が大きくなる³⁾。なおこのようなアルキル基の効果は、スルホン酸ナトリウム自身の脱スルホン化においても認められている⁶⁾。

そこで気がつくことは、この脱スルホン化しやすいものは、脱スルホン化の起こる温度が、熔融反応に必要な温度条件とかなっており、熔融しやすさと脱スルホン化しやすさが互いに逆の関係にあることである。

したがって熔融困難なものほど、より苛酷な条件が要求されるにもかかわらず、より脱スルホン化および脱アルキル化による副反応が大きくなっていくので、これらの影響があいまってフェノール類の収率がいちじるしく低くなり、縮合物など副生成物も多くなる^{1,2)}。またアルキルベンゼンとして反応系外に去ることも当然考えられる²⁾。したがってこのような場合の最高収率をあげるためには、やむをえず温度を低くして反応を行なうことも必要で、すでに観察した実験結果¹⁾とよく一致している。さらにトルエンスルホン酸ナトリウムをカセイソーダを用いて熔融し、上述のようなメチル基の妨害効果と安定性の許される範囲内で、選ばれた適当な条件に調節することによって、95%の高い収率がえられたことも、その可能性が合理的に説明できる¹⁾。

つぎに、電子吸引性置換基をもつ場合は、その効果により求核試薬の攻撃をたすけて熔融反応を速かに進行させ、同時にスルホン基の熱安定性も大きく増大させるために、アルカリ熔融にともなう縮合、酸化、分解などの副反応を起こすことなしに容易に高純度のものが高収率でえられる⁴⁾ (メタ位に置換基をもつ場合はほとんど電子的效果なく、ベンゼンスルホン酸ナトリウムと同程

度の反応性であることも当然であろう)。

4 結 論

緒言に述べたように最近大饗¹²⁾によって、芳香族スルホン酸ナトリウムのアルカリ熔融の反応機構は、 OH^- による単純な S_N 反応 (直接置換) であることが明らかにされた。

本報までに述べた一連の実験結果もまったくこの S_N 機構と矛盾がなく、よく支持している。さらにこの置換反応におよぼす置換基の効果ならびに置換基の挙動、あるいはカセイソーダとカセイカリの反応性に本質的にいちじるしい差が認められることから、普通不飽和すなわち sp^2 の C の置換は二段階機構が多いといわれ、芳香族スルホン酸のアルカリ熔融もこれに属するものと思われるが、少なくともこれまでに経験した置換ベンゼンモノスルホン酸のアルカリ熔融においては、 $\text{S}_\text{N} 2$ 機構で進行するものと考えて差支えなく、 $\text{S}_\text{N} 2$ 反応として反応性を予測することができると考えられる。

また脱アルキル化反応の機構で述べたような、スルホン基の 3d 軌道共鳴のいちじるしい効果が、芳香族ポリスルホン酸のアルカリ熔融にさいして認められることは稿を改めて報告する予定である。

本研究の発表を許可された会社当局、終始御指導御鞭撻を賜わった中央研究所第二部長山田慶照博士ならびに実験に協力された福原行雄氏に深く感謝致します。

ナフタリンスルホン酸ナトリウムのアルカリ熔融操作条件^{*1,*2}

(昭和 41 年 3 月 30 日 受理)

長 井 繁 喜^{*3}

ナフタリン核は α -位の電子密度の方が β -位より高く、親電子置換の起こりやすいことは当然であるが、一方求核置換であるナフタリン核のスルホン基のヒドロキシル基による置換も α -位が起こりやすく、通常の置換条件においては反応速度は β -位の約 2 倍であると報告されている。しかしながら β -ナフタリンスルホン酸のカセイソーダ熔融は β -ナフトールの工業的製法として利用されているにもかかわらず、 α -ナフタリンスルホン酸のカセイソーダ熔融による α -ナフトール製造の具体例は見当たらない。

そこで α - および β -ナフタリンスルホン酸のカセイソーダ熔融の最適条件を検討してその比較を試みた。その結果 β -異性体の最適温度は $310 \sim 325^\circ\text{C}$ であるのに対し α -体のそれは $290 \sim 300^\circ\text{C}$ であり、非常に反応性のよいことを知ったが、 α -体は β -体にくらべて熔融カセイソーダに対する溶解性がかなり低く、また生成したナフトレート¹⁾の溶解性および融解性も低いことから、接触効果のみが最大の要点であり、機械的な接触をはかることによってよい収率をうることができた。なお β -体の場合は、生成したナフトレートが分解しやすく、温度および時間の適用範囲が狭いことがわかった。

