媒中の銅の流失を少くするため特に反応温度を 480°C にした。

反応の成績を第 8 表と第 9 表に示す。

第 9 表 反応条件 (触媒 60 cc, 480°C)

実験 番号	反応時間 hr	流通速度 g/hr		H ₂ O/C ₆ H ₅ Cl		接触時間 sec
		C ₆ H ₅ Cl	H ₂ O	wt	mol/mol	
21	0~2.5	34.2	76.4	2.23	13.96	0.76
"	0~5.0	33.6	76.0	2.26	14.14	0.77
22	0~2.5	46.0	102.4	2.23	13.91	0.57
"	0~5.0	46.6	101.2	2.22	13.87	0.58
23	0~2.5	66.6	150.5	2.26	14.13	0.39
"	0~5.0	65.0	146.3	2.25	14.09	0.39

第 10 表 実験結果

実験 番号	反応時間 hr	分解率 mol %	生成率 mol %	収率 mol %	空間得量 g/l. hr	速度定数 0.4343k _p
21	2.5	17.27	8.74	50.52	41.63	0.1071
"	5.0	15.01	8.80	58.67	41.90	0.0919
22	2.5	13.04	8.97	70.28	58.75	0.1065
"	5.0	11.07	8.53	77.06	54.19	0.0884
23	2.5	5.27	7.11	143.9	65.96	0.0607
"	5.0	5.82	6.36	104.3	57.58	0.0664

第 10 表において 2.5 hr と 5 hr の平均値から算出した速度定数に差がないことは、銅の流失がほとんどないことを示す。第 10 表の速度定数は塩化第二銅 1% の場合に近似するから、塩化第二銅の濃度を 1% から 10% に増すことによって反応温度を 20°C だけ低下させることを示す。塩化第二銅の濃度が 10% の場合には収率が甚だ不良であつて、これは副反応に基くものである。

塩化第二銅の添加量は 1~5% が最適条件であるとい

う結論は定性的には既往の報文⁹⁾と同じであるが、実験条件と結果には著しい相違がある。著者等の見解によれば塩化第二銅の促進作用はクロルベンゼンの解離吸着を促進することに基くから、クロルベンゼンの吸着が律速段階である条件において、塩化第二銅の促進作用が最も顕著に見られるのであるが、前記報文では理論量の約 3 倍の水を用いて居るが、塩化第二銅の効果を十分発揮させるには、さらに多くの水が必要なるようである。そのため文献では塩化第二銅の添加量 1~6% において大体 16% の分解率と 75% の収率を示しているのに対し、本実験では以上の点を十分考慮したので、塩化第二銅の濃度 1~5% において分解率が著しく増加し、しかも 80~95% の収率を保持し得たのである。この点に関しては反応物の組成に関する項 (第 4 報の予定) において述べる。

本研究は三井化学三池染料工業所において行つたものである。今回この発表を許可された会社当局ならびに、直接間接多大の御援助を賜つた各位に深く感謝する。

文 献

- 1) 日特 91,160 (1931)
- 2) 日特 96,786 (1932) F.P. 698,341
- 3) U.S. 1,884,470 (1932)
- 4) U.S. 2,318,609 (1939)
- 5) DRP 523,604 (1931)
- 6) U.S. 2,329,070 (1944)
- 7) A.A. Ver non and F. X. Thompson, *J. Phys. Chem.*, **44** 723, (1940)
- 8) L. Kh. Freidlin et al *Chem. Abstr.*, **42** 2241 (1948)
- 9) 太田暢人, 手塚高, 工化 **54** 297 (1951)
- 10) D.M. Hurt. *Ind. Eng. Chem.*, **35** 522 (1943)
- 11) Meller; *Comprehensive Treatise on Inorg. and Thesr. chem* Vol 3 (1923)
- 12) 千葉善隆 有機合成化学 **11**, No. 12, 466 (1953)

