

cc を加え短時間煮沸して SO_2 の大部分を駆逐してから水蒸気蒸溜し、溜出液をエーテル抽出して得られる Fenchon の第一次油状物に該当する黄色油状物の収量は 14 g であつた。此の油状物を次亜塩素酸ソーダで酸化後未反応次亜塩素酸ソーダを分解するに重亜硫酸ソーダ多量を要し、液面に浮ぶ油状物をエーテルで振つてから水溶液を塩酸酸性となしたが析出物を認めなかつた。

大野武男：二三のニトロフェノール型化合物の合成について

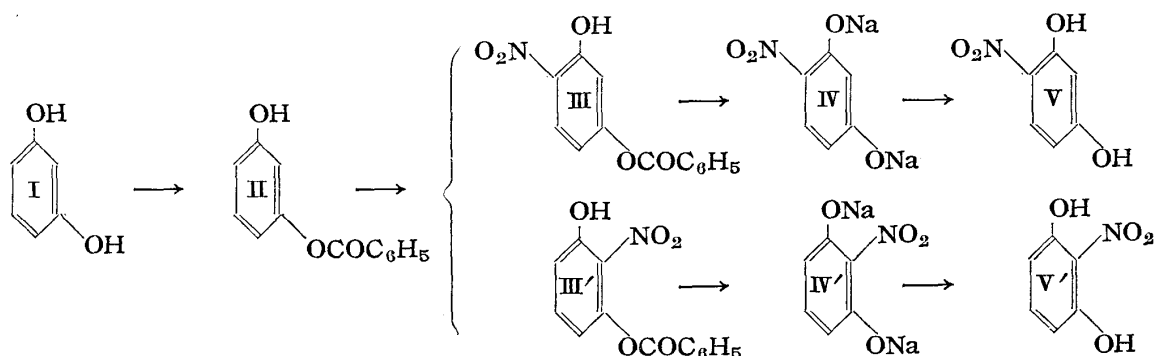
Takeo Ohno : Syntheses of Nitrophenol-type Compounds.

著者はニトロフェノール型化合物の水銀化反応を検討する目的をもつて数種のフェノール類のニトロ化合物の合成を行つたので報告する。

I. resorcinol のニトロ化合物

resorcinol のニトロ化合物の中 4- 及び 2-nitroresorcinol 並に 2,4-dinitroresorcinol の合成を行つた。

4- 及び 2-nitroresorcinol の合成法には多くの研究があるが実用的な方法としては Henrich⁽¹⁾; Borsche, Berkhout⁽²⁾ 及び Fever⁽³⁾ 等によつて検討された resorcinol を亜硝酸アルミを用いてアルコール性 KOH 溶液で酸化する方法と, Kauffmann, Kugel⁽⁴⁾ が次に示した経路により resorcinol の monobenzoate を HNO_3 でニトロ化して得た 2- 及び 4-nitroresorcinol-monobenzoate の混合物をクロロホルムを用いて分離し, それぞれを 10% NaOH 溶液で鹼化する方法などが主なものである。



著者は Kauffman, Kugel⁽⁴⁾ の方法を追試して 4-nitroresorcinol 及び 2-nitroresorcinol の合成を行つた。

又 2,4-dinitroresorcinol は resorcinol を HAc 中で KNO_2 を用いるか⁽⁵⁾ H_2SO_4 中 NaNO_2 を用いて⁽⁶⁾ ニトロ化を行い, これを冷時 HNO_3 で酸化⁽⁷⁾ を行えば得られる。著者は上記 resorcinol のニトロ化反応

(1) Henrich: Ber. **35**, 4193 (1902).

(2) Borsche, Berkhout: Ann. **330**, 106 (1904).

(3) Fever: Bull. Soc. Chim. **39**, 585 (1927)

(4) Kauffman, Kugel: Ber. **44**, 755 (1911).

(5) Fitz: Ber. **8**, 631 (1875).

(6) Schultz: Die Chemie des Steinkohlenteers, 3 Aufl. BdII [Braunschweig 1901].

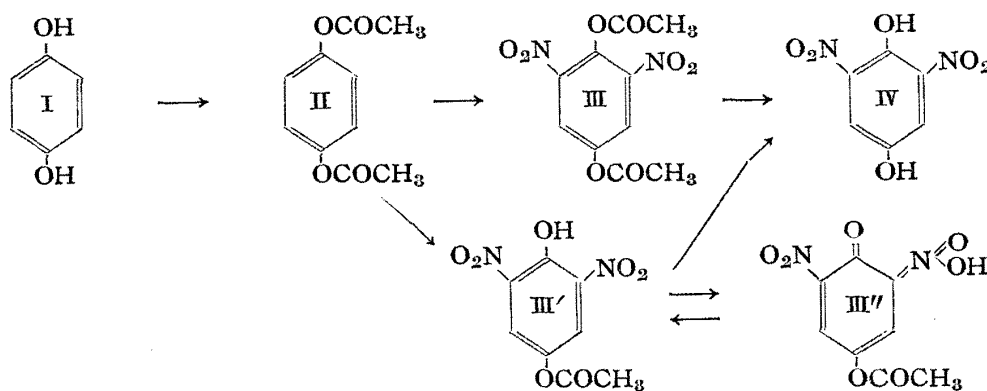
(7) Hübl, Benedikt: Ber. **21**, 3121 (1888); Kostanechi, Feinstein: Ber. **61**, 698 (1928).