またこれらの最適条件は、あらかじめ熱分析を用いて反応性を予測した結果とよい一致を示した。

1 緒 言

ナフタリン核においては α -位は β -位にくらべて電子密度が高く、親電子置換の起こりやすいことはよく知られている。一方ナフタリンスルホン酸のスルホン基のヒドロキシル基による求核置

換においても α -位の方が起こりやすいことが一般に認められており¹⁾、Vorohtsov らによって β -ナフタリンスルホン酸ナトリウム²⁾ および α -ナフタリンスルホン酸ナトリウム³⁾ のカセイソーダによる置換反応の速度が測定され、 $\log K = A - B/T$ における A および B の値としてそれぞれ β -体において 11.73, 8300, α -体において 11.37, 7900 の値が与えられ、通常の反応条件に

*1 本研究を「芳香族スルホン酸ナトリウムのアルカリ熔融に関する研究 (第 9 報)」とする。

*2 前報 (第 8 報) 長井, 工化, 69, 1950 (1966)。

*3 Shigeki NAGAI 宇部興産株式会社中央研究所: 宇部市小串。

1) 由良, 宇野, 工化, 54, 232 (1951)。

2) N. N. Vorohtsov, Jr., S. M. Shein, *Ukrain. Khim. Zhur.*, 24, 208~12 (1958); *Chem. Abst.*, 52, 20075¹。

3) *ibid.*, 26, 341~6 (1960); *Chem. Abst.*, 55, 3530^b。

おいては α -体の反応速度は β -体の約2倍であることがうかがわれる。しかしながら β -ナフタリンスルホン酸ナトリウムのカセイソーダ溶融は工業的に用いられ、これに関する文献は甚だ多い⁴⁻⁸⁾にもかかわらず、 α -ナフトールの製造に関しては、 α -ナフタリンスルホン酸をカセイカリと融解する⁹⁾方法、50%のカセイソーダ液と290°Cに8時間加熱する¹⁰⁾方法が見受けられるが、工業的には α -ナフチルアミンの加水分解¹¹⁾によってつくられており、いわゆる α -ナフタリンスルホン酸のカセイソーダ溶融の具体例は見当らない。

さきにアルキル置換基¹²⁾およびカルボキシル基¹³⁾をもつベンゼンスルホン酸のアルカリ溶融について最適操作の概念を提出し、反応経過が熱分析によって予測されることを報告したが¹⁴⁾、これらの考え方に基いて α -ならびに β -ナフタリンスルホン酸のカセイソーダ溶融の最適条件を検討して比較した。

2 熱分析による反応性の予測

芳香族スルホン酸塩とアルカリの反応を検討する場合、両者間のスルホン基とヒドロキシル基の置換反応の他にスルホン酸塩の脱スルホン化あるいは生成フェノレートの分解が併発することが多いので、原系および生成系の熱安定性をしらべることが重要であり、そのために熱分析法が有効な手段になりうることを、また反応の経過も熱分析で追跡することによって予測されることがわかっている。そこで α -および β -ナフタリンスルホン酸とカセイソーダの反応においても、その最適条件を検討するにあたってまず熱分析による検討を行なった。

2.1 α -および β -ナフタリンスルホン酸ナトリウムならびにナフトレートの熱安定性

装置として島津 DT-1A 型自動記録示差熱分析装置の付加熱天秤を用い、3°C/min で昇温した場合の α -および β -ナフタリンスルホン酸ナトリウムの加熱減量曲線を図1にあげる。

図1 ナフタリンスルホン酸ナトリウムの加熱減量曲線
(1): α -ナフタリンスルホン酸ナトリウム
(2): β -ナフタリンスルホン酸ナトリウム

図1でみられるように α -体の方が分解しやすく390°C付近より分解が始まることを示しているに対し、 β -体は430°Cまで安定であることがわかるが両異性体とも後に記述するようなアルカリ溶融条件下では脱スルホン化その他の分解は起こらないものと考えても差支えないであろう。