カルバゾール誘導体よりの二、三の染料について

その 1 ナフトール染料顕色剤の合成

Some Dyes from Carbazole Derivatives

I. Synthesis of Naphtol Bases

黒 木 宣 彦・小 西 謙 三*

Nobuhiko Kuroki Kenzo Konishi

要旨 3-アミノカルバゾール (I), 6-アミノテトラヒドロカルバゾール (II), アミノヘキサヒドロカルバゾール (III) 及び (I), (II), (III) の 9-アシル化体である 9-アセチル (V), 9-ベンゾイル-3-アミノカルバゾール (VI), 9-アセチル (VII), 9-ベンゾイル-6-アミノヘキサヒドロカルバゾール (VIII) の合成を行い、これらをナフトール顕色剤として用い AS 類を下漬した木綿の色調及び堅牢度を調べた。(I), (II), (III) の順に色調浅くなり堅牢度もこの順におちる。9-アシル化によつて色調は一層浅くなるが堅牢度は向上する。

* 浪速大学工学部 (堺市)

カルバゾール誘導体中ナフトール染料と関係のあるものは少ない。市販されているものは褐色用下漬剤であるナフトール AS-LB のみであり報文としても3-アミノカルバゾールを β -ナフトールとカップリングした例¹⁾ と之をナフトール染料顔色剤として用いた講演²⁾ のみの様である。

3-アミノカルバゾール (I) はナフトール染料青色顔色剤として知られている p -アミノジフェニルアミン (バリアンブル-RT) (IV) のイミノ基の o, o' 位が結合した化合物である。何れもアミノ基の p -位に存在する電子供給性のイミノ基の為、その対応ジアゾニウム塩の安定な事、カップリング速度の遅い事³⁾ 等化学的挙動は似ている点が多い。 o, o' 位の結合によつて色調、堅牢度はどれだけ変わるだろうか。又 (I) の部分水素化物である 6-アミノ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロカルバゾール (II), 6-アミノ-1, 2, 3, 4, 10, 11-ヘキサヒドロカルバゾール (III) では共軛二重結合の減少によつて

どの程度の浅色効果、堅牢度の変化が起るであろうか。更にイミノ基の水素をアシル化する即ち電子吸引性の基の導入による色調、堅牢度の変化はどうなるか。我々は以上の事を知る目的で (I), (II), (III) の他 (I), (III) の 9-アシル体として 9-アセチル (V), 9-ベンゾイル-3-アミノカルバゾール (VI) 及び 9-アセチル (VII), 9-ベンゾイル-6-アミノヘキサヒドロカルバゾール (VIII) の合成を行いこれをナフトール染料顔色剤として使い、ナフトール AS 類を下漬した木綿の色調及び各種堅牢度の試験を行った。

各種アミンの合成

(I) の合成法としては5-アミノベンゾトリアゾールから Graebe-Ullmann 法によつてうる方法²⁾ もあるが我々は次の行程による Lindemann 法⁴⁾ によつた。

最後の行程のニトロ体の還元法としては鉄-塩酸による方法とラネーニッケルによる接触還元法を行った。後

者の方法の方がアミンの着色少く純度高いものが得られる。

(II) はテトラヒドロカルバゾールのニトロ化、還元で得られる⁵⁾ のであるがニトロ化の際樹脂状物の副生が多く後の処理が困難なので p -アセチルアミノフェニルヒドラジンとシクロヘキサノンより Borsche の合成 (Fischer のインドール合成) 法によつて p -アセチルアミノ-II をつくり加水分解によつて (II) を得た。この方

法は普通はまずヒドラジンを得、これを水酞と加熱して閉環を行うのである⁶⁾ が、我々は本反応が普通の Borsche 合成法に比べて遙かに容易に進行する事をしたので上述の二段法の他にシクロヘキサノンと p -アセチルアミノフェニルヒドラジンから一段階でアセチルアミノ体を作つた。しかもテトラヒドロカルバゾールの一段合成法⁷⁾ の様な大量の水酞との沸トウを必要とせずうすい酢酸と加温するだけで充分である。

