を求めると C 57.0%, D 33.9% で, 推定式(5)によつて屈折率から純度を求めると C 57.7%, D 33.1% となる。

塩素の定量による純度測定法は他の塩素化合物を含んでいない精製エチレン・クロロヒドリンの場合には直接定量法であり, 良好な定量法であるが理論 Cl% は 44.05% であり, これを基準にして純度を計算すると Cl 0.3% の誤差は純度において約 0.7% の誤差となる。

それで比重, 屈折率および塩素定量法によるエチレン・クロロヒドリンの純度測定は3者ともに大体において同程度の誤差で純度を知ることができると思われる。

研究費の一部は文部省科学研究費により, またエチレ

ン・クロロヒドリンは三井化学工業株式会社, 日本曹達株式会社より寄贈を受けた。ここに誌して厚く感謝の意をあらわす。
(昭和27年7月1日受理)

文 献

- 1) E. Chablay, *Annales de chimie* (9) I, 516 (1914); *C.*, 1914, II, 458
- 2) K. Uhrig, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 18, 469 (1946)
- 3) M. B. Sapadinski, *Z. Analyt. Chem.*, 74, 273 (1928); *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. (russ)* 60, 695 (1928); *C.*, 1930, I, 3583
- 4) A. E. Berry, *J. Soc. Chem. Ind.*, 38, 145 T (1919)

アントラキノン誘導体の研究

Derivatives of Anthraquinone

第9報 2-オキシアントラキノン-3-カルボン酸の新合成法

IX Preparation of 2-Hydroxyanthraquinone-3-carboxylic acid

林 茂 助* 岡 崎 光 雄*

Mosuke Hayashi Mitsuo Okazaki

貞 弘 純 一* 増 淵 正 治*

Junichi Sadahiro Shoji Masubuchi

浅 見 博 三*

Hirozo Asami

要旨 2-Hydroxyanthraquinone-3-carboxylic acid を β -Aminoanthraquinone から新しい方法で合成した。その各反応工程の収率は次図のようであつた。

また 2-Hydroxyanthraquinone-3-carboxylic acid のメチルエステル, mp 212.5~3.5°C;
2-Methoxyanthraquinone-3-carboxylic acid のメチルエステル, mp 194.5~5.5°C;
2-Chloroanthraquinone-3-carboxylic acid, mp 273.5~4.5°C を作った。

緒 言

2-Hydroxyanthraquinone-3-carboxylic acid (VI) の合成法に関する文献は数多くあるが現著者等は第1図に示す工程を経て好収率で目的物を得ることができたのでここに報告する。

第 1 図

*東京工業大学

1の工程によるⅡの合成に関しては既に Ullmann および Medenwald¹⁾の報告があり、現著者等もこれに従って合成した。またⅢ、Ⅳ、Ⅴの合成に関しては唯一のドイツ特許がある。同特許によれば、Ⅱの硫酸塩300部を NaNO_2 100部で常温でジアゾ化すると無色のジアゾ無水物(Ⅲ)が析出する。中性に至るまで洗浄した沈殿を硫酸銅250部とシアン化ナトリウム280部を水3000部に溶かした液に加える。60~70°Cに少時加温後生じた淡黄色結晶をろ過し食塩水で中性にまで洗浄する。乾燥した生成物を5倍量の66° Bé H_2SO_4 に溶かし沸騰点160°Cになるまで水を加え1/2時間煮沸、加水分解する。水でうすめ冷却すると2-sulfcanthraquinone-3-carboxylic acid (Ⅴ)が無色針状結晶として得られる。現著者等は2-aminoanthraquinone-3-sulfonic acidのナトリウム塩(Ⅱ)3gから得たジアゾ化合物の泥状物を(硫酸銅2.5g+水20cc)+(KCN2.8g+ H_2O 10cc)にかきまぜながら加え70°Cに昇温後冷却して得た沈殿を水から再結晶(骨炭にて処理)したが2-nitrilcanthraquinone-3-sulfonic acidのカリウム塩(Ⅳ)の収量はわずかに0.2gであつた。これを改良せんとし、シアン化第一銅カリウム溶液にアルコールを添加してその影響を検したが結局アルコールの存在はニトリル化に対して悪影響を及ぼしニトリル置換反応と共に一部脱アミノ化を起してアントラキノン-β-スルホン酸を生ずることを知つた。

