- (65) Simons, *ibid.*, **39**, 238 (1947)
 (66) Simons, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2064 (1943)
 (67) Swarts, *Bull. acad. roy. Belg.*, **1910**, 113
 (68) Tecton, et al., *Anal. Chem.*, **19**, 193 (1947)
 (69) Thorton, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3177 (1933)

- (70) Watson, et al., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 156**, 144
 (71) Watson, et al., *ibid.*, **A 132**, 569 (1931)
 (72) *Modern Plastics*, **26**, 163 (1948)
 (73) *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 241 (1947), A Statement by the Editor.

アセナフテンの化学 (I) モノニトロアセナフテン

The Chemistry of the Acenaphthene. (I) Mononitroacenaphthene

山崎康男・岡崎光雄・林 茂助

Yasuo Yamazaki, Mitsuo Okazaki and Mosuke Hayashi

アセナフテン (I) は主として重油並にアンスラセン油中に含有せられ、これらを原料として分溜を繰返して得られるのが普通である。⁽²⁰⁾ m. p. 90°, ⁽²¹⁾ 96.2°; b. p. 277.5° (補正), ⁽²²⁾ b. p. 760 279°, ⁽²³⁾ D₄²⁰ 1.0687, ⁽²⁴⁾ D₄²⁵ 0.96638 の針状結晶にして、アルコールより再結晶し得る。コールタールよりアセナフテンを工業的に分離し得る端緒を与えたのは、Behr 及び van Dorp ⁽²⁰⁾ であるが、その後蒸溜技術の進歩により、比較的簡単に単離せられるに至り、工業原料として注目されるに至つた。特に Indanthrene Red 2G, Indanthrene Scarlet 2G 其他の重要な建設材料が発見されて以来、廣い應用分野の發展が期待されている。我國に於ても最近日鐵八幡製鐵所、三菱化成工業株式會社、瀧川化學工業瀧川事業所その他に於て、これが単離精製に成功せられ、タール製品高度利用第 116 委員會に於ても今後の利用分野の發展研究が採り上げられている。

筆者等はタール協會の依頼により、今日迄に集め得た文献を整理して同協會誌「コールタール」に掲載する豫定であつた。既に一部同誌上に載せたのであるが、原稿を書き續ける中に、次第にタール協會誌に適切なる報告とも考えられなくなつたので、當初の豫定を變更し、合成部門に關しては當協會誌に投稿することにした。貴重な紙面を割いて掲載を快諾せられた當協會に對し、深甚なる謝意を表すると共に、この方面に興味を有する方々に多少なり共御参考になれば、筆者等の喜びこれに過

ぐるものはない。

モノニトロアセナフテンの合成に關する文献は可成り多い。これらの文献より歸納するとアセナフテンの直接ニトロ化によつて生ずるモノニトロアセナフテンは、5-, 3- 及び 4- ニトロアセナフテンの 3 種である。すなわち酢酸或はアルコール溶媒で硝酸によりニトロ化すると主として 5- ニトロアセナフテンを生じ、少量の 3- ニトロ並びに 5,6- ジニトロアセナフテンを副生するが、硝酸ベンゾイル或は無水酢酸と硝酸 (ジアセチルオルト硝酸) とでニトロ化すると、5- (22%) 及び 3- ニトロアセナフテン (27%, 22%) を殆ど同量ずつ生ずる外、少量の 4- ニトロアセナフテン並びに 3,8- ジニトロアセナフテンを副生する。

(A) 構造決定

これらのニトロ基の位置は次の様にして決定された。

Quincke ⁽⁴⁾ によつて、アセナフテン (I) を冷時氷酢酸と硝酸とによりニトロ化して作られたモノニトロアセナフテン (II) は m. p. 101~102°C であり、このものを稀硝酸 (dl.2) で酸化すると、ニトロ-γ-ナフトキノン、m. p. 208°C とニトロナフタル酸 (無水物 m. p. 220°C) とを生じたので、II は C₁₀H₅(NO₂) なる構造を有するものと考えた。又ニトロ化の際副生したジニトロアセナフテン、m. p. 206°C もそのニトロ基は核に置換されたことがわかつた。

