

p-トルエン・スルフォアミド樹脂に関する研究 (I)

p-トルエン・スルフォアミドとホルム

アルデヒドとの附加反応の動力学

山口文之助, 小坂仁尋, 大木 喬

Studies on *p*-Toluenesulfoamide Resins (I)

Kinetics of the Addition Reaction between *p*-Toluenesulfoamide and Formaldehyde.

Bunnosuke YAMAGUCHI, Nihiro OSAKA and Takashi ŌKI.

ABSTRACT: The addition reactions of *p*-toluenesulfoamide and formaldehyde in alcoholic media in the presence of acidic catalyst (HCl) at the temperatures of 40°, 45°, 50° and 65°C were followed by determinations of the amount of residual free formaldehyde (KCN method). The addition reaction at each temperature proceeds bimolecularly with a respective velocity constant and Arrhenius' equation holds for the relation between the temperature and the velocity constant of the bimolecular reaction. From the relation the activation energy of the reaction was calculated to be 20,240 cal. The mechanism of the reaction was explained from a viewpoint of electronic theory.

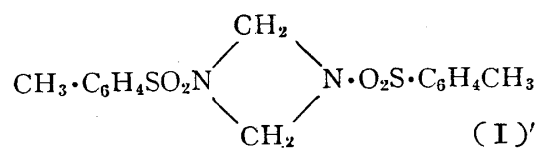
(Received October 6, 1952)

1. 緒言

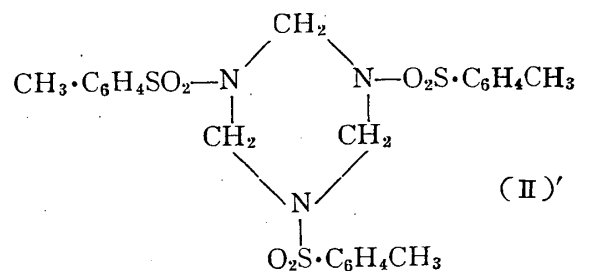
芳香族のスルフォアミドとホルムアルデヒドとの反応によつて生ずる樹脂状物質の構造並びに性状に関しては、既に 1920 年頃より研究が行はれて居り、発表された研究としては Walter 一派⁽¹⁾, Wood 及び Bathye⁽²⁾, Mc Master⁽³⁾, Hug⁽⁴⁾, 等の論文があり、我國でも近年荻原允隆氏⁽⁵⁾の研究等があるが、この樹脂の生成反応に関する動力学的の研究は未だ知られていない。筆者等はサッカリン製造の際の副産物として得られる *p*-トルエン・スルフォアミドとホルムアルデヒドとの反応に就いてホルムアルデヒドの附加速度を測定し、動力学的の考察を試みた。