つぎにアルカリ溶融による生成物の熱安定性をみるために、おのおの2molのカセイソーダが存在する場合の α -および β -ナフトレートの加熱減量曲線を求めた結果を、図2に示す。装置は島津製自記サーモバランス RT-2 型を用い、試料200mgを3°C/min で昇温したものである。

図2 ナフトール、カセイソーダ混合物加熱減量曲線
(1): α -ナフトール、カセイソーダ2mol
(2): β -ナフトール、カセイソーダ2mol

図2のように α -ナフトレートはかなり安定であるが、 β -ナフトレートの場合には比較的低い温度から徐々に減量が起り、何らかの変化が起っていることがわかる。ただし熱分析を空気の雰囲気で行なったため、ナフタリン核とくにナフトレートは酸化されやすいことがわかっている¹⁵⁾、この低温での分解が酸化にともなって起こるものか、単なる熱分解によるものかよくわからない。

2.2 α -および β -ナフタリンスルホン酸とカセイソーダ混合物の加熱変化

以上のように α -および β -ナフタリンスルホン酸とカセイソーダとの反応にあたって、反応にあずかるスルホン酸塩は安定であるが、生成したナフトレートは β -体の場合は不安定であることがわかった。そこで α -および β -ナフタリンスルホン酸ナトリウムそれぞれに、2当量のカセイソーダを均一に混合した乾燥粉末を、逐次昇温して、スルホン酸とカセイソーダとの反応における反応開始ならびに完結温度、反応系の分解温度など反応の経過を示差熱分析で追跡した結果を図3にあげる。装置は上記島津 DT-1A 型自動記録示差熱分析装置を用いた。

図3にあらわれている最初の大きな吸熱は試料の乾燥が十分に行なえなかったもので、水分の存在による共融あるいは水分の蒸発に基づくものであろう。250°C以上においては α -体と β -体とはかなり異なった経過を示しており、 α -ナフタリンスルホン酸の場合には280°C付近から反応が進行して320°C付近で完結し、その後360°Cまでは生成したナフトレートは安定に存在することを示している。一方 β -ナフタリンスルホン酸にみられる315°Cの吸熱のピークは、過剰のカセイソーダの融解によるものと思われる、スルホン酸ナトリウムとアルカリとの反応は315°C付近にみられる吸熱に続いて起こる335°C付近の発熱反応において完結し

15) “化学実験学、第二部、反応編I”，河出書房(1944)p.670.

- 4) Ullmann, “Enzyklopädie d. Techn. Chem. 7” (1931)p. 812.
- 5) H. E. Frierz-David, L. Blangey, “Fundamental Processes of Dye Chemistry”, Interscience (1949) p. 188.
- 6) P. H. Groggins, “Unit Processes in Organic Chemistry”, McGraw-Hill (1952) p. 691.
- 7) BIOS Final Report, 1152.
- 8) N. Donaldson, “The Chemistry and Technology of Naphthalene Compounds”, Arnold (1958) p. 236.
- 9) L. Schäffer, *Ann.*, 152, 279(1869); *Ber.*, 2, 90(1869).
- 10) H. E. Frierz-David, *Helv. Chim. Acta.*, 3, 318 (1920).
- 11) PB-Report, 102210; BIOS, Final Report, 1143.
- 12) 長井繁喜, 有機合成化学, 24, 143 (1966).
- 13) 長井繁喜, 工化, 69, 283 (1966).
- 14) *ibid.*, 448 (1966).

図3 ナフタリンスルホン酸ナトリウム，カセイソーダ混合物示差熱分析結果

試料 200 mg, 4 mV, $\pm 50 \mu\text{V}$, 10°C/min

- (1): 2-Al₂O₃/2-Al₂O₃ Base line,
 (2): α -ナフタリンスルホン酸ナトリウム+カセイソーダ2当量,
 (3): β -ナフタリンスルホン酸ナトリウム+カセイソーダ2当量

