37. 高木誠司, 鈴木友二, 伊達淳蔵: *o*-トルエンスルホクロライドの電解還元Seishi Takagi, Tomoji Suzuki and Junzo Date: Researches on the Electrolytic Reduction of *o*-Toluenesulfonylchloride.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto)

殺虫剤としての用途が開拓されつつあるチオクレゾール類を製造する目的で本研究に關聯した種々の実験を行っているが、著者らは *o*-トルエンスルホクロライドより電解還元で、*p*-チオクレゾールを製する過程に於て、特種の電流効率対時間曲線を得、その原因を究明するために、中間成績体の分離、中間成績体の電解還元などを行つて、その還元機構が従来の文献と異なるものであると解釈してその結果を発表した¹⁾。今回は引続きオルソ化合物について研究を行つたが、終末産物、中間成績体などはパラ化合物の還元成績体に対応する物質を得た。然し電流効率対時間第図曲線は第 I 図の如く、パラ化合物の場合の如き一時的な下向を示さない。従て還元機構も

第 1 図

の生成を見る。A点に於ける -sulfonic acid が *p*-体の場合のように -sulfoxide より生じたものであるならば、同時に *o*-thiocresol の生成を見るべきであるが、数回の実験で、A点では常に *o*-thiocresol は陰性であり、臭氣すら認め得ない。即ち *p*-体では速に -disulfoxide の生成を見、之が thiocresol と -sulfonic acid に還元される過程が考えられたのであるが、*o*-体の場合は -sulfochloride は -sulfonic acid に還元され、之が更に -sulfoxide に還元されるものと考えられる。中間成績体中 *o*-tolylsulfonic acid 及び -disulfoxide は *p*-体の場合

第 2 図

パラ化合物の場合とは多少異なる点もあるものと考え、その点について研究を進めた。

電解還元中の主な中間成績体は *o*-toluenesulfonic acid, *o,o'*-ditolyldisulfoxide 及び *o,o'*-ditolyldisulfide などである。toluenesulfonic acid は *o*-体の場合には第 I 図中の A 点の如き電流効率の未だ良好である点の成績体中に多く、*p*-体の場合は B' の如き電流効率の低下した点の成績体中に多い。又 *o,o'*-ditolyldisulfoxide は B 点の如く電流効率の低下し始めてからの成績体中に多く存在するものであるが、*p*-体の場合は -sulfonic acid の生成に先立つて -sulfoxide

と異り良好な電流効率で還元される。之に反して -disulfide 化合物は、*p*-体では電流率が非常に良好なのであるが、*o*-体の場合は第 2 図の如く良好でない。元來 -disulfide 型化合物は還元され易いことが一般であるが、*o*-位の置換基の影響で還元に抵抗するような立体構造を持つに至つたためではないかと考えられるが、この点に関しては未だ充分のことは言えない。なお、*o*-tolylsulfonic acid 及びそのメチルエステルは -sulfochloride の場合と同様の条件では電解還元を受けない。本研究の費用は文部省科学研究費による。茲に深謝する。

実 験 の 部

試料の精製 トルエンとクロールスルホン酸より得た *o*-トルエンスルホクロライドをエーテルに溶かし、

1) 本誌 69, 358 (1949).

水層を除き, エーテル溶液を無水硫酸ナトリウムで脱水後エーテルを溜去する. 残溜分を減圧蒸溜して 108~110° (9 mm) の部分をとる.

***o*-Toluenesulfochloride の電解還元** 電解槽: 素焼円筒隔膜を使用し, 円筒内を陰極として発生する水素ガスを電量計に導く. 陰極: 有孔鉛板 86 cm². 陰極液: アルコール性 2*N*-H₂SO₄ 150 cc に試料 19 g を溶かしたもの. 陰極電流密度; D.c.=8.2 amp./100 cm². 陽極: 有孔鉛板 147.2 cm². 陽極液: 2*N*-H₂SO₄. 浴電圧; 5~8 volt. 温度; 25~30°. 液温をこの範囲に保つため, 硝子蛇管を用いて冷水で冷却する. 上記の条件で攪拌しながら電解し, 1 図 A 点 (3.5 amp. h.), B 点 (10.9 amp. h.), C 点 (19.6 amp. h.) D 点 (22.7 amp. h.) に於て電解を中止し, 電解液を次の方法で処理した. 処理法は *p*-体の場合と多少異なる. これは *p,p'*-ditolyldisulfoxide は結晶し易く容易に *p*-tolylsulfonic acid と分離出来るが, *o*-体の場合はこの両者は混合して分離し難いためである. 電解液を 3 倍容の水で薄めて後遠心分離を行うと水溶液と油状物に分離する. -sulfonic acid はこのとき水層に存在し, -sulfoxide は thiocresol と共に殆んど全量油状物中に含まれる. この油状部分の水蒸気蒸溜すれば thiocresol を溜出する. 之に硝酸銀溶液を加え, 黄色の銀塩として分離した. 粗製の銀塩をアンモニア水で洗滌後水で数回洗い, メタノールで水分を除き乾燥する. その一定量をルツボ中で熱し銀を定量する. AgSC₇H₇ 計算値 Ag 46.7, 実験値 46.8.

thiocresol を溜去した残溜油状物を 2~3 日間放置すれば, 小柱状の結晶析出し, mp 80~87°, アルコールより再結晶すれば 93~95° で一定となり *o,o'*-ditolyldisulfoxide の融点²⁾に一致, 之を分取した残りの油状部分にアンモニア水を加えれば -sulfonic acid はアンモニウム塩として溶解する. 之を減圧蒸溜してアンモニアの余剰を除き, 少量の残溜物をアルコールから再結晶するに板状晶を得. mp 154~156°, *o*-tolylsulfonic acid のアンモニウム塩である. 之に硝酸銀を加えれば白色の沈澱を得. アンモニア水に不溶の油状部分を放置すれば針状の結晶を析出す. mp 37~38°, *o,o'*-ditolyldisulfide に一致.