を比較して実験を試みたところ H_2SO_4 中で NaNO_2 を用いた方が操作簡単で反応時間も短時間で完了することをみとめた。

II. hydroquinone のニトロ化合物

2-nitrohydroquinone の合成は先づ hydroquinone-monobenzoate を HNO_3 でニトロ化した後、これを稀 KOH 溶液で鹼化して合成する方法⁽⁹⁾ を試みたが hydroquinone がアルカリに不安定なためか目的物の収量は極めて不良であつたので 2-nitrophenol を過硫酸塩で酸化する方法⁽⁸⁾ を試み良好な結果を得た。

又 2,6-dinitrohydroquinone について Nietzki⁽¹⁰⁾ は次の経路 (I, II, III, IV) によつて hydroquinone より合成を行つたがその後 Richter⁽¹¹⁾ により hydroquinone-diacetate (II) を発煙硝酸でニトロ化したとき



には 2,6-dinitrohydroquinone-diacetate (III) ではなく monoacetate (III') が得られると報告した。このことは Kehrman, Brasch⁽¹²⁾ が hydrotoluquinone-diacetate をニトロ化して 4,6-dinitrohydrotoluquinone-monoacetate を得たと同様である。Nietzki⁽¹⁰⁾ が 2,6-dinitrohydroquinone-diacetate と考えていた m. p. 96° のニトロ化合物は更にアセチル化、ベンゾイル化を受ける一方又特有の塩を作り、かつ黄色結晶で強い染色性を有する点からキノイド型 (III'') をとりうる monoacetate (III') であることは疑いを容れない。著者が Kehrman, Kiopfenstein⁽¹³⁾ の方法に従い発煙硝酸を用いて II のニトロ化を行つた結果も Richter⁽¹¹⁾ の報告の正しいことを確認した。

更に 2,6-dinitrohydroquinone-monoacetate-4 (III') の鹼化については nietzki⁽¹⁰⁾ の報告にもとづき稀薄な NaOH 溶液、アルコール性 KOH 溶液、 Na_2CO_3 溶液及び $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液等を用いて種々検討を試みたが、これらのアルカリ性鹼化によつては何れも目的物は得られず黒褐色、m. p. 300° 以上の爆発性物質を得た。結局 Shaw⁽¹⁴⁾ が報告した如くアルコール及び稀 HCl を用いるか、Nietzki, Moll⁽¹⁵⁾ が 3,5-dinitrocatechol-diacetate の鹼化に用いた冷濃 H_2SO_4 による酸性鹼化を利用するのが最も良好であつた。然しかくして得ら

(8) Elbs: J. pr. [2] **48**, 179 (1898).

(9) Witt, Johnson: Ber. **26**, 1909 (1893); Richter: Ber. **49**, 1401 (1916).

(10) Nietzki: Ber. **11**, 469 (1878).

(11) Richter: Ber. **46**, 3434 (1913).

(12) Kehrman, Brasch: J. pr. [2] **39**, 385 (1889).

(13) Kehrman, Kiopfenstein: Helv. **6**, 952 (1923).

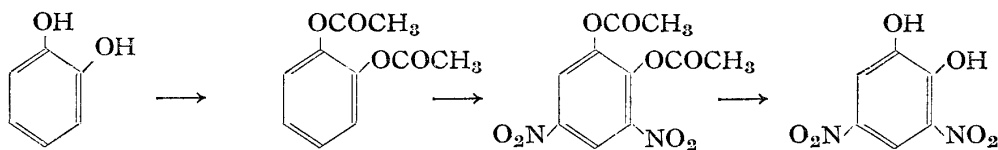
(14) Shaw: J. Chem. Soc. **99**, 1610 (1911).

(15) Nietzki, Moll: Ber. **26**, 2183 (1893).

れた 2,6-dinitrohydroquinone は文献に記載の m. p. 135° に一致せず 89~90° を示した. 分析の結果著者の得た化合物は 1½ モルの結晶水をもつた 2,6-dinitrohydroquinone であり, m. p. 135° の結晶はその無水物であることが判明した.