ていると思われるが、350°C になると大きな発熱があらわれ、いちじるしい分解が起こることがうかがわれる。図3の結果は従来の文献にみられるように β -体にくらべて α -体のアルカリ溶融がかなり起こりやすいことと一致しており、 β -体においては反応完結に続いて分解の起こるおそれがあるとはいえ、 α -体、 β -体のいずれにおいても生成物の分解温度は反応完結温度より高いので、かなり安定な状態で生成物を取りだしうることを示している。

以上に示した熱分析法による検討の結果をまとめて考えると、スルホン酸ナトリウム、およびナフトールの熱安定性ならびにスルホン酸ナトリウムとカセイソーダ混合物の示差熱分析の結果のいずれをみても、とくに α -体のアルカリ溶融反応が β -体にくらべて不利であるという傾向はみられず、むしろすでに知られているように α -体の方が β -体よりも反応しやすいことを示しており、適当な条件をえらべば α -体も β -体と同じようにアルカリ溶融によって α -ナフトールを合成しうることが予想される。しかしながら β -体、 α -体のいずれにおいてもベンゼンスルホン酸ナトリウムなどにくらべ350°C以上の高温になるとナフタリン環に帰因する熱的な不安定性が顕著になる為、アルカリ溶融の操作において、温度調節に注意をはらう必要のある事がうかがわれる。

以下これらの点に注目して α -および β -ナフタリンスルホン酸ナトリウムのアルカリ溶融を行なった結果を示す。

3 α -および β -ナフタリンスルホン酸ナトリウムのアルカリ溶融の操作条件ならびに考察

3.1 試料および実験方法

α -ナフタリンスルホン酸ナトリウムは、常温におけるスルホン化によってえたナフタリンスルホン酸を、文献¹⁶⁾に基づいて90%硫酸を用いて再結晶し、さらにカルシウム塩として精製したもので、 β -ナフタリンスルホン酸ナトリウムは常法のようにナフタリンを160°Cでスルホン化し、カルシウム塩として精製したものである。

装置はアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムのアルカリ溶融¹²⁾に用いたものと同様な形態で、内容約1 lのステンレ

ス製円筒釜に馬蹄型かきまぜ翼をとりつけたものを用い、金属浴を通じて加熱を行なったが、後に記するようにかきまぜの効果が重要であることがわかったので、 α -体の場合にはナイフ状の邪魔板をかきまぜ翼の間にもうけたものもあわせて用いた。

芳香族スルホン酸のアルカリ溶融の操作の要点は発熱の調節にあり、その為に溶融アルカリ中にスルホン酸塩をできるだけ速やかに添加して温度をさげ、アフターヒートにおける発熱を反応完結に利用すると同時に温度を調節することが必要である事は既に述べた¹²⁾。この概念に基づき α -および β -ナフタリンスルホン酸ナトリウムのカセイソーダ溶融の最適条件を検討したが、更にベンゼン核置換体の場合、置換基の種類および位置によって溶融カセイソーダに対するスルホン酸塩の溶解性あるいは生成したフェノールの溶解、融解性が異なり、接触効果が要因である事もわかっているので実験にあたってはかきまぜ効果に留意した。

なお熱分析の結果から予測した反応条件に基づいて実験を行なったので、広い範囲にわたる反応条件の変化は行なわず、したがって比較すべきデータ間の条件の差は少ないうらみはあるが、比較的少ない実験例によって最適条件が求められたので次の項において反応諸因子の影響を比較して総合的な考察をつけ加えた。

アルカリ溶融によってえた反応混合物は水で完全に溶かしだし、塩酸を加えて酸性として析出したナフトールを別水洗浄乾燥して粗収量を求めた。このうちから試料を取り、 α -ナフトールは

-ニトロベンゼンジアゾニウム塩を用いるカップリング法で、 β -ナフトールはヨウ素法によって純度を測定して収率を算出した。なお生成物の赤外吸収スペクトル、上述した純度の定量の過程のいずれにおいてもナフトール以外の副生物の認められるほどの生成はなかった。

3.2 α -、 β -ナフトールの収率

同じような操作条件における α -および β -ナフトールの収率を比較して表1の結果をえた。

ナフタリンスルホン酸ナトリウムは α -体、 β -体のいずれも溶融カセイソーダに対する溶解性はよくないが、とくに α -体においてはいちじるしく溶解性が悪く、カセイソーダ使用量が2当量程度では、アルカリ溶融の反応を通じてほとんど粉末状固体をかきまぜる状態であった。したがって表1に示すようにかきまぜ効率のよくないときに、 β -ナフトールにくらべて α -ナフトールの収率が低下し、かきまぜ効率のよい場合は収率に差が認められなくなるのは溶解性の差に原因があるものと思われる。

