



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	カルボン酸と一塩硫黄との反応による酸塩化物の合成（第3報）：イソフタル酸塩化物及びテレフタル酸塩化物の合成
Author(s)	松田, 敏雄; Matsuda, Toshio; 成瀬, 昭一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 72, 97-102
Issue Date	1974-09-14
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41223
Type	departmental bulletin paper
File Information	72_97-102.pdf



カルボン酸と一塩硫黄との反応による 酸塩化物の合成 (第3報)

— イソフタル酸塩化物及びテレフタル酸塩化物の合成 —

松田敏雄 成瀬昭一
林 征男 高田善之

(昭和49年2月25日受理)

Synthese von Carbonsäurechloriden durch Reaktion der Carbonsäuren mit Schwefelmonochlorid IV Synthese von Iso- und Terephthalsäuredichlorid

Toshio MATSUDA Shoichi NARUSE
Ikuro HAYASHI, Yoshiyuki TAKATA

(Eingegangen am. 25. Februar 1974)

Zusammenfassung

Wir untersuchten die Reaktionsbedingungen für Synthese von Säurechloriden durch Reaktion von Iso- und Terephthalsäure mit Schwefelmonochlorid.

Isophthalsäuredichlorid wurde mit 90%iger Ausbeute erhalten, wenn man 0,1 mol Isophthalsäure, 0,3 mol Schwefelmonochlorid und 0,2 g Eisen (II)-chlorid als katalysator 3 Stunden auf 130-140°C erwärmte.

Beider Synthese von Terephthalsäuredichlorid wirkte Eisen (III)-acetat-katalysator stärker als Eisen (II)-chlorid-Katalysator. 0,1 mol Terephthalsäure, 0,3 mol Schwefelmonochlorid und 0,2 g Eisen (III)-acetat wurde 5 Stunden auf 120-130°C erwärmt. Terephthalsäuredichlorid wurde mit 90%iger Ausbeute erhielt.

Wir fanden, daß Eisenpulver, Eisen (II)-sulfat, Eisen (III)-sulfat, Eisen (II)-oxalat, Eisen (II)-format und Eisen (III)-chlorid die katalytische Wirkung für Entstehung von Säurechlorid durch Reaktion der Terephthalsäure mit Schwefelmonochlorid.

1. 緒 言

イソフタル酸とテレフタル酸の塩化物は界面重縮合法又は溶液重縮合法による高分子化合物合成の原料として重要な化合物である。イソフタル酸塩化物と m-フェニレンジアミンとの反応で得られるポリイソフタロイル-m-フェニレンジアミンは耐熱性及び難燃性の合成繊維の原料として重要である。又テレフタル酸塩化物と p-フェニレンジアミンとからは強度が 20~30 g/d の超高強度繊維が得られるので、タイヤコードの製造に用いられている¹⁾。

イソフタル酸及びテレフタル酸の塩化物はともに対応する酸と塩化チオニル²⁾又は五塩化リン³⁾との反応で製造される。

著者等は先に鉄塩を触媒として、カルボン酸に一塩化硫黄を反応させると酸塩化物が生成し、イソフタル酸とテレフタル酸からも容易に酸塩化物が得られることを報告した⁴⁾。

一塩化硫黄は硫黄と塩素との直接反応により容易に得られる安価な化合物である。イソフタル酸及びテレフタル酸から安価な一塩化硫黄により容易に酸塩化物が得られることは、実用的にも又酸塩化物の製造反応としても意義があると考えて、反応条件について詳細な検討を加えたので報告する。

2. 実験と結果

2.1 イソフタル酸塩化物

イソフタル酸と一塩化硫黄との反応による酸塩化物製造の最適条件を求める為に、一塩化硫黄とイソフタル酸とのモル比、触媒量、反応時間とイソフタル酸塩化物の収率との関係を求めた。触媒としては塩化第一鉄(4水塩)を使用した。