III. catechol のニトロ化合物

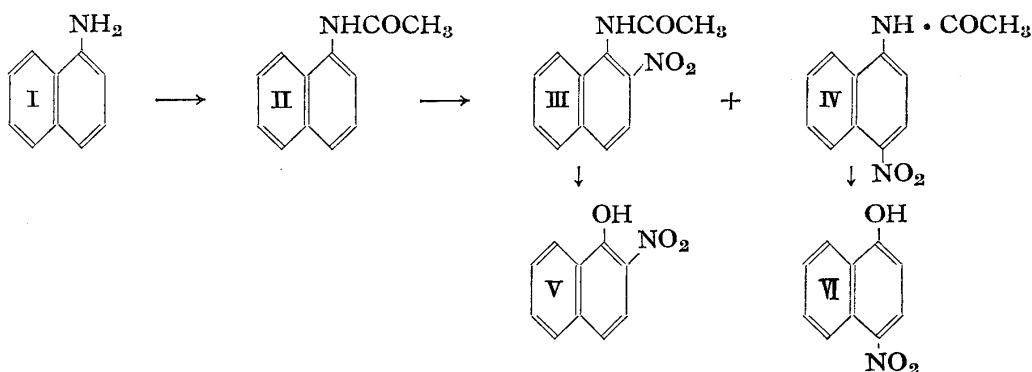
catechol のニトロ化合物の中 3- 及び 4-nitrocatechol は文献⁽¹⁶⁾ 記載の方法によつて catechol をエーテル中で発煙硝酸を用いてニトロ化し, 石油エーテルで抽出を行い, 抽出液から 3-nitrocatechol を, 残渣から 4-nitrocatechol を分離した. 又 3,5-dinitrocatechol は次の経路によつて catechol から誘導した.



Nietzki, Moll⁽¹⁵⁾ は catechol-diacetate を冷無水硝酸でニトロ化して得られる 3,5-dinitrocatechol-diacetate を鹼化しているが無水硝酸を用いることは操作が困難であるので発煙硝酸を用いる方法を検討し満足すべき結果を得た. 尚 catechol-diacetate は catechol を無水酢酸と加熱してアセチル化を行う Georgi⁽¹⁷⁾ の方法によつて合成した.

IV. naphthol 類のニトロ化合物

先ず 2- 及び 4-nitronaphthol-1 は α -naphthol をニトロソ化して生ずる 2- 及び 4-nitrosonaphthol-1 を分離し, HNO₃ 或いは H₂O₂ 水を用いて酸化して両者を合成する Fuchs⁽¹⁸⁾, Henriques⁽¹⁹⁾, Hodgson⁽²⁰⁾ 等の方法を追試検討したがニトロソ化合物の分離が困難な上, 酸化工程の収量が予期以上に悪かつたので α -naphthylamine を原料とし次の経路によつて合成を試みた. この方法において Hodgson⁽²¹⁾ は 14~16° で混酸を用いてニトロ化し III 及び IV を 1.7:2.0 の割合で得, 両者混合のまま 5% NaOH 溶液と煮沸して加水分解



(16) Beilstein (H.) **6**, 787; Weselsky, Benedikt: Monatsh. **3**, 386 (1882).

(17) Georgi: Ber. **56**, 1871 (1923).

(18) Fuchs: Ber. **8**, 629 (1875).

(19) Hensiques: Ber. **18**, 706 (1885).

(20) Hodgson: J. Chem. Soc. **125**, 809 (1924).

(21) Hodgson: ibid 807.

し、生成した V 及び VI の混合物を水蒸気蒸溜によつて分離した。又 Panizzon-Favre⁽²²⁾ は同様にして生ずる III 及び IV を加圧下に稀 NaOH 溶液で加水分解して得られた V 及び VI の混合物を Ba 塩とした後稀 HCl によつて両者を分離した。更に Fourneau⁽²³⁾ は II を氷酢酸中 0° で HNO₃ を添加後、室温に放置してニトロ化し、生じた III 及び IV の混合物を N/2 NaOH 溶液を煮沸して加水分解しアルコールに対する溶解度の差を利用して V 及び VI を分離している。

著者はこれらの報告を参考とし Burkhardt⁽²⁴⁾ の方法に従つて両者の合成を行つた。即ち α -naphthylamine を無水酢酸及び氷酢酸を用いてアセチル化した後この溶液を室温において発煙硝酸でニトロ化し生成した III 及び IV の混合物をアルコール性 KOH 溶液と加熱して加水分解すれば V 及び VI の K 塩が得られる。この際結晶として析出した V の K 塩を分離すれば VI と少量の V の K 塩は溶存するをもつて、これを酸性とし水蒸気蒸溜を行えば V のみが溜出し残り VI は残留するをもつて殆んど完全に両者を分離するを得た。

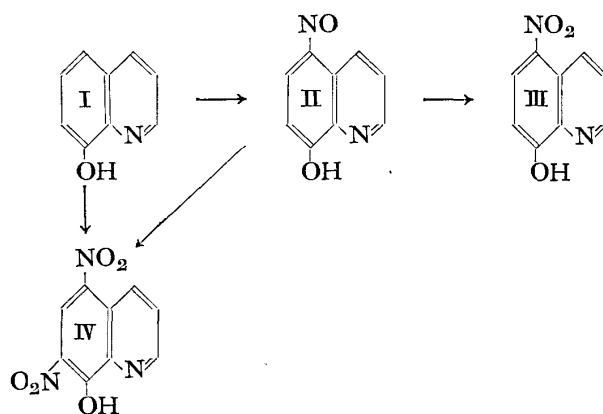
次に 2,4-dinitronaphthol-1 は Martius⁽²⁵⁾ を初めとして多数の合成法が発表されている。著者はこれらの中 α -naphthol を水浴上で濃 H₂SO₄ と加熱して生ずる naphthol-disulfonic acid の水溶液を HNO₃ (d: 1.42) でニトロ化する Morgan⁽²⁶⁾ の方法と HNO₃ (d: 1.38) 及び NaNO₂ でニトロ化する Schultz の方法を比較実験してみたが前者の収率 32.5% に比し後者は 68.8% で優れていることを認めた。

