(昭和33年12月4日受理)

キノナフタロン-スルホン酸の合成

Synthesis of Quinonaphthalone sulfonic acid

山崎 康男*・石井 東一郎*・城 健市*

Yasuo YAMAZAKI

Toichiro ISHII

Kenichi SHIRO

α -(α -Quinolyl)-perinaphthoindan-1,3-dione (quinonaphthalone) (3) was synthesized from condensation of phthalic anhydride (1) and quinaldine (2). The III was further sulfonated to obtain sodium quinonaphthalone monosulfonate (4). Dyeing quality of IV for wool has been investigated and it was found that the fixation of the dye was good, it gave clear yellow color with a strong fluorescence, showed good resistance for washing but the stability against the exposure to sunlight was poor.

無水フタル酸とキノナルジンの縮合により合成されるキノナフトロンを、さらにスルホン化して得られるキノリンエロー (5) は、羊毛を鮮明な黄色に染色し、かつその染色性も比較的良いことが知られている。

本研究は、無水ナフタル酸 (1) とキノナルジン (2) を縮合させて、2-(2-キノリル)-ペリナフトインダン-1,3-ジオン (以下キノナフタロンと呼ぶことにする) (3) を合成し、これをスルホン化して、キノナフタロン-モノスルホン酸ナトリウム (4) を合成することを目的とした。

さらに、(6) の羊毛に対する染色性を、(5) のそれと比較した。

研究の概要

1. キノナフタロン (3) 無水ナフタル酸 (1) とキノナルジン (2) との縮合により得られるキノナフタロン (3) は mp 261.2~2.0°C の鮮黄色針状結晶で有機溶媒中で強いケイ光を有する。3 の合成条件について検討した結果は、表 1 の通りである。

表 1

番号	モル比 (I:II)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	縮合剤 (ZnCl ₂)	亜鉛末	粗生成物	
						融点 (°C)	収率 (%)
1	1.4:1	185~90	6	—	添加	243~48	44
2	1.4:1	180~90	10	—	—	200~15	65
3	1.1:1	180~5	6	—	—	203~10	60
4	1.1:1	185~90	6	—	添加	245~50	53
5	1.1:1	190~5	6	—	—	234~40	57
6	1.1:1	195~200	6	—	—	221~30	52
7	1.1:1	220~30	6.5	—	—	215.5~28.5	61
8	1:1	190~5	8	—	—	213~35	62
9	1:1.1	155~62	3.5	添加	—	219~48	70
10	1:1.1	165~70	4	—	—	239~49	75
11	1:1.1	180~90	7	—	添加	205~14	71
12	1:1.1	190~5	6	—	—	240~50	75
13	1:1.1	190~5	7	—	—	245~50	80
14	1:1.1	190~5	8	—	—	244.5~50	84
15	1:1.1	190~5	10	—	—	243~52	84
16	1:1.1	190~5	15	—	—	221~50	84

表 1 から次の諸点が指摘される。

i) 縮合のさいに、少量の亜鉛末を添加すると、(2) の酸化が抑制され、融点の高い生成物が得られる (No. 1 と 2 または 3 と 4)。

ii) 縮合剤として無水塩化亜鉛を添加すると、縮合剤

* 東京都立大学工学部 (東京都世田谷区深沢 1 丁目 950)

を添加しない時より低い温度で、かつ短時間に好結果が得られる。(No. 10 12)。

iii) 反応時間を 10 hr 以上にすると、生成物の融点が低下する。これは (2) の酸化などの副反応によるものと考えられる (No. 15 と 16)。

iv) (3) を合成するための適当な条件は、モル比 1 : 1.15, 少量の亜鉛末添加のもとに 190~5°C で、8~10 hr, 反応させた場合である (No. 14 または 15)。

これらの条件での反応を精査した結果、mp 240~53°C の粗生成物を 83.1% の収率で得ることができた。精製物の融点は 259~61°C で、収率は 65.5% であった。

2. キノナフタロン-スルホン酸ナトリウム (4)

