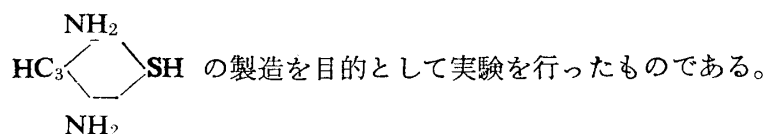


モノトロおよびジトロトルオール スルホクロリドの還元生成物

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より2-ニトロトルオールスルホクロリドが約90%以上、2,6ジニトロトルオールスルホクロリドが約50%の収率にて得られる事が判明したが、これらの化合物の酸性還元及アンモニア性硫化水素による還元を試み中間体としての



1. モノトロパラトルオールスルホクロリドの錫と塩酸による還元

1.1 装置ならびに操作 気密攪拌器，還流冷却器，滴下漏斗および温度計をつけた250cc四つ口フラスコに2-ニトロパラトルオールスルホクロリド5gと錫15gを加え，湯浴の温度70°Cに保ち滴下漏斗よりd=1.20の濃塩酸30gを2.5hrで滴下し後更に2hrこの温度で攪拌する。この液を0.3N-HCl酸性溶液に調整後硫化水素を通じて硫化物として錫を沈澱除去する。濾液を濃縮して，湯浴上で乾固し水から再結晶して還元生成物（淡桃色）0.2gを得る。分解点215—220°C

1.2 生成物試験ならびに考察

還元生成物の溶剤試験—水，エタノールには難溶なるも熱時可溶，アセトン，水酢酸，石油エーテル，四塩化炭素，ピリジン等には熱時にても不溶。S，N，Clおよび-SH基は一般の方法にて検出しこれを確認した。

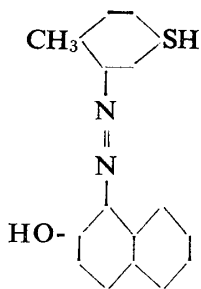
-NH₂基の定量；

試料（mp.215~220°C）0.3101gを3NHCl約10ccに溶解し，これに濃塩酸20cc及氷水を加えて約20ccにして0~5°Cにて $\frac{N}{5}$ NaNO₂溶液で滴定し8.2ccを要した。（ $\frac{N}{5}$ NaNO₂1ccは-NH₂基0.0032gに相当）

$$\therefore \text{-NH}_2\% = \frac{0.0032 \times 1.1100 \times 8.2}{0.3101} \times 100 = 9.4\%$$

β-ナフトールとのカップリング

前記-NH₂基の定量の際ジアゾ化したものに計算量のβ-ナフトールのNaOH溶液を加えると赤色の沈澱が出来る。これに5%Na₂CO₃溶液を加えて少し加温して濾過更に3NHClにて洗滌後水洗した。出来た物質を水にて再結晶しmp.81~84°Cの物質を得た。



の式が想像される。

-SH基の定量

試料0.1400 g を秤取しN/10沃素溶液 20ccを加え過剰の沃素をN/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f=1.0200$) にて
 滴定し11.6ccを要した空試験に要した N/10 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は19.8cc

$$\therefore \text{-SH}\% = \frac{0.0033 \times (19.8 - 11.6) \times 1.020}{0.1400} \times 100 = 19.71\%$$

Sの定量 (Carius 氏法による)

試料 0.1251 g, BaSO_4 0.1561 g, S 測定値 17.5%

Clの定量 (Carius氏法による)

試料 0.1205 g, AgCl 0.0804 g, Cl 測定値 18.0%

表1 測定値と理論値との比較

		-NH ₂	-SH	S	Cl
試料	実測値 (%)	9.4	19.1	17.5	18.0
	理論値 (%)	9.1	18.1	18.2	20.2
	〃	11.5	23.7	23.0	0

上記の値より生成物はHCl塩の状態である事が推定される。

1.3 2-アミノパラチオクレゾール塩酸塩の遊離化

2-アミノパラチオクレゾールは-NH₂, -SHの両性基を持つため酸性では酸性塩, アルカリ性ではアルカリ性塩となり水溶性となる。これを遊離物として得るため試料の一部を取り少量の水にとかし NaHCO_3 にて中和すると褐色タール状固体 m.p 70—80°C を得た。