尙 1-nitronaphthol-2 は 1-nitronaphthol-2 を原料として、これを H₂O₂ 水を用いて酸化する普通の方法を用いた。

V. 8-hydroxyquinoline のニトロ化合物

8-hydroxyquinoline のニトロ化合物の中 5-nitro- 及び 5,7-dinitro- 化合物を合成した。共に 8-hydroxyquinoline を原料とし前者は dinitro 化合物の生成を防ぐため 5-nitroso 化合物を経てこれを酸化して誘導し、後者は直接ニトロ化を行つて誘導した。

Kostanecki⁽²⁸⁾ は I を HCl 中 NaNO₂ を用いてニトロ化を行つてその HCl 塩を製しこれを NaAc で処理して遊離の II とする方法と、I の NaOH 溶液を NaNO₂ と HAc を用いてニトロ化を行つて II を得る 2 方法を報告してい



る。著者は両方法を比較検討したところ前者の方法によつた方が収量よく反応時間も短く、かつ物質の取扱いも容易であることを認めた。次に II を酸化するには HNO₃ を用いる方法⁽²⁸⁾ KOH 溶液中で赤血塩を用いる方

(22) Panizzon-Favre: Gass. Chim. ital. **54**, 826 (1924).

(23) Fourneau: Bull. Soc. Chim. **37**, 1602 (1925).

(24) Burkhardt: J. Chem. Soc. 143 (1927).

(25) Martius: J. pr. [1] **102**, 433 (1867) C. 1868, 81.

(26) Morgan: J. Chem. Soc. **115**, 1128 (1919).

(27) Schultz: Farbstofftabellen. [Berlin 1914] 6

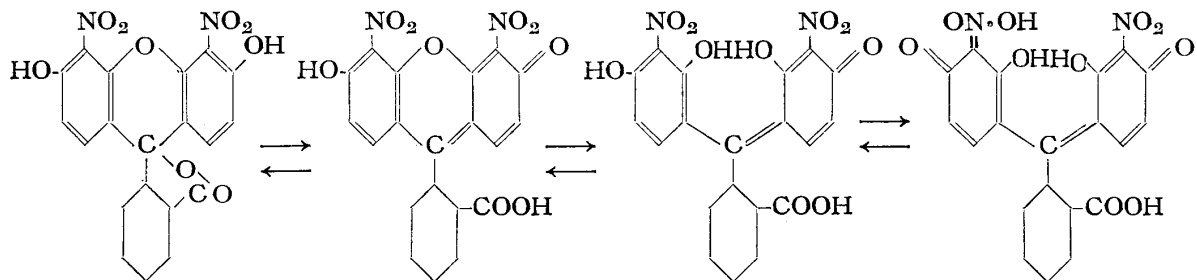
(28) Kostanecki: Ber. **24**, 154 (1891) 尙 Lippmann, Fleissner: Monatsh. **10**, 794 (1889) 参照

法⁽²⁹⁾が見られる。5-nitroso-8-hydroxyquinoline (II) の HNO_3 による酸化反応は温時においては 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline (IV) を生ずるが⁽²⁸⁾ 厳密に 0° 以下の温度で行えばニトロ化反応を伴わないで III の硝酸塩を得られるので本法によつて酸化を行つた。

次に 5,7-dinitro-8-hydroxyquinoline (IV) は上記の如く温時 II に濃 HNO_3 を作用せしむれば得られるが Bedall, Fischer⁽³⁰⁾; Skraup⁽³¹⁾ が 8-hydroxyquinoline を濃 HNO_3 を用いて直接ニトロ化を行つているので著者はこれらの報告を参照して実験を行つた。IV はニトロベンゼンの他は殆んどすべての有機溶媒に難溶性であるが Schmitt, Engelmann⁽³²⁾ の言う如くニトロベンゼンによる再結晶は殆んど不可能であることを知り多量の NaOH 溶液及び HAc を用いて再沈澱法によつて精製を行つた。

VI. hydroxyphthalein 類のニトロ化合物

hydroxyphthalein 類のニトロ化合物の中 4,5-dinitrofluorescein 及び 3',3''-dinitrophenolphthalein の合成を行つた。4,5-dinitrofluorescein は Hewitt, Perkins⁽³²⁾ が fluorescein を発煙硝酸を用いてニトロ化を行つた後アセチル化し、得た diacetate を 80% H_2SO_4 で鹼化して純品を得たと報告している。本品は Hewitt, Perkins⁽³³⁾; Baeyer⁽³⁴⁾ 等が指摘している如く熱 NaOH 溶液により又稀アルコールと煮沸することにより或はそのアセタートを過剰の水酸化アルカリと加熱することにより容易に“hydrate”をつくり青色となるが濃 H_2SO_4 により脱水されて閉環する。