その後 Graebe ⁽⁵⁾ は第 1 圖の様な段階を経て、II より α-ナフチルアミン (III) を得た事により、II は 5-ニトロアセナフテンであることを證明した。

第 1 圖

しかして同氏はナフタル酸のニトロ化によつてニトロナフタル酸(IV)を得たが、このものは、置換基としてカルボキシ基のみを有する化合物のニトロ化の際には、普通 m- 置換のみがおこるので、IV は β -ニトロナフタル酸であると推定したが、第 2 圖の段階を経て β -ナフタルアミン(V)を得たので、この推定を確認することが出来た。

第 2 圖

更に Morgan 及び Sheasby⁽¹²⁾ は、I の酢酸と硝酸とによるニトロ化では、5-ニトロアセナフテン、m.p. 106°C を得るが、硝酸ベンゾイル又は無水酢酸とでニトロ化して第 3 圖に示すごとく m.p. 68°C のモノニトロアセナフテン(IV)を得ることを見出した。更にこのものを還元して m.p. 92°C のアミノアセナフテン(VII)を得たが、Morgan 及び Stanley が既に合成した 5- (m.p. 107°C) 及び 4-アミノアセナフテン、m.p. 87°C (26 頁参照) とは異なる性質であつたので、VII は 3-ニトロ

アセナフテンであると唱へた。

第 3 圖

然るに同氏らには後に (Morgan & Harrison)⁽¹⁵⁾、VI 及び VII は 3-ニトロアセナフテン及び 3-アミノアセナフテンではなく、それぞれ 5-ニトロアセナフテン(II)と I 及び 5-アミノアセナフテンと I との分子化合物(Molecular combination)であつたと訂正を行つて居る。尙合成方法については詳しい記載はないが、純 3-ニトロアセナフテンは m.p. 151°C、純 3-アミノアセナフテンは m.p. 81°C であると報告して居る。

其後 Morgan⁽¹⁶⁾ らは以上の報告に引き續き、詳しく水の存在なしにニトロ化する方法につき研究した。そのやや詳しい抄録は次の通りである。

I を硝酸ベンゾイル又はジアセチオルト硝酸により、水の存在なしにニトロ化し、5-ニトロアセナフテンと共に m.p. 151.5°C のモノニトロアセナフテン(VII)を得た。しかして VII をアルコールを溶媒として、ナトリウム・ハイドロサルファイト、Al-アマルガム或は錫と鹽酸とで還元して m.p. 81.5°C のアミノアセナフテン(IX)を得、更に IX をジアゾ化し後加水分解して、ヒドロキシアセナフテン、m.p. 151~151.5°C (X) を得た。X はジアゾン化した *o*-アミノフェノール-4-スルホン酸と作用せしめたが、カップルしなかつた (5-ヒドロキシアセナフテンはカップルする)。この性質は丁度 1-メチル- β -ナフトールのカップルしない性質と似て居るので、X は 3-ヒドロキシアセナフテンであると考へ、従つて VII 及び IX はそれぞれ 3-ニトロ及び 3-アミノアセナフテンであるとした。しかして同氏らは VII のニトロ化により 3,6-ジニトロ、m.p. 205~206°C (分解) 及び 3,8-ジニトロアセナフテン、m.p. 155~156°C を得た (これ等の構造については、後の報告に詳細に報告する)。又過マンガン酸カルシウムでは酸化されないが (5-誘導體はニトロナフタル酸になる)、過剰の沸騰クロム酸溶液によつては酸化されて、3-ニトロ-1,2-ジヒドロ

キシアセナフテン, m. p. 137~139°C 及び 2-ニトロナフタル酸, m. p. 173~175°C (無水物 m. p. 190~200°C) が生成されることなどを知つた。以上何れの場合でも VII のニトロ基の位置が 3- 位置であるとして不合理なことがなかつた。又 IX から 3-クロルー, m. p. 76~77°C, 3-ブロム-, m. p. 78°C, 3-ヨード-アセナフテン, m. p. 87°C, 3-ベンジリデンアミノアセナフテン, m. p. 65~66°C, 3-ホルマミドアセナフテン, m. p. 151~152°C, などを得又 IX のホルマミド誘導體のニトロ化によつて 5-ニトロ-3-アミノアセナフテン m. p. 199~200°C を得て VII 及び IX の構造を一層確定的なものとした。メチレン基の -I 効果を考えれば, VII は 5-ニトロ誘導體でなければ 3-誘導體であるとしても餘り無理なことではない。但し同氏は Jandrier のモノニトロアセナフテン m. p. 155°C (IX) を還元して得た物質が, 同氏らの 3-アミノアセナフテンの次亜鹽素酸カルシウムに對する反應と同一であつたと記載しており, IX は 3-ニトロアセナフテンであつたと云ふ様に書いて居るが, 筆者らはこの點には疑問を持つて居る。

