

長瀬雄三, 松本潮, 高木大義, 高田広身: ナフタリン-1,6-ジスルホン酸の製造について

ナフタリンのジスルホン化による方法の検討

Yūzō Nagase, Ushiho Matsumoto, Daigi Takagi and Hiromi Takada: Preparation of Naphthalene-1,6-disulfonic Acid.

On the Method by Disulfonation of Naphthalene.

著者等はナフトキノン誘導体の有機試薬への利用研究の一環として, 5,6-dihydroxy-1,4-naphthoquinone (ortho-naphthazarin) の有機分析試薬としての挙動を検討するの必要を生じた. ortho-naphthazarin は 6-hydroxy-1,4-naphthoquinone から Dimroth 等の方法によつて誘導される. 6-hydroxy-1,4-naphthoquinone は 1,6-dihydroxynaphthalene 又は 1-amino-7-naphthol からそれぞれ三工程で合成出来る. 同様にして 1,7-dihydroxynaphthalene からも誘導出来るから, 1,7-dihydroxynaphthalene を  $\beta$ -ナフトールの低温スルホン化生成体 crocein acid (7-hydroxynaphthalene-1-sulfonic acid) のアルカリ熔融により製造する方法を考える事も出来る. 1-amino-7-naphthol 並びに crocein acid の市販品を求める事は当時不可能であり, その実験室的製造は困難と思われたので, 著者等は 1,6-dihydroxynaphthalene を中間体とし, これをナフタリンのジスルホン化により得られる ナフタリン-1,6-ジスルホン酸のアルカリ熔融によつて製造する方法を選んだ. 因みに本邦ではナフタリン-1,6-ジスルホン酸, 1,6-dihydroxynaphthalene のいずれも市販されていない.<sup>1)~13)</sup>

ナフタリンのジスルホン化によるナフタリン-1,6-ジスルホン酸の生成については多数の報告があるが, そのほとんどが 1,5-あるいは 2,7-ジスルホン酸を主生成物とし, 1,6-ジスルホン酸は副生成物である場合が多い. これらの文献のうちジスルホン酸異性体の相対的な生成割合の明らかになっているものを要約すると第1表の様になる. 130°のスルホン化では実に理論上生成可能な6種のジスルホン酸の総てが共生している.

ナフタリンのジスルホン化による実用的なナフタリン-1,6-ジスルホン酸の製法は, Fierz-David, Hasler<sup>8)</sup>の報告が唯一のものである. すなわちナフタリンを 165°Cで100%硫酸によりモノスルホン化し,  $\beta$ -ナフタリンスルホン酸を主とする生成体を引続き 66%の発煙硫酸で 40°にてジスルホン化する. 生成物をバリウム塩とし, その水に対する溶解度の差を利用して1,6-ジスルホン酸のみを単離するのが彼等の方法の骨子である. この

- 1) R. Ebert, V. Merz: Ber. 9, 592 (1876).
- 2) H. E. Armstrong: Ber. 15, 204 (1882); J. Chem. Soc. 39, 134 (1881); Chem. News 54, 255 (1886).
- 3) Landshoff, Meyer: D. R. P. 48053; Frdl. 2, 243.
- 4) Ewer, Pick: D. R. P. 45229; Frdl. 2, 244.
- 5) H. E. Armstrong, W. P. Wynne: Proc. Chem. Soc. 1886, 231; 1889, 10; 1890, 133.
- 6) Akt.-Ges. f. Anilinf.: D. R. P. 45776; Frdl. 2, 253.
- 7) A. Bernthsen: Ber. 22, 3327 (1889); G. Schultz: Ber. 23, 77 (1890).
- 8) H. E. Fierz-David, A. W. Hasler: Helv. Chim. Acta 6, 1139 (1923).
- 9) H. E. Fierz-David: J. Soc. Chem. Ind. 42, 421T, 425T (1923).
- 10) J. A. Ambler, J. T. Scanlan: Ind. Eng. Chem. 19, 418 (1927).
- 11) W. N. Ufimzew, A. F. Kriwoschlükowa: J. prakt. Chem. N. F. 140, 175 (1934).
- 12) H. E. Fierz-David, C. Richter: Helv. Chim. Acta 28, 263, 265 (1945).
- 13) 加賀谷: 有機合成化学 13, 118 (1955).
- 8') H. E. Fierz-David, A. W. Hasler: Helv. Chim. Acta 6, 1139-42 (1923).

