



Title	金属粉を触媒とするFriedel-Crafts反応. 第1報 : 還元鉄を触媒とする芳香族化合物のベンゾイル化 (1)
Author(s)	高田, 善之; Takada, Yoshiyuki; 横田, 和明 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 419-427
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40755
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_419-428.pdf



金属粉を触媒とする Friedel-Crafts 反応 第 1 報

還元鉄を触媒とする芳香族化合物のベンゾイル化 (1)

高田 善之 横田 和明
松田 敏雄 大家 邦久

Metallpulver als Katalysator für Friedel-Crafts-Reaktion I Benzoylierung von Benzolreiheverbindungen mit Eisenpulverkatalysator

Yoshiyuki TAKADA, Kazuaki YOKOTA, Toshio MATUDA
und Kunihisa ŌIYE

Zusammenfassung

Durch Reduktion hergestelltes Eisenpulver hat ein katalytisches Vermögen bei Acylierung von Benzolreiheverbindungen gezeigt. Dessen katalytische Wirkung ist aber schwächer als bei Aluminiumchlorid. Durch die Umsetzung des Benzoylchlorids mit Benzolderivaten in Gegenwart des Eisenpulvers erhält man die entsprechende Keton, z.B. 2,4-Dimethylbenzophenon in einer Ausbeute von 85–88% aus 0,3 Mol m-Xylol, 0,2 Mol Benzoylchlorid und 1,5 g Eisenpulver (5 Stdn. bei 140–150°), Gleicherweise kann man andere Produkte wie folgt herstellen: 3,4-Dimethylbenzophenon (77%) aus o-Xylol, 2,5-Dimethylbenzophenon (65%) aus p-Xylol, Phenyl-naphthylketon (64%) aus Naphthalin, 4-Methoxybenzophenon (59%) aus Anisol, 4-Äthylbenzophenon (59%) aus Äthylbenzol, 4-Methylbenzophenon (43%) aus Toluol, Phenyltetrahydronaphthylketon (30%) aus Tetralin, 4-Isopropylbenzophenon (7%) aus Cumol, Benzophenon (2,6%) aus Benzol und 4-Chlorbenzophenon (0,7%) aus Chlorbenzol.

I. 緒 論

Friedel-Crafts 反応によるケトン合成の触媒としては、主に無水塩化アルミニウムが用いられているが、作用が強過ぎて樹脂化を起す場合等には塩化第二鉄、塩化亜鉛、塩化第二錫等の無水物も用いられている。又銅¹⁾、水銀¹⁾等の塩化物も触媒作用を有することが認められている。S. Dutt 等は金属粉の反応を研究してチタン²⁾、アルミニウム³⁾、クロム⁴⁾、ウラン⁵⁾、セリウム⁶⁾の粉末が Friedel-Crafts 反応に対して触媒作用を示すことを認めており、W. D. Asatjan はアルミニウム粉末を用いて芳香族ケトン合成している⁷⁾。I. P. Zuckerwanik は還元鉄⁸⁾、モリブデン⁹⁾、ジルコニウム¹⁰⁾、銅¹⁾等の粉末が Friedel-Crafts 反応、特にアルキル化反応に触媒作用を示すことを報告している。なお還元鉄粉を触媒にして m-Xylol 及び Anisol を塩化ベンゾイルと反応させて好収量で対応するベンゾフェノン誘導体を得ている。

無水塩化アルミニウムは Friedel-Crafts 反応の強力な触媒であり、一般にケトンの収率は良好であるが、吸湿性が強く、吸湿により触媒作用を夫う欠点がある。更にケトン合成の為に酸塩化物に対して等モル以上の多量の無水塩化アルミニウムを必要とする。

これに対して金属粉触媒は取扱いが容易であり、しかも少量で触媒作用を示している。還元鉄粉等の安価な金属粉が Friedel-Crafts 反応によるケトン合成に広く応用出来るならば非常に有利と考えられるが、此の点については明らかにされていない。

