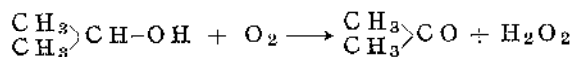


2.3 石油化学における過酸化水素の利用

従来 過酸化水素の工業的製造法¹⁾ としては硫酸水素アンモニウム (NH₄)HSO₄ を用いる電解酸化法が主として行われ、その他アンスラノールを酸化する方法、ヒドラゾベンゼンを酸化する方法、ヒドロキノンを酸化する方法などが確立せられたが、近年石油化学の発達にともない石油を原料とする過酸化水素の合成法が出現した。その一つは石油の分解によつて得られるプロパン、ブタンのような炭化水素を、酸素または空気により自働酸化するとき副産物として製造するものであり、他の一つはやはり石油分解生成物たるプロピレンの水和によつて製造されるイソプロピルアルコールの自働酸化により、アセトンと共に過酸化水素を得んとするものである。このような非電解的方法による石油を原料とする過酸化水素の製造は、すでに米国において工業化せられており、特にイソプロピルアルコールの自働酸化法は下式に示されるごとくで、



これによりアセトン 1.7ポンド当り 1ポンドの過酸化水素が得られるといわれる。ここに得られる過酸化水素はその純度が高く、濃縮技術の進歩とあいまつて将来高濃度の過酸化水素が低廉に供給されることが期待出来る。

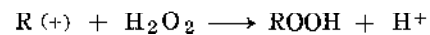
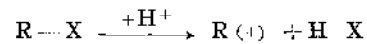
過酸化水素の利用としては従来繊維類の漂白剤としての消費が最も多いが、今日では高濃度過酸化水素 (90%以上の水溶液) の製造が可能となり、ロケットの起爆剤などにも利用せられている。

ところで過酸化水素が廉価に得られた場合に最も注目されるのは合成化学における酸化剤としての役割であり、その利用面は実に希望の豊かなものがあると考えられる。酸化剤としての過酸化水素は比較的温和な酸化力を有するが、適当な触媒、反応条件を撰ぶことによりかなり特徴的な反応を行わせることが可能となる。

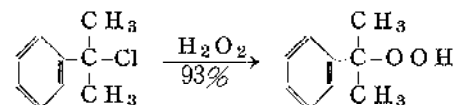
過酸化水素による有機化合物の酸化に関しては、すでに優れた解説^{1, 11)} がなされているが、本稿では過酸化水素の利用という立場から最近の基礎研究の発展を中心にその応用について概説してみる。

1. 種々の過酸化物の合成

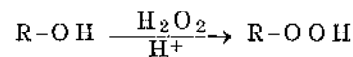
ヒドロパーオキサイドは過酸化水素のアルキルまたはアラルキル誘導体であり、自働酸化によつても合成されるが、一般にアルキルおよびアラルキルハロゲン化物、または硫酸エステルと過酸化水素との反応により得られる。



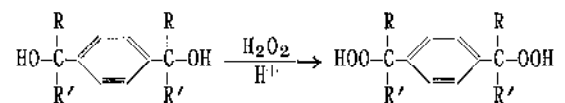
これらの反応は Sn 1 型で進行するのでハロゲン原子の結合する炭素への電子供給性置換基の導入は反応に有利となり、また反応性は第 3 級ハロゲン化物 > 第 2 級 > 第 1 級の順となる。たとえば H. Ross¹²⁾ らは低温度で少量の硫酸を触媒として α -クミルクロライドから相当するヒドロパーオキサイドを合成した。



このようなヒドロパーオキサイドは一般に強酸触媒存在下、アルコール類と過酸化水素との反応によつても得られる。

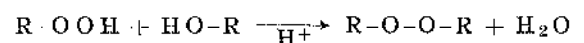


最近、この方法を用いて *p*-ビス (α -オキシアルキル)

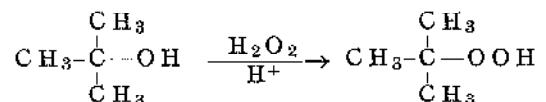


ベンゼン類からのヒドロパーオキサイドが合成^{13, 14)}された。

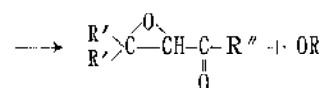
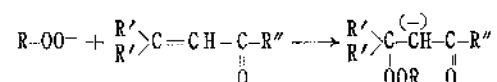
これらのヒドロパーオキサイドが更に 1 分子のアルコールと反応するときは次のようにジアルキルパーオキサイドを生成する。



これらの過酸化物は種々の合成反応あるいは重合開始剤として応用されるが、最近酸化剤としての利用が検討されるようになった。たとえば第 3 級ブタノールから合成される第 3 級ブチルヒドロパーオキサイドは、少量



