

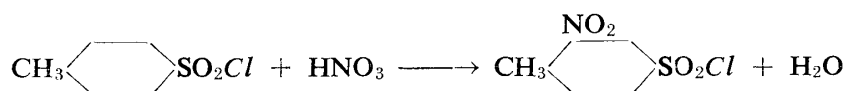
# パラトルオールスルホクロリドのニトロ化について

村 田 淳

パラトルオールスルホクロリドの直接ニトロ化に関する文献は殆んど見当たらないので、混酸によるニトロ化を行い、2-ニトロトルオールスルホクロリド  $\text{CH}_3\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{SO}_2\text{Cl}$ 、2,6-ジニトロトルオールスルホクロリド  $\text{CH}_3\langle\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\rangle\text{SO}_2\text{Cl}$  を得た。

## 1. PTSCのニトロ化による 2-ニトロトルオールスルホクロリドの合成

### 1.1 実験操作



0.5ℓ ビーカー或は三ツ口フラスコに、濃硝酸 (d=1.51) 50g と 98% 硫酸 (d=1.84) 100g の混酸を入れ攪拌しながら PTSC の粉末結晶 50g を少量ずつ徐々に添加する。発熱反応にて温度上昇する故外部より冷水にて冷却し 20°C 附近に調節する。

添加時間はなるべく短い方がよく 10~20 分間にて終る。添加終了後反応を完結するため更に 60 分間攪拌放置する。上層に淡黄色乳濁油状物が分離するので下層の淡黄色透明酸液を除いて、同量の水と 4 回洗滌し次に 1%  $\text{NaCO}_3$  溶液の同量と 5 回洗滌し最後に水にて 4 回洗滌する。粒状  $\text{CaCl}_2$  を加えて脱水し黄色油状物 58g を得る。収率 95%

### 1.2 実験結果ならびに考案

第 1 表 PTSCニトロ化

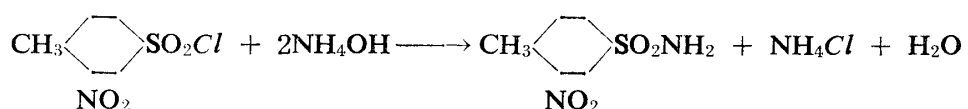
条件 番号	PTSC	混 酸		反応 温度 °C	反 応		生 成 物			備 考
		$\text{HNO}_3$ d=1.512	$\text{H}_2\text{SO}_4$ d=1.839		滴下 時間 hr	放置 時間 hr	粗収 量 g	精製 収量 g	収率 %	
1	20	※ 20	10	0	0.5	1	23	15	61	※ $\text{H}_2\text{SO}_4$ 20g に PTSC をとがす ※ $\text{H}_2\text{SO}_4$ 50g に PTSC をとがす } PTSC に混酸滴下 } 混酸中に添加
2	20	20	40	18	0.5	1	23	18	73	
3	20	20	40	10			25	20	81	
4	50	※ 50	50	0			62	50	80	
5	50	50	100	15			66	49	80	
6	200	200	400	16			268	238	96	
7	200	200	400	15	2	2	242	224	90.7	
8	200	200	400	13	1.5	2	247	227	91.9	
9	300	270	600	12	1.5	1.5	394	365	98.7	
10	600	550	1200	15	2/3	1.5	720	699	94.3	
11	200	170	400	12	5/12	2.5	259	228	92.3	
12	200	130	180	10	1/4	2	278	243	98.4	
13	200	90	170	11	1/3	1.5	277	243	98.4	
14	200	80	160	10	13/60	2	281	246	99.6	

PTSCの結晶の中に滴加するとき反応温度の上昇急激に起り、また試料の攪拌も混酸約3量を加え終るまでは完全に溶解せず不十分となり易い。※は最初 PTSC の結晶を  $H_2SO_4$  中に懸濁させて行つたものである。No.10よりNo.14までは混酸中に PTSC を添加したもので、反応温度の上昇も急激でないので添加時間も短く、収率も90%以上で結果がよい。油状物は寒剤にて冷却すると結晶となり m.p.33~34°C である。結晶状に析出さすためには同量の冷水と攪拌すれば結晶粉末となる。

#### 2-ニトロトルオールスルホクロリドの溶剤試験

ベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム、二硫化炭素、アセトン、氷酢酸、無水酢酸、エーテル、酢酸エチルエステル、ピリジン、ニトロベンゼンなどによく溶けメタノール、エタノールには常温にて難溶であるが、熱時可溶であり、石油エーテル、リグロインには不溶で熱時僅かに溶ける。

