ii) 酢酸ソーダが *m*-クレゾールを収着するときの発生熱は収着量とはほぼ比例関係がある。

終りに当り終始御懇篤な御指導並びに御援助を賜った本所増山八郎博士に衷心より謝意を表する。

(昭和 29 年 11 月 26 日受理)

文 献

1) 根来：本誌，13，269 (1955)

- 2) 飯島：物理化学実験法，p. 252 (1947) 裳華房
- 3) 井本：有機電子論 I，p. 95，128 (1953) 共立出版
- 4) 関：化学と工業，6，226 (1953)
- 5) 東，広田：理論有機化学，p. 289 (1952) 朝倉書店
- 6) Eugen Mueller：Neuere anschauungen der Organischen Chemie p. 66 (1940)

羊毛防虫剤の研究 (第 20 報)

Studies on the Moth-Proof Agents for Wool (XX)

クロルナフタリンスルホンアミド類の防蝕効果

松 井 弘 次*

Kōji Matsui

要旨 羊毛防蝕剤合成々分としてナフタリン系塩素一官能基型誘導体が適当であるかを明かにするため、種々のクロルナフタリンスルホンアミド類を合成しヒメカツオブシムシに対して蝕害試験をした。これ等の化合物は一般に効果不十分であり、1,4-誘導体が稍相良好であつたがベンゼン系化合物に比し低劣であつて、ナフタリン系化合物を防蝕合成成分として用いる事はベンゼン系化合物の場合に比し特に長所はないものと推察された。

羊毛防蝕剤として現在種々の系統の化合物があり、それらは主として含塩素芳香属化合物よりなり原料はその種類によつて異なるが、例えばクロルフェノール、クロルアニリン、クロルベンゼンスルホン酸、クロル安息香酸その他等が用いられ、有効物質はいずれの場合も塩素原子を官能基に対し *o*-位 (モノクロル置換体) あるいは 3,4 位 (ジクロル置換体) に有する。これら諸成分の組合せによるもので¹⁾ 市販品 Eulan 或いは Mitin もこれらの組合せにより形作られている。

この位置関係はベンゼン系化合物を取扱う上に重要で現在迄のところ有機羊毛防蝕剤は芳香核として殆んどベンゼン系誘導体のみの組合せにより合成されている。

ナフタリン誘導体に就いては羊毛防蝕剤研究の端緒をなしたと云われている Martius Yellow の防蝕性が著

等、簡単な誘導体に就いての記載があるが、ナフタリン誘導体の繊維親和性防蝕剤の合成への利用或いはその検討の結果は未だ明らかにされていない。

Martius Yellow によつて代表されるニトロフェノール類の化学構造とその防蝕性との関係に就いて、ナフタリン系においては 1-位の 水酸基と 4-位のニトロ基の組合せが効果発現に必須であることを知り得たが、同様な関係はベンゼン系誘導体においても成立ち 2,4-ジニトロ-1-ナフトール、4-ニトロ-1-ナフトールに対応した 2,4-ジニトロフェノール、*p*-ニトロフェノール等が何れも効果良好であつたのに対し、2-ニトロ-1-ナフトール、*o*-ニトロフェノール、*m*-ニトロフェノール等は不良であつた。(但し、処理法、試験法及び効果判定法は第 5 報と同じ。ヒメカツオブシムシを対象とし効果の数字は 3 回の試験の平均である)

以上の結果並びに 5-クロルサリチル酸に対応した 4-クロル-1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸或いは 2,4-ジク

* 群馬大学工学部有機合成化学教室

番号	処理剤	処理法	効果
1		IV	IV~V
2		IV	IV~V
3		IV	III~IV
4		IV	IV~V
5		IV	IV~V
6		IV	IV~V
7		IV	IV~V
8		IV	IV~V

使用したニトロフェノール類の文献記載融点は次の如きものである。

1. m.p. 114°C (文献値 113.8°C ²⁾)	黄色粉末分析値 Nf 9.50%, Cf 54.05%, Hf 3.88%; Nc 9.67%, Cc 53.78%, Hc 3.47%
2. m.p. 114~5°C (" 114~5°C ³⁾)	
3. m.p. 122°C (" 122.5°C ⁴⁾)	
4. m.p. 110°C (" 110°C ⁵⁾)	
5. m.p. 144~5°C (" 144~5°C ⁶⁾)	上記文献には m.p. Ca. 230°C (分解) とある
6. m.p. 118°C (" 118.5°C ⁷⁾)	10. m.p. 44~5°C (" 44.9°C ²⁾)
7. m.p. 165~6°C (" 165~6°C ⁸⁾)	11. m.p. 87~8°C (" 87°C ¹⁰⁾)
8. m.p. 138°C (" 138°C ⁹⁾)	12. m.p. 123.5°C (" 122~3°C ¹¹⁾)
9. m.p. 261°C (分解) 合成は D.R.P. 73496 によつた。酢酸から再結晶、淡	13. m.p. 95~6°C (" 95.1°C ²⁾)
	14. m.p. 118°C (" 118~119°C ¹²⁾)
	15. m.p. 127~8°C (" 128~9°C ³⁾)

