(昭和 48 年 11 月 14 日受理)

N -置換イミドビス硫酸塩の新合成法[†]

金谷 富士雄*・山口 八郎*

A New Synthesis of N -substituted Imidobissulfates from Amidosulfates

Studies on the Reactions of Amines with Sulfur Trioxide. III

Fujio KANETANI* and Hachiro YAMAGUCHI*

In order to develop a general synthetic route to N -substituted imidobissulfates, the reaction of di- n -butylammonium methylamidodisulfate with a variety of sulfonating agents was investigated.

The sulfonating agents used in this study were sulfur trioxide as well as a number of sulfur trioxide complexes with Lewis bases, *i. e.* 1,4-dioxane, N,N -dimethylformamide, pyridine, 2-picoline, 2,6-lutidine, trimethylamine, and triethylamine.

Sulfonation of the methylamidodisulfate with the tertiary amine-sulfur trioxide complexes gave directly methylimidobissulfate in excellent yields ($\sim 90\%$). On the other hand, the use of sulfur trioxide as well as sulfur trioxide complex with 1,4-dioxane or N,N -dimethylformamide led to "methylamidodisulfate", which afforded, on treatment with an appropriate base such as triethylamine, methylimidobissulfate in varying yields (18~60%) depending upon the time of treatment. Mechanisms of the reaction are discussed.

Ten N -substituted imidobissulfates, of which five are new compounds, were synthesized in 64~90% yields by N -sulfonation of the corresponding amidosulfates with 2-picoline-sulfur trioxide in 2-picoline as solvent at room temperature, and their infrared spectral data are also described.

This new reaction provides a general, high-yield method for the preparation of N -substituted imidobissulfates, especially the secondary alkyl as well as cycloalkyl derivatives inaccessible by previously reported methods.

概 要

N -置換アミド硫酸塩を N -スルホン化して対応する N -置換イミドビス硫酸塩を合成する新しい反応を検討した。

まずスルホン化条件を知るため N -置換アミド硫酸塩としてメチルアミド硫酸ジ- n -ブチルアンモニウム塩を

[†] アミン類と三酸化硫黄との反応に関する研究 (第 3 報); 「第 2 報」は有化 31 79 (1973)

* 広島大学工学部応用化学科 ()

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University ()

を選び、異なった条件下種々のスルホン化剤との反応を行った。スルホン化剤として第三アミン-三酸化硫黄付加物が優れ、一般にスルホン化力が強いとされている三酸化硫黄、ジオキサン-三酸化硫黄(1:1 および 1:2 付加物)、ジメチルホルムアミド-三酸化硫黄付加物などを用いた場合には低収率 (18~60%) であった。溶媒としてはピリジン、2-ピコリン、2,6-ルチジンなどのピリジン塩基が優れ、トリエチルアミンは対応する三酸化硫黄付加物に対する溶解性の点で多少劣った。

次に 10 種類の N -置換アミド硫酸ジブチルアンモニウムと 2-ピコリン-三酸化硫黄との反応を 2-ピコリン中、室温で行ない、対応する N -置換イミドビス硫酸塩を高収率 (64~90%) で得た。本法は適用範囲が広く、

従来合成困難であった第二アルキル置換体およびシクロアルキル置換体を好収率、高純度 (イミド基純度 95% 以上) で得ることができた。

I. 緒 言

N-置換イミドビス硫酸塩はイミドビス硫酸ジカリウム塩を水酸化カリウム水溶液中、ハロゲン化アルキル¹⁾, 硫酸ジアルキル^{1,2)}, クロロ硫酸メチル^{3,4)}などで *N*-アルキル化することによって合成されている。しかしこの方法は、アルキル化に伴って起るアルキル化剤の加水分解やオレフィン生成のため、低級の第一アルキル置換体の合成に限定されている。最近中野⁵⁾ はアルキルアミド硫酸をピリジン中で短時間加熱すると対応するアルキルイミドビス硫酸塩が得られることを報告しているが、やはり第一アルキル置換体に限られ、収率もさほど良くない。