又 3',3''-dinitrophenolphthalein は (1) phenolphthalein の温アルコール溶液に HNO_3 (d: 1.45) を滴加するか⁽³⁵⁾ (2) phenolphthalein を 10 倍量の HAc に溶かした溶液に 2 モル当量の HNO_3 の HAc 溶液を徐々に加え 10° 以下で反応せしむるか⁽³⁶⁾ 或は (3) phenolphthalein の氷酢酸溶液に濃 HNO_3 及び濃 H_2SO_4 の混液を加え 20° 以下でニトロ化⁽³⁷⁾ すれば得られる。これらの諸法中 (1) の方法は本品の再結晶溶媒であるアルコール中で温時反応を行つているので操作が簡便であり且つ純度のかかなり高い製品を得られる特長をもつているので著者はこの方法の追試を行つた。

本研究はその費用の一部を文部省助成研究費によつて行つた。実験に協力された松尾義一、河口丈夫、黒坂鉦平、時枝宏行、佐竹幸夫、野河信太郎の諸君に感謝の意を表する。

(29) Vis: J. pr. [2] 540 (1892).

(30) Bedall, Fischer: Ber. **14**, 1368 (1881).

(31) Skraup: Monatsh. **2**, 542 (1881).

(32) Schmitt, Engelmann: Ber. **20**, 2692 (1887).

(32) Hewitt, Perkins: J. Chem. Soc. **77**, 1326 (1900).

(33) ibid 1328.

(34) Baeyer: Ann. **183**, 30 (1876).

(35) Errera, Berte: Gazz. Chim. ital. **25**, I. 265 (1896).

(36) Hall: Chem. N. **67**, 93.

(37) Gattermann: Ber. **32**, 1131 (1899).

実 験 の 部

I. resorcinol のニトロ化合物

(1) 4-nitroresorcinol の合成

a. resorcinol のベンゾイル化： resorcinol 50 g を Na_2CO_3 溶液 (1:15) 1.5 l に溶解し 25° 以下の温を保ち激しく攪拌しつつ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ 70 g を滴下し、尙 30 分間攪拌をつづけた後生成した灰白色沈澱を濾取しベンゼンと共に攪拌して安息香酸を除き、アルコールから 2 回再結晶を行い m. p. 133° を示す monobenzoate 42.5 g を得た。

b. resorcinol-monobenzoate のニトロ化： monobenzoate 20 g を氷酢酸 200 cc に加温して溶解し 36~38° の温を保ちつつ攪拌しながら HNO_3 (d: 1.2) 20 g を滴下し尙 30 分間攪拌をつづけるととき黄白色結晶を析出する。これを濾取して水洗乾燥すれば 4-nitroresorcinol-monobenzoate (III) 及び 2-nitroresorcinol-monobenzoate (III') の混合物 18 g をうる。これを CHCl_3 90 cc にて処理し、冷時 CHCl_3 に可溶性の (III') を溶かし去つた残渣をアルコールから再結晶すれば m. p. 184~189° を示す (III) を帯緑色針晶として得られる。収量 6.5 g。次に前記 CHCl_3 溶液を濃縮して析出した結晶を氷酢酸より再結晶すれば m. p. 122~124° を示す (III') を帯緑黄色針晶として得られる。収量 5.2 g。

c. 4-nitroresorcinol-monobenzoate の鹼化： 4-nitroresorcinol-monobenzoate 5 g を 10% NaOH 溶液 50 cc に加温して溶解し放冷後 10% HCl を微酸性を呈するに至るまで加え、析出した結晶を濾取乾燥する。この結晶は少量の安息香酸を含有するをもつて CCl_4 50 cc で冷時処理して除き CCl_4 溶液を濃縮すれば 4-nitroresorcinol は黄色針晶として得られる。m. p. 114~115° 収量 1.7 g。

(2) 2,4-dinitroresorcinol の合成

a. resorcinol のニトロソ化

i) HAc 及び KNO_2 を用いたとき： resorcinol 11 g を水 550 cc に溶解し攪拌しながら 85% HAc 14.12 cc を加え、更に 0° に保ちつつ KNO_2 溶液 (KNO_2 17 g : 水 40 cc) を加え 15 分間攪拌した後、これを 10% H_2SO_4 180 cc 中に注加し、尙 1 時間 0° の温を保ちつつ攪拌をつづければ淡黄色沈澱として 2,4-dinitroresorcinol を得る。収量 17 g 分解 (爆発) 点 161°。

ii) H_2SO_4 及び NaNO_2 を用いたとき： resorcinol 30 g を稀 H_2SO_4 (H_2SO_4 18 cc : 水 750 cc) に溶解し砕氷 300 g を加え強く冷却しつつ NaNO_2 溶液 (NaNO_2 40 g : 水 100 cc) を徐々に加え 1 時間攪拌すれば淡黄色沈澱を得る。収量 44 g。分解 (爆発) 点 162°。

本品は不安定にして空気中に放置するときは褐変するをもつて真空デシケータ (H_2SO_4) 中で乾燥するを要する。

b. 2,4-dinitroresorcinol の酸化

-5°~0° に保ちつつ 2,4-dinitroresorcinol 15 g を少量ずつ濃 HNO_3 (d: 1.38) 97 cc 中に攪拌しながら加え尙 4 時間冷却攪拌をつづけた後砕氷 300 g を加えて濾過水洗する。ここに得た赤褐色沈澱を熱湯より再結晶を繰返せば m. p. 147~148° を示す 2,4-dinitroresorcinol の黄色結晶を得る。収量 3.4 g。