このものがタール状をなすのは-NH₂, -SH基がメタ位置にあるため分子内での塩の形にはなり難く, むしろ分子間又は分子相互の間にて塩 (-SHH₂N-) を形成し高分子化するためと思われる。

2. 2.6 ジニトロパトロールスルホクロリドの錫と塩酸による還元

試料 5 g, 錫 15 g を四つ口フラスコにとり 70°C にて攪拌しながら, 徐々に濃塩酸 50 g を加え (約 1.5 hr) 添加終了後さらに 3 hr 攪拌を続ける。反応終了後 0.3N-HCl 濃度に調整して硫化水素を通じ硫化物を除去し, 液を濃縮乾固し, 水より再結晶し還元生成物 3 g を得た。分解点 260~264°C 淡褐色

-SH 基の定量 (ヨード法による)

試料 0.1335 g, N/10 Na₂S₂O₃ (f=1.03) 1.22cc, -SH 基測定値 17.3%

-NH₂ 基の定量 (ジアゾ化法による)

試料 0.4324 g, N/5 NaNO₂ (f=1.11) 20.0cc, -NH₂ 基測定値 16.5%

Cl の定量 (Carius 氏法)

試料 0.1075 g, BaSO₄ 0.1042 g, Cl 測定値 15.2%

β-ナフトールとのカップリング

前記 -NH₂ 基定量の際のジアゾニウム塩に β-ナフトールをカップリングさせると m.p. 80~85°C の赤色沈澱を得る。次の式と推定される。

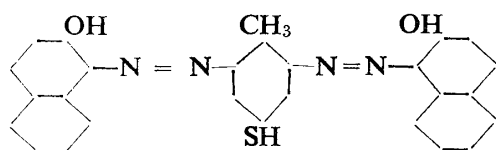
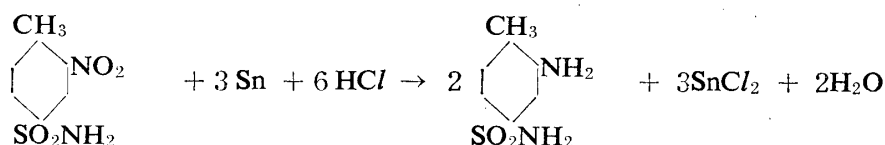


表 2 測定値と理論値との比較表

	-SH	-NH ₂	S	Cl
試料測定値 (%)	17.3	16.5	15.2	17.2
理論値 (%)	17.5	17.0	16.8	18.9
//	14.6	14.1	14.1	31.2
//	21.4	20.8	20.8	0

表 2 の結果より実測値がモノ HCl 塩とほぼ同一の値を示すことより NH₂HCl と思われる。

3. 2-ニトロパラトルオールスルファミドの錫と塩酸による還元



装置は攪拌器，還流冷却器，滴下漏斗を附した 500cc の四つ口フラスコに 2-ニトロパラトルオールスルファミド 5 g と錫 20 g を入れ，湯浴上にて温度を 70°C に保ち濃塩酸 40 g を 3 hr にて加え更に 1 hr 攪拌する。反応後 H₂O にて約 0.3N 塩酸に薄めて硫化水素を通じて，硫化物の沈澱を除去し濾液を濃縮すると沈澱が出る。これは冷水に可溶性なるため水に溶解し 5% NaHCO₃ を加えて塩酸を中和すると mp. 170~173°C の結晶 23 g が得られる。収率 54%。これをメタノールにて再結晶すると mp. 173.5~174.5°C の結晶 1.2 g を得る。

NH₂ 基の定量

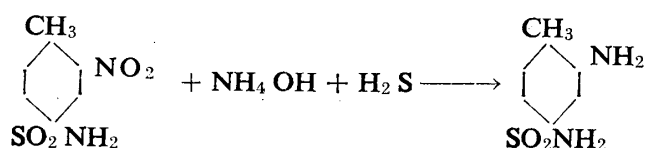
試料 (m.p. 173.5~174.5°C) 0.5080 g

N/2 NaNO₂ (f=1.029) 5.4cc

-NH₂ 基 8.71% (測定値)

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NH}_2 \\ | \\ \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array}$
 中の -NH₂ 基 8.6% (理論値)