我々は還元鉄触媒の適用範囲と其の反応条件を明らかにする為に、アシル化剤として塩化ベンゾイルを用いて芳香族化合物のベンゾイル化を行ない、化学構造とケトンの収量との関係について若干の知見を得たので報告する。

触媒の還元鉄としては種々の物が考えられるが、本研究では市販の試薬用還元鉄粉及び薬局方の還元鉄を使用した両者の間では特に差は認められなかった。

芳香族化合物としては Benzol, Toluol, Äthylbenzol, o-, m-, p-Xylol, 市販の Xylol, Cumol, Tetralin, Naphthalin, Chlorbenzol, Anisol の 12 種を用いた。

反応温度は塩化アルミニウム等の場合と異なり 130~150° の高温が必要であり、これより低温では反応速度が非常におそくなる。

触媒の鉄は反応後も殆んど其のまま残留しており少量が溶解するのみである。

触媒の使用量は酸塩化物に対して 0.15~0.05 グラム原子の少量で十分であり、多く加えても収量は増加しない。

ベンゾイル化合物の収率は各芳香族化合物により反応条件が若干異なるので厳密な比較は困難であるが次のようである。

m-Xylol (85-88%)>o-Xylol (77%)>p-Xylol (65%), Naphthalin (64%)>Anisol (59%), Äthylbenzol (59%)>Toluol (43%)>Tetralin (30%)>Cumol (7%)>Benzol (2.6%)>Chlorbenzol (0.7%).

以上の結果から市販の還元鉄は Friedel-Crafts 反応によるケトン合成に触媒作用を示すが、塩化アルミニウムに比較すると可なり其の作用は弱く、アルキル基、メトキシ基等の電子供給基が結合している芳香族化合物では比較的良好的な収率でケトンを生成することを認めた。しかし Cumol は Isopropyl 基が結合しているにもかかわらずベンゾイル化され難い。ベンゾールもケトンの収率が低い、これは電子供給基が無いこととベンゾールの沸点が低い為に反応温度が上昇しないことによるものであろう。電子吸引性の塩素が入った Chlorbenzol では著しく反応が困難になっている。

本研究にあたり赤外線吸収スペクトルの一部はラジオアイソトープセンターの堀健一郎氏に測定して戴いた。厚く御礼申し上げます。

II. 実験の部

触媒：市販の薬局方還元鉄及び試薬1級の還元鉄を使用した。

塩化ベンゾイル：試薬1級品を蒸溜して沸点が195~197°の物を使用した。

他の試薬の Benzol, Toluol, Xylol, Anisol 等は総て蒸溜して脱水し、沸点が1°範囲内の物を使用した。

1. Benzol のベンゾイル化

塩化カルシウム管をつけた還流冷却器、かき混ぜ器及び温度計をつけた三頸コルベンに Benzol 30 cc (0.3 mol), 還元鉄粉 1.5 g, 塩化ベンゾイル 25 cc (0.2 mol) をいれ、かき混ぜながら 5 時間加熱して還流させる。塩化水素を徐々に発生する。反応温度は Benzol が還流する為に約 95°であった。加熱が終了した後に触媒を濾別し、濾液を蒸溜して Benzol の大部分を回収した後に減圧蒸溜する。Kp 180~220°/18 mm の溜分を集める。この中には無水安息香酸を含むのでカセイカリ 2 g を含むメタノールと 1 時間水浴で還流下に加熱する。メタノールを蒸発し、水を加えて Benzol で抽出する。Benzol 層を水洗し Benzol を蒸発する。残留物の収量 1 g, 塩化ベンゾイルに対する収量 2.6%。2,4-Dinitrophenylhydrazon の融点は 235° で文献記載の Benzophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon Fp 238⁽¹²⁾ に大体一致する。