II. hydroquinone のニトロ化合物

(1) 2-nitrohydroquinone の合成

2-nitrophenol 35 g を水に溶解し, NaOH 50 g を加え, 更に $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 50 g を加えて溶解し水にて全量を 1.5 l とし 2 日間放置した後 20% H_2SO_4 を加えて酸性とし直ちに水蒸気蒸溜に附し未反応の 2-nitrophenol を駆逐する. 蒸溜残液に NaCl を加えてエーテルと共に振とうしエーテル層は無水 Na_2SO_4 で乾燥した後エーテルを溜去す. 残渣を少量の水から再結晶を行えば m. p. 132° を示す 2-nitrohydroquinone 7.1 g を得る.

(2) 2,6-dinitrohydroquinone の合成

a. hydroquinone のアセチル化: hydroquinone 100 g に無水酢酸 250 cc を加え, 約 1 時間加熱して放冷し, 反応液が約 70° になつたときこれを多量の水中に攪拌しながら徐々に注加して生じた白色板状晶を濾取, 水洗し風乾して hydroquinone-diacetate 160 g を得た. m. p. 123°.

b. hydroquinone-diacetate のニトロ化: 発煙硝酸 (d: 1.5) 270 g を 5~8° の温に保ち攪拌しながら diacetate 45 g を少量ずつ添加し, 尙同温度において 1.5 時間攪拌をつづけた後氷水 1 l 中に注入し, 生成した淡黄色の結晶をガラスフィルターに濾取し少量の冷水で洗滌した. ここに得た粗製の 2,6-dinitrohydroquinone-monoacetate-4 に 5% NaAc 溶液 300 cc を加えて加温して溶解した後, 濾過して不溶物を去り濾液に 10% HCl 50 cc を加えて結晶を析出せしめ, 更にアルコール 30 cc から再結晶を行つて鮮黄色板状晶 16 g を得た. m. p. 95°.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OCOCH}_3$	計算値	CH_3COOH	24.8
	実験値	CH_3COOH	24.8

c. 2,6-dinitrohydroquinone-monoacetate-4 の鹼化: 氷冷しながら濃 H_2SO_4 50 cc 中に monoacetate 5 g を少量ずつ加えて研和して溶解した後, 少量の碎氷上に注加して m. p. 89~90° を示す黄色結晶を得た. 収量 4.6 g.

この結晶を 130° で 6 時間乾燥すれば結晶水を失い m. p. 134.5°~135° の 2,6-dinitrohydroquinone を得る.

$\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	計算値	H_2O	11.9	実験値	H_2O	12.6
---	-----	----------------------	------	-----	----------------------	------

III. catechol のニトロ化合物

(1) 3-nitrocatechol の合成

catechol 10 g をエーテル 500 cc に溶解し発煙硝酸 (d: 1.50) 4 cc を加え 24 時間放置した後, 水 150 cc と共に 2 回振とうしエーテル層を脱水しエーテルを溜去する. 残渣は石油エーテル約 100 cc ずつを用いて石油エーテル層が着色しなくなるまで抽出を行い, 抽出液を濃縮すれば黄色針状結晶として 3-nitrocatechol を得る. m. p. 86°. 収量 4.4 g.

(2) 3,5-dinitrocatechol の合成

a. catechol のアセチル化： catechol 10 g に無水酢酸 19 cc を加え 1 時間煮沸してアセチル化を行い、反応液を約 300 cc の水中に注加し強く攪拌すれば catechol-diacetate の白色結晶を得る。 m. p. 63.5°. 収量 12 g.

b. catechol-diacetate のニトロ化： 発煙硝酸 (d: 1.52) 80 cc を 0° 以下に冷却し攪拌しながら catechol-diacetate 10 g を少量ずつ加え、尚 30 分間冷却攪拌をつづけた後反応溶液を氷水中に注入すれば黄色結晶を得る。これをアルコールより再結晶すれば 3,5-dinitrocatechol-diacetate の黄色針晶を得る。 m. p. 123°. 収量 6.3 g.

c. 3,5-dinitrocatechol-diacetate の鹼化： 氷冷しながら乳鉢中で 3,5-dinitrocatechol-diacetate の結晶 3 g に冷濃 H₂SO₄ (d: 1.83) 15 cc を加え研和しつつ鹼化を行えば結晶は黄色に溶消するをもつて、これを氷水中に注加すれば黄色針晶を析出する。この結晶を倍量のアルコールから再結晶すれば m. p. 164° を示す 3,5-dinitrocatechol 1.9 g を得る。