(4) 2-ニトロパラトルオールスルファミドのアンモニア性硫化水素による還元



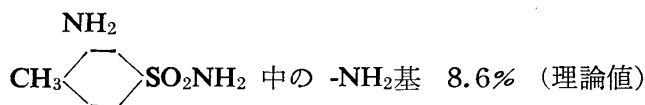
2-ニトロパラトルオールスルファミド 20 g に 25% アンモニア水 85 cc を加え 60°C にて硫化水素を通じると褐色となって溶け，3 hr 反応させると器底に黄色の沈澱を生ず。これを濾別して水洗すると m.p. 167~173°C の黄色柱状結晶が得られる。

表3 反応比較表

番号	2-NTSA g	NH ₄ OH cc	反応時間 hr	反応温度 °C	収量 g	m.p. °C	再結晶 (溶剤)	m.p. °C	収率 %
1	10	25% 30	2.5	60	6	167~176	174~175 (メタノール)		70
2	20	25% 85	3	60	12.5	167~173	173.5~174.5 (メタノール)		73
3	5	27% 20	4	60	3.1	167~171	170~173 (H ₂ O)		72

NH₂基の定量

試料 0.4630 g, N/2 NaNO₂ 5.3cc, -NH₂基 9.38% (測定値)

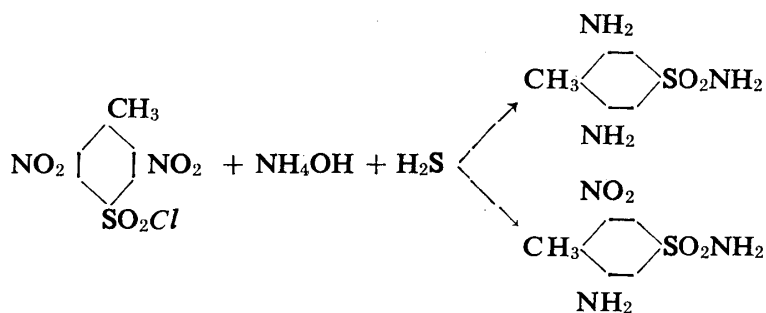


考 察

(a) 2-ニトロパラトルオールスルホクロリドおよび2-ニトロパラトルオールスルファミドのアンモニア性硫化水素による還元には何れも同一物質即ちm.p.174~174.5°Cの黄色柱状結晶を得る。

(b) 2-ニトロパラトルオールスルホクロリドの塩酸と錫による酸性還元には-SO₂Cl基が-SH基となった物質 (m.p.205~215) を得る。

5. 2-6ジニトロトルオールスルホクロリドのアンモニア性硫化水素による還元

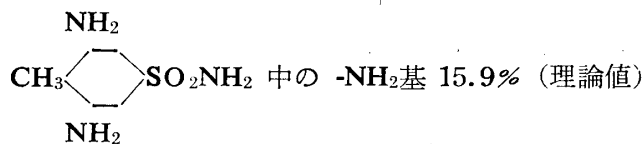


試料5gをとり25%アンモニア水100ccを加え温度70°Cにて硫化水素を通じる。3hr反応後冷却し器底にある沈澱を濾別して取り5回水洗する。m.p.200~203°Cの物質1.7gを得る。

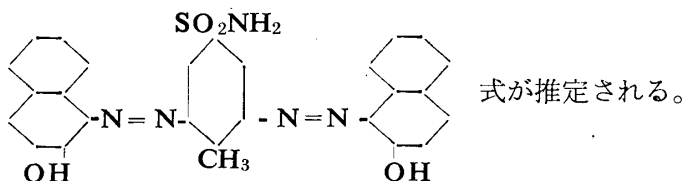
これをH₂Oより再結晶するとm.p.208~209°Cの灰白色針状物質を得る。

NH₂基の定量

試料 (m.p.208~209°C) 0.2050 g }
N/2 NaNO₂ 4.3cc } -NH₂ 17.2% (測定値)