又同氏らは無水状態に於けるニトロ化では, 5-及び3-ニトロアセナフテンの生成の外に, そのニトロ化生成物を還元し, 3-及び5-アミノアセナフテンを石油エーテルより分別再結晶することによつて分離し, その最終残渣 (m. p. 60~70°C) から少量 (約 0.03%) の 4-アミノアセナフテン, m. p. 85°C (XIII) を, 又他の還元試料より約 1% の 3,8-ジアミノアセナフテン, m. p. 167~168°C (XIII) を, 得た事により, 4-ニトロアセナフテン及び 3,8-ジニトロアセナフテンが副生すると稱し(28頁参照), 且水の存在に於けるニトロ化では, そのニトロ化生成物の還元により約 5% の 3-アミノアセナフテンを得た事により, 3-ニトロアセナフテンが副生すると報告して居る。

XII の構造決定は次の様にしてなされた。Sachs 及び Mosebach⁽¹⁾ は, 5-アセチルアミノアセナフテンを氷酢酸と濃硝酸とにてニトロ化して得たニトロ-5-アセチルアミノアセナフテン m. p. 222~224°C は, 4-ニトロ-5-アセチルアミノアセナフテンであることを證明した (この證明は後の報告にて詳述する)。その後, Morgan 及び Stanley⁽¹⁰⁾ は 4-ニトロ-5-アミノアセナフテン, m. p. 219°C をジアゾ化した後, ヨウ化カリウムにて處理して 5-ヨード-4-ニトロアセナフテン, m. p. 148°C を作り, 次いでアルコール溶媒で錫と鹽酸にて還元し, エーテル溶媒で過量の水酸化ナトリウムにて處理して, ヨードを同時に還元分裂させて, 4-アミノアセナフテン

m. p. 87°C を作つた。しかし Morgan 及び Harrison, は, (16) の報文では 4-アミノアセナフテンに m. p. 88.5~89°C を與えている。XIII の構造については Morgan 及び Harrison が 3-ニトロアセナフテンをニトロ化して, 3,6-, m. p. 205~206°C (分解) 及び 3,8-ジニトロアセナフテン, m. p. 155~156°C (これらのジニトロ誘導體については後の報告に於て詳述する) を作つて證明した。しかし XII のジアゾ化物の着色が 3-アミノアセナフテンの透明液と似ており, 5-アミノアセナフテンの緑青色とは異なることを指摘して居る。

(B) 合成方法

次に 5-及び 3-ニトロアセナフテンの合成に就き簡単に記述する。

(I) 5-ニトロアセナフテンの合成⁽³⁾

最初にニトロ化を行つたのは Quincke⁽³⁾ である。すなわち I の水酢酸に發煙硝酸を作用せしめて, m. p. 102°C のモノニトロアセナフテンを作つた。この當時は未だ I の構造が確立して居なかつた時代であるが, 1887 年に Bamberger 及び Philip⁽¹⁾ によつてベリジメチレンナフタレンである事が證明された。

Jandrier は Quincke と同様に, I の氷酢酸溶液に硝酸 (d, 1.34) を作用せしめて, m. p. 155°C の生成物を得た。前に記載した通り Morgan 及び Harrison⁽¹⁶⁾ によると, このものは 3-ニトロアセナフテンと同一物であると稱して居るが, 筆者らは恐らく 5-ニトロと 5,8-ジニトロアセナフテンとの混合物ではないかと考えて居る。其の後の文献は 4~5, 7~13, 16~19 である。これらの文献の内 2, 3 の代表的なものについてやや詳しく述べ, 他は第 1 表に整理表示する。

文 献 (5)