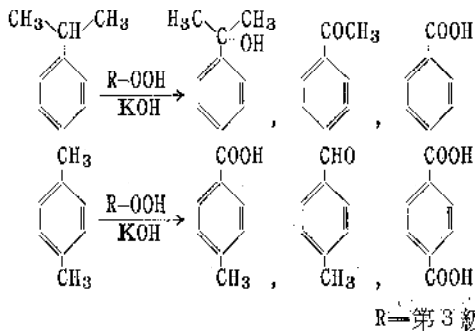
のアルカリ触媒の存在下にメチルビニルケトン、メチルオキシド等の α, β -不飽和ケトンに作用して相当するエポキシ誘導体を収量よく与える¹⁵⁾。



R=第 3 級ブチル

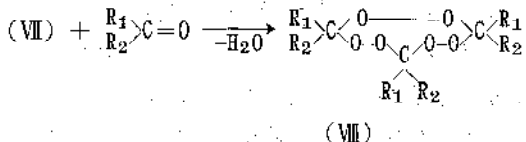
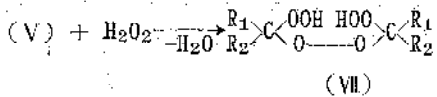
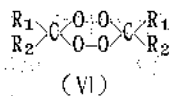
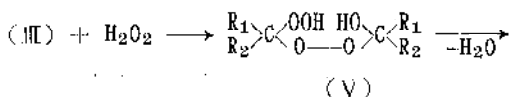
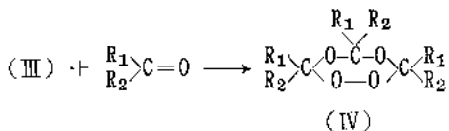
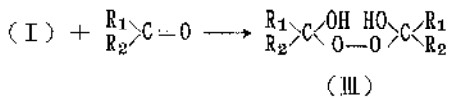
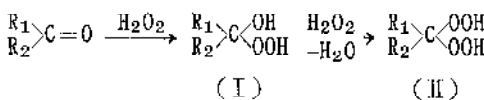
また後藤ら¹⁶⁾ はアルカリ存在下においてクメン、*p*-

キシレン等のアルキルベンゼン類の酸化を行い、側鎖の酸化の起ることを認めた。たとえばクメン、*p*-キシレンでは

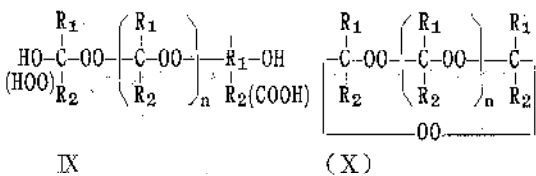


また低級アルデヒド、ケトン類の酸化も試みられ、その作用機構の検討¹⁷⁾もなされている。

カルボニル化合物からの過酸化物はふつう過酸化水素との反応によつて合成される。反応生成物は両反応物のモル比、触媒(主として酸)の存否によつて種々の化合物が得られる⁷⁾。R₁>C=O なるケトン为例にとつて誘導される過酸化物を示すと下のようになる。



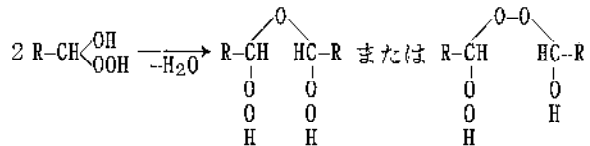
更に重合物として次の構造のものが考えられる。



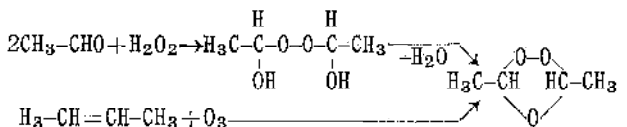
最近 N. A. Milas^{18,19)} らはジエチルケトン、メチルエチルケトンと過酸化水素の反応によつて得られた過酸

化物の、ペーパークロマトグラフ法による分析により、(II)(IX)の型の過酸化物を確認している。

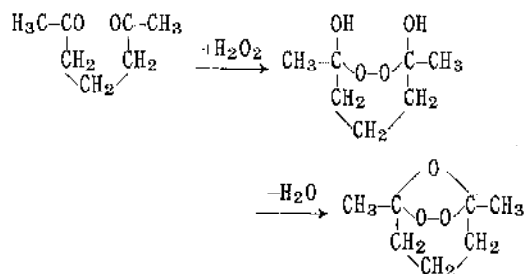
過酸化物(I)は2分子脱水してエーテルの過酸化物を与えることがある⁹⁾。R-CHO なるアルデヒドの過酸化物 R-CH<O H / O O H では



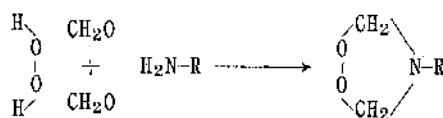
過酸化物(III)はオゾンドの合成に利用できる。たとえばアセトアルデヒドと過酸化水素から、オゾンを用いなくてブテンオゾンド²⁰⁾が得られる。



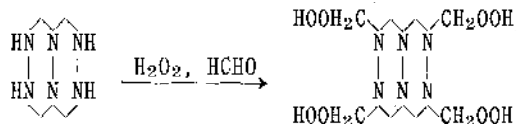
同様にして2,6-ジメチルヘプタンから1,2-ジメチルシクロペンテンオゾンド²¹⁾が合成される。