2.1.1 一塩化硫黄とイソフタル酸とのモル比と酸塩化物の収率

攪拌器、還流冷却器、温度計を備えた三頸コルベンにイソフタル酸 16.6 g (0.1 モル) 所定量の一塩化硫黄、塩化第一鉄(4水塩) 0.2 g (0.001 モル) を入れ、かきまぜながら 130~140°C に 5 時間加熱した。二酸化硫黄と塩化水素を発生して反応し、内容物は暗色の稍粘度の高い液体になった。加熱終了後に四塩化炭素 40 ml を加えてかきまぜ、析出した硫黄を濾別、四塩化炭素で洗浄、濾液と洗液とを合して蒸留、四塩化炭素を回収した後に残留物を減圧蒸留して Kp 138~142°C/15 mmHg の留分を集めた。この反応で一塩化硫黄とイソフタル酸とのモル比を 2~5 の範囲で変えて反応させ、酸塩化物の収率を求めた。その結果を図 1 に示す。

一塩化硫黄とイソフタル酸とのモル比が 3 の場合に酸塩化物の収率は最高であった。一塩化硫黄がそれ以上に多くなると、酸塩化物の収率は低下の傾向を示した。

2.1.2 触媒量とイソフタル酸塩化物の収率

一塩化硫黄とイソフタル酸とのモル比が 3 の場合に酸塩化物の収率は最高であったので、同じモル比で触媒の塩化第一鉄の量を変えて反応させ、触媒量と酸塩化物の収率との関係を求めた。

イソフタル酸 16.6 g (0.1 モル)、一塩化硫黄 40.5 g (0.3 モル)、所定量の塩化第一鉄(4水塩)をかきまぜながら、還流下に 130~140°C で 5 時間反応させた。加熱終了後に四塩化炭素 40 ml を加えて析出物を濾別、四塩化炭素で洗浄、濾液と洗液とを合して蒸留、Kp 138~142°C/15 mmHg の留分を集めた。この反応で塩化第一鉄の量を 0.0003~0.004 モルの範囲で変えて

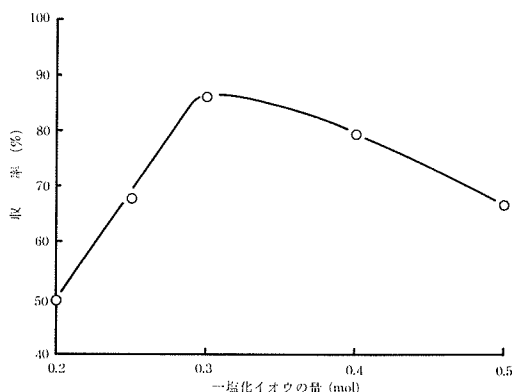


図 1 一塩化イオウの量とイソフタル酸の収率
イソフタル酸 0.1 mol
塩化第一鉄(4水塩) 0.2 g (0.001 mol)

表 1 塩化第一鉄触媒の量とイソフタル酸塩化物の収率*

塩化第一鉄(4水塩) (mol)	酸塩化物の収率 (%)
0.0005	93
0.001	91
0.002	84
0.003	85
0.004	83

* イソフタル酸 0.1 mol, 一塩化硫黄 0.3 mol,
反応温度 120~140°C, 反応時間 5 時間

反応させ、酸塩化物の収率を求めた。その結果を表1に示す。

塩化第一鉄の量が0.0005~0.001モルの場合に酸塩化物の収率は最も良好であった。0.0005モル以下の触媒量では、酸塩化物の収率は非常に変動して再現性が良くなかった。又0.001モルよりも多くなると酸塩化物の収率は稍低下の傾向を示したが、触媒量による収率の差は少なかった。

2.1.3 反応時間と酸塩化物の収率

イソフタル酸0.1モル、一塩化硫黄0.3モル、塩化第一鉄(4水塩)0.001モルを2.1.1と同様にして所定時間反応させた。反応時間を1½~5時間の範囲で変えて反応させ、酸塩化物の収率を求めた。その結果を図2に示す。

酸塩化物の収率は2時間で84%、3時間で約90%に達した。反応時間がそれ以上に長くなると酸塩化物の収率は低下の傾向を示した。

2.1.4 イソフタル酸塩化物製造の最適条件

上述の2.1.1~2.1.3の結果を総合して、イソフタル酸0.1モル、一塩化硫黄0.3モル、塩化第一鉄0.001モルをかきまぜながら、還流下に130~140°Cに3時間加熱するのが適当と考えられ、イソフタル酸塩化物の収率は、イソフタル酸に対する計算量の約90%である。

