と混融して融點の變化を來さなかつた。

本研究は岩本教授の御指導により行つた。又研究費は

文部省科學研究費による所が多かつた。特に記して感謝の意を表する。(昭和 24 年 8 月 23 日受理)

羊毛防虫劑の研究(第Ⅳ報)

Eulan RHF 及び F の構造に就て

Studies on the Moth-Proof Agents for Wool. IV. On the Constitution of "Eulan RHF" and "Eulan F"

松井 弘次・上田 英二

Kohji Matsui and Eiji Ueda

(桐生工業専門學校染料化學研究室)

著者等は既に第1報及第3報に於て、IG社發賣の羊毛防虫劑 Eulan NK, BL, WD 及 Neu の構造を明にしたが、引續き Eulan RHF の構造を明にする事が出来たのでここに報告する。Eulan RHF は主として酸性染料と同浴にて處理して、染色と同時に防虫効果を與へるために用ひられたものである。外觀白色粉末狀の結晶にして水に可溶、水よりよく再結晶し得る。市販品を水より再結晶して殆ど純粹な結晶を約 85% 得た。殘部は殆ど無機質であつた。空氣中に放置すると、殊に加熱すると表面が淡赤褐色に着色した。融點はなく、加熱すれば分解燃焼しフェノール性の臭氣を發した。燃焼殘渣を残し、灰分からはナトリウムを検出し得た。水溶液に鹽酸を加へると白色結晶性沈澱を生じた。此物は水に難溶アルカリに易溶、酒精に可なりよく溶解し、稀酒精より再結晶して m. p. 226~227.5°C の針狀結晶を得た。この結晶は鹽素を含み、硫黃、窒素共になく、鹽化第2鐵にて水溶液は紅紫色に呈色した。水溶液は酸性を呈し青色リトマスを赤變した。以上の性質から、該化合物中には $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{Cl}$ を含有するものと推定された。乾溜すれば赤く着色したフェノール性の溜出物を得たが收量は極めて少量であつた。之に反しアニリンとニトロベンゾールの混合物中に溶解し煮沸したるに、脱炭酸が起つて 68% の收率を以てフェノール性の物質を得た。この物質の主成分は、b. p. 225~229°C, m. p. 44~46°C のフェノール性物質で鹽素を含んで居り、その沸點より推定すればクロルクレゾールと考へられた。依つてデメチル硫酸にてメチル化した後過マンガン酸カリにて酸化して m. p. 81~82°C の酸を得た。この酸性物質の融點は、5-クロルサリチル酸のメチルエーテル、m. p. 81~

82°C と一致した (Peratoner, Condorelli, G., 23, I, 211)。従つて酸化及びメチル化前のフェノール性物質は 5-クロル-*o*-クレゾール, m. p. 49°C, b. p. 222~225°C (Peratoner, Condorelli, 前出) と推定せられた。依つて 5-クロル-*c*-クレゾール, m. p. 48°C を合成し之と m. p. 46°C の分解生成物とを混融試験をしたが融點の降下を見なかつた。従つて脱炭酸前の m. p. 226~227°C の化合物は *o*-クレゾチン酸の鹽素誘導體であらうと考へられ、*o*-クレゾチン酸を鹽素化して得た m. p. 226~227°C の化合物と混融の結果、両者は全く同一物である事が判つた。即ち、m. p. 226~227°C の含鹽素酸性物質はクロル-*o*-クレゾチン酸にして、Eulan RHF はそのソーダ鹽である。

Eulan F の構造に就て

Eulan F は 1921 年の I G 社發賣にかかる羊毛防虫劑にして、Eulan 中最も古い製品である。罐入元封の市販品を入手して試料とした。市販品は無色粉末状をなし水に対する溶解度は極めて悪く、種々の有機及無機化合物の混合物で、有効成分は珪弗化イオンであると考へられた。即ち有機化合物の含有量は少量で、而も少くとも 2 種類はあり、何れも水に可溶な鹽でハロゲンを含まず、硫黄を含有した。兩者は水に対する溶解度の僅な差で分離し得、何れもスルホン酸の鹽と推定された。溶解度大な化合物は、乾燥後過剰のチオニルクロリドと煮沸してスルホン酸鹽化物を作り、アニリンと反應せしめ酒精より再結晶して m. p. 108~109°C の結晶を得た。これはベンゾール・スルホン酸のアニリド (Ginzberg, *Ber.*, 36, 2706; m. p. 108.5~109°C) と一致し、合成品と混融の結果その誤でない事を確めた。