著者らはモノメチルアミンおよびジメチルアミンと三酸化硫黄との気相反応に関連して、メチルアミド硫酸およびそのメチルアンモニウム塩と三酸化硫黄との反応を、1,2-ジクロロエタン中室温で行ない、反応後生成物を適当な塩基で処理すると 10~20% の収率でメチルイミドビス硫酸塩が単離されることを見出した⁶⁾。本報ではこの反応を一般の *N*-置換イミドビス硫酸塩の合成に拡張するため、スルホン化剤として三酸化硫黄のほか、種々の Lewis 塩基と三酸化硫黄との付加物を用いてメチルアミド硫酸ジ-*n*-ブチルアンモニウム塩との反応を行ない、さらに種々の *N*-置換アミド硫酸塩のスルホン化に適用して対応する *N*-置換イミドビス硫酸塩を合成した。

II. 結果と考察

1. *N*-置換アミド硫酸ジ-*n*-ブチルアンモニウム塩

の合成 前報⁴⁾記載の方法に準じて合成し ([1] 式), メチルエチルケトン, 酢酸エチルまたは水から再結晶した。分析結果を表 1 に示す。

得られたジブチルアンモニウム塩はメチルアンモニウム塩と異なり、いずれも吸湿性がなく、多くの極性溶媒に可溶で結晶性も非常に良い。また比較的安定でシャープな融点を示した。

2. メチルアミド硫酸ジブチルアンモニウム塩と各種スルホン化剤との反応 メチルアミド硫酸ジブチルアンモニウム塩 (1) と各種スルホン化剤との反応を種々の条件下で行なった結果を表 2 に示す。

i. 三酸化硫黄との反応 反応混合物から溶媒と過剰の三酸化硫黄を減圧留去して得た残留物を水酸化ナトリウムの冷水溶液で注意深く処理してもメチルイミドビス硫酸塩は単離されなかった (Expt. 1)。一方この残留物を第三アミン、たとえばトリエチルアミンで処理すると 31~60% の収率でメチルイミドビス硫酸塩が単離された (No. 2~5)。その収率はアミン処理の時間を長くすることにより向上したが、反応時間を長くしても効果はなかった。

ii. ジオキサン-三酸化硫黄付加物との反応 ジオキサン-三酸化硫黄 (1:1) 付加物との反応は過剰のジオキサンを溶媒として行なった (No. 6)。反応は均一系で進み、反応後溶媒を留去して得た残留物をトリエチルアミンで処理すると 21% の収率でメチルイミドビス硫酸塩が単離された。

表 1 Physical and Analytical Data for Di-*n*-butylammonium *N*-Substituted Amidosulfates $\text{RNHSO}_3\text{H}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$

R	Cryst. Form (Recrystn. Solvent*)	mp (°C)	Formula	%N (Calcd.)	%S (Calcd.)
Methyl	leaflets (A)	141.5~142.5	$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$	11.43 (11.66)	13.22 (13.34)
Ethyl	leaflets (A)	161.5~162	$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$	11.01 (11.01)	12.61 (12.61)
<i>n</i> -Propyl	leaflets (A)	167.5~168.5	$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$	10.47 (10.44)	11.96 (11.95)
Isopropyl	leaflets (A)	139~140	$\text{C}_{11}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$	10.39 (10.44)	11.69 (11.95)
<i>n</i> -Butyl	leaflets (A)	163.5~164	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$	10.01 (9.92)	11.35 (11.35)
Isobutyl	needles (A)	168.5~169.5	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$	10.01 (9.92)	11.23 (11.35)
<i>sec</i> -Butyl	prisms (A-B)	116~117	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$	10.18 (9.92)	11.62 (11.35)
<i>tert</i> -Butyl	prisms (B)	112~113	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$	9.88 (9.92)	11.36 (11.35)
<i>n</i> -Hexyl	leaflets (A)	154.5~157.5	$\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$	8.96 (9.02)	10.27 (10.33)
Cyclohexyl	leaflets (A)	161.5~162.5	$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$	9.05 (9.08)	10.48 (10.13)
Benzyl	needles (C)	144~145.5	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$	8.82 (8.85)	10.13 (9.73)