p-トルエン・スルフォアミドとホルムアルデヒドとの反応生成物については Walter 及び

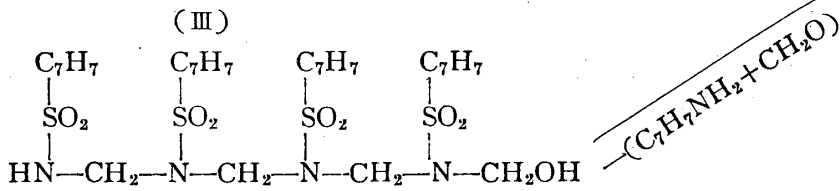
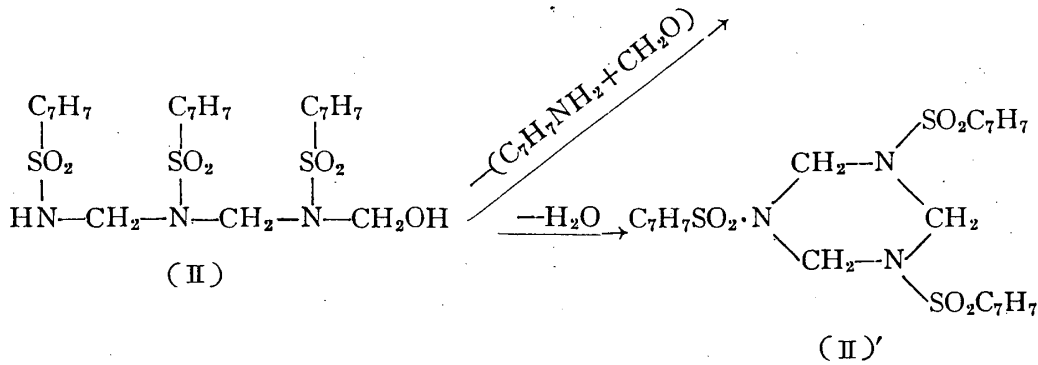
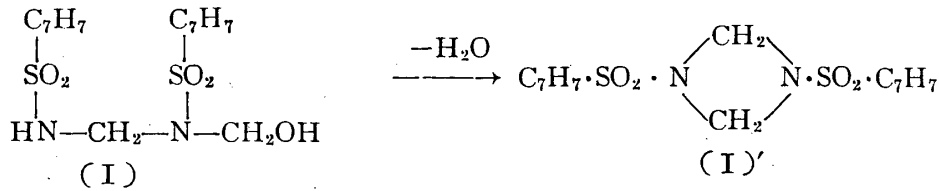
Glück⁽¹⁾ が分析の結果、



及び



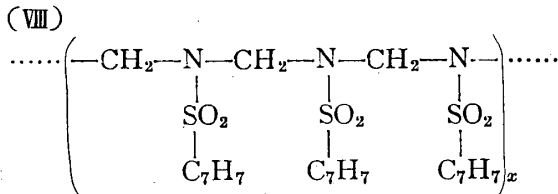
の如き構造の物質の存在を断定し、この事から反応生成物の主成分は下記 (I), (II), (III) 等或は (I)' (II)' 等であることを推定せしめている。



これに対し Hug は反応生成物として、下記 (IV)~(VIII) の如き物質を検出している。

- (IV) $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ *N*-メチロール-*p*-トルエン-スルフォアמיד
[*m*·*p*·137°C]
- (V) $(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{NH})_2 : \text{CH}_2$ *デ-p*-トルエン-スルフォニル-メチレンジアミン
[*m*·*p*·154°C]
- (VI) $(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}=\text{CH}_2)_2$ アンヒドロ-フォルムアルデヒド-*p*-トルエン-スルフォアמיד (二量体)
[*m*·*p*·165°C]
- これは恐らく (I)' と同一物
- (VII) $(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}=\text{CH}_2)_3$ アンヒドロ-フォルムアルデヒド-*p*-トルエン-スルフォアמיד (三量体)
[*m*·*p*·139°C]

(これは恐らく (II)' と同一物



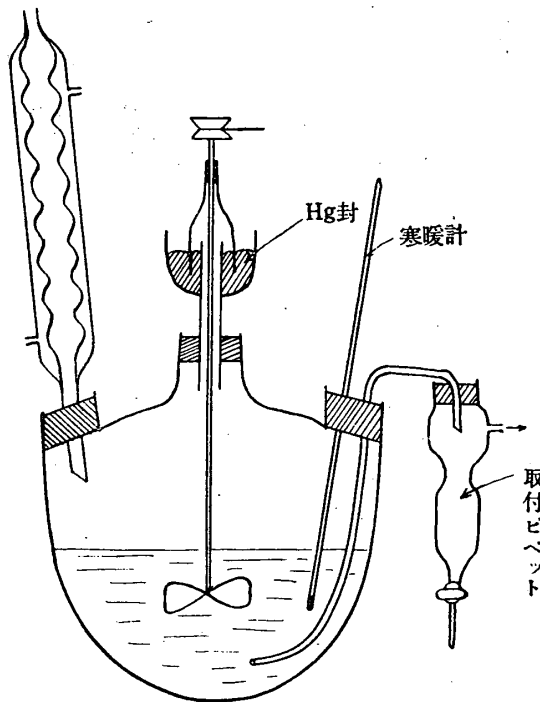
(IV) は反応液の pH が 7~9 の時に多量に生成され、(V) は pH > 9 の時に生ずる。(VI)、(VII) 及び (VIII) 等は反応液が酸性の時に得られるが、Hug の見解では、この場合生ずる樹脂状生成物中の (VI) 及び (VII) の量は寧ろ少量で、大部分は (VIII) の如き鎖状重合体で、環状のものではないという。尙 Berger 等の見解によれば、