#### 2-ニトロトルオールスルホクロリドのアミノ化



試料 10g を 25% アンモニア水 10g と 35°C の温水中で攪拌しながら加えると発熱して 49°C となり一度全部溶解するが間もなく淡黄色沈澱を多量生ずる。2 hrs 放置後濾過し充分に水洗乾燥すると m.p.140~142°C の結晶が殆んど 100% 近い収率で得られる。

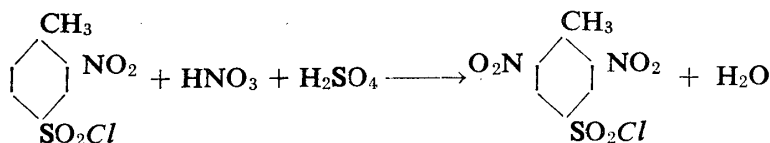
第 2 表 2-ニトロトルオールスルホクロリドのニトロ化

	$\text{CH}_3 \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{SO}_2\text{Cl}$ $\text{NO}_2$ g	25% $\text{NH}_4\text{OH}$ g	収 量 g	収 率 %	m. p. °C
1	10	3.5	7	76	140~142
2	20	7	15	82	140~142
3	20	10	15	82	141~142
4	10	7	9	98	142~143
5	50	50	42	86	142~143

収量の良くないのは  $\text{NH}_4$  塩となつて溶解するためで、酸性となして沈澱させれば 100% 近い収量となる。メタノール、エタノール、アセトン、氷酢酸、ジオキサン、ピリジン、酢酸エチル、エーテルなどに可溶で水、ベンゼン、トルエン、四塩化炭素、クロロホルム、石油エーテル、リグロイン、エタノールなどから再結晶すると淡黄白色の結晶を得る。

#### 2. 2,6-ジニトロトルオールスルホクロリドの合成 (I) (モノニトロ化合物に混酸添加の場合)

## 2.1 実験操作



2-ニトロトルオールスルホクロリド 50g を秤取して、三口フラスコに入れ、内容物の温度を 45~50°C に保ち、絶えず攪拌し乍ら混酸（混酸比 1:6 以上）を徐々に滴下する（1秒間1~2滴位の速度）。滴下終了後フラスコ内部の温度を 80~85°C にて約 2hrs 攪拌する。反応終了後反応液を冷却し、同量の氷水中に徐々に注加し、微黄色の針状結晶を析出させると理論量の 47% の収率で 2,6-ジニトロ化合物が得られる。

## 2.2 実験結果

第 3 表 2-ニトロトルオールスルホクロリドのニトロ化 (I)

番号	試料	混酸			滴下温度 °C	反応温度 °C	反応時間 hr	生成物			結晶生 成時間	備考
		HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	混酸比				収量 g	収率%	mp°C		
1	20	6	18	1:3	86~90	98~100	2	3.0	12.6	26~29		
2	20	6	24	1:4	80~85	98~100	2	2.5	10.5	25~27		
3	20	6	54	1:9	76~90	98~100	2	3.0	12.6	113~115		
4	20	20	80	1:4	55~60	80~85	4	8.0	33.6	117~118		0.5hr
5	20	8	48	1:6	50~55	98~100	1.5	6.7	28.1	107~110		1昼夜放置
6	20	10	90	1:9	42~48	98~100	2.0	5.5	23.1	121~123		
7	20	10	90	1:9	20~30	98~100	2.0	4.7	19.8	117~118		
8	20	10	90	1:9	46~52	98~100	4.0	6.7	28.1	117~120		1昼夜放置
9	20	10	90	1:9	42~48	80~100	6.0	9.5	40.0	118~119		0.5hr
10	20	10	90	1:9	45~50	80~90	4.0	11.2	47.0	118~120		0.5hr
11	20	10	20	1:2	50	80	2.0	14.0	—	29~30	25分	
12	20	10	40	1:4	50	80	2.0	6.5	27.3	83~105	25	
13	20	10	60	1:6	50	80	2.0	9.5	40.8	93~109	83	
14	20	10	80	1:8	50	80	2.0	9.5	40.8	101~110	55	
15	20	10	100	1:10	50	80	2.0	9.0	37.8	106~112	45	
16	20	10	120	1:12	50	80	2.0	10.0	42.0	108~113	40	
17	20	10	140	1:14	50	80	2.0	11.0	46.2	100~108	40	
18	20	20	120	1:6	50	80	2.0	10.0	42.	115~119	45	
19	20	20	200	1:10	50	80	2.0	10.0	42.	110~117	50	
20	20	20	200	1:10	50	70~75	2.0	11.0	46.	90~110	100	
21	47	52	515				3.0	23	41.	90~110	90	
22	47	52	515				2.5	29	51.5	90~105	90	
23	47	52	515				2.5	31	55.3	92~110	90	
24	47	52	515				2.5	29	51.5	95~110	90	
25	47	52	515				2.5	29	51.5	90~105	90	
26	47	52	515				2.5	26	46.4	90~105	90	
27	47	52	515				2.5	24	42.8	90~105	90	

