

原著 サッカリンの熱分解および分解生成物に関する研究

(第 5 報)

オルトスルファモイル安息香酸の合成

高村 一 知

Studies on the thermal decomposition of
Saccharin Sodium and It's products.

Part V. Synthesis of o-sulfamoylbenzoic acid

KAZUNORI TAKAMURA

緒 言

サッカリンナトリウム(以後, SASと略す)の熱分解に関する基礎的な検討として, pH, 有機酸, 保存料および H_2O_2 の共存する場合, これらのSASに対する影響について前報にて報告した。

その結果, SASの分解生成物中では, オルトスルファモイル安息香酸(以後, o-SABAと略す)の生成率が最も高かった。

SASの分解生成物であるo-SABAの合成法についてはあまり研究がなされていない。そこで, 本報では過マンガン酸カリウム酸化による合成法について検討したので報告する。

実 験 方 法

1. 試薬, 器具および装置

(1) 試 薬

オルトトルエンシルホンアミド(東京化成工業社製), 過マンガン酸カリウム(特級), 水酸化カリウム(特級)

(2) 器具, 装置

三つ口フラスコ(還流冷却器, 攪拌機, 温度計つき), 自記分光光度計(島津社製UV

-200型), 赤外線分光光度計(日本分光IR-S型), 核磁気共鳴(日本電子社製C-60HL型)

2. 過マンガン酸カリウム酸化による合成法

温度計, 攪拌機および還流冷却器をつけた, 三つ口フラスコを水浴上に装置し(Fig. 2), 中に水300 mlと水酸化カリウム2.5 g(0.045モル)を溶解した液にオルトトルエンシルホンアミド10 g(0.058モル)を入れて, 徐々に温度を上昇させながら約30分間, 攪拌して完全に溶解させた。溶解の完了後, $35^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ まで冷却し(急激に冷却すると微量の結晶が析出するので注意する), その温度を保ちながら過マンガン酸カリウム40 g(0.190モル)を徐々に約3~4時間(1回に過マンガン酸カリウムを加える量は約2~3g程度とし, 添加した後は10~20分間攪拌する)かけて加えた。加え終えてもさらに $35^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ を保ちながら1時間攪拌をした。そして温度を 60°C に上昇させ, その温度を保ちながらさらに3時間攪拌した後, 放冷して未変化アミドと過剰の過マンガン酸カリウムを沈澱させた。この反応液を東洋濾紙No. 2でろ過し, ろ液をFig. 2の装置に入れ, 温度を $35^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ に保ちながら2時間攪拌をした。(ろ液中には未

反応の過マンガン酸カリウムが残留している
ので分解するために2時間加温する)

東洋濾紙No 5 Cにて反応液をろ過し、ろ液
に10% HClを徐々に加えながら、pH 4.5にす
るとo-SABAが沈殿した。

沈殿物を3 G 4 ガラスフィルターに取り、
粗結晶を30mlの冷水で洗浄し、水から再結晶
を行ない減圧デシケーター中で乾燥させた。
10g (0.058モル)のオルトトルエンスルホン
アミドから、3.2gの板状結晶のo-SABA
が得られ、収率は22.4%程度であった。(Fig.1)

