

# 大有機化学

## 第九卷

芳香族化合物 I

# 大有機化学 9

芳香族化合物 I

小竹無二雄監修

朝倉書店

## 大有機化学編集委員

井 本 稔	大阪市立大学教授・工学博士
久 保 田 尚 志	大阪市立大学教授・理学博士
後 藤 良 造	京 都 大 学 教 授 ・ 理 学 博 士
目 武 雄	大阪市立大学教授・理学博士
島 村 修	東 京 大 学 教 授 ・ 理 学 博 士
湯 川 泰 秀	大 阪 大 学 教 授 ・ 理 学 博 士

(五十音順)

## 序

科学全般についていえることなのであろうが、戦前のわが国の化学、わけでも有機化学は、先輩の人々の異常な精進と叡知によって世界の檯舞台に登場して見劣りしないまでになっておいたのである。それが思いあがって戦争の渦中に没入して、各国の文化から目も耳も完全に蔽われ結局は一人とりのこされる破目に立入ってしまったのである。ちょうど先輩達が丹精に丹精をつんで育てた花のすでに蕾もすくすくとのび始めたのを、不心得にも雪や霜にあてて蕾ばかりか葉も茎も萎えしぼませてしまったのに似ており、一時は最早枯れて再生は不可能と思ひあきらめた人さえ少くなかったのである。いや今度の場合はとり残されたというばかりでなく、この十年余りの鎖国の中に外国の有機化学は言葉にも想像にも絶した空前の進歩と発展をしたのであって、戦後の数年の間は外国の文献を手に入れ、これを人に先んじて読むことに優越感をもつ人が多かったほどで、これすら無理からぬことに思われて来たのである。

しかし幸なことに苦難に堪えうる国民性からか、あるいは若い学徒のたゆまぬ努力と学問に対する愛着の心からか、恐らくはこの双方からであろうがここ数年は着々と恢復の域にむかい立派な研究が続々と完成されて、再び花咲く春がまたれるまでになってきておる。とはいうもののそうでなくてさえ、言葉の上での負目に喘いでおるところへ、学制の変革はこの負担を倍にも三倍にも大きくして、これからの進歩は別としても、この十五年ばかりの各国の文献を整理してなどということは研究の片手間では到底なしうる事柄ではなくなってしまっておるのである。この点を解決するにはいかなる困難を排しても、できるだけ詳細な、少くとも重要な事柄や性質を洩れなく記載した邦書を刊行するよりほかに途がない。

幸い戦後はもはや戦前のような独善主義ではこれからの科学の進歩に追隨

## 序

することができないという自覚が醒め、一方六十年の科学的訓練がわが国の科学者の心身を成長させたので、学界に明朗な協調の精神がみなぎり、各方面の研究者が一つになって母国の有機化学の確立と発展のために、この困難を克服しようとする気運が勃興して来た。わが国の有機化学のためには、まことに悦びにたえぬことである。このように、ちょうど溶液が自然に濃度を増して来て、ついに過飽和の状態にまでなつて来ておったところへ、偶然私が一片の種を投じたため一度に結晶にかたまつたとも思えるように、この大有機化学の刊行が決行されることになつたのである。その編集の形式など従来に比しきつたりとは幾分違ふところがあり、見る人々によっては奇異の感を抱かれるかもしれないが、これは編集委員の非常な熱意と検討の結果であつていくらか理想に走つた傾もあるが、諒としていただきたいと思う。またほとんど日本の有機化学界を総動員しての仕事なのでぜひ分注意をしては来たが、重複や誤植もさげえないと思う。この点は諸賢の御厚意によって補正して行きたいと考えておる。御叱正をいただくことができれば幸甚である。

昭和32年5月

小 竹 無 二 雄

# 第9卷 芳香族化合物 I

## 執 筆 者

お小	がた	よし	ろう	
	方	芳	郎	京都大学工学部 助教授, 工学博士
ます増	お	ふじ	お	
	尾	富士	雄	京都工芸繊維大学 教授, 工学博士
お小	だ	りよう	へい	
	田	良	平	京都大学工学部 教授, 工学博士
よし吉	だ	ぜん	いち	
	田	善	一	京都大学工学部工業化学教室, 工学博士
おか岡	の	まさ	や	
	野	正	弥	京都大学化学研究所 助教授, 工学博士
さえ三	ぐさ	たけ	お	
	枝	武	夫	京都大学化学研究所, 工学博士
ふる古	かわ	じゆん	じ	
	川	淳	二	京都大学工学部教授, 工学博士
つる鶴	た	てい	じ	
	田	禎	二	京都大学工学部 助教授, 工学博士
おお大	にし	あきら	章	ブリヂストンタイヤ株式会社 東京研究所 技師, 工学博士