(III) はテトラヒドロカルバゾールのスズ-塩酸還元⁸⁾ でえたヘキサヒドロ体より次の行程で合成した。

本行程の還元も鉄-酢酸法とラネーニッケル還元法の両者によつた。後者の方法の方が純度の高い (VII) がえられた。(VII)→(III) は塩酸で鹼化し二塩酸塩としてえた。遊離アミンは油状なので二塩酸塩のまま用いた。(III) を無水酢酸でジアセチル化すると融点は 212-213° で文献値⁹⁾ と一致する。ヘキサヒドロカルバゾール合成はスズ粒の代りにスズ末を用い反応時間を文献⁷⁾ より少し長くすると収量は著しく向上した。

(V) は3-ニトロカルバゾールを封管中で無水酢酸でアセチル化後鉄-酢酸還元又はラネーニッケル還元して作つた。この場合はナフトール AS とカップリングした際の色相から見て後の方が脱アセチル化が相当に起る様であるので前者の方法の方が良い。

(VI) はカルバゾールより次の如き行程で合成した¹⁰⁾。

(VII) は (VI) の合成と同様の行程で合成される⁹⁾が、次の行程によつてもつくられる。

染色結果

ジアゾ化 (I), (II), (III) は何れも *N*-アリル-*p*-フェニレンジアミン型のアミンであるのでイミノ基での開裂¹⁰⁾ *N*-位のニトロソ化、日光によるジアゾ化物の分解等注意すべき問題が多い。ジアゾ化法としては塩酸酸性で亜硝酸ナトリウム溶液を加える直接法によつたが反応温度は 0° 附近に保ちジアゾ化後濾過して直ちにカップリングを行つた。濾過後のジアゾ液の色は (I) が黄緑、(II), (III) が黄色である。

(V), (VI), (VII), (VIII) はイミノ基がアシル化されているのでジアゾ化は容易であり何れも澄明な黄色のジアゾ溶液が得られた。但し (V) はアセチル基が予想以上に加水分解され易いので特にジアゾ化の際に 0° 以上に温度を上げない様に注意した。(IV) は市販ソルトをそのまま溶液とした。何れも浴比は 1:20 にした。

下漬 パッキング法によつた。下漬剤としてはナフトール AS, AS-D, AS-BS, AS-RL を用いた。濃度は何れも 10 g/l の溶液を調製し 50~60° に加温し、その中を白綿布を通し直ちにロールで 70~80% にしぼり乾燥した。

顕色 この様に AS 類を下漬し乾燥した布を上述の

色調 今 (I), (II), (III) を同一下漬剤とカップルさせた場合を考えると塩基性はフェニルアミノ、1-シクロヘキセニルアミノ、シクロヘキシルアミノ-基の順に増加する。しかし共軛は (I) が最も長く (III) が最も短い。従つて一般に共軛の効果が塩基性の効果より強いという原則¹¹⁾によつて色は (I), (II), (III) 一誘導体の順に浅くなるであろう。又 (I) と (IV) よりの染料の色は *o,o'*-位が結合しているカルバゾール系の方が塩基性弱く色が浅くなる事は硫化染料におけるパイロゲンインジゴ (ジフェニルアミン系) とヒドロンプルー R (カルバゾール系) 色調の例よりみても当然予知される。又イミノ基の水素を電子吸引性のアセチル基やベンゾイル基で置換すればイミノ基の電子供給性が相当に減り、色調は更に浅くなるであろう。染色の結果得られた色調は第1表の如くであり定性的には大体予想と一致している。ただ (V) のみは予想とちがつて褐色系統の場合 (AS, AS-D) があるが、この系統は多かれ少かれ熱によつて変色 (thermochroism) し赤がかつて変色後の色は大体予想の色と合致している。表中の色名及び表示法は「色の標準」¹²⁾によつた。

第 1 表

顕色剤	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
下漬剤								
ナフトール	こい 紫	こい 紫	暗い茶紫	暗い青紫	赤 茶	こい赤紫	暗い赤紫	こい赤紫
AS	20-11-4	21-11-4	23-11-4	18-11-2	3-14-6	23-13-6	24-13-6	23.3-12-6
ナフトール	こい青味紫	紫	暗い茶紫		こい紫味赤	こい赤紫	暗い赤紫	こい赤紫
AS-D	19.5-11-4	20-12-4	23-11-4		24-13-7	22.5-12-5	24-13-6	23.5-12-6
ナフトール	こい 紫	こい赤味紫	暗い茶紫		暗い赤味 だいたい	こい赤味紫	こい赤紫	こい赤味紫
AS-BS	20-11-4	21.5-11-4	22.7-11-4		3-14-7	22.5-12-5	23-13-6	22-12-5
ナフトール	こい青味紫	紫	暗い赤紫		こい紫味赤	こい赤味紫	暗い赤紫	こい赤紫
AS-RL	19.6-11-4	21-12-5	23-12-5		24-13-7	22-12-5	24-13-6	23.5-12-6