スルフォアמיד樹脂の組成は、(II) 或は (II)' [または (VII)] の如き二量体と未反応のアמידとの過冷却混合体であらうと云はれ、また荻原氏によれば、塩酸触媒下の反応物は大部分が三量体で少量の二量体を含み、アルカリ触媒下の反応物は二量体その他の数種の低分子化合物の混合物であらうと考えられている。

反応生成物に関して得られている以上の如き諸見解を総合して鑑みるに、*p*-トルエン-スルフォアמיד樹脂生成反応の経路は大略次の如くであらうと考えられる。

儘用いた。フォルムアルデヒドの含量は、沃度法で 39.84%, KCN 法で 39.83% を示した。

反応はメタノール溶液中で行つたため、反応容器には第 1 図の如き密閉式のものをを用いた。す



第 1 図 反応容器

なわち 3 口フラスコ (500 ml) に水銀封閉式の攪拌器及び還流冷却器をつけ、また所定時間毎に一定量の試料を容易に採取し得る様にするため図の如き取付けのピペットを装備した。

実験の操作は次の如くである。先ず 24.5 g の α -トルエン・スルフォアミドを約 200 ml のメタノールに溶かして恒温槽に浸け、所定の温度にし、次にこれに触媒として HCl (0.1 N) の適量 (反応混合液の pH=1 の場合には 12.5 ml) を加えて攪拌する。

然る後、予め恒温槽で同じ温度にしたフォルマリン 10 ml を加え、なお全体が 250 ml になる迄メタノールにて稀釈した後、直ちに反応容器に移す。この混合液の pH は前以て同じ組成の混合液について測定した。反応を開始してから所定の時間毎に取付ピペットによつて試料を採取し、その中の 2 ml を手早く、予め採量して置いた 0.5 N-KCN 5 ml + 0.1 N KOH 1.5 ml + H₂O 40 ml の混合液を容れた 100 ml の共栓付フラスコ中に注入して攪拌し、次に 2 ml の MgSO₄ 飽和溶液

を加える。この際白色の沈澱を生じるが、これを消すため 2.5 ml の NH₄Cl 溶液を加え、然る後 10% の KI 溶液 1 ml を加えて出来るだけ速かに 0.1 N-AgNO₃ 溶液で滴定する。滴定に際しては、液が淡黄色に濁る毎に烈しく振盪し、遂にその濁りが消えなくなる迄 AgNO₃ を加える。滴定に要した AgNO₃ 溶液の量 (ml) から、次式によつて残留フォルムアルデヒドの量 (Z) が算出される。

反応液 1 ml 中のフォルムアルデヒドの瓦数 (Z)

$$= 0.0302 \times \left(f_{\text{KCN}} \times \frac{5}{2} - f_{\text{AgNO}_3} \times \frac{2}{10} \right) \times \frac{1}{2} \times \text{滴定値}$$

但し 0.0302 は 1 N-KCN 溶液の 1 ml に相当するフォルムアルデヒドの瓦数、 f_{KCN} 及び f_{AgNO_3} は夫々 0.5 N-KCN 溶液及び 0.1 N-AgNO₃ 溶液の力価である。

反応時間 0 における反応液 1 ml 中のフォルムアルデヒドの瓦数 (初濃度) を Z_0 とすれば、仕意の反応時間における反応フォルムアルデヒド % は $\left(1 - \frac{Z}{Z_0}\right) \times 100$ で与えられる。筆者等はこの量を X で表示した。