2, 4-Dinitrophenylhydrazon

2,4-Dinitrophenylhydrazin 1.5 g, 無水エタノール 30 cc, 濃硫酸 3 cc の溶液に上記の反応生成物 1 g をエタノール 5 cc に溶解して加える。間もなく橙色の沈殿を析出する。数時間後に濾別, エタノールで洗浄, 少量の熱 Dioxan に溶解しエタノールを加えて放冷, 析出物を集めエタノールで洗う。Fp 235°。

2. Toluol のベンゾイル化

Toluol 32 cc (0.3 mol), 還元鉄粉 1.5 g, 塩化ベンゾイル 25 cc (0.2 mol) をかき混ぜながら 5 時間還流下に加熱する。塩化水素を発生する。

反応温度は反応の進行と共に徐々に上昇し 115° から 140° になる。加熱が終了後に触媒を濾別し、濾液を蒸溜して Toluol の大部分を回収し、次に減圧蒸溜する。Kp 160~200°/18 mm の物を集める。収量 23 g。この溜分にカセイカリ 3 g を含むメタノール性カリ液を加えて 1 時間加熱し、水を加えてから Benzol で抽出する。Benzol 層を分け、水洗し、Benzol を溜去してから減圧蒸溜し Kp 179~182°/18 mm の物を集める。収量 17 g, 塩化ベンゾイルに対する収率 43%, 氷酢酸中で無水クロム酸で酸化して Benzophenon-4-carbonsäure Fp 196.5° を得たので、この生成物は 4-Methylbenzophenon である。

分析値	C 85.52%	H 6.33%
C ₁₄ H ₁₂ O としての計算値	C 85.68%	H 6.16%

Benzophenon-4-carbonsäure の生成

Toluol のベンゾイル化物 1.5 g を氷酢酸 5 cc に溶解し、無水クロム酸 3 g を少量の水に溶解し、氷酢酸 5 cc を加えた溶液を少量ずつ加える。還流下に水浴で 20 時間加熱、冷水 50 cc 中に注ぎ析出物を濾別、水洗し希酢酸から再結晶する、Fp 196.5°。Benzophenon-4-carbonsäure Fp 197⁽¹³⁾ に一致する。

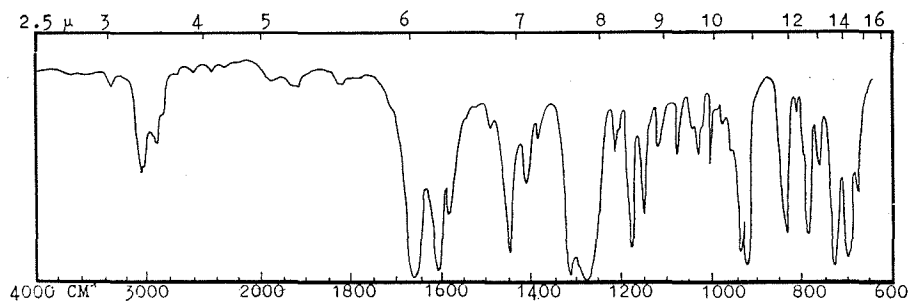


Fig. 1. IR-Spektrum von Benzoyltoluol.

3. m-Xylol のベンゾイル化

m-Xylol 37 cc (0.3 mol), 還元鉄粉 1.5 g, 塩化ベンゾイル 25 cc (0.2 mol), をかきまぜながら還流下に 4 時間加熱する。可なり強く塩化水素を発生する。反応温度は 135° から 143° まで徐々に上昇させる。加熱が終わった後に濾過し、濾液を蒸溜する。少量の m-Xylol が溜出した後に減圧蒸溜して Kp 160~190°/18 mm の溜分を集める。大部分は 178°/18 mm で溜出する。溜液を Toluol の場合と同様にしてメタノール性カリ液と加熱し、水を加え Benzol で抽出し Benzol 層を水洗し蒸溜する。Kp 174~176°/16 mm の溜分を集める。ベンゾイル化合物の収量 37 g, 塩化ベンゾイルに対し 88%。

