表 8 室温における $X_2Sn(CH_2CH_2CONHCH_2COOC_2H_5)_2$ 溶液の比電導度 ($\mu\Omega\text{cm}^{-1}$)

X	溶		媒	
	水 ^{a)}	DMF ^{b)}	エタノール ^{a)}	THF ^{b)}
I	2.8×10^3	5.5×10^2	93	0.2
Br	1.9 "	2.4 "	12	0.15
溶媒のみ	2.4	10	0.3	0.0

a) 飽和溶液 (0.01 mol/l 以下) b) 0.01 mol/l 溶液

(A) は極性の強い溶媒を用いるほどハロゲンが電離しやすい傾向を示した。

3 考 察

今回合成した 2 種の官能基—アミド基と、エステル基—をもつ有機スズ化合物 $X_2Sn[CH(R)CH(R')CONHCH_2COOC_2H_5]_2$ (A) をアミド基またはエステル基のうち、いずれか一つしかもっていない有機スズ化合物、 $X_2Sn(CH_2CH_2CONRR')_2$ (J) や $X_2Sn \cdot (CH_2CH_2COOR)_2$ (K) と比較すると、(A) 化合物は多くの点で (J) 化合物に似ており、(K) 化合物との共通性はあまり認められなかった。

たとえば、(A) 化合物の融点はいずれも 200°C 前後で比較的高く、(J) 化合物のそれと共通しており、(K) 化合物 (いずれも 150°C 以下) よりもかなり高い。

また (A) 化合物は (J) 化合物と同様にベンゼンや四塩化炭素に溶けにくい、(K) 化合物はベンゼンや四塩化炭素に溶ける。

アルカリに対する性質においても (A) 化合物は (J) 化合物と似ており、常温で水酸化ナトリウム水処理をしてもオキシドは沈殿せず、アミド基およびエステル基はともに加水分解を受けなかったが、(K) 化合物は簡単にエステル基の加水分解を受けて $Sn^{2+}(C_2H_5COO^-)_2$ 塩になった。

また (A) 化合物の IR スペクトルでは、アミド基は (J) 化

合物の場合と同様に、原料のそれよりも約 40cm^{-1} 長波長側へシフトしているが、(K) 化合物のエステル基が、原料のそれよりも約 70cm^{-1} 長波長側へシフトしているのに対し (A) 化合物のエステル基はシフトしていない。

以上のことから、(A) 化合物では、アミド基のカルボニルがスズに配位し、エステル基のカルボニルは配位していないで図 3 に模型的に示したような立体構造をとっているのではないかと考えられ、(A) 化合物中のエステル基が、原料エステルと同様な安定性を示す理由は、この分子構造に基づくものと考えられる。

図 3 6 配位構造

n-オクタノール中では (A) 化合物は安定で、長時間加熱しても加溶媒分解をほとんど受けず、エステル交換生成物 $I_2Sn(CH_2CH_2CONHCH_2COOC_8H_{17})_2$ (L) が得られ、また (L) は $ICH_2CH_2CONHCH_2COOC_8H_{17}$ (I') とスズとの反応でも得られるが、原料 (I') は結晶性が悪く、精製が困難であるから (L) 化合物を得るためには直接反応によるよりもエステル交換による方が適当であると思われる。

今回の実験データからみると、スズ化合物 (A) の側鎖メチル基の有無および位置の違いは、スズ化合物の性状にほとんど影響していないようであった。スズ化合物中での官能基の特異性は、スズと官能基との立体的な関係位置によって大きく左右され、官能基とスズとの間に相互作用がある場合にかぎって認められることを知った。

N-置換アミノベンゾフェノン類の新合成法

(昭和 42 年 6 月 30 日 受理)

津 田 稔^{*1}

N,N-ジアルキルアミノベンゾフェノン (DABP) は塩化ベンゾイルと *N,N*-ジアルキルアニリンを無水塩化アルミニウム触媒によって縮合する、いわゆるフリーデル-クラフツ反応によって合成することはできないとされている。本報告では、塩化アルミニウム-エーテル錯化合物を用いるフリーデル-クラフツ反応によって DABP が合成可能であり、反応は定量的に進むことを示した。新しい合成法とその反応条件は次のとおりである。無水塩化アルミニウム 4 mol のエーテル溶液に塩化ベンゾイル 1 mol を加え、これに *N,N*-ジアルキルアニリン 3 mol を滴下したのち、 45°C の水浴上で 30 分間かきまぜる。これを NaOH 水溶液中に落とし、水蒸気蒸留によって *N,N*-ジアルキルアニリンを回収したのち、DABP をエーテルで抽出する。収率は、塩化ベンゾイルに対してほぼ 100% である。同じ方法により、*N,N,N',N'*-テトラアルキルジアミノベンゾフェノンを収率よく合成できる。