アミン類の過酸化物として G. O. Schenck²²⁾ らは光増感白燐酸化によりアミノ基のα位にヒドロパーオキシ基(-OOH)を有する過酸化物を合成したが、ヘテロ環状パーオキサイドは C. v. Girsawald²³⁾ らにより過酸化水素、ホルムアルデヒドおよびアミンの反応によ



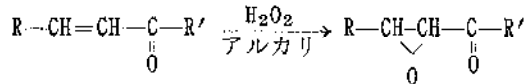
つて合成されていた。最近 E. Schmitz^{24,25)} はこの方法を拡張しアミン、ヒドラジン等の新しい過酸化物を多数合成すると共に過酸化水素とホルムアルデヒドによつて-CH₂OOH基がN原子に導入出来ることを示した。たとえば



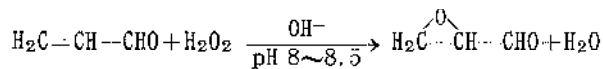
金属を含む有機過酸化物として最近種々の有機珪素過酸化物、有機ホウ素過酸化物が合成され、その他カドミウム、ゲルマニウム、スズ等の金属を含む有機過酸化物が合成せられているが、これらについては詳しい総説^{26,27)}があるのでここでは省略する。

2. アルカリを触媒とする過酸化水素酸化

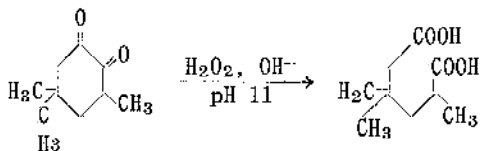
塩基を触媒とする過酸化水素酸化における最も特徴的な反応は、一般に過酸によつてエポキシ化されない α , β -不飽和ケトンから、相当するエポキシ化合物を収量よく合成できる^{3,28)} ことである。



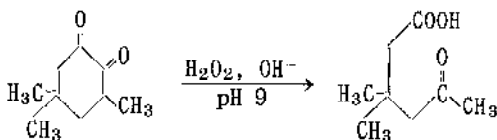
しかしこの反応においては比較的濃いアルカリが使用されるために、過酸化水素の酸素への分解反応が相当起る。最近 G. B. Payne は反応系の pH を適当に保つことにより、上述の欠点を改良するとともに、 α , β -不飽和アルデヒドからアルデヒド基の酸化を伴わずにエポキシドを合成²⁹⁾ することに成功した。即ちアクロレインは pH 8~8.5 の反応系において過酸化水素により酸化され、80%の収率でグリシッドアルデヒドを与える。



pH 調節によるいちじるしい相違の現れは 3, 5, 5-トリメチル-1, 2-シクロヘキサノンジオンの酸化においてみられる。この化合物を強いアルカリ (pH 11) で酸化するときには通常の α -ジケトン類と同じく二つのカルボニル基の間で開裂を起して α , γ , γ -トリメチルアジピン酸を生成する。



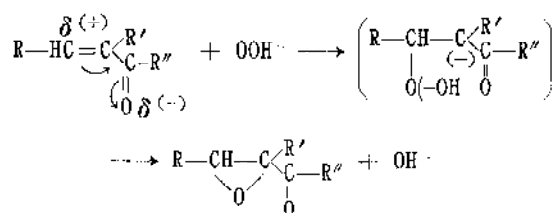
ところが pH 9 において反応を行わせると主生成物は 5-ケト-3, 3-ジメチルヘキサノイックアシッド³⁰⁾ になる。(収量 55%)



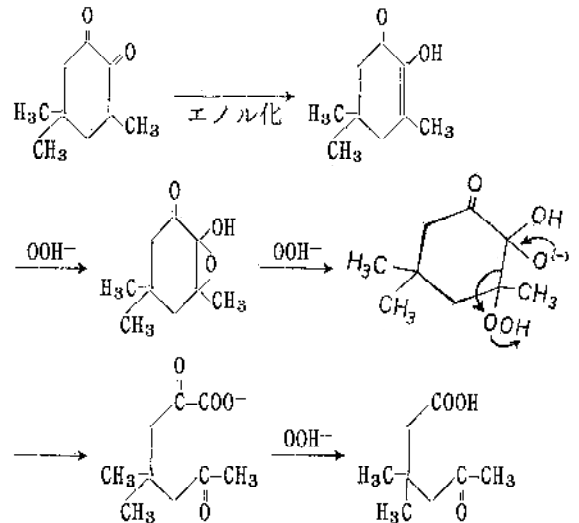
このような塩基性触媒存在下における反応の反応活性体は



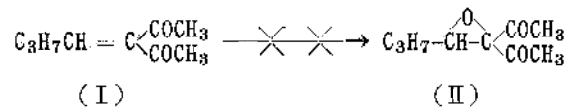
上の反応によつて生ずるヒドロパーオキシアニオンであり、エポキシ化反応は次のように説明される³¹⁾。



