

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 ₃ で中和, 濃過, 放冷, 析出物濾取, BaSO ₄ 洗浄	濾液	K ₂ CO ₃ 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 ₅ と加熱					
	析出結晶	K ₂ CO ₃ 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°	
				→17.6 →餅状	結晶化せず		
	洗液	K ₂ CO ₃ 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 CaCl₂ 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, PCl₅ 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, POCl₃ 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¹⁾, 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²⁾ (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).

ジスルホン酸を加圧下 60% 水酸化カリウム液でカリ熔融³⁾ (収率 20%), 1-ヒドロキシ- β -アミノナフタリン-5-スルホン酸を 40% 亜硫酸水素ナトリウム液と長時間加熱し, 生じた 1,6-ジヒドロキシナフタリン-5-スルホン酸の亜硫酸附加物を酸性で煮沸するか水と 150° で加熱して加水分解, あるいはジアゾ化して濃酸と煮沸⁴⁾ する方法によつて生成する事が報告されている. しかしそのいずれも原料が得難いか, 収量が低少で, 実験室的に稍まとまつた量の (I) を製造するには不適當であると考えられた. 上記の方法より古く, Ewer 等⁵⁾ は彼等が初めて得たと称する „新ナフタリンジスルホン酸” をアルカリ熔融して mp 135.5° の α, β -ジヒドロキシナフタリンを得た. 当時はナフタリンジスルホン酸類のスルホン酸基の位置が明らかでなかつたが, 後になつて彼等の „新ナフタリンジスルホン酸” は Armstrong 等⁶⁾ が初めて得たナフタリンジスルホン酸と同一物で, 共にナフタリン-1,6-ジスルホン酸である事が分つた. 従つて mp 135.5° を示す Ewer 等の α, β -ジヒドロキシナフタリンは 1,6-ジヒドロキシナフタリンであつた. ナフタリン-1,6-ジスルホン酸 (II) はナフタリンのジスルホン化によつて得る事が出来るので原料面での制約が無く, これをアルカリ熔融して 1,6-ジヒドロキシナフタリン (I) にする事は (I) の製造法として最も普通の方法であるから, 収量も特に悪い筈はないと考えられるので著者等は⁷⁾ この方法を行ふ事にした. この様な目的で著者等は前報⁷⁾ において (II) の製造法を検討し, 原法を改善してナフタリンから収率 74% で (II) のジカリウム塩を得る事が出来た. 本報では (II) のアルカリ熔融による 1,6-ジヒドロキシナフタリン (I) の製造法につき検討した結果を報告する.

Ewer 等の報文⁵⁾ は古い特許文献であるために甚だ抽象的であつて, 「ジスルホン酸あるいはその塩 1 分を 4~5 分のアルカリと開放容器中で, 又は水の存在下にオートクレーブ中加圧して, 220~230° において熔融しジヒドロキシナフタリンを製造する」とあるに過ぎない. ナフタリンジスルホン酸類の熔融条件は文献で見た所各異性体それぞれについて個性的であり, 他のジスルホン酸で成功している条件を直ちに (II) に適用出来るとはいえない. なおオートクレーブを使用出来なかつたので加圧下の条件では反応を検討出来なかつた.

本研究の初期, 文献記載に従つて製造し, ナフタリン-1,6-ジスルホン酸のジナトリウム塩と思われた製品を予試験的に種々の条件でアルカリ熔融した所, 生成物の収量は極めて悪くかつ甚だ不純であつた. (その原因として原料に用いたジナトリウム塩が, 異性体の夾雑等により相当不純であつた事がその後の検討によつて判明した.)⁷⁾ しかしこの際行つた 17 例の実験から, 一般にいわれている様に水酸化ナトリウムを用いるよりも水酸化カリウムを使用した方が好結果を与える事, ある種のカリ熔融で行われている様に長時間 (2~5 時間) 熔融すると却つて収量低下する事, 同時に長時間でも比較的低温であるか, 又は高温でも短時間ならほぼ同様な結果を与える事, 結局の所反応温度は 220~30° が適当らしい事, パラフィンを加えて熔融すると収量も比較的良いし生成物の純度が上る事等の傾向を知る事が出来た.* なお原料 (II) のジナトリウム塩が結晶水 7H₂O を持つて⁷⁾ いるものよりも, 140~50° で乾燥した無水物の方が良い収量を与える事が分つた. 従つて原料 1,6-ジスルホン酸製造法の欠点が判明し著者等⁷⁾ がこれを改善してからは, 結晶水をとらないジカリウム塩のみを造り, これを

3) H. T. Bucherer, R. Wahl: J. prakt. Chem. [2] 103, 132, 146 (1921).