I 25g を 250cc の氷酢酸に加温溶解せしめ, これを室温に冷却した後 (この際 I の一部分は再び析出して来る), 急激に攪拌しながら 50cc の硝酸 (d 1.47~1.48) を同温にて滴下する。反應物を幾分加温した後冷却し, 瀘過後氷酢酸で洗滌すれば m. p. 103~104°C の 5-ニトロアセナフテン 21~22g を得る。母液に水又は稀水酸化ナトリウム溶液を加え, 析出した沈澱 (m. p. 95~100°C) をアルコールから再結晶して純 5-ニトロアセナフテン 8g を回收し得た, 更に再結晶して精製した純 5-ニトロアセナフテンの融點は 106°C である。

文 献 (7)

I 100g を 800g の氷酢酸に溶解し, 冷却攪拌して出来るだけ小結晶を析出せしめる。これを 10°C に保ち攪

拌しながら 100cc の冷濃硝酸を滴下する。反應物を強く冷却した後濾過すれば、84% の收量で純 5-ニトロア

セナフテンが得られる。

第 1 表

文献 番 號	試料(g)	CH ₃ COOH	HNO ₃	反應 溫度 (°C)	收 量		純品融點 (°C)	備 考 (收率は對理論%)
					重 量 (g)	收 率 (對理論%)		
1			(d 1.34)				155	26頁参照
3							102	26頁参照
4	80	1000g	50cc (發煙)	冷時	50	48.7	101~2	3-ニトロアセナフテン, m. p. 206°C, 15.8% を副生する
5	25	250cc	50cc (d 1.47~8)	室温	29~30 (m.p. 103~4°C)	93.7	106	26頁参照
7	100	800g	100cc (濃)	10	108.5	84		27頁参照
8						89	101~2	(7) の方法による
9								(7) の方法による
10	25	200cc	25cc (d 1.42)	10	27.1	84	106	
11								(7) の方法による
12	10	200cc (無水酢酸)	3cc (d 1.42)	—10		約27	106	3-異性體と誤認した m. p. 68°C 約 54% と共に生成す
13	300	2400cc	300cc (d 1.42)	30~35				粗製のまゝ還元しアミノ化合物 49% を得て居る
16	28 800	400cc (石油エーテル) 1400cc (無水酢酸)	30g(硝酸ベンゾイル) 400cc (d 1.42)	15 16		22		3-ニトロアセナフテン m. p. 151.5°C 27%, 22% を副生する 27頁参照
17		エーテル又は石油エーテル	AS ₂ O ₃ +HN- O ₃ (d1.4) 又は N ₂ O ₄	—15			108~100	5,6-ジニトロアセナフテンを副生する
18								
19		アルコール	(d 1.4)	15	(m.p. 101~2°C)	98		Pd, Pt 觸媒の存在で還元しアミノ化合物 m. p. 108~9°C 94% を得た

(II) 3-ニトロアセナフテンの合成

3-異性體の合成に關しては Morgan らの報告 (12), (14), (15) 及び (16) がある。しかし (12) の方法により得られた生成物に關しては、同氏らが (15) の報告で自ら訂正して居ることは前に述べた。従つて (12) は省略する。又 (15) は合成法の詳記なきため、及び (14) は大體 (16) と同一のため、これらも省く。(16) の合成法及びその生成物の性質に關してやや詳しく述べる。

同氏らは硝酸ベンゾイル及びジアセチルオルト硝酸をニトロ化劑として、無水状態に於て反應せしめた、

i) 硝酸ベンゾイルによるニトロ化。Francis の方法に依り合成した硝酸ベンゾイル 30g を、b. p. 80~100°C の石油エーテル 150cc に溶解し、この溶液を 1 28g の石油エーテル 250cc 溶液に -10°C で一度に加へる。2 時間同温に攪拌した後、溫度を徐々に上昇させる。反應物を稀水酸化ナトリウム溶液に注ぎ、濾過、水洗後沈澱を氷酢酸から再結晶し、m. p. 151.5°C の 3-ニトロア