始め遠心分離して油状物を分去した水溶液分に苛性ソーダを加えて弱アルカリ性とし, 減圧濃縮殆んど乾固すれば油状物の他に結晶を析出す. 之をエーテルで抽出し, エーテルを溜去後放置すれば少量の -disulfoxide を得. エーテルで抽出した残分に水を加え, 硫酸で弱酸性に変じて後エーテルを加えて抽出する. エーテル層を分取して, 之にアンモニア水を加え, 水層を分取して濃縮すれば -sulfonic acid のアンモニウム塩を得, アルコールから再結晶すれば mp 154~156°.

1 図中の A, B, C 点 D 点で電解を中止して, 電解液中から分離した物質の量を II 表に示す.

***o,o'*-Ditolyldisulfoxide の電解還元** *o*-tolylsulfonic acid のナトリウム塩 8 g を 10% 硫酸で酸性とし, 水 100 cc を加え 2 時間煮沸し析出した油状物を 10%-アンモニア水で洗滌し, 黄色油状物をアルコールから再結晶すれば -disulfoxide (mp 92~94°) を得る. この試料 1.4 g をアルコール性 2*N*-H₂SO₄ 30 cc に溶解して陰極液とする. 陰極の D.c.=2.9 amp./dm², 温度 29~30°, 浴電圧 3.4~3.6 volt. 電流効率は第 2 図中に示す如くであつて *p*-体に比べると良好である. 電流効率の低下し始める点 (0.25 amp. h.) で電解を中止し, 電解液中から 0.4 g の thiocresol の他少量の -disulfide と -sulfonic acid の微量を分離した. 即ち -disulfoxide の大部分は還元されて -disulfide を経て thiocresol となるが, 尙 *p*-体の場合と同様に, -disulfoxide より -sulfonic acid と thiocresol 1 分子宛を生じる副反応も存在する如く考えらる.

***o*-Toluenesulfonic acid の電解還元** *o*-toluenesulfochloride 4 g に水 30 cc, 亜鉛末 4 g を加え, 水浴上で約 30 分間加熱し, 次に炭酸ソーダを加えてアルカリ性にして後更に水浴上に 1 時間加熱する. 反應終了後濃過洗滌し, 濃液を減圧濃縮し, 残溜物をメタノールで抽出する. メタノールを溜去すれば 2.8 g の -sulfonic acid のナトリウム塩を得. この少量をとりアンモニウム塩に変ずれば mp 153~156° を示す. この -sulfonic acid 1.4 g をアルコール性 2*N*-H₂SO₄ 30 cc に溶かしたものを陰極液として電解還元を行う. D.c.=2.6 amp./dm². 温度 28~29°, 浴電圧 3.6~3.8 volt. *o*-体の場合は電流効率は極表面の活性に影響されること著しいが, よく磨いた極を使用すれば第 2 図の如く良好で, この点 *p*-体の場合と相違する. 電流効率の低下し始めた点で電解を中止して電解液を処理し, 未反應の -sulfonic acid 0.6 g の他, 0.1 g の -disulfoxide 及び少量の -disulfide と thiocresol を得た.

***o,o'*-Ditolylidissulfide の電解還元** *o*-thiocresol 1.5 g をアセトン 10 cc に溶かし, 30%-H₂O₂ 2 cc を加えて冷時混和し, thiocresol の臭氣の消失した後アセトンを溜去し, 析出した結晶をメタノールから再結晶する. mp 36~38°, 無色針状晶の -disulfide 1.2 g を得る. この 1.2 g を試料としアルコール性 2*n*-H₂SO₄ 30 cc に溶解して陰極液として電解還元する. D.c. 2.9 amp./dm², 温度 29~32°, 浴電圧 3.8~4.0 volt.. 電流効率は 2 図中に示す如く比較的悪く, この点から推定する. 殆んど電解の完了した点の電解液を処理して 90% の収量で thiocresol を得た.

Table I

Table II

	amp.-hour	-SO ₂ Cl (g)	Products			
			-SO ₃ H (g)	-SO-SO- (g)	-S-S- (g)	-SH (g)
A point	3.5	19	3.15	0.2	?	0.7
B "	10.9	"	1.44	0.2	?	1.1
C "	19.6	"	+	0.3	0.05	2.5
D "	22.4	"	+		0.1	2.9

(京都大学医学部薬学科)

Summary

We obtained *o*-thiocresol the final product, by the electrolytic reduction of *o*-toluenesulfonylchloride in alcoholic sulphuric acid solution in which lead pole is used as cathode, and at the same time, *o,o'*-ditolylidissulfide, *o,o'*-ditolylidissulfoxide, *o*-toluene-sulfonic acid were obtained as the intermediate products. These products coincide with the ones which we obtained in the electrolytic reduction of *p*-toluenesulfonyl chloride. But there was a difference of the current efficiency, in the reduction between *p*-compound and *o*-compound. As to *o*-compound, sulfinic acid and disulfoxide were reduced in good current efficiency but that of disulfide was not so good. Differing from the case of *p*-compound, the production of -disulfoxide followed that of sulfinic acid in case of *o*-compound. These results showed that the reductive reaction might be proceeded in a different mechanism in the cases of *o*-compound and *p*-compound respectively.

(Received, April 12, 1950)