分析値	C 85.85%	H 6.83%
C ₁₅ H ₁₄ O としての計算値	C 85.68%	H 6.71%

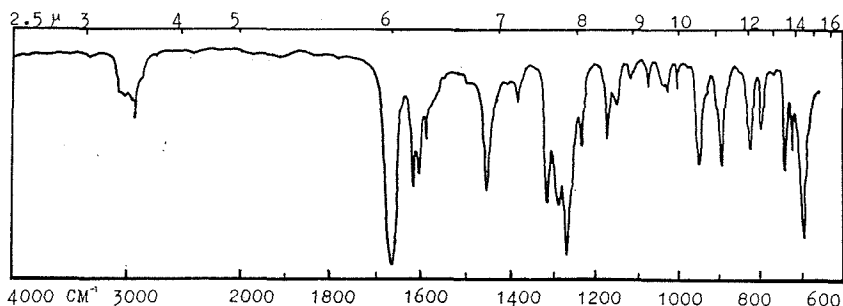


Fig. 2. IR-Spektrum von 2,4-Dimethylbenzophenon.

4. o-Xylol のベンゾイル化

o-Xylol 37 cc (0.3 mol), 還元鉄粉 1.5 g, 塩化ベンゾイル 25 cc (0.2 mol) を 5 時間 145~150° に加熱する。塩化水素を発生する。加熱が終了後に濾過し、濾液を蒸溜して未反応の o-Xylol を回収し減圧蒸溜して Kp 160~190°/15 mm の物を集める。メタノール性カリ液と 1 時間加熱し、以下 Toluol の場合と同様に処理する。Kp 178~185°/11mm の物を集める。ベンゾイル化合物の収量 32.3 g, 塩化ベンゾイルに対し 77%。

分析値	C 85.46%	H 6.85%
C ₁₅ H ₁₄ O としての計算値	C 85.68%	H 6.71%

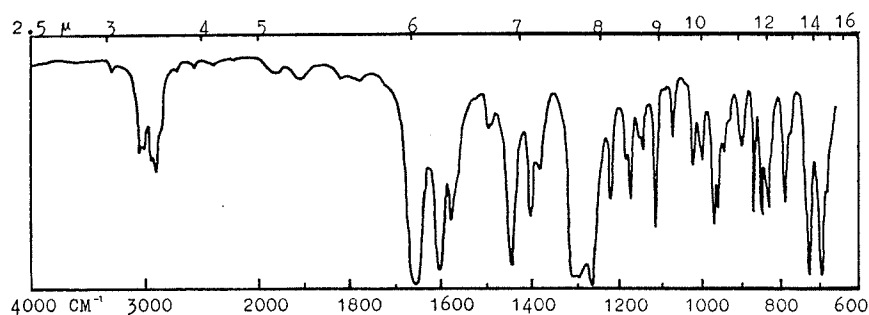


Fig. 3. IR.-Spektrum von Benzoyl-o-Xylol.

5. p-Xylol のベンゾイル化

p-Xylol 37 cc (0.3 mol), 還元鉄粉 1.5 g, 塩化ベンゾイル 25 cc (0.2 mol) を p-Xylol の場合と同様に処理する。Kp 160~195°/15 mm の物を集め、メタノール性カリ液で処理し、Kp 175~178°/16 mm の物を集める。ベンゾイル化合物の収量 28.5 g, 塩化ベンゾイルに対し 65.5%。