2.2 テレフタル酸塩化物

テレフタル酸と一塩化硫黄との反応による酸塩化物生成の最適条件を求める為に、一塩化硫黄とテレフタル酸とのモル比及び触媒量と酸塩化物の収率との関係を求めた。触媒としては塩化第一鉄(4水塩)の他に、有機酸塩として酢酸第二鉄についても検討した。その結果、塩化第一鉄と酢酸第二鉄との間では、触媒作用に若干の差が認められたので、還元鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、ギ酸第一鉄、シュウ酸第一鉄などについても触媒作用を検討した。

2.2.1 一塩化硫黄とテレフタル酸とのモル比と酸塩化物の収率

2.2.1.1 塩化第一鉄触媒

還流冷却器、攪拌器、温度計を備えた三頸コルベンにテレフタル酸16.6g(0.1モル)、塩化第一鉄0.4g(0.002モル)、所定量の一塩化硫黄をいれ、かきまぜながら還流下に125~130°Cに5時間加熱した。温時に四塩化炭素40mlを加えてかきまぜ、析出した硫黄を濾別、四塩化炭素で洗浄、濾液と洗液とを合して蒸留、四塩化炭素を回収した後に残留物を減圧蒸留してKp138~143°C/14mmHgの留分を集めた。この反応で一塩化硫黄の量を0.3~1モルの範囲で変えて反応させ、酸塩化物の収率を求めた。その結果を図3に示す。

テレフタル酸に対して一塩化硫黄の量が多い程酸塩化物の収率は増加しており、テレフタル酸0.1モルに対して一塩化硫黄が0.7モルでは94%、1モルの場合には96%の収率で酸塩化物を得た。

2.2.1.2 酢酸第二鉄触媒

触媒として酢酸第二鉄(市販の試薬)を使用した。テレフタル酸0.1モル、所定量の一塩化硫黄、酢酸第二鉄0.2gをかきまぜながら、還流下に125~130°Cに5時間加熱した。2.2.1.1と同様に処理して酸塩化物を得た。一塩化硫黄の量を0.3~1モルの範囲で変えて反応させ、酸塩化物

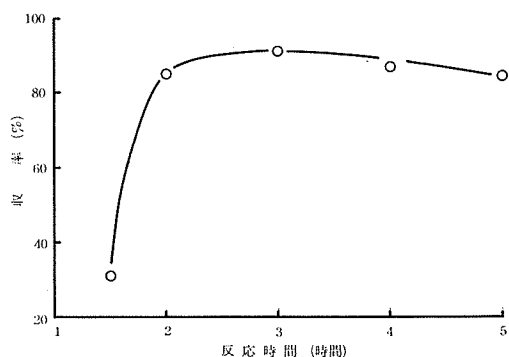


図2 反応時間とイソフタル酸塩化物の収率

イソフタル酸 0.1 mol
一塩化イオウ 0.3 mol
塩化第一鉄(4水塩) 0.2 g

の収率を求めた。その結果を図3に示す。

一塩化硫黄が0.3~1モルの範囲では、酸塩化物の収率は90%以上であり、一塩化硫黄の量による差は僅少であった。

塩化第一鉄触媒では、一塩化硫黄の量が多い程酸塩化物の収率が増加しているのに対し、酢酸第二鉄触媒では一塩化硫黄の量による収率の差は少なく、塩化第一鉄と酢酸第二鉄とは、触媒作用に若干の差があることが明らかになった。

2.2.2 触媒量と酸塩化物の収率

2.2.2.1 塩化第一鉄触媒

テレフタル酸 0.1 モルに対して一塩化硫黄をそれぞれ 0.3, 0.4, 0.7 モルを用いた場合について、塩化第一鉄の量を 0.001~0.005 モルの範囲で変えて添加し、酸塩化物の収率を求めた。その結果を表2に示す。

一塩化硫黄とテレフタル酸とのモル比が少ない場合には、酸塩化物の収率に対する触媒量の影響が顕著に現われた。一塩化硫黄が0.3モルの場合には、塩化第一鉄が0.001モルでは収率59%、0.005モルでは収率87%を示した。一塩化硫黄が0.7モルの場合には、塩化第一鉄の量は酸塩化物の収率に対して影響が少なかった。