アミンは全て純品を用いたが特に(V)はこの事に留意すべきで融点の低いものは脱アセチル化の副生した(I)が混在する為か大分青味がかつた色を呈する。

特にラネーニッケル還元で得た(V)はこの傾向が著しい。何れの色調も鮮明である。(VII)よりの色はボルドー-GPによる色と色調、鮮明度共に似ている。(VIII)も同様の傾向を示すが色はやや深い。

堅牢度試験結果

日光、マサツ、洗タク及び火ノシの堅牢度試験を行った。日光堅牢度はアクメ耐光試験器で38~40°で12時間照射した際の変化により不変、微変、相当変、著変で示した。他はJIS K 4002によつた。結果は第2, 第3表に総括した。

第2表

下漬剤 \ 試験	I			II			III			IV		
	日光	マサツ	洗タク 90°	日光	マサツ	洗タク 90°	日光	マサツ	洗タク 90°	日光	マサツ	洗タク 90°
AS	不変	5	5	微変	4-5	5	相当	4	4-5	不変	5	5
AS-D	不変	5	5	微変	4-5	5	相当	4	4-5			
AS-BS	微変	5	5	相当	4-5	5	相当	4	4-5			
AS-RL	不変	5	5	微変	4-5	5	相当	4	4-5			

第3表

下漬剤 \ 試験	V			VI			VII			VIII		
	日光	マサツ	洗タク 90°	日光	マサツ	洗タク 90°	日光	マサツ	洗タク 90°	日光	マサツ	洗タク 90°
AS	不変	4	3-4	微変	5	5	微変	4	4	相当	4	5
AS-D	不変	5	3-4	微変	5	5	微変	4	4	微変	4	5
AS-BS	微変	5	4	微変	5	5	微変	4	4	相当	4	5
AS-RL	不変	5	4	不変	5	5	微変	4	4	微変	4	5

火ノシに対する堅牢度

(V) 以外のものは5級。(V)はAS 2-3級, AS-BS, AS-D 3級, AS-RL 4-5級。かく(V)の系列はthermochroismを示すがAS-RL下漬の場合には殆んど変色しない事は興味がある。

日光、マサツ、洗タク堅牢度共に共軛の減少に伴い少しづつ低下している。アシル化物ではベンズイル基の入った方が洗タク堅牢度は高いが、日光堅牢度は少しおちる。マサツ堅牢度はヘキサヒドロ体の方が少し悪い。

実験の部

3-アミノカルバゾール (I) の合成 カルバゾール (融点 245°) 50 g より Lindemann¹⁾ の方法¹⁾ によつて得たニトロカルバゾール (融点 206~211°) 40 g を原料とした。(1) 鉄-塩酸還元 還流冷却器, カクハン機をつけた 200 cc の三口フラスコ中にエタノール 150 cc, 鉄粉 40 g, 濃塩酸 12 cc を加えカクハンしつつ粉末ニトロカルバゾール 16 g を加え水浴上で3時間還流せしめる。後炭酸ナトリウムでアルカリ性とし沈デンを濾過乾燥しメタノール 150 cc で熱抽出を行う。メタノー

ル 120 cc を溜去後放置して析出する灰色の結晶を集める。収量 12.6 g (理論値の 92%) 融点 245-246° キシレンから再結晶すると融点 246-248° の白色結晶がえられる。(2) 接触還元 ニトロカルバゾール 5 g, メタノール 50 cc を 100 cc のオートクレープ中に入れラネーニッケル合金 2 g を展開せるものを加え水素初圧 91 気圧で 130-140° で 4.5 時間振とうすると水素の吸収が完了するので冷却後内容物を取り出し触媒を濾過後メタノールを溜去すると融点 247-249° の白色結晶が得られる。収量 3 g (理論値の 70%)