1 緒 言

N,N-ジアルキルアミノベンゾフェノン (DABP) は、塩化ベンゾイルと *N,N*-ジアルキルアニリンを無水塩化アルミニウム触媒

によって縮合する、いわゆるフリーデル-クラフツ反応によって合成することはできないと考えられており¹⁾、ベンズアニリド (2.5 mol) と *N,N*-ジアルキルアニリン (8.5 mol) を $POCl_3$ (3.4 mol) の存在下、3 時間加熱する方法がとられている¹⁾。このさい、アニリンおよび過剰のジアルキルアニリンを回収するこ

*1 Minoru TSUDA 工業技術院東京工業試験所第七部：平塚市新宿。

1) 邦訳, "Organic Syntheses", Coll. 1, 229 (昭 18)。

とは困難である¹⁾。Shah らは、フリーデル-クラフツ反応によって DABP が合成できない理由を、生成したケトンがさらに、*N,N*-ジアルキルアニリンと反応してマラカイトグリーン系色素に変わるためであろうと考えた。彼らは、塩化ベンゾイルの代りにベンズアニリドと PCl_5 とから合成される塩化ベンゾイミジル (1 mol) を *N,N*-ジアルキルアニリン (2.5 mol) と AlCl_3 (1.25 mol) の存在下に 24 時間反応させると 80% 近い収率で DABP が得られることを示した²⁾。これは、 POCl_3 を触媒とする方法にくらべて 10% ほど高い収率である。この他、ベンズアニリドの代りに、*N*-アルキルベンズアミドを用いる方法や³⁾、グリニャール試薬を用いる合成法⁴⁾ が報告されているが、フリーデル-クラフツ反応によって DABP を直接に合成した報告は見当たらない。

これらの研究結果に反して、著者は、*N,N*-ジアルキルアニリンと塩化ベンゾイルを AlCl_3 によって縮合させる最も普通のフリーデル-クラフツ反応によって DABP がほぼ定量的に合成できることを見出した。この報告は、その新しい合成法に関するものである。

ここに見出された新合成法は DABP 以外の類似化合物の合成にも応用できるものと考えられるが、一例として、*N,N,N'*-テトラアルキルジアミノベンゾフェノン (TABP) の合成に応用を試みた。通常、TABP は、*N,N*-ジアルキルアニリン (4.3 mol) にホスゲン (1 mol) を通じて、*N,N*-ジアルキルアミノ塩化ベンゾイルを生成させたのち無水塩化亜鉛粉末 (0.3 mol) を加えて約 20 時間加熱することによって合成される⁵⁾。この場合は、通常のフリーデル-クラフツ反応によるケトンの生成反応^{6,7)} に比べて、触媒 (ZnCl_2) が著しく少量である。収率はミヒラーケトンの場合で 66% であるが、反応時間が長く、反応法 (加熱の方法) が複雑である。この場合にも、新しく見出した DABP の合成法を応用すると、短い反応時間で、あらかじめ生成した *N,N*-ジアルキルアミノ塩化ベンゾイルに対して 99% 近い収率で TABP が得られることがわかった。

- 2) R. C. Shah, J. S. Chaubal, *J. Chem. Soc.*, 1932, 650, 日本化学会編, “実験化学講座”, 18, 下, 丸善 (1958), 255.
- 3) H. H. Bosshard, Hch. Zollinger, *Helv. Chim. Acta.*, 42, 1659 (1959).
- 4) P. Grammaticakis, *Compt. Rend.* 235, 546 (1952).
- 5) 邦訳, “Organic Syntheses”, Coll. I, p. 110 (昭 18).
- 6) H. E. Fierz-David, L. Blangy, “Grundlegende Operationen der Farbenchemie”, 5 Aufl. S. 134 [Wien, 1943].
- 7) 小方, “新版有機反応論”, 丸善 (1962) p. 178.