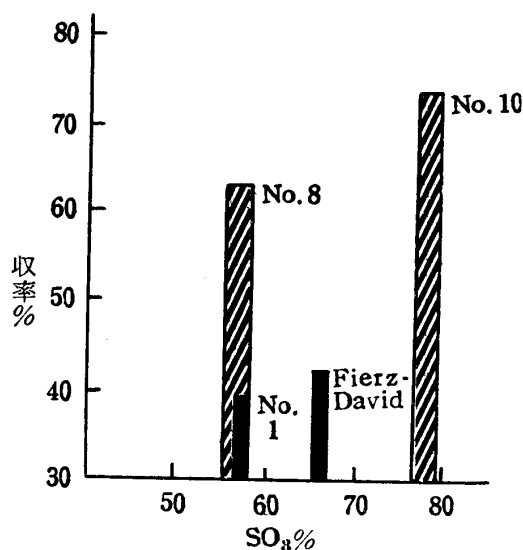
第1表 ナフタリンジスルホン化生成物

モノスルホン化		ジスルホン化		ナフタリンジスルホン酸生成率						文 献
酸 濃 度	反 応 温 度	酸 濃 度	反 応 温 度	1,3- %	1,5- %	1,6- %	1,7- %	2,7- %	2,6- %	
100% $H_2SO_4$	40°	64%Oleum	40°		70~72	約25		少量		8)
"	40°	58%Oleum	40°		65.7~	23.5~	9.0~	—		1134頁
"	165°	100% $H_2SO_4$	160°		65.8	19.8	11.1			13)
"	160°	"	160°	—	10			65	25	8)
"	130°	"	130°	2~3	5	35~40	25~30	45~50	15~20	1143頁
								20~25	5	12)

方法としても1,6-ジスルホン酸ナトリウム塩の収率は計算量の40~45%とされ、副生物は1,5-ジスルホン酸である。更にその後<sup>11)</sup> Ufimzew等により1,7-及び2,7-ジスルホン酸の副生する事も示唆された。これらジスルホン酸異性体の生成割合は未だ明らかにされていない。

<sup>8)</sup> 著者等は先づFierz-Davidの方法を記載の通りに追試した所、意外にも後述の如く極めて純度の低い製品しか得る事が出来なかつた。種々検討の結果、反応物の処理法を改めてその目的を達し、収量も向上する事が出来たので、以下この間に得られた知見を報告する。第一にナフタリンのモノスルホン化に原法通り sulfuric acid monohydrate (100%硫酸)を用いる外、対応量の濃硫酸(95.6%)並びに sulfuric acid dihydrate ( $H_2SO_4 \cdot H_2O$  即ち 84.4%硫酸)を使用して見た。硫酸濃度が低くなればスルホン化の速度係数が小となるのは明らかであるが、反応時間を延長すれば製品純度等の点で、却つて好結果を得られる事があるのも知られている。たとえばナフタリンのモノスルホン化は通常93~98%の硫酸で行われている。著者等の場合、いずれの硫酸によつても殆ど同様の収量で $\beta$ -ナフタリンスルホン酸を得、生成物の外観は dihydrate で行つたものが最も白色に近かつた。しかるに dihydrate を用いた場合の反応混合物は、放冷すると灰白色の小結晶よりなる一塊となつて固結するのに対し、monohydrate では黒灰色の泥状物であり、濃硫酸の場合は両者の中間の外観を呈する。この段階で反応物を処理し、モノスルホン酸を取出す時は別であるが、引続きこの反応物に35°以下で発煙硫酸を加える著者等の場合には、反応物が固結した一塊であつては攪拌が不可能で大なる障害となつた。発煙硫酸をかなりの量加えれば漸次泥状となるが、初期の反応不均一化は避けられない。かかる理由から著者等はモノスルホン化を monohydrate, 即ち100%硫酸で行う事にした。

