室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

パラクレシジンの工業的製造法に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-21 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 加納, 久雄 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3039

パラクレシジンの工業的製造法に関する研究

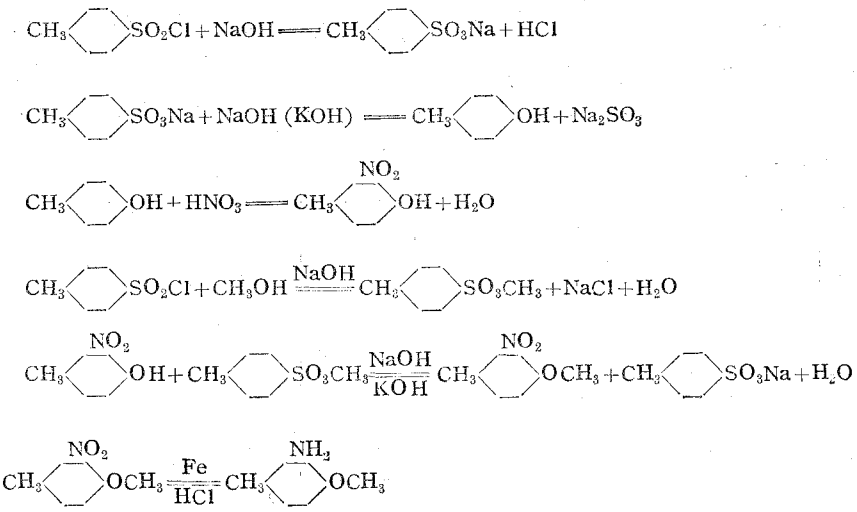
加納久雄

Studies on a Manufacturing Process of p-Kresidine

Hisao Kano

Abstract

A manufacturing trial of p-kresidine has been carried out from p-toluenesulfochloride as a starting material by the following route:



緒　　言

オルトトルオールスルホクロライドの製造を目的としてトルオールのクロルスルホン化を行う際，同時にパラ化合物の生成をまぬがれることができないが，後者の利用価値如何はオルト化合物製造工業の成否を左右すると言つても過言ではない。著者はパラトルオールスルホクロライドの利用法につき研究を行つたが，このものを出発物質としてパラクレシジンを工業的に製造するため各工程の製造条件を検討し，特にメチル化剤として用いることにより更に利用度を高めつゝパラクレシジンに到達することによつて工業的，経済的に製造する方法を確立した。

実 験

(1) パラトルオールスルホン酸ソーダの製造

p-トルオールスルホン酸ソーダは，p-トルオールスルホクロライドを約80°Cに加熱した NaOH又はNa_2CO_3の水溶液(約25%)中に攪拌しつゝ投入すれば容易に製することができる。予めp-トルオールスルホン酸ソーダをアルカリ液中に加へておけば乳化作用により反応が円滑に行われる。反応終了後，液を常温まで冷却すれば，目的物は結晶となつて析出する。水から再結晶によつて精製し得るが，現在の目的にはその必要を認めない。

(2) パラトルオールスルホン酸ソーダのアルカリ溶融[1]

アルカリ熔融には攪拌機，温度計挿入管，原料仕込口及び電気加熱装置を有する鉄製釜を使用した。無蓋の反応器を用いると空気による酸化及び表面冷却による固化等の不都合を生ずるので有蓋とすべきである。アルカリを釜に仕込んで加熱熔融し，攪拌しながら270−300°Cで約2時間を要してスルホン酸ソーダを投入する。投入終了後300—330°C で攪拌をつずける。次いで水を徐々に滴下注入して釜内容物を溶解し，硫酸でアルカリを中和すればp-クレゾールは油状となつて析出するから，これを静置して水溶液と分ちそのまゝ次の工程に移したが，収率の決定のために一部を減圧蒸溜によつて精製を行つた (b. p. 95—96°C/15mmHg)。実験結果を第1表に示す。

第 1 表 p-トルオールスルホン酸ソーダのアルカリ熔融に於ける反応条件とp-クレゾールの収率

実験番号	p-トルオールスルホン酸ソーダ モル	苛性ソーダ モル	苛性カリ モル	反応温度 °C	反応時間 分	p-クレゾール モル	収率 %
9	※ 1	5.95	3.17	315—330	20	0.372	37.2
11	※ 1	7.45	2.13	300—330	130	0.671	67.1
14	※ 1	9.00	1.49	300—330	140	0.749	74.9
15	※ 1	2.88	0.42	300—330	30	0.360	36.0
16	※ 1	2.88	0.42	300—303	140	0.746	74.6
17	※ 1	3.14	0.20	315—315	300	0.725	72.5
18	※※ 1	3.14	0.20	300—320	300	0.638	63.8
19	※※ 1	3.10	0.21	310—330	180	0.474	47.4