6-アセチルアミノ-テトラヒドロカルバゾールの合成 Riedel の方法¹³⁾ によつて *p*-アミノアセトアニリド 50 g からスズ-塩酸還元によつて *p*-アセチルアミノフェニルヒドラジン塩酸塩 30 g をうる。この塩酸塩 20 g, 酢酸カリウム 14.6 g, 水 150 cc を 300 cc の三口フラスコ中に入れカクハンしつつシクロヘキサノン 9.1 g を滴下すると黄色の沈デンを生ずる。続いて水浴の温度 100° で 30 分加熱カクハンを行うと最初濃黄色であつた固体は次第に淡黄色となる。冷却後沈デンを濾過, 乾燥すると白色の固体 14 g がえられる。(p-アセチルアミノフ

エニルヒドラジンに対して 41.5%) 融点 204-206° アルコールより再結晶すると融点 207-208°

6-アミノ-テトラヒドロカルバゾール (II) の合成

6-アセチルアミノ-テトラヒドロカルバゾール 12.5 g と 10% 塩酸 90 cc とを丸底フラスコに入れ油浴上で 1 時間還流する。冷却後析出した結晶を濾過し濾液は蒸発皿に移し 1/4 容量に濃縮し析出せる結晶を初めのものと合し乾燥した。収量: 塩酸塩として 12 g, 炭酸ナトリウム溶液を加え遊離のアミン (II) とす。融点 145-148°。アルコールから再結晶すると融点 151-152°

ヘキサヒドロカルバゾールの合成 シクロヘキサノンとフェニルヒドラジンから合成したテトラヒドロカルバゾール²¹⁾ 10 g, スズ末 20 g, 濃塩酸 20 cc, アルコール 20 cc を丸底フラスコに入れ水浴上で 4 時間還流する。反応液は熱時濾過して未反応スズを分け濾液は苛性ソーダアルカリ性となし水蒸気蒸留を行い溜出する白色固体を集める。収量 9.2 g (理論の 91%) 融点 98°

9-アセチル-ヘキサヒドロカルバゾールの合成 ヘキサヒドロカルバゾール 8.5 g, 無水酢酸 18 g を丸底フラスコに入れ油浴上で 1 時間 120~130° で反応後水を加え更に 1 時間加熱して過剰の無水酢酸を分解する。冷却後析出した固体を濾過乾燥する。収量 9.2 g アルコールより再結晶すると融点 97-98° ヘキサヒドロカルバゾールと混融すると融点降下する。

9-アセチル-6-ニトロ-ヘキサヒドロカルバゾールの合成 200 cc の三口フラスコ中で粉末 9-アセチルヘキサヒドロカルバゾール 12 g を濃硫酸 96 cc に溶解しカクハンしつつ粉末硝酸カリウム 5.6 g を 5~7° に冷しつつ 30 分かつて加え更に 10 分間同温度でカクハン後氷上にあげ黄色沈澱を濾過する。アセトンから再結晶すると淡黄色結晶 10 g (理論の 69%) がえられる。融点 146°

6-アミノ-9-アセチル-ヘキサヒドロカルバゾール (VII) の合成 (1) 鉄-酢酸還元 100 cc の磁製ビーカー中に 6-ニトロ-9-アセチル-ヘキサヒドロカルバゾール 10 g, 鉄粉 32.5 g, 5% 酢酸 32.5 cc を入れ 80° で 1 時間半カクハンする。後炭酸ナトリウムでアルカリ性とし沈澱を濾過乾燥後熱アルコールで抽出し析出する結晶を集める。融点 161° 収量 7.5 g (理論値の 85%) (2) 接触還元 6-ニトロ-9-アセチル-体 6 g をメタノール 50 cc に溶かしこれにラネーニッケル合金 1.2 g を展開して加え 100 cc のオートクレープ中で 130~140° で 2.5 時間振トウする。水素初圧 93 気圧, 冷却後とり出し触媒を濾別後メタノールを約 30 cc 溜去し析出する白色結