セナフテンを得た。收量約 27%、石油エーテルの母液よりは 5-ニトロアセナフテンを得た。收量約 22%。

ii) ジアセチルオルト硝酸によるニトロ化。-10~0°C に冷却した 4l の無水酢酸に硝酸(d 1.42) 400cc を加えてジアセチルオルト硝酸を作り、このものを 1 800g の無水酢酸 10l 懸濁液に -5°C に於て急激に加へる。最高溫度は 16°C にする。13°C に冷却すれば粗製 3-ニトロアセナフテン (約 22%) を析出する。母液を 130l の冷水中に攪拌しながら注加して、粗製 5-ニトロアセナフテンを得た。この際 5-異性體を分離した殘渣を還元後、分別再結晶法でアミノ化合物を分離した結果から、3,8-ジニトロ及び 4-ニトロアセナフテンの存在を認めて居るが、ニトロ化合物は何れも分離出来なかつた (26 頁参照)。

3-ニトロアセナフテンはアセトン、アルコール、エーテル、クロロホルム、四鹽化炭素、ベンゼン及び氷酢酸に可溶、石油には難溶である。m. p. 151.5°C の僅かに青

味を帯びた黄色針状結晶である。冷濃硫酸に對しては初め灰青色に溶解するが、數分後に輝赤色になる(5-異性體は深紅色に呈色する)。水酸化ナトリウムに對する呈色は、先に赤褐色に次に綠色になる(5-異性體は直ちに綠色を呈する)。酸化劑に對しては、過マンガン酸カルシウム(アセトン溶媒)及び溫アルカリ性過酸化水素により

作用されない(5-異性體は前者により酸化される)。他の酸化劑に對する作用は 26 頁を、又普通の氷酢酸と硝酸でニトロ化した際にも、3-ニトロアセナフテンが少量生成する事については、26頁を参照されたい。

最後にニトロアセナフテンの性質を表示すれば、第2表のごとくである。(昭和24年10月25日受理・東京工業大學)

第 2 表

	3-異性體	4-異性體	5-異性體
形 狀	帶青黃色針結晶	—	黃色針狀結晶
融 點 (°C)	(14) 約151 ; (15) 151 ; (16) 151.5	—	(4)(8) 101~2 ; (3) 102 ; (6)(10)(12) 106 ; (13) 108~110 ; (1) 155
硫酸による着色	灰青→輝赤色	—	深 紅 色
水酸化ナトリウムによる着色	赤褐→綠 色	—	綠 色
過マンガ酸カルシウムに對する作用	酸化されない	—	酸化される
アルカリ性過酸化水素に對する作用	酸化されない	—	—
クロム酸溶液に對する作用	酸化される	—	酸化される

文 献

- (1) M. E. Jandrie, *Compt. rend.*, **104**, 1858 (1887)
- (2) E. Bamberger & M. Philip, *Ber.*, **20**, 237 (1887)
- (3) F. Quincke, *Ber.*, **20**, 609 (1887)
- (4) F. Quincke, *Ber.*, **21**, 1454 (1888)
- (5) C. Graebe, *Ann.*, **327**, 77 (1903)
- (6) F. E. Francis, *J. Chem. Soc.*, **89**, 1T (1906)
- (7) F. Sachs & G. Moseboch, *Ber.*, **44**, 2852 (1911)
- (8) F. M. Rowe & J. S. H. Davies, *J. Chem. Soc.*, **117**, 1344 (1920)
- (9) K. Fleischer & K. Schranz, *Ber.*, **55**, 3253 (1922)
- (10) G. T. Morgan & H. M. Stanley, *J. Soc. Chem. Ind.*, **43**, 343T (1924)
- (11) J. Stewart, *J. Chem. Soc.*, **127**, 1331 (1925)
- (12) G. T. Morgan & A. D. Sheasby, *J. Soc. Chem. Ind.*, **44**, 408 T (1925)
- (13) G. T. Morgan & H. M. Stanley, *J. Soc. Chem. Ind.*, **44**, 493 T (1925)