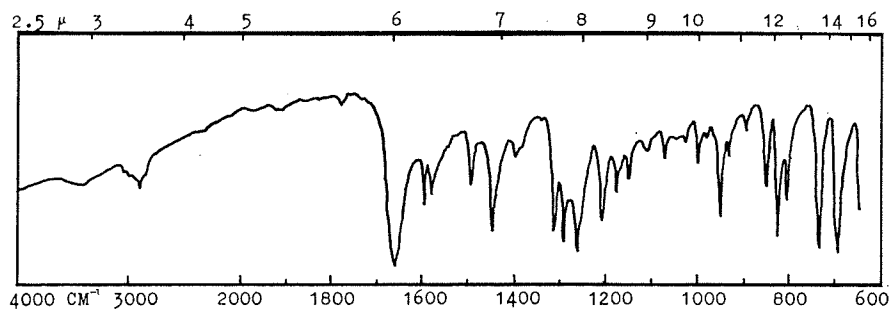


Fig. 4. IR.-Spektrum von 2,5-Dimethylbenzophenon.

6. 混合 Xylol のベンゾイル化

Xylol 80 cc, 還元鉄粉 1.5 g, 塩化ベンゾイル 25 cc を 5 時間加熱する。反応温度は 115~150° に徐々に上昇させる。かなり強く塩化水素を発生する。以下 m-Xylol の場合と同様にし Kp 150~200°/200 mm の粗製品を集め、メタノール性カリ液で処理し Kp 178~184°/15 mm の物を集める。ベンゾイル化合物の収量 36 g, 塩化ベンゾイルに対し 86%。

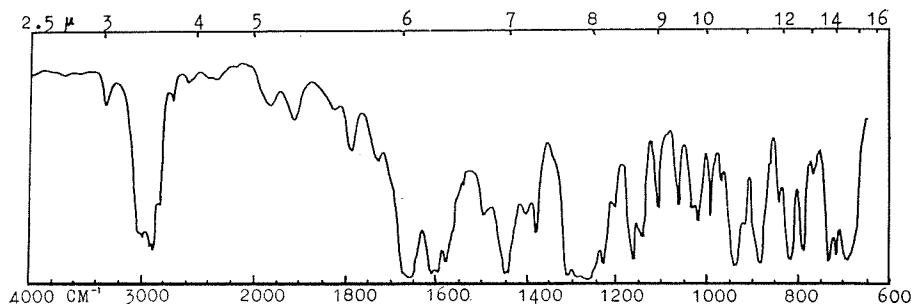


Fig. 5. IR-Spektrum von Benzoylxylool.

7. Äthylbenzol のベンゾイル化

Äthylbenzol 37 cc, 還元鉄粉 1.5 g, 塩化ベンゾイル 25 cc を 140~147° に 6 時間加熱する。以下 Toluol の例と同様に処理し, Kp 160~200°/15 mm の溜分を集めメタノール性カリ液で処理して Kp 181~186°/14 mm の溜分を集める。ベンゾイル化合物の収量 25 g。塩化ベンゾイルに対して 59%。この生成物を氷酢酸溶液中で無水クロム酸で酸化して Benzophenon-4-carbonsäure を得たから 4-Äthylbenzophenon である。

分析値	C 85.40%	H 6.88%
C ₁₅ H ₁₄ O としての計算値	C 85.68%	H 6.71%

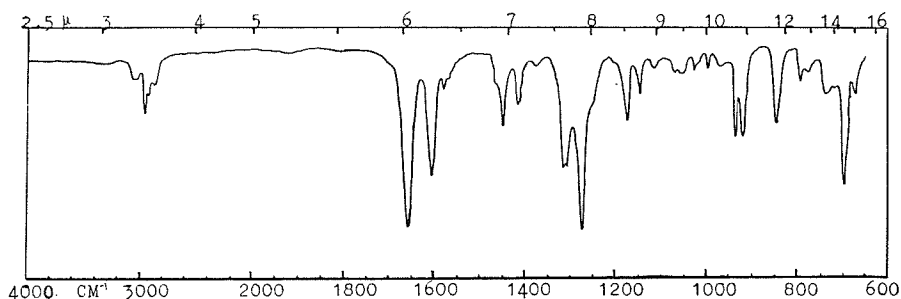


Fig. 6. IR-Spektrum von 4-Äthylbenzophenon.