IV. naphthol 類のニトロ化合物

(1) 2- 及び 4-nitronaphthol-1 の合成

a. α -naphthylamine のアセチル化及びニトロ化： α -naphthylamine 20 g を氷酢酸 133 cc, 無水酢酸 18 cc に混じ直火で 5 分間煮沸した後冷却し 20~25° に保ちつつ HNO₃ (d: 1.5) 8.3 cc を徐々に滴下する。この溶液を常温で 2 日間放置すれば acetyl-2-nitronaphthylamine 及び acetyl-4-nitronaphthylamine は黄色結晶として析出し来るをもつて濾取し氷酢酸で洗滌する。

b. acetyl-2- 及び -4-nitronaphthylamine の加水分解： 上記のニトロ化合物にアルコール 60 cc を加えて加温して溶解せしめ 30% KOH 溶液 40 cc を加えて煮沸した後水 67 cc を加えて水蒸気蒸溜に附し先づアルコールを溜去し、溜液 50 cc に至らば更に水 67 cc を加えてアンモニアの発生を認めなくなるまで蒸溜を続けければ 2-nitronaphthol-1 の K 塩は濃赤色結晶として析出する。

c. 2- 及び 4-nitronaphthol-1 の K 塩の分離： 析出した 2-nitronaphthol-1 の K 塩を濾取し 5% KOH 溶液で洗滌した母液及び洗液を 40~50° に加温し HAc を加えて酸性にすれば 4-nitronaphthol-1 及び少量の 2-nitronaphthol-1 の混合物が帯緑黄色沈澱となつて析出し来る。この沈澱を少量の水と共に水蒸気蒸溜を行えば溜液中より黄色の 2-nitronaphthol-1 を少量得る。又先に分離した 2-nitronaphthol-1 の K 塩を水約 100 cc に溶解し煮沸し乍ら HAc 25 cc を加えて酸性とし析出した黄色沈澱を熱時濾取し、水蒸気蒸溜によつて得た結晶と共にアルコールより再結晶すれば 2-nitronaphthol-1 は黄色針晶として得られる。収量 5.3 g. m. p. 128°.

水蒸気蒸溜の残渣を熱時濾過して不溶物をのぞき放冷すれば 4-nitronaphthol-1 は黄色結晶として析出し来るをもつて多量の水から再結晶を行い、更に熱時濾過したとき分離した不溶物を多量の水から再結晶して得た黄色結晶をこれに合し、アルコールより再結晶を行つて 4-nitronaphthol-1 の黄色針晶を得た。 m. p. 165°. 収量 4.7 g.

(2) 2,4-dinitronaphthol-1 の合成

a. Morganの方法⁽²⁶⁾によつたとき: α -naphthol 10 g を攪拌しつつ濃 HSO_4 (d: 1.84) 20 cc の中に少量ずつ添加し, これを水溶上で 15 分間加熱攪拌すると灰色泥状物となり放冷すれば固化する. ここに得られた 1-naphthol-2,4-disulfonic acid を水 50cc に溶解し $0\sim 5^\circ$ の温に保ち乍ら HNO_3 (d: 1.42) を徐々に滴下するとニトロ化合物が黄色泥状に析出する. これをアルコールから再結晶すれば 2,4-dinitronaphthol-1 の黄色針状品を得る. m. p. 132° . 収量 5.2 g.

b. Schultz の方法⁽²⁷⁾によつたとき: α -naphthol 10 g を攪拌しつつ濃 H_2SO_4 (d: 1.83) 40 g 中に少量ずつ添加すれば内容物は濃稠な濃赤褐色溶液から漸次泥状となり遂に固化して帯緑褐色の 1-naphthol-2,4-disulfonic acid を得る. これに氷冷しつつ水 400 cc を加えて溶解せしめ, 得た濃赤色の溶液を強く冷却し -4° に保ちながら NaNO_2 5 g を少量ずつ加え, 更に尚 10 分間攪拌する. 次に反応液を加温し 65° 附近から HNO_3 (d: 1.38) 14.8 g を攪拌しつつ加え次いで 80° の温を保ちつつ NaNO_2 13.3 g を少量ずつ添加し更に 10 分間攪拌をつづけた後水 170 cc を加えて放置すれば淡黄色の沈澱を析出する. これをアルコールから再結晶すれば 2,4-dinitronaphthol-1 の淡黄色針状品を得る. m. p. 136° . 収量 11.0 g.

(3) 1-nitronaphthol-2 の合成

1-nitronaphthol-2 25 g に 30% H_2O_2 水 87.5 cc 及び触媒として 10% FeSO_4 溶液 3 滴を加え更に 20% NaOH 溶液 50 cc を注意しながら加え 1 日放置した後反応液を水で全量 750 cc に稀釈する. この溶液を一旦煮沸し熱時濾過して放冷後 10% H_2SO_4 を加えて酸性とし水蒸気蒸溜を行えば溜液中より黄色板状結晶を析出し来る. ここに得た結晶を 50% アルコールより再結晶を行い m. p. $103.5\sim 104^\circ$ を示す 1-nitronaphthol-2 5.2 g を得た.