溶解度の小さな方は、(1) 苛性カリと熔融の結果フェノール性物質を得た。これは水よりの再結晶で m. p. 250~253°C の針狀結晶となつた (O. Fisher, Bauer, *J. pr.*, [2] 94, 13; m. p. 258°C)。

(2) (1) によつて得た結晶を過剰の無水醋酸と煮沸反應せしめて淡黄色の結晶を得た。これは酒精より再結晶して m. p. 159~160°C のアセチル誘導體を得た (Bernthsen, Semper, *Ber.*, 20, 938; m. p. 159~160°C)。

(3) 原化合物を過剰のチオニルクロリドと煮沸反應せしめて得た酸鹽化物は、ベンゾールより再結晶して m. p. 182~183°C となつた (H. E. Armstrong, *Ber.*, 15, 205; m. p. 183°C)。

以上の性質より原化合物はナフタリン-1, 5-ジスルホン酸と推定された。依つて、別にナフタリン-1, 5-ジスルホン酸クロリド m. p. 182~183°C を合成し、(3) の化合物と混融の結果推定の誤でない事を確認した。併し之等の化合物に防虫効果を期待する事は困難である。

一方無機化合物は陰イオンとして、 Cl^- , SO_4^{--} の他に SiF_6^{--} を含有する事を認めた。陽イオンとしては Na^+ , NH_4^+ , Al^{+++} , Zn^{++} , Fe^{+++} の他に Cd^{++} を檢出した。以上の結果から判斷すると、之等の中防虫効果を期待出来るのは SiF_6^{--} のみであつた。但し筆者は Ca^{++} に就ては防虫効果との関連性を未だ調べてない。併し何れにせよ Eulan F は無機化合物を主體とした羊毛防虫劑であり、筆者等の研究の對象としては除外してあるためこれ以上の追求は中止した。

實驗の部

Eulan RHF の精製 I G 社發賣の罐入元封のものを入手し試料とした。水より再結晶して容易に精製し得た。市販品は相當純粹であつて、その 20g より約 17g の精製品を得た。残渣は無機質であつた。水溶液に鹽酸を加へて得た白色沈澱は稀酒精より再結晶して m. p. 226~227.5°C の針狀結晶となつた。鹽素を含み、硫黄、窒素を含まず、水に難溶で水溶液は青色リトマスを赤變し、鹽化第 2 鐵溶液にて紫色に呈色し、炭酸ソーダ溶液には冷時易溶であつた。

脱炭酸 上記 m. p. 226~227.5°C の酸性物質 32.0g をアニリン 30g とニトロベンゾール 150g の混合物と共に還流冷却器下に 6 時間煮沸し、冷却後 10 % 苛性ソーダ水溶液 300cc を以て 3 回に分けて抽出し、水溶液の部分と分離後水蒸氣蒸溜して、含有する少量のアニリン及びニトロベンゾールを溜去した後、濃鹽酸を以て酸性としたのに油狀物質を分離した。エーテルを以て油狀物質を抽出し、無水硫酸ソーダを以て乾燥後エーテルを溜去して淡褐色粘稠な油狀物質 22.0g を得た。原物質の 68.7%, 理論値の 92 % に當る。之を常壓に於て蒸溜して次の各溜分に分けた。b. p. (i) ~225°C 0.4g (ii) 225~229°C 18.5g (iii) 229°C 以上 1.0g

残渣は樹脂狀物質であつて、(ii) は放置すれば固化し、之を石油エーテルより 2 回再結晶して m. p. 44~46°C の無色針狀結晶を得た。一般有機溶劑に易容、水に不溶、苛性アルカリ水溶液によく溶解し、鹽素を含有し第 2 鹽化鐵溶液にて紫紅色に呈色した。Schotten-Baumann 法により、この結晶の苛性ソーダ性水溶液を鹽化ベンゾイルと強く振盪してベンゾエートを作り、之を稀酒精より再結晶して無色結晶を得た。m. p. 72~73°C