3. 実験結果

(a) pH=1 の場合の附加反応

pH=1 に一定し、温度を 40°, 45°, 50° 及び 65°C とした各場合の実験結果を第 1~4 表及び第 2 図に示した。

フォルムアルデヒドの初期の附加反応が (i) 式によるとすれば、式の上では明かに二次反応である。然し先に推定した反応経路において示されている様に CH₂O の 2 分子が前後して順次に 1 分子の C₇H₇SO₂NH₂ に附加し、しかも最初に附加する CH₂O と後から附加する CH₂O との附加の公算が同一であるとするならば、C₇H₇SO₂·NH₂ の濃度は反応速度の計算においてはモル濃度の 2 倍をとらなければならない計算になる。表に記載した反応速度恒数の中の k_2 はその様な考えに基づいて C₇H₇SO₂NH₂ の初濃度を実際のモル濃度の 2 倍にとり、二次反応速度式

第1表 40°C における反応速度
pH=1; A : F=1 : 1 (共に 0.5275 モル/l)

反応時間 t (分)	反応した CH ₂ O の% χ	反応速度恒数 (モル/l・分)		
		k ₂ × 10 ³	k ₂ ' × 10 ³	k ₁ × 10 ³
0	0	—	—	—
13	3.17	2.46	4.77	2.45
18	4.28	2.40	4.71	2.43
24	5.96	2.49	5.00	2.56
36	11.55	3.40	6.88	3.41
48	12.85	3.27	5.82	2.87
60	17.69	3.24	6.23	3.25
80	17.69	2.43	5.09	2.43
100	21.41	2.90	5.16	2.41
120	25.11	2.46	5.30	2.41
150	29.42	2.91	5.27	2.32
240	41.56	2.40	5.51	2.22
300	44.50	2.13	5.07	1.96
420	56.43	2.26	5.85	1.98
540	64.62	2.23	6.66	1.92
720	71.32	2.13	6.55	1.74
900	74.48	1.85	6.16	1.52
1200	78.03	1.60	5.61	1.26
1440	78.66	1.40	4.85	1.07
			平均	5.74

第2表 45°C における反応速度
pH=1; A : F=1 : 1 (共に 0.5275 モル/l)

反応時間 t (分)	反応した CH ₂ O の% χ	反応速度恒数		
		k ₂ × 10 ³	k ₂ ' × 10 ³	k ₁ × 10 ³
0	0	—	—	—
13	5.51	4.20	8.50	4.36
42	15.51	3.96	8.28	4.01
120	34.47	3.69	8.31	3.52
240	52.06	3.44	8.58	3.06
360	62.24	3.16	8.68	2.71
480	68.53	2.91	8.60	2.41
600	73.16	2.71	8.60	2.19
			平均	8.51

第3表 50°C における反応速度
pH=1; A : F=1 : 1 (共に 0.5275 モル/l)

反応時間 t (分)	反応した CH ₂ O の% χ	反応速度恒数		
		k ₂ × 10 ³	k ₂ ' × 10 ³	k ₁ × 10 ³
0	0	—	—	—
18	14.34	8.98	17.6	8.60
24	20.29	9.54	20.1	9.45
36	24.29	7.81	16.8	7.70
48	28.30	7.15	15.6	6.93
60	27.75	5.53	12.1	5.42
90	37.62	5.58	12.7	5.25
120	55.30	7.61	19.5	6.71
180	62.38	6.36	17.5	5.45
			平均	16.5

第4表 65°C における反応速度
pH=1; A : F=1 : 1 (共に 0.5275 モル/l)

反応時間 t (分)	反応した CH ₂ O の% χ	反応速度恒数		
		k ₂ × 10 ³	k ₂ ' × 10 ³	k ₁ × 10 ³
0	0	—	—	—
6	14.88	26.6	66.2	26.8
12	29.05	29.5	64.8	28.6
18	37.99	28.2	64.5	26.6
25	45.36	26.3	63.0	24.2
36	51.77	22.6	(56.5)	20.3
48	61.08	22.9	62.0	19.7
60	63.50	19.8	(55.0)	16.8
90	76.05	19.3	63.4	15.4
180	85.78	14.6	63.5	10.8
270	89.94	11.9	62.8	8.51
			平均	68.8

