ン-アルコール (1:1) から再結晶して mp 242~4°C の無色針状晶を 0.09 g 得た。これはビスジフェニレン-エタン (17) (mp 243~5°C) と混融一致した。

一方 ② を濃縮して生成した析出沈殿 ③ とロ液 ④ とに分離する。③ をアセトンから再結晶して (9) mp 207~9°C が得られた。0.17 g (9%)。またこのアセトン母液を濃縮して析出した少量の白色物質をベンゼンから注意して再結晶を行い (17) の 0.02 g [(17) の合計 0.11 g (6%)] を得た。つぎに ④ の酢酸エチルロ液を蒸発乾固して得られた赤色沈殿をアルコールからくりかえし再結晶を行って赤色針状晶 mp 187°C を得た。0.10 g (5%)。これはビスジフェニレン-エチレン (15) (mp 187~8°C) と混融一致した。

4,4'-ジブロム-ビスジフェニレン-エチレン (9) とフルオレンとの反応について (9) の 1.5 g とフルオレン 3 g, ピリジン 30 cc, 50% カセイカリ 2.5 cc を封管に入れ 85~95°C に加熱する。10 hr 後反応物を水中に於て生成した沈殿を熱アルコールで洗い酢酸エチルから再結晶して mp 283°C (分解) (C 93.75%, H 5.41%) の無色小針状晶 1.3 g を得た。この構造は目下のところ不明である。

終りに、原料フェナントレンをご恵与下さった八幡化学工業株式会社 吉田 博士および元素分析をして戴い

た京大薬学科元素分析センターの方々に感謝申し上げます。なお本研究費の一部は文部省科学研究費によった。

(昭和32年4月 日本化学会第10年会講演)

(昭和33年2月17日受理)

文 献

- 1) 鈴木, 梶返, 佐野, 有合化 **16** 82 (1958)
- 2) C. Graebe, Ch. Aubin, *Ann.* **247** 275 (1888); 鈴木, *The Technology Reports of the Tohoku University* **19** 63 (1955)
- 3) E. K. Weisburger, J. H. Weisburger, *J. Org. Chem.* **20** 1398 (1955)
- 4) E. H. Huntress, K. Pfister, K. H. T. Pfister, *J. Am. Chem. Soc.* **64** 2845 (1942)
- 5) H. France, I. M. Heilbron, D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* **1938** 1364
- 6) C. Graebe, P. Schestakov, *Ann.* **284** 315 (1895)
- 7) H. F. Miller, G. B. Bachman, *J. Am. Chem. Soc.* **57** 2447 (1935)
- 8) J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, H. P. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 4540 (1952)
- 9) E. D. Bergmann, E. Loewenthal, *Bull. soc. chim. France* **1952** 66; *C. A.* **47** 3836 (1953)
- 10) A. Sieglitz, *Ber.* **53** 1232 (1920)
- 11) J. Schmidt, H. Wagner, *Ber.* **43** 1799 (1910)
- 12) J. Thiele, A. Wanscheidt, *Ann.* **376** 278 (1910)
- 13) A. Eckert, *J. prakt. Chem.* **121** 278 (1929)

不溶性アゾ染料のクロルメチル化 (第1報)

Chloromethylation of Azoic Compounds I

o-アニシジンをジアゾ成分とする不溶性アゾ染料のクロルメチル化

Chloromethylation of Azoic Compounds, Obtained from Diazotized *o*-Anisidine

若 江 匡 夫*・小 西 謙 三**

Masao WAKAE

Kenzo KONISHI

A. *o*-Anisidine diazotized is coupled with 2-naphthol, 3-hydroxy-2-naphthanilide, acetoacetanilide, or 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, to obtain azo-dyes. Each of the azo-dyes is chloromethylated in acetic acid solution by paraformaldehyde and dry hydrogen chloride gas in the presence of zinc chloride anhydride as a catalyst to obtain chloromethyl compounds.

B. 2-Methoxy-5-hydroxymethylaniline synthesized by using *o*-nitroanisole as a starting material, is diazotized, it is coupled, with 2-naphthol, 3-hydroxy-2-naphthoanilide, acetoacetanilide, or 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, to obtain diazo-compounds. Each of the diazo-compounds is chlorinated in chlorobenzene solution by phosphorus pentachloride for conversion of the hydroxymethyl group into the chloromethyl group obtaining chloromethyl compounds.

C. We confirmed that the chloromethyl compounds obtained by the method A and each of the corresponding compounds obtained by the method B are identical. We also succeeded to confirm the positions of chloromethyl group obtained by the method A.