ロルフェノールに対応した 2,4-ジクロル-1-ナフトール等簡単なフェノール性物質に就いてベンゼン及びナフタリン系誘導体の間に類似関係が成立つ事から防蝕性に関してナフタリン誘導体は対応したベンゼン誘導体と同様な性能を持つてあらうと推察される。

然し、果して防蝕剤合成成分としてナフタリン誘導体が適当であるか否かを明らかにする手がかりを得るため、手始めに種々のクロルナフタリンスルホンアミド類を選び合成して試験に供した。

その理由はベンゼン系化合物の場合、クロルフェノール、クロルアニリン、クロル安息香酸等はそれ自身に防蝕性がなくそのまゝで試験に供する事は出来なかつた。又その組合せによる、例えばクロルフェニルベンゾエート、クロルベンズアニリド等においては塩素原子位置と効果との関係は認められたが充分明瞭ではなかつた。

これに反し、クロルベンゼンスルホンアミド類はそれ自身防蝕性を有し合成並びに試験に便て而も塩素原子の

番号	処理剤	処理法	効果
9		IV	IV
10		IV	III
11		IV	III
12		IV	IV
13		IV	III~III
14		IV	III
15		IV	III~IV

位置と効果が明瞭であり、この場合最も好ましい位置関係を示した *p*-クロル-或いは 3,4-ジクロル誘導体は前述の如くベンゼン系塩素-官能基の組合せにおいて広くよくあてはまつている。

これらのベンゼン系化合物において得られた知見を直ちにナフタリン系の場合に類推するのは稍々危険ではあるが、ニトロフェノール、ニトロナフトール等の場合に見られた様に両系統の化合物の間に或る程度の類似が成立つ事は明かで、従つてクロルナフタリンスルホンアミド類に就いての試験結果から他のナフタリン系塩素-官能基の組合せにおける防蝕性並びにそれと置換基の位置に関する経験則を或る程度推測出来、ナフタリン系誘導体が防蝕剤合成の成分として適当であるか否かを判断する手がかりを得る事が出来ると考えたからである。

供試化合物としたものは次の如きものである。

1-Cl-2-SO ₂ NHR	1-Cl-4-SO ₂ NHR
1-Cl-5-SO ₂ NHR	1-Cl-6-SO ₂ NHR
1-Cl-7-SO ₂ NHR	1-Cl-8-SO ₂ NHR
2-Cl-1-SO ₂ NHR	2-Cl-5-SO ₂ NHR
2-Cl-6-SO ₂ NHR	2-Cl-7-SO ₂ NHR
2-Cl-8-SO ₂ NHR	

但し数字はナフタリン核における位置を示し、

合成は常法により水中で苛性ソーダの存在下々々相当したスルホクロリドにアミンを作用せしめて得た。

使用したアミンは次の如きものである。

メチルアミン, Org. Synth., Col. Vol., I, 340 により得た塩酸塩-ブタノールより再結晶し mp 225~6°C よりのも。

エチルアミン, メルク社製品, その塩酸塩 mp 105~7°C アニリン, 市販品を精溜した。bp 183°C.

p-クロルアニリン。市販品を稀メタノールより再結晶した mp 71°C.

使用したスルホクロリドは次の如きものである。

(1), 1-クロルナフタリン-2-スルホクロリド D.R. P. 72833 によりナフチオン酸より得た 1-ナフチルアミン-2-スルホン酸ソーダ 10.3 g を水 200 cc, 濃塩酸 40 cc 中で 3.0 g の亜硝酸ソーダ (10% 水溶液として) で

ジアゾ化後, 過剰 (10.0 g) の塩化第一銅塩酸溶液中に注入し加温分解後少量の不溶性物質を濾去, 濾液を濃縮して得た結晶を 2 回水から塩析をくりかえして 10.5 g の 1-クロルナフタリン-2-スルホン酸ソーダの粗生成物を得た。これを 10.0 g の五塩化リンと油浴中で 110°C に 5 時間加熱後氷水中に投入, 濾別水洗乾燥して淡褐色の粗生成物 (m.p. 75~81°C) 9.5 g を得た。ベンゼン-石油エーテル混合物から再結晶して m.p. 81~81.5°C (文献値 80°C, ¹³⁾ 84~5°C¹⁴⁾), 殆んど無色 (淡黄) の微細針状結晶。