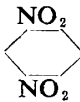
No.21~27をC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>より再結晶すると下記の如くなる。

mp. 119~121°C の結晶 50g と母液よりさらにそれぞれ mp. 114~118°C 32g, mp. 114~118°C 10g, mp. 108~104°C 13g, mp. 107~112°C 6g, mp. 90~102°C 10g, mp. 85~100°C 7gの結晶と油状物 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>少量) 44gを得る。

### 3. 2,6ジニトロトルオールスルホクロリドの合成 (Ⅱ) (混酸中にモノニトロ化合物添加の場合)

#### 3.1 実験操作

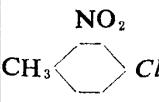
試料 20g を三口フラスコ中の混酸中に 50°C にて少量宛加える。約 2 分間にて添加終了。殆んど温度上昇なし。終了後約 5 分間で 80°C に上昇せしめ 80~85°C に 2 hrs 加熱攪拌する。約倍量の冷水中に冷却した反応液を徐々に注加する。この際発熱するので外部より冷却する。淡黄色結晶を濾過し水洗10回程度行う。室内にて濾紙上にて乾燥する。

ジニトロ化合物を分離した濾液からは飽和食塩水を加えて塩析すると、相当量の結晶が析出するので食塩水にて洗浄する。析出物は  $\text{CH}_3$    $\text{SO}_3\text{Na}$  の結晶である。

大体 10~13g の収量であるが 20~25g に達するものもある。約半分近くが加水分解して溶液内に来たものと考えられる。


#### 3.2 実験結果

第 4 表 : 2-ニトロトルオールスルホクロリドのニトロ化 (Ⅱ)  
(2 倍量の水に注加)

	CH <sub>3</sub> 	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	添加時間 min	添加温度 °C	上昇時間 min	82.5 ±2° 時間	生成物			結晶析出点の時間 hr	NaCl 塩析物 (dry) g
								収量 g	m. p.	%		
1	20	10	20	2	50	5	2	11	26~35	22.12	なし	10
2	20	10	40	2	50	5	2	7	28~100	31.7	なし	17
3	20	10	60	2	50	5	2	7	95~113	31.7	1.50	16.5
4	20	10	80	2	50	5	2	7	100~115	31.7	1.30	18
5	20	10	100	2	50	5	2	7	100~115	31.7	1.15	17
6	20	10	120	2	50	5	2	7	100~115	31.7	1.00	19
7	20	10	140	2	50	5	2	7	100~115	31.7	1.00	23
8	20	20	200	2	50	5	80~85 2	10	110~117	46		11.5
9	20	20	200					11	90~110	50		11.5
10	20	20	200					12	95~105	54		9.0
11	20	20	200					12	90~115	54		—

## 3.3 2,6-ジニトロトルオールスルホクロリド (m.p.118~119°C) の確認

この結晶について、酸化銅線にて焰色反応を試みるに緑色を呈しClの存在を知る。Naと熔融し水にて抽出せるものについて試験を行うにS'存在す。アセトン10cc, 5% NaOH 3 ccの混合物を試料 0.5g に加えるに赤橙色を呈しジニトロ化合物の特長を示す。

$\text{CH}_3$    $\text{SO}_2\text{Cl}$  にて同様のテストを行うに淡黄色を呈す。

Cl% (Carius法)

試料 0.1256g AgCl 0.0645g 実測値 12.70% (理論値 12.63%)

N%


試料 3.256mg N<sub>2</sub> 0.291cc (22°C, 760.2 mmHg) 実測値 10.13% 理論値 9.98%

理論値とよく一致しているので2,6ジニトロトルオールスルホクロリドである事が推定せられる。

溶剤試験結果

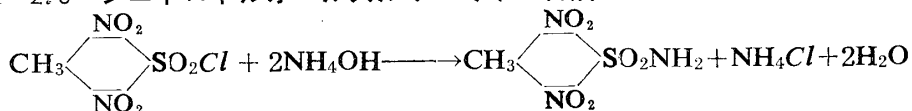
アセトン, 氷酢酸, 無水酢酸, 酢酸エチルに易溶。アルコール, 四塩化炭素, ベンゼンに難溶であるが熱時溶解, 水, 熱水に不溶, エーテル, クロロホルムに不溶であるが熱時少し溶ける。