4) H. T. Bucherer, R. Wahl: Ibid. [2] 103, 255, 269 (1921).

5) Ewer, Pick: D. R. P. 45229; Frdl. 2, 245.

6) H. E. Armstrong, W. P. Wynne: Proc. Chem. Soc. 1886, 231; 1889, 10.

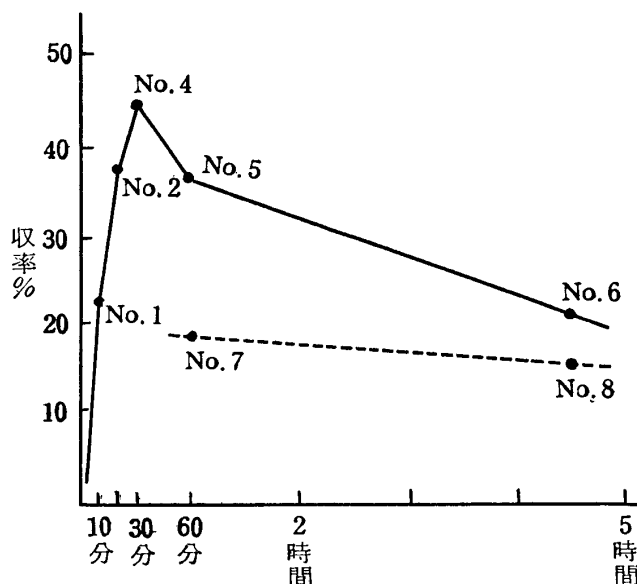
7) 長瀬, 松本, 高木, 高田: 本誌 6, 40 (1956).

* これらの実験中最も良い結果を与えたのは無水物 1 分を KOH 4 分と 220~230° に 10 分間熔融した場合 (粗結晶の収率 20%, たゞし mp 105~126°) と, 無水物 1 分を KOH 1 分とパラフィン 2.5 分中 220~30° に 2 時間熔融した場合 (mp 112~118° の粗結晶の収率 20%) とであつた.

以下のアルカリ熔融に使用した. 又以下の実験に用いた原料ジカリウム塩は, いずれもその一部をスルホクロリドにして1,6-体である事を確認したものである.

熔融条件の検討は, 先づ種々の条件で小実験を行い, 良好な結果を与えた条件を次に行う比較的多量の原料を使用した製造実験に適用し, こゝで又条件検討を二, 三行つた. 小実験の条件と得られた結果を第1表に示した(実験の部参照).

予試験の結果から熔融温度は主として220~230°で行つたので, 熔融時間と目的物(I)の収量並びに副生するタール状物質の生成状況との関係が検討の主なる目的である. 熔融時間が5~10分の如く短い場合にはタール状物は殆ど生成せず(I)の収率も23~29%程度であるが, 30分になるとタール状物は少し増量すると同時に(I)の収率は44%に増大する. 60分では既に収率36%に減少し, 以下時間の経過と共に収率減少し, 4~5時間では21%程度になり, 一方黒色タール状物の生成はかなり顕著である(第1図). 由良⁸⁾等はベンゼンスルホン酸誘導体のアルカリ熔融にパラフィンを添加すると, 空気酸化の防止, 局部的過熱を防ぎ反応系を均一化する. アルカリと



第1図 220~230°におけるアルカリ熔融時間とジヒドロキシナフタリンの収率との関係

の接触が良くなるので水酸化アルカリを節約出来る. 反応温度の調節が容易である等の為好結果をもたらす事を見出した. 著者等もこの実験にパラフィンを添加してみた所確かに上記の諸利点を認めたが, 収量を却つて減少した. これは生成物(I)がパラフィンに溶解したり, 凝固したその中に包含された結果と考えられ, 適当な分離法を見出せば却つて高収量を与えるかも知れない. いずれの場合も小実験の規模での熔融では, 220~230°においては熔融時間30分前後で収量が最大となり以後徐々に減少する事が明らかとなつた. これは一たん生じた1,6-ジヒドロキシナフタリンが酸化, 分解等の二次的な変化を受ける為と考えられ, 事実30分以後時間の経過と共にタール状副生物が増量した. 熔融温度が更に高くなればより短時間で収量最大に達するらしい(No. 3). ジスルホン酸カリウム塩に対して使用する水酸化カリウムの割合は1:3で充分な様であつた. 結晶水7H₂Oを持つジスルホン酸ジナトリウム塩からの収率は遙かに悪かつた(No. 9).