(3) に対して種々の濃度の発煙硫酸を作用させ、その生成物の溶解性を調べてスルホン化の条件の目安とした。

その結果、(3) は 25% 発煙硫酸、20 倍量以上と 70~5°C に 1 hr 反応させることにより、スルホン化されることを知った。

この結果にもとづき、(3) のスルホン化を行ない、生成物をナトリウム塩として単離し、黄色結晶性粉末を得た。分析の結果、これは (3) のモノスルホン酸ナトリウム (4) であることを認めた。

(4) の水溶液の吸収スペクトルを日立分光光度計 EPB-V により測定した結果、 $\lambda_{\max}$, 404 m μ であった。比較のため、キノナフタロン-モノスルホン酸ナトリウム (5) の水溶液の吸収スペクトルを測定したところ、 $\lambda_{\max}$, 410 m μ であり、(4) のほうがわずかに短波長にずれていることがわかった。

(4) および (5) の羊毛に対する染色性を比較した結果は表 2 の通りであった。

表 2

		IV	V
耐 光 堅 ロ ウ 度		1	3~4
洗 タ ク 堅 ロ ウ 度	弱	4~5	3
	中	4	1~2
水 洗 堅 ロ ウ 度	1 hr	5	4
	16 hr	4~5	3~4
汗 対 する 堅 ロ ウ 度		4~5	3
染 着 性		良 好	良 好
ケ イ 光 の 有 無		有	無

表 2 からあきらかなように、(4) は強いケイ光を有する。また、洗タク、水洗、汗などの湿潤堅ロウ度は (5)

に対してすぐれていた。耐光堅ロウ度はケイ光を有するためか、非常に悪かった。

実 験 の 部

1. 原料の調製

i) 無水ナフタル酸 (1) Greabe¹⁾ の方法によりアセナフテンを酸化して合成した。mp 266.5~7.5°C の無色針状結晶である。

ii) キナルジン (2) アニリンとパラアルデヒドから Skraup の反応により合成した²⁾。bp₁₄, 116~20°C の淡黄色液体である。

iii) 無水フタル酸 市販品を使用した。mp 128~9°C の無色針状結晶である。

2. キノナフタロン (3) 無水ナフタル酸 (1) 24.0 g (12.1/100 mol) を粉碎し、これをキナルジン (2) 20.0 g (14.0/100 mol) とよく混和し、少量の亜鉛末を加えて、190~5°C に 8 hr 加熱した。冷却後乳鉢で粉碎し、希塩酸で未変化の (2) を抽出し、残渣を 5% 炭酸ナトリウム溶液 500 cc と加熱して、未変化の (1) を溶解除去した。不溶物として mp 240~53°C の黄色粉末 (3) 32.5 g (83.1% 収率) を得た。これをベンゼンより再結晶し、mp 259~61°C の鮮黄色針状結晶 25.5 g (65.5% 収率) を得た。さらに、これをベンゼンより 2 回再結晶して mp 261.2~2.0°C の (3) を得た。

試 料 13.47 mg N₂ 0.523 cc (18°C, 756 mmHg)

測定値 N 4.53%

計算値 C₂₂H₁₃NO₂ N 4.33%

(3) はクロロホルム、*o*-ジクロルベンゼン、ニトロベンゼンおよびピリジンに易溶。ベンゼン、モノクロルベンゼン、氷酢酸、ブタノール、酢酸エチルおよび酢酸ブチルに可溶。エタノール、アセトンに難溶。

3. キノナフタロン-スルホン酸ナトリウム (4)

(3) (mp 259~61°C) 13.6 g (4.21/100 mol) を 25% 発煙硫酸 210 g に溶解し、68~70°C に 1.5 hr 加熱かくはんした。冷却後、氷水中に注加、加温溶解させ、少量の不溶物をろ別し、ろ液を水酸化ナトリウムで中和した。冷却後析出物をろ過、乾燥して黄色粉末 18.9 g を得た。これを熱湯より再結晶をくりかえし、純粋な (4) を得た。

