



Title	酢酸フェニルと塩化ベンゾイルとの反応に及ぼす金属粉の影響について
Author(s)	高田, 善之; Takada, Yoshiyuki; 松田, 敏雄 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 429-434
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40727">https://hdl.handle.net/2115/40727</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_429-434.pdf



# 酢酸フェニルと塩化ベンゾイルとの 反応に及ぼす金属粉の影響について

高 田 善 之  
松 田 敏 雄  
岡 田 英 彦

## Influence of Metal Powder on the Reaction of Phenyl Acetate with Benzoyl Chloride

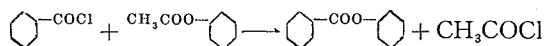
Yoshiyuki TAKADA  
Toshio MATUDA  
Hidehiko OKADA

### Abstract

Phenyl acetate reacts slightly with benzoyl chloride to produce phenyl benzoate without catalyst. It was observed in this laboratory that this reaction was accelerated by the presence of metal powder. Activities were tested for each of the following metals, reduced iron powder, three kinds of copper powder and aluminium.

The reduced iron powder showed the most effective action. Activity of aluminium powder was found to be nearly as much powerful as those of the two kinds of copper mentioned below. Among the three kinds of copper powder, the activities of both Kahlbaum's copper powder and reagent copper powder were slightly inferior to that of the reduced iron powder. The rest of the three kinds of copper powder, electrolytic copper powder, showed weak activity.

著者等はアニソール及び芳香族炭化水素と塩化ベンゾイルとの反応によるケトンの生成から還元鉄<sup>1)</sup>及び銅粉<sup>2)</sup>がFriedel-Crafts反応によるアシル化に対して触媒作用を示すことを確認し、更に酢酸フェニルと塩化ベンゾイルとからこれ等の金属粉を触媒にして4-acetoxybenzophenoneの合成を試みた。しかるに目的物は得られないで安息香酸フェニルが良好な収量で得られた。此の反応を金属粉を加えないで行なうと少量の安息香酸フェニルを生成するのみであり、還元鉄と銅粉がこの反応に対して触媒作用を有することを認めた。



酢酸フェニルと塩化ベンゾイルとの反応に対する金属粉の触媒作用としては Bodraux<sup>3)</sup>が亜鉛末について報告しており、室温で安息香酸フェニルの生成を認めている。又 Döbner は塩化亜鉛がこの反応に対して触媒になり<sup>4)</sup>、塩化亜鉛が存在しないと反応しないと報告している。

我々は酢酸フェニルと塩化ベンゾイルとの反応に及ぼす還元鉄、銅粉及びアルミニウム粉の影響について研究し、若干の知見を得たので報告する。

還元鉄としては市販の試薬用還元鉄、銅粉としてはカールバウム社の銅粉、K社の試薬用銅粉、W社の電解銅粉の3種、アルミニウム粉としてはK社の試薬用アルミニウム粉を使用した。

### (I) 還元鉄触媒

酢酸フェニルと塩化ベンゾイルの等モルの混合物に鉄触媒を1モル%、5モル%、10モル%の割合で加え、加熱温度を120°、140°、160°、反応時間を0.5、1、2、3、5時間と変えた時の安息香酸フェニルの収量を求め、触媒量、反応温度、反応時間と収率との関係を求めた。還元鉄を触媒にして、触媒量を1モル%、温度を120°、140°、160°にした時の収量はそれぞれ表-1のとおりである。

又触媒量を5モル%、反応温度を120°、140°、160°にした時の安息香酸フェニルの収率は表-2のとおりである。

触媒量を10モル%、反応温度を120°、140°、160°にした時の安息香酸フェニルの収率はそれぞれ表-3のとおりである。

次に比較の為に無触媒で120°、140°、160°で反応させた時の安息香酸フェニルの収率を求めた。その結果は表-4のとおりである。

以上の結果から、還元鉄はかなり強い触媒作用をもつことが認められた。触媒量を各1モル%、5モル%、10モル%と変えた範囲では5モル%の時が最高の収率を示し、触媒量が多くなると収率が減少する傾向がある。温度は120°、140°、160°と温度が上昇すると収率が上昇する。

無触媒では反応時間が5時間で120°の時13.9%、140°の時15.8%、160°の時17.7%の収率で安息香酸フェニルが得られDöbnerとは異なった結果が得られた。

### (II) 銅粉触媒

次に銅粉を触媒にした場合について述べる。触媒として、カールバウム社の銅粉を各々1モル%、5モル%、10モル%使用し、反応温度を120°、140°、160°にした。安息香酸フェニルの収率はそれぞれ表-5、表-6、表-7のとおりである。