小実験において大体定められた条件を, 比較的多量の原料を使用して行つた製造実験に適用した. すなわち原料対水酸化カリウムの重量比1:3, 熔融温度を220~230°とし, 大量で反応させる時には収量最大の点に達するのに小実験より少し長時間を要するのではないかと考えたので, 熔融時間を30分と60分として行つた. 製造実験で得られた結果を第2表(実験の部)に示した. この表より見られる如く熔融時間30分の場合でも60分の場合でもそれぞれ収量がかなり変動し, どちらが良いのか決定出来なかつた. 大量で行つた方が一般に小実験よりも収量がかかなり向上し, 又反応物の重量当りの器壁との接触面積が小さい為過熱の影響が少ないのか副生するタール状物の量が相対的に少なかつた. いずれにしろ以上の様な実験によつて1,6-ジヒドロキシナフタリンを平均収

8) 由良, 松井: 工化. 47, 817 (1944).

率約42%、最高48%で得る事が出来た。得られた1,6-ジヒドロキシナフタリン粗結晶はエタノール又はベンゼンから再結晶すればmp137~8°の無色プリズム晶となる。

本研究にあたり御便宜を賜った学長宮道悦男博士に御礼申上げる。

実 験 の 部

原 料 ナフタリン-1,6-ジスルホン酸は著者等の方法⁷⁾によつて合成したもので一部のみジナトリウム塩にしたが主としてジカリウム塩を用いた。蒸発乾涸して得たカリウム塩、ナトリウム塩の白色結晶性粉末は、そのまゝいずれも110°に数時間乾燥して原料とした。カリウム塩、ナトリウム塩は製品ごとにジスルホクロリド体に誘導し、その融点を測定して1,6-体である事を確認したものである。⁷⁾ Fierz-David 等の原報の通りに製造した。不純なナフタリンスルホン酸ナトリウム塩を原料として行つた17例の実験(予試験)結果は省略する。

水酸化カリウムは試薬一級、含量85%程度の粒状のもの、パラフィン⁷⁾は凝固点58~60°の試薬一級固型パラフィンを用いた。

熔融容器には内容約300ccの鉄鍋を使用した。

小実験 代表的な実験例を第1表に示す。

第1表 ナフタリン-1,6-ジスルホン酸ジカリウム塩のカリ熔融

実験 番号	ナフタリン-1,6-ジスルホン酸ジカリウム塩	KOH	原料比	パ ラ フィン	融 融 条 件		1,6-ジヒドロキシナフタリン粗結晶				備 考		
					時間*	温 度	収 析出物	ベ ン ゼ ン 抽 出 物	量 合 計	収 率	mp. + °C	中和に 用いた HCl	抽出に 用いた ベンゼン
No. 1	10 g	40 g	1:4	—	10分	220°C	ナシ	1.0 g	1.0 g	23.2%	119~121	80cc	200cc
2	〃	30	1:3	—	20	〃	〃	1.3	1.3	29.6	122~128	63	220
3	20	60	〃	—	5	300	〃	2.6	2.6	29.6	117~119	125	400
4	〃	〃	〃	—	30	220-30	0.1 g	3.8	3.9	44.4	123~129	〃	900
5	〃	80	1:4	—	1時間	210-20	ナシ	3.2	3.2	36.5	〃	161	450
6	〃	〃	〃	—	4~5	〃	〃	1.9	1.9	21.6	122.5~129	〃	400
7	〃	40	1:2	60 g	1	220-30	0.05	1.55	1.60	18.2	122~128.5	83	〃
8	〃	〃	〃	〃	4~5	〃	0.02	1.38	1.40	15.9	122~129	〃	350
9	10.5†	31.5	1:3	—	60分	〃	0.02	0.58	0.60	16.3	124~125	61	150

* 熔融温度に達してからその温度に保つた時間を示し、熔融温度になる迄の時間を含んでいない。

+ 純品の文献値は134~5°, 135.5°, 137~8°C.

