UDC 547.592.1.07

306. 奥田教幸, 鈴木喜久次: シクロヘキシルスルファミン酸塩に関する研究

(第4報^{*1}) ニトリドトリスルホン酸金属塩とシクロヘキシルアミンとの反応 その 2^{*1}

Noriyuki Okuda and Kikuji Suzuki: Studies on Cyclohexanesulfamates. IV.

Reaction of Metal Nitridotrisulfates with Cyclohexylamine. (2).

(Funabori Factory, Daiichi Seiyaku Co., Ltd.)

Hydrolysis and cyclohexylammonolysis of nitridotrisulfate were comparatively examined. In the reaction of sodium nitridotrisulfate and cyclohexylamine, addition of the acid of cyclohexylammonium system, such as ammonium chloride, ammonium sulfate, cyclohexylamine hydrochloride, or cyclohexylamine sulfate, afforded cyclohexanesulfamate in a good yield.

(Received December 23, 1960)

著者等はニトリドトリスルホン酸金属塩とシクロヘキシルアミン(以下CHAと略記する)との反応を行ない該反応はCHA中ではおそらく(1)式にしたがつているが,生成物を取り出す時にメタル,水等を使用することによって二次的に交換分解が起こり $\text{MN}(\text{SO}_3\text{M})_2$ (M: metal)と $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHSO}_3\text{HC}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ とになって取り出されるのであろうということをさきに報告した^{*1}。(1)式の反応は常圧では殆んど進行しないが,170°に加

M: metal

熱すると容易に進行する。この場合 metal nitridotrisulfate 1 mol から cyclohexanesulfamate は 1 mol しか得られない。ammonium または cyclohexylammonium nitridotrisulfate の場合は 1 mol から 3 mol の cyclohexanesulfamate が容易に得られることについてすでに報告した¹⁾。今回 CHA 中における nitridotrisulfate の酸性度について考察し,その考え方を基礎にして実験を行ない 1 mol の sodium nitridotrisulfate から 3 mol の cyclohexanesulfamate を収率よく製することができた。

CHA 中におけるニトリドトリスルホン酸アンモニウムとニトリドトリスルホン酸ナトリウムとの反応性の相違を,ニトリドトリスルホン酸および同塩の水溶液における加水分解の反応性の相違と対比してみたところ,同じような関係にあることを見出した (Table I, II)。ニトリドトリスルホン酸および同塩の加水分解については Table I に示すように酸性溶液では容易に分解されるが中性およびアルカリ性溶液(塩の型)では比較的分解し難いことが知られている。

Table I. Hydrolysis of Nitridotrisulfates

in aq. solution	in acidic solution	in neutral or basic solution
$\text{N}(\text{SO}_3)_3^{3-} \longrightarrow \text{HN}(\text{SO}_3)_2^{2-} + \text{HSO}_4^-$	decomposed at 0°, 2 min. ^{2,3)}	stable at 70°
	decomposed at 15°, 20 sec.	decomposed at 100°
$\text{HN}(\text{SO}_3)_2^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{NSO}_3^- + \text{HSO}_4^-$	decomposed at 100°, 5 min. ²⁾	stable at 100° ⁵⁾
$\text{H}_2\text{NSO}_3^- \longrightarrow \text{HSO}_4^-$	2.5% decomposed at 96°, 30 min. ⁴⁾	stable at 100° ⁴⁾

ニトリドトリスルホン酸アンモニウムを CHA 中で反応させると,すでに報告したように容易にアンモニアを発生して cyclohexylammonium diammonium nitridotrisulfate を経て cyclohexylammonium imidodisulfate を生ずる¹⁾。CHA が $2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3^+ + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}^-$ のように自己解離していると考えれば CHA

^{*1} 第3報: 本誌 81, 1540(1961).^{*2} Minamifunabori-cho, Edogawa-ku, Tokyo.

1) 第1報: 本誌 81, 1531(1961).

2) H. H. Sisler, L. F. Audrieth: J. Am. Chem. Soc. 60, 1947(1938).

3) 伊藤, 小林: 工化 59, 148(1956).

4) M. E. Cupery: Ind. Eng. Chem. 30, 627(1938).

5) 内田, 伊藤: 工化 54, 256(1951).