市販の試薬用銅粉5モル%を触媒にし、反応温度を120°、140°、160°にした時の結果は表-8のとおりである。

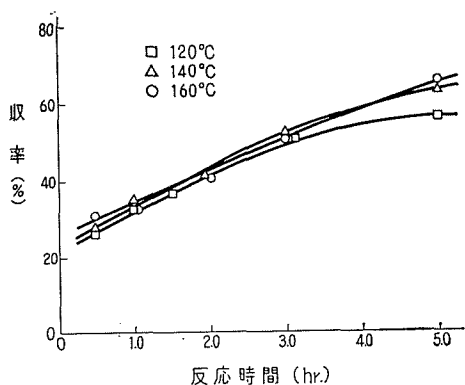
又電解銅粉(W社発売品)5モル%を用い120°、140°、160°で反応させた時の結果は表-9のとおりである。

以上の結果から、カールバウム社銅粉とK社の試薬用銅粉はかなり強い触媒作用をもち、其の強さは殆んど同じであるが、電解銅粉は非常に活性が弱いことを認めた。

銅粉を触媒とするFriedel-Crafts反応<sup>2)</sup>でも電解銅粉の触媒作用が著るしく弱いことを認

表—1 還元鉄を1モル%使用した時の安息香酸フェニルの収率

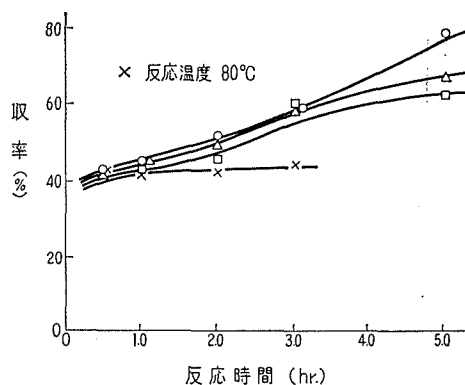
時間	120°		140°		160°	
	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)
0.5	2.11	26.6	2.20	27.8	2.47	31.2
1	2.53	32.0	2.77	35.0	2.77	35.0
2	2.91	36.8	3.22	40.6	3.13	39.6
3	4.01	50.6	4.15	52.4	4.00	50.5
5	4.37	55.2	5.07	63.4	5.32	57.2



図—1 触媒, 還元鉄粉 1モル%

表—2 還元鉄を5モル%使用した時の安息香酸フェニルの収率

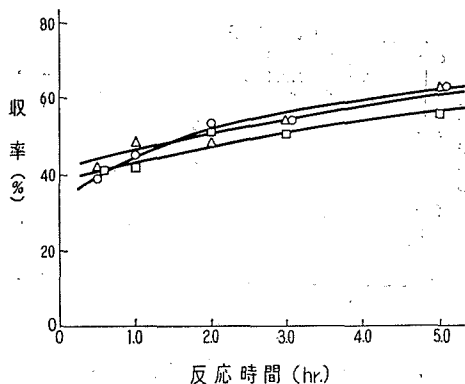
時間	120°		140°		160°	
	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)
0.5	3.17	40.0	3.24	41.0	3.29	41.5
1	3.43	43.3	3.60	45.5	3.51	44.4
2	3.68	45.1	3.93	49.6	4.05	51.1
3	4.72	59.6	4.66	58.8	4.60	57.9
5	4.86	61.5	5.31	67.1	6.25	78.8



図—2 触媒, 還元鉄粉 5モル%

表—3 還元鉄を10モル%使用した時の安息香酸フェニルの収率

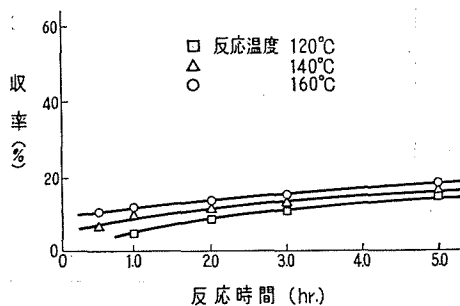
時間	125°		140°		160°	
	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)
0.5	3.33	42.0	3.37	42.5	3.10	39.2
1	3.54	44.7	3.72	47.0	3.54	44.7
2	3.70	46.7	3.83	51.0	4.04	52.8
3	4.00	50.7	4.30	54.4	4.24	53.4
5	4.36	55.1	5.02	63.5	5.10	64.4



図—3 触媒, 還元鉄粉 10モル%

表—4 無触媒の時の安息香酸フェニルの収率

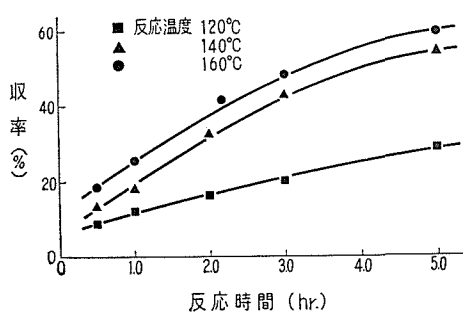
時間	120°		140°		160°	
	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)
0.5	少量	—	0.52	6.6	0.85	10.7
1	0.39	4.9	0.78	9.6	0.91	11.5
2	0.70	8.8	0.88	11.1	1.03	13.0
3	0.85	10.7	1.03	13.0	1.15	14.5
5	1.10	13.9	1.25	15.8	1.40	17.7



