

酢酸フェニル水銀の生成反応について

浅 岡 忠 知
平 山 和 夫

On the Synthetic Reaction of Phenyl Mercuric Acetate

Tadatomo ASAOKA
Kazuo HIRAYAMA

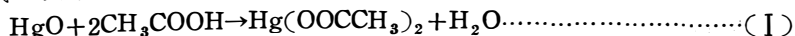
We have considerable interest for the synthetic reaction of phenyl mercuric acetate using the substitution reaction between aromatic hydrogen and mercury, that is, mercuriation which is regarded as one representative of metalation reaction. This simple study is carried out for the purpose of investigating synthetic condition and furthermore learning any meaning for this reaction. For this, we observed the effect of stirring, quantities of mercuric oxide used and time of reaction on the synthetic reaction of phenyl mercuric acetate starting from benzene, glacial acetic acid and mercuric oxide. The outline of the results obtained are summarized in the following:—

- (i) For this reaction comprising the heterogeneous reaction course between solid and liquid, the effect of stirring is regarded as an important factor and the gentle boiling of liquid phase had good results.
- (ii) The effective ranges for the quantities of mercuric oxide used at some definite conditions are inquired. For the fixed quantity of other reactants i.e. 0.45mol benzene and 1.75 mol glacial acetic acid, 0.05 ~ 1.25 mol mercuric oxide are observed preferable quantities. Then, the optimum ranges are observed varying somewhat according to the other conditions, that is, effect of stirring and time of reaction.
- (iii) About 6—7 hours are recommended as the time of reaction.

1. 緒 言

酢酸フェニル水銀は農薬、殺菌剤及び防黴剤としての用途を有し諸所に於て製造されている。そしてその製造には所謂芳香族炭化水素の水銀化の反応と云われる環水素と水銀との置換反応が専ら用いられている。この水銀化の反応は芳香族炭化水素の金属化反応の中の重要位置を占めるもので可成り興味深い故、この反応の研究の予備課程と云う意味も含めてこの小研究を行つたものである。

酢酸フェニル水銀の生成法としては古くからジフェニル水銀と氷酢酸との加熱による方法やベンゼンを乾燥した酢酸水銀と 110 °C に長時間加熱する方法等が知られているが、¹⁾ 製法として用いられているのは氷酢酸を含むエチルアルコールの存在でベンゼンと酢酸水銀とを煮沸する方法とベンゼン、氷酢酸及び酸化第二水銀（以下単に酸化水銀と記す）の三原料を混じて加熱反応させる方法とである。後者は次の (I)、(II) 両式により前者は (II) 式のみによるものであるが、両者共 (II) 式の水銀化反応による点は同じである。



本報に於ては後者即ち酸化水銀を用いる方法について、攪拌の有無、酸化水銀の使用量及び反応

時間につきその収量や収率に及ぼす影響を調査した。

2. 実 験

(i) 実験試料 ベンゼン、氷酢酸及び酸化水銀共試薬級品を使用した。

(ii) 実験装置 内容 300cc の三口フラスコの中央の口には攪拌器、一方の口には温度計、他方の口には逆流冷却器をつけこれを湯浴により加熱。

(iii) 実験方法 ベンゼンと氷酢酸を反応容器中に入れ湯浴で 50~60°C にしてこれに酸化水銀を添加すると約20分で溶解するからこれを所定温度に上昇させて所定時間反応させる。反応条件は次の如く概括される。

ベンゼン使用量	40c.c. (35g=0.45mol)
氷酢酸使用量	100c.c. (105g=1.75mol)
酸化水銀使用量	5.4g, 7.2g, 10.8g, 16.2g, 21.6g, 27.0g 及び 32.4g
反 応 時 間	6hrs, 9hrs その他
反 応 温 度	95~97°C
攪 拌	攪拌する場合 (250~300r.p.m) と攪拌しない場合

反応時間後、油浴上でベンゼンと氷酢酸等の混合物の大部分を溜去して約五分の一容に濃縮しこれを冷水中に投入して酢酸フェニル水銀を白色晶として析出させ、濾過・水洗及び乾燥後秤量する。乾燥は 100°C 迄で行つて可及的熱分解を避け、融点 146°C (純品は 149°C) のものを得ている。水銀の定量よりしてこのものの純度は 98~99% と推定された。

(iii) 実験結果 酸化水銀の使用量の影響については 9 時間、6 時間及び攪拌、無攪拌の夫々の場合につきまとめれば表-1 及び表-2 の結果がえられる。

表-1 酸化水銀の使用量の影響-I 9時間反応の場合

酸化水銀の使用量		攪 拌 の 場 合		無 攪 拌 の 場 合	
g	mol	収 量 g	収 率 %	収 量 g	収 率 %
5.4	0.025	5.8	69	5.5	66
7.2	0.033	7.4	66	6.7	60
10.8	0.050	13.4	80	11.2	67
16.2	0.075	18.6	74	18.4	73
21.6	0.100	25.5	76	27.4	82
27.0	0.125	—	—	—	—
32.4	0.150	18.5	73	32.2	64