メチル化 (ii) の溜分 7.0g をとり、10% 苛性カリ水溶液 30cc とジメチル硫酸 5.0cc で烈しく振盪後エーテルにて抽出、水洗後乾燥しエーテルを溜去して 4.8g の油狀物質を得た。之を蒸溜するに b. p. (1) 170~210°C 0.2g (2) 210~211°C 4.2g を得た。

酸化 上記 (2) の溜分 1.0g をとり、過マンガン酸カリ 2.2g を水 40cc に溶解した溶液を以て還流冷却器下煮沸酸化した。反應後二酸化マンガンを濾別し、濾液を約半量に蒸發濃縮後鹽酸にて酸性としたるに、油狀物質を分離し放冷せば固化した。收量 0.8g、水より再結晶して m. p. 81~82°C となつた。

5-クロル-0-クレゾール アセト-0-トルイヂッドを鹽素化して (Reverdin, Crépieux, *Ber.*, 33, 2499), m. p. 140°C の 5-クロル-0-アセトトルイヂッドを得、之を酒精性カリで加水分解して b. p. 240°C の 5-クロ

ル-オトルイデンを得た。斯くして得た p- クロル-オトルイデン 3.7g を濃硫酸 8.0g 及水 38cc 中に溶解せしめ、氷冷下 2.0g の亜硝酸ソーダ及水 10cc の溶液を以てジアゾ化した。反応後硫酸銅 1.0g、水15ccの溶液中にジアゾ溶液を注入し、徐々に加温分解せしめた。之を水蒸気蒸溜に附し、溜出物をベンゾールで抽出、乾燥後溶媒を溜去し 2.0g、の油状物質を得た。之を蒸溜して次の各溜分を得た。b. p. (1)~225°C 0.5g, (2) 225~228°C 0.5g, (3) 228~230°C 0.5g 何れの溜分も放置せば固化した。(2)の溜分を石油エーテルより 2 回再結晶して m. p. 48~48.5°C の結晶を得た。このものは先に Eulan RHF より得た分解生成物 m. p. 46°C と混融して融點の降下を見なかつた。即ち、先に得た分解生成物 m. p. 44~43°C は 5-クロル-0-クレゾールであつた。

0-クレゾチン酸の鹽素化 0-クレゾチン酸(m. p. 163°C) 5.0g を氷醋酸 95g に溶解し、水で冷却しながら鹽素を導入吸収せしめ、2.4gの増量を見て鹽素の通過を中止した。溶液は放冷により針狀結晶を析出した。之をそのまま濾過、收量 4.2g、後稀酒精より再結晶して m. p. 226~227°C の結晶を得た。これは Eulan RHF よりの酸性物質 m. p. 226~227.5°C と混融の結果全く同一物である事が判つた。従つて市販品としての Eulan RHF はクロル-0-クレゾチン酸のソーダ鹽である。

本研究に當つて岩本教授の御指導御援助を賜つた。尙、研究費は文部省科學研究費によつたものであり、試料は濱野纖維株式會社の御提供に依つた。併せて感謝の意を表する。(昭和 24 年 8 月 23 日受理)

第2回工業技術研究發表會講演募集

わが國經濟の自立に重要な役割を有する工業技術に對する認識を深め、且技術水準の向上を圖るために、今般下記要領により第2回工業技術研究發表會を開催する。廣く一般より工業の應用研究、工業化試験等の研究發表講演を募集するから、奮つて多數應募されたい。

なおこれと同時に外國文獻、資料等による海外工業技術の紹介が行われる。

昭和24年12月

工業技術廳

要 領

1. 目 時 昭和25年5月
2. 會 場 札幌、東京、名古屋、大阪、福岡地區

3. 募集要領

(1) 項目選定の基準

工業に應用するための應用研究又は生産工程における工業技術の改善改良の研究等(不成功に終つた研究の發表も可)

- (2) 發表會及外國技術の紹介は下の部門別に行う。機械、金屬、電氣、化學、纖維、燃料、醱酵、工藝、地質、鑛山、建築、土木部門
- (3) 講演時間は 30 分以内
- (4) 講演要旨(約 250 字以内、口語體、横書)を申込の際必ず添附のこと
- (5) 申込講演の取捨、講演日の割當、時間の短縮等は工業技術廳に一任されたい
- (6) 講演申込先 東京都千代田區三年町一番地

工業技術廳調査課

- (7) 講演申込期日 昭和25年2月28日

講演申込方法の詳細は工業技術廳調査課に問い合わせられたい