(執筆順)

装 幀 原 弘

# 目 次

## ベンゼン誘導体

1. ベンゼン系炭化水素	1
1.1 芳香族炭化水素の製造	1
1.2 ベンゼン, ベンゾール	10
1.3 トルエン, トルオール, メチルベンゼン	25
1.4 エチルベンゼン, フェニルエタン	31
1.5 キシレン, キシロール, ジメチルベンゼン	33
1.6 プロピルベンゼン	38
1.7 イソプロピルベンゼン, イソプロピルベンゾール, クメン, クモール	39
1.8 エチルトルエン, エチルメチルベンゼン	41
1.9 トリメチルベンゼン	42
1.10 その他の高級アルキル基をもつベンゼン類	44
1.11 ポリメチルベンゼン	44
1.12 その他のポリアルキルベンゼン	47
2. フェノール誘導体	51
2.1 一価フェノール	51
2.2 二価フェノール	75
2.3 多価フェノール	89
2.4 チオフェノール	95
3. ベンゼンおよび同族体のニトロおよびニトロソ誘導体	99
3.1 ベンゼンおよび同族体のニトロ化合物	99
3.2 ベンゼンおよび同族体のニトロソ化合物	107
3.3 ベンゼン誘導体	111
3.4 トルエン誘導体	124
3.5 キシレン, トリ-およびテトラメチルベンゼン誘導体	136
4. 芳香族アミンとその誘導体	142
4.1 芳香族モノアミンとその誘導体	142

4.2	芳香族ポリアミンとその誘導体	186
5.	フェニルヒドロキシルアミン誘導体その他	199
5.1	フェニルヒドロキシルアミン誘導体	199
5.2	フェニルヒドラジン誘導体	203
5.3	フェニルニトロソアミン誘導体	217
5.4	フェニルニトロアミン誘導体	220
5.5	フェニル尿素、ジフェニル尿素および関連化合物	221
5.6	フェニルイソシアナート誘導体	225
5.7	フェニルウレタンおよびその関連化合物	228
6.	芳香族ハロゲン化合物	230
6.1	製 法	230
6.2	化学的性質	234
6.3	ハロゲンベンゼン	246
6.4	ハロゲンアルキルベンゼン	264
7.	芳香族アルデヒド	274
7.1	製 法	274
7.2	化学的性質	279
7.3	芳香族モノアルデヒド	289
7.4	芳香族ポリアルデヒド	307
8.	芳香族ケトン	311
8.1	芳香族モノケトン	311
8.2	芳香族ポリケトン	354
9.	安息香酸類、フタル酸類およびその誘導体	365
9.1	芳香族モノカルボン酸	365
9.2	芳香族モノカルボン酸の誘導体	371
9.3	芳香族ジカルボン酸	399
9.4	ケ テ ン	405
10.	2種の核置換基を有するベンゼン誘導体の分類	408
11.	核置換基として水酸基あるいはチオール基のほかにスルホン基を有するベンゼン誘導体	410