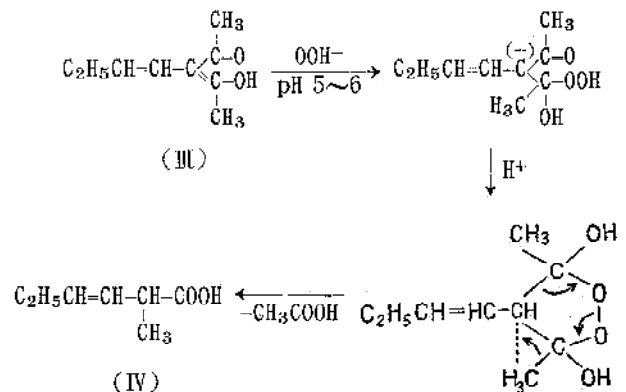
上述の 5-ケト-3, 3-ジメチルヘキサノイックアシッドの生成反応は、ジケトンのエノル型二重結合の、OOH⁻によるエポキシ化を経る次の機構³⁰⁾ によつて説明されている。



また G. B. Payne³²⁾ は 3-ブチリデンアセチルアセトン (I) を過酸化水素で酸化しながらアルカリを加えて pH を 5~6 に保持したところ、エポキシ化合物(II) を生成せず、メチル基の転位反応の起ることを見出した。

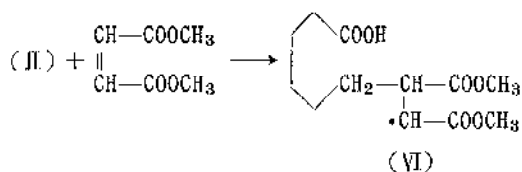


Payne は (I) の構造の化合物は、実はエノル型(III) として存在しており、生じた転位反応を次のような推定機構で説明した。

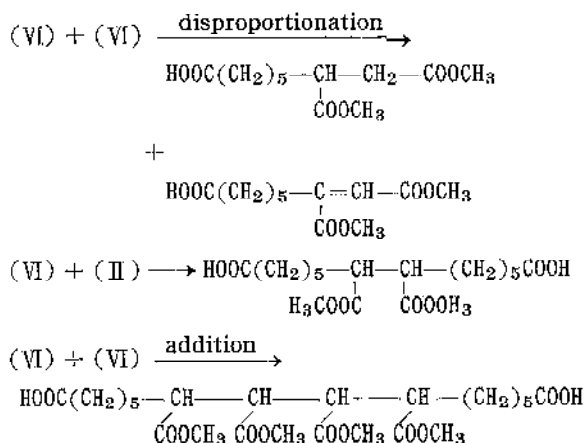


合成化学上エポキシ化剤としてしばしば利用されるモノ過フタル酸は、ふつう水酸化ナトリウム存在下無水フタル酸を大過剰の過酸化水素と処理してつくられる³³⁾ が、この方法では相当量の過酸化水素の酸素への分解による損失を伴う。最近 Payne³⁴⁾ は水酸化ナトリウムのかわりに炭酸ナトリウムを用いて反応系中の pH を約 9 に保つことにより、過酸化水素の分解を伴わずにモノ過フタル酸を合成する改良法を提出した。

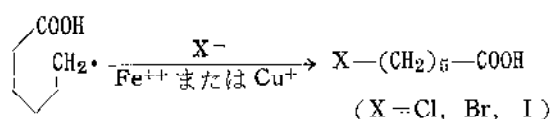
次にヘキサノイックアシッドラジカル (II) をマレイン酸ジメチルエステルと反応⁴¹⁾ させるとつぎのようになる。



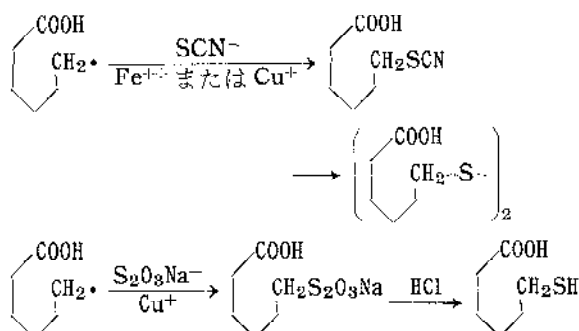
かくして生じたラジカル (VI) は更に反応して以下のような生成物を与える。



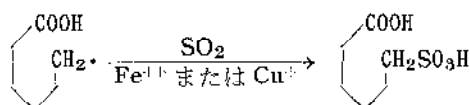
F. Minisci⁴²⁾ は最近ヘキサノイックアシッドラジカル (II) を用いる種々の興味ある反応を発表している。たとえば 1-オキシシクロヘキシルヒドロパーオキシサイド (I) の水溶液に塩化第一銅または硫酸第一鉄の存在下でハロゲン化水素酸またはハロゲン化アルカリを作用させることにより ε-ハロゲンカプロン酸が生成する。