-NH₂基定量の際のジアゾニウム塩にβ-ナフトールをとかしたものを加えカップリングさせるとm.p.245~250°Cの物質が得られる。



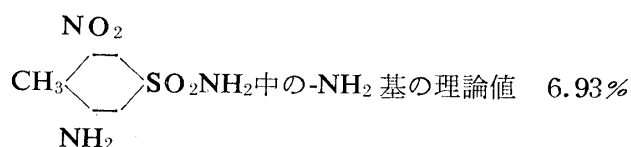
試料 (m.p.114~118°C) 5gを秤量し, 28%アンモニア水 20cc を加え温度 60°Cにて硫化水素を 4 hr 通じると器底に茶褐色沈澱ができる。

m.p.193~194°Cの物質の溶剤試験

水, アルコール, ベンゼン中では常温で不溶, 沸騰時で可溶であり, アセトン, 氷酢酸, エーテル, 酢酸エチル, 石油エーテル, リグロリン, ナフサ, クロロホルム, 四塩化炭素, 二硫化炭素は常温, 沸騰時いずれも不溶である。またニトロベンゼンは常温で不溶で沸騰時ややとける。ピリジン, ジオキサンは常温において可溶である。

-NH₂の定量

試料 0.1g 0.2N-NaNO₂ (f=0.837) 4.3cc -NH₂基測定値 8.83%

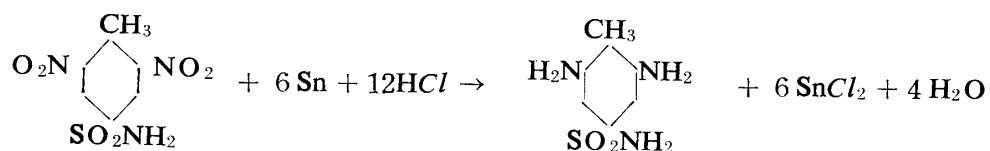


考 察

NO₂基 2つのうち 2個全部還元された $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{SO}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$ (m.p.208—209°C) と 1個のみ還

元された $\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \text{---} \langle \text{---} \rangle \text{SO}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$ (m.p.193~194°C) とがえられたと考えられる。

6. ジニトロトルオールスルファミドの塩酸と錫による還元



試料 5g と 錫 7g を加え温度 60°C にて攪拌しながら濃塩酸 30g を少しづつ 4 hr に加え反応させる。器底にできた沈澱を水洗すると溶解するので, これに硫化水素を通じて硫化物を除去し濾液を濃縮すると淡桃色の結晶を生ずる。これを 6N-HCl に溶解し重炭酸ソーダにて中和すると m.p.208~209°C の結晶ができる。

表4 m.p.201~202°C の結晶の溶剤試験

溶剤の種類		常温	沸騰時	結晶生成
1	水	IS	S	なし
2	C ₂ H ₅ OH	I	S	僅
3	ether	I	I	
4	ester	I	IS	僅

アルコール，酢酸エチルが再結晶溶剤として適当である。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，ピリジン，ナフサ，ニトロベンゼン，ジオキサンなどには沸騰温度にても不溶である。

-NH₂基の定量

試料 (m.p.208~209°C) 0.2020 g
N/2 NaNO₂ 3.95cc

-NH₂基測定値 16.03%

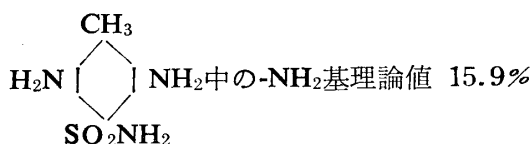


表 5

	2.6-DNTSA	Sn	conc HCl	反応時間	反応温度	収量	m.p.	再結晶 m.p.	収率
1	5 g	7 g	20 g	4 hr	60 °C	2 g	197~200 °C	HCl溶液から 208~209 °C	40 %
2	5	10	30	3	60	1	203.5~205	H ₂ O // 206~208	20
3	5	7	30	5	60	1	198~200	エステル // 201~202	20

7. 2-ニトロパラトルオールスルホクロリドのアンモニア性硫化水素による還元

500cc 丸底フラスコに2-ニトロパラトルオールスルホクロリド 20gと27%アンモニア水 80gを入れて湯浴の温度 60°Cにおいて硫化水素を振盪攪拌しながら 4 hr 通じると結晶が析出して来る。この結晶を濾過水洗すると m.p.174~176°Cの淡黄色の結晶10.9 g が得られた。これを水200ccにて再結晶すると白色針状結晶 10.1 g (m.p.173~175°C) が得られる。(収率93%)

硫化水素濾液は蒸発乾固し酢酸エチルにて抽出し，エステルを追出し赤褐色のm.p.142~150°Cの固体 0.5 g を得た。

表 6

	試料	NH ₃ aq	反応時間	反応温度	再結晶溶剤	収量	収率
1	20 g	27% 80 g	4 hr	60 °C	H ₂ O	10.1 g	92%
2	20	25 80	3.5	60	CH ₃ OH	9.4	62