第二に、Fierz-David等の原法ではジスルホン化に計算量の約10%過剰の、 $SO_3$ 含量66%の発煙硫酸を使用している。著者等が本研究を始めた当時は、市販品で $SO_3$ 含量60%以上の発煙硫酸を入手する事が出来なかつた。従つてまず入手し得た最も高濃度の発煙硫酸である $SO_3$ 含量57%(著者等の定量値、レットテルには60%と表示してあつた)のものを使用していたが、その後 $SO_3$ 含量の定量値79%(レットテルには70%と表示)の発煙硫酸を入手出来る様になつた。両濃度の発煙硫酸を用いたジスルホン化の結果は第2表(実験の部参照)に見られる如くであり、1,6-ジスルホン酸ジカリウム塩の収率は、たとえば実験番号No.8の63%に対しNo.10は74%である。66%の発煙硫酸を用いたジナトリウム塩の収率40~45%を得たFierz-David等の実験は、後述の如く著者等の実験と後処理法を異にするから、直接収量を比較して発煙硫酸の影響を知る事は出来ないが、57%の発煙硫酸を用いて彼等の方法を追試した実験(No.1)で得られた見かけのジナトリウム塩収率は39%であつた(第1図)。



第1図 発煙硫酸濃度とジスルホン酸の収率との関係

著者等の収率が Fierz-David 等のそれよりかなり優れているのは、主として後処理法の改良に基くものと考えられるが、No. 8 と No. 10 との収率並びに No. 1 と Fierz-David 等の収率を比較する時、発煙濃度もまた収率に影響している事がわかる。

第三に、原法によればジスルホン化の過程で、発煙添加後 40° に 9 時間攪拌するのであるが、添加時氷冷を要するに對しこの期間は温度を保つのに微に加温する必要がある。9 時間連続して 40° で攪拌する事は稍困難な点があるが、加温、攪拌を中断し温度低下のあつた場合 (第 2 表 No. 9) は、この条件に厳密に保ち続けた場合 (No. 10) よりも収量が僅かではあるが低下する。ジスルホン化完結に、確実に 9 時間を要するか否かの点は検討するに至らなかつた。

第四は反応終了後の処理法である。Fierz-David 等の原法には「反応混合物を冷水 2 L で稀釈し、沸騰する迄加熱して、煮沸しながら炭酸バリウムで中和する」と述べられている。著者等は初め 57% 発煙を用いてジスルホン化し、原法の記載通りに処理—すなわち反応生成物の酸性溶液を煮沸しつつ炭酸バリウムで中和し、得たスルホン酸バリウム塩を炭酸ナトリウムで交換分解—して、原法によれば目的物ナフタリン-1,6-ジスルホン酸のジナトリウム塩である筈の白色小結晶を得た。しかるに意外にもこれより誘導したスルホクロリド体は餅状物で結晶化せず、スルホアミド体として少量の結晶性物質を得たが融点低くかつ甚だ不鋭敏、Chambers 等の方法<sup>14)</sup>により造つた S-ベンチル・チウロニウム塩は餡状のままであつて結晶化しない。又種々の条件でアルカリ熔融を試みても、極めて低収量で不純な 1,6-dihydroxynaphthalene が得られるに過ぎなかつた。芳香族スルホン酸類を酸性溶液で加熱するとスルホン酸基の脱離あるいは「転位」が起る事は広く知られている所である\*。α-ナフタリンスルホン酸はβ-スルホン酸となり、ナフタリン-2,6-ジスルホン酸は 2,7-ジスルホン酸となる。ナフタリン-1,6-ジスルホン酸については、Fierz-David 等<sup>8')</sup>が 93% 硫酸と 160° に 8 時間加熱して 21% の 2,6-ジスルホン酸の生成を指摘し、Ambler 等<sup>10')</sup>は 1~85% 硫酸と 120~230° で加熱する詳細な研究を行い、酸濃度が低ければナフタリンを、濃度上昇すれば 2,6-, 2,7-ジスルホン酸を生成する事を明らかにした。過剰の発煙を含むナフタリンのジスルホン化反応物を水中に投じ、そのまま煮沸すれば上記の様ないわゆる「転位」が起る事が想像出来る。中和が極めて短時間で終了するならかかる懸念は不必要であろうが、炭酸バリウムで著者等が実験した規模の反応物を中和するにはかなりの時間を要する。この間に 1,6-ジスルホン酸並びに副生物 1,5-ジスルホン酸が 2,6-並びに 2,7-ジスルホン酸に「転位」<sup>\*\*</sup>し、更に第二の副生物

14) R. F. Chambers, P. C. Scherer: Ind. Eng. Chem. 16, 1273 (1924).