SCN⁻ および S₂O₃Na⁻ との反応で



また SO₂ と反応させるとスルホン酸が生成する。

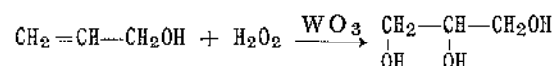


4. 金属酸化物を触媒とする酸化反応

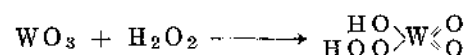
有機化合物の過酸化水素酸化において用いられる金属酸化物触媒としては WO₃(H₂WO₄), MoO₃(H₂MoO₄), OsO₄, V₂O₅(HVO₃), SeO₂(H₂SeO₃), CrO₃(H₂CrO₄) などがあり、これらの酸化物(または無機酸)と過酸化水素とから生成する無機過酸または錯化合物がその反応活性体であると考えられている。

i) WO₃ (H₂WO₄)

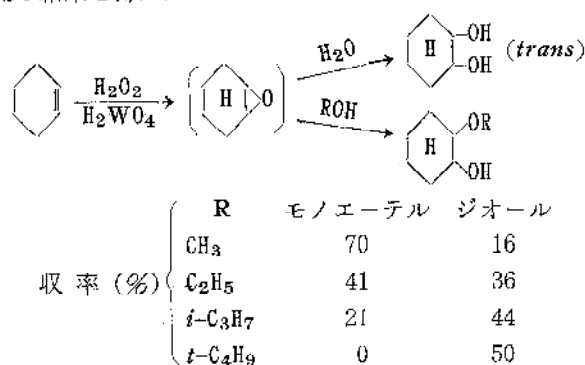
三酸化タングステンまたはタングステン酸はこの種の触媒として最もよく用いられており、アリルアルコールからのグリセリンの合成はこの触媒を用いてすでに工業的に実施せられている。



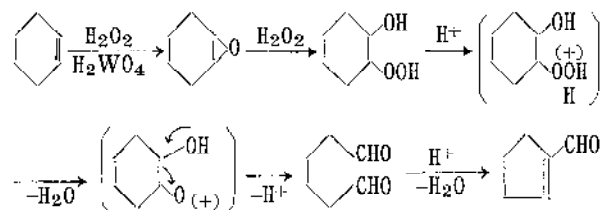
この反応における反応活性体は WO₃ と過酸化水素とから生成する過タングステン酸であり、これがオレフィンの二重結合を攻撃するものと解される。



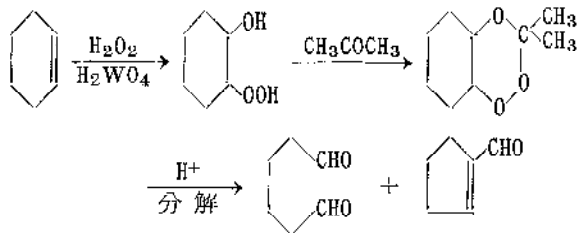
二重結合との反応はまずエポキシドを生成し、次いで加水分解されてグリコールに至るものであろう。たとえば G. B. Payne⁴³⁾ らはシクロヘキセンの酸化において次の結果を得た。



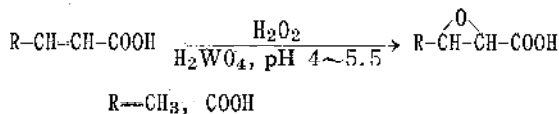
即ち極性の大きいアルコール中で反応させるほどモノエーテルの生成が多く、第3級ブタノール存在下ではモノエーテルは生成せず、α-ジオールが主生成物となる。またこの反応では下に示す二つのアルデヒドが副生成物として単離されるが、これもエポキシドと過酸化水素との反応にはじまるつぎの機構でうまく説明出来る。



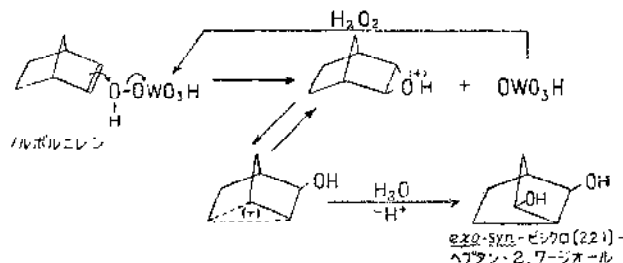
上の機構を支持する事実として、アセトン溶液としたときに 2-ヒドロパーオキシシクロヘキサノールとアセトンとの反応によりできたケタールが確認され、そのケタールの分解生成物として上の反応と同じ二つのアルデヒドの生成が認められた。



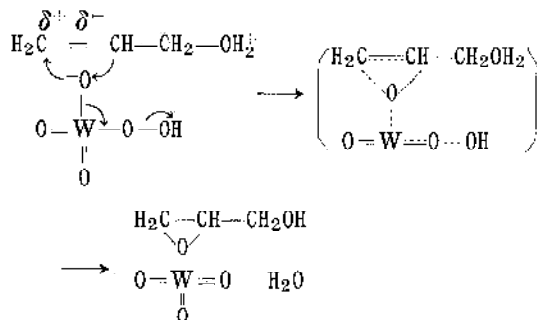
中間体として存在するエポキシ化合物の単離は、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸のような α, β -不飽和酸についてなされた⁴⁴⁾。これらの不飽和酸の二重結合は過醋酸、過安息香酸では酸化されにくい、タングステン酸を触媒として反応系の pH を 4~5.5 に調節することにより好収率で容易に達成された。