すなわちⅡの5gから得たジアゾ化合物の泥状物を(硫酸銅13g+ H_2O 50cc)+(KCN12g+ H_2O 24cc)+アルコール170cc(或は220cc)に加え後しばらく煮沸する。冷却後生じた沈殿(2.3g)をこし分け水から再結晶して得た結晶について窒素を測定したところほとんど窒素を含んでいなかった。さらにこのものを水に懸濁し4%ナトリウムアマルガムを加えて数日室温で放置して脱スルホン化させたところアントラキノンを得たのでニトリル化の際のアルコールの存在はジアゾ基のH置換を促進してこの場合には良い結果をもたらさなかつた。よつて次に硫酸銅とシアン化カリウムとの比率を種々に變じて実験を行つた。

Ⅱのジアゾ化合物をKCN100部に対する $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の割合を74, 88, 94, 106, 116, 129部の比で作つたシアン化第一銅カリウムでニトリル化を行つたところ、74, 88, 94, 129部の場合はニトリルの品質および収量が少く106, 116すなわちKCN: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の比をほぼ100:110にした場合が最も良好な収率でⅣが得られることがわかつた。

Ⅶに関してはドイツ特許ならびに Ioffe等の報告があ

るが共に5の工程による製法ではなく、この5の工程によるⅦの合成についてはまだ発表された報告はない。なお文献3には生成物の性質については記載なく、文献4には氷酢酸より再結晶してmp 292~3°Cを与えている。現著者等の5工程によつて得た粗製品は Ioffe等と同じくmp 292~3°Cであるが、これを氷酢酸またはクレゾールから再結晶するとmp 305~6°Cの黄色針状結晶として得られることを知つた。

Ⅶのエステル類に関してはモノメチル硫酸を用いて作る方法があるが主生成物のmpおよびその性質についての記載がない。現著者等はⅦのメチルエステル, mp 212.5~3.5°C, 黄色針状結晶, および2-methoxyanthraquinone-3-carboxylic acidのメチルエステル, mp 194.5~5.5°C, 淡黄色樹枝状結晶を合成した。

なおⅡの構造を確認するためにⅡの粗製品1部を CaO 1~1.5部と水8~25部と共に170°C, 200°C, 220°Cにそれぞれ25 hrs, または200°C 30 hrs, 220°C 45 hrs 加圧釜(かきまぜ機なし)にて加熱して見たが2-amino-3-hydroxyanthraquinoneを得ることが出来なかつた。またⅡ5gを NaOH 13g, NaNO_2 1.5g, H_2O 125ccと共に加圧釜にて190°C, 48 hrs 加熱したところアンモニア臭気強く一部のアミノ基の分解されたことを示した。紫色溶液を塩酸酸性にして得られたかつ色物質をアルコールから再結晶したところmp 350~351.5°Cのかつ色物質約1gが得られた。温水に易溶でアルカリによつて紫色、酸性でかつ色となる。構造不明である。

Ⅴの粗製品を NaClO_3 で塩素化したところ比較的好収率で2-chloroanthraquinone-3-carboxylic acidを得たので1なる反応工程ではⅢ以外の他の異性体の副生ははなはだ少ないものと信ずる。