*大阪府立工業奨励館(大阪市西区江ノ子島) **大阪府立大学工学部兼大阪府立工業奨励館(大阪府堺市百舌鳥東ノ町)

水に不溶性の染料にクロルメチル基を導入し、ついでクロルメチル化物を第三アミン、チオエーテル、チオ尿素などの塩基で処理してオニウム化合物とすることは水に不溶性の染料を水溶性にする方法としてしばしば用いられる。またオニウム化合物とするにあたり、塩基成分を適当に選択すればセルロースと化学的に結合する染料が得られることも知られている。

D. I. Randall^{1,2)}らはインジゴおよびその誘導体を濃硫酸中でジクロルメチルエーテルでクロルメチル化し、トリメチルチオ尿素でオニウム塩にかえ、水溶性の染料を得ている。

フタロシアニンおよびその誘導体についてはこれを濃硫酸中でパラホルムアルデヒドとクロルスルホン酸でクロルメチル化する B. A. S. F. 社の特許³⁾があり、また Norman ら⁴⁻⁶⁾は濃硫酸中でジクロルメチルエーテルでクロルメチル化している。

アントラキノン系染料については D. I. Randall らおよびその他の多数のクロルメチル化の特許⁷⁻¹⁵⁾がある。

著者らは不溶性アゾ化合物にクロルメチル化反応を応用し、ついで得られるクロルメチル化物をオニウム化合物にかえることにより水溶性染料を得る目的でこの研究をはじめた。

o-アニシジンをジアゾ成分とするアゾ化合物のクロルメチル化 3-オキシ-2-ナフトアニリド、2-ナフトール、アセトアセタニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンをカップリング成分とし、o-アニシジンをジアゾ化カップリングして得たアゾ化合物(式: 1a, 2a, 3a, 4a)にクロルメチル化反応をこころみた。

クロルメチル化の方法として、常法による直接クロルメチル化(A)法、およびメチロール基を有するアゾ化合物(式: 10a, 11a, 12a, 13a)を合成し、これを塩素化してクロルメチル基とする(B)法をこころみた。

(A) 直接クロルメチル化 (A法) アゾ化合物(1a~4a)を溶媒に分散し、触媒の存在でパラホルムアルデヒドと乾燥塩酸ガスでクロルメチル化を行った。溶媒として氷酢酸が良い結果を得た。

触媒として無水塩化亜鉛、無水塩化アルミニウム、濃硫酸およびリン酸を試みたが、無水塩化アルミニウム、濃硫酸を用いた場合(1a), (2a)は融点を持たぬ黒色の粉末を生じ、(3a), (4a)は樹脂状となり、いずれもクロルメチル化物を分離することができなかった。リン酸は効果がなく未反応のアゾ化合物が回収された。無水塩化亜鉛で良い結果が得られた。

アゾ化合物を最初から他の試薬と同時に加えるよりも溶媒、触媒およびパラホルムアルデヒドを混合し、塩酸

ガスを導入しパラホルムアルデヒドが溶解して透明になってからアゾ化合物を加える方が良い結果が得られた。

氷酢酸を溶媒とし、無水塩化亜鉛を触媒としてクロルメチル化し、生成物をベンゼンより再結晶した。(1a)は 50°C, 6 hr で対理論収率(以下精製品について) 61%で(1b) mp 194°C, (2a) 30~40°C, 10 hr で対理論収率 57%の(2b) mp 214°C, (3a) および(4a)は 5~10°C, 24 hr でそれぞれ対理論収率 34%の(3b) mp 184°C, 86%の(4b) mp 194°Cを得た。

得られたクロルメチル化物についてミクロクロル分析の結果はつぎとおりのであった。

	1b	2b	3b	4b	摘 要
理論値	10.87%	7.96%	8.24%	9.95%	クロルメチル基 1つとして
分析値	10.66%	7.61%	9.25%	9.93%	

その結果からクロルメチル基が(1a), (2a), (3a), および(4a)にそれぞれ1つ導入されたことがわかった。

(B) 間接クロルメチル化 (B法) o-ニトロアニソールを出発原料として図の経路を経てメチロール基を有するアゾ化合物(10a~13a)を合成し、メチロール基を塩素化してクロルメチル基にかえた。

(1a)

(2a)

(3a)

(4a)

(1b)

(2b)

(3b)

(4b)

2-メトキシ-5-メチロールアニリン(9)の合成 常法¹⁶⁾により(5)を触媒の存在でパラホルムアルデヒドと乾燥

塩酸ガスでクロルメチル化し(6)を合成した。

触媒として無水塩化亜鉛を用いたが、その量は(5)の20%位が適当で、塩化亜鉛の量が増加するにしたがい3,3'-ジニトロ-4,4'-ジメトキシジフェニルメタン(以下ジフェニルメタン型化合物と略称する)の生成量が増加し、(6)の収量は減った。リン酸を触媒に用いた場合ジフェニルメタン型化合物の生成は少ないが反応速度が著しく小さかった。反応温度は10~15°Cが適当で、温度の上昇に従いジフェニルメタン型化合物の生成量が増加した。反応の進行に伴い(6)が析出してかきまぜが困難になり塩酸ガスと(5)との接触が悪くなるため少量の水酢酸を加えかきまぜを容易にした。