試 料 19.42 mg BaSO₄ 10.82 mg

測定値 S 7.65%

計算値 C₂₂H₁₂NO₅Na S 7.53%

試料 16.74 mg N₂ 0.467 cc (20°C, 758 mmHg)

測定値 N 3.24%

計算値 C₂₂H₁₂NO₅Na N 3.29%

4. キノフタロンの合成 上野ら³⁾の方法により合成した。

すなわち、キナルジン (2) 3.0 g (2/100 mol) および無水フタル酸 4.5 g (3/100 mol) をよく混和し、180~90°C に 4 hr 加熱反応させた。冷却後反応物を粉碎し、これを 10%塩酸 60 cc と湯浴上加温して未変化の (2) を除き、さらに残留物を 10% 炭酸ナトリウム溶液 100 cc と処理して未変化のフタル酸を除き、粗製のキノフタロン (mp 233~5°C) 5.3 g (93%収率) を得た。

これをアルコールより再結晶して mp 237~7.5°C の鮮黄色針状結晶を得た。

試 料 15.48 mg N₂ 1.51 cc (18°C, 758 mmHg)

測定値 N 5.97%

計算値 C₁₈H₁₁NO₂ N 5.13%

5. キノリンエロー (5) の合成 上野ら⁴⁾の方法により合成した。

キノフタロン (mp 233~5°C) 5.0 g (1.8/100 mol) を30~5°C で 25% 発煙硫酸 10 g に溶解させ、油浴上 48~50°C に 2 hr, さらに 60~5°C に 5 hr かくはん下

に加温した。冷却後、反応物を氷水に注加し、これに 10%水酸ナトリウム溶液を加えて中和した。析出した黄色沈殿をろ過、洗浄、乾燥して粗生成物 8.8 g を得た。

これを熱湯より 5 回再結晶して純粋な (5) を得た。

試 料 22.09 mg N₂ 0.645 cc (16°C, 756 mmHg)

測定値 N 3.44%

計算値 C₁₈H₁₀NO₂SNa N 3.73%

試 料 16.73 mg BaSO₄ 11.34 mg

測定値 S 9.31%

計算値 C₁₈H₁₀NO₂SNa S 8.53%

終りに本研究をご指導、ご鞭撻下さった東京工業大学 林名誉教授、岡崎助教授、ならびに本学永井教授に深く感謝の意を表する。またアセナフテンを供与された八幡製鉄株式会社に謝意を表する。

文 献

- 1) G. Graebe, E. Gfeller, *Ber.* **25** 652 (1892)
- 2) O. Daebner, W. v. Miller, *Ber.* **16** 2464 (1883)
- 3) 上野, 鈴木, 工化 **36** 533 (1933)
- 4) 上野, 鈴木, 工化 **37** 234 (1934)

正 誤 訂 正

通頁	訂 正 箇 所	誤	正
第1巻 第3号			
124	右上14行目	cic	cis
128	右上23行目	ジオフィン	ジオレフィン
187	表9の下の本文	その成分である	それを成分の一とする
188	表中上11行目化合物A欄d欄	空 欄	A欄に Cydac d欄に Conac S を押入
"	表中上14行目の化合物	Diethylthiocarbamy-2-	Diethylthiocarbamy1-2-
"	表中上25行目の化合物	p, p'-Dibenzoquinone-	p, p'-Dibenzoylbenzoquinone-
"	表中上27行目の化合物	Acyclic Dithiocarbamates の下に入っている	Cyclic Dithiocarbamates の次に入る
190	表中右端Vの欄	Age-rite HP の位置	Vの欄で国産品のHの左の位置
193	右下10行目	おもたる	おもなる
194	左上6行目	380 万\$	380 万 t
"	左下7行目	こ と を	こ と と
"	右下7行目	粒 米	粒 子
195	左上19行目	耐 熱 を	耐 熱 性 を
"	" 29行目	シンポリイソプレン	シスポリイソプレン