



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	フリーデル・クラフツ型アシル化反応に対する金属粉及び金属塩の触媒作用（第2報）：還元鉄粉を触媒とする芳香族化合物のベンゾイル化（2）
Author(s)	大森, 博之; Ōmori, Hiroyuki; 大家, 邦久 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 57, 185-190
Issue Date	1970-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40999
Type	departmental bulletin paper
File Information	57_185-190.pdf



フリーデル・クラフツ型アシル化反応に対する 金属粉及び金属塩の触媒作用 (第2報)

——還元鉄粉を触媒とする芳香族化合物
のベンゾイル化 (2)——

大森博之 大家邦久 高田善之*

(昭和45年5月1日受理)

Katalytische Wirkung der Metalle und Metallsalze für Friedel-Crafts-Acylierung. II.

Benzoylierung von Aromatischen Verbindungen mit
Eisenpulverkatalysator aus Ferroformiat

Hiroyuki ŌMORI Kunihisa ŌIE Yoshiyuki TAKATA

(Eingegangen am, April 1970)

Zusammenfassung

Durch Reduktion von Ferroformiat hergestelltes Eisenpulver hat die starke katalytische Wirkung bei Umsetzung von Toluol und Aethylbenzol mit Benzoylchlorid gezeigt.

Das um 260–280°C reduzierten Eisenpulver hat die stärkste katalytische Wirkung, aber das um 230–330°C reduzierten Eisenpulver wirkt aufs schwächstens.

Reaktionsbedingungen: 0.025–0.05 Gramme-Atom Eisenpulver zum 1 mol Säurechlorid; Reaktionstemperatur: 130–150°C; Reaktionszeit: 2–5 Stunden.

In Gegenwart von reduzierten Eisenpulver haben wir entsprechende Ketonen aus Benzol, Xylol, Cumol und Anisol synthetisiert.

1. 緒 言

Friedel-Crafts 反応によるケトン合成¹⁾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、作用が強すぎて副反応を伴う場合には亜鉛、スズ、鉄などの無水塩化物も用いられている。これらの金属塩化物を触媒にすると、生成したケトンが金属塩化物と錯体を形成して触媒作用を失う為に、酸塩化物に対して等モル以上の多量の金属塩化物を使用する必要がある。またウラニウム²⁾、チタン³⁾、銅⁴⁾、モリブデン⁴⁾、タングステン⁴⁾、鉄⁵⁾、アルミニウム⁶⁾、セリウム⁷⁾などの金属の粉末も触媒作用は弱い、少量で活性を示すことが報告されている。

著者等は金属粉の触媒作用に注目し、市販の還元鉄粉を触媒にして芳香族化合物と塩化ベンゾイルとの反応によるケトン合成について検討した⁸⁾。その結果、(1)市販還元鉄粉は芳香族化合物と塩化ベンゾイルとの反応によるケトン生成反応に対して触媒作用を示すが、その作用は無水

* 合成化学工学科 高分子化学講座

塩化アルミニウムより可なり弱い。電子供与性の基を有する芳香族化合物では反応が容易であり、ケトンの収率は良好である、(2) 反応温度は 130-140°C 位の比較的高い温度が必要である。(3) 還元鉄の使用量は酸塩化物に対して 0.15-0.05 グラム原子が適当であり、無水塩化アルミニウムに比較すると非常に少量で最高収率を示すこと等が明らかになった。

市販の還元鉄粉(還元鉄-I とする)は粒子が比較的大きく、空気中で安定であるが、酸化鉄を低温で水素還元して製造した還元鉄は活性が強い粉末で、空気に触れると容易に発火して燃焼する。この活性の大きな還元鉄では、ケトン合成反応の触媒活性も大きいのではないかと考え、ギ酸第一鉄を水素気流中で熱分解して製造した還元鉄粉(還元鉄-II とする)について、芳香族化合物と塩化ベンゾイルとの反応に対する触媒作用を検討したので報告する。