8') H. E. Fierz-David, A. W. Hasler: Helv. Chim. Acta 6, 1144 (1923).

\* 機構については種々論議があつて、スルホン酸基の加水分解による脱離と再スルホン化の為に生ずる見かけの転位と考えられたが分子内転位説もある。

10') J. A. Ambler, J. T. Scanlan: Ind. Eng. Chem. 19, 420 (1927); J. T. Scanlan: Ibid. 1012 (1927).

\*\* もちろん 1,6-, 1,5-ジスルホン酸の全部が転位するわけではない。

1,7-ジスルホン酸も<sup>3\*</sup> „転位”にあずかつて混合物を複雑化するであろう。Fierz-David 原法の唯一にして最大の難点は、この中和における酸性での煮沸であると考えられる。著者等が原法を追試して得た1,6-ジスルホン酸である筈の製品が著しく不純であつたのは専らこの為であると思われる。事実、酸性煮沸処理を回避してからは毎回確実に1,6-ジスルホン酸を捕捉する事が出来た(ジスルホクロリドにして確認)。冷時炭酸バリウムで中和すると反応不活潑で、長時間かつ過剰の炭酸バリウムを要したが、ほぼ中和点に達してから加熱して反応を完結せしめた。原報の様で中和時酸性で煮沸すると „転位” が起るといふ著者等の推定の実験的証明は別に報告する。

次は副生するジスルホン酸異性体との分離の問題であるが、ナフタリンより1,6-ジスルホン酸を製造する際の主な副生物は1,5-ジスルホン酸<sup>4\*</sup>である。1,6-体のバリウム塩が比較的水に易溶であるに対し、1,5-体のそれは難溶<sup>8)</sup>故、Fierz-David の原報の如く炭酸バリウムで中和すれば、後者は硫酸バリウムと共に沈殿し濾去されるので分離はほぼ完全である。前記の „中和時の転位” によつて2,6-並びに2,7-ジスルホン酸が生成した場合、2,6-体のバリウム塩は1,5-体のそれと同様難溶性であるから除去される。2,7-体バリウム塩の溶解性は1,6-体のそれに類似するので、 „転位” による1,6-体の汚染は2,7-体に基く可能性がある。1,5-体との分離法から考えて、濾別した硫酸バリウムを多量の水で洗浄すれば1,6-体に1,5-体が混入するおそれがある。むしろ吸着により1,6-体の損失を招来しても、洗浄水は可及的少量の方が良い。1,5-, 1,6-体バリウム塩の溶解度から考えて著者等は熱湯500ccを使用した。この量の洗浄でも、1,6-体の収率が約14%上昇した。同じ理由から、反応物を稀釈する水(あるいは氷)の量も多過ぎては不可であり、原報通り2Lを使用した。

ナフタリンの低温ジスルホン化あるいは $\beta$ -ナフタリンスルホン酸の低温スルホン化で1,6-体と共に1,7-ジスルホン酸が生成する事は<sup>11)</sup> Ufimzew 等<sup>5\*</sup>によつて初めて確認された。1,7-体の塩類は1,6-体のそれより更に易溶性なので、実施した処理方法では1,6-体に1,7-体が混入して来ている事が考えられる。この点を検討する為、ジスルホン酸バリウム塩を3フラクションに分け、これらを交換分解してカリウム塩とした時7フラクションに分別濃縮し、各々をジスルホクロリドに誘導して融点を測定した。その結果は第3表(実験の部)の如くであり、餅状物となり結晶化しなかつた3フラクションを除き、他は再結晶するといずれも1,6-ジスルホクロリドの融点を示した(No.8)。全体を3並びに4フラクションのカリウム塩に分別した<sup>12)</sup>実験(No.9, No.10)では、ジスルホクロリドは総て結晶化し、いずれも1,6-体の融点を示した。ジスルホクロリドの再結母液を精査しても1,7-, 2,7-あるいは1,3-体の存在はみとめなかつた。従つて著者等の実験では一応製品は1,6-ジスルホン酸ジカリウム塩のみであると考えられる。なお原法ではジナトリウム塩にしているが、これは結晶水 $7H_2O$ を有する。ジカリウム塩は結晶水を持たない事が分つているので、主としてカリウム塩を製した。その結果製品の乾燥、次工程のアルカリ熔融等に好都合であつた。