(6)の対理論収率 71%, mp 86°C (文献値¹⁶⁾ 86°C)。

(10a)

(11a)

(12a)

(13a)

(10b)

(11b)

(12b)

(13b)

(7)を経て(8)を合成するため(6)を10%酢酸ナトリウムとともにメタノール中で8hr煮沸後メタノールを留去し、残渣をアルカリで加水分解した。

アルカリとして3%, および1%の水酸化ナトリウムを用いたが、3%水酸化ナトリウムは樹脂状物質を多く生じ、1%水酸化ナトリウムで良い結果が得られた。

(8)の対理論収率 48%, mp 69°C。

(8)をメタノールを溶媒としてRaney Ni触媒で70°C, 4hr水素加圧下で還元し(9)を得た。

(9)の対理論収率 93%, mp 98°C。

メチロール基を有するアゾ化合物(10a~13a)の合成

()を塩酸性で5°C以下で常法によりジアゾ化し、2-ナフトール、3-オキシ-2-ナフトアニリド、アセトアセタニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンとそれぞれアルカリ性でカップリングし10a~13aのデゾ化合物を合成した。

10a~13aの塩素化

クロルベンゼンを溶媒とし、アゾ化合物を加え、温度を徐々に上げ135°Cに加熱し、溶媒の一部を留去して後、0°Cに冷却し五塩化リンを加えて塩素化を行った。反応物をベンゼンより再結晶した。(10a)は10~15°C, 24hrで対理論収率(以下精製品について)9.5%の(10b) mp 195°C, (11a)は30°C, 2hrで対理論収率14.4%の(11b) mp 214°C, (12a)は90°C, 2hrで対理論収率54%の(12b) mp 188°C, (13a)は50~60°C, 8hrで対理論収率28%の(13b) mp 194~196°Cをそれぞれ得た。ミクロクロル分析の結果はつぎのとおりであった。

	10b	11b	12b	13b
理論値	10.87%	7.96%	8.24%	9.95%
分析値	10.20%	7.94%	8.75%	10.45%

A法におけるクロルメチル基の導入位置の決定

A法におけるクロルメチル化合物-(1b), (2b), (3b), (4b)一のクロルメチル基の導入位置はそれぞれ対応するB法におけるクロルメチル化合物-(10b), (11b), (12b), (13b)一と混融しての降下を認めなかった結果、(10b), (11b), (12b), (13b)に示す位置(メトキシル基の*p*-位)に導入されたことが確認された。

実験の部

1. (1a)のクロルメチル化 容量250ccの三口フラスコにパラホルムアルデヒド1.5g, 無水塩化亜鉛13.5g, 氷酢酸30ccを入れ、激しくかきまぜつつ乾燥塩酸ガスを導入し、パラホルムアルデヒドが溶解し透明になって後(1a)5.3gを加え50°Cで6hr保ち、フラスコの内容を氷水中に投入し、析出する沈殿をろ過し、

酸性のなくなるまで水洗した。沈殿を乾燥し、ベンゼンから再結晶した。収量 3.4 g 対理論収率 61% mp 194°C, Cl 分析値 10.66%

2. (2a)のクロルメチル化 パラホルムアルデヒド 0.8 g, 無水塩化亜鉛 13.5 g, 氷酢酸 30 cc の混合物に乾燥塩酸ガスを導入し、透明になって後 (2a) 3.9 g を加え 30~40°C に 10 hr 保ち、反応物を実験 1 と同様に処理した。収量 2.5 g 対理論収率 57% mp 214°C, Cl 分析値 7.61%

3. (3a)のクロルメチル化 パラホルムアルデヒド 1.2 g, 無水塩化亜鉛 8 g, 氷酢酸 15 cc の混合物に乾燥塩酸ガスを導入し、透明になって後 (3a) 6 g を加え 5~10°C で 24 hr 保ち、実験 1 と同様に処理した。収量 2.3 g 対理論収率 34% mp 184°C, Cl 分析値 9.22%

4. (4a)のクロルメチル化 パラホルムアルデヒド 1.2 g, 無水塩化亜鉛 8 g, 氷酢酸 15 cc に乾燥塩酸ガスを通じて透明となった後、(4a) 6.1 g を加え 5~10°C, 24 hr 放置後実験 1 と同様に処理した。収量 6.2 g 対理論収率 86% mp 199°C, Cl 分析値 9.93%

