



Title	カルボン酸と一塩化硫黄との反応による酸塩化物の合成 (第3報)
Author(s)	松田, 敏雄; Matsuda, Toshio; 横田, 和明 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 87, 151-154
Issue Date	1978-06-05
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41454
Type	departmental bulletin paper
File Information	87_151-154.pdf



カルボン酸と一塩化硫黄との反応 による酸塩化物の合成 (第 3 報)

松田 敏雄* 横田 和明* 高田 善之*

(昭和 52 年 9 月 27 日受理)

Synthesis of Acid Chlorides by Reaction of Carboxylic Acids with Sulfur Monochloride III

Toshio MATSUDA Kazuaki YOKOTA Yoshiyuki TAKATA

(Received September 27, 1977)

Abstract

Sulfur, produced in the reaction of carboxylic acids with sulfur monochloride in the presence of iron-salt-catalyst, causes often causes trouble in the purification of the acid chlorides.

Regeneration of sulfur monochloride from sulfur by chlorine introduced into the reaction mixtures, and simultaneous reaction of regenerated sulfur monochloride with carboxylic acids was attempted.

Acid chlorides, such as benzoyl, p-nitrobenzoyl, terephthaloyl, isophthaloyl, acetyl, propionyl, butyryl and adipoyl chloride were obtained with better yields in pure states.

1. 緒 言

カルボン酸はヨード¹⁾または鉄塩²⁾触媒の存在下一塩化硫黄 [1] との加熱により塩酸化物を生成することを報告した。

カルボン酸と [1] との反応では、反応式 (1) により塩化水素、二酸化硫黄とともに多量の硫黄が副生する為、適当な溶剤で酸塩化物を抽出して硫黄から分離しなければならない。また酸塩化物の中に少量の硫黄が混入し、蒸留では十分に除去出来ない場合もある。



硫黄は塩素と反応して [1] を生成する。



[1] とカルボン酸との反応系内に塩素を導入して、副生する硫黄を [1] に戻して再度カルボン酸と反応させることが出来れば、副生硫黄は僅少か消失する筈である。その為、酸塩化物の分離と精製は容易になり、[1] の使用量を可なり節減し得る筈なので、カルボン酸と [1] との反応系内に塩素を導入する方法について検討した。

* 合成化学工学科 高分子化学講座

1. 実験と結果

2.1 芳香族モノカルボン酸

芳香族モノカルボン酸として安息香酸, p-ニトロ安息香酸, p-トルイル酸の3種について検討した。

所定量のカルボン酸, [1], 媒触の酢酸鉄(III), 溶剤のテトラクロルエタンの混合物をかきまぜながら還流下に加熱し, 混合物の温度が125°Cになった時に塩素を徐々に通しながら約3時間反応させた。反応終了後にテトラクロルエタン10~15 mlを加えて生成物を溶解し濾過した。テトラクロルエタンに難溶な物は僅少であった。濾液を蒸留して溶剤を回収し, 次に減圧蒸留して酸塩化物を分離した。

安息香酸とp-ニトロ安息香酸ではカルボン酸0.1 molに対して[1]の量が0.08 molの少量でも, 塩素の導入により酸塩化物の収率は計算量の90%に達し, 塩素を導入しない場合と比較して[1]の量を1/3以下に節減出来ることが明らかになった。また副生硫黄が殆んど残存しない為に酸塩化物の分離と精製が非常に容易になった。しかしp-トルイル酸では核の水素が塩素置換を受ける為にp-トルイル酸塩化物の収率は良くなかった。

Table 1. Acid chlorides obtained by reaction of aromatic monocarboxylic acids with sulfur monochloride and chlorine

Carboxylic acid (mol)	Sulfur mono- chloride (mol)	Chlorine (mol)	Iron (III)- acetate (g)	Solvent* (ml)	Yield of acid chloride (%)
Benzoic acid 0.1	0.08	0.3	0.2	10	90
p-Nitrobenzoic acid 0.05	0.04	0.2	0.1	15	90
p-Toluic acid 0.05	0.04	0.2	0.1	15	58