- (14) G. T. Morgan & H. A. Harrison, *E. P.* 305,754 (1927) ; *C.*, **1929 I**, 2696
- (15) G. T. Morgan & H. A. Harrison, *J. Soc. Chem. Ind.*, **47**, 16 T (1928)
- (16) G. T. Morgan & H. A. Harrison, *J. Soc. Chem. Ind.*, **49**, 413 T (1930)
- (17) L. Monti, V. Martello & V. Franco, *Gazz.*, **65**, 31 (1936) ; *C.*, **1936 I**, 4719
- (18) A. Corbellini & V. Fessati, *R. Inst. lombardo Soc. Lettere Rend.*, [2], **69**, 258 (1936) ; *C.*, **1936 II**, 4009
- (19) V. M. Rodionov, *Trud y Moskov Tekstil Ind.*, **8**, No. 1. 90 (1939) ; *C. A.*, **1923** (1942)
- (20) Behr & van Dorp *Ann.*, **172**, 265 (1874)
- (21) Jefremow, *Ж*, **50**, 429 ; *C.*, **1923 III**, 380
- (22) Graebe, *Ann.*, **290**, 207 Ann. (1896)
- (23) Perkin, *J. Chem. Soc.*, **69**, 1169 (1896)
- (24) Pellini, *Gazz.*, **31**, I, 9 (1901)

アセナフテンの化學 (II) ジニトロアセナフテン

The Chemistry of the Acenaphthene (II) Dinitroacenaphthene

A

B

C

山崎康男・岡崎光男・林 茂助

Yasuo Yamazaki, Mitsuo Okazaki and Mosuke Hayashi

ジニトロアセナフテンの合成に關する文獻は餘り多くなく、現在迄に知られて居るジニトロ化合物は、5,6-(A)と3,6 (或は3,5)-(B) 及び 3,8- ジニトロアセナフテ

ン(C)の3種である。

Aの融點は文献により一定でなく、 207°C ⁽¹⁾(炭化)、 $220\sim 224^{\circ}\text{C}$ ⁽²⁾、 205°C ⁽³⁾、又は 206°C ⁽⁴⁾で暗黄色の結晶である。濃硫酸に依り煉瓦赤色に呈色する。Bは $205\sim 206^{\circ}\text{C}$ ⁽⁴⁾で分解する黄色針狀結晶で、濃硫酸に依りAと同様に煉瓦赤色に呈色する。沸騰アルコールに對し難溶である。Cはm. p. $155\sim 156^{\circ}\text{C}$ ⁽⁴⁾の黄褐色針狀結晶で、濃硫酸に依り橙赤色に呈色する。沸騰アルコールに對してはBよりも可溶性である。

(I) 5,6-ジニトロアセナフテン(A)

Quincke は1000gの氷醋酸に80gのアセナフテンを加え、發煙硝酸500ccで冷時に於てニトロ化した際に、副生した 206°C で炭化する物質(I)20gは、分析結果が $\text{C}_{12}\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$ に一致することにより、ジニトロアセナフテンであるとした。Sachs及びMosebach⁽⁵⁾はIと同一物を次の如くして作つた。即ち25gのアセナフテンを氷醋酸200gに溫時溶解後冷却し、攪拌下に硝酸(d 1.4)100ccを加へ、 80°C に20分間保ち冷却して沈澱を集め、500ccのリグロインで煮沸後トルオールより再結晶して、融點最高 $220\sim 224^{\circ}\text{C}$ のジニトロアセナフテン(II)を40%收率で得た(モノニトロアセナフテン、ナフタル酸を副生した)。この物の還元によりm. p. 160°C のジアミノ化合物(III)を得た。IIIと無水フタル酸とを縮合するとフタロアセベリドン、m. p. 290°C (D)を得、蟻酸と縮合するとアセベリミジン m. p. 285°C (E)を得たが、これらの反應は1,8-ナフチレンジアミンと無水フタル酸並びに蟻酸との縮合と同様の反應であることと、4,5-ジアミノ化合物(IV)(後出)とは異なる物質であつたので、 NH_2 基はベリの位置にあり、従つてIIは5,6-ジニトロアセナフテン(A)であることを知つた。

4,5-ジアミノアセナフテン(IV)は次の如くして作られた即ち5-アセチルアミノアセナフテンをニトロ化して、m. p. 253°C のニトロ-5-アセチルアミノアセナフテンを得、次でこのものを加水分解してm. p. $222\sim 224^{\circ}\text{C}$

