

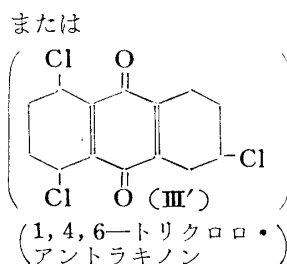
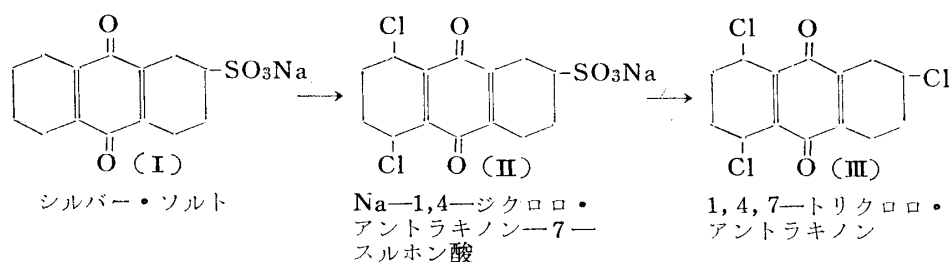
シルバー・ソルトの塩素化研究

(アントラキノン酸性染料の一新合成法) 第一報 補遺

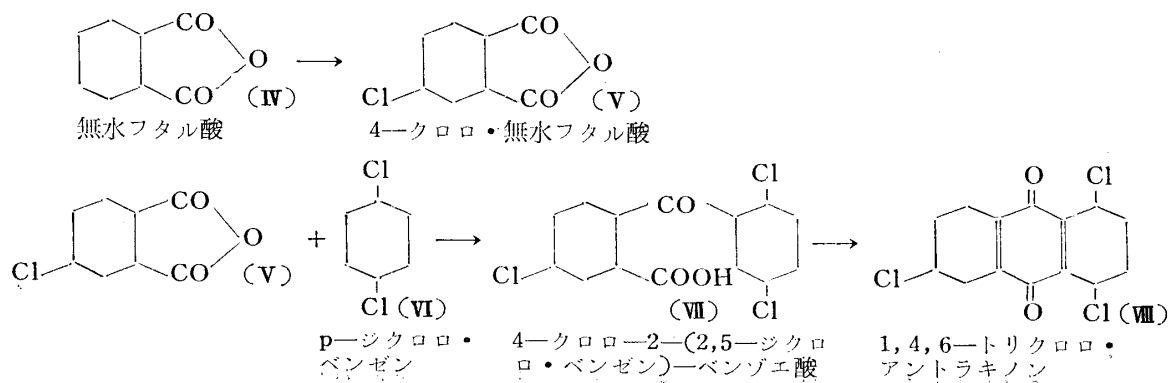
石川 成 正

著者は先に、柴田らとともに¹⁾、シルバー・ソルトを出発物とし、このものをモノ・ハイドレート硫酸中、沃度を触媒として、直接塩素化を行い、その際温度を変えるのみにて、モノクロロ—(100°C附近) およびジクロロ・アントラキノ—7—スルホン酸 (140°C 附近) を好収量で、しかも純粋に得ることができ、これらクロロ化合物を各種のアニリン類と縮合せしめることにより得た、アントラキノン酸性染料の一群について第一報として報告した。

しかし、その際、シルバー・ソルト塩素化物の塩素置換位置の決定については、ジクロロ・アントラキノ—7—スルホン酸を、塩素酸カリ—塩酸法で、スルホン基を塩素置換せしめ、文献にある²⁾、1, 4, 6—トリクロロ・アントラキノンに一致した融点の物質を生成した。又その元素分析値の一致したことにより、1, 4—ジクロロ・アントラキノ—7—スルホン酸と推定したものであった。



今回、著者は無水フタル酸から出発し、下記の手続にしたがい、E. E. Ayling 等³⁾の方法により、4—クロロ・無水フタル酸を合成し、さらに Meyer 等⁴⁾の行えるごとく、1, 4, 6—トリクロロ・アントラキノンを合成した。



上記の手続によって合成した物質 (VIII) と、先に得た物質 (III) とを、混融試験して、その結果、両物質が全く同一物質であることを確認しえた。したがって、第一報¹⁾ のジクロロ・アントラキノン-7-スルホン酸の塩素置換位置については、1,4-位置の推定が正しかったことが確認できたので、ここに前報の補遺として、これらの合成の実験経過を報告する。

実 験 の 部

1. 4-クロロ無水フタル酸の合成

Ayling 等³⁾の方法によった。すなわち、無水フタル酸 28.8g を、苛性カリ 56g を含む 403cc の水溶液に溶解し、氷冷下、塩素ガスを通ずると、4 時間後に沈澱の析出を認めなくなった。無色沈澱を濾別し、乾燥して 38.5g (80%) をえた。これを 40% 硫酸 100cc に溶解、冷却後、ガラス・フィルターにて結晶を濾別、エーテル抽出し、mp 98~135°C の物質 34.5g を得た。さらに硫酸液より、同様に抽出して、1.7g を得、総収量 36.2g であった。