* A=methyl ethyl ketone, B=ethyl acetate, C=water

表 2 Sulfonation of Di-*n*-butylammonium Methylamidosulfate (1) with Various Sulfonating Agents

Expt. no.	Amidosulfate (mmol)	Sulfonating agent (mmol)	Solvent	Temp. (°C)	Time (hr)	Yield ^{*1} (%)
1	3.2	SO ₃ 14.8	Dichloroethane	19~20	24	0 ^{**}
2	2.4	SO ₃ 2.4	Dichloromethane	15~17	24	42 ^{**}
3	3.2	SO ₃ 15.2	Dichloromethane	18~20	144	31 ^{**}
4	3.2	SO ₃ 6.9	Dichloroethane	18~20	26	34 ^{**}
5	4.2	SO ₃ 4.9	Dichloroethane	11~15	90	60 ^{**}
6	3.7	Dioxane·SO ₃ 5.3	Dioxane	15~18	95	21
7	3.9	Dioxane·2 SO ₃ 9.8	Dichloroethane	17~25	92	18
8	4.2	DMF·SO ₃ 9.1	DMF	0~5	24	30
9	4.1	Trimethylamine·SO ₃ 8.7	Pyridine	19~20	48	65
10	3.3	Triethylamine·SO ₃ 12.5	Triethylamine	19~20	18	89
11	4.0	Pyridine·SO ₃ 8.2	Dichloroethane	17~20	64	72
12	3.4	Pyridine·SO ₃ 7.2	Pyridine	18~19	21	87
13	4.6	Pyridine·SO ₃ 14.6	Pyridine	17~20	74	79
14	3.9	2-Picoline·SO ₃ 10.2	2-Picoline	16~19	67	87
15	4.2	2,6-Lutidine·SO ₃ 11.4	2,6-Lutidine	21~24	21	91

*¹ Isolated yields corrected for purity.*² Reaction mixture was treated with cold aqueous sodium hydroxide.*³ Reaction mixtures were treated with triethylamine for 5 minutes at 10°C (No. 3, 4) or for 20 hours at room temperature (No. 2, 5)

1:2 付加物との反応は、三酸化硫黄の 1,2-ジクロロエタン溶液に計算量のジオキサンを加えて生成させた 1:2 付加物の懸濁液に (1) を加えることによって行ない (No. 7), トリエチルアミンで処理後 18% の収率でメチルイミドビス硫酸塩を得た。一般に 1:1 付加物よりも 1:2 付加物の方が反応性が良いとされている⁷⁾ が、上の結果では両者の間に差異は認められなかった。

iii. ジメチルホルムアミド-三酸化硫黄付加物との反応 ジメチルホルムアミド-三酸化イオウ付加物のジメチルホルムアミド溶液に (1) を加えて反応させ、反応混合物をトリエチルアミンで処理 (室温で15分間) するとメチルイミドビス硫酸塩が 30% の収率で単離された (No. 8)。

iv. 第三アミン-三酸化硫黄付加物との反応 ピリジン中、トリメチルアミン-三酸化イオウ付加物およびピリジン-三酸化硫黄付加物を用いた場合 (No. 9 と 13), 付加物の一部が溶けないで懸濁液となっているが、メチルアミド硫酸塩を加えるとただちに反応し、付加物は速やかに溶解して均一溶液となった。後者の場合、室温に一晩放置すると無色の針状結晶が析出し、赤外吸収スペクトルからメチルイミドビス硫酸塩であることがわかった。この結晶は空气中に放置すると、最初中性を示すがまもなく酸性となった。トリエチルアミン中、トリエチルアミン-三酸化硫黄付加物をスルホン化剤とした場合 (No. 10) にも付加物がトリエチルアミンに難溶で、懸濁液となっているが、(1) を加え、かきまぜを続けると付加物の結晶はしだいに色油状物に変化した。この油状物は赤外吸収スペクトルからほとんど純粋なメチル

イミドビス硫酸塩であることがわかった。No. 14 と 15 の場合、反応は均一系で進行した。トリメチルアミン-三酸化硫黄付加物を用いた場合 (No. 9) にやや収率が悪かった以外は、いずれの場合も高収率であった。