最近、タングステン酸を触媒とする過酸化水素によるヒドロキシ化の機構に関し、K. A. Saegbarth⁴⁵⁾ はノルボルニレンから *exo-syn*-ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,7-ジオールが生成することを示し、有機過酸と同様の機構で反応が進むとした。また H₂O¹⁸⁾ を含む過酸化水素の使用により、エポキシ環開裂によって生成するジオールの OH 基は、一つは過酸化水素から入り、他の一つは溶媒から導入されることを示した。

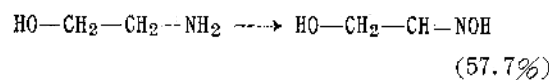
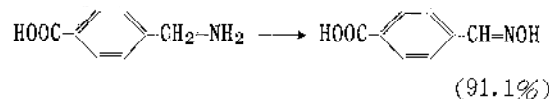
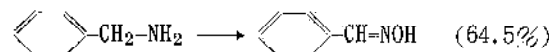
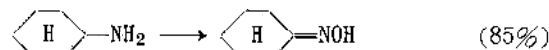
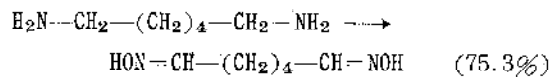
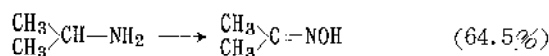
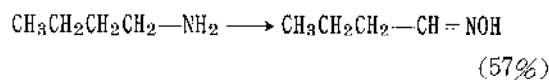
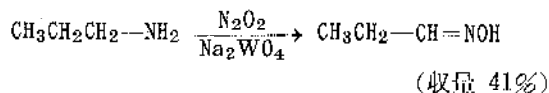


—J. Z. Raciszewski⁴⁶⁾ はアリルアルコールのエポキシ化反応の動力学的研究からその機構として、次のように提案した。即ちアリルアルコールの OH にプロトンが付加することによって二重結合の極性化が促進され、これに対して過タングステン酸アニオンが攻撃するもので、アリル系における S_N2' 機構に似たものとして説明された。

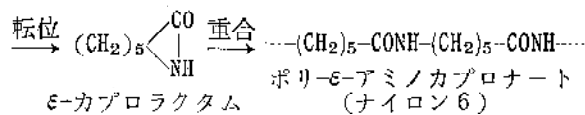
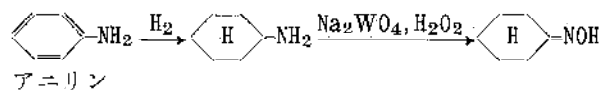


最近、K. Kaki⁴⁷⁾ らはタングステン酸ナトリウムを

触媒として第 1 級アミン類を酸化し比較的好量で相当するオキシムを合成することに成功した。触媒としてはタングステン酸ナトリウムの他にモリブデン酸ナトリウム、ウラン酸ナトリウムも使用出来るがその活性度はタングステン酸>モリブデン酸>ウラン酸の順となる。すでにカロ酸⁴⁸⁾ によるアミン類からのオキシムの合成があるが、酸化力が大きすぎるためしばしばニトロ基にまで酸化が進行する。次に反応例を示そう。



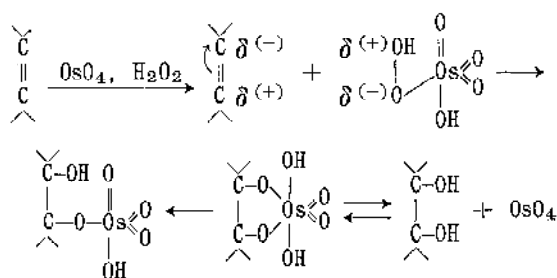
ここで特に工業的に注目せられるのはシクロヘキシルアミンから容易に好収率でシクロヘキサノンオキシムが合成されることであり、シクロヘキサノンオキシムは ϵ -カプロラクタムをへてナイロン-6 に誘導されるところからアニリンを原料とするナイロンの合成が考えられよう。



ii) OsO₄

四酸化オスミウムはそれ自身オレフィン二重結合からシス- α -ジオールを合成するための酸化剤³⁾ として用いられるが、四酸化オスミウムを少量含む過酸化水素の第 3 級ブタノール溶液は、同様にオレフィン二重結合を酸化してシス- α -ジオールを与える^{3,10)}。これに関する研究は N. A. Milas とその共同研究に負うところが大きく、上記溶液は Milas 試薬といわれる。反応活性体は過オスミン酸 (H₂OsO₆) と考えられ、他の過酸による二重結合のヒドロキシ化ではすべてトランス- α -ジオールを生成するのに対し、過オスミン酸のみがシス- α -ジ

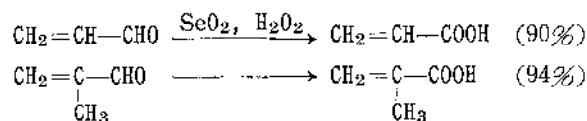
オールを与える。これは最近 Milas ら⁴⁹⁾によりスペクトルの解析および環状中間体の単離からつぎの過程で説明されている。