実験の部

2-Aminoanthraquinone-3-sulfonic acid

内容1 lの三口フラスコに19% 発煙硫酸500 ccを採り、常温で2-aminoanthraquinone (Ⅰ)(工場製品mp 298~300°C)100 gをかきまぜながら加え75°Cに加熱かくはんした。時々反応混合物1滴を小試験管にとり熱水で処理し完全に溶解するに至つた時をもつて反応の終点とした。この間約25 hrsを要した。反応物は冷却後氷1 kg上に注ぎ、さらに水2.5 lで稀釈し後約1 hrs煮沸後放冷し析出した結晶をろ過し、10% 塩酸で洗浄し完全に硫酸分を除去した。かくして得られた結晶を水4 lに熱時溶解させ、熱く過して水に不溶の未反応物少量を除去した後、熱時食塩200 gを加えて塩析した。析出したスルホン酸ナトリウム塩をろ過、5% 食塩水で洗浄、

乾燥してとう色結晶性粉末約 149g を得た。Mohr 氏法により Cl⁻ を定量したところ食塩含量約 3.5% であったので純品約 143.8g に相当する。収率理論の 98.7%。このものは熱時約 25 倍量の水に溶解し、水より再結晶すれば黄色板状結晶を与える。熱濃硫酸には赤色に溶解し、硫酸でうすめるととう色となる。少量の水を加えると白色沈殿を析出する。

2-Nitriloanthraquinone-3-sulfonic acid

II 10g (食塩含量 4.3%) を 92.4% 硫酸 (s. g. 1.831) 800 cc に溶解し、これに 92.4% 硫酸 300 cc に亜硝酸ナトリウム 20g を冷却下に溶解した溶液を室温 (17°C) で加えてジアゾ化する。ジアゾ化の終点は反応液 1 滴を水でうすめヨウ化カリウム澱粉紙で試験した。約 34.3 cc (反応時間約 2 hrs) を加えた時反応は完結した。氷水 500 cc に注いで得られた白色泥状のジアゾ無水物を口過冷水で充分洗浄して酸分を除いた後、減圧乾燥器で乾燥して得た III は 9.1g (対理論収率 98.5%) であった。このものをシアン化第一銅カリウム溶液中に 45~50°C にて激しくかきまぜながら少量ずつ加えた。シアン化第一銅カリウム溶液は結晶硫酸銅 11g を水 40 cc に溶解した溶液とシアン化カリウム 10g を水 20 cc に溶解した溶液とを混じて作った。ジアゾ化物を約 30 分を要して加えた後、徐々に水浴上で昇温して約 30 分で 95°C に達せしめ、この温度に約 15 分間保つた後放冷口過した。得られた沈殿は 5% 食塩水で洗浄後乾燥して粗製品約 11.2g を得た。これをさらに水約 500~700 cc から再結晶して IV の淡黄色針状結晶 8.1g (A) (対理論収率 78.4%, 他の例 95%) を得た。ロ液から水浴上で濃縮することにより、さらに約 0.8g の粗製 IV を得た。A をさらに水から再結晶して得られた黄色針状結晶の窒素分析結果はよく理論値と一致した。

試料 10.707mg: N₂ 0.401cc (28.6°C, 763.7mmHg)

C₁₅H₆O₅NSK, N 計算値 3.99% 実験値 4.17%

2-Sulfoanthraquinone-3-carboxylic acid

前記のごとくして得られた IV 367g を沸点 160°C になるように水で稀めた硫酸 (濃硫酸: 水 = 5: 2) 2285g と共に煮沸する。約 35 min で大部分溶解した。さらに 30 min 沸騰を続けた後水 2200 cc を加えて稀釈し、熱口過して不溶解分 (35g) を除去した。ロ液を放冷して析出した結晶を口別、希食塩水で洗浄、かくして淡黄色結晶約 347g (収率はほとんど定量的) を得た。これを希アルコールより再結晶すればほとんど無色の針状結晶が得られる。純品の収率理論の約 93% である。このものは水よりも再結晶できる。