溶媒にはピリジン塩基が好適で、1,2-ジクロロエタンは収率と溶解性の点で、またトリエチルアミンは溶解性の点でやや劣った。反応時間は室温で 20 hr 程度で充分であった。

v. メチルイミドビス硫酸塩の収率とスルホン化剤との関係 三酸化硫黄と (1) との反応は〔2〕式によって進み、容易に“メチルアミド硫酸塩-三酸化硫黄付加物 (2)”を生成する。付加物 (2) には二通りの構造が考えられる。すなわち、三酸化硫黄がスルホン酸基の酸素アニオン上に付加した構造のメチルアミド二硫酸塩 (3) とアミド窒素上の非共有電子対に付加した構造の (4) である。反応生成物をトリエチルアミンで処理すると、処理時間に応じて 31~60% の収率でメチルイミドビス硫酸が単離され (〔3〕式)、他方水酸化ナトリウム水溶液で処理した場合にはメチルイミドビス硫酸塩は単離されなかった (〔4〕式)。このことは生成物 (2) の構造が (3) であることを支持している。もし (2) の構造が (4) だとすると、水酸化ナトリウム水溶液で処理した場合にもメチルイミドビス硫酸塩が単離されてよいはずである (〔5〕式)。反応時間を長くしても収率が向上しなかったことは〔2〕式の反応が速いことを示しており、トリエチルアミン処理の時間を長くすると収率が向上したことは一たん生成したトリエチルアミン-三酸化硫黄付加物が (1) のアミド窒素を再スルホン化するとして説明できる (〔3〕

式)。

ジオキサン-三酸化硫黄 (1:1 付加物と 1:2 付加物) およびジメチルホルムアミド-三酸化硫黄付加物を用いた場合の反応は〔6〕式によって表わされる。

この反応は (1) とジオキサンまたはジメチルホルムアミドを Lewis 塩基とした塩基交換反応であって、平衡がなり立っている。ジオキサン-三酸化硫黄付加物を用いた場合の低収率の原因として、この平衡が左に片寄っていることとこの付加物の不安定性⁷⁾が考えられる。

一般にスルホン化力が強いと考えられている三酸化硫黄、ジオキサン-三酸化硫黄、ジメチルホルムアミド-三酸化硫黄を用いた場合にメチルイミドビス硫酸塩の収率が低かったのに対して、ピリジン塩基と三酸化硫黄との付加物、あるいは三酸化硫黄付加物中では最もスルホン化力が弱いとされているトリアルキルアミン-三酸化硫黄付加物を用いた場合に良好な収率が得られた。このことはスルホン化力よりもむしろ、〔7〕式に示したようにアミド窒素のスルホン化と同時にアミド窒素上の水素をプロトンとして受取り、安定な imidobissulfate ion に移行させるかどうかの本質的に重要であることを示しており、三酸化硫黄、ジオキサン-三酸化硫黄、ジメチルホルムアミド-三酸化硫黄をスルホン化剤とした場合には、Lewis 塩基の塩基性が弱くプロトン受容による安定化に寄与し得ないと考えらる。

3. *N*-置換イミドビス硫酸塩の合成 次に溶媒として 2-ピコリン、スルホン化剤として 2-ピコリン-三酸化硫黄付加物を用い、種々の置換基をもったアミド硫酸ジブチルアンモニウム塩から *N*-置換イミドビス硫酸塩の合成を試みた。結果を表 3 に、得られた *N*-置換イミドビス硫酸塩の分析結果を表 4 に示す。純度を考慮した単離収率は全般的に高く、従来法^{1,5)}では合成できなかったイソプロピル、*sec*-ブチル、シクロアルキルなどの第二アルキル置換およびシクロアルキル置換イミドビス硫酸塩でも 64~80% の好収率を示した。しかし窒素のまわりの立体障害が大きな *tert*-ブチル置換体の場合には原料回収に終わった。本法は従来法に比べて収率が高く、適用範囲が広いのみならず、生成物の単離もアルキル化法に比べて簡単で、高純度のものが容易に得られるという特長を有する。さらに、この反応が均一系で進み、発熱もほとんど認められないため、かきまぜの必要がなく、反応開始後は単に室温に放置するだけでよい。

