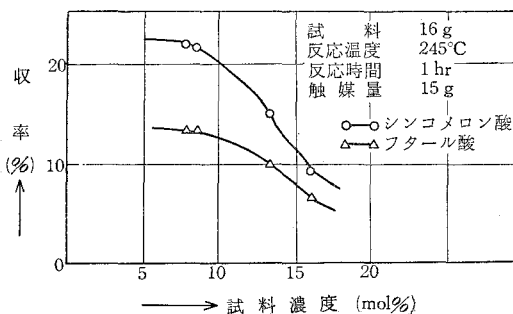
本実験においては、硫酸濃度並びに触媒の粒度については、変化せずに行なつたものであるが、硫酸濃度においては反応進行途上において、水の生成がかなり起きることから、硫酸濃度のかなり大である場合においても、実験途上において、蒸溜脱水により、濃縮されることにより、影響は著しく減少される。又著しく硫酸の稀薄濃度の条件では、かなりの高温でなければ反応は全然進まず、又反応容器の膨大となり、加熱時間の増大を伴い、はなはだ液相酸化の条件として適当でない点があり、従つて直ちに脱水を行なわせて反応を進行させねばならず、硫酸濃度は95%程度に止めた。粒度については、懸濁状態で行なわせるが、粒度の細かい程度

結果を得るのであるが、気相酸化程鋭敏に影響せず、一定の粒度に止めた。

$HgSO_4$ 触媒作用について考えるならば、キノリンの場合⁷⁾と同様と考察される。すなわち硫酸に附随する若干の水の存在で、 HgO と平衡状態⁸⁾をなし、更に300°C附近で HgO の解離圧が760 mm Hg ⁹⁾に近くなるので、次の平衡が成立され、得られる酸素の酸化作用により、イソキノリンの硫酸酸化反応が一層効果的に促進され、シンコメロン酸の生成となり、その際生ずる水が更に $HgSO_4$ と作用し、 HgO を生成する反応が繰返されて、水並びに $HgSO_4$ の触媒作用が生ずると考えられる。

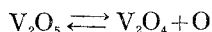


(8)



第13図 試料濃度(モル%)と収率(V_2O_5 触媒)

V_2O_5 触媒作用としては無触媒に比較し、収率が余り増進されていない点から考察して、気相反応における作用すなわち



の反応は僅かに行われているに過ぎぬと考えられる。

V. 結 論

1. $HgSO_4$ 触媒では無触媒反応に比較してかなり効果的である。最適条件は、硫酸 (95% 濃度) 127 g に対し、試料 16 g (試料濃度 8.73 モル%)、触媒量 5 g、反応温度 225~235°C、反応時間は 1 時間である。最高収率 32% のシンコメロン酸を生成する。

2. V_2O_5 触媒では気相反応よりも効果的でなく、無触媒反応よりも僅かに良い結果を示すのみで、その条件は、95% 硫酸 127 g、試料 16 g、反応時間 1 時間、触媒量 15 g、反応温度 240~250°C で、試料濃度は 8.73 モル% 以下であれば一定収率を示し、シンコメロン酸最高収率 22%、フタル酸収率 13% である。

3. 無触媒酸化では、95% 硫酸 127 g、試料 16 g、反応温度 230~240°C、反応時間 1 時間の条件で最高収率を示し、18% のシンコメロン酸を生成する。

(日本化学会東北、北海道支部、日本分析化学会東北支部、化学工学協会関東支部、高分子学会東北支部にて……昭和 34 年 10 月……秋田大学)

(昭和 35 年 5 月 12 日受理)

文 献

- 1) Frank Porter, Merlin Bumpus and John N. Cosby: U.S., 2513251 June, 27 (1950)
- 2) Albert F. Lindenstruth and Calvin A. van der Werf: J. Amer. Chem. Soc., **71** 3020 (1949)
Hoogewerff van Dorp: Rec. Trav. Chim., **4**, 285 (1885)
- 3) W. C. Teeters: U.S., 2476004 (1949)
- 4) 小松藤男: 室工大研報 **2**, 669 (1957)
- 5) J. W. Mellor: Compre. Trea. Inorg. and Theor. Chem., **4**, 969 (1929)
M. Geiseler: Brandes, Arch., **14**, 115 (1838)
C. Matignon: Chem. Ztg., **29**, 986 (1905)
- 6) 小松藤男: 室工大研報 **3**, 61 (1958)
小松藤男: コールタール誌 **10**, 525 (1958)
- 7) 小松藤男: 室工大研報 **1**, 117 (1954)
- 8) G. B. Taylor and G. A. Hullet: J. Phys. Chem., **17**, 757 (1913)
H. W. B. Rovzeboom: Rec. Trav. Chim., Pays-Bas., **6**, 262 (1887)
- 9) E. P. Schoch: Amer. Chem. J., **29**, 321 (1903)