







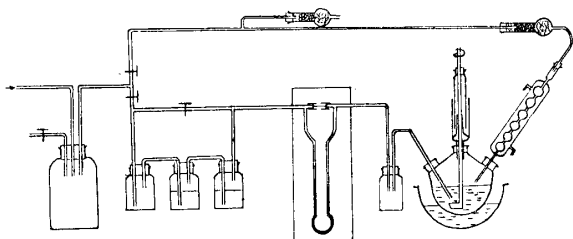
## パラトルオールスルホクロリドの塩素化について

村 田 淳


破傷風、ガス壊疽などの嫌気性菌に著効のあるホモスルファミン〔 $\text{H}_2\text{NO}_2\text{S}$ -- $\text{CH}_2\text{NH}_2$   $\text{HCl} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ベンジルアミンパラスルファミドの塩酸塩〕をパラトルオールスルホクロリドの直接塩素化によりベジルクロリドパラスルホクロリドとなし、更にアンモニアにてアミノ化して、ベンジルアミンパラスルファミドとする目的でパラトルオールスルホクロリドの塩素化の諸条件につき検討した。パラトルオールスルホクロリドを利用してホモスルファミンを得る研究は I・G の特許の他天竺、飛田両氏が<sup>1)</sup> $\text{CH}_3$ -- $\text{SO}_2\text{Cl}$  を塩素化して  $\text{ClCH}_2$ -- $\text{SO}_2\text{Cl}$  を得て、このアミノ化について報告があり、又、飛鋪、小堀両氏が<sup>2)</sup> $\text{CH}_3$ -- $\text{SO}_2\text{NH}_2$  と  $\text{CH}_3$ -- $\text{SO}_2\text{NCl}_2$  とを過酸化ベンゾイルを触媒として反応せしめ  $\text{ClCH}_2$ -- $\text{SO}_2\text{NH}_2$  を得ているにすぎない。

著者等は昭和17年以来戦時中四塩化炭素溶液内で直接塩素ガスを日光直射下又は散光下に通じ四塩化炭素溶液の沸騰温度にて側鎖置換反応が有利に進行することを確め、諸条件を検討した。

### 1. 実験装置ならびに操作



第 1 図 塩素化実験装置

PTSC ( $\text{CH}_3$ -- $\text{SO}_2\text{Cl}$  の略称 m.p.67~68°C) 100g と四塩化炭素を図の如く 500cc 三口フラスコにとり触媒として  $\text{PCl}_5$  5g を加え、攪拌しながら湯浴上で内部温度 80~81°C に加熱し乾燥塩素ガスをフローメーターを通して送り塩素化を行う。

反応終了後、フラスコ内容物を取り出し1ℓ分液ロートに入れ、水約20~30cc宛にて4回、最後に水20~30ccで4~5回洗浄し、これを1ℓ三口フラスコに移し粒状塩化カルシウム約10~15gを加えて密栓して一昼夜放置脱水し濾過して塩化カルシウムと分離し残渣は四塩化炭素約20ccで1回洗浄し、先の四塩化炭素溶液と合併し、これを1ℓ枝付フラスコに移し水流ポンプ減圧約150mm Hg下、湯浴上にて加熱し大部分の四塩化炭素を回収除去する。次に200ccクライゼンフラスコに移し、リービッヒ冷却器を付し減圧分溜する。最初約100mmHgで $\text{CCl}_4$ を完全に除去し10mmHg以下の減圧下で分溜した。即ち10mmHg下で100°C以下、100~120°C、120~140°C、140~150°C

(主として未反応物), 150~160°C, 160°C以上の各溜分に分溜した。

160°C以上/10mmHgの溜分は固化しており, リグロインから再結晶すると m.p.57~58°Cの無色針状結晶が約85%の収率で得られ, これは目的とする反応生成物  $\text{ClCH}_2\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{SO}_2\text{Cl}$  である。

## 2. 実験結果ならびに考察

### 2.1 塩素通過量に対する影響 (直射光線下)

表 1. 塩素通過量の影響

PTSC 100g,  $\text{CCl}_4$  200cc, 反応温度 81~82°C

溜出温度°C	塩素量 時間 hr	生成量				
		2.5mol	2.0mol	1.5mol	1.0mol	0.7mol
		6.25	5.03	3.51	2.34	1.47
(1)	~ 100/10mmHg	2.8	2.3	1.8	4.1	7.0
(2)	100~120/10mmHg	31.7	25.4	13.2	4.1	6.0
(3)	120~140/10mmHg	8.4	10.8	11.4	10.9	13.8
(4)	140~150/10mmHg	4.6	4.2	6.7	11.0	13.1未反応物
(5)	150~160/10mmHg	4.7	3.6	9.7	7.2	18.3
(6)	160以上/10mmHg	32.7	38.0	40.0	42.8	25.9主反応物
	計	84.9	84.3	82.8	80.1	84.1

塩素量少きとき (0.7mol以下) は目的物の収量少く, 未反応物多く, 塩素量多きときは低沸点の副反応物多く, 未反応物は少くなり, 目的物の収量も減少する。1.0~2.0molの範囲が適するようであるが, 1.0~1.5molの範囲が最適と考えられる。

### 2.2 光線の影響 (塩素量1.5mol)

表 2. 光線の影響 (塩素量1.5mol)