11.1	オキシスルホン酸	410
11.2	スルホン酸誘導体	414
11.3	モノオキシスルホン酸	418
11.4	ジおよびポリオキシスルホン酸	424
11.5	チオールスルホン酸	428
12.	ニトロ基, ニトロソ基のほかに1種の核置換基を有するベンゼン誘導体	429
12.1	核置換基としてニトロ基またはニトロソ基のほかにスルホン基を有する ベンゼン誘導体	429
12.2	核置換基としてニトロ基, ニトロソ基のほかに水酸基, チオール基を有 するベンゼン誘導体	442
13.	アミノ基のほかに1種の核置換基を有するベンゼン誘導体	474
13.1	核置換基としてアミノ基およびスルホン基を有するベンゼン誘導体	474
13.2	核置換基としてアミノ基および水酸基またはチオール基を有するベ ンゼン誘導体	489
13.3	核置換基としてアミノ基およびニトロ基またはニトロソ基を有するベ ンゼン誘導体	511
14.	オキシアミノ, ヒドラジノまたはニトロソアミノ基のほかに1種の 核置換基を有するベンゼン誘導体	533
14.1	核置換基としてオキシアミノ, ヒドラジノあるいはニトロソア ミノ基とスルホン基を有するベンゼン誘導体	533
14.2	核置換基としてオキシアミノ, ヒドラジノあるいはニトロソア ミノ基と水酸基あるいはチオール基を有するベンゼン誘導体	535
14.3	核置換基としてオキシアミノ, ヒドラジノあるいはニトロソア ミノ基とニトロ基あるいはニトロソ基を有するベンゼン誘導体	536
索 引		543

# ベンゼン誘導体

## 1. ベンゼン系炭化水素\*

### 1.1 芳香族炭化水素の製造†

芳香族炭化水素は現在二つの資源，石炭と石油，から工業的に製造せられる。以下にその概略をのべる。

#### 1.1.1 石炭から芳香族の製造

ふるくから芳香族の製造法として最もよくもちいられたのは，コークスや石炭ガス製造の際の副産物として，石炭タールや石炭ガスから分離する方法である。石炭の乾留で得られる石炭タールは，多量の芳香族成分を含み，これの分留によって芳香族を採取できる。

石炭ガスのなかにも低沸点の芳香族化合物を含んでいるから，適当な装置をもちいると捕集できる。すなわち，ガスを冷却後，適当な溶剤（芳香族系の重油や石油系重油）によって吸収した芳香族を，再び蒸留して採取する<sup>1)</sup>。最近では，ベンゼン，トルエン，キシレンなどの生産の大部分は，石炭タールよりも石炭ガスからのかかる捕集によっている<sup>‡</sup>。ガスからの軽油は，ベンゼン 60%，トルエン 15%，および少量のキシレン，ナフタリン

表 1.1 わが国でのベンゼン類捕集用装置

吸 収 塔 の 型 式	ベンゼン類 捕集量比	設置工場数
ハ ー ド ル 式 (Hurdle scrubber)	67%	14
機械攪拌(カクハン)式 (Mechanical scrubber)	22	3
階 段 式 (Stage washer)	5	4
泡鐘 (ホウシ ュウ) 式 (Bubble tray scrubber)	6	1
合 計	100	22

\* 執筆担当 小方芳郎。

† 本誌の執筆に資料などの御援助を与えられた昭和石油，東亜燃料，三井石油化学，八幡製鉄の諸会社ならびに日本タール協会に謝意を表する。

‡ したがって，わが国でのベンゼン類の生産の主力は，コークスを多量に必要とする製鉄会社であり，ガス会社は前である。たとえば 1953 年のベンゼン生産量の 33% は八幡製鉄，29% は富士製鉄，11% は日本鋼管による。

1) たとえば，Société Barbet, B. P., 683,322 (1952); C. A., 47, 4584 (1953)。

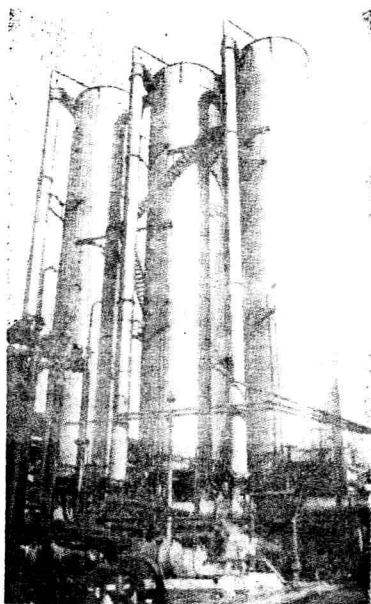


図 1.1 ベンゼン類捕集装置  
(ハードル式吸収塔)  
八幡製鉄・東田工場 (500 t/月)

などを含む。

このようなベンゼン類の捕集用装置として、わが国では表 1.1 のような吸収塔がもちいられ、その全設備能力(軽油約 16 万 t)のなかで各装置の占める比率と設置工場数を表 1.1 に示す\*。これら 4 種の吸収装置のなかで機械攪拌(カクハン)式は他の型式におきかえられることが予想される。図 1.1 はハードル式、図 1.2 は機械攪拌(カクハン)式の吸収塔である。