Benzophenon-4-carbonsäure

Äthylbenzol のベンゾイル化物 3.5 g を氷酢酸 10 cc に溶解, 無水クロム酸 10 g を少量の水に溶解し氷酢酸 20 cc を加えた溶液を混合する。水浴で数十時間加熱し, 水を加え, 析出物を濾別, 水洗する。炭酸ソーダ水溶液と加熱して溶解し, 濾液を塩酸で酸性にする。析出結晶を集め希酢酸から再結晶。Fp 196°。

Benzophenon-4-carbonsäure に一致する。

8. Cumol のベンゾイル化

Cumol 36 g (0.3 mol), 還元鉄粉 1.5 g, 塩化ベンゾイル 25 cc を 145~150° に 5 時間加熱する。塩化水素の発生は非常に弱い。以下 Toluol の場合と同様にし, Kp 175~190°/13 mm の溜

分を集めメタノール性カリ液で処理し Kp 185~190°/12 mm の物を集める。ベンゾイル化合物の収量 3.2 g, 塩化ベンゾイルに対し 7%。

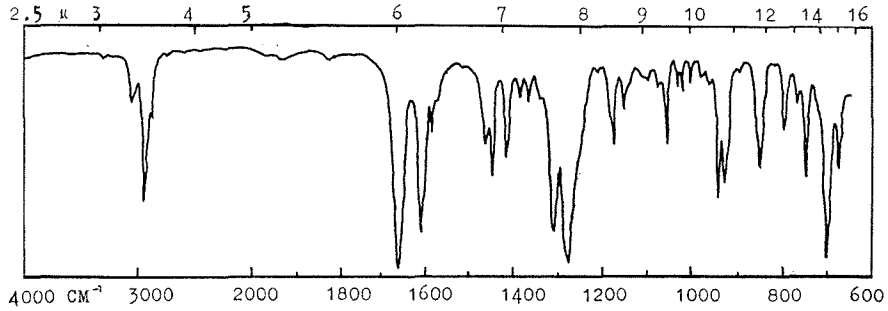


Fig. 7. IR-Spektrum von Isopropylbenzophenon.

9. Tetralin のベンゾイル化

Tetralin 40 cc (0.3 mol), 還元鉄粉 1.5 g, 塩化ベンゾイル 25 cc を 140~150° に 3 時間加熱する。Benzol を加えて濾過し, 濾液から Benzol を溜去した後に減圧蒸溜し Kp 180~240°/15 mm の溜分を集め, メタノール性カリ液で処理し Kp 218~225°/16 mm の溜分を集める。ベンゾイル化合物の収量 14 g, 塩化ベンゾイルに対する収率 30%。黄色粘稠な液体。

分析値	C 86.25%	H 6.90%
C ₁₇ H ₁₆ O としての計算値	C 86.40%	H 6.83%

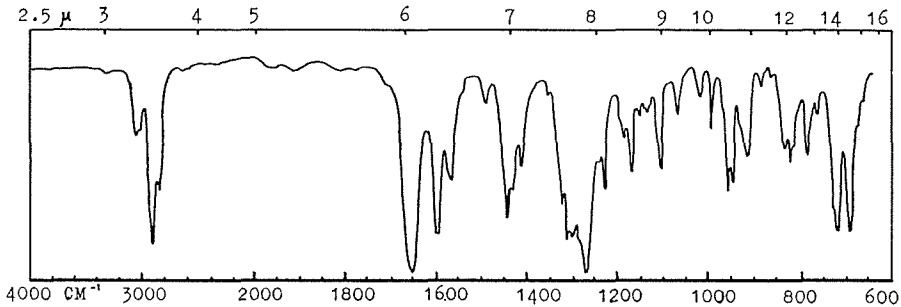


Fig. 8. IR-Spektrum von Benzoyltetralin.