のニトロ-5-アミノアセナフテンを得、更に還元してm. p. $140\sim 142^{\circ}\text{C}$ のジアミノアセナフテンを作つた。このものは凡てのオルトジアミンの性質を示したことから、4,5-ジアミノアセナフテンであると説明した。このこと

は1-アセチルアミノナフタレンのニトロ化に於て、0-及びp-置換が起る一般法則から考へても了解出来ることである。Mayer及びKaufmann⁽³⁾には製法の記載はないが、5,6-ジニトロアセナフテン(A)の融點に 205°C を與へて居る。5,6-ジニトロアセナフテン(A)の合成法については既に述べたQuincke、Sachs及びMosebach⁽⁵⁾の外にMontiの文献がある。この文献はガス状態に於て反應せしめるもので、氷醋酸、エーテル、石油エーテル、ベンゼン等の溶媒を用ひ、 N_2O_4 ガスで處理すると、室溫で5-ニトロ及び5,6-ジニトロアセナフテンを生ずる。又液体の N_2O_4 では -15°C に於て既に反應し、5-ニトロ及び5,6-ジニトロアセナフテンを生ずる。

(II) 3,5-(或は3,5-)ジニトロアセナフテン(B)

Morgan及びHarrisonは、8.0gの3-ニトロアセナフテンを、30ccの硝酸(d 1.42)と15ccの發煙硝酸(d 1.5)との混合物で、 $25\sim 45^{\circ}\text{C}$ でニトロ化し、生成物(粗製品收率90%)を酢酸より再結晶して、 $205\sim 206^{\circ}\text{C}$ で分解する黄色針狀結晶のジニトロアセナフテン(V)(收率58%)を得た。このものは濃硫酸に煉瓦赤色に溶解し、前に記した5,6-ジニトロアセナフテン(A)、m. p. 216°C のそれとよく似て居るが、兩者の混融試験の結果は 184°C であつた。Vを鹽化第一錫で部分還元して得たニトロアミノアセナフテン(VI)は、赤色針狀結晶(アルコールから)でm. p. 181°C であり、5-ニトロ-3-アミノアセナフテン m. p. $199\sim 200^{\circ}\text{C}$ (3-ホルマミドアセナフテンのニトロ化による生成物の加水分解により得られるもので、明らかな鹽基性を示すので著者はこの構造を與えた)との混融試験が $158\sim 165^{\circ}\text{C}$ であつたので、VIは6-ニトロ-3-アミノアセナフテンなる構造を有するものとし、従つてVは3,6-ジニトロアセナフテン(B)であるとした(現筆者らは次に述べる様に、原著者らが5-ニトロアセナフテンのニトロ化にて得たジニトロアセナフテン(VII)がVと同一物であるとししているにもかかわらず、VIIの構造を3,6-(或は3,5-)ジニトロアセナフテンであるとして居るので、Vも3,6-ジニトロアセナフテンと斷定することは如何かと思つている。)又著者らは5-ニトロアセナフテン2gの無水酢酸(23cc)溶液を、發煙硝酸(d 1.5)3ccと無水酢酸24ccの混合溶液(ジアセチルオルト硝酸)で $-15\sim 20^{\circ}\text{C}$ でニトロ化して、73%の收量でニトロアセナフテンを得た。アルコール、トルエン、酢酸からたびたび再結晶を繰返したがm. p. $197\sim 200^{\circ}\text{C}$ の物質(VII)を得たのみで、分離が甚だ困難であつた。VIIは5,6-ジニトロアセナフテン、m. p. 216°C との混融の結果はm. p. 182°C であり、3,6-ジ

ニトロアセナフテン, m. p. 205~206°C とのそれは融點の降下を示さなかつたので, 著者らは VII は 3,6-(或は 3,5-) ジニトロアセナフテンであるとして居る。

(II) 3,8-ジニトロアセナフテン(C)