* Tetrachloroethane

2.2 芳香族ジカルボン酸

芳香族ジカルボン酸として, フタル酸, イソフタル酸, テレフタル酸について検討した。

2.2.1 フタル酸

酢酸鉄(III)を触媒として, フタル酸に[1]と塩素を反応させたが, 酸無水物を生成し, 酸塩化物は得られなかった。

2.2.2 イソフタル酸

イソフタル酸16.6 g (0.1 mol), [1] 40.5 g (0.3 mol), 無水塩化鉄(III) 0.2 gをかきまぜながら還流下に加熱し, 100°Cになった時に塩素約21 g (0.3 mol)を徐々に通しながら100~130°Cで4時間反応させた。反応終了後に四塩化炭素40 mlを加えて濾過, 四塩化炭素で洗浄した。残留物は僅少であった。濾液と洗液とを合して蒸留, 四塩化炭素を回収した後に減圧蒸留してbp 136~142°C/15 mmHgの留分を集めた。酸塩化物の収量19.5 g, 計算量の96%。

塩素を導入しない場合には, 収率が約85%なので塩素の導入により収率が可なり上昇し, さらに硫黄を殆んど含有しない酸塩化物が得られることが明らかになった。

2.2.3 テレフタル酸

テレフタル酸16.6 g (0.1 mol), [1] 40.5 g (0.3 mol), 酢酸鉄(III) 0.2 gをかきまぜながら還流下に加熱, 125°Cになった時に塩素約21 gを徐々に通しながら3時間反応させた。反応終了後

に四塩化炭素 100 ml を加えて濾過、四塩化炭素で洗浄、濾液と洗液を合して蒸留、四塩化炭素を回収した後に減圧蒸留して bp 138~142°C/14 mmHg の留分を集めた。酸塩化物の収量 19.7 g, 計算量の 97%。

塩素を反応系に通さない場合には、酸塩化物の収率は約 90% であり、収率はそれ程変らなかったが、殆んど硫黄を含まない純度の良い酸塩化物が得られた。

次にテレフタル酸と [1] とのモル比とのモル比と酸塩化物の収率との関係を調べた。テレフタル酸 0.05 mol, 所定量の [1], 酢酸鉄 (III) 0.2 g を 125°C に加熱、塩素約 7.1 g (0.1 mol) を通しながら反応させた。この反応で [1] の量を 0.05, 0.075, 0.15 mol と変えて反応させ、酸塩化物の収率を求めた。その結果を Fig. 1 に示す。

塩素導入による収率の上昇は [1] とテレフタル酸とのモル比が小なる時に顕著であり、モル比が 1 の場合でも酸塩化物の収率は 87%, モル比が 1.5 では収率 92% を示し、塩素を導入しなかった場合の収率 45% の約 2 倍の高収率であった。

2.3 脂 肪 酸

酢酸, プロピオン酸, 酪酸, カプロン酸, カプリン酸について検討した。

酪酸までの低級脂肪酸では、酸塩化物が低沸点なので操作中の揮発による損失を避ける為に、生成した酸塩化物を反応中に留出させる方法²⁾を用いた。

低級脂肪酸 0.1 mol, [1] 0.04 mol, 酢酸鉄 (III) 0.2 g を所定温度に加熱、反応系内に塩素 0.1 mol を徐々に通し、生成した酸塩化物を留出させた。留液を再留して所定の沸点の留分を集めた。その結果を Table 2 に示す。

Table 2. Yields of lower aliphatic acid chlorides and reaction temperature

Carboxylic acid	Reaction temperature (°C)	Yield of acid chloride (%)
Acetic acid	125~130	95
Propionic acid	130~140	91
Butyric acid	130~140	92

Carboxylic acid 0.1 mol, sulfur monochloride 0.4 mol, iron (III)-acetate 0.2 g, chlorine 0.1 mol.