(2) 1-クロルナフタリン-4-スルホクロリド (以下詳細略)

ナフチオン酸を原料とし (1) と同様にして得た。ベンゼン-石油エーテル混合物から再結晶して m.p. 94~5°C。小プリズム状結晶。(文献値 95°C¹⁵⁾, 94~5°C¹⁶⁾)

(3) 1-クロルナフタリン-5-スルホクロリド 1-ナフチルアミン-5-スルホン酸より (1) と同様にして得た。ベンゼン-石油エーテル混合物から再結晶して m.p. 95~6°C。小板状結晶 (文献値 95~6°C¹⁶⁾)

(4) 1-クロルナフタリン-6-スルホクロリド 1-ナフチルアミン-6-スルホン酸より (1) と同様にして得た。ベンゼン-石油エーテルより再結晶して m.p. 114~5°C (文献値 114~5°C¹⁷⁾)

(5) 1-クロルナフタリン-7-スルホクロリド 1-ナフチルアミン-7-スルホン酸より (1) と同様にして得た。ベンゼン-石油エーテルより再結晶して m.p. 91~93°C。板状結晶 (文献値 94°C¹⁸⁾)

(6) 1-クロルナフタリン-8-スルホクロリド ペリ酸より (1) と同様にして得, ベンゼン-石油エーテルより再結晶して m.p. 101~2°C, 粉末状結晶 (文献値 101°C¹⁹⁾)

(7) 2-クロルナフタリン-1-スルホクロリド 2-ナフチルアミン-1-スルホン酸より (1) と同様にして得, ベンゼン-石油エーテルより再結晶して m.p. 74~5°C。微細板状結晶 (文献値 76°C²⁰⁾)

(8) 2-クロルナフタリン-5-スルホクロリド 2-ナフチルアミン-5-スルホン酸より (1) と同様にして得, ベンゼン-石油エーテルより再結晶して m.p. 69~70°C。小針状結晶 (文献値, 70°C²¹⁾)

(9) 2-クロルナフタリン-6-スルホクロリド 2-ナフチルアミン-6-スルホン酸より (1) と同様にして得, ベンゼン-石油エーテルより再結晶して m.p. 109~110°C。長板状結晶 (文献値 109°C²²⁾)

(10) 2-クロルナフタリン-7-スルホクロリド 2-ナフチルアミン-7-スルホン酸より (1) と同様にして得,

ベンゼン-石油エーテルより再結晶して m.p. 84~6°C。粉末状 (文献値 86.5°C²³⁾)

(11) 2-クロルナフタリン-8-スルホクロリド 2-ナフチルアミン-8-スルホン酸より (1) と同様にして得, ベンゼン-石油エーテルから再結晶して m.p. 128~9°C。粉末状 (文献値 129°C²⁴⁾)

以上のアミン, スルホクロリドの組合せにより得た化合物とその羊毛防蝕効果 (対ヒメカツヨブシムシ) は次の如きものである。(処理法は V, 効果は 3 回の試験の平均値) 表中 a は酒精, b は稀酒精, c は氷酢酸を再結晶の溶媒として用いたものである。

1-Cl-2-SO₂NHR 型化合物

R	m.p.°C	結晶形	文献, 分析値	効果
-H (c)	262~3	微プリズム	Cleve: <i>Ber.</i> , 24, 3475, 250°C で未熔; Nf. 5.78%, Nc. 5.80%	III
-CH ₃ (a)	123~4	針状	Nf 5.49%, Nc 5.48%	III~IV
-C ₂ H ₅ (a)	112~112.5	"	Nf, 5.40%, Nc, 5.20%	III
(a)	171~2	小板状	Zincke: <i>Ber.</i> , 51, 757 m.p. 171~2°C	III
(a)	163~163.5	微プリズム	Nf. 3.95%, Nc 3.98%	III~IV

1-Cl-4-SO₂NHR 型化合物

-H (a)	185~185.5	鱗片状	Ferrero: <i>Hel. chim. act.</i> , 11, 1147; m.p. 185°C	IV
-CH ₃ (a)	138.5~139	小板状	Nf 5.40%, Nc 5.48%	III~IV
-C ₂ H ₅ (a)	92~92.5	小プリズム	Nf 5.16%, Nc 5.20%	IV~V
(a)	146	小プリズム	Ferrero: 同上; m.p. 145~6°C	IV