3.3 反応温度および時間

α -体、 β -体の各々について反応温度および時間の収率におよぼす影響をまとめた結果を表2にあげる。

表2からわかるようにかきまぜのよくない場合は α -、 β -ともグループC、Dのように反応温度が高い方が、またグループE、Fの様に時間の長い方が僅かによい収率を与える傾向があるが、これは溶解あるいは接触の効果が現われたものとみるべきであろ

表1 α -、 β -ナフトールの収率の比較

グループ	種類	スルホン酸ナトリウム		カセイソーダ使用量(倍率)	添加		アフターヒート		ナフトール収率(%)	かきまぜ速度(rpm)
		純度(%)	使用量(mol)		温度範囲(°C)	時間(min)	温度範囲(°C)	時間(min)		
A	α	94.05	0.50	2.0	307~297	12.0	297~313	28.0	51.7	85
	β	89.00	0.89	1.3	309~276	16.0	283~312	33.0	62.9	"
B	α	88.45	0.50	2.0	300~293	8.0	293~320	57.0	82.5	500
	β	88.00	0.75	2.0	294~278	15.5	279~323	50.5	84.2	"

16) 学振第116委員会報告, No. 13 (1961) p. 70.

う。

3・4 かきまぜの効果

すでに表 1, 2 からナフタリンスルホン酸ナトリウムのアルカリ溶融においては、かきまぜ効果が大きな影響をもつことがわかったので、温度、時間の同じような実験例について、かきまぜの効果を比較すると表3のようになる。

表3に示すように、特に α -体に対してかきまぜ効果が著しく影響しており、かきまぜ効果のよい時は、 α -体においてはIのように、低温短時間の操作でもよい収率を示し、またIとJの比較でわかるように、温度上昇、時間の延長よりも、邪魔板の効果、すなわち接触効果が大きいことを示している。したがって接触が十分であれば α -体は β -体に比べ反応温度が低くてもかなり速く反応が進行する事がわかる。

3・5 最適操作条件

表 1, 2, 3 のうちから α -, β -ナフタリンスルホン酸ナトリウムそれぞれのアルカリ溶融の最適操作条件を、経過時間に対する温度変化で示すと図4のようになる。

図4 ナフタリンスルホン酸ナトリウムアルカリ溶融最適操作

(1): α -ナフタリンスルホン酸ナトリウム 0.5 mol, カセイソーダ 2.0 当量
(2): β - " " 0.63 mol, " 1.5 当量
* 鎖線は添加終了時を示す

図4からも明らかな様に、 β -体比べて α -体の反応性が遙かによく、熱分析で予測した反応経過(図3)とよい対応を示している。

また、さきにアルキルベンゼン¹²⁾、安息香酸¹³⁾などベンゼン置換体について考察した最適操作の考え方と比較してみると、ナフタリンスルホン酸ナトリウムについても同様な概念、すなわち低温でスルホン酸ナトリウムを添加し終って発熱にそなえ、十分な混合を行なって接触をはかり、アフターヒートにおいて発熱を調節しながら温度を高めて、分解温度にいたるまでに反応を完結せしめるという操作条件が、そのまま適用できることがわかった。

4 結 論

α -ナフタリンスルホン酸ナトリウムは β -体に比べてアルカリ溶融の反応性のよい事が知られていながらカセイソーダ溶融の最適条件については具体例がなく、 α -ナフトールは α -ナフチルア