表 3 Synthesis of N-Substituted Imidobissulfates by Reaction of N-Substituted Amidosulfates with 2-Picoline-SO₃ Complex

RNHSO ₃ [⊖] H ₂ N [⊕] (C ₄ H ₉) ₂		2-Picoline-SO ₃ (m mol)	Time (hr)	Temp (°C)	Yield* ¹ (%)	Reported Yield (%)	
R	(mmol)					Ref 1* ²	Ref 5* ³
Ethyl	3.2	3.9	21	21~22	89	64	51
n-Propyl	3.9	4.2	22	21~22	83	40	33
Isopropyl	4.1	4.6	20	20~21	80		0
n-Butyl	3.9	4.6	21	26~27	89		55
Isobutyl	3.5	4.6	21	21	88		32
sec-Butyl	4.3	8.2	23	31~32	67		
tert-Butyl	3.9	19.1	70	28~29	0		
n-Hexyl	3.5	3.9	21	22	90		
Cyclohexyl	3.7	4.5	22	22~23	64		
Cyclohexyl	2.9	8.2	94	26~29	53		
Cyclohexyl	3.5	10.0	{ 21 6	{ 24~25 50~70	59		0
Benzyl	3.4	4.1	45	24~25	92	low	

*¹ Yields are based on the amidosulfate and corrected for purity of the isolated imidobissulfate.*² Yields are based on the quantity of the amine formed in the acid hydrolysis of the reaction mixture resulted from the alkylation of imidobissulfate.*³ Analytical yields.

表 4 Analytical Data for N-Substituted Imidobissulfates

R	Formula	%N (Calcd)	%S (Calcd)	Imido group equiv.(Calcd)	IR Spectra*	
					ν _S (SO ₃)	ν _{as} (SO ₃)
Methyl	CH ₃ NO ₆ S ₂ Na ₂ ·H ₂ O	5.53 (5.53)	25.74 (25.33)	256 (253.2)	1030, 1090	1230, 1250 (sh), 1275
Ethyl	C ₂ H ₅ NO ₆ S ₂ Na ₂ ·H ₂ O	5.27 (5.24)	23.54 (24.00)	276 (267.2)	1030, 1087	1225, 1245 (sh), 1270
n-Propyl	C ₃ H ₇ NO ₆ S ₂ Na ₂ ·H ₂ O	4.99 (4.98)	22.77 (22.81)	285 (281.2)	1031, 1086	1227, 1245 (sh), 1277
Isopropyl	C ₃ H ₇ NO ₆ S ₂ Na ₂	5.16 (5.32)	23.32 (24.37)	279 (263.2)	1029, 1080	1225, 1240 (sh), 1269
n-Butyl	C ₄ H ₉ NO ₆ S ₂ Na ₂ ·H ₂ O	4.69 (4.75)	21.50 (21.74)	301 (295.2)	1030, 1085	1213, 1263, 1285
Isobutyl	C ₄ H ₉ NO ₆ S ₂ Na ₂ ·H ₂ O	4.79 (4.75)	21.68 (21.74)	298 (295.2)	1029, 1085	1225, 1247, 1273
sec-Butyl	C ₄ H ₉ NO ₆ S ₂ K ₂	4.45 (4.53)	20.39 (20.72)	312 (309.5)	1029, 1080	1227, 1262 (sh), 1274
n-Hexyl	C ₆ H ₁₃ NO ₆ S ₂ Na ₂ ·H ₂ O	4.38 (4.33)	19.85 (19.84)	328 (323.3)	1028, 1088	1212, 1250, 1285
Cyclohexyl	C ₆ H ₁₁ NO ₆ S ₂ K ₂	4.14 (4.18)	18.72 (19.11)	343 (335.5)	1025, 1080	1215, 1260, 1280 (sh)
Benzyl	C ₇ H ₇ NO ₆ S ₂ Na ₂ ·H ₂ O	4.20 (4.26)	19.20 (19.48)	342 (329.2)	1027, 1079	1210, 1260, 1290