晶を集める。収量 2.9 g (理論の 55%) 融点 163-165°

6-アミノ-ヘキサヒドロカルバゾール (III) の合成

6-アミノ-9-アセチル-ヘキサヒドロカルバゾールを 4 g 濃塩酸 10 cc と 1 時間還流後水 50 cc を加え活性炭を入れて脱色し濾過後蒸発皿に移し濃縮し析出する二塩酸塩の白色結晶を集め減圧乾燥する。融点 231-232° (分解) 収量 4 g (理論値の 88%)

9-アセチル-3-ニトロ-カルバゾールの合成 ニトロカルバゾール 10 g, 無水酢酸 12 cc を封管に入れ 200~240° で 8 時間加熱後封管をあけ, 内容物をビーカーに移し水洗後氷酢より再結晶する。融点 227-233° 収量 6.0 g

9-アセチル-3-アミノ-カルバゾール (V) の合成

(1) 鉄-酢酸還元 鉄粉 25.5 g, 5% 酢酸 27.5 cc, 9-アセチル-3-ニトロ-カルバゾール 8.5 g より (VII) の合成と同様の操作により粗結晶をうる。

これをベンゼン 20 cc より再結晶して融点 95~112° の白色結晶 6.0 g (理論値の 80%) をうる。ベンゼンから 3 回再結晶すると融点 122-123°。 (2) 接触還元 9-アセチル-3-ニトロ-体 4.5 g, メタノール 50 cc, ラネーニッケル合金 2 g を展開した触媒を 100 cc のオートクレープに入れ水素初圧 94 気圧で 120-125° で 3 時間振トウする。(VII) と同様の後処理により融点 112° の白色結晶 2.2 g をうる。(理論値の 55.5%) (1) より収量悪く再結晶しにくい。

再結晶の際の濾液を一部とりジアゾ化し, ナフトール AS を下漬した濾紙につけた際の色調は青紫色であり (V) による色調 (赤茶色) より (I) による色調 (紫色) に似ている。又 (V) は融点の低いもの程, ジアゾ化してナフトール AS とカップリングした際の色調が青味が多い。これらの点からみて還元の際脱アセチルが起り (I) が副生していると思われる。

9-ベンゾイル-3-ニトロ-カルバゾールの合成 100 cc の三口フラスコ中で 9-ベンゾイル-カルバゾール 9 g を氷酢 50 cc にとかしカクハンしつつ硝酸 (比重 1.50) 16.5 cc を氷酢 15 cc にとかしたものを滴下ロトから 50~60° で 2 時間かつて滴下する。滴下後更に 1 時間同温度で反応せしめ終りに 100° に 15 分間保つてから冷却する。淡黄色沈澱をエーテルで洗い濾過乾燥する。氷酢から再結晶すると淡黄色結晶 8 g (理論値の 72.6%) をうる。融点 184-185°

9-ベンゾイル-3-アミノ-カルバゾール (VI) の合成

鉄粉 16 g, 5% 酢酸 16 cc, 9-ベンゾイル-3-ニトロ-カルバゾール 8 g より (VII) と殆んど同様の操作で粗結晶を得, これをメタノールから再結晶して白色の結晶 3 g

(理論値の 41.5%) をうる。融点 142°

6-ニトロ-ヘキサヒドロカルバゾールの合成 9-アセチル-6-ニトロ-ヘキサヒドロカルバゾール 8.4 g と濃塩酸 30 cc とを丸底フラスコに入れ油浴上で 1 時間還流後冷却する。固化した微黄色の塩酸塩の結晶を濾過乾燥後炭酸ナトリウム溶液と処理して遊離の 6-ニトロ-ヘキサヒドロカルバゾールをうる。アルコールより再結晶すると黄色結晶 6.3 g (理論値の 89.5%)。融点 78°

9-ベンゾイル-6-ニトロ-ヘキサヒドロカルバゾールの合成 100 cc の三口フラスコ中に 20% 炭酸ナトリウム溶液 30 cc を入れカクハンしつつ 6-ニトロ-ヘキサヒドロカルバゾール 5 g を加え、次に滴下ロートより塩化ベンゾイル 4.2 g を 50° 以下に冷しつつ加える。滴下後同温度で 1 時間カクハンしてから冷却し結晶を濾過する。