10. Naphthalin のベンゾイル化

Naphthalin 38.5 g (0.3 mol), 還元鉄粉 1.5 g, 塩化ベンゾイル 25 cc を 145~150° に 5 時間加熱する。Benzol を加えて濾過し, Benzol を溜去後に減圧蒸溜して Kp 225~230°/11 mm の物を集めメタノール性カリ液で処理して Kp 224~226°/11 mm の物を集める。ベンゾイル化合物の収量 30 g, 塩化ベンゾイルに対し収量 64%。

分析値	C 87.65%	H 5.20%
C ₁₇ H ₁₂ O としての計算値	C 87.90%	H 5.21%

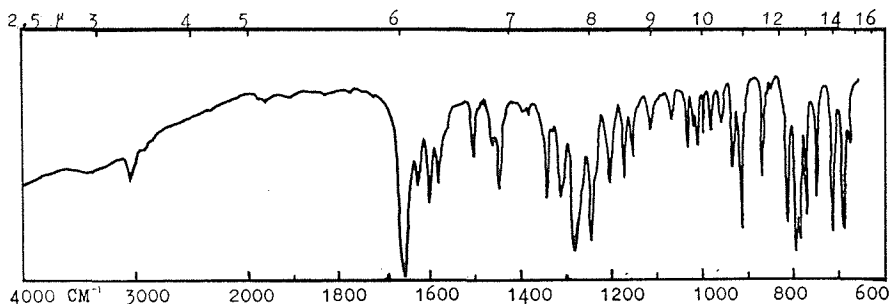


Fig. 9. IR-Spektrum von Benzoylnaphthalin.

11. Anisol のベンゾイル化

Ainsol 44 cc, 還元鉄粉 0.5 g, 塩化ベンゾイル 34 cc を 5 時間加熱し, 徐々に 100° から 135° に上昇させる。Anisol の場合には比較的低温で反応して塩化水素を発生する。Benzol を加えて濾過し, 濾液を蒸溜して Benzol を除いた後に減圧蒸溜する。Kp 170~215°/15 mm の溜分を集め, メタノール性カリ液で処理した後に Kp 202~203°/15 mm の溜分を集める。ベンゾイル化合物の収量 31.5 g, 塩化ベンゾイルに対し 54%。融点 59°, 4-Methoxybenzophenon の Fp 62⁽¹⁴⁾ に一致する。

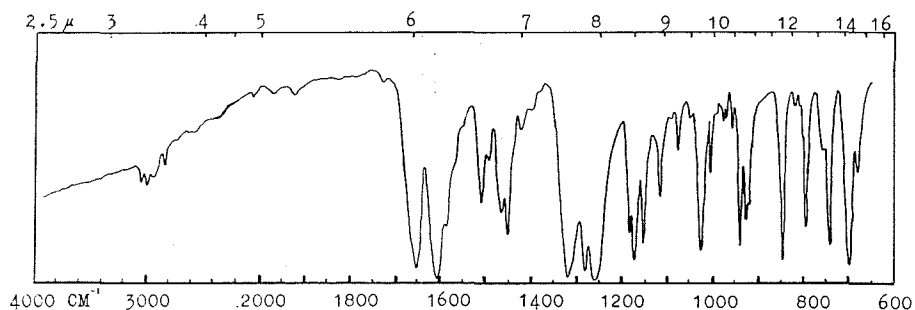


Fig. 10. IR-Spektrum von 4-Methoxybenzophenon.