2 実 験

2.1 試 薬

無水塩化アルミニウムは、市販 1 級試薬をそのまま用いた。*N,N*-ジメチルアニリンと *N,N*-ジエチルアニリンは市販試薬を使用時蒸留して用いた。蒸留後、10 日以上を経たものは使わなかった。エーテルと二硫化炭素は 1 級試薬から、使用時、共沸部分を除いて用いた。ホスゲンは液化ホスゲン (保土谷化学製) をそのまま用いた。

2.2 新しく提案した合成法

2.2.1 DABP の合成法 水銀シールしたカキマゼ機と滴下漏斗および冷却管 (塩化カルシウム管をつける) をつけた三つ口フラスコに乾燥エーテル 25 ml を入れ、氷冷下にかきまぜつつ無水 AlCl_3 19 g (4 mol 当量) を少しずつ加えて溶かす。このとき AlCl_3 は塊状のまま加えても差支えないが、著しく発熱するので十分冷却しなければならない。完全に AlCl_3 が溶けて黄色透明液になったら塩化ベンゾイル 5 g (1 mol 当量) を加える。このときは発熱しないから一度に全部を入れてよい。つぎに、*N,N*-ジメチルアニリン 13 g (3 mol 当量) を滴下漏斗に入れ、滴下する。このとき発熱するから、十分水冷し、エーテルが沸騰しない程度に滴下速度を調節する。約 20 分を要する。滴下終了後、45 °C の水浴に反応容器を移し、エーテルが軽く沸騰した状態で 30 分間かきまぜる。これで反応を終る。氷冷した水酸化ナトリウム水溶液に反応生成物を少しずつ注加する。遊離した *N,N*-ジメチルアニリンとエーテルを水蒸気蒸留によって回収したのち (蒸留はアニリン臭がなくなるまで行なう)、水層に残存する *N,N*-ジメチルアミノベンゾフェノンをエーテルで抽出する。抽出液は黄色である。ろ過したのち、エーテルを留去して微黄色結晶の粗生成物を得る。収率は塩化ベンゾイルに対してほぼ 100%。エタノールで再結晶し、微黄色針状晶を得た。mp 91.0~92.0 °C。

元素分析値 C 79.62%, H 6.33%, N 6.11%
 $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$ としての計算値 C 79.97%, H 6.71%, N 6.22%
 オキシム, メタノールで再結晶, mp 151.8~152.3 °C。

元素分析値 C 74.75%, H 6.52%, N 11.40%
 $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ としての計算値 C 74.97%, H 6.71%, N 11.66%
N,N-ジメチルアニリンの代りに、*N,N*-ジエチルアニリン 16 g (3 mol 当量) を用いて同様の操作を行なうと、*N,N*-ジエチルアミノベンゾフェノンが収率 99% で得られた。エタノールで再結晶すると淡黄色板状晶が得られた。mp 78.5~79.5 °C。

元素分析値 C 80.20%, H 7.23%, N 5.39%
 $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}$ としての計算値 C 80.60%, H 7.56%, N 5.53%

2.2.2 TABP の合成法

A. *N,N*-ジアルキルアミノ塩化ベンゾイルの合成 水銀シールしたカキマゼ機とガス導入管と排出管 (塩化カルシウム管をつける) と温度計をつけた四つ口フラスコに *N,N*-ジエチルアニリン 37.3 g (5 mol 当量) を入れ、かきまぜつつ、これにホスゲンを通ずる。このとき内部の温度が 24 °C 以上にならないように氷冷する。一定時間ごとに秤量して、5 g (1 mol 当量) のホスゲンが吸収されたら止める。ホスゲンの吸入を終えたのち、24~28 °C に保温し、24 時間かきまぜる。濃いあずき色となり沈殿が多量に生ずる。

B. TABP の合成 2.2.1 と同様の装置を用い、乾燥エーテ

ル 50 ml に無水塩化アルミニウム 33.4 g (5 mol 当量) を溶かす。A. で得た反応生成物を滴下漏斗に入れ、冷却しつつ、エーテルが沸騰しない程度に徐々に滴下する。約 1 時間かかる。A. で生じた沈殿は軟かいので滴下に支障はない。沈殿も全部滴下する。滴下終了後、反応容器を 45°C の水浴上に移し、30 分間かきまぜたのち、あとは 2・2・1 と同様に処理する。N, N, N', N'-テトラエチルジアミノベンゾフェノンの収率は、ホスゲンに対して 76%, A. で生成した N, N-ジエチルアミノ塩化ベンゾイル (2・3・1 参照) に対して 99% である。エタノールから再結晶し、黄色微小葉状品を得た。mp 95.5~96.5°C。