PTSC 100g,  $\text{Cl}_2$  通過速度 80cc/mm,  $\text{CCl}_4$  200cc, 温度 81~82°C

溜出温度°C	光線 時間 hr	生成量		
		直射 (日光)	散光	遮光
		3.51	3.47	3.47
(1)	100以下/10mmHg	1.8	1.7	5.0
(2)	100~120/10mmHg	13.2	8.8	0.8
(3)	120~140/10mmHg	11.4	15.0	31.1
(4)	140~150/10mmHg	6.7	14.4	21.5
(5)	150~160/10mmHg	9.7	12.4	14.8
(6)	160以上/10mmHg	40.0	27.8	13.2
	計	82.4	80.1	86.4

塩素導入量 1.5mol, 同通過速度 80cc/min, 温度 81~82°C においては遮光下でも反応するが未反応物が多くなり, 目的物は10数%以下, 散光下では遮光下よりも比較的目的物の収量は増加するが, 直射光線下が最大収量を与える。

### 2.3 触媒の影響 (塩素量1.5mol)

表 3 触媒の影響

PTSC 100g,  $CCl_4$  200cc,  $Cl_2$  通過速度 80cc/mm, 温度81~82°C

光線 触媒 時間 溜出温度 °C	主 成 物							
	直 射 光 線							散 光
	$PCl_5$ (10g)	$PCl_5$ (5g)	P	$KClO_3$	$NH_4Cl$	$SbCl_3$	なし	$PCl_5$ (5g)
	3.51	3.51	3.49	3.51	3.51	3.50	3.51	3.51
(1) 100° 以下/10mmHg	4.2	1.3	6.1	4.2	7.4	1.8	1.8	(95~105) 7.3
(2) 100~120°/10mmHg	10.9	13.0	22.3	24.3	34.1		13.2	(105~125) 13.3
(3) 120~140°/10mmHg	13.2	14.0	14.3	13.6	10.1	9.3	11.4	(125~144) 12.7
(4) 140~150°/10mmHg	7.8	5.7	4.9	3.9	3.4	26.3	6.7	(144~154) 6.7
(5) 150~160°/10mmHg	12.6	6.6	3.1	3.9	3.0	58.3	9.7	(154~164) 4.0
(6) 160° 以上/10mmHg	40.5	43.3	41.6	38.4	37.6		40.0	(164~ ) 42.9
計	89.2	83.9	92.3	88.3	95.6	95.7	82.8	86.9

$Cl_2$ 通過量1.5mol $Cl_2$ , 通過速度80cc/mm, 温度81~82°C, PTSC 100g,  $CCl_4$  200ccの条件下で $PCl_5$ , P,  $KClO_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $SbCl_3$ , 無触媒について比較したのであるが $PCl_5$ が最も収量よく副反応物の生成比較的少く, 他は目的物の収量余り差はないが副反応物が相当程度生ずるに至る。散光下でも $PCl_5$ の存在により収量相当よくなる。無触媒でも $CCl_4$ の沸点下において略同程度の収率が得られる。 $SbCl_3$ の場合にはほとんど得られない。 $CCl_4$  160cc を回収, 回収率80%。

### 2.4 四塩化炭素使用量の影響 ( $Cl_2$ 1.5 mol)

$CCl_4$ の沸点においては溶媒は多い程好結果を得る。無溶媒下では温度を高く(130°C)することが出来るので塩素化がよく行われるため収量は略同じとなる。散光下でも $PCl_5$ の使用により相当量の収量がある。

表 4 PTSC 100g,  $Cl_2$ 通過速度 80cc/min, 温度 81~82°C

溜出温度°C	光線 触媒 $CCl_4$ 使用量 cc	生成量					$PCl_5$ (5g)
		直射光線				散光	
		400	300	200	100		
(1) 100°C以下/10mmHg	4.3	1.6	1.8	} 3.0	} 8.3	2.6	
(2) 100~120°C/10mmHg	12.1	16.7	13.2			5.3	
(3) 120~140°C/10mmHg	11.0	14.5	11.4	8.9	7.9	15.7	
(4) 140~150°C/10mmHg	4.4	4.5	6.7	19.3	17.1	16.5	
(5) 150~160°C/10mmHg	4.9	4.0	9.7	14.3	14.2	15.2	
(6) 160°C以上/10mmHg	41.1	43.0	40.0	32.2	40.9	37.9	
計	77.8	84.3	82.8	78.7	88.4	93.2	

2.5 塩素通過速度による影響 ( $Cl_2$  1.5mol)表 5 PTSC 100g,  $CCl_4$  200cc,  $PCl_5$  5g, 温度 80~82°C

溜出温度°C	光線 速度 時間 hr	生成量				
		直射光線				散光
		150 cc/min	100 cc/min	80 cc/min	60 cc/min	
		2.03	3.04	3.51	5.08	2.02
(1) 100以下 /10mmHg		3.2	2.6	1.8	6.6	6.2
(2) 100~120//		10.6	11.8	13.2	6.0	10.3
(3) 120~140//		13.0	12.1	11.4	4.5	12.0
(4) 140~150//		9.0	8.6	6.7	6.6	6.9
(5) 150~160//		7.0	7.8	9.7	11.4	10.7
(6) 160以上 //		40.1	40.5	40.0	39.9	34.9
計		82.9	83.4	82.8	74.8	81.0

$Cl_2$ 量1.5 mol, PTSC 100g,  $CCl_4$  200cc, 60~150cc/min の通過速度の範囲では  $Cl_2$ 量の同じ時は余り影響ない。

本研究は昭和26年4月7日日本化学会第四年会にて講演発表したものである。実験に協力された小河靖博氏に感謝する。

## 引用文献

- 1). 天笠. 飛田 : 工化誌, 52, 114 (昭24)
- 2). 飛鋪. 小堀 : 科研報, 29, 219 (昭28)