4. N-置換イミドビス硫酸塩の性質

i. N-イミドビス硫酸塩の安定性 イミドビス硫酸塩は一般に水、アルコール、アミンなどと反応し、比較的容易に S-N 結合の開裂を受ける*¹⁾。特に酸性水溶液中での加水分解は迅速で、定量的にアミド硫酸塩と硫酸塩を与える^{1,8,9)}。合成したサンプルをデンケーター中、室温で保存した場合、数ヵ月後には一部加水分解が認められた。この傾向は第二アルキル置換体とシクロヘキシル置換体において著しかった。しかしデンケーター中、冷所に保存するか、無水炭酸ナトリウムを約1%添加すれば保存中の加水分解を防止できることがわかった。

ii. N-置換イミドビス硫酸塩の赤外吸収スペクトル

*¹⁾ メチルイミドビス硫酸塩とアルコール、フェノールおよびアミンとの反応については昭和48年10月10日、日本化学会第29秋季大会(広島大学)で講演。

IR-Spectra*			
Other	prominent	absorption	bands (900-650cm ⁻¹)
		845 (m-s),	720 (m)
	895 (m-s),		765 (m), 715 (m)
	923 (m), 830(m),		734 (m)
	897 (m-s), 870 (w),		704 (m)
953 (w-m),	862 (m),		776 (m), 730 (m)
958 (m),	936 (m),	835 (m),	813 (m), 736 (w)
958 (w),	904 (m),	847 (w),	717 (m)
	908 (m),	847 (m),	779 (m), 727 (m)
926 (m),	862 (m),	846 (m),	728 (m)
995 (w), 915 (w),	835 (m), 805 (m),	768 (w), 724 (w),	697 (w)

* KBr disk; sh=shoulder; m=medium; weak; All unspecified absorptions (ν_S(SO₃) and ν_{as}(SO₃)) are strong.

N-置換イミドビス硫酸塩のスルホン酸基の伸縮振動に基づく吸収は表4に一括して示したように、対称伸

縮振動に基づく吸収が 1028 ± 3 と $1085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ に認められ、その強度は前者の方が常に強い。逆対称伸縮振動に基づく吸収は 1220 ± 10 と 1250 ± 10 および $1280 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ に強く現われた。 $1250 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ の吸収は他の二つの吸収に重なるかショルダーとして認められる場合が多い。これらの吸収の位置と相対強度は置換基によってほとんど影響されず、置換されていないイミドビス硫酸塩においても同様に認められる^{10,11)}のでイミドビス硫酸塩とその *N*-置換体を確認する場合の有力な手がかりになる。*S*-*N*結合の伸縮振動に関してはまた十分研究されていないが、 $720 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ の領域に共通して認められる中程度ないし弱い吸収を $\nu_{\text{S-N}}$ に帰属させるのが妥当であろう。

III. 実 験

1. 試薬 溶媒はいずれも乾燥後、蒸留し、モレキュラーシーブ 3A 上に保存したものを使用した。置換アミド硫酸塩の合成に使用したアミン類は市販の一般または特級試薬をそのまま使用した。三酸化イオウは 60% 発煙硫酸を蒸留して得た。

2. トリメチルアミン・三酸化硫黄 氷-食塩寒剤で 0°C 以下に冷却した無水トリメチルアミン (0.45 mol) のクロロホルム溶液 120 ml に、激しくかきまぜながらクロル硫酸 25 g (0.22 mol) を滴下して合成した。水から再結晶し、mp 237°C (文献値¹²⁾ 240°C)