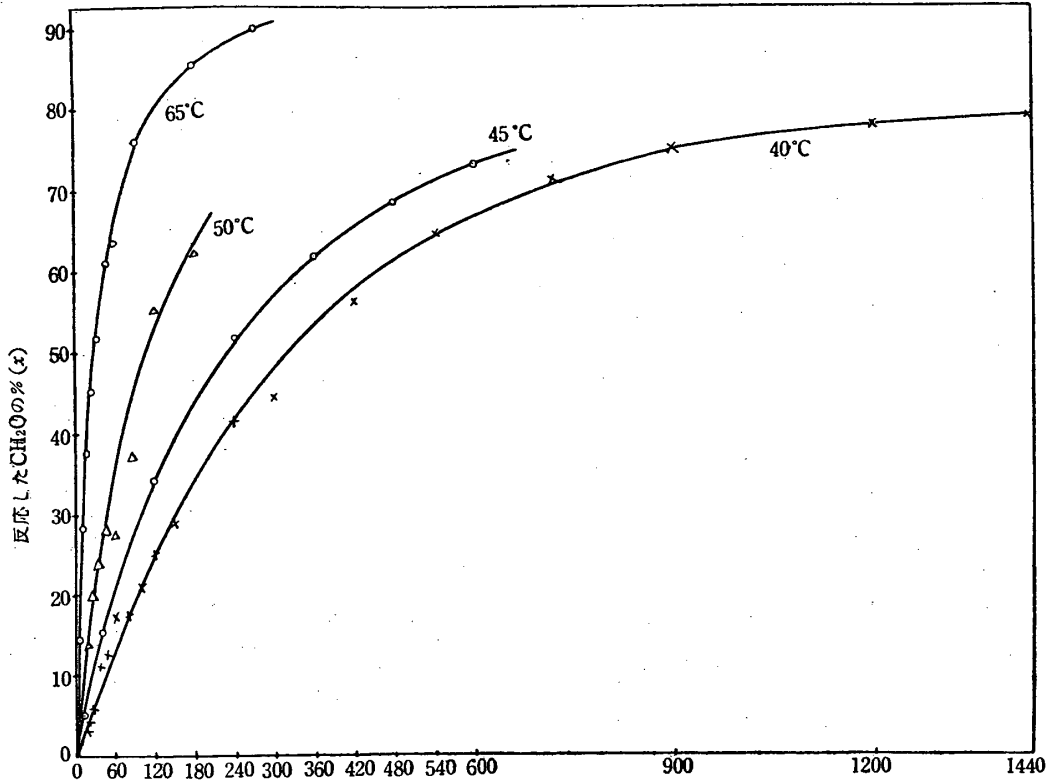
$$k_2 = \frac{2.303}{t} \frac{\log(a-x)b - \log(b-x)a}{(a-b)}$$

$$= \frac{2.303}{at} \log \frac{200-\chi}{2(100-\chi)} \dots\dots(1)$$

但し a: CH₂O の初濃度 (0.5275 モル/l)
 b: C₇H₇SO₂NH₂ の初濃度 (b=2a)
 x: 附加した CH₂O の濃度 (モル/l)
 χ: 附加した CH₂O の初濃度に対す

$$\text{る \% } (\chi = \frac{x}{a} \cdot 100)$$

から算出した値であり、また k'₂ は C₇H₇SO₂NH₂ の濃度をその儘 b とした場合の二次反応速度恒数



第2図 pH=1 の場合の各温度における反応速度

であるが、この場合は我々の実験では $a=b$ である故、次式によつて計算した。

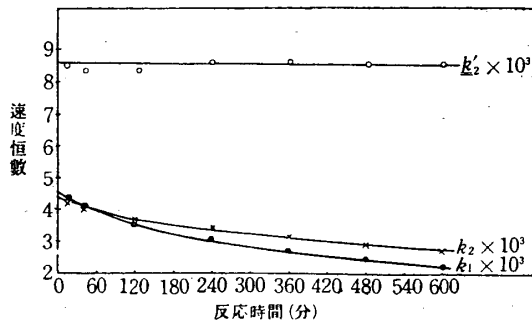
$$k_2' = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} = \frac{1}{t} \frac{\chi}{a(100-\chi)} \dots\dots\dots(2)$$