結晶の精製

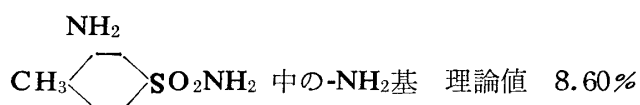
結晶を3N-HClに溶かし不溶物(硫黄少量)を濾過分離し濾液を中和析出した沈澱を濾過水洗メタノールにて再結晶しm.p.174~174.5°Cを得た。

溶剤試験

エーテル, 石油エーテル, リグロイン, ナフサ, ベンゼン, クロロホルム, 四塩化炭素, 二硫化炭素, に不溶, 水, エタノール, ニトロベンゼン, ジオキサン, に熱時可溶, メタノール, アセトン, 氷酢酸, 酢酸エチル, ピリジンに可溶。

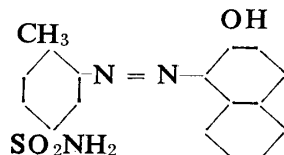
-NH₂基の定量(ジアゾ化法による)

試料 0.9355 g N/2NaNO₂ (f=1.00) 10.5cc -NH₂ 基測定値 9.20%



β-ナフトールとのカップリング

前記 -NH₂ 基定量時のジアゾ化物をβ-ナフトールとカップリングを行う。生成物 m.p.102~107°C 桃青色。



アンモニア性硫化水素による還元では初め -SO₂Cl がアンモニアにて -SO₂NH₂ となり続いて -NO₂ が還元され -NH₂ となる。

8. 2,6ジニトロパラトルオールスルファミドのアンモニア性硫化水素による還元

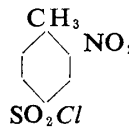
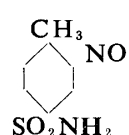
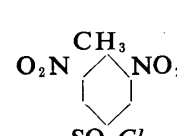
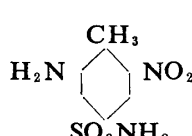
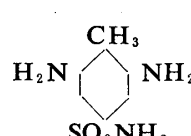
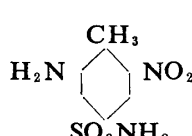
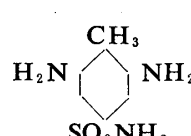
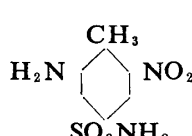
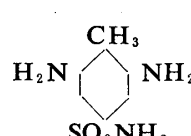
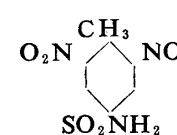
試料5gをとり25%アンモニア水20gを加え温度を60°Cにて4時間硫化水素を通じて反応させる。反応後冷却し器底に析出した沈澱を濾別する。この中には多量の硫黄を含むのでアルコールにて抽出淡桃色の結晶m.p.190~200°Cを得た。これをアルコールより再結晶しm.p.205~207°Cの物質1.5gを得る。(この場合もモノ化合物の時と同様塩酸抽出による方が良好であった。)

表 7

実験	試料	25% NH ₃ aq	反時 応間	反温 応度	収 量	m.p
1	5 g	20 g	4 hr	60 °C	2 g (40%)	204~206 °C
2	5	20	4	60	2 (40%)	205~207
3	5	20	4	60	1 (20%)	208~209