3. *N*-置換アミド硫酸ジブチルアンモニウム塩 アミンとトリメチルアミン・三酸化硫黄とから前報¹⁾記載の方法に準じて合成した。

4. メチルアミド硫酸ジブチルアンモニウム塩と各種スルホン化剤との反応 一般的操作法について述べる。溶媒はすべて脱水したものをを用い、反応器内もあらかじめ乾燥窒素を通じて乾燥した。試薬や溶媒の添加も乾燥窒素を通じて行ない、湿気の混入を防いだ。

i. 三酸化硫黄との反応 氷冷したジクロロメタンまたは 1,2-ジクロロエタン 40 ml 中に三酸化硫黄を蒸留して得た溶液に、かきまぜながらメチルアミド硫酸ジブチルアンモニウム塩を 5 分間で加えた。室温で所定時間かきまぜて反応させた後、浴温 40°C 以下で溶媒と未反応の三酸化硫黄を減圧留去した。残留物に溶媒 5 ml を

加え、再度減圧濃縮した。この操作を数回くり返して残留する三酸化硫黄をできるだけ除いた。トリエチルアミン 5 ml を加えてよくかきまぜた。トリエチルアミンを減圧留去し、残留物を水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、少量の活性炭を加えて $40 \sim 50^\circ\text{C}$ に 5 分間保温後ろ過し、ろ液を減圧乾固した。乾固物にメタノール 30 ml を加え、30 分間かきまぜた後、ろ過し、メタノールで充分洗浄した^{*2),*3)}。得られた結晶を 20 ml の水に溶解し、酢酸バリウム水溶液を加え^{*4)}、沈殿をろ別しろ液を減圧乾固した。乾固物にメタノール 30 ml を加え、不溶の結晶をろ取した。メタノールで充分洗った後、デシケーター中で乾燥してメチルイミドビス硫酸ジナトリウム一水和物の白色薄片状結晶を得た。

ii. ジオキサン-三酸化硫黄 (1:1) 付加物との反応 メチルアミド硫酸ジブチルアンモニウム塩 0.88 g (3.7 mmol) を溶解したジオキサン溶液 40 ml を冷水で冷却し、かきまぜながらこれに三酸化硫黄 0.42 g (5.3 mmol) を蒸留する。室温で 95 hr 放置反応させた。反応後の処理は i. と同様に行なった。

iii. ジオキサン-三酸化硫黄 (1:2) 付加物との反応 1,2-ジクロロエタン 60 ml に三酸化硫黄 0.78 g (9.8 mmol) を蒸留して得た溶液に、かきまぜながらジオキサン 0.5 ml (5.7 mmol) を加えてジオキサン-三酸化硫黄 (1:2) 付加物のサスペンションを作り、これにメチルアミド硫酸塩 0.94 g (3.9 mmol) を加え室温で 92 hr 放置反応させた。反応後の処理は i. と同様に行なった。

iv. ジメチルホルムアミド-三酸化硫黄付加物との反応 氷冷したジメチルホルムアミド 30 ml 中に三酸化硫黄 0.73 g (9.1 mmol) を蒸留し、これにメチルアミド硫酸塩 1.0 g (4.2 mmol) を加え $0 \sim 5^\circ\text{C}$ で 24 hr 放置した。反応後の処理は i. と同様に行なった。

v. 第三アミン-三酸化硫黄付加物との反応 氷冷したジクロロエタン 10 ml 中に三酸化硫黄を溶解し、激しくかきまぜながら等モル量の第三アミンを滴下した。15 分間かきまぜたのちジクロロエタンを減圧留去すると^{*5)}付加物の白色結晶が得られるが、取り出すことなく所定の第三アミン 40 ml を加えて溶解し、これに *N*-置換アミド硫酸塩を加え、6 hr かきまぜたのち一晚放置した。溶媒を減圧留去し、残渣を水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、以下の操作は i. と同様に行なった。

終りに、モノおよびトリメチルアミンを提供された日東化学工業株式会社に深く感謝致します。

(昭和47年10月29日 日本化学会・関連学会共催中国四国・九州支部合同大会(山口大学工学部)で講演)

*2) この操作は省略してもよい。

*3) メタノールろ液を減圧濃縮して得られる白色吸湿性の固体は主成分として *シ-*n**-ブチルアミド硫酸塩と少量のメチルアミド硫酸塩からなる。これを Amberlite IR 120 (H^+) カラムに通して遊離酸に変え、水から再結晶すると純粋な *シ-*n**-ブチルアミド硫酸の白色針状結晶が得られた。mp $130 \sim 131^\circ\text{C}$ (文献値¹³⁾ 133°C)、中和当量 211 ($\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_3\text{NS}$ としての計算値 209.3)、S (%) 15.42 (計算値 15.32)