2. 実験と結果

2.1 鉄粉の種類と触媒作用の比較

製造方法が異なる鉄粉について、触媒活性を比較する為に還元鉄-I、電解鉄粉および還元鉄-II の3種の鉄粉を触媒として、トルオールと塩化ベンゾイルとを反応させ、生成したメチルベンゾフェノンの収率を比較した。

(1) 還元鉄-II の製造

50% ギ酸中に還元鉄-I を少量ずつ加えて溶解し、溶解が困難になった時に水浴中で加熱した。溶解が終了してから熱時に濾過、濾液を冷却、析出した結晶を濾別、エキシカトル中で乾燥してギ酸第一鉄の2水塩を得た。

滴下ロートとガス導入管をつけた試験管(図-1)に所定量のギ酸第一鉄結晶の粉末をいれ、ポンプで排気した後に水素を導入した。この操作を数回反復して空気を水素で置換し、水素を通しながら電気炉で 260~280°C に2時間加熱した。水素を通しながら冷却、酸化を防ぐ為に反応に使用する芳香族化合物を分液ロートから加えて鉄粉をおおい、懸濁物として反応容器に移した。

(2) トルオールと塩化ベンゾイルとの反応

かきまぜ器、温度計、還流冷却器をつけた三頸コルベンにトルオール 27.6 g (0.3 モル)、塩化ベンゾイル 28 g (0.2 モル)、所定量の還元鉄粉をいれ、かきまぜながら油浴中で加熱、5時間沸騰させた。内容物の温度は反応の進行とともに徐々に上昇して 137°C に達した。冷後に濾過、濾液

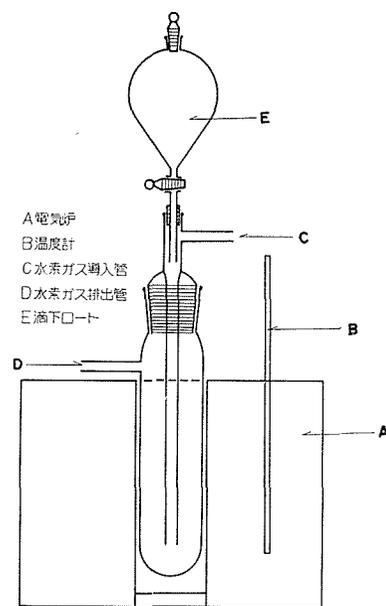


図-1 還元鉄粉製造装置

表-1 鉄粉の種類とメチルベンゾフェノンの収率

鉄粉の種類	触媒量 (グラム原子)	ケトンの収率 (%)
還元鉄(市販品)	0.027	45
電解鉄粉(市販品)	0.025	16
還元鉄(ギ酸鉄を 200~220°C で分解)	0.005	58
還元鉄(ギ酸鉄を 260~280°C で分解)	0.005	76
還元鉄(ギ酸鉄を 320~330°C で分解)	0.005	6

を5% 塩酸, 5% 水酸化ナトリウム水溶液, つぎに水で洗浄, 蒸留して Kp. 160~200°C/15 mmHg の留分を集めた。この留分を5% メタノール性水酸化ナトリウム溶液 30 ml と1時間還流して副生した無水安息香酸を除去し, 水 100 ml を加えて析出物をベンゾール 50 ml で抽出した。ベンゾール溶液を水洗, 蒸留して Kp. 175~180°C/15 mmHg の留分を集めた。その結果を表-1 に示す。

電解鉄粉は最も触媒作用が弱く, ケトンの収率は約 16% であった。還元鉄-II は熱分解温度により触媒活性が異なり, 260~280°C で分解した物は 76% の最高収率を示した。320~330°C で熱分解して得た物は著しく触媒活性が低かったが, この理由については研究中である。以後は還元鉄-II としては 260~280°C で分解した物を使用した。

