

## P-トルエンシルホニルクロリドのアミド化

野 路 末 吉  
吉 山 鉄 一

Amidation of P-toluenesulfonyl Chloride.

Sueyosi NOZI  
Eiiti YOSIYAMA

The yield of P-tolueneSulfonyl amide by Previous workers is about between 64~84%. We have intended to increase this value by means of progressive addition of 20% conc and 28% conc of Ammonia liquor. And we have attained this object resulting about 100% Yield without recrystallization.

### 前 言

サツカリン製造の副産物であるP-トルエンシルホニルクロリドはクロラミン T の必中間体であつたが最近では合成樹脂、合成洗淨剂等の原料として着目されている。

P-トルエンシルホニルクロリドのアミド化について従来発表されている方法を見ると(1)炭酸アンモニウム法<sup>(1)(2)</sup>、(2)6%アンモニヤ水による法<sup>(3)</sup>、(3)20%アンモニヤ水による法<sup>(4)</sup>等であるが、その得量は最高64~84%位である。我々はこの得量を増加せんと本実験を企図し飛躍的効果をもつて、その目的を達した。

使用薬剤；及び装置と操作；—

本実験に使用したP-トルエンシルホニルクロリド(以下クロリドと略称する)は上述サツカリン製造時の副産物で可成り汚染されていた故ベンゼンより再結し m.p 68~69°C の純品を用いその他のものは何れも市販品化学純を用いた。

装置は温度計、凝縮器、滴下ロート及び攪拌機を装備した四頸 300cc 容フラスコを湯煎にて加温する。

### 実 験

#### (I) 追 試 実 験

##### (a) 炭酸アンモニウム法<sup>(1)(2)</sup>

反応器にクロリド30gをいれ50°Cに温ため溶解せしめ、これに炭酸アンモニウム32gを少許宛添加し80°C辺にすると盛んに炭酸ガスを発生して反応する。約1.5時間攪拌を続け後、放冷するとき無色塊状物を折出するから、これを濾過し(濾液は透明無色でこれから溶剤を減圧蒸留して濃縮放冷すると未反応のクロリド10gを回収した)無機塩を充分水洗除去する時はサラサラとした結晶質となる。このものをエタノール40ccより再結しm. p. 136~137°Cの純アミド体23gを得た。収量64.2%

##### (b) 6%アンモニヤ水による法<sup>(3)</sup>

反応器中に6%アンモニヤ水62ccをいれ攪拌、加温しながらクロリド20gを少許宛加え溶解せ

しめ後 85°C に昇温し更に 1 時間反応, 放冷, 折出した結晶質を吸引濾過しこれをエタノールより再結する(表-1)

(c) 20%アンモニヤ水による法<sup>(4)</sup>

反応器中に20%アンモニヤ水 25cc をいれこれに 20g のクロリドを加え加温攪拌後更に 85°C で 2 時間反応せしめ以下前実験同様に装作る。結果は(表-II)の如し

(II) 我々の方法による実験

(I) 20%及び28%アンモニヤ水を累進添加する法

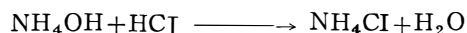
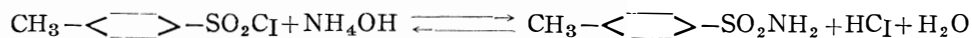
装置は前同様のものを用い先ず20%アンモニヤ水50cc中えクロリド 40g を攪拌しつつ少許宛加え加温溶解せしめ更に昇温 85°C~90°C で 1 時間反応せしめ暫時, 放冷した後28%アンモニヤ水 15cc を加え再び前の温度に上げ30分間攪拌反応せしめて放冷する。折出した結晶質は吸引濾過する。このものは最早や再結晶を行う必要はなく, そのままにて m. P. 136.5~137°C の純品である。結果は(表-III)の如し。

(II) 28%アンモニヤ水による法

実験 (I) と同様に行つたが生成品は融点低く固い塊状となりエタノール再結晶法を 2 回以上繰返さないと仲々純品は得られなかつた。(表-IV)

## 実験の考察

クロリドとアンモニヤ水との反応は次式で, あらわされる。



本反応は使用されるアンモニヤ水の濃度, 量及び反応温度等が影響することは勿論であるが上記反応温度及び時間にては, むしろ速かに且つ円滑に平衡状態に達するようであり, アンモニヤの濃度が特に大きい要素と思われる。又生成アミド体は反応の進行と共に乳状, 懸濁状, 塊状, 結晶状とその容相の変移はアンモニヤ水の濃度に著しく関係することが観察された。即ちアンモニヤ水の濃度低く使用量の少ないときはアミド体の変化に伴ない遊離される塩酸の中和にも消費されるため急速にアンモニヤ濃度は減少し未反応のクロリドを殘存し従つて, その得量は低下する, そして生成アミド体は無機塩及び未反応のクロリド並びに加水分解された? と想像されるスルホン酸等を含む液中に不明瞭な相状を呈しつつ一定の平衡関係をもつと考へがえられる。故にかかる憂いのある際速かにアンモニヤの濃度を増加せしめる手段をとるならば, この平衡は破られ反応は右行し正規の反応が進行完結するであろう。しかし最初より余りアンモニヤの濃度が大である時はアミ

表-1

実験番号	反応時間(分)	85°C加温時間(分)	アミド(g)	収量(%)
2	30	20	8.5	47.4
3	60	45	11.5	64.2
4	90	60	12.5	69.7
5	120	90	12.9	71.8
6	180	150	13.1	73.0

表-II

実験番号	反応時間(分)	85°C加温時間(分)	アミド(g)	収量(%)
10	30	20	11.5	64.2
11	60	40	13.5	75.2
12	90	60	14.3	79.7
13	90	60	13.8	76.8
14	180	150	15.0	83.6
15	180	150	14.3	79.7

表-III

実験番号	反応時間(分)	85°C加温時間(分)	アミド(g)	収量(%)
16	180	120	16.5	91.8
17	180	120	33.1	92.2
18	一夜放置	120	35.8	99.7

表-IV

実験番号	反応時間(分)	85°C加温時間(分)	アミド(g)	収量(%)
19	120	90	10.4	58.0
20	120	90	12.8	71.3

ド化はクロロイドの表面のみに急速におこり固いアミド膜が生成するため、これ以上、反応の内部透徹を阻止し上記実験（Ⅱ）の(甲)の如く固い塊状物を生成し純度も低く得量も少ないことになると思われる。

## 結 言

P-トルエンスルホンクロロイドのアミド化について行われた既法を追試再確認した後、我々の20%及び28%アンモニヤ水による累進添加法を行つた結果、殆んど100%の収量をもつてアミド体を得、しかも本品はエタノール等による再結の必要全くなき純品であつた。

「本報は昭和29年10月8日、富山市公会堂にて行われた日本化学会近畿支部、高分子学会北陸支部、化学機械学会の三学会連合講演会にて発表したものである。」

## 参 考 文 献

- (1) 衣笠豊，西原周平，薬学雑誌 454，1007～1021。
- (2) 第五日本薬局法註解（南江堂）365，(1634)
- (8) J. K. H. Ing it; J. S. C. 1.; 37. 288 T (1918)
- (4) Beilstein. 11, H. 104.