† ジナトリウム塩 $C_{10}H_6(SO_3Na)_2 \cdot 7H_2O$ を使用。

熔融並びに後処理は製法の項(後出)に記した方法に準じて行つた。こゝにはパラフィンを添加して行つた場合について述べる。

パラフィン中でのカリ熔融(実験番号No. 7): KOH 40 g を鉄鍋中で熔融し、これにパラフィンを細削したもの60gを投入し混合する。ついで直ちにジスルホン酸ジカリウム塩粉末20gを遅滞なく加え、混合物を太い乳棒で攪拌しながら加熱して220°に至らしめ、220~230°に1時間保つた。この間に混合物は灰黄色から淡褐色となり、30分を経過する頃から暗色を帯び、容積の減少と共に粘度を増して来る。加熱終了後約150°に降温した時上層をなすパラフィンを傾瀉して可及的除去する。下層の熔融物は直ちに製法の項に述べる処理法(後出)に従つて処理。たゞしHCl-碎氷で中和すると幾分かのパラフィンが析出するから濾去する。傾瀉したパラフィ

ン部から目的物を分離する事は行わなかつた。かくして1,6-ジヒドロキシナフタリンの殆ど白色の粗結晶 1.6g (18.2%) を得, mp122~128.5°.

製造実験 小実験の結果から熔融温度を 220~230° とし, 熔融時間に30分と1時間とをとり, 比較的大量の原料を用いて行つた実験例を第2表に示した.

第2表 1,6-ジヒドロキシナフタリンの製造実験

実験 番号	ナフタリン-1,6-ジスルホン酸ジカリウム塩	KOH [‡]	融 融 条 件		1,6-ジヒドロキシナフタリン粗結晶					備 考		
			時間*	温 度	収 量	収 率	mp, °C	中和に用いたHCl	抽出に用いたベンゼン			
					析出物	ベンゼン抽出物	合計					
No. 11	50 g	150 g	30分	220~230°C	1.5 g	9.0 g	10.5 g	46.9%	123~129	303cc	1.3L	
12	80	240	"	"	1.8	9.4	11.2	41.6	124~128	484	1.5	
13	100	300	"	"	3.3	11.6	14.9	39.5	125~127	603	1.9	
14	61	183	60分	"	5.1	12.6	17.7	41.0	124~129	333	0.9	
15	94.2	283	"	"	3.6	11.9	15.5	36.9	124~127	543	1.8	
16	102	306	"	"	3.8	12.4	16.2	35.5	127~129	604	1.9	
17	113	336	"	"	6.2	18.3	24.5	48.4	127~129.5	613	1.9	

*、+ 第1表の註と同じ.

‡ 原料比はいずれも 1:3 に一定した.

製造実験 No. 11 を例として製法を記す. その他の場合の製造もこれと同様に行つた.

1,6-ジヒドロキシナフタリンの製法

粒状 KOH150g を鉄鍋中直火で加熱して熔融せしめる. 約250° に達したら炎を去り, 銅棒で攪拌しながらジスルホン酸ジカリウム塩粉末 50g を遅滞なく加える. 内容は一時に黄色となる. 混合物を攪拌しながら再び直火で加熱し, 5~7分間に230° とする. この温度に達したら, 絶えず攪拌しながら 30 分間 220~230° で熔融する. この間内容は褐黄色から黄褐色となり, 漸次粘度を増して来る. 鍋に接触している部分は暗色となり少許の黒色タール状物の生成を認めた.

加熱終了後放冷して内容物が固くなり始めたら, 直ちにあらかじめ作つておいた HCl 303 cc (計算量の 5% 過剰) と碎氷の混合物中に少量ずつ投入する. 鉄鍋に附着した分は少量の水に溶解して合併する. 中和混合物が弱酸性である事をフェノールフタレイン紙で確かめ, 析出した目的物の結晶を濾取, 少許の黒色タール状不溶物を濾去. 褐黄色濾液は少量の Na₂S₂O₄ を加えてから繰返しベンゼンと振り淡暗黄色の抽出液を得た. 飽和 NaCl 水で軽く洗い, Na₂SO₄ で乾燥. 溶媒を留去して殆ど白色の微細な結晶を得た. 乾燥して得量 9.0g, mp 123~129°. 中和時析出して濾取した結晶は乾燥後ベンゼン処理をして夾雑する少許の無機塩を去り白色の小結晶 1.5g を得, 合計して収量 10.5g (46.9%). 合成原料にはこのまゝで充分使用出来る.

エタノール又はベンゼンから二回再結すれば mp 137~8° の無色プリズム晶となる. 空気中で徐々に桃色を帯び, 冷時 AgNO₃ を還元する. 稀水溶液は FeCl₃ で青色を呈し, 速かに無色の沈澱を生ずる. これは過剰の FeCl₃ で赤銅色となる.