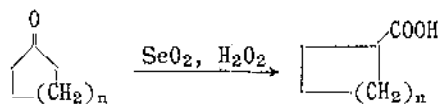
iii) SeO₂ (H₂SeO₃)

二酸化セレンは一般にカルボニル化合物を酸化してα-ジカルボニル化合物を合成するのに用いられる酸化剤⁹⁾であるが、二酸化セレンを触媒とする過酸化水素酸化においては、二酸化セレン、過酸化水素をそれぞれ単独の酸化剤として用いる酸化反応では生起しない反応挙動を示す。

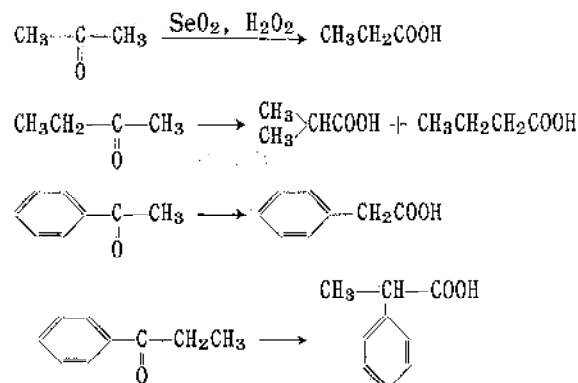
たとえば二酸化セレン触媒を用いてアクロレインを重合反応を伴わずにアクリル酸に酸化⁵⁰⁾することが出来る。



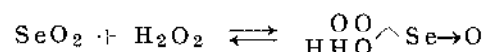
二酸化セレン触媒の最も特徴的な反応はシクロアルカノンの環縮小反応である^{51,52)}。



この酸化反応は非環状ケトン類に対しても広く応用される^{53,54,55)}。即ちケトンのカルボニル基の二つの置換基のうち一つが他の置換基のα-炭素上へ転位し、カルボニル基はカルボキシル基に酸化せられて、使用されたケトンと同一の炭素数を有するカルボン酸を生成するものである。たとえば



これらの反応における反応活性体は二酸化セレンと過酸化水素によって生成する一種の過酸(過亜セレン酸)と考えられる。



このことを支持するものとして、同一反応系においてオレフィン二重結合のトランス-ヒドロキシル化^{56,57,58)}、第3級アミンからN-オキシドの生成⁵⁹⁾、Baeyer-Villiger反応の生起^{52,54)}などの、他の過酸類との共通反応も観察せられている。

iv) その他の金属酸化物触媒

上記以外の金属酸化物触媒としては、モリブデン酸、バナジウム酸、クロム酸、ウラン酸などがみられるが^{3,8)}、最近その利用の発展は余りみられない。モリブデン酸は過酢酸による芳香族または脂環化合物の環開裂反応に有効な触媒^{60,61)}として働くほか、1級アミン類からオキシムへの酸化反応⁴⁷⁾にタングステン酸、ウラン酸と共に触媒として用いられている。

5. 過酸の合成とその利用

過酸化水素の利用として重要な分野を占めるものに過酸、特に有機過酸の合成がある。有機過酸は強酸存在下に有機酸またはその酸無水物を過酸化水素で酸化して得られる。有機過酸は製法が比較的簡単な上に酸化剤として特徴的な挙動を示すため、その合成と利用は古くから開拓せられ、さらに将来の応用にも大きい期待が寄せられている。これら過酸の問題に関してはすでに詳しい総説^{2,3,26,28,62,63)}があるので、それらを御参照されたい。

6. 終りに

以上過酸化水素の最近の基礎研究の進歩と応用について概説したが、過酸化水素の利用反応は極めて多種にわたっており、その応用はますます進展するものと想像される。ここではふれなかつたが放射線化学、光化学における有効利用も研究がなされつつあり、今後の発展は興味深いものがある。

文 献

- 1) W. C. Schumb ら: "Hydrogen Peroxide" Reinold Pub. (1955)
- 2) 梶: "酸化の化学とその工業" 南江堂 (1959)
- 3) 実験化学講座 **17** 有機化合物の反応 (I) 上 p.245 丸善 (1957)
- 4) D. Swern: *Chem. Revs.* **45** 1 (1949)
- 5) J. E. Leffler: *Chem. Revs.* **45** 385 (1949)
- 6) N. Uri: *Chem. Revs.* **50** 375 (1952)
- 7) A. V. Tobolsky ら: "Organic Peroxides" Interscience Pub. (1954)
- 8) 梶: 工化, **63** 693 (1960)