12. Chlorbenzol のベンゾイル化

Chlorbenzol 31 cc (0.3 mol), 還元鉄粉 1.5 g, 塩化ベンゾイル 25 cc (0.2 mol) を 140~150° に 3 時間加熱する。塩化水素の発生は非常に弱い。濾過し濾液を蒸溜して Chlorbenzol を溜去した後に減圧蒸溜する。多量の塩化ベンゾイルが溜出して残留物は少量なので, 小クライゼンコルベンに移して減圧蒸溜する。Kp 220°/15 mm までの溜分を集め, メタノール性カリ液で処理し, Benzol で抽出する。Benzol 溶液を水洗し, Benzol を蒸発する, 残留物 0.5 g。塩化ベンゾイルに対し 0.7%, 2,4-Dinitrophenylhydrazon は Fp 180°。4-Chlorbenzophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon の融点 185⁽¹⁵⁾ に大体一致する。

2,4-Dinitrophenylhydrazon

2,4-Dinitrophenylhydrazin 0.7 g, エタノール 10 cc, 濃硫酸 1.5 cc の溶液に Chlorbenzol

をベンゾイル化して得た物 0.5 g のエタノール溶液を加える。数時間後に濾過，エタノールで洗い，ジオキサソとエタノールの混液から再結晶する。Fp 180°。

III. 総 括

1. 市販還元鉄粉を触媒としてフリーデルクラフツ反応によるケトン合成を行なった。
2. アシル化剤として塩化ベンゾイルを用いた時のケトン収量は次のようである。
m-Xylol (85-88%), o-Xylol (77%), p-Xylol (65%), Naphthalin (64%), Anisol (59%), Äthylbenzol (59%), Toluol (43%), Tetralin (30%), Cumol (7%), Benzol (2.6%), Chlorbenzol (0.7%).
3. 還元鉄粉の触媒作用は塩化アルミニウム等に比較すると弱く，アルキル基，メトキシ基等の電子供給基がある芳香族化合物では反応が容易である。
4. 反応温度は一般に 130~150° の高温が必要であり，鉄触媒の使用量は酸塩化物 1 mol に対し 0.15~0.05 グラム原子である。

文 献

- 1) 小方・石黒：科学，**19**, 134 (1949).
- 2) N. V. Sharma and S. Dutt: J. Indian Chem. Soc., **12**, 774 (1935).
- 3) A. C. Ray and S. Dutt: J. Indian Chem. Soc., **5**, 103 (1928).
- 4) S. N. Chahrabarty and S. Dutt: J. Indian Chem. Soc., **5**, 513 (1928).
- 5) J. B. Lal and S. Dutt: J. Indian Chem. Soc., **12**, 389 (1935).
- 6) J. B. Lal and S. Dutt: J. Indian Chem. Soc., **9**, 565 (1932).
- 7) W. D. Asatjan: Ber. Akad. Wiss. Armen. SSR., **29**, 111 (1959). Chem. Zentr., **132**, 8634 (1961).
- 8) I. P. Zuckerwanik: Ber. Akad. Wiss. Usbek SSR., Nr. **4**, 36 (1959). Chem. Zentr., **132**, 5062 (1961). I. P. Zuckerwanik: UdSSR. Patent 121787 (1958). Chem. Zentr., **134**, 1843 (1963).
- 9) I. P. Zuckerwanik and N. K. Roshkova: Ber. Akad. Wiss. Usbek SSR., Nr. **3**, 23 (1958). Chem. Zentr. **132**, 1184 (1961).
- 10) N. K. Roshkova and I. P. Zuckerwanik: Ber. Akad. Wiss. Usbek SSR., Nr. **1**, 21 (1959). Chem. Zentr., **132**, 8647 (1961).
- 11) I. P. Zuckerwanik and Ss. G. Melkanowizkaja: UdSSR. Patent 117492 (1958). Chem. Zentr., **132**, 18133 (1961).
- 12) Tables for Identification of Org. Comp. 96 (1960), Chemical Rubber Publishing Co.
- 13) Heilbron: Dictionary of Org. Comp. Vol. **1**, 260 (1953).
- 14) Tables for Identification of Org. Comp. 97 (1960).
- 15) Tables for Identification of Org. Comp. 98 (1960).