このものの精製は、エステルとなして行った⁵⁾。すなわち、36.2g をメタノール 250cc に溶解、乾燥塩酸ガスにて飽和せしめた後、さらに 3.5 時間塩酸ガスを通じつつ沸とうさせた。反応終了後、減圧下で過剰のメタノールを溜出させ、残溜物を水中に注ぎ、エーテル抽出した。エーテル液は、炭酸ソーダ水溶液にて洗滌し、可溶性の、モノ・メチルエステル 8.7g を分離した後、エーテル液より黄色油状のジメチル・フタレート 26.9g を得た。このものは、減圧分別蒸溜を繰返し、bp 186~189°C (32mmHg) の無色油状物 24g を得た。このものは、Ayling³⁾ の bp 186~187°C (32mmHg) と一致した。

このものの加水分解は、ジクロロ・フタレート 17.7g に対し、水 10cc、5 規定苛性ソーダ液 20cc を加え、ウォーターバスの沸点にておこない、40% 硫酸にて酸性となし、エーテル抽出して、mp 143~149°C の無色物質 15g をえた。これを四塩化炭素、ベンゼンより再結晶して、無色板状結晶、mp 153.5~154°C をえた。この融点は、4-クロロ・フタル酸の文献値³⁾ と全く一致した。元素分析の結果は Cl. 計算値 17.71%、実測値 19.67% となり、一分子塩素を含むことを確認した。

上述のようにして得られた、4-クロロ・フタル酸の無水物化は塩化アセチルを用いる常法に従い、mp 89~97.5°C なる、4-クロロ・無水フタル酸を得ることができた。

2. 4-クロロ・無水フタル酸と p-ジクロロ・ベンゼンのフリーデル・クラフツ反応

Phillips⁶⁾の方法に従い、4-クロロ・無水フタル酸 4.3g と、p-ジクロロ・ベンゼン 18.4g、無水塩化アルミニウム 10g とを、110~120°C で 4 時間反応せしめ、塩酸ガスの発生を認めなくなった後、反応物を氷水中に投入し、10cc 塩酸を加えて水蒸気蒸溜に附し、過剰の p-ジクロロ・ベンゼンを分離した。残溜樹脂状物質は、炭酸ソーダ水溶液にて十分抽出し、抽出液を脱色の後、40% 硫酸にて酸性となし、4-クロロ-2-(2,5-ジクロロ・ベンゼン)-ベンゾエ酸 2.7g を得た。mp 153~157°C。このものは、クロロホルムから再結晶し、mp 157~159°C、無色鱗片状結晶となった。

3. 閉 環

4-クロロ-2-(2,5-ジクロロ・ベンゼン)-ベンゾエ酸 1.7g を 5cc 濃硫酸中、150°C で 3 時間加熱した後、氷水中に投入し、沈澱を濾別、水洗して褐色物質 1.6g、mp 220~226°C

を得た。このものは、アルコールから数回再結晶して、黄色針状結晶，mp 239.5~240°C となった。この融点は，1, 4, 6-トリクロロ・アントラキノンの文献値²⁾と全く一致した。元素分析値を第1表に示した。

4. 融点の吟味および考察

既報¹⁾のジクロロ・アントラキノーン-7-スルホン酸から誘導して得た，トリクロロ・アントラキノン，mp 241°C，黄色針状結晶(III)の分析値を第2表に示した。

上記の物質と，今回著者が得た，1, 4, 6-トリクロロ・アントラキノンとの混融試験を行った所，融点は 239.5~240°C となった。

したがって，前報¹⁾で柴田ら²⁾が得た，シルバー・ソルト・ジクロロ体は，1, 4-ジクロロ・アントラキノーン-6(または7)-スルホン酸なることを確認し得た。

引用文献

- 1) 柴田，石川，片岡，水津：山口大学工学部学報，**8**，59 (1957)
- 2) Egerer u. Meyer：M., **34**，69 (1913)
J. Houben：“Anthracen u. Anthrachinon”，278 (1929)
Gräbe u. Rostowzew：Ber., **34** 2, 113 (1901)
- 3) E. E. Ayling：J. Chem. Soc., 1929, 253~6
- 4) Egerer u. Meyer：2)に同じ
- 5) 林茂助，鶴岡信三：日化., **56**，999 (昭.10)
- 6) M. Phillips：J. Am. Chem. Soc., **48**，3198 (1926)

第1表

	C%	H%	Cl%
実測値	53.65	1.65	34.44
C ₁₄ H ₅ O ₂ Cl ₃ に対する計算値	53.92	1.61	34.19

第2表

	C%	H%	Cl%
実測値	53.85	1.58	34.11
C ₁₄ H ₅ O ₂ Cl ₃ に対する計算値	53.92	1.61	34.19