元素分析値 C 77.45%, H 8.51%, N 8.75%
C₂₁H₂₈N₂O としての計算値 C 77.74%, H 8.70%, N 8.63%

2・3 その他の実験

2・3・1 N, N-ジエチルアミノ塩化ベンゾイルの収率

N, N-ジエチルアニリン 37.3 g を 2・2・2・A. と同様に処理したのち、滴下漏斗に入れ、水 50 ml をかきまぜつつ、これに滴下する。45°C で 2 時間かきまぜたのち、11% NaOH 水溶液 100 ml を加える。水蒸気蒸留によって未反応の N, N-ジエチルアニリンを回収したのち、濃塩酸で中和し、生成した N, N-ジエチルアミノ安息香酸をエーテルで抽出する。ろ過したのちエーテルを留去し、灰白色の結晶を得る。ホスゲンに対しての収率は 77% である。エタノールから再結晶。mp 192.0~192.5°C (文献値 193°C)。

元素分析値 C 68.09%, H 7.75%, N 7.34%
C₁₁H₁₅NO₂ としての計算値 C 68.37%, H 7.82%, N 7.25%

2・3・2 通常のフリーデル-クラフツ反応法による実験

A DABP の合成 アセトフェノン類の合成法⁵⁾ にならって、二硫化炭素 25 ml と N, N-ジメチルアニリン 8.7 g (2 mol 当量) に無水 AlCl₃ 19 g (4 mol 当量) を溶かしたのち、これに 19°C の水浴上で塩化ベンゾイル 10 g (2 mol 当量) を少量ずつ滴下する。滴下終了後、20 分間かきまぜる。60°C の水浴に移し、3 時間かきまぜたのち、反応生成物を NaOH 水溶液に注加して未反応の N, N-ジエチルアニリンを水蒸気蒸留により回収した。残分をエーテルとふりまぜ、エーテル層を分け、エーテルを揮発させてタール状物質を得た。これをドライアイスとともに長時間放置すると、わずかに結晶を生じた。この反応法について、反応時間および反応温度を種々変化させて検討したが、最高収率は 45% に止まった。溶媒を二硫化炭素の代りにエーテルにすると収率はやはり低い、タール状物質が、非常に少なくなることがわかった。

Shah らの方法²⁾ にならって、塩化ベンゾイルと N, N-ジメチルアニリンを二硫化炭素に溶かしておき、これに AlCl₃ を添加する方法も試みたが、収率は 2% 程度であった。

B TABP の合成 無水 AlCl₃ 粉末の代りに AlCl₃ エーテル溶液を用いた。その理由は、これまでの実験で、AlCl₃ を粉末のまま用いるより、エーテル溶液とした方が触媒として有効であることが知られたからである。

N, N-ジエチルアニリン 37.3 g を 2・2・2・A. と同様に処理し、水冷下、これに無水塩化アルミニウム 33.4 g を乾燥エーテル 50 ml に溶解した溶液を 1 時間かかって滴下した。滴下終了後は、2・2・2・B. と同様に処理した。赤色油状物が得られ、結晶はまったく得られなかった。

3 結果と考察

3・1 試薬のモル比

3・1・1 DABP 2・2・1 の反応方法で N, N-ジメチルアミノベンゾフェノンの合成を行なったとき、塩化ベンゾイル、N, N-ジメチルアニリン無水 AlCl₃ のモル比による収率の変化を表 1 に示す。

表 1 N, N-ジメチルアミノベンゾフェノンの合成

実験 番号	モ ル 比			収 率 (%)
	塩化ベン ゾイル	N, N-ジメ チルアニ リン	塩化アル ミニウム	
1	1	1	2	27.3
2	1	2	2	63.8
3	1	2	3	71.3
4	1	2	4	27.5
5	1	3	2	タール状物
6	1	3	3	90.0
7	1	3	4	95.0