5. (6) の合成 (5) 30 g, パラホルムアルデヒド 6 g, 無水塩化亜鉛 6 g の混合物に 10~15°C で 2 hr 乾燥塩酸ガスを通じた。反応の進行にともないフラスコの内容は析出した (6) のために固化し、かきまぜが困難になったので少量の氷酢酸を加え適度の流動性を与え塩酸ガスとの接触をよくした。生成物を氷水中に投じ、析出した結晶を分離し、ベンゼンに溶解し、ベンゼン層を 5% 炭酸水素ナトリウム水で、つぎに水で洗い、塩化カルシウムで脱水後ベンゼンを留去し、冷却して結晶を分離し、メタノールから再結晶した。

収量 28 g 対理論収率 71% mp 86°C (文献値¹⁴⁾ 86°C)

6. (8) の合成 (7) を経て (8) を合成するため (6) 20 g, 酢酸ナトリウム (無水物) 10 g をメタノール 100 cc とともに 8 hr 煮沸し、メタノールを留去後、1% 水酸化ナトリウム 300 cc を加え 4 hr 煮沸し、脱色炭を加えてろ過し、ろ液を冷却して結晶を分離し、メタノールから再結晶した。収量 9 g 対理論収率 49% mp 69°C

7. (9) の合成 内容 100 cc の振とう式オートクレーブに (8) 9 g, Raney Ni 合金 1 g より得た触媒、メタノール 50 cc を入れ、水素圧 30 atm, 70°C で 4 hr 還元し、触媒をろ過し去り、メタノールの大部分を留去して冷却し、結晶を分離した。対理論収率 93% mp 98°C

8. 10a~13a の合成 (9) を塩酸酸性で 5°C 以下

で常法によりジアゾ化し、2-ナフトール、3-オキシ-2-ナフトアニリド、アセトアセタニリド、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロンとアルカリ性でそれぞれカップリングした。(10a) mp 204°C, (11a) mp 216°C, (12a) mp 204°C, (13a) mp 168°C

9. (10b) の合成 (10a) 5 g をクロルベンゼン 160 g とともに徐々に加熱して 135°C に上げ、クロルベンゼンの約半量を留去した後、0°C に冷却し、五塩化リン 5 g を加え 10~15°C で 24 hr かきまぜた。反応物に石油ベンジンを加えて沈殿を析出させ、沈殿をベンゼンより再結晶した。収量 0.5 g 対理論収率 9.5% mp 195°C, Cl 分析値 10.20%

10. (11b) の合成 (11a) 5.3 g をクロルベンゼン 160 g とともに実験 9 と同様に処理し、30°C で 2 hr かきまぜて後リグロインを加えて析出した沈殿を分離しベンゼンより再結晶した。収量 0.8 g 対理論収率 14.4% mp 214°C Cl 分析値 7.94%

11. (12b) の合成 (12a) 5 g を 160 g のクロルベンゼンに溶解し、実験 9 と同様に処理し、90°C, 2 hr かきまぜた後、減圧でクロルベンゼンを留去し、分離した結晶をベンゼンから再結晶した。収量 2.9 g 対理論収率 54% mp 184°C, Cl 分析値 8.75%

12. (13b) の合成 (13a) 1.7 g をクロルベンゼン 80 g に溶解し、実験 9 と同様に処理し、50~60°C で 8 hr かきまぜた後、クロルベンゼンを減圧で留去し、結晶をベンゼンより再結晶した。収量 0.5 g 対理論収率 28% mp 194°C, Cl 分析値 10.45%

(昭和 33 年 2 月 18 日受理)

文 献

- 1) USP 2,657,214; CA 48 1016 (1954)
- 2) USP 2,728,774; CA 50 13461 (1956)
- 3) BP 689,153; CA 48 4004 (1954)
- 4) USP 2,435,307; CA 42 3187 (1948)
- 5) USP 2,542,328; CA 45 5973 (1951)
- 6) BP 686,391; CA 47 7786 (1953)
- 7) USP 2,619,487; CA 47 4094 (1953)
- 8) USP 2,642,442; CA 48 7063 (1954)
- 9) USP 2,642,443; CA 48 8552 (1954)
- 10) USP 2,642,444; CA 48 7640 (1954)
- 11) USP 2,645,645; CA 47 11747 (1953)
- 12) USP 2,645,646; CA 48 1018 (1954)
- 13) USP 2,662,902; CA 49 1812 (1955)
- 14) USP 2,664,427; CA 48 3697 (1954)
- 15) USP 2,666,767; CA 48 6706 (1954)
- 16) 小田良平, 有合化 7 306 (1949)