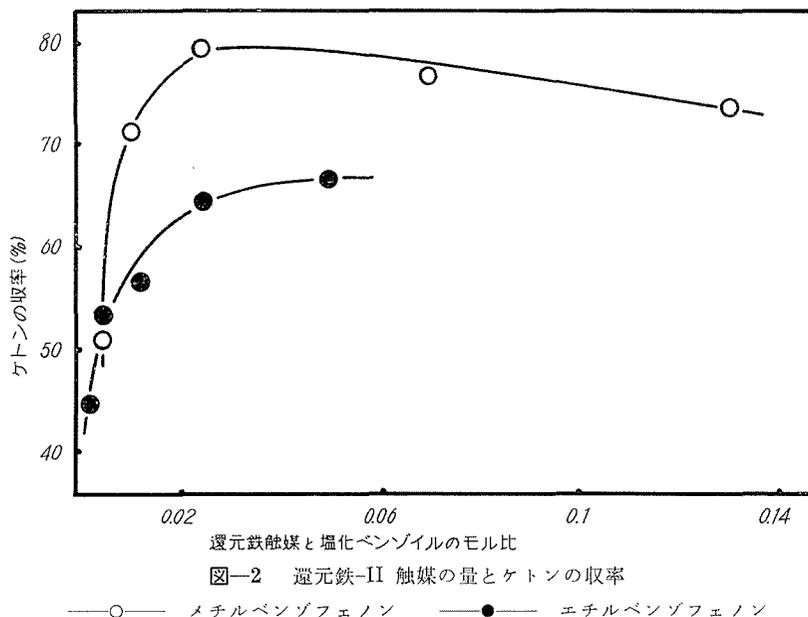
還元鉄粉は製造方法と条件により触媒活性にかなりの差があることを認めた。

2.2 触媒量とケトンの収率

ギ酸鉄から製造した還元鉄-II は還元鉄-I や電解鉄粉よりも可なり触媒活性が強いことが明らかになったので, 還元鉄-II について触媒量とケトンの収率との関係を検討した。なお比較の為に還元鉄-I についても検討した。

2.2.1 メチルベンゾフェノン

トルオール 0.3 モル, 塩化ベンゾイル 0.2 モル, 所定量の還元鉄粉を 2.1 に従って反応させ, メチルベンゾフェノンの収率を求めた。その結果を図-2 に示す。



還元鉄-I は少量が反応系内に溶解するのみであるが, 還元鉄-II は大部分が系内に溶解した。

塩化ベンゾイル, 1 モルに対して還元鉄-II が 0.02 グラム原子の時にケトンの収率は約 80% の最高値を示したが, 還元鉄-I では約 45% であった。

2.2.2 エチルベンゾフェノン

エチルベンゾール 32 g (0.3 モル), 塩化ベンゾイル 28 g (0.2 モル), 所定量の還元鉄粉を 2.1 に従って反応させた。内容物を 130~140°C に加熱した。加熱終了後に濾過, 濾液を塩酸, 水酸化

ナトリウム水溶液、水の順で洗浄、蒸留して Kp. 170~210°C/15 mmHg の留分を集めた。この留分を 5% メタノール性水酸化ナトリウム溶液 30 ml と還流下に 1 時間加熱した。水 100 ml を加えてベンゾール 50 ml で抽出、ベンゾール溶液を水洗、蒸留して Kp. 182~188°C/14 mmHg の留分を集めて収率を求めた。その結果を図-2 に示す。

還元鉄-II の量が多くなるとケトンの収率が増加し、塩化ベンゾイル 1 モルに対して 0.013 グラム原子の場合に約 63% の収率を示し、収率は一定した。エチルベンゾールはトルオールに較べるとアルシ化を稍受け難いとされているが⁹⁾、還元鉄粉触媒の場合にも同様な傾向がみられ、トルオールよりもケトンの収率が低かった。

2.3 メチルベンゾフェノンの異性体分布

鉄粉を触媒とする芳香族のアシル化反応では、無水塩化アルミニウムを触媒にする方法と反応条件が可なり異なるので、トルオールと塩化ベンゾイルとの反応で製造したメチルベンゾフェノンについて異性体分布を調べた。

異性体分布はガスクロマトグラフィー（島津製作所製 GC-IC 型）を用い、FID 法で測定した。充填剤は FFAP、担体はダイアソリッド M、カラム温度 236°C、カラムの長さ 1.05 m、キャリアガスは窒素を用いた。