- 9) A. Rieche : *Angew. Chem.* **70** 251 (1958)
- 10) 小方, 田伏 : 有機合成化学協会誌, **18** 368 (1960)
- 11) 丸山 : 有機合成化学協会誌, **18** 708 (1960)
- 12) H. Ross, R. Hüttel : *Ber.*, **89** 2461 (1956)
- 13) 大平, 堤 : 工化, **61** 94 (1958)
- 14) 崔, 堤 : 日化, **81** 582 (1969)
- 15) N. Yang, R. Finnegan : *J. Am. Chem. Soc.*, **80** 5845 (1958)
- 16) 後藤, 丸山, 鈴木 : 日化, **80** 521 (1959)
- 17) 曾我, 丸山, 後藤 : 日化, **81** 668 (1960)
- 18) N. A. Milas, A. Goluvovic : *J. Am. Chem. Soc.* **81** 3361 (1959)
- 19) N. A. Milas, A. Goluvovic : *J. Am. Chem. Soc.*, **81** 5824 (1959)
- 20) A. Rieche, R. Meister : *Ber.*, **65** 1274 (1932)
- 21) R. Criegee, G. Lohaus : *Ber.*, **1** (1953)
- 22) G. O. Schenck : *Angew. Chem.*, **69** 579 (1957)
- 23) C. von Girssewald, H. Siegens : *Ber.*, **54** 492 (1921)
- 24) E. Schmitz : *Ber.*, **93** 614 (1960)
- 25) E. Schmitz : *Ann.*, **635** 73 (1960)
- 26) 大平 : “生産と技術”, 第11巻・5月号 p.41 (1959)
- 27) 竹本 : 化学, **14** 1003 (1959)
- 28) C. H. Hassall : “*Organic Reactions*” IX, p. 73, John Wiley & Sons, Inc. (1957)
- 29) G. B. Payne : *J. Am. Chem. Soc.*, **81** 4901 (1959)
- 30) G. B. Payne : *J. Org. Chem.*, **24** 719 (1959)
- 31) C. A. Bunton, G. J. Minkoff : *J. Chem. Soc.*, **1949** 665
- 32) G. B. Payne : *J. Org. Chem.*, **24** 1830 (1959)
- 33) H. Bohme : *Ber.*, **70** 379 (1937)
- 34) G. B. Payne : *J. Org. Chem.*, **24** 1354 (1959)
- 35) D. D. Coffman, E. L. Jenner, R. D. Lipscomb : *J. Am. Chem. Soc.*, **80** 2864, 2872 (1958)
- 36) 解説として, 堤 : “化学と工業” **12** 584, 日本化学会 (1959)
- 37) 庄野, 飯岡, 小田 : 日化, **81** 1344 (1960)
- 38) E. G. E. Hawkins : *J. Chem. Soc.*, 3463 (1955)
- 39) N. Brown et al. : *J. Am. Chem. Soc.*, **77** 1756 (1955)
- 40) M. S. Kharasch, W. Nudenberg : *J. Org. Chem.*, **19** 1921 (1954). G. B. Payne ; 第5回世界石油会議 (1959年5月) にて発表
- 41) G. B. Payne, C. W. Smith : *J. Org. Chem.*, **23** 1066 (1958)
- 42) F. Minisci : *Gazz. Chem. Ital.*, **89** 1910, 2428, 2438 (1959). 有機合成化学協会誌, **18** 414, 612 (1960) に紹介がある.
- 43) G. B. Payne, C. W. Smith : *J. Org. Chem.*, **22** 1682 (1957)
- 44) G. B. Payne : *J. Org. Chem.*, **24** 54 (1959)
- 45) K. A. Saegerbarth : *J. Org. Chem.*, **24** 1212 (1959)
- 46) Z. Raciszewski : *J. Am. Chem. Soc.*, **82** 1267 (1960)
- 47) K. Kahr, C. Berther : *Ber.*, **93** 132 (1960)
- 48) E. Bamberger et al. : *Ber.*, **34** 2262 (1901) ; **35** 4293 (1902) ; **36**, 701 (1903)
- 49) N. A. Milas et al. : *J. Am. Chem. Soc.*, **81** 4730 (1959)
- 50) C. W. Smith, R. T. Holm : *J. Org. Chem.*, **22** 746 (1957)
- 51) G. B. Payne, C. W. Smith : *J. Org. Chem.*, **22** 1680 (1957)
- 52) H. M. Hellman, A. Rosegay : *Chem. Abstr.*, **54** 4345 (1960) ; *Tetrahedron Letters*, 1959, No. 13, 1
- 53) 園田, 堤 : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32** 505 (1959)
- 54) 園田, 山口, 堤 : 工化, **63** 737 (1960)
- 55) 園田, 堤 : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33** 1440 (1960)
- 56) P. Seguin, *Compt. rend.*, **216** 667 (1943)
- 57) A. Stoll et al. : *Helv. Chim. Acta*, **36** 268 (1953)
- 58) 園田, 堤 : 工化, **63** 110 (1960)
- 59) 小方, 田伏 : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32** 215 (1959)
- 60) 大平, 堤 et al. : 工化, **62** 89, 91, 93, 98, 102 (1959)
- 61) 梁, 堤 : 工化, **63** 273 (1960)
- 62) 大平, ユニット・プロセス講習会テキスト (第1回) (1960) ; 有機合成化学協会関西支部
- 63) D. Swern : “*Organic Reactions*” VII. p. 378, John Wiley & Sons, Inc. (1953)