※ 9—17では原料p-トルオールスルホン酸ソーダは再結晶精製品を用いた。
※※ 工業用 p-トルオールスルホクロライドとソーダ灰より製造した p-トルオールスルホン酸ソーダ溶液を蒸発乾涸したもので25%のNaClを含有する。

1 Gilman, H.;"Organic Syntheses," Vol. I. NewYork, John Wiley & Sons (1932); Mares, J. R.: U. S. Patent 2, 139, 372; Bouvier, M. E. & Bardin, L. D.: U. S. Patent 1, 988, 156; Tyrer, D.: U. S. Patent 1, 210, 726; Le Maistre, J. W., Strickland, H. H., &Weaver, J. C.: U. S. Patent 2, 225, 564; Englund, S. W., Aries, R. S. & Othmer, D. F.: Ind. Eng. Chem., 45, 189 (1953).

実験 9—14と15—19を比較すると後者の方がスルホン酸ソーダに対するアルカリの量が小となつているが，適度の反応時間を与えれば同程度の収率を挙げ得ることがわかつた。

(3) バラクレゾールのニトロ化

G. Schultz[2]はベンゾールを稀釈剤として1:1 HNO_3によつてニトロ化を行い，89%の収率でo-ニトロ-p-クレゾールを得たが著者は Schultz の方法を追試すると共に工業的に応用するために更に良好な方法を見出した。

フラスコ又はビーカー（硝子又は鉛製）中に硝酸を入れ外部から水冷しつゝp-クレゾールを攪拌下に滴下する。攪拌を続けて反応を完結させた後，冷水中にそゝぎニトロクレゾールを結晶させよく水洗して酸を除いたものを水蒸気蒸溜を行い，純ニトロクレゾールを得た。

実験の条件と結果を第2表に示した。

第 2 表　パラクレゾールのニトロ化条件とニトロクレゾールの収率

実験番号	硝酸 濃度	硝酸 モル数	p-クレゾール モル数	水	ベンゼン	p-クレゾール滴下 温度	p-クレゾール滴下 時間	攪拌又は振盪 温度	攪拌又は振盪 時間	ニトロクレゾール 得量	収率
	%	モル	モル	g	g	°C	分	°C	分	モル	%
14	23	0.489	0.277	3	—	8—10	40	振20	115	0.208	75.1
17	23	0.489	0.277	—	60	17—20	45	振20	60	0.219	79.1
18	23	0.489	0.277	3	—	17—20	40	攪20	210	0.203	75.1
15	45	0.642	0.277	—	60	17—20	65	攪20	120	0.130	47.0
16	45	0.642	0.277	—	60	17—20	65	振20	60	0.150	54.1
19	15	0.489	0.277	3	—	17—20	35	攪20	140	0.176	63.6
20	20	0.762	0.554 ※	6	—	17—20	75	攪20	300	0.443	80.1
22	20	0.381	0.277 (70%) ※	—	—	17—20	150	攪20	300	0.222	80.1
24	20	5.720	4.150 (74.8%)	—	—	17—20	260	攪20	180	3.290	79.3

※ 使用したp-クレゾールは未蒸溜のものであつて少量の水と不純物を含有する。

実験結果から次の事実がわかつた。

i. 硝酸の初濃度は20%が最適である。

ii. p-クレゾーの溶媒としてベンゼンを用いる必要がない。

iii. 精製クレゾールも粗製クレゾールも同一収率でニトロ化し得る故，p-クレゾールは粗製品のまゝニトロ化を行い，精製はニトロクレゾールについて行うのが合理的である。

(4) o-ニトロ-p-クレゾールのメチル化

de Vries[3]はo-ニトロ-p-クレゾールをヂメチル硫酸でメチル化し73.5%の収率で3-ニトロ-4-

2 Schultz, G. : Ber. 40, 4324 (1907)
3 de Vries : Rec. Trav. Chim. 28, 287 (1909)

メトキシ-トルオールを得たと報じているが，著者はメチル化剤としてp-トルオールスルホン酸メチルエステルを用い良好な結果を得た。

i) p-トルオールスルホン酸メチルエステルの製造

鉄製の釜に p-トルオールスルホクロライド（純度 95.3%）1900g及びメタノール（92%）2070gを仕込み，12—15°Cに冷却しよく攪拌しながら約2.5時間を要して25%NaOH溶液1600gを滴下した。滴下終つて更に3時間23—27°Cで攪拌を続けた後，固形物を沾過し，メタノール層とメチルエステル層を分け，メチルエステルは氷水中に注入して固化せしめよく水洗した後再び融して水分を分離した。粗エステル 1500g を得た。減圧蒸溜の結果98%の純度であつた (b. p. 161°C/10mmHg)。従つて収率は83%である。分離したメタノール中には，尙ほメチルエステルが溶解しているので，これを氷水中に注入すれば198gのエステルが析出したから(収率11%に相当する)，実際の収率は94%となる。