なお k_1 は一次反応と考えて算出した速度恒数で

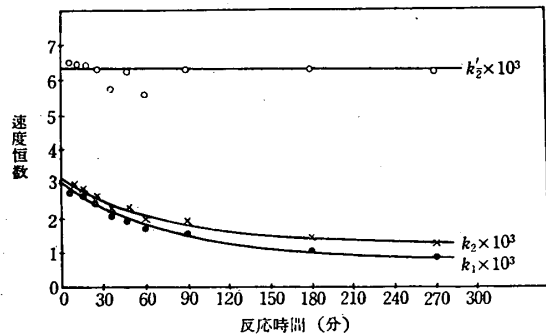
$$k_1 = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} = \frac{2.303}{t} \log \frac{100}{100-\chi} \dots(3)$$

である。

第3~4図に 45°C 及び 65°C に於ける k_2, k_2' 及び k_1 と反応時間との関係の比較を示した。何れの場合も k_1 及び k_2 は反応時間と共に著しく減少しているから、一次反応でないこと及び反



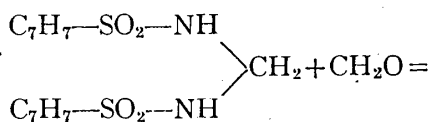
第3図 45°C に於ける反応速度恒数と反応時間の関係



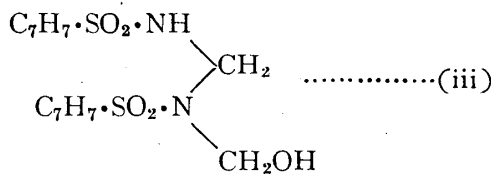
第4図 65°C における反応速度恒数と反応時間の関係

応速度が (1) 式で表はされる様な反応でないことが明かである。これに反して、 k_2' の値は反応の頭初 (反応時間 100 分頃迄) においては相当のばらつきがあるが、その後は何れの温度においても反応時間に大体無関係に一定である。反応頭初における k_2' の値のばらつきは恐らく反応容器の影響に基因するものであろう。斯くて本反応は (i) 式で示される様な二次反応であることが確認された。この事は本実験で測定が行われた様な比較的初期の附加反応では少なくとも (i) 式の反応のみが優在し、(ii) 式の縮合反応に続いて更に起る下記 (iii) 式の反応の如く第2分子目の CH_2O