V. 8-hydroxyquinoline のニトロ化合物

(1) 5-nitro-8-hydroxyquinoline の合成

8-hydroxyquinoline 14.5 g を稀 HCl (濃 HCl 16 cc: 水 130 cc) に溶解し冷却して 0° の温に保ちつつ NaNO_2 7.5 g を固体のまま少量ずつ添加すれば黄色結晶性のニトロソ化合物の塩酸塩が析出するをもつて, これを濾取し 30% NaAc 溶液 75cc と乳鉢中で研和して m. p. 180° (分解) を示す 5-nitroso-8-hydroxyquinolin 17.3 g を得た. 次に濃 HNO_3 (d: 1.38) 38 cc を強く冷却して 0° 以下に保ちながら 5-nitroso-8-hydroxyquinoline 6 g を少量ずつ加え内容が黄色かゆ状となつてから尚 30 分間攪拌をつづけた後無水 Na_2CO_3 を少量ずつ加えて (約 36 g) アルカリ性とし得られた橙色の Na 塩を濾取水洗する. 更に Na 塩を 30% HAc と共に攪拌して濾取水洗した後, 少々多量のアルコールを用いて再結晶を繰返えして不溶のジニトロ化合物を除けば 5-nitro-8-hydroxyquinoline は黄色小針晶として得られる. m. p. 178° . 収量 4.5 g.

(2) 5,7-dinitro-8-hydroxyquinolin の合成

60% HNO_3 8 cc を氷塩浴中で強く冷却し攪拌しながら 8-hydroxyquinoline 5 g を氷酢酸 7 cc に溶解した溶液を徐々に滴下する. この際激しく発熱するをもつて 10° の温を保ち滴下した後尚 30 分間攪拌をつづけ, 生じた黄色の沈澱を濾取し充分水洗すれば m. p. $285\sim 290^\circ$ (分解) を示す粗製の 5,7-dinitro-8-hydro-

xyquinoline 10 g を得る. これを 20 倍以上の 10 % KOH 溶液に加熱して溶解し放冷すれば橙色の K 塩の結晶を析出し, 30 % HAc を加え弱酸性とすれば黄色結晶となる. m. p. 約 300° (分解).

Ⅵ. hydroxyphthaleine のニトロ化合物

(1) 4,5-dinitrofluorescein の合成: 乾燥した fluorescein 20 g を濃 H_2SO_4 400 g に溶解し 0~2° の温度を保ちつつ攪拌しながら発煙硝酸 (d: 1.435) 42 cc を徐々に滴下 (この間約 1 時間) し尚 15 分間攪拌をつづけた後反応溶液を 1.5~2 l の氷水中に注入して沈澱を析出せしめ, これを濾取して充分水洗し風乾すれば dinitrofluorescein の粗製品を定量的に得る.

この粗製品はアルコールから再結晶するか, NaOH 溶液に加温して溶解し (この時溶液は青藍色を呈する) 酸を加うれば赤橙色の結晶性沈澱となる. これはいわゆる “hydrate” であつて m. p. 110~125° (分解) を示す. 又粗製品を 30 % アルコールから再結晶するか, 赤色の “hydrate” を濃 H_2SO_4 に溶かして水中に注入すれば黄色結晶性沈澱をうる. これは 4,5-dinitrofluorescein で m. p. 185~190° (分解) を示す.

尙粗製品を 4 倍の無水酢酸と共に 1~2 時間加熱して放置するときには褐色の結晶を得, これをベンゼンから再結晶すれば m. p. 247° を示す diacetate の白色結晶を得る. これをアルコール性 NaOH 溶液で鹼化し黒褐色結晶として析出した dinitrofluorescein-hydrate の Na 塩を水に溶解して酸を加うれば 橙色沈澱として “hydrate” の精製品が得られる.

(2) 3',3''-dinitrophenolphthalein の合成: 乾燥した phenolphthalein 60 g をアルコール 350 cc に水浴上で加温して溶解し 60~70° の温を保ちつつ攪拌しながら HNO_3 (d: 1.45) 180 cc を徐々に滴下すれば黄色ないし淡橙黄色の結晶が析出する. 滴下後尚 15 分間攪拌をつづけ放置して結晶を析出せしめて濾取し, 更に母液を濃縮して析出した結晶と合して粗製品 66 g を得た. これをアルコールから再結晶すれば m. p. 196~197° を示す 3',3''-dinitrophenolphthalein を淡黄色の結晶として得られる.

広瀬一雄, 北村二郎, 青木威樹: チオールサリチル酸アリルエステルの合成

Kazuo Hirose, Ziro Kitamura and Takeki Aoki: Syntheses of Aryl Thiolsalicylates.

チオールサリチル酸⁽¹⁾ のエステル類は比較的簡単な化合物であるにも拘らず, これまでに文献に記載されているのは僅かに Nencki⁽²⁾ がフェニル及び 0-トリルエステルを脱水剤 (物質名については記していない) の存在下にサリチル酸と対応するメルカプタンを反応せしめて得ている外に, H. P. Koch⁽³⁾ がチクロヘキシルエステルの構造について論じているが, その製法の詳細についてはいづれも記載がない.

我々はこれら化合物を中間体として合成する必要に迫られたのでその数種を合成したが, 事後の反応に所期の目的を達することが出来なかつたので, ひとまづここにこれまでに得たエステル類の合成について報告する.

合成法としては数種の方法が考へられるが, 次の 3 種の方法のいづれかによつた.

(1) サリチル酸フェニルの製法に準じて $POCl_3$ を脱水剤としサリチル酸と対応するメルカプタンを縮合せし