図—4 無触媒

表—5 カールバウム社銅粉を1モル%使用した時の安息香酸フェニルの収率

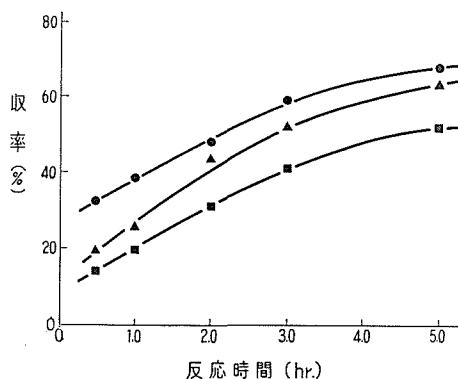
時間	120°		140°		160°	
	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)
0.5	0.71	9.0	1.09	13.3	1.46	18.4
1	0.97	12.3	1.48	18.7	2.04	25.8
2	1.32	16.7	2.62	33.4	2.32	41.9
3	1.58	20.0	3.41	43.1	3.82	48.2
5	2.33	29.4	4.73	54.0	4.74	59.7



図—5 触媒, カールバウム銅粉 1モル%

表—6 カールバウム社銅粉を5モル%使用した時の安息香酸フェニルの収率

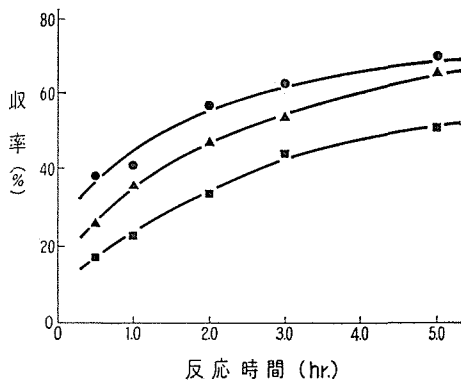
時間	120°		140°		160°	
	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)
0.5	1.15	14.5	1.57	19.8	2.54	32.0
1	1.58	19.9	2.06	26.0	3.00	38.0
2	2.46	31.0	3.50	44.2	3.80	48.0
3	3.28	41.4	4.09	51.6	4.73	59.6
5	4.12	52.0	5.05	63.7	5.32	67.3



図—6 触媒, カールバウム銅粉 5モル%

表—7 カールバウム社銅粉を10モル%使用した時の安息香酸フェニルの収率

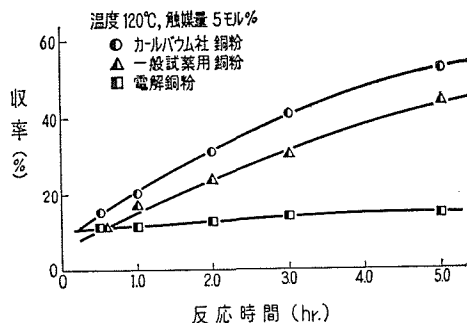
時間	120°		140°		160°	
	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)
0.5	1.38	17.4	2.06	26.0	3.06	38.6
1	1.82	23.0	2.85	36.0	3.28	41.4
2	2.68	33.8	3.78	47.6	4.52	57.2
3	3.53	44.5	4.27	53.8	5.00	63.0
5	4.06	50.9	5.19	65.0	5.54	70.0



図—7 触媒, カールバウム社銅粉 10モル%

表—8 K社試薬用銅粉5モル%を使用した時の安息香酸フェニルの収率

時間	120°		140°		160°	
	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)
0.5	1.19	15.0	0.91	11.5	2.01	25.4
1	1.36	17.2	1.61	23.5	2.91	36.8
2	1.92	24.2	2.82	35.6	3.87	48.9
3	2.41	30.4	3.50	44.2	5.34	67.4
5	3.49	44.0	5.25	66.2	5.77	73.0



図—8 各種銅粉触媒による収率の比較

表—9 電解銅粉 5 モル% 使用した時の安息香酸フェニルの収率

時間	120°		140°		160°	
	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)	収量 (g)	収率 (%)
0.5	0.91	11.4	0.89	11.2	0.61	7.7
1	0.98	12.3	1.04	13.1	1.20	15.1
2	0.99	12.5	1.31	16.5	1.84	23.2
3	1.11	13.9	1.61	20.2	2.38	30.0
4	1.24	15.6	2.86	36.0	3.73	47.1