石炭乾留におけるタール生成量は、使用石炭の種類と乾留条件によってかわるのであるが、通常石炭ガス製造の場合のように温度 1000~1300°で行うときには比較的多量(石炭の約 5%)のタールが得られる。

タールは水、アンモニア、遊離炭素をも含むが、その大部分は液体と固体の有機物で、このなかにはつぎのような成分が含まれている†。

#### 炭化水素 $C_5 \sim C_{10}$ の脂肪族炭化水素

ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、スチレン、*n*-プロピルベンゼン、エチルトルエン、トリメチルベンゼン(メシチレン、プソイドクメン、ヘミメリテン)、テトラメチルベンゼン(ジュレン)、ナフタリン、メチルナフタリン、ジメチルナフタリン、フェナントレン、アントラセン、ピレン、クリセン

シクロヘキサン、テトラリン、シクロペンタジエン、ヒドロインデン、インデン、アセナフテン、フルオレン

\* 日本タール協会の調査による。

† 最近の研究例では、このほか多くのものも含まれていることが知られており、たとえばフルオールアンテン、プラザン、2,3-ベンズフルオレン、トリフェニレン、2,3-ベンズカルバゾール、1,2-ベンズアントラセン、ベリレン、ナフトフルオレン、ピセンなどがタール高沸点部から検出されている。[A. S. Harris, E. N. White, *J. Appl. Chem. (London)*, 6, 293 (1956).]

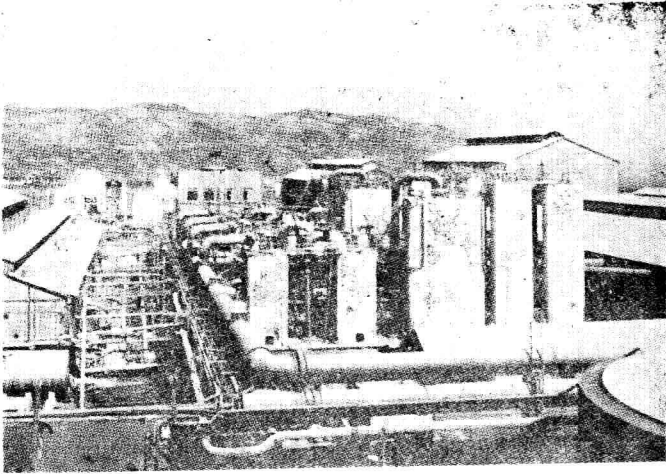


図 1.2 ベンゼン類捕集装置（機械攪拌（カクハン）式吸収塔）  
八幡製鉄・洞岡工場（2,080 t/月）

**フェノール類** 石炭酸、クレゾール、キシレノール、ナフトール

**塩基類** アニリン、ピリジン、メチルピリジン（ピコリン）、ジメチルピリジン（ルチジン）、トリメチルピリジン（コリジン）、テトラメチルピリジン、キノリン、イソキノリン、キナルジン、アクリジン、ピロール、カルバゾール、フェニルナフチルカルバゾール

**フラン系化合物** クマロン、メチルクマロン、ジフェニレンオキッド

**その他** アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン、二硫化炭素、チオフェン、チオトレン、チオキセン、チオナフテン、アセトニトリル、ベンゾニトリル

タールの蒸留は、まず加熱脱水した後、連続蒸留装置によって分留する（その代表的な

表 1.2 石炭タールの留分

名 称	沸 点	タール中の 含有率%	主 な 含 有 成 分
軽 油	～170°	0.2～2	ベンゼン、トルエン、キシレン
中 油	170～230°	10～12	フェノール、クレゾール、ナフタリン、ピリジン塩基
重 油	230～270°	8～10	ジフェニル、ジメチルナフタリン、アセナフテン、フルオレン
アントラセン油	270～360°	18～23	アントラセン、フェナントレン、カルバゾール
ビ ッ チ	残 分	56～60	