以上の如くFierz-David 等の原法は反応後の処理法に難点があり、これを改善し、又より高濃度の発煙硫酸を用いる事によつて遙かに良好な収量でナフタリン-1,6-ジスルホン酸を得る事が出来た。なお $\beta$ -ナフタリンスルホン酸をスルホン化する方法も行つたが、未だ検討を要する点があるので別の機会に報告する。

本研究にあたり御便宜を賜つた学長宮道悦男博士に御礼申し上げる。

3\* 1,7-ジスルホン酸の転位については未だ研究がない。

4\*  $165^\circ$ におけるナフタリンのモノスルホン化で約15%副生する $\alpha$ -ナフタリンスルホン酸から生ずる。

5\* 後者の場合、1,7-体の副生率は20%。前者では更に2,7-体の副生も示唆されている。

## 実験の部

## ナフタリン-1,6-ジスルホン酸

実験例のうち代表的なものを第2表に示した。

第2表 ナフタリンのジスルホン化

実験 番号	ナフタ リン	モノスル ホン化		ジスルホン化		1,6-ジスルホン酸		備 考	
		発硫 濃度	使用量	発硫濃 度(SO <sub>3</sub> %)†	使用量	塩の種類	収量		収率
No.1*	128g	84.4%	200g	57	302.5g	ジNa塩 ・7H <sub>2</sub> O	181g	39%	ジスルホン化 40°, 9時間; 煮沸時中和, BaSO <sub>4</sub> 洗浄 は熱湯約1L
8	"	100	"	"	"	ジK塩	229.5	63	35~40°, 約 9時間, 中断; 冷時中和, 熱湯500cc
9	"	"	"	79	235	"	260.2	71	" ; " , "
10	"	"	"	"	"	"	272.5	74	40°, 9時間; 厳守, 連続; " , "

いずれも反応混合物は水2Lに対応する碎氷で稀釈。

\* 同様な条件で行った7回の実験のうち代表的なもの。

† 常法により中和滴定して求めた値。

‡ ナフタリンからの理論値に対する over all yield.

収量が最も良かった No.10 について製造法を記す。

2Lの三頸フラスコにナフタリン128g(1モル)を入れ、油浴中で加熱し熔融せしめる。激しく攪拌しつつ165°で100% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>200gを徐々に滴下し、この温度に30分保つた後放冷する。黒灰色泥状の反応物を氷冷しつつ、35°以下で79%の発硫硫酸235g(計算量の10%過剰)を約1時間で滴下、ついで40°に保ちつつ9時間攪拌を連続する。この間漸次水浴中で少しく加温する事が必要になる。粘稠な反応物を、融解すると水2Lになる量の碎氷中に注加し溶解、稀釈せしめる。淡褐色の溶液を4Lの蒸発皿中攪拌しつつ室温でBaCO<sub>3</sub>を少量ずつ加えて中和、徐々に反応する。BaCO<sub>3</sub>を加えてもCO<sub>2</sub>の発泡弱まるに至らば、突沸に注意して絶えず攪拌しつつ加熱沸騰せしめ、必要なら更に加えて中和を完結する。BaCO<sub>3</sub>1190gを要した。熱時泥状物を吸引濾過、BaSO<sub>4</sub>を主とする濾取物を熱湯500ccと練り、再び加熱して濾過、濾液(即ち洗液)は別にしておく。濾液と洗液は別々にK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を加え、フェノールフタレイン紙を赤変するに至らしめる。それぞれ120g, 25gを要した。沈殿したBaCO<sub>3</sub>を濾去、濾液を初めは直火、後水浴上濃縮してそれぞれ白色の小結晶を得た。乾燥器で乾燥し、濾液よりの収量219.5g(60%)、洗液よりの収量53g(14%)。実際には濾液よりのものは濃縮の度合に従つて3フラクションに分別し(a, b, c)、洗液よりのもの(d)と共にそれぞれジスルホクロリドにしてmpを測定した。(a)126~127.5°, (b)125.5~127°, (c)126~127°, (d)125~126.7°で、いずれもナフタリン-1,6-ジスルホクロリドのmpに一致す。従つて分別濃縮は不必要であり、洗液も濾液に合併してそのまま蒸発乾燥すれば良い。ナフタリン-1,6-ジスルホン酸ジカリウム塩の収量は総計272.5g(74%)。通常の目的にはこのままで充分使用出来る。

