



HOKKAIDO UNIVERSITY

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4報）：カルボン酸，塩素，硫黄の直接反応による酸塩化物の合成
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，95，87-90
Issue Date	1979-08-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41570
Type	departmental bulletin paper
File Information	95_87-90.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4報)

—— カルボン酸, 塩素, 硫黄の直接反応
による酸塩化物の合成 ——

松田敏雄* 横田和明* 高田善之*

(昭和54年3月31日受理)

Über synthetische Verfahren von Säurechloriden durch Umsetzung von Karbonsäuren mit Schwefelmonochlorid IV.

— Synthese von Säurechloriden durch die direkte
Reaktion von Karbonsäuren mit
Chlor und Schwefel —

Toshio MATSUDA Kazuaki YOKOTA Yoshiyuki TAKATA

(Received March 31, 1979)

Zusammenfassung

Wir untersuchten die Darstellungsverfahren von Carbonsäurechloriden durch direkte Reaktion von Carbonsäuren mit Schwefel und Chlor in Gegenwart von Eisen (III)-acetat-Katalysator.

Mit guter Ausbeute erhielten wir Carbonsäurechloride aus aromatischen Mono- und Dicarbonsäuren (Benzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, Iso- und Terephthalsäure) und niederen Fettsäuren (Essigsäure und Propionsäure).

Im Falle von aromatischen Carbonsäuren leitet man langsam Chlor in einem Gemische von Carbonsäure, Schwefel, Eisen (III)-acetat-Katalysator und Tetrachloräthan als Lösungsmittel bei 125-130°C, filtriert das Reaktionsgemisch, wäscht mit wenig Lösungsmittel, destilliert das Lösungsmittel ab und destilliert das Rückstand im Vakuum.

Im Falle von niederen Fettsäuren leitet man Chlor langsam in einem Gemisch von Carbonsäure, Schwefel und Eisen (III)-acetat, und gleichzeitig destilliert das entstehende Säurechlorid ab.

1. 緒 言

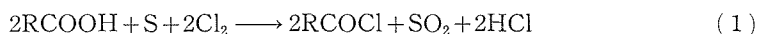
カルボン酸塩化物はカルボン酸と三塩化リン, 五塩化リン, 塩化チオニル, ホスゲン¹⁾などの反応により得られるが, 著者らはヨードまたは鉄塩の存在下にカルボン酸と一塩化硫黄とを反応させても得られることを報告した^{2,3)}。

* 高分子化学

カルボン酸と一塩化硫黄との反応では、塩化水素および二酸化硫黄とともに硫黄が副生し、この硫黄が酸塩化物中に混入して、酸塩化物の精製を困難にする場合がある。しかし反応系内に塩素を導入して、副生する硫黄を一塩化硫黄に再生することにより一塩化硫黄の使用量を大幅に節減し得ること、酸塩化物の収率が上昇すること、副生硫黄が殆んど消失する為に酸塩化物の分離精製が容易になることを認め報告した⁴⁾。

カルボン酸、一塩化硫黄、鉄塩触媒の混合物中に塩素を導入することにより、副生硫黄が一塩化硫黄に再生されて酸塩化物の生成に有効に利用されることが明らかになったので、次にカルボン酸、硫黄、鉄塩触媒、塩素を直接に反応させて、反応系内で一塩化硫黄を生成させ、直ちにカルボン酸と反応させて酸塩化物を製造する方法について検討した。

カルボン酸として安息香酸を用いて、硫黄、鉄塩、溶剤のテトラクロルエタンの混合物中に130°で塩素を導入することにより良い収率で塩化ベンゾイルを得た。この反応の主生成物は酸塩化物、塩化水素、二酸化硫黄であるから、反応は次の(1)式によるものと考えられる。



安息香酸、硫黄、塩素の直接反応により酸塩化物が得られたので、次に芳香族モノカルボン酸として、p-トルイル酸とp-ニトロ安息香酸について、芳香族ジカルボン酸としてイソおよびテレフタル酸、脂肪族モノカルボン酸として酢酸、プロピオン酸、酪酸、カブロン酸、カプリン酸、脂肪族ジカルボン酸としてアジピン酸について塩素と硫黄による直接塩素化法の検討を行なった。その結果、安息香酸、p-ニトロ安息香酸、イソおよびテレフタル酸、酢酸、プロピオン酸から良い収率で酸塩化物が得られたが、アジピン酸からは酸塩化物は得られなかった。

酸塩化物はアシル化剤として有用な化合物であるが、イソおよびテレフタル酸の塩化物、特に後者は耐熱性繊維や超強力繊維などの合成原料として重要な化合物であるが、これらの酸塩化物が安価な硫黄と塩素とから容易に、収率良く合成できることは工業的にも意義があるものと考え報告する。