乾燥後アルコールより再結晶し、黄色結晶 5.9 g (理論値の 80%) をうる。融点 95~102° 更に 1 回アルコールより再結晶すると融点 107°、

9-ベンゾイル-6-アミノ-ヘキサヒドロカルバゾール (Ⅷ) の合成 鉄粉 12 g, 5% 酢酸 12 cc, 粉末 9-ベンゾイル-6-ニトロ-ヘキサヒドロカルバゾール 5.8 g より (Ⅶ) の合成と同様の操作、後処理で白色結晶 3.2 g

(理論値の 61%) をうる。融点 181-182° アルコールより再結晶すると融点 184°。(昭和 28 年 7 月 21 日受理)

文 献

- 1) G.T. Morgan and H.N. Read, *J. Chem. Soc.*, **1922** 2709
- 2) 増尾, 中尾, 日化第 1 回年会 (関西) 昭和 23 年
- 3) K.H. Saunders, *The aromatic Diazo-compounds and their technical applications* (1949) London p. 24
- 4) H. Lindemann, *Ber.*, **57** 557 (1924)
- 5) W. H. Perkin and S. G. P. Plant, *J. Chem. Soc.*, **1921** 1825
- 6) C.U. Rodgers and B.B. Corson, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** 2910 (1947) *Ory. Syn.*, **30** 90 (1950)
- 7) W. Borsche: *Ann.*, **359** 70 (1908)
- 8) G. Mazzara, *Ber.*, **24** 278 (1891); 柴田, 西, 工化 **38** 106 (昭 10)
- 9) J. Gurney and S.G.P. Plant, *J. Chem. Soc.*, **1927** 1314
- 10) W. Koch, *Frdl.*, **21** 972
- 11) M.J.S. Dewar, *The electronic theory of organic chemistry* (1949), London P 311
- 12) 日本色彩研究所, 色の標準 (1951), 東京
- 13) J.D. Riedel, *Frdl.*, **4** 1154
(昭和 27 年 5 月 日化近畿支部大会で講演)

業 界 情 勢

高圧法メラミン製造技術の導入 かねて電気化学と日本カーバイドの両社は、スイスのチバ社から高圧法メラミン合成技術の導入をはかっていたが、このほど政府の許可があり、29 年春から新技術により増産態勢が完備することになる。

メラミンレジンの需要は最近激増し現在通り上記 2 社の各月産 15 t では、到底これを賄いきれない状態にあるので外国技術を導入することになったものである。

チバ社モンテイ工場の製造技術によれば、工数は従来約 1/2, コストも 35% の引下げが可能となつて、これで価格も国際並みになるという。

(マネジメント, 1953, 11 月)

(北脇)

信越化学のシリコーン製造設備 信越化学工業が磯部工場内に建設中の月産 10 t のシリコーン設備は 28 年 11 月末に完成する予定であるが、更に近い将来大規模な生産態勢を確立する計画を有しており東京周辺に適当な敷地の物色中で、結局量産工場は小田原になるのではな

いかとも見られている。

なお仏国ローンブーラン社との技術提携契約について交渉が進められている。(北脇)

ポリエチレンのパイロットプラント 住友化学は京大児玉研究室とポリエチレンの製造に関し共同研究を行ってきたが、いよいよ同社新居浜工場内に資金 2 千万円で日産 100 kg のパイロットプラントを建設することとした。その完成期は 29 年 4 月頃の予定であるがポリエチレンの用途が多いのでこれにつづいて本格的量産計画をたてるとのことである。(北脇)

合成ピレトリンの本格生産 住友化学では 27 年以来同社西島工場で、合成ピレトリンの中間試験的生産を行っているが、相当の需要増加が見込まれるので、いよいよ近く本格的生産に入るようになった。従来ピレリンは除虫菊から抽出され、殺虫剤原料として輸出を含めて、かなりの需要をもっていたが、有機合成化学の進展から、ピレトリンの合成が研究され、昨年ついに住友化