上記の様に分別濃縮したのは1,7-あるいは2,7-ジスルホン酸の夾雑有無を検する為である。もつと細かく分別してかかる検討を行つた例をNo.8について第3表に示した。

第3表 ジスルホン化物の分別とジスルホクロリドとしての確認

No. 8 の反応混合物	交換分解	1,6-ジスルホン酸 K塩		ジスルホクロリドの mp			
		粗結晶	氷酢より再結	ベンゼンより再結			
1150 g の BaCO <sub>3</sub> で中和, 濃過, 放冷, 析出物濾取, BaSO <sub>4</sub> 洗浄	濾液 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 45.6 g → 分別濃縮	→ 34.2 g	→ 118~120°	→ 123~4°	→ 126.5~7.5°		
		→ 36.0	餅状	結晶化せず			
		→ 26.3	→ 95~110°	→ 122~4°	→ 124~6.5°		
			各 1 g を PCl <sub>5</sub> と加熱				
	析出結晶 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 27.2 g → 分別濃縮	→ 40.0 g	→ 117~121°	→ 122~6°	→ 125~7.5°		
		→ 18.2	→ 105~119°	→ 121~4°	→ 126.5~8.0°		
洗液 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 31 g → 乾涸	→ 57.2 g	餅状	結晶化せず				
		計 229.5 g	文献値: 1,6-ジスルホクロリド mp 127.3~127.8°				
		収率 63%	1,7-ジスルホクロリド mp 121.9~122.7°				
			2,7-ジスルホクロリド mp 159~159.5°				

確認に用いたジスルホクロリドの製法を次に示す。

**ナフタリン-1,6-ジスルホクロリド** 乾燥器で乾燥したジスルホン酸ジカリウム塩 1 g を粉末として CaCl<sub>2</sub> 管をつけた空気冷却管を有する小ナス型フラスコに入れ, PCl<sub>5</sub> 粉末 5 g を加え混和。沸騰水浴中に加熱し時々振り混ぜれば HCl を発生しつつ漸次液化し, POCl<sub>3</sub> を還流する。7 時間加熱した後放冷し, 淡黄色液状の内容物を水 20cc 中に冷却しつつ加えると微に着色した結晶を析出。油状の析出物を生じた時は, 氷室に放置すると多くの場合固化した。濾取, 水洗して陶土板上に乾燥。粗結晶の収量は 0.72~0.89 g (81~100%) で, mp は大抵 100° から 120°。氷酢より再結して無色プリズム晶, mp は 122° から 126°。更にベンゼンから再結すれば mp が 125° から 128° の無色プリズム晶を得。

長瀬雄三, 松本潮, 高田広身, 高木大義: 1,6-ジヒドロキシナフタリンの製造について

ナフタリン-1,6-ジスルホン酸のアルカリ熔融による方法の検討

Yōzū Nagase, Ushiho Matsumoto, Hiromi Takada and Daigi Takagi:

Preparation of 1,6-Dihydroxynaphthalene.

On the Method by Alkali Fusion of Naphthlene-1,6-disulfonic acid.

ortho-naphthazarin 合成の中間体 6-hydroxy-1,4-naphthoquinone を造る原料として 1,6-ジヒドロキシナフタリン (I) が必要となつた。(I) は 2-ヒドロキシナフタリン-5-スルホン酸のカリ熔融<sup>1)</sup>, 5-アミノナフタリン-2-スルホン酸を加圧下 20% 又は 50% 水酸化ナトリウム液と加熱<sup>2)</sup> (収率 17%), 1,6-ジヒドロキシナフタリン-5-スルホン酸, 1-ヒドロキシ-6-アミノナフタリン-5-スルホン酸あるいは 2-アミノナフタリン-1,5-

1) Claus: J. prakt. Chem. [2] 39, 316 (1889).

2) H. E. Fierz: Helv. Chim. Acta 3, 324 (1920).