Morgan 及び Harrison は 3-ニトロアセナフテンを無水酢酸と發煙硝酸 (d 1.5) (ジアセチルオルト硝酸) とで 25°C でニトロ化した生成物を, 酢酸から再結晶して m. p. 155~156°C の褐黄色針狀結晶 (VII) (收率記載なし) を得た。このものは前頁に述べた 3-ニトロアセナフテンを發煙硝酸 (d 1.5) で 25~45°C でニトロ化し, 粗製品を還元し, その生成物を精査した結果, ジニトロアセナフテン(V) 以外に VII の存在を認めた。VII の構造については特別の證明はしてないが, 3-ニトロアセナフテンをジアセチルオルト硝酸でニトロ化した方が, 都合よく得られると云ふ事から, 3,8-ジニトロアセナフテン(C) であるとした。而してアセナフテンの無水状態でのニトロ化の際にも (C) を生成する事を知つた。即

ちこの際の粗生成物をアルミニウムアマルガムで還元し, モノアミンを分離した母液から, m. p. 167~168°C のジアミン (IX) を分離し得た。この IX はジアゾ化すると, 可溶性の明るい黄色ジアゾニウム鹽を生じた。然るに 3-アミノアセナフテン系では黄色であり, 5-アミノアセナフテン系では強い綠色乃至青色であることから, ジアミン IX は 5-アミノ系ではなく, 3,8-ジアミノアセナフテンであると推定した。

(昭和24年10月25日受理) (東京工業大學)

文 献

- (1) F. Quinche, *Ber.*, **21**, 1454 (1888)
- (2) F. Sachs & G. Mosebach, *Ber.*, **44**, 2852 (1911)
- (3) F. Mayer & W. Kaufmann, *Ber.*, **53**, 298 (1920)
- (4) G. T. Morgan & H. A. Harrison, *J. Soc. Chem. Ind.*, **49**, 413 T (1930)
- (5) L. Monti, V. Martello & V. Franco, *Gazz.*, **66**, 31 (1936) C, **1936** I, 4719

抄 録

[有機化学]

アセチレンの環化重合

其 1 シクロオクタテトラエンの合成 これはレッベ博士のシクロオクタテトラエン及び其誘導體合成の報告である。合成用觸媒としては $\text{Ni}(\text{CN})_2$ を使用し, 其製法は原報に詳細な記述がある。 $\text{Ni}(\text{CN})_2$ 50g, カーバイド 50g 又は對應量のエチレンオキサイドを, テトラヒドロフラン 2 l 中に懸垂した物をオートクレーブに入れ, 窒素で稀釋したアセチレンを加へ, 60~70°C, 15~20 atm で 30~60 時間反應させれば, ベンゼン 30~50g, シクロオクタテトラエン(I) 320~400g を得る。シクロオクタテトラエンは沸點 142~3°C, 融點 -7°C で Willstaetter の記載と一致する。

シクロオクタテトラエン 10.4g を-Pd 炭素を觸媒とし, 常溫, 常壓で接觸還元, 又は Cr-Ni 觸媒で 80~100°C, 100 atm で接觸還元を行へば, シクロオクタ(II) 9.0g

を得る。沸點 143°C. 融點 9~10.5°C である。又メタノールを溶媒とし, 1% Pd-CaCO₃ を觸媒とし 30°C で還元すれば, シクロオクタテトラエン 30g からシクロオクテン(III) 26.4g を得る。沸點は 12mm で 34°C である。次にシクロオクテンをアセトン中過マンガン酸加里で 0~10°C で酸化すると, 40~60% の收率でスベリン酸を得る。又この酸化を 65% 硝酸又は無水クロム酸-醋酸で行つても同様の收率を得る。

シクロオクテンに $\text{Ni}(\text{CO})_4$ を觸媒としてオキソ反應を行へば, シクロオクチルカルボン酸を得る。其他シクロオクタテトラエンよりフェニルアセトアルデヒド, 2-ブロムエチルベンゼン等多數の化合物の合成を行つて居る。(W. Reppe, *Ann.*, **550**, 1 (1948); *C. A.*, **43**, 6194 (1949)) (村井准)

其 2 シクロオクタテトラエン合成の際樹脂狀化合物が副生する。レッベ博士等はこれを分析した結果, 少量のアズレン及びナフタリン系炭化水素を得て居る。(W. Reppe, *Ann.*, **550**, 93 (1948); *C. A.*, **43**, 6202 (1949)) (村井准)

其 3 環化重合觸媒の研究 アセチレン, アルキルアセチレン又は $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-$ の様な型の化合物を, 3 分子重合させ環狀化合物を合成する觸媒として, 有機金屬