滴下終了後の反応時間：6 hr

式 (1) から塩化ベンゾイル 1 mol に対して 2 mol の N, N-ジメチルアニリンが必要であることが予想される。塩酸塩となった N, N-ジメチルアニリンは塩化ベンゾイルと反応しないとすれば、理想的な反応が行なわれた場合に、実験 1 で収率 50% が得られるはずであるが、実験値はかなり低い。同じモル比で反応温度を 22°C 以下に保って 6 時間の反応を行ない、収率 45% を得た例がある (2・3・2・A. 参照)。したがって、反応温度を抑えて注意深く反応を行なえば、式 (1) にはほぼ従う反応が起こるものと考えられる。それで、実験 2~4 では、塩化ベンゾイルと N, N-ジメチルアニリンの量を式 (1) と化学量論的に一致させ、AlCl₃ の量を変化させた。しかし、最も良い場合 (実験 3) で収率は 71% に止まった。この理由の一部は、塩化ベンゾイルや AlCl₃ に遊離塩酸が含まれていることや、またこれらが空気中の水分によって塩酸を発生するなど N, N-ジメチルアニリンの一部が塩酸塩となるためであろう。したがって、収率を上げるためには、式 (1) よりも N, N-ジメチルアニリンの量を増大させる必要がある。AlCl₃ の量が多すぎると収率が低下することは他のフリーデル-クラフツ反応と同様⁶⁾ である。AlCl₃ は生成したケトンのカルボニル基に配位する⁷⁾ とともにそのアミノ基にも配位するであろう。塩酸塩となった N, N-ジメチルアニリンのアミノ基には配位できないように思われる。このように考えると、反応に必要な塩化アルミニウムの量は少なくとも反応系に添加した N, N-ジメチルアニリンの量よりも多くなければならない^{*2}。市販の AlCl₃ は表面が空気中の水分で分解されており、配位した AlCl₃ は触媒としては不活性化されるから、反応系に加える AlCl₃ の量は、反応系に化学量論的に必要な N, N-ジメチルアニリンより 1/2~

*2 反応が式 (1) に従って進むとすると、発生する塩酸の量は、塩化ベンゾイルと等モル量である。したがって、塩酸塩になる N, N-ジメチルアニリンの量と塩化ベンゾイルの量、すなわち、生成するケトンのカルボニル基の量とは等しい。

1 モル当量多ければ良い結果を与えるであろう。実験 6~7 は、この予想に一致している。反応系中の AlCl_3 の量が、 N,N -ジメチルアニリンより少ないと、後記する理由から必ずタール状物質が多量に副生し、結晶はまったく得られなくなる (実験 5)。

3.1.2 TABP 3.1.1 で考察したように、塩酸塩となった N,N -ジアルキルアニリンが、ケトンに変化しないとすれば、式 (2), (3) により、1 mol のホスゲンから 1 mol の TABP が生成するためには、4 mol の N,N -ジアルキルアニリンが必要になる。3.1.1 で考察したような理由で、収率を定量的にするためには、4 mol より多量の N,N -ジアルキルアニリンを反応系に加える必要がある。 AlCl_3 の量について、3.1.1 と同様の考察を行なうと、必要な AlCl_3 の量は、反応系に加える N,N -ジアルキルアニリンの量から、式 (2) によって生成する N,N -ジアルキルアミノ塩化ベンゾイルの当量を差引いた量よりも少なくない量ということになる^{a)}。表 2 に、2.2.2 の反応方法によって得た実験結果を示す。この場合も AlCl_3 の大過剰は収率の減少をもたらす。実験結果は予想に一致しており、式 (2) の反応が改善されれば TABP はさらに収率よく合成できることになる。

表 2 N,N,N',N' -テトラエチルジアミノ
ベンゾフェノンの合成

実験 番号	モ ル 比			収率 ^{b)} (%)
	ホス ゲン	N,N -ジエチ ルアニリン	塩化アル ミニウム	
8	1	5	4	76
9	1	5	5	99
10	1	5	6 ^{a)}	51

滴下終了後の反応時間: 30 min

a) この場合のみエーテルの量は 60 ml である。

b) N,N -ジエチルアミノ塩化ベンゾイルに対して計算した。

3.2 反応条件

3.2.1 タール状物質生成の抑制 従来、DABP が AlCl_3 を触媒とするフリーデル-クラフツ反応で合成できないと考えられていた理由は、多量のタール状物質が生成するためである。2.3.2・A. で述べたように、従来の方法でも、反応温度を注意深く調節すれば、ある程度の量のケトンが結晶として得られる。しかし、反応時の発熱が大きいため、反応条件の調節が困難で再現性に乏しい。タール状物質は緑ないし藍色に着色しており、 N,N -ジアルキルアニリンを AlCl_3 とともに加熱すると同じ物質が得られる。これらのタール状物質の紫外線吸収スペクトルをくらべてみた結果、フリーデル-クラフツ反応のさいに得られるタール状物質にはかなりの量の DABP が含まれていることがわかった。生成した DABP は、タール状物質が存在するために結晶化が妨げられ、分離できないのである。したがって、フリーデル-クラフツ反応で DABP を合成するにはタール状物質の生成を抑制すればよいことになる。前述したように、反応時の温度を低く抑えればかなりの量の結晶状 DABP が得られるので、沸点が低い反