の附加反応は殆んど起らず、その反応は第1分子目の附加に較べてその生起率が空間障害その他

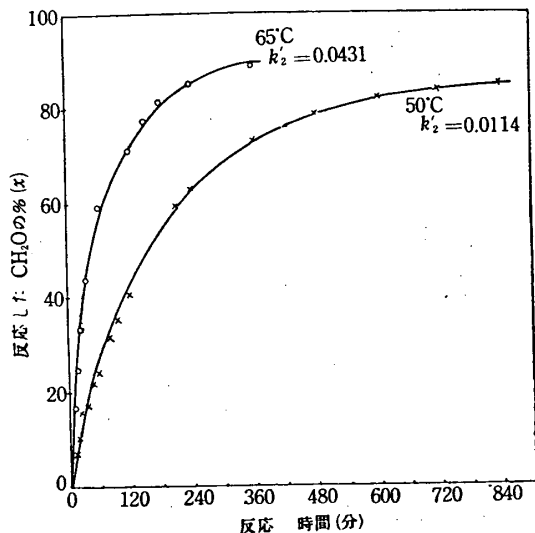


の原因で著しく少いことによるものと思惟される。



(b) pH を変へた場合の附加反応

pH=1.5, 2.0 の場合についても同様な実験を行った。第5図はその中の pH=1.5 の場合の結



第5図 pH=1.5 の場合の反応速度

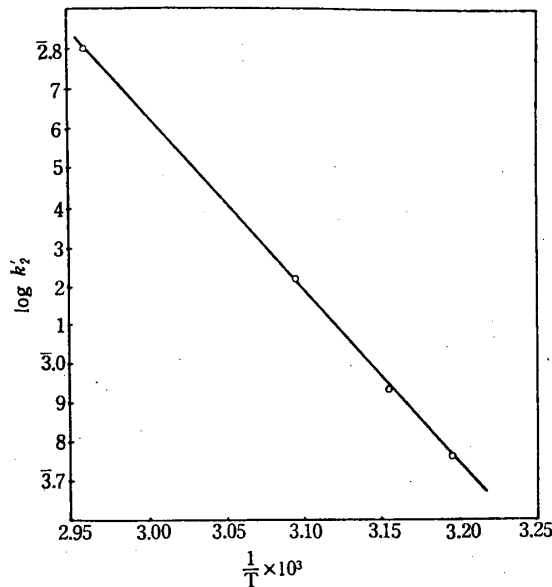
果である。これらの場合も k2' が反応時間に無関係に略恒数を示す。第5表に各 pH 及び温度における k2' の値を総括して比較した。同一温度においては pH の小さい場合ほど k2' の値が大きい。

第5表 各 pH 及び温度における k2' の値

pH	温 度 (°C)			
	40	45	50	65
1	0.00574	0.00851	0.0165	0.0638
1.5	—	—	0.0114	0.0431
2.0	—	—	0.00538	—

(c) 活性化エネルギー

第5表の結果から pH=1 の場合における log k2' と 1/T との関係を図示すると第6図の如くなる。それが直線関係であることは、恐らく取扱つてゐる反応が単一反応であることを示すものと見られる。この関係から Arrhenius の理論式によつて附加反応の活性化エネルギーを計算する



第6図 k2' と絶対温度との関係

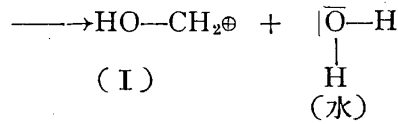
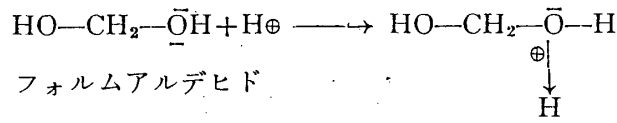
と 20,240 Cals となる。井本氏⁽⁸⁾ は石炭酸樹脂、クレゾール・ホルマリン樹脂、ノボラック・ホルマリン反応物の生成反応を HCl 酸性で行ふと、それらの場合の附加反応の活性化エネルギーがすべて 23,000 Cals であると述べているが吾々が取り扱つた反応の活性化エネルギーもその値に近いのは興味がある。また、尿素とホルマリンとの酸性触媒下における附加反応の活性化エネルギーは明かでないが、高橋氏⁽⁹⁾ の測定によれば中性の場合のそれは 11,610 Cals, アルカリ性の場合には 9,500 Cals であると云うから、それらに較べれば約二倍である。