中ではニトリドトリスルホン酸のアンモニウム塩または cyclohexylammonium 塩は酸であり, Na 塩をはじめとし K 塩, Ca 塩など金属塩は塩となる。これは恰も液安中で NH_3 が $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ のように自己解離していて NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などが ammonio 系の酸であり, NaCl , Na_2SO_4 などが塩であるのと同様に考えられる。ニトリドトリスルホン酸塩の CHA 中における反応性の難易は Table II に示す通りであるが, 加アミン分解あるいは cyclohexylammonolysis として考えるとその分解の難易は Table I の加水分解の場合と全く対応する。

Table II. Cyclohexylammonolysis of Nitridotrisulfate

In cyclohexylamine	Cyclohexylammonium or ammonium nitridotrisulfates	Metal nitridotrisulfates
$\text{N}(\text{SO}_3\text{X})_3^a \longrightarrow \text{XN}(\text{SO}_3\text{X})_2 + \text{CHSCHA}^b$	react. easily at normal pressure	react. with difficult at normal pressure, easily at 170°
$\text{HN}(\text{SO}_3\text{X})_2 \longrightarrow 2\text{CHSCHA} + \text{NH}_3$	react. at 170° 3 hrs.	react. with difficult at 170°
$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{X} \longrightarrow \text{CHSCHA} + \text{NH}_3$	react. at 170° 5 hrs.	react. with difficult at 170°

a) X: NH_4^- , $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3^-$, metal

b) CHSCHA: $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHSO}_3\text{HC}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ or $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHSO}_3\text{M}$ (M: metal)

CHA 中における $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3$ の反応で $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3$ を中和するために $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{HCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ あるいは NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ など cyclohexylammonio 系における酸を添加した後に反応を行なつたところ予期した通り 86% という好収率で cyclohexanesulfamate が得られた。

$-\text{NH}_3$ in aq. soln.

$\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_3$ に 3 mol の NaCl と CHA を加えると NH_3 を放出して (2) 式の平衡が成立する。水溶液中では $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3$, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{HCl}$, NaCl, $\text{N}(\text{SO}_3\text{HC}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)_3$ はいずれも塩であり溶解度の小さい $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3$ が析出して (2) 式の平衡は左辺に移行する。CHA 中では $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{HCl}$, $\text{N}(\text{SO}_3\text{HC}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)_3$ とともに cyclohexylammonio 系における酸であるが $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{HCl}$ の方が $\text{N}(\text{SO}_3\text{HC}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)_3$ より強いと考えると $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2\text{HCl}$ が塩である $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3$ を中和し (2) 式は右辺に移し, 易反応性の $\text{N}(\text{SO}_3\text{HC}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)_3$ を生成するため好収率で cyclohexanesulfamate が得られたと考えられる。

実験の部

(NH_4)₂SO₄ を添加した場合のニトリドトリスルホン酸ナトリウムと CHA との加圧反応 MeOH wet $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (純度 90%) 390 g, CHA 1.5 L, (NH_4)₂SO₄ 200 g をオートクレーブに仕込み加熱, 75° 付近より NH_3 の発生をみる。内温 130° になるまでオートクレーブのバルブを開き NH_3 および CHA-ヒドラート留出させる。約 300 cc 留出する。つぎにバルブを閉じ 170° , 6 hr 反応。発生 NH_3 は適宜放出させ内圧 2 kg/cm^2 に保つ。反応終了後過剰 CHA を留去し反応前の回収 CHA-ヒドラートと合して無水 CHA として 765 g 回収。オートクレーブの内容物は結晶性粉末となつている。水 2 L, NaOH 150 g を加え遊離した CHA を留出, 293 g を得。残渣を活性炭処理後 NaOH 200 g を加え濃縮して粗 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NHSO}_3\text{Na}$ を得。水より再結して精製結晶 446 g (純度 98.7%) を得。得率 86.3%。

$\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_3$, NaCl, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ の平衡 $\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_3$ 3.1 g, NaCl 1.8 g, CHA 3.0 g を少量の水に溶解し冷却, 析出した白色結晶を濾取し 3.3 g を得。本品は NH_3 臭, CHA 臭を有せず加水分解法による定量値より $\text{N}(\text{SO}_3\text{Na})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ として純度 99.0%, Anal. Calcd. Na 16.7. Found Na 16.9.

本研究を発表する機会を与えられた第一製薬株式会社 篠田淳三社長, 御校閲を賜つた東京大学 落合英二名誉教授, 東京大学 岡本敏彦教授に謹謝します。御激励頂いた石黒武雄研究所長, 上枝誠一船堀工場長, 山上淳製造部長, 研究所 清水正夫博士に深謝します。