2-Hydroxyanthraquinone-3-carboxylic acid

前記 V 45g を同量の生石灰および 20 倍量の水と共にかくはん式オートクレープ中に入れ 172~5°C に (油浴の温度 210~215°C, 他の加圧釜の時 220~230°C) 10 hrs 反応させた。(圧力 7 atm), 一夜放冷後内容物を少量の水で洗い出し沸騰させながら塩酸で酸性にすれば盛んに亜硫酸ガスを放出して液はとう色より黄色に変色した。冷却後口過水洗して mp 290~4°C (泡立分解) の黄色粗製品約 32g (理論の 88%, 他の例ほとんど定量的収率) を得た。これを水約 300 cc に懸濁し炭酸ナトリウム溶液を加えてアルカリ性となし熱口過 [不溶性残渣 (約 2.2g) は VI のカルシウム塩であるのでさらに塩酸、ついで炭酸ナトリウム溶液で処理して得た溶液を塩酸酸性にすると VI を回収することが出来る], 得られた赤色ロ液を熱時酸性にして生ずる黄色結晶を冷却後口過すれば、ほとんど純粋な VI の黄色結晶約 29g が得られた。このものは mp 292~3°C (泡立分解) (Ioffe, Stockhammer, mp 292~293°C⁴⁾) にして収率理論の 80% (他の例 92%) である。クレゾールあるいは多量の氷酢酸 (100 倍量) より再結晶すれば mp 305~6°C (泡立分解) の黄色針状結晶が得られる。

試料 2.943mg: CO₂ 7.238mg, H₂O 0.848mg

C₁₅H₈O₅ 計算値 C 67.16%, H 2.98%

実験値 C 67.08%, H 3.22%

水に難溶, アルコール, 氷酢酸にも比較的難溶, アルカリに溶解して赤色を呈した濃硫酸呈色はとう色である。

2-Hydroxyanthraquinone-3-carboxylic acid のメチルエステル

VI (mp 292~3°C (分解)) 2.0g をメタノール 350 cc に溶解させ煮沸しながら乾燥塩化水素ガスを飽和させた。この間約 3 hrs を要する。さらに 1.5 hrs 塩化水素を通じた後一夜放冷, 口過して mp 208~210°C の黄色針状結晶約 1.9g を得た。ロ液は減圧下に濃縮して約 100 cc となし水 200 cc を加えて黄色針状結晶少量を得た。これを上記結晶と合して氷酢酸より 4 回再結して mp 212.5~3.5°C の黄色長針状結晶約 1.2g を得た。このものは水に不溶, アルコール, 氷酢酸に可溶で濃硫酸呈色は赤とう色である。

炭酸ナトリウム可溶である性質は β-oxyanthraquinone 誘導体の一般性質であるが、この物質も温希炭酸ナトリウム溶液に可溶であつて帯赤とう色を呈する。温希水酸化ナトリウム溶液には帯とう赤色に溶解する。冷却するといずれも僅かに着色する細かな結晶性沈殿を生ずる。

試料 2.419mg: CO₂ 8.500mg, H₂O 1.091mg

$C_{16}H_{10}O_5$ 計算値 C 68.08%, H 3.55%

実験値 C 68.00%, H 3.41%

2-Methoxyanthraquinone-3-carboxylic acid のメチルエステル

Ⅶ (mp 292~3°C (分解)) 3.0 g を 10% 水酸化ナトリウム溶液 20 cc に溶解せしめジメチル硫酸 15 g を加えて還流凝縮器装置の下にかきまぜながら徐々に加熱した。90°C に至れば激烈に反応して沸騰するに至る。ただちに火を去り沸騰状態止みたる後再び加熱して約 1hr 沸騰させた。冷却後さらにアルカリを追加してアルカリ性とし、しばらく煮沸後、冷却、口過して得られた淡かつ色沈殿を温希炭酸ナトリウム溶液および水でよく洗浄して、mp 172~5°C の淡かつ色結晶約 1.0 g を得た。これを氷酢酸次にアルコールより再結晶すれば mp 194.5~5.5°C の淡黄色樹枝状結晶 (B) を与えた。アルカリ溶液および炭酸ナトリウム可溶部分を塩酸性にして回収したう色物質を、多量の氷酢酸から再結晶すると mp 297~300°C (分解) の黄色結晶 1.2 g が得られた。原料と混合融点測定の結果同一物質であることを知った。B 結晶はアルカリに不溶、アルコール、氷酢酸にかなり可溶で濃硫酸呈色はう色であつた。