試料のメチルベンゾフェノンは 2.2.1 で得た物である。

o-Methylbenzophenon	18.2%
m-Methylbenzophenon	4.8%
p-Methylbenzophenon	77.0%

比較の為に、無水塩化アルミニウムを触媒にして 25°C でトルオールと塩化ベンゾイルとを反応させて得た試料の異性体分布を次に示す¹⁰⁾。

溶 剤	o-体	m-体	p-体
エチレンジクロリド	9.3%	1.4%	89.3%
塩化ベンゾイル	9.3%	1.5%	89.2%
ニトロベンゾール	7.2%	1.1%	91.7%

還元鉄触媒による試料は、無水塩化アルミニウム触媒による試料よりも o-体が約 2 倍、m-体が約 3 倍と多く、p-体がそれだけ少ないのが特徴である。

o-体と p-体 が非常に多いことと、電子供与性の基があると反応が容易であることから、鉄粉触媒の場合も一般の Friedel-Crafts 反応の場合と同じように求電子反応と考えられる。

2.4 還元鉄-II 触媒によるベンゾフェノン誘導体の合成

還元鉄-II (分解温度 260~280°C) を触媒にして、ベンゾール、o-, m-, p- キシロール、クモール、アニソールと塩化ベンゾイルとの反応を行ない、対応するベンゾフェノン誘導体の合成を行なった⁹⁾。

芳香族化合物 0.3 モル、塩化ベンゾイル 0.2 モル、還元鉄-II 0.028 g (塩化ベンゾイル 1 モルに対して 0.025 グラム原子) を 2.1 に従って還流下に 5 時間加熱した。冷後に濾過、濾液を塩酸、水酸化ナトリウム水溶液、水の順で洗浄、減圧蒸留⁸⁾ し、留

表-2 ベンゾフェノン誘導体の収率

芳香族化合物	ケトンの沸点	ケトンの収率 (%)
Benzol*	165~170°C/15 mmHg	13
o-Xylol	178~183°C/13 mmHg	75
m-Xylol	174~176°C/16 mmHg	88
p-Xylol	175~178°C/16 mmHg	75
Cumol	185~190°C/12 mmHg	25
Anisol	200~202°C/15 mmHg	66

* 還元鉄-II を 1.5 g 使用した。

液を5%メタノール性水酸化ナトリウム溶液 30 ml と1時間還流, 水 100 ml を加えてベンゾール 50 ml で抽出, ベンゾール溶液を水洗, 蒸留して所定の沸点の留分を集めた。その結果を表-2に示す。

2.5 鉄粉触媒の作用の本態

還元鉄触媒の作用の本態について, Tsukerwanik⁵⁾ は反応時間の経過とともに系内の第一鉄と第二鉄化合物の量が増加するが, 触媒作用は溶解した鉄によるものではなく, 金属表面の接触作用によるものと考えている。野口等¹¹⁾ は反応系内の第一鉄と第二鉄化合物の量とケトンの収率との関係を描いている。Gore P. H.¹²⁾ は金属粉触媒の機構は不明であると述べている。

還元鉄が反応系に溶解した時には第一鉄化合物になり, 徐々に酸化されて第二鉄化合物になる。しかし還元鉄が系内に存在している間は第二鉄の生成量は少ないと考えられる。

著者等はトルオールと塩化ベンゾイルとの反応に対する塩化第一鉄と塩化第二鉄の触媒作用について検討した。ともに此の反応に対する触媒作用を有することを認めたので, 触媒量とメチルベンゾフェノンの収率との関係を求めた。その結果を図-3に示す

塩化ベンゾイル 1 モルに対して, 還元鉄-II は 0.025 グラム原子でケトンの収率は約 80%, 無水塩化第一鉄は 0.03 モルで収率は約 53%, それ以下の触媒量ではケトンの収率は激減した。無水塩化第二鉄は 0.025 モルでは約 75%, 0.05 モルでは 80% の収率を示した。

還元鉄-II を触媒にした場合には, 大部分が溶解して第一鉄化合物になり, その一部が第二鉄として存在すると考えられる。従って反応系内には触媒活性の強い第二鉄化合物は可なり少ないのに, 塩化第二鉄と同程度の強さを示している。系内に残存した還元鉄の表面の接触作用が大きく影響していると考えられる。