低級脂肪酸では、[1] と酸とのモル比が 0.4 でも酸塩化物の収率は 90% 以上に達し、塩素導入により著るしく収率が上昇することを認めた。

カプロン酸とカプリン酸については、酸 0.1 mol, [1] 0.1 mol, 酢酸鉄 (III) 0.2 g を還流下に 125~130°C に加熱、塩素 0.1 mol を徐々に通した後に蒸留した。カプロン酸塩化物 (bp 140~

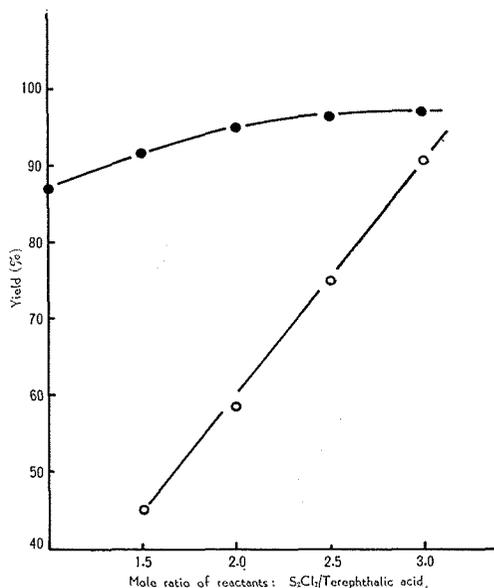


Fig. 1. Yields of terephthaloyl dichloride.

- : Sulfur monochloride and chloride.
- : Sulfur monochloride.

145°C) の収率 69%, カプリン酸塩化物 (bp 90~100°C/8 mmHg) の収率 35% で, 脂肪酸が高級になるとともに収率が著しく低下し, ラウリン酸では酸塩化物を分離出来なかった。

2.4 脂肪族二塩基酸

脂肪族二塩基酸としてアジピン酸について検討した。この場合には触媒の酢酸鉄 (III) に助触媒としてピリジンを併用した²⁾。

アジピン酸 14.6 g (0.1 mol), 所定量の [1], 酢酸鉄 (III) 0.2 g, ピリジン 0.3 mol を還流下に 130°C に加熱, [1] とほぼ等モルの塩素を徐々に通しながら約 4 時間反応させて, 酸塩化物の収率に対する [1] と塩素量との関係を調べた。反応終了後にそのまま蒸留して未反応の [1] を留出させ, 次に減蒸圧留して bp 113~120°C/13 mmHg の留分を集めた。その結果を Fig. 2 に示す。

[1] と塩素の量が多くなるとともに酸塩化物の収率が増加し, カルボキシル基 1 mol に対して [1] と塩素の量がそれぞれ 3 mol の場合に最高の収率 70% に達した。塩素を通さない場合には約 9% の低収率であるから, この場合には塩素導入の効果が特に著しいことが明らかになった。

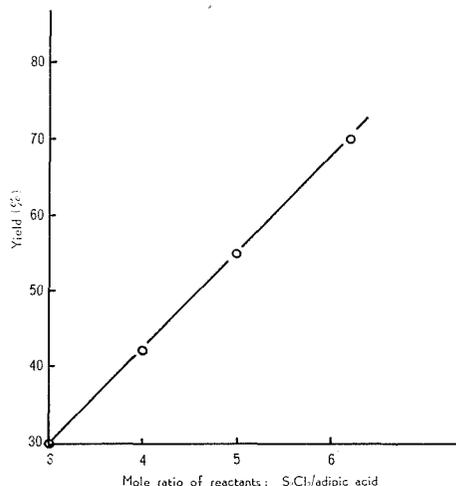


Fig. 2. Yields of adipoyl dichloride.

3. ま と め

カルボン酸と一塩化硫黄との反応による酸塩化物の合成の際に, 副生する硫黄が酸塩化物の分離と精製の障害になるので, 反応系内に塩素を通して, 副生硫黄を再び一塩化硫黄に戻してカルボン酸と反応させる方法について検討した。

安息香酸, p-ニトロ安息香酸, イソおよびテレフタル酸, 低級脂肪酸, アジピン酸等は, この塩素導入法により酸塩化物の収率が著しく良くなり, 一塩化硫黄の使用量を可なり節減し得ることが明らかになった。また高沸点の酸塩化物では副生硫黄からの分離精製の問題が解決され, 硫黄を含まない酸塩化物を容易に合成し得るようになった。

文 献

- 1) 松田敏雄, 岡坂秀真, 高田善之: 工化誌, **72**, 2502 (1969).
- 2) 松田敏雄, 成瀬昭一, 林 征男, 高田善之: 日化誌, 198 (1974).