表2 反応温度および時間の影響

グループ	スルホン酸ナトリウム			カセイソーダ使用量(倍率)	添 加		アフターヒート		ナフトール収率(%)	かきまぜ速度(rpm)
	種 類	純 度 (%)	使用量 (mol)		温度範囲 (°C)	時 間 (min)	温度範囲 (°C)	時 間 (min)		
C	α	94.05	0.5	3.0	291~280	6.5	285~309	13.5	64.3	85
	"	"	"	2.0	325~315.5	10	320~329.5	13	69.1	"
D	β	89.00	0.89	1.3	309~276	16	283~312	33	62.9	"
	"	"	0.87	1.7	305~273	16	289~333	30	73.8	"
E	α	94.05	0.5	2.0	307~297	12	297~313.5	28	51.7	"
	"	"	"	3.0	307~293	13	303~309.5	47	56.6	"
F	β	89.00	0.89	1.3	316~283	16	290~323	20	65.7	"
	"	"	0.87	1.7	305~273	16	289~333	30	73.8	"
G	β	88.00	0.75	2.0	294~278	15.5	279~323	50.5	84.2	500
	"	"	1.0	1.5	310~295	13	306~330	47	84.1	"
H	β	88.00	1.0	1.5	312~298	12	305~327	34	84.1	"
	"	91.15	0.63	1.5	307~296	14	297~325.5	38	90.8	"
	"	88.00	1.0	1.5	310~295	13	306~330	47	84.1	"

表3 かきまぜの効果

グループ	スルホン酸ナトリウム			カセイソーダ使用量(倍率)	添 加		アフターヒート		ナフトール収率(%)	かきまぜ速度(rpm)	考 考
	種 類	純 度 (%)	使用量 (mol)		温度範囲 (°C)	時 間 (min)	温度範囲 (°C)	時 間 (min)			
I	α	94.05	0.5	3.0	291~280	6.5	285~309	13.5	64.3	85	邪魔板使用
	"	88.45	0.5	2.0	294.5~284	5.5	284~299.5	11.5	92.9	500	
J	α	94.05	0.5	3.0	307~293	13	303~309.5	47	56.6	85	500
	"	88.45	0.5	2.0	300~293	8	293~320	57	82.5	500	
K	β	89.00	0.87	1.7	305~273	16	289~333	30	73.8	85	500
	"	88.00	1.0	1.5	312~298	12	305~327	34	84.1	500	

ミンから作られている。そこで α - および β -ナフタリンスルホン酸のカセイソーダ溶融における反応条件の影響を比較し、更にアルカリ溶融による α -ナフトール合成法の可否を調べる為、まずスルホン酸ナトリウムおよびナフトレートの熱安定性ならびに反応の経過を熱分析法によって検討しその結果に基づいてアルカリ溶融を行なったところ、ベンゼン置換体について提案した最適操作の考え方がナフタリン置換体にも適用できる事を認めた。

しかしながら β -体および α -体のいずれについてもこれらのスルホン酸ナトリウムのカセイソーダ溶融は、適当な反応温度および時間の適用範囲が比較的狭く、スルホン酸ナトリウムの溶融カセイソーダへの溶解性はかなり悪いので、ベンゼンスルホン酸の場合にくらべて反応条件の調節、とくにかきまぜ効果をよくする点に注意が必要なることが明らかとなった。さらに α -ナフタリンスルホン酸はカセイソーダとの反応性もよく、 β -体に比して α -ナフトレートがかなり安定であるにもかかわらず、従来のいわゆるアルカリ溶融の方法によって工業化されていないのは、溶融カセイソーダに対する α -ナフタリンスルホン酸ナトリウムの溶解性がいちじるしく悪いことに起因し、さきに報告した p -スルホ安息香酸の場合とまったく同様な例であると思われる。すなわちさきに示したカセイソーダ溶融の条件下ではほとんど固化し、この現象は溶融カセイソーダ中へスルホン酸ナトリウムを添加するときにとくにいちじるしい。しかしながらこの状態において、強力な、砕くような機械的にかきまぜを続ければ、次第に軟化してくる傾向がみられるので、 p -スルホ安息香酸ジナトリウム塩のカセイソーダ溶融¹³⁾のように固体をあつかうような操作は適用しがたく、この点に α -ナフタリンスルホン酸ナトリウムのアルカリ溶融の技術的な困難があるものと考えられる。

実験回数が少ないとはいえ、このような考えに基づき、ナフタリンスルホン酸ナトリウムとカセイソーダの反応を行なうことにより、 α - および β -ナフトールを高収率でうることができた。

本研究の発表を許可された会社当局、終始御指導御鞭撻を賜った中央研究所第二部長・山田慶照博士ならびに実験に協力された河口嘉夫氏に深く感謝致します。