(d) 反応の電子論的考察

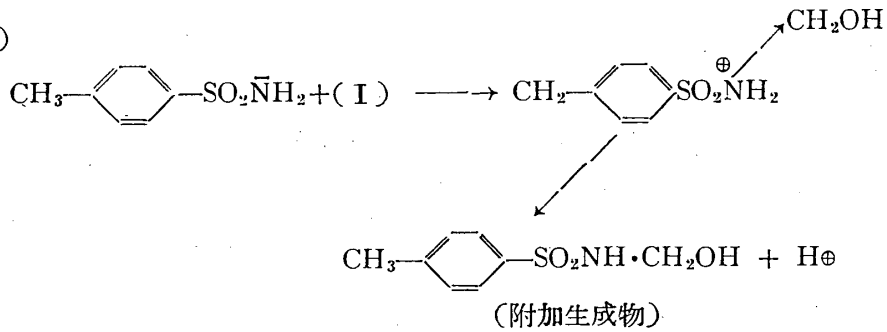
上述の実験結果で認めたように p-トルエン・スルフォアマイドに対するフォルムアルデヒドの附加反応の速度が酸性の強い場合程大きいこと及び Hug の実験によつて明かな如く、アルカリ性 (pH=7~9) では、反応の主生成物が C7H7SO2NHCH2OH であつて、100°C においても縮合反応は殆んど起らない事実等は附加及び縮合の反応機構を電子論的に次の如く考えることによつてよ

く説明される.

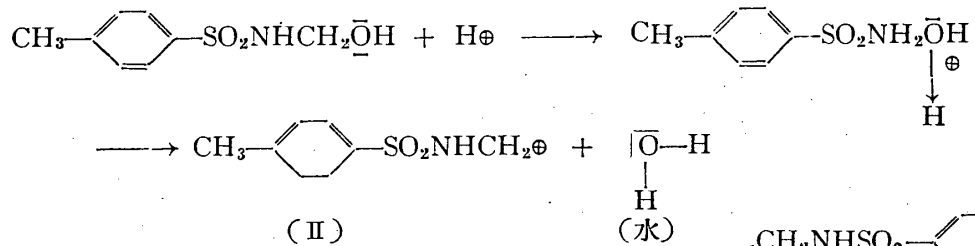
(i) 酸性触媒の場合



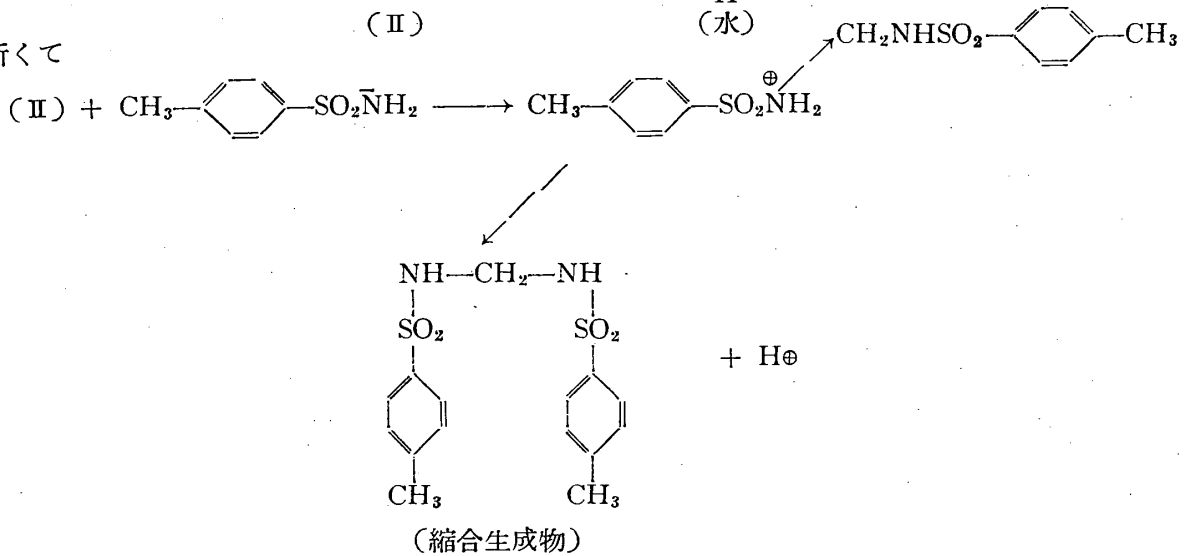
(附加)



(縮合)



斯くて



この縮合生成物の N に CH₂O が更に上記の 場合と同様に附加し、同様な機構で縮合は更に進

(ii) アルカリ性触媒の場合