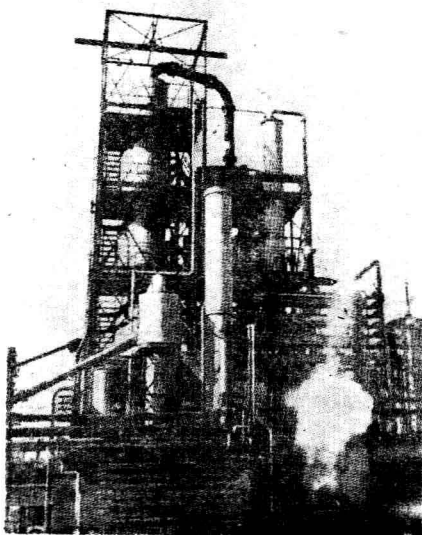


図 1.3 石炭タール真空連続蒸留装置  
(オットー式)

八幡化工・戸畑製造所 (200 t/日)

ものはパイプスチルによる装置で、たとえばドイツのオットー式、コッパース式、英国のウィルトン式などがある)\*。図 1.3 はその一例を示す。

タールの留分は通常、表 1.2 のように分けられる。

軽油 (light oil) は硫酸洗いの後さらに分留して<sup>†</sup>、ベンゼン、トルエン、キシレンを採取する (図 1.4 は連続式ベンゼン蒸留装置の一例)。軽油中に含まれるクマロン、インデンなどは、硫酸によって重合してクマロン樹脂を生ずる。

中油 (middle oil) はナフタリン 30~40%、フェノール類 25~30%、有機塩基 (ピリジン同族体など) 5% 程度を含み、これを同様に分留し、冷却後ナフタリンを結晶析出さ

\* 日本タール協会の調査による。

† 精留した後に硫酸処理する方が、収率もよく残分も少ないという特許がある。[Houillères du Bassin, B. P., 686,536 (1953); C. A., 47, 9598 (1953).]

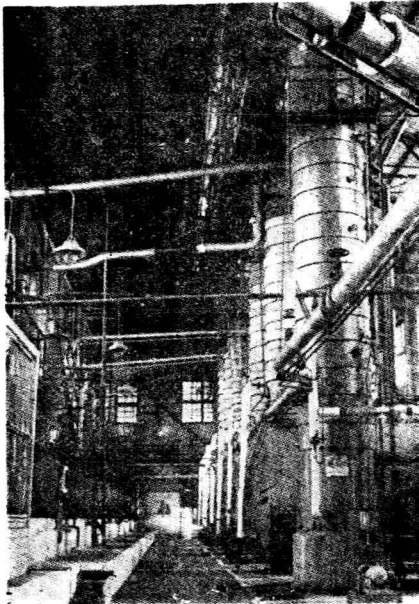


図 1.4 純ベンゼン採取用蒸留塔  
八幡製鉄・東田工場 (600 t/月)

せ、母液は蒸留後カセイソーダで石炭酸やクレゾールを抽出（二酸化炭素でフェノール類を遊離）、またピリジン塩基はフェノール類と造塩しているのので、アルカリ抽出残液を硫酸で抽出すれば、ピリジン塩基類が得られる。

**重油** (heavy oil) はそのまま木材防腐などにもちいられるが、もう一度蒸留してナフタリンを採取し、母液と高沸点の油状物を防腐、燃料、ベンゼン吸収用油（前述）、カーボンブラック製造などにもちいる。

**アントラセン油** (anthracene oil) は放冷してアントラセン分を析出させ、フェナントレンが芳香族炭化水素に可溶の性質を利用して、ベンゼン（またはトルペントナフサ、クレオソート油）によってアントラセン、カルバゾールを残し（50%粗製アントラセン）、ついでピリジン塩基（またはフルフラール、クロルベンゼン、ジアセトンアルコールなど）でカルバゾールを溶出し、アントラセン（80~90%含量のもの）を製する。上の抽出液からはアントラセンやカルバゾールを回収する。さらに、カセイカリ融解（または液