再結晶溶剤としては, ベンゼン, 四塩化炭素が適する。ベンゼンより再結晶すると m.p.122~123°Cとなる (文献と一致する)

考察 混酸比1:9以上の混酸を試料の5倍以上使用する事が必要で40%以上最高55%で得られる。廃酸からは略同量, 或はそれ以上の  $\text{CH}_3$    $\text{SO}_3\text{Na}$  が塩析により回収される。

反応温度は80~85°Cが適し, 時間は2~3 hrで充分である。

## 3.4 2,6-ジニトロトルオールスルファミドの合成



2,6-ジニトロトルオールスルファミドは殆んど定量的に容易に合成される。試料をビーカー内の10%アンモニア水中に攪拌し乍ら徐々に添加し完了後80~85°Cに約2 hr保つ。反応液は試料の添加が約3/4位終つた頃から糊状となる故, 攪拌を充分行う事が必要である。反応温度を80~85°Cに上昇すれば攪拌し易くなる。反応終了後鱗片状結晶を濾過して分離し, 乾燥して m.p.202~203°Cのものが得られる。

実験結果ならびに考察

第 5 表

	試料 g	アンモニア 水濃度 %	アンモニア 水量 cc	反応温度 °C	時間 hr	生成物		
						m.p. °C	収量 g	収率 %
1	10.0	10	80	30~35	1.0	181~190	9.5	100
2	10.0	5	30	30~35	1.5	178~191	9.5	100
3	10.0	5	40	12~14	1.0	121~162	9.0	94
4	10.0	10	30	80~85	2.0	202~203	9.5	100

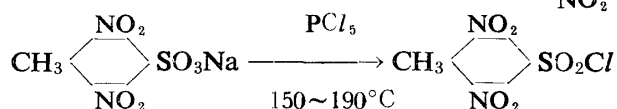
前記実験操作と逆に試料 10g を 100cc ビーカーに取り湯浴上にて加温しつつ 27% アンモニア水を徐々に加えてゆくと発熱反応にてよく攪拌すると一度溶解するが冷却すると結晶を生ずる。この時の液の色は桃赤色である。これを濾別して水洗を行い白色物質 m. p. 199~200°C, 収量 73g, 収率 79%

mp. 199~200°C の結晶の溶剤試験

冷時に可溶のものは、アルコール、アセトン、氷酢酸、酢酸エチル、ピリジン、ジオキサン、である。冷時にて不溶、熱時にて可溶のものは水、ニトロベンゼンである。冷時熱時共に難溶のものは、ナフサ。冷時熱時とも不溶のものは、エーテル、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、クロロホルム、四塩化炭素、二硫化炭素である。

考察：NH<sub>3</sub> 濃度は 10% 以上が良く、反応温度は 30~35°C 以上にて良く 80~85°C が攪拌するに好都合である。収量は殆んど定量的である。

### 3.5 塩析により回収した加水分解物からの $\text{CH}_3$ - $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ - $\text{SO}_2\text{Cl}$ の合成



原料：モノニトロ化合物（2-ニトロパラトルオールスルホクロリド）をニトロ化しジニトロ化合物を作る際に加水分解しスルホン酸となつたものを塩析して得たジニトロ化合物の Na 塩を使用。淡黄色針状結晶

操作ならびに考察 原料を下記の割合に丸底フラスコに取り逆流コンデンサーを附し油浴中 150~190°C にて約 1 時（2 時）間加熱する。この間生成物が 120°C 前後の融点を持つため約 30 分間加熱すると溶けてくる。このため反応の進行を容易に見ることができる。これを放置冷却し氷中に注入し、燐化合物、未反応物等を溶出し、濾過水洗乾燥し、ベンゼンまたはリグロリンから再結晶を行う。（リグロリンは加水分解物を溶かさなため都合が良いが幾分多量を必要とする）

第 6 表

	原 料	五 塩 化 磷	反 応 時 間	生 成 物		備 考
				収 量	収 率	
1	10 g	15 g (2mol)	2 hr	8 g	86.4%	
2	28	30 g (1.5mol)	1	25	96.4	

この実験にて 90% 以上の好収率で容易に目的物を得ることができた。

本研究は昭和 28 年 4 月 3 日、日本化学会第六年會にて講演発表したものである。実験に協力された藤崎静男、原宏両氏に感謝する。