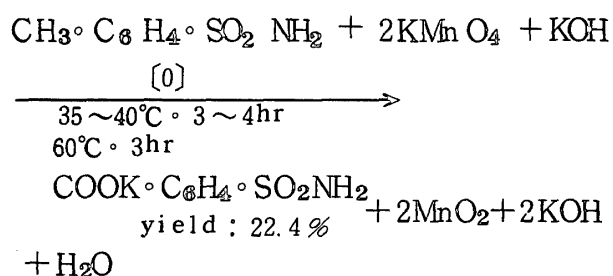


Fig. 1 Reaction formulas of o-SABA

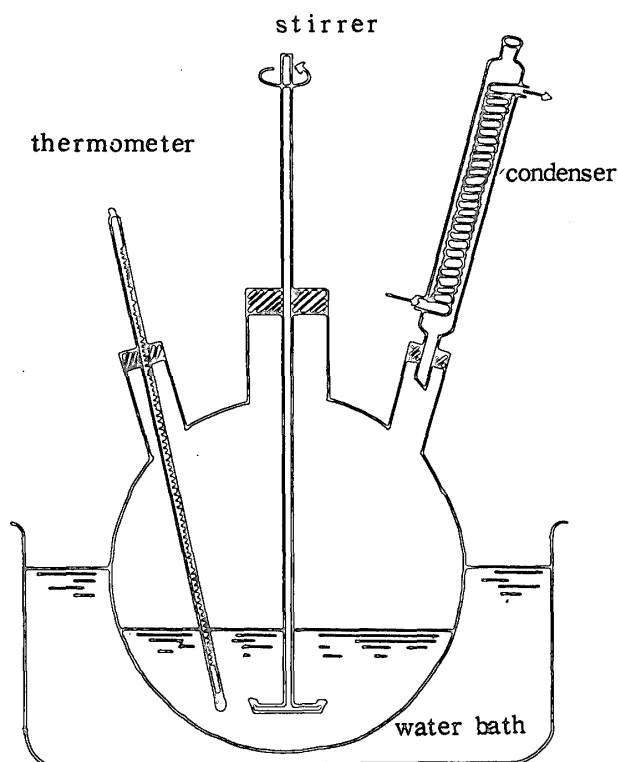


Fig. 2. Apparatus of reaction

実験結果と考察

1. 合成物質の同定

過マンガン酸カリウム酸化法より再結晶し
て得た板状結晶の融点は153.5°~161.7°で
あった。また、メタノール溶液中で紫外線吸
収スペクトルを測定した結果は、Fig. 3 に
示すごとく272 nmであった。

同様に赤外線吸収スペクトル Fig. 4 は、
IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 1695 (-COOH),
1328 (-SO₂ · NH₂), 750 (⊖) にオル
ト置換基を得た。

核磁気共鳴スペクトル Fig. 5 は、NMR
(⊖) 7.90 ppm と 7.66 ppm, (-COOH)
2.5 ppm, 7.1 ppm であり、D₂O 添加により
(-COOH) 7.1 ppm は置換され消えた、この
IR および NMR の結果よりオルト位置に
-COOH 基と -SO₂ · NH₂ 基を持つ o-
SABA であることを確認した。