表—10 アルミニウム粉 5 モル% 使用した時の安息香酸フェニルの収率

時間	140°	
	収量 (g)	収率 (%)
0.5	1.91	24.1
1	3.41	43.0
2	4.65	58.7
3	4.70	59.3
5	4.74	59.9

めたが、この原因の一つは電解銅粉の粒子が他の銅粉に比較してかなり大きく表面積が小である為かと考えられる。

### (III) アルミニウム粉触媒

次にアルミニウム粉を触媒について研究した。アルミニウム粉 5 モル% を用い 140° で反応させた時の結果は表-10 のとおりである。

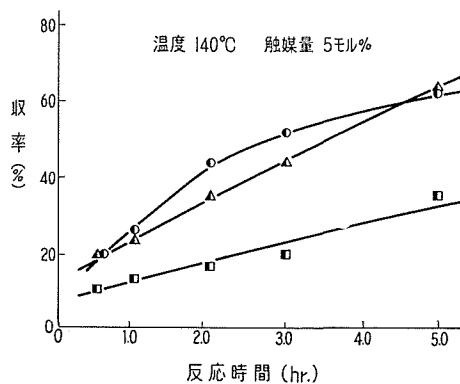
アルミニウム粉末もカールバウム社の銅粉に近い程度の触媒作用があるが、還元鉄よりも触媒作用が弱いことを認めた。

### 実験の部

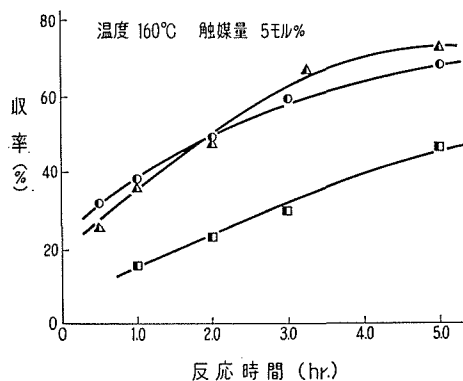
塩化ベンゾイル：市販品を蒸留して沸点が 195~197° の物を集めて使用した。

酢酸フェニルと塩化ベンゾイルとの反応

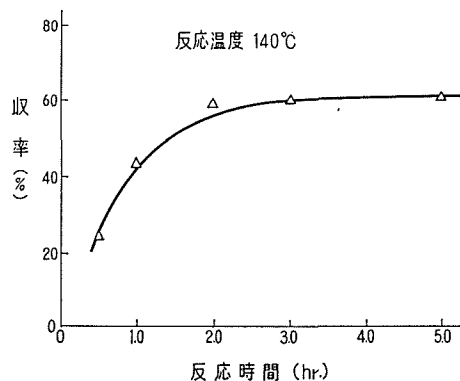
試験管に酢酸フェニル 5.44 g (0.04 モル)、塩化ベンゾイル 7.62 g (0.04 モル)、触媒をいれ、空気冷却器をつけ所定温度に加熱した油浴中で反応させた。反応時間と収率の関係を求める時には条件を等しくする為に各試料の入った試験管を同じ油浴で加熱し、所定の加熱が終ると冷



図—9 各種銅粉触媒による収率の比較



図—10 各種銅粉触媒による収率の比較



図—11 触媒、アルミニウム粉 5 モル%

却し反応を中止させた。次に濾過して小クライゼンコルベンに移し少量のベンゾールで洗い込み、減圧蒸溜して沸点が 160~190°/15 mm の溜分を集め、安息香酸フェニルとして秤量した。この溜分は大部分が安息香酸フェニルでメタノールから再結晶すると mp 67~70° を示し、塩化ベンゾイルと石炭酸から合成した安息香酸フェニルと混融しても融点は降下しない。

### 総 括

塩化ベンゾイルと酢酸フェニルとの反応に及ぼす還元鉄粉、銅粉、アルミニウム粉の作用を研究した。これらの金属粉は塩化ベンゾイルと酢酸フェニルから安息香酸フェニルを生成する反応を促進し、特に鉄粉は作用が強い。

銅粉としてはカールバウム社銅粉と試薬用銅粉、電解銅粉を用いた。前二者の触媒作用は還元鉄粉よりは弱いかなり強く、電解銅粉は作用が非常に弱いことを認めた。

アルミニウム粉は銅粉に近い強さの触媒作用を有することを認めた。

### 文 献

- 1) 高田・松田・横田：日本化学会第 15 年会 (昭和 37 年)。
- 2) 高田・松田・横田：日本化学会第 16 年会 (昭和 38 年)。
- 3) M. F. Bodroux: Bulletin de la Société Chimique de France [3] 23, 54 (1900).
- 4) O. Döbner: Annen der Chemie 210, 246 (1881).