2. 実験と結果

2.1 芳香族モノカルボン酸

2.1.1 安息香酸 安息香酸 12.2 g (0.1 Mol), 硫黄 3.2 g (0.1 Mol, 一塩化硫黄の 0.05 Mol に対応), 酢酸鉄 (III) 0.2 g, テトラクロルエタン 24 ml の混合物を還流下に 125~130° に加熱、攪拌下に乾燥塩素 20 g (0.28 Mol) を液中に徐々に通しながら 3 時間反応させた。反応終了後に濾過、少量のテトラクロルエタンで洗浄、濾液と洗液とを合して弱い減圧下に溶剤の大部分を留去、次に Kp 82~87°/14 mmHg の留分を集めた。塩化ベンゾイルの収量 12 g, 計算量の 88%。

2.1.2 p-ニトロ安息香酸 p-ニトロ安息香酸 16.7 g (0.1 Mol), 硫黄 5.1 g (0.16 Mol, 一塩化硫黄の 0.08 Mol に対応), 酢酸鉄 (III) 0.2 g, テトラクロルエタン 30 ml の混合物を還流下に 125~130° に加熱、攪拌下に塩素 20 g を液中に通しながら 3 時間反応させた。反応混合物を濾過、テトラクロルエタンで洗浄、濾液と洗液とを合して弱い減圧下に溶剤を留去、次に Kp 138~142°/17 mmHg の留分を集めた。酸塩化物の収量 17.2 g, 計算量の 92%。

2.1.3 p-トルイル酸 p-トルイル酸 13.6 g (0.1 Mol), 硫黄 5.1 g (0.16 Mol), 酢酸鉄 (III) 0.2 g, テトラクロルエタン 24 ml の混合物を還流下に 125~130° に加熱、攪拌下に塩素 20 g を約 3 時間を要して導入した。以下、2.1.1 と同様に処理して酸塩化物を分離した。Kp 95~105°/17 mmHg の留分を集めた。収量 11.3 g, 計算量の 74%, この他に高沸点物が副生しており、集めた主留分も加水分解して酸にした後に少量の塩素を含有するので、核の水素が塩素置換を受け

た酸の塩化物を含んでいると考えられる。

p-トルイル酸のように核にアルキル基を有する酸では、核の塩素化を伴ない易いので、この直接塩化法は適当では無いと考える。

2.2 芳香族ジカルボン酸

2.2.1 イソフタル酸 イソフタル酸 16.6 g (0.1 Mol), 硫黄 10.4 g (0.32 Mol, 一塩化硫黄 0.16 Mol に対応), 酢酸鉄 (III) 0.4 g, テトラクロルエタン 24 ml の混合物を還流下に 125~130° に加熱, 攪拌下に塩素約 30 g (0.42 Mol) を液中に通しながら 4 時間反応させた。テトラクロルエタン 40 ml を加えて反応物を溶解, 濾過, テトラクロルエタンで洗浄, 濾液と洗液とを合して蒸留, 溶剤の大部分を回収, 次に減圧蒸留して Kp 136~142°/15 mmHg の留分を集めた。酸塩化物の収量 19 g, 計算量の 94%。

2.2.2 テレフタル酸 テレフタル酸は溶解性が著しく低い為に反応が困難であり, 五塩化リンや塩化チオニルとの反応による酸塩化物の製造の際にも可なり強い反応条件を必要とし, 製造に困難を感じる化合物である。

テレフタル酸塩化物の工業的な重要性から, 反応条件の検討を行なった。テレフタル酸に対する硫黄の量と酸塩化物の収率との関係を明らかにする為に, 硫黄の量を変えて反応させ酸塩化物の収量を求めた。

テレフタル酸 16.6 g (0.1 Mol), 硫黄の所定量, 酢酸鉄 (III) 0.4 g, テトラクロルエタン 24 ml の混合物を還流下に 125~130° に加熱, 所定量の塩素を徐々に通しながら 3~4 時間反応させた。反応終了後に温時にテトラクロルエタン 40 ml を加えて反応物を濾過, テトラクロルエタンで洗浄, 濾液と洗液とを合して蒸留, 溶剤を回収した後に減圧蒸留して Kp 138~144°/14 mmHg の留分を集めた。この反応で硫黄の量を 6.4 g (0.2 Mol, 一塩化硫黄 0.1 Mol に対応), 9.6 g (0.3 Mol, 一塩化硫黄 0.15 Mol に対応), 12.8 g (0.4 Mol, 一塩化硫黄 0.2 Mol に対応), 16.0 g (0.5 Mol, 一塩化硫黄 0.25 Mol に対応) と変化させて反応させ, 酸塩化物の収率を求めた。その結果を, Tabelle I に示す。