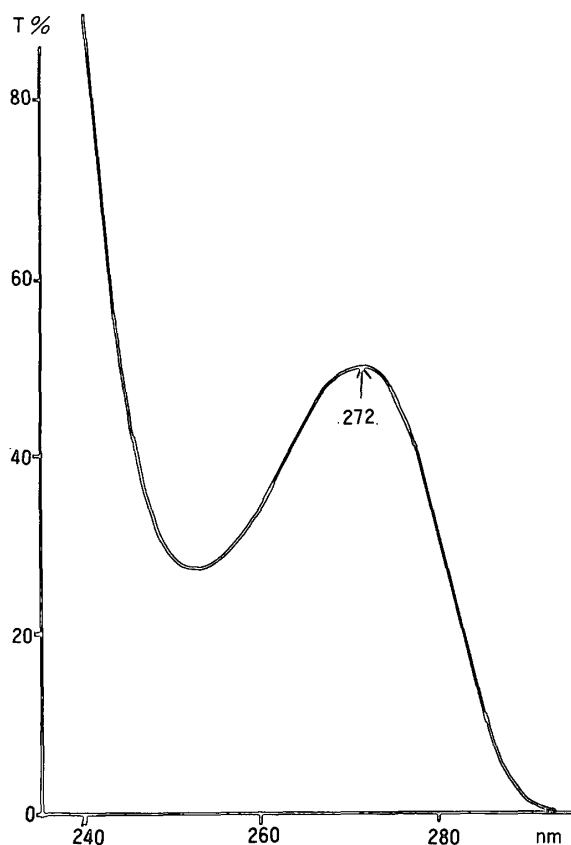


Fig. 3. UV Spectrum of o-SABA, solvent; MeOH

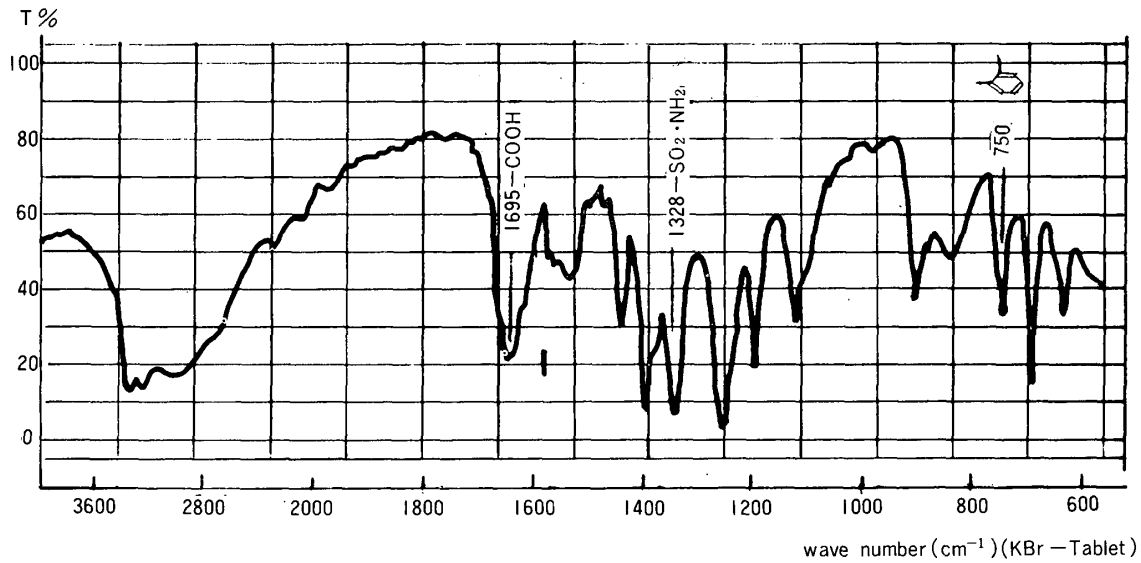


Fig. 4 IR Spectrum of o-SABA

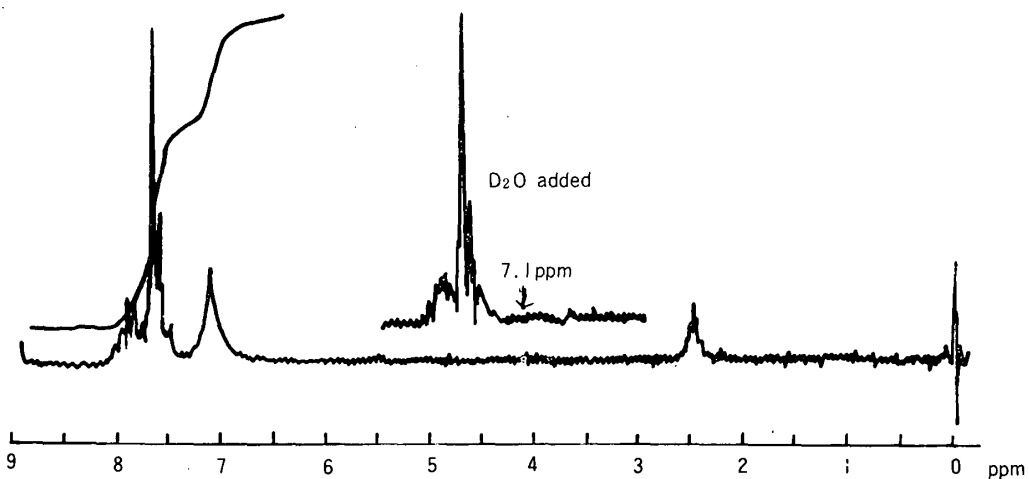




Fig. 5 NMR Spectrum of o-SABA
Solvent: DMSO, Reference: TMS, Width: 9×1 ppm

要 約

(1) 過マンガン酸カリウム酸化法にてオルトトルエンスルホンアミド(10g)から3.2gの板状結晶, mp. 153.5°~161.7°のo-SABAを得た。収率は22.4%程度であった。

(2) 合成物質の同定結果は, UV: 272 nm, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1695 (-COOH), 1328

(-SO₂·NH₂), 750 (, NMR () 7.90 ppmと7.66 ppm, (-COOH) 2.5 ppmでo-SABAであることを確認した。

以上の結果から, 過マンガン酸カリウムでオルトトルエンスルホンアミドをアルカリ性にて酸化すると, o-SABAが合成できることを確認した。

文 献

- 1) 高村一知ほか：聖徳栄養短大紀要, 7, 1 (1976).