1-Cl-5-SO₂NHR 型化合物

-H (a)	225~6	絹糸状	Ferrero; <i>Hel. chim. act.</i> , 11, 1146; m.p. 226°C	III
-CH ₃ (a)	105.5~106.5	小針状	Nf 5.55%, Nc 5.48%	III
-C ₂ H ₅ (b)	111.5~112	小鱗片状	Nf. 5.15%, Nc 5.20%	IV~V
(b)	138	小針状	Ferrero: 同上; m.p. 138°C	IV
(a)	175	小板状	Nf 4.13%, Nc 3.98%	III~IV

1-Cl-6-SO₂NHR 型化合物

-H ^(b)	215.5 ~216	粉末状	Cleve: Ber., 20, 75; m.p. 216°C	III~IV
-CH ₃ ^(a)	152~3	小針状	Nf 5.52%, Nc 5.48%	III~IV
-C ₂ H ₅ ^(a)	151 ~151.5	長針状	Nf 5.41%, Nc 5.20%	III~IV
^(a)	181 ~181.5	プリズ ム状	Nf 4.42%, Nc 4.41%	III
^(a)	173.5 ~173.5	小針状	Nf 4.18%, Nc 3.98%	IV

1-Cl-7-SO₂NHR 型化合物

-H ^(b)	185~6	小針状	Armstrong: Chem. News, 59, 189; m.p. 185~6°C	IV
-CH ₃ ^(a)	134.5 ~135	針状	Nf. 5.55%, Nc 5.48%	III
-C ₂ H ₅ ^(b)	130	"	Nf 5.30%, Nc 5.20%	IV
^(a)	158.5 ~159	"	Nf 4.48%, Nc 4.41%	III
^(a)	160.5	小針状	Nf 4.08%, Nc 3.98%	III

1-Cl-8-SO₂NHR 型化合物

-H ^(b)	197	小針状	Cleve: Ber., 23, 963; m.p. 196~7°C	III~IV
-CH ₃ ^(a)	187~8	小板状	Nf 5.58%, Nc 5.48%	IV
-C ₂ H ₅ ^(a)	110~1	微細板 状	Nf. 5.16%, Nc 5.20%	III
^(a)	167 ~167.5	小板状	Nf 4.52%, Nc 4.41%	III~IV
^(a)	130.5 ~131	微細針状	Nf. 4.08%, Nc 3.98%	IV

2-Cl-1-SO₂NHR 型化合物

-H ^(b)	153~4	小針状	Armstrong: Chem. News, 73, 54; m.p. 153°C	III~IV
-CH ₃ ^(b)	120 ~120.5	小板状	Nf 5.58%, Nc 5.48%	IV
-C ₂ H ₅ ^(b)	130.5	針状	Nf 5.31%, Nc 5.20%	III~IV
^(a)	139.5	小プリ ズム	Nf 4.35%, Nc 4.41%	III
^(a)	165.5 ~166	針状	Nf 3.88%, Nc 3.98%	IV

2-Cl-5-SO₂NHR 型化合物

-H ^(b)	213~4	小針状	Cleve: Ber., 25, 2482; m.p. 214°C	III
-CH ₃ ^(a)	143.5 ~144.5	針状	Nf 5.57%, Nc 5.48%	III~IV
-C ₂ H ₅ ^(a)	159 ~159.5	長板状	Nf 5.22%, Nc 5.20%	IV
^(a)	170~1	小板状	Nf 4.51%, Nc 4.41%	III~IV
^(a)	146 ~146.5	微細針状	Nf 4.10%, Nc 3.98%	IV

2-Cl-6-SO₂NHR 型化合物

-H ^(b)	183~4	長針状	Houlding: Ber., 24, Ref 706; m.p. 183°C.	IV
-CH ₃ ^(a)	122	小針状	Nf 5.62%, Nc 5.48%	III~IV
-C ₂ H ₅ ^(a)	145.5 ~146.5	小板状	Nf 5.29%, Nc 5.20%	IV
^(a)	125.5	小針状	Nf 4.55%, Nc 4.41%	III~IV
^(a)	133.5 ~134	"	Nf 4.15%, Nc 3.98%	IV