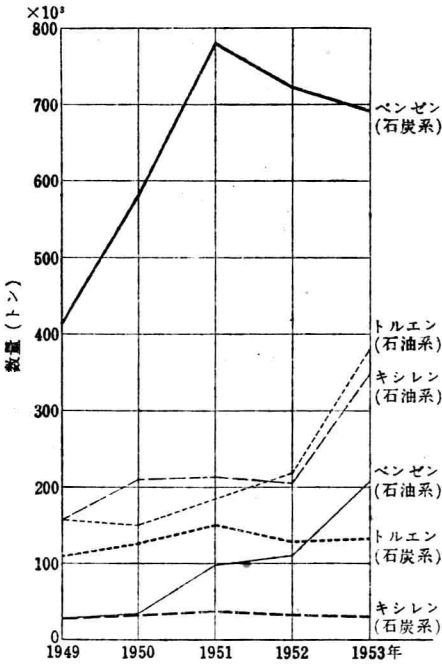


図 1.5 アメリカにおける芳香族生産量

体アンモニアやアセトン、液体二酸化イ  
オウなどによる抽出法もある)によっ  
てもカルバゾールを除去し得る (90~95%  
アントラセン)。

### 1.1.2 石油からの芳香族製造

石炭資源から得られる芳香族原料には  
限度があり、特にトルエンやキシレンを  
はじめ低級アルキル芳香族はその量が少  
ないから、これらは石油のリホーミング  
(reforming) から得られる方が多くな  
りつつある。アメリカにおけるそれらの  
生産量の推移は図 1.1 のようで、1955 年  
ではベンゼンはその全需要の 23%、トル  
エンは 74%、キシレンは 80% が石油資  
源から得られ、わが国でも 1959 年度に  
は、ベンゼン全量 6.1 万 t の 29%、トル  
エン全量 1.3 万 t の 48%、キシレン全量

7,000 t の 80% を石油から製造しようと計画されている。

石油を接触的に熱分解して芳香族に富む油にかえるには種々の方式があり、これらを表

表 1.3 1955 年アメリカでの接触分解方式とその能力 (バレル/日)

プラットフォーム式 (Platforming)	277,690
ハイドロホーミング式 (固定床式) (Hydroforming, Fixed bed)	67,300
流動式ハイドロホーミング式 (Fluid hydroforming)	61,450
カットホーミング式 (Catforming)	42,550
フードリホーミング式 (Houdriforming)	28,540
ウルトラホーミング式 (Ultraforming)	24,750
サイクロバージョン式 (Cycloversion)	19,050
シンクレア・ベーカー式 (Sinclair-Baker)	19,000
サーモホールカタリチック リホーミング式 (Thermofor catalytic reforming)	19,000
ソバホーミング式 (Sovafforming)	9,000
ハイパーホーミング式 (Hyperforming)	1,000
計	569,330

1.3に示す。

このなかで実際上わが国で重要なものは、UOP (Universal Oil Products 社) のプラットホーミングと SOD(Standard Oil Development 社) のハイドロホーミングの方式であろう。このうち

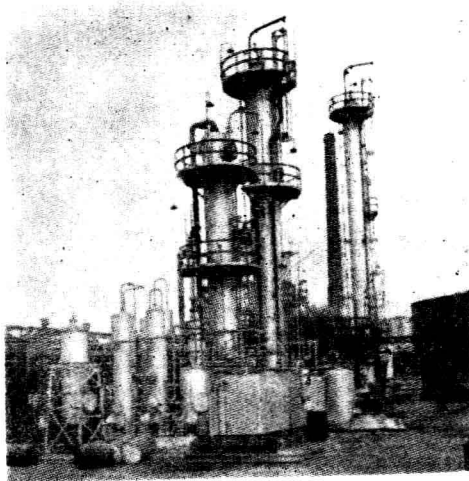


図 1.6 プラットホーミング装置  
昭和石油・川崎製油所 (1,500 バレル/日)