2.2.2.2 酢酸第二鉄触媒

テレフタル酸 0.1 モルに対して一塩化硫黄を0.3, 0.4, 0.7モルを用いた場合について、酢酸第二鉄の量をそれぞれ0.2g, 0.4g, 1.0gと変えて反応させ、酸塩化物の収率を求めた。その結果を表3に示す。

酢酸第二鉄触媒では、一塩化硫黄が0.3, 0.4, 0.7モルのいずれの場合でも、酢酸第二鉄を多く添加すると酸塩化物の収率は低下する傾向を示した。

酢酸第二鉄は塩化第一鉄よりも触媒作用が強いので、テレフタル酸 0.1 モルに対して一塩化硫黄が0.3モル以上存在すると高収率で酸塩化物を生成するものと考えられ、その為に一塩化硫黄の量は酸塩化物の収率に対して影響が少ないのであろう。

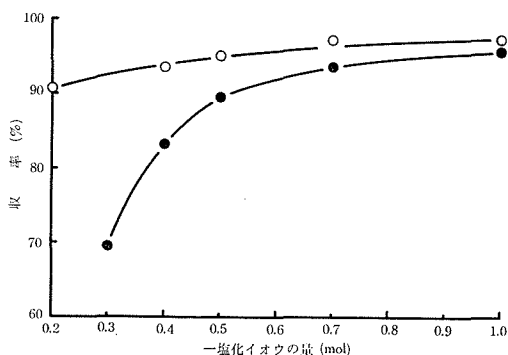


図3 一塩化イオウの量とテレフタル酸塩化物の収率

● 塩化第一鉄 (4水塩) 触媒
○ 酢酸第二鉄触媒

表2 触媒量とテレフタル酸塩化物の収率*

一塩化硫黄 (mol)	塩化第一鉄 (4水塩) (mol)	酸塩化物の収率 (%)
0.3	0.001	59
0.3	0.002	72
0.3	0.003	80
0.3	0.004	87
0.4	0.001	66
0.4	0.002	83
0.4	0.003	91
0.4	0.004	91
0.7	0.001	95
0.7	0.002	93
0.7	0.003	95
0.7	0.004	92

* テレフタル酸 0.1 mol, 反応温度 120~130°C, 反応時間 3 時間

表3 触媒量とテレフタル酸塩化物の収率*

一塩化硫黄 (mol)	酢酸第二鉄 (g)	酸塩化物の収率 (%)
0.3	0.2	92
0.3	0.4	92
0.3	0.6	90
0.3	1.0	87
0.4	0.2	92
0.4	0.4	91
0.4	0.6	90
0.4	1.0	86
0.7	0.2	95
0.7	0.4	95
0.7	0.6	93
0.7	1.0	89

* テレフタル酸 0.1 mol, 反応温度 120~130°C, 反応時間 3 時間

2.2.2.3 テレフタル酸塩化物製造の最適条件

テレフタル酸 0.1 モル, 一塩化硫黄 0.3 モル, 酢酸第二鉄 0.2 g をかきまぜながら, 還流下に 120~130°C に 5 時間加熱するのが適当と考えられ, 酸塩化物の収率は約 90% である。

2.2.3 還元鉄粉及びその他の鉄塩の触媒作用

第一鉄塩である塩化第一鉄及び第二鉄塩である酢酸第二鉄がともに触媒作用を示すが, 塩化第一鉄よりも酢酸第二鉄の方が強力な触媒作用を有すると考えられることから, 他の第一鉄塩, 第二鉄塩及び還元鉄粉についても触媒作用の有無及び無機酸塩と有機酸塩との間に触媒作用に差があるか否かを調べた。

第一鉄塩として硫酸第一鉄 (7 水塩), ギ酸第一鉄 (2 水塩), シュウ酸第一鉄 (2 水塩) について, 第二鉄塩として塩化第二鉄 (無水物) と硫酸第二鉄 (脱水物) について触媒作用を試験した。

塩化第一鉄触媒では, 一塩化硫黄の量が多い程酸塩化物の収率が增加したが, 酢酸第二鉄触媒では, 一塩化硫黄の量は酸塩化物の収率に対して影響が少なかった。この様な差が上述の鉄塩についても認められるか否かを確認する為に, テレフタル酸 0.1 モルに対して, 一塩化硫黄が 0.3 モルと 1 モルの場合について検討した。

