タール酸に関する研究 (第8報)

Studies on the Tar Acids (VIII)

m-, *p*-クレゾールの簡易定量法

A Simplified Method of Analysis of *m*-, *p*-Cresol.

根 来 健 二*

Kenji Negoro

要旨 *m*-, *p*-クレゾール定量法として硝化法, 臭化法などが一般に用いられているが, 条件に敏感で, 且つ時間と労力を要するという難点がある。

筆者はベンジジン, *o*-トリジンが *m*-, 及び *p*-クレゾールと結晶性の極めて良い付加体を定量的に作る点を利用して融点線図を作製し, これを利用して *m*-, *p*-クソゾール混合物の分析を簡単に行う方法について研究した。

クレゾールの異性体中 *o*-は精密蒸留によつて分離できるから, *m*-, *p*-クレゾール系の良い分析法が望ましい。*m*-, *p*-クレゾール混合物の融点線図が実用となり得ないのは分子化合物生成のため曲線の途中に山ができ, そのために融点と純度の関係の判定に困難を招くからである。

著者は芳香族アミン特にベンジジン, *o*-トリジンの付加物が定量的に良く結晶する点を利用した新方法を研究した結果, 比較的簡単に *m*-, *p*-クレゾールの分析を行うことができた。

実 験 の 部

(1) 純 *m*-クレゾールの調製 和光純薬製 *m*-クレゾール(トリニトロ法で 91.5%) をスルホン酸アンモン法^{1,2)}で精製した。mp 11.5°C

(2) 純 *p*-クレゾールの調製 *p*-分の多い *m*-, *p*-クレゾールを原料として蓚酸法³⁾で *p*-クレゾールを単離後 Engel 法⁴⁾で精製し, 更に真空蒸留を2回行つた。mp 34.2°C。

(3) ベンジジン及び *o*-トリジンの精製 化学用ベンジジン, *o*-トリジンを無水アルコールよりおのおの2回再結晶。ベンジジン mp 128°C, *o*-トリジン mp 129°C。

(4) *m*-クレゾール・ベンジジン, *p*-クレゾール・ベンジジン付加体 (2 C₇H₈O·C₁₂H₁₁N₂) 及び *m*-クレゾール・*o*-トリジン, *p*-クレゾール・*o*-トリジン (2 C₇H₈O·C₁₄H₁₆N₂) の合成 純 *m*-, *p*-クレゾール (1M) をそれぞれベンジジン及び *o*-トリジン (1/2 M) となす型フラスコ中で壁に付着しないように混合し, 塩化カルシウム管を付して硫酸浴中で加熱熔融せしめ放冷後粉砕し, 適当な溶媒で融点上昇がなくなるまで再結晶した。すなわち

m-クレゾール・ベンジジン付加体: 粗製 mp 93.5

°C。ベンゼンで3回, クロロホルムで2回再結晶。
mp 94.5°C

p-クレゾール・ベンジジン付加体: 粗製 mp 139.0°C。ベンゼンで2回, アルコールで1回, クロロホルムで2回再結晶。mp 140.1°C。

m-クレゾール・*o*-トリジン付加体: 粗製 mp 92.2°C。ベンゼン3回, クロロホルム1回, リグロイン1回の順に再結晶。mp 94.5°C。

p-クレゾール・*o*-トリジン付加体: 粗製 mp 60.5°C, ベンゼンで2回, クロロホルムで2回, リグロインで1回再結晶。mp 62.0°C。

(5) *m*-クレゾール・ベンジジンと *p*-クレゾール・ベンジジン及び *m*-クレゾール・*o*-トリジンと *p*-クレゾール・*o*-トリジンの融点線図の作製 落合氏の Rast 分子重量測定法⁵⁾と全く同様に実施して融点を測定した。付加体の分子量は同一であるゆえ付加体の融点線図の結果はそのまま *m*-, *p*-クレゾールの含有百分率を示す。第1, 2図中の細線は純粋付加体の融点曲線を示す。実際の定量にはクレゾール中に少量存在する不純物のためや, 計算量のアミンの秤量誤差のため純品混合物の融点より若干低い融点を示すのが普通である。従つてそれらに良く一致せしめるために, 純 *m*-クレゾールとアミン及び純 *p*-クレゾールとアミンの付加体を粗製のまま混合して作製した融点 (太線で示した) 曲線を実際の定量

* 大阪市立工業研究所 (大阪市北区北扇町)

表1図 クレゾール・*o*-トリジン融点図

第2図 クレゾール・ベンジジン融点図

に使用したところ良い一致を見た。

(6) *m*-, *p*-クレゾール混液中の *m*-, *p*-クレゾールの相互定量法 *m*-, *p*-クレゾール以外の不純物を含まない供試品を 10cc 又は 5 cc のマイヤーフラスコにピペットで 0.2~0.5 g を入れて精ヒョウ後、別に計算量の

ベンジジン又は *o*-トリジンをつや紙上に精ヒョウし、前記フラスコ中に壁に粉をつけないように注意して入れ、塩化カルシウム管を付し硫酸浴中 120~150°C で加熱熔融せしめ、放冷後固化物の小量を取り内径 2~2.2 mm のキャピラリーに入れ融点の 10°C 以下まで急に上昇せしめた後 1 分に 2°C の割合で温度上昇して融点を測定し、図中の太線を参照して *m*-, *p*-% を決定した。

(7) 本定量法の適用の範囲 本定量法の正確度は他の (*m*-, *p*-以外) のタール酸類を含まないほど良いが一面トリニトロ法⁶⁾を併用すれば不純物の含有量を推定する一資料となる。他の分析結果と比較して第1表のごとくになった。

第1表 (他の定量法との比較表)

ヒョウ取量		理論 <i>m</i> -含有量 (%)	ベンジジン法 (%)	<i>o</i> -トリジン法 (%)	トリニトロ法 (%)
純 <i>m</i> -クレゾール (g)	純 <i>p</i> -クレゾール (g)				
0.6449	0.5384	54.4	54.5	54.0	52.8
0.8009	0.2256	78.0	—	76.9	75.8
0.3281	0.5543	37.2	37.6	—	34.3

以上のように理論と実験とが良く一致し、本定量法が簡便で比較的に正確である事が判明した。更に曲線図を見れば分るようにベンジジンは *p*-分の多い試料に、*o*-トリジンは *m*-分の多い試料に適合する。

結 言

m-, *p*-クレゾールの分析は不純物を含まない時、*p*-含有量はベンジジンとクレゾールの付加物、*m*-含有量は *o*-トリジンとクレゾールの付加物を作り融点を測定する事により相互の含有量を簡便に知る事ができた。

終りに終始御懇切な御指導と御援助を賜った本所、檜山八郎博士、並びに大阪有機合成株式会社の庄野唯衛博士に深謝する。(昭和 26 年 10 月、関西工学連合会講演) (昭和 30 年 9 月 7 日受理)

文 献

- 1) 中土：科学と工業，**8**，405 (1933)
- 2) 川崎：有機合成化学，**6**，20 (1948)
- 3) 藤原，庄野：科学と工業，**28**，166 (1954)
- 4) Engel: Chem. Abstr., **39**，4893 (1945)
- 5) 落合，津田：有機微量小量分析法，251 (1948)
- 6) 和田：工化，**37**，1534 (1934)