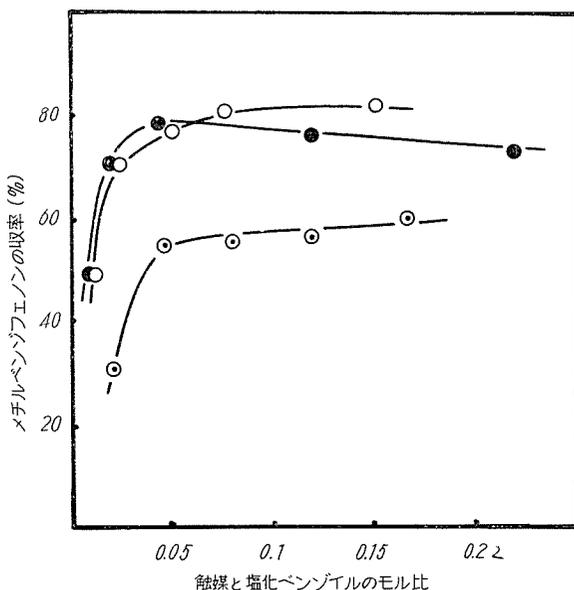


図-3 触媒量とケトンの収率

●—還元鉄-II ○—無水塩化第一鉄
○—無水塩化第二鉄

3. ま と め

ギ酸第一鉄を水素気流中で加熱して製造した還元鉄粉について, トルオール及びエチルベンゾールと塩化ベンゾイルとの反応に対する触媒作用を検討した。

ギ酸鉄の還元温度により, 得られた還元鉄粉の触媒作用は可なりの差があった。ギ酸鉄を 260~280°C で還元した物 (還元鉄-II) は最も作用が強く, 320~330°C で還元した物は作用が著しく低かった。還元鉄-II は市販の還元鉄よりも可なり強い触媒作用を示した。

反応条件は, 酸塩化物 1 モルに対して還元鉄粉 0.025~0.05 グラム原子, 反応温度は 130~150°C, 反応時間は 3~5 時間が適当である。

還元鉄の触媒作用は, 鉄の表面の接触作用と反応系に溶解した鉄化合物の触媒作用によるも

のであろう。

還元鉄-II を触媒にして, Benzol, o-, m-, p- Xylol, Cumol, Anisol と塩化ベンゾイルとの反応を行ない対応するケトンを合成した。

文 献

- 1) Olah G. A.: Friedel-Crafts and Related Reactions Vol. III (1964), Interscience Publishers.
- 2) Lal J. B., Dutt S.: J. Ind. Chem. Soc., 12 (1935), p. 389.
- 3) Sharma V. N., Dutt S.: J. Ind. Chem. Soc., 12 (1935), 974.
- 4) Tsukerwanik I. P.: Doklady Akad. Nauk. U. S. S. R. 120 (1958), p. 109. Chem. Abst., 52 (1958), p. 20015.
- 5) Tsukerwanik I. P.: Ber. Akad. Wiss. Usbek SSR 4 (1959), p. 36. Chem. Zent., 132 (1961), S. 5062. Chem. Abst., 54 (1960), p. 10816.
- 6) Asatjan W. D.: Ber. Akad. Wiss. Armen SSR 29 (1959), p. 111. Chem. Zent. 132 (1961), S. 8634.
- 7) Lal J. B., Dutt S.: J. Ind. Chem. Soc., 9 (1932), p. 565.
- 8) 高田, 横田, 松田, 大家: 工学部研究報告, 35号 (1964), p. 419.
- 9) Brown H. C., Bolto B. A., Jensen F. R.: J. Org. Chem., 23 (1958) p. 414.
- 10) Olah G. A.: Friedel-Crafts and Related Reactions Vol. III (1964), p. 37, Interscience Publishers.
- 11) 野口昭雄, 井川富生, 島田芳美: 有機合成化学協会誌, 21 (1963), p. 377.
- 12) Olah G. A.: Friedel-Crafts and Related Reactions Vol. III (1964), p. 10, Interscience Publishers.