テレフタル酸 0.1 モル, 所定量の一塩化硫黄, 所定量の触媒をかきまぜながら, 還流下に 120~130°C に 5 時間加熱した。2.2.1.1 と同様に処理して, テレフタル酸塩化物を得た。その結果を表 4 に示す。

表 4 触媒の種類とテレフタル酸塩化物の収率*

触 媒	触 媒 量	一 塩 化 硫 黄 (mol)	酸塩化物の収率 (%)
還 元 鉄 粉	0.0001 Gramm-atom	0.3	86
		1.0	92
塩化第一鉄 (4 水塩)	0.002 mol	0.3	72
		1.0	96
無水塩化第二鉄	0.002 mol	0.3	66
		1.0	95
硫酸第一鉄 (7 水塩)	0.002 mol	0.3	52
		0.1	97
硫酸第二鉄 (脱水物)	0.002 mol	0.3	反応困難
		1.0	58
酢 酸 第 二 鉄	0.4 g	0.3	92
		1.0	96
ギ酸第一鉄 (2 水塩)	0.4 g	0.3	88
		1.0	96
シュウ酸第一鉄 (2 水塩)	0.4 g	0.3	89
		0.1	97

* テレフタル酸 0.1 mol, 反応温度 120~130°C, 反応時間 5 時間

還元鉄粉及び上述の鉄塩はいずれも触媒作用を示した。しかし無機酸塩では, いずれも一塩硫黄の量が 0.3 モルの場合には, 1 モルの場合と比較して酸塩化物の収率は可なり低下しているが, 有機酸塩では, 一塩化硫黄の量による酸塩化物の収率の差は僅少であった。

無機酸と有機酸の鉄塩とでは、触媒作用の強さにかなりの差があるようであるが、この理由については研究中である。

3. ま と め

1. イソフタル酸及びテレフタル酸と一塩化硫黄との反応による酸塩化物製造の為の反応条件を検討した。

2. イソフタル酸塩化物製造の為の反応条件としては、一塩化硫黄とイソフタル酸とのモル比が3、触媒の塩化第一鉄(4水塩)の量はイソフタル酸1モルに対して0.05~0.1モル、反応温度が130~140°C、反応時間は3時間が適当であり、収率は約90%である。

3. テレフタル酸では、塩化第一鉄と酢酸第二鉄を触媒にして反応条件を検討した。

塩化第一鉄触媒では、一塩化硫黄の量が多いと酸塩化物の収率は増加した。酢酸第二鉄触媒では、一塩化硫黄の量による酸塩化物の収率の差は僅少であった。

一塩化硫黄の量が少ない場合には、塩化第一鉄触媒を多く添加すると酸塩化物の収率は増加した。酢酸第二鉄触媒では、一塩化硫黄の量に関係なく、触媒量が多いと酸塩化物の収率は低下の傾向を示した。

4. テレフタル酸塩化物の生成反応に対する還元鉄粉、硫酸第一鉄(7水塩)、ギ酸第一鉄(2水塩)、シュウ酸第一鉄(2水塩)、塩化第二鉄(無水物)、硫酸第二鉄(脱水物)の触媒作用を調べた。いずれも触媒作用を有するが、無機酸の鉄塩では、一塩化硫黄の量により酸塩化物の収率は可なり差があった。有機酸の鉄塩では、そのような差は僅少であった。

5. テレフタル酸塩化物製造の為の条件としては、テレフタル酸0.1モル、一塩化硫黄0.3モル、酢酸第二鉄0.2gを120~130°Cに5時間加熱するのが適当であり、酸塩化物の収率は約90%である。

文 献

- 1) 坪井 清：高分子，22(昭48)，p. 82.
- 2) Sorenson, W., Campbell, T. W.: Preparative methods of polymer Chemistry (1961), p. 84. Interscience Pub.
- 3) Rué. w. de la, Müller, H.: Ann der Chemie, 121 (1862), S. 90.
- 4) 松田敏雄, 成瀬昭一, 林 征男, 高田善之: 日化誌, 1974, p. 198-200.