9. 2-ニトロおよび2.6-ジニトロパラトルオールスルホクロリド, 2-ニトロおよび2.6-ジニトロパラトルオールスルファミドの還元生成物一覧表

表8 還元生成物一覧表

方法 被還元物	アンモニア性 H ₂ S の場合	Sn と HCl の場合														
	<p>(1) m.p.173.5~174.5°C (CH₃OH) 黄色結晶 収率 62%</p> <p>(2) m.p.173.5~175°C(水) 収率 64%</p> <p>-NH₂基 理論値 8.6% 実測値 9.2%</p>	<p>分解点 215~220°C (水) 収率 60%</p> <p>淡桃色</p> <table border="1"> <tr> <td></td> <td>理論値</td> <td>実測値</td> </tr> <tr> <td>-NH₂基</td> <td>9.1%</td> <td>9.4%</td> </tr> <tr> <td>-SH基</td> <td>18.8%</td> <td>19.1%</td> </tr> <tr> <td>Cl</td> <td>20.2%</td> <td>18.0%</td> </tr> </table>		理論値	実測値	-NH ₂ 基	9.1%	9.4%	-SH基	18.8%	19.1%	Cl	20.2%	18.0%		
	理論値	実測値														
-NH ₂ 基	9.1%	9.4%														
-SH基	18.8%	19.1%														
Cl	20.2%	18.0%														
	<p>(1) m.p.173.5~174.5 (CH₃OH) 黄色柱状結晶 収率 73%</p> <p>(2) m.p.170~173°C(水) 収率 72%</p>	<p>m.p. 173.5~174.5°C (CH₃OH) 収率 54%</p> <table border="1"> <tr> <td></td> <td>理論値</td> <td>実測値</td> </tr> <tr> <td>-NH₂基</td> <td>8.6%</td> <td>8.7%</td> </tr> </table>		理論値	実測値	-NH ₂ 基	8.6%	8.7%								
	理論値	実測値														
-NH ₂ 基	8.6%	8.7%														
	<table border="1"> <tr> <td>  m.p. 193~194°C 茶褐色 収率32% 理論値 実測値 -NH₂基 6.9% 8.8% </td> <td>  m.p. 208~209°C (水) 灰白色針状結晶 収率 48% 理論値 実測値 -NH₂基 15.9% 17.2% </td> </tr> </table>	 m.p. 193~194°C 茶褐色 収率32% 理論値 実測値 -NH ₂ 基 6.9% 8.8%	 m.p. 208~209°C (水) 灰白色針状結晶 収率 48% 理論値 実測値 -NH ₂ 基 15.9% 17.2%	<p>分解点 260~264°C (水) 収率 50%</p> <table border="1"> <tr> <td></td> <td>理論値</td> <td>実測値</td> </tr> <tr> <td>-NH₂基</td> <td>17.0%</td> <td>16.5%</td> </tr> <tr> <td>-SH基</td> <td>17.5%</td> <td>17.3%</td> </tr> <tr> <td>Cl</td> <td>18.9%</td> <td>17.2%</td> </tr> </table>		理論値	実測値	-NH ₂ 基	17.0%	16.5%	-SH基	17.5%	17.3%	Cl	18.9%	17.2%
 m.p. 193~194°C 茶褐色 収率32% 理論値 実測値 -NH ₂ 基 6.9% 8.8%	 m.p. 208~209°C (水) 灰白色針状結晶 収率 48% 理論値 実測値 -NH ₂ 基 15.9% 17.2%															
	理論値	実測値														
-NH ₂ 基	17.0%	16.5%														
-SH基	17.5%	17.3%														
Cl	18.9%	17.2%														
	<p>m.p. 208~209°C(水) 淡桃色結晶 収率 40%</p>	<p>m.p.208~209°C(水) 淡桃色 収率 40%</p> <table border="1"> <tr> <td></td> <td>理論値</td> <td>実測値</td> </tr> <tr> <td>-NH₂基</td> <td>15.9%</td> <td>16.0%</td> </tr> </table>		理論値	実測値	-NH ₂ 基	15.9%	16.0%								
	理論値	実測値														
-NH ₂ 基	15.9%	16.0%														

10. 結 論

(a) 2-ニトロパラトルオールスルファミドおよびスルホクロリドのアンモニア性硫化水素による還元においては、 $m.p.173.5\sim 174.5^{\circ}C$ の2-アミノトルオールスルファミドが70%前後の収率でできた。又2.6-ジニトロトルオールスルファミドおよびスルホクロリドのアンモニア性硫化水素による還元には、 $m.p.208\sim 209^{\circ}C$ の2.6-ジアミノトルオールスルファミドが収率40%でできた。

ただしこの場合、2.6-ジニトロトルオールスルホクロリドのアンモニア性硫化水素による還元の場合ニトロ基が1つだけ還元されたのも得られた。

(b) 2-ニトロトルオールスルホクロリド、2.6-ジニトロトルオールスルホクロリドの錫と塩酸による還元においては、前者は $m.p.209\sim 214^{\circ}C$ の物質を、後者は $m.p.92\sim 94^{\circ}C$ の物質をえた。

本研究の一部は昭和29年4月3日、日本化学会第七年会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、浦田泰雄、堀豊雄諸氏に感謝する。