試料 3.082 mg: CO_2 7.627 mg, H_2O 1.060 mg

$C_{17}H_{12}O_5$ 計算値 C 68.90%, H 4.06%

実験値 C 69.06%, H 3.85%

2-Chloroanthraquinone-3-carboxylic acid

粗製の Ⅱ 2.5 g に水 100 cc と濃塩酸 10 cc とを加えて煮沸、かきまぜながら塩素酸ナトリウム 5 g を水 50 cc に溶解した溶液 25 cc を徐々に加えてクロル置換し (文献2参照)、放冷後生じた結晶を口過し水洗後、残渣を氷酢酸より一度再結晶すれば mp 273.5~4.5°C の黄色針状結晶が得られた。本結晶は 2-chloroanthraquinone-3-carboxylic acid (mp 286°C²⁾, 280°C⁶⁾) であつて水に難溶、アルカリに無色に溶解し濃硫酸呈色は黄色である。

本研究費の一部は文部省科学研究費ならびに日本学術振興会研究援助補助費によつた。記して感謝の意を表す。
(昭和28年2月2日受理)

参 考 文 献

- 1) F. Ullmann and R. Medenwald, *Ber.*, **46**, 1802 (1913)
- 2) D. R. P., 506440
- 3) D. R. P., 659638
- 4) I. Ioff and R. Stockhammer, *Ind. Org. Chem.*, (russ: *Promyshlennost organitscheskoi chimii*) **4**, 257~60 (1937); *C.*, **1939**, I, 4950
- 5) D. R. P., 609401
- 6) Heller, Schülke, *Ber.*, **41**, 3638 (1908)

業 界 情 勢

最新除草剤の製造工場続出 この除草剤は chemically, isopropyl *n*-(3-chlorophenyl)-carbamate の頭文字をとつて CIPC と呼ばれている。雑草駆除の効果は 2,4-D と同等のもので嘱望され米国農務省ならびに多くの会社は目下実地の試験最中である。今日までの報告によれば甚だ有望で綿花栽培方面に大需要がおこり、つぎに大豆のような豆科植物やハウレン草、チシヤ等のような野菜類、畑の除草にも適するようである。

權威ある人の推定によれば CIPC の消費量は 1955 年には 15 百万 lb に達するであろう。既に 1951~52 年には 20,000 lb が使用された。若しも CIPC が真に 2,4-D に匹敵ししかも除草剤の効果を熟知している人々の望みに叶えばその需要量はたしかに上記の数量を上廻るであろう。とにかく最近この最新除草剤の企業に多くの会社は乗り出したことはこれを立証している。すなわちモンサントはカ州の新工場で数カ月前製造を始めた。U. S. Industrial Chemicals は去る 11 月ボルチモア工場を動かした。これは恐らく米国内の最大のものであろう。同

工場は原料としてホスゲンを使用する。ビッツバーグ農薬会社は本年始めに製造を開始する。アメリカン・ケミカル・ペイント会社もやがて生産を始めよう。米国で真先に製造販売を行つたコロンビア・サウサーン・ケミカル社は 1948 年に Chloro-IPO なる商品名で市販したのであるが去る 11 月大量生産に入り卸売価格を lb 当り 1.25 ドルから 1 ドルに値下げした。綿栽培上の強敵なるアッケシ草に対しては CIPC は IPO または 2,4-D よりも優れている。しかも土壌中において持続性放果を発揮するといわれる。

CIPC は農作物の播種前でもその後でも撒布使用しうるが大抵の場合には播種前に使用するのが一層効果がある。この除草剤は雑草の種子の発芽時の細胞の分裂を妨げる作用をもっている。

CIPC は商品としてはガロン当り 4 lb の有効成分を含んでおり、それが 11~13 ドルで綿栽培家に売られている。農家が除草労力のために毎エーカー 30 ドルを支払つているとするとこの除草剤を使用すれば半ガロン代