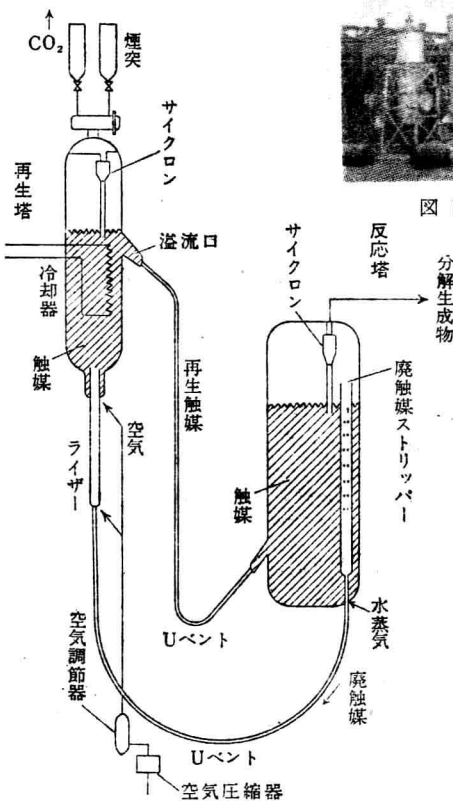


図 1.7 流動式ハイドロホーミング装置

プラットホーミング (platforming)<sup>1)</sup> は比較的小規模で行い得るから、最もわが国で多く利用されているものである。これは微量の白金とハロゲンを含むアルミナ触媒をもちい、加圧下 500° 前後で、石油を分解脱水素、水素添加、異性化、環化させて、芳香族含量をたとえば 10~15% からそれぞれ 30~60% に増加させる (図 1.6 参照)。またハイドロホーミング (hydroforming)<sup>2)</sup> は、酸化モリブデン・アルミナ触媒 (最近は粉状の流動触媒が多くもちいられ

1) G. R. Donaldson, L. F. Pasik, V. Haensel, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 731 (1955). 2) W. P. Hettlinger, C. D. Keith, J. L. Gring, J. W. Tester, *Ind. Eng. Chem.*, 47, 719 (1955).



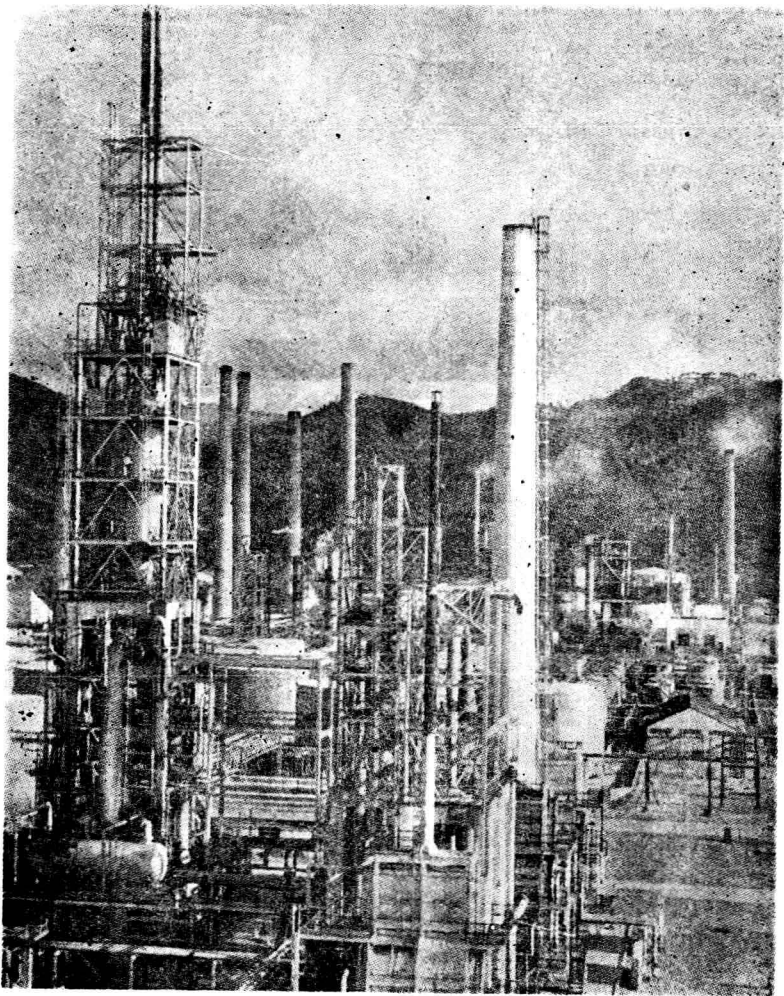


図 1.8 流動式ハイドロホーミング装置  
東西燃料・和歌山工場 (4,700 バレル/日)

る。図 1.7 および 1.8 参照) と水素を加圧下 (約 20 気圧) 500° 前後の温度で作用させて、同じく脱水素や異性化などを行って芳香族含量を増す方法である。この際微量に存在する