ii) p-トルオールスルホン酸メチルエステルによるo-ニトロ-p-クレゾールのメチル化

攪拌機，温度計及び滴下漏斗を有するコルベン中にo-ニトロ-p-クレゾールを融し，水及びアルカリを加える。次いで80°Cに加熱し，p-トルオールスルホン酸メチルを同温度で攪拌しつゝ滴下した後尙ほ攪拌をつずけて反応を継続完結させる。終つて水で洗滌し3-ニトロ-4-メトキシ-トルオールを水溶液と分離する。水溶液中には少量の未反応ニトロクレゾールが溶解しているので，稀塩酸で酸性にして分離回収する。上の如くして得た3-ニトロ-4-メトキシ-トルオール中にニトロクレゾールを含むので，これは5%NaOH溶液で洗つて分離する。この赤色溶液を塩酸酸性にすることによつてニトロクレゾールを回収し得る。得られた3-ニトロ-4-メトキシ-トルオールは充分水洗を行う。この粗製品は減圧蒸溜により 97% の純度を有することがわかつた (b. p. 170°C/25mmHg)。実験結果を第3表に示す。

第3表 ニトロクレゾールのメチル化

実験番号	ニトロクレゾールモル数	P—トルオールスルホン酸メチルモル数	NaOHモル数	KOHモル数	水	反応温度	反応時間	3-ニトロ-4-メトキシ-トルオール得量	収率
	モル	モル	モル	モル	g	°C	分	モル	%
3	〃	1.15	1.19	—	1000	95	100	0.510	51.0
5	〃	1.15	0.49	0.57	460	70—80	360	0.763	76.3
6	〃	1.15	0.50	0.58	7.7	70—80	360	0.900	90.0
7	〃 (89%)	1.15	0.52	0.60	18.3	70—80	360	0.606	60.6
10	〃	1.16	1.16	—	76	70—80	360	0.853	85.3
11	〃	1.16	1.13	—	96	70—80	360	0.856	85.6

NaOHとKOHを併用した場合に最も良好な結果を得た。水を多量に用いると結果が良くない。実験 7では蒸溜しないニトロクレゾールを用いたので，この中に含まれるタール状物質のためメチル化の後処理中にエーテルの損失をきたしたので，ニトロクレゾールの水蒸気蒸溜は省くことができないと考える。

(5) ニトロクレゾールメチルエーテルの還元

de Vries[4]は 3-ニトロ-4-メトキシ-トルオールを鉄粉と醋酸を用いて還元しパラクレシジンを得たことを報告している。著者は鉄と塩酸による還元を行つた。

純鉄紛210gと水 210gを三頸コルベンに入れて加熱し，30%HCl36. 6gを攪拌下に滴下した。次いで90—95°C に加熱して，100gの3-ニトロ-4-メトキシ-トルオールを滴下し，逆流冷却器を附して5時間95°Cで攪拌をつずけた。反応終了後水蒸気蒸溜を行つて純パラクレシジン63. 1gを得た。収率 77 %。

次に上記純鉄粉の代りに鉄鋸屑を同量用いた場合は収率69%であり，又同一鉄屑を315g用いることによつて81%まで上昇した。

総　　括

パラトルオールスルホクロライドを原料とするパラクレシジン製造に於ける各工程に対して反応条件を検討した結果，

(1) p-トルオールスルホン酸ソーダのアルカリ熔融によつてp-クレゾールを合成するに当り反応条件を適当に選べばGilmanの報じているよりもはるかに経済的に行い得ることを知つた。又粗製スルホン酸ソーダを用いると精製品の場合に比しp-クレゾールの収率が多少低下することを認めた。

(2) p-クレゾールのニトロ化に於けるp-クレゾールの稀釈剤としてベンゾール及び水の効果を比較して，両者に差のないこと及び硝酸の初濃度として20%が最適であることを認めた。

(3) p-トルオールスルホクロライドから94%の収率で得られるp-トルオールスルホン酸メチルエステルを用いて，o-ニトロ-p-クレゾールのメチル化を行い最適条件を決定した。

(4) 4-メトキシ-3-ニトロ-トルオールを鉄屑と塩酸を使用して経済的に還元する方法を探究し81%の収率でパラクレシジンを合成することができた。

本研究はパラトルオールスルホクロライドの利用に関する研究の一環として北海道大学岡本教授及び同学三谷助教授の御指導のもとに行つたものであり，又本論文は室蘭工業大学佐藤久次教授に御高覧をたまわつた。こゝに上記の方々に厚く感謝の意を表する次第である。

（昭和29年6月18日受付）

4 de Vries : Rec. Trav. Chim., **28**, 288 (1909)