硫黄の量が多い程酸塩化物の収率は上昇しているが, 硫黄の量が 6.4 g の場合でも収率は 90% を示しており, 塩化硫黄一塩素併用法と殆んど同じ高い収率を示すことが明らかになった。

Tabelle I. Reaktionsbedingungen und Ausbeute von Terephthalsäuredichloriden

Terephthalsäure (g)	Schwefel (g)	Chlor (g)	Reaktionsdauer (Std.)	Ausbeute (%)
16.6 (0.1 Mol)	6.4 (0.2 Mol)	25 (0.35 Mol)	3	90
" "	9.6 (0.3 Mol)	30 (0.42 Mol)	3	93
" "	12.8 (0.4 Mol)	40 (0.56 Mol)	4	97
" "	16.0 (0.5 Mol)	40 (")	4	98

2.3 脂肪族モノカルボン酸

酢酸から酪酸までの低級脂肪酸では, カルボン酸 0.1 Mol, 硫黄 2.5 g (0.078 Mol), 酢酸鉄 (III) 0.2 g を 115° に加熱, 攪拌下に塩素 15 g (0.22 Mol) を約 3 時間を要して徐々に導入し, 同時に反応生成物を留出させ, 留出物を再留して酸塩化物を得た。なお硫黄の量を増加させた場合も酸塩化物の収率は変わらなかった (Tabelle II)。

Tabelle II. Reaktionsbedingungen und Ausbeute von aliphatische Karbonsäurechloriden

Karbonsäure (0.1 Mol)	Schwefel (g)	Chlor (g)	Kochpunkt von Reaktionsprodukten	Ausbeute von Säurechloriden (g) (%)
Essigsäure	2.5 (0.078 Mol)	15 (0.22 Mol)	45~ 52°	7.5 95
”	5.1 (0.16 Mol)	” ”	”	7.4 94
Propionsäure	2.5 (0.078 Mol)	” ”	73~ 78°	7.9 85
”	3.0 (0.094 Mol)	” ”	”	7.8 84
n-Buttersäure	2.5 (0.078 Mol)	” ”	96~102°	7.8 73
”	3.0 (0.094 Mol)	” ”	”	7.8 73

カプロン酸とカプリン酸では酸塩化物の沸点が高く、生成した酸塩化物を反応中に留出させることは困難なので、還流下に塩素を導入して反応させた。

カルボン酸 0.1 Mol, 硫黄 4.8 g (0.15 Mol), 酢酸鉄 (III) 0.2 g を還流下に 125~130° に加熱、攪拌下に塩素約 15 g (0.21 Mol) を徐々に 2½ 時間を要して通し、反応終了後に四塩化炭素 20 ml を加えて濾過、四塩化炭素で洗浄、濾液と洗液とを合して蒸留し酸塩化物を集めた。カプロン酸塩化物 (Kp 140~145°) の収率約 27%, カプリン酸塩化物 (Kp 93~100°/8 mmHg) の収率約 12%。

酢酸、プロピオン酸などの低級脂肪酸からは良い収率で酸塩化物を得たが、炭素数が多くなると酸塩化物の収率は著るしく低下することが明らかになった。

2.4 脂肪族ジカルボン酸

アジピン酸について、触媒として酢酸鉄 (III)-ピリジンを用いて直接塩素化を試みた。反応条件を検討したが酸塩化物を分離できなかった。

3. ま と め

鉄塩触媒の存在下にカルボン酸、塩素、硫黄の直接反応による酸塩化物の合成を検討した。

芳香族モノカルボン酸の安息香酸、p-ニトロ安息香酸、ジカルボン酸のイソおよびテレフタル酸は硫黄、酢酸鉄 (III)、テトラクロルエタンの混合物に 125~130° で塩素を通すことにより、また低級脂肪酸の酢酸とプロピオン酸は、酢酸鉄 (III)、硫黄の混合物に塩素を通して、生成した酸塩化物を留去することにより良い収率で酸塩化物を得た。

文 献

- 1) 上田良夫：高分子化学, 23 (昭 49), p. 389.
- 2) 松田敏雄, 岡坂秀真, 高田善之：工化誌, 72 (1969), p. 2502.
- 3) 松田敏雄, 成瀬昭一, 林 征男, 高田善之：日化誌 (1974), p. 198, 日特公昭, 41-21770, 43-209, 43-12123.
- 4) 松田敏雄, 横田和明, 高田善之：工学部研究報告 (昭 53), 87, p. 151, 日特公昭, 43-18693.