*4) 高純度のイミドビス硫酸塩を得るためには、硫酸塩と炭酸塩を沈殿として除くに必要な量だけ正確に加える。

*5) この操作を省略しても収率は変わらない。

文 献

- 1) W. Traube, M. Wolff, *Ber.* **53** 1493 (1920)
- 2) D.Z. Zavel'skii, L.A. Lishnevskaya, *C.A.* **49** 905^b (1955)
- 3) W. Traube, *Z. Angew. Chem.* **38** 441 (1925)
- 4) 山口八郎, 金谷富士雄, 有合化 **31** 79 (1973)
- 5) 中野恵司, 日本化学会第 20 年会講演予稿集 **III**, p. 499 (1967)
- 6) 金谷富士雄・山口八郎, 日本化学会・日本分析化学会共催九州・中国四国支部合同熊本大会講演予稿集, p. 20 (1971)
- 7) E.E. Gilbert, *Chem. Rev.* **62** 549 (1962); E.E.

- Gilbert, "*Sulfonation and Related Reactions*" p. 7 (1965) Interscience
- 8) G.J. Doyle, N. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.* **71** 3491 (1949)
 - 9) 内田章五, 伊藤幸夫, 工化 **54** 256 (1951)
 - 10) Raman スペクトル: H.J. Hofmann, K. Andress, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **284** 234 (1956); H. Siebert, *ibid.* **289** 15 (1957)
 - 11) 赤外吸収スペクトル: Claude Rocchiccioli, *Compt. Rend.* **255** 1942 (1962)
 - 12) A.B. Burg, *J. Amer. Chem. Soc.* **65** 1629 (1943)
 - 13) 山口八郎, 日化 **82** 483 (1961)

書 評

ファインケミカルにおける 水素化反応

日刊工業新聞社 発行

R.L. Augustine 著, 上原陵一訳

196 ページ; 2,600 円

原題の中に "*Techniques and Applications in Organic Synthesis*" と副題がある通り, 本題の特徴の一つは実験者向きの本だということにある。接触水素化反応を始めて実験する場合, 通常は先輩から指導を受けるものだが, 反応装置の構造, 操作法 (たとえばオートクレーブのボルトの締付順序に到るまで) が懇切に述べられている。本書をあわせて参考にするには無駄ではあるまい。この意味で学生, 研究者間の輪読に用いるのに適当な本と思われる。また経験者にとっても自分の実験操作法が正統的なものであり, 落度がないものであるかと一読するに値しよう。研究室の安全対策の一つとして, 本書から操作法を抜き書きしてマニュアルを作っておくなどの使い方も考えられる, 水素化反応といっても 300°C, 350 kg/cm² までの高温, 高压条件ばかりでなく, 低圧, あるいは簡単なガラス装置で実施できる常圧以下の条件の場合もある。本書にはそれぞれの場合の装置, 実験法が数多く説明されており, 他にマイクロ規模での水素化法も述べられているなど, おおくうがらずに水素化

実験ができるような配慮がなされている。

有機合成の手段として接触水素化反応をとり上げる場合, まずわれわれの関心となることは触媒の選択であろう。本書では官能基別に各種の水素化反応における触媒の使用例が数多くの参考文献をもとに記載されており, さらに反応条件を変えることによって触媒活性と選択性が影響を受けることが考察されている。触媒量, 溶媒種などによっても言及されているので, 現在水素化反応を実施中の者にとっても何らかの示唆を与えるものであるのではなかろうか。

本文中にも触媒の調製が記されているが, 巻末には触媒調製法が各種ラネーニッケル, 白金族金属触媒についてまとめているのは親切である。さらに訳者の補足としてわが国で入手し得るオートクレーブ, 漆原触媒, および訳者の工業的製造の経験に基づくラネーニッケル触媒調製法に関するデータも読者に益するところがあろう。

(M.I.)