*3 式 (2), (3) より、4 mol の N,N -ジアルキルアニリンから 1 mol のケトンと 2 mol の塩酸塩が生成する。1 mol のケトンには、3 mol の AlCl_3 が付加する。一方、過剰の N,N -ジアルキルアニリンには当量の AlCl_3 が付加する。式 (3) の反応は、ほぼ定量的であるから、モル数の計算には生成する N,N -ジアルキルアミノ塩化ベンゾイルのみを考えればよい。いま、ホスゲンからの酸塩化物の生成率は 77% であるから、1 mol のホスゲンと 5 mol の N,N -ジエチルアニリンを用いたときの AlCl_3 の必要量は $5 - (1 \times 0.77) = 4.23$ mol より多い量ということになる。

応溶媒を用いればこの条件を実現することができる。二硫化炭素 (bp 46.25°C) の代りにエーテル (bp 34.6°C) を溶媒に用いるとタール状物質がほとんど生じないことが確かめられた (2.3.2・A 参照)。

実験 5 の例でわかるように、反応系中の塩化アルミニウムの量が N,N -ジアルキルアニリンの量より少なくなるとタール状物質が生成する。実験 5 では、反応の初期には AlCl_3 の量が N,N -ジアルキルアニリンよりも多いが、後半には N,N -ジアルキルアニリンよりも少なくなる。実験 7 の処方を用い、最初に N,N -ジアルキルアニリンの全量を反応系に加えておき、 AlCl_3 のエーテル溶液を徐々に滴下していき、最終的に AlCl_3 の量を N,N -ジアルキルアニリンの量より多くしても、やはり多量のタール状物質が生成する。つまり、反応系中の遊離 N,N -ジアルキルアニリン (塩酸塩は存在してもよい。実験 8 参照) の量は常に反応系中に存在する AlCl_3 の量よりも少なくなければならない。この条件は、TABP の合成にさいしてもあてはまる (2.3.2・B. 参照)。

3.2.2 溶媒 エーテルは沸点が低く、反応温度を調節するのに都合が良い性質を持つとともに、無水 AlCl_3 の良溶媒である。エーテルに無水 AlCl_3 を加えると著しい発熱を伴い、微黄色の透明な溶液となる。このことから、エーテルは無水 AlCl_3 とかなり安定な錯化合物を形成するように思われる。 AlCl_3 のエーテル溶液に塩化ベンゾイルを添加してもまったく発熱しない。

無水 AlCl_3 を CS_2 に加えても発熱せず、ほとんど溶けない。これに塩化ベンゾイルを加えると AlCl_3 が少し溶け、黄色くなるが発熱はしない。小方は、 AlCl_3 と塩化ベンゾイルとが結合して錯化合物を形成すると考えている⁹⁾ が、以上に述べた実験結果から考えるとこれは不安定な錯化合物であろうと思われる。

AlCl_3 -エーテル溶液に塩化ベンゾイルを加えたのち、 N,N -ジアルキルアニリンを加えると著しく発熱する。塩化ベンゾイルが存在しなくても、発熱は著しいので、 AlCl_3 のアミノ基への配位は、エーテルとの結合よりさらに安定であるように思われる。

AlCl_3 -エーテル錯化合物のフリーデル-クラフツ反応に対する触媒能力は大きく、反応 (式 (1) あるいは式 (3)) は、ごく短い時間で終了するようである。

3.2.3 反応時間 実験 7 と同一条件で、 N,N -ジメチルアニリンの滴下を終了した後の反応時間の変化に伴う収率の変化を表 3 に示す。反応は N,N -ジメチルアニリンを滴下した瞬間に完結するようで、滴下終了後の反応時間はほとんど関係がないことがわかる。

表 3 反応時間による N,N -ジメチルアミノ
ベンゾフェノンの収率

実験番号	滴下終了後の反応時間	収率 (%)
11	10 (min)	98
12	30 ("	100
13	1 (hr)	91
14	3 ("	98
15	6 ("	95

試薬のモル比 塩化ベンゾイル: N,N -ジメチルアニリン: $\text{AlCl}_3 = 1:3:4$
溶媒: エーテル

(昭和 41 年 4 月、日本化学会第 19 年会講演)

本報告の実験を行なうにあたり、横田 晃氏の協力を得た。元素分析は杉田平助技官に依頼した。あわせて厚く謝意を表する。

8) 小方, “新版有機反応論”, 丸善 (1962), p. 184.