表-2 酸化水銀の使用量の影響-II 6時間反応の場合

酸化水銀の使用量		攪 拌 の 場 合		無 攪 拌 の 場 合	
g	mol	収 量 g	収 率 %	収 量 g	収 率 %
5.4	0.025	4.2	50	5.6	67
7.2	0.033	8.5	76	6.4	57
10.8	0.050	13.1	78	12.8	76
16.2	0.075	—	—	—	—
21.6	0.100	27.8	83	29.2	87
27.0	0.125	—	—	31.4	75
32.4	0.150	37.6	76	29.0	58

反応時間の影響についての実験結果をまとめたのが表-3である。

表-3 反応時間の影響 (酸化水銀の使用量 21.6g)

反応時間 hrs	3	4	5	6	7.5	9
収量 g	21.8	23.6	26.6	29.2	28.4	27.4
収率 %	65	70	79	87	85	82

表-1 及び 2 より図-1 が、表-3 より図-2 が得られる。

3. 実験結果の考察

図-1 より先ず攪拌の有無について可成りの差のある事が知られる。これはこの反応は反応開始後50分程して白色綿状結晶を生成し始め、この量は次第に増加するが又減少に転じて約3時間後には消失する事が認められ、この事は反応過程中に酢酸水銀の固相が関与する不均一反応があると推定される事から期待された所である。そして無攪拌の方が収率大なる領域があり而かもそれが収率の高い範囲である事は、反応の律速段階たる素反

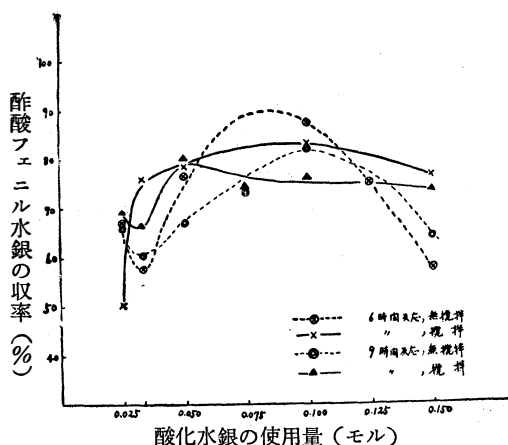


図-1 酸化水銀の使用量と収率の関係

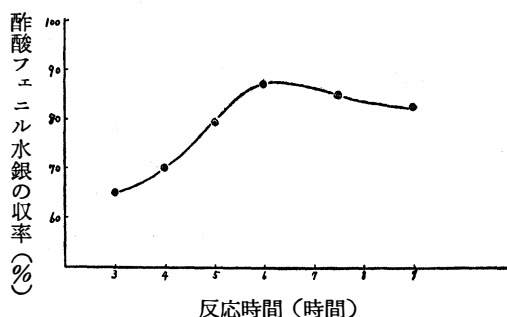


図-2 反応時間と収率の関係
(無攪拌, 酸化水銀使用量 21.6gの場合)

応が固液界面で起るものであつて両者の接触時間が重要な問題になるために、攪拌器による攪拌でなく液相のかるい煮沸によるゆるい攪拌程度が有効であつたと推察される。次に酸化水銀の使用量の関係については大体 0.05~0.125mol の範囲が適当であり、攪拌の場合にはその範囲の中が広く無攪拌の場合にはその中が狭い事が判つた。これも機械的攪拌を行つた場合には固相の量の増加がそれ程影響しない事が大きい要素と推定される。

更に反応時間の影響は図-1 からは9時間よりは6時間の方がよく、図-2 からは約6~7時間が適当である事が認められる。これは反応時間が必要以上に長くなると収率が低下するのは恐らく一旦生成した酢酸フェニル水銀の熱分解のためと推定される。この事は生成物を乾燥する際の温度を慎重にしないと分解する事実からも支持される。

4. 総括

(i) ベンゼン、氷酢酸及び酸化第二水銀よりの酢酸フェニル水銀の生成反応につき、攪拌の有無、酸化水銀の使用量及び反応時間の影響を研究した。

(ii) この反応は固液間の不均一反応課程を含むために攪拌の影響があり、液相をゆるく煮沸する程度が有効と認められた。

(iii) 酸化水銀の使用量はベンゼン 0.45mol, 氷酢酸 1.75mol に対し 0.05~0.125mol 程度が適

当であり、他の条件即ち攪拌の有無や反応時間によつてそのうちの最有効部分に差異があるのが認められた。

(iii) 反応時間は約 6~7 時間が適当と推定された。

文 献

- 1) Beil XVI 954
- 2) Magnard : Journ, Am. Chem. Soc. **46**, 1510 (1924)
- 3) Brit. P. 325,846 (1928); U. S. P. 2,075,971 (1937); Fr. P. 843,092 (1939).