2-Cl-7-SO₂NHR 型

-H ^(b)	175~6	小針状	Cleve: Ber., 25, 2484; m.p. 176°C.	III~IV
-CH ₃ ^(a)	145.5 ~146.8	板状	Nf 5.60%, Nc 5.48%	III~IV
-C ₂ H ₅ ^(a)	140 ~140.5	"	Nf 5.32%, Nc 5.20%	III~IV
^(a)	147~8	"	Nf 4.49%, Nc 4.41%	III
^(a)	162~3	小針状	Nf 4.10%, Nc 3.98%	III~IV

2-Cl-8-SO₂NHR 型化合物

-H ^(b)	234~5	小板状	Forsling: Ber., 21, 2803; m.p. 235°C.	IV
-CH ₃ ^(a)	147.5 ~148.5	微板状	Nf. 5.58%, Nc. 5.48%	II~III
^(a)	156.5 ~157.5	微プリ ズム	Nf 4.50%, Nc 4.41%	IV

以上の結果から、クロルナフタリンスルホンアミド類は一般に防蝕性不十分で、ベンゼン系の場合と異なり化学構造と効果との間に明瞭な関係は認められなかった。

わずかに *p*-クロルベンゼンスルホンアミドに類型の

誘導体が稍々良好であつたがこれもベンゼン系の場合に匹敵しなかつた。すなわち、ナフタリン系塩素一官能基誘導体としてはその 1,4-位化合物が比較的好ましいものであらうと考えられるのであるがその効果に大きな期待は持てず、而もこの位置関係を守り種々の合成反応を行つてゆく上にナフタリン系化合物がベンゼン系に比し必ずしも秀れているとは考えられないので、この結果からはナフタリン系塩素一官能基誘導体を直ちに防蝕剤合成の中間物として用いる事はベンゼン系化合物を用いる場合に比し特に長所はないと推察された。

(昭和 28 年 11 月, 有機合成講演会にて発表)

本研究に於いて岩本教授の御援助を頂き、費用は神東化学研究所の御好意によつた。記して感謝の意を表す。

(昭和 29 年 12 月 11 日受理)

文 献

- 1) Stötter: *Angew. Chem.*, **59**, 147; Läger et al.: *Hel. Chem. Act.*, **27**, 904~5
- 2) Sidgwick: *J. Chem. Soc.*, **107**, 1208

- 3) Rinkes: *Rec. trav. Chim.*, **45**, 846
- 4) Kärner: *Zeit. f. Chem.*, **1868**, 323
- 5) Kollrepp: *Ann.*, **234**, 3
- 6) Pope: *J. Chem. Soc.*, **101**, 1828
- 7) Van Erp: *Rec. Trav. Chem.*, **29**, 201
- 8) Burkhardt: *J. Chem. Soc.*, **1929**, 143
- 9) Darmstädter: *Ber.*, **2**, 113
- 10) Meldola: *J. Chem. Soc.*, **91**, 1485
- 11) Datta: *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 2035
- 12) Heller: *Ber.*, **42**, 2195
- 13) Cleve: *ibid.*, **24**, 3474
- 14) Zincke: *ibid.*, **51**, 757
- 15) Cleve: *ibid.*, **20**, 73
- 16) Ferrero: *Hel. Chim. Act.*, **11**, 1146
- 17) Cleve: *Ber.*, **20**, 75
- 18) Cleve: *ibid.*, **25**, 2481
- 19) Cleve: *ibid.*, **23**, 962
- 20) Armstrong: *Chem. News.*, **73**, 54
- 21) Armstrong: *ibid.*, **59**, 188
- 22) Houlding: *Ber.*, **24**, Ref. 706
- 23) Cleve: *ibid.*, **25**, 2484
- 24) Farsling: *ibid.*, **21**, 2802

次 号 主 要 目 次

綜 説

- オキシ反応の理論と其発展経緯について……………二階堂 行徳
縮合多環芳香族化合物の半導体的性質……………赤 松 秀 雄
合成ピレトリンについて……………鈴 木 信 一

資 料

- 有機化合物の硫黄元素分析と単体硫黄の定量……………池 田 朔 次
業界情勢
我が国タール工業の展望……………丹 治 正 平

海 外 刊 行 物 交 換 案 内 III.

The John Crerar Library, Chicago, Illinois, U.S.A.

(The Council of American Bioanalysts)

ABSTRACTS of BIOANALYTIC TECHNOLOGY [Q]

Vol. 1, 1~4 (1953) Vol. 2, 1, 2, 3, (1954) Vol. 3, 1, (1955)

The Patent Office Library, London. England.

(Patent Office)

Abridgments of specifications, Group IV (b) GENERAL Organic Chemistry

Patent No. 680,068~695,273; 696,504~699,976; 700,015~705,370