4, 4'-Bis-(p-aminobenzoylamino)-stilbene-2, 2'-disulfonic acid のケーキ 100g を熱湯 2l に溶解し、之を前述の如く活性炭処理して、脱色、精製を行い、次に之に飽和食鹽水 1l を加え 80°C で攪拌を続けると、スルホン酸の微粒が析出し始める。注加後尚 30 分攪拌を続け次に 50cc の無水醋酸を 30 分かけて滴下し、滴下終了後更に 1 時間攪拌を繼續す。(78°~80°C) 次にソーダ灰 45g を加えて中和し、食鹽 150g を加えて鹽析し一夜放置後濾過する。かくすれば濾過は非常に容易となり、濾過時間が短縮され、而もアセチル化の際起る急激な粘度増加による攪拌の困難化を防ぎ得る。従つて濾過の容易化のみならず、攪拌の容易化の點に於ても非常に役立つ。

濾過、乾燥したものは美麗な黄色を呈す、收量 48g
尚上記食鹽水(飽和)添加量は 500cc では殆ど効果なく、2l の場合は 1l の場合と濾過の容易化の點からは殆ど變らない。尚、食鹽の儘で添加する事は、その中の混入物が製品中に入る爲と、食鹽添加量コントロールの不便から効果はあるが、餘り薦められない。

總 括

螢光漂白劑 Na-4, 4'-Bis-(p-acetylamino)benzoylamino)-stilbene-2, 2'-disulfonate の製造に於て操作上、或は製品の品質上改善を望まれるアセチル化液の濾過の容易化、及び製品の色調の改良について研究し、簡単な方法でこの目的を達する方法を考案した。

(昭和 26 年 5 月 8 日受理)

無水フタル酸と芳香族化合物のフリーデル・クラフツ反應に依る縮合生成物に關する研究 (第 4 報)

1, 2-ベンザンスラキノン及び 1'-ナフトイル -2-ベンゾエ酸のモノニトロ化物に就て

Studies on the condensation between phthalic anhydride and various aromatic compounds by Friedel-Crafts' reaction. (IV)

The mono-nitro compounds of 1, 2-benzanthraquinone and 1'-naphthoyl-2-benzoic acid.

角 田 隆 弘*

Takahiro Tsunoda

要旨 1) 1, 2-ベンザンスラキノンをモノニトロ化した際得られる 1'-ニトロ-1, 2-ベンザンスラキノンの異性體、(mp 250~1°C) の構造が 4'-ニトロ-1, 2-ベンザンスラキノンである事を證明し、その還元生成物 4'-アミノ-1, 2-ベンザンスラキノンの融點は文献の 215°C は誤りで、mp 252.5~3.5°C である事を示した。

2) 1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸をニトロ化して mp 244~5°C (分解) のモノニトロ化物を得、その吸収スペクトルを測定し 8'-ニトロ-5'-ブromo-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸の吸収曲線と類似している事及び其の還元生成物 (mp 220.5~2.5°C) が (A) である事から、それが 8'-ニトロ-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸である事を證明した。

(1) 1, 2-ベンザンスラキノンのモノニトロ化物

1, 2-ベンザンスラキノンのモノニトロ化物に就ては、R. Scholl の文献があるのみである。Scholl は I をニトロ化し mp 277~8°C と mp 250~1°C の二種のモノニトロベンザンスラキノンを得、前者が 1'-ニトロ-1, 2-ベンザンスラキノンの (II) である事を證明したが、後者は

4'-ニトロ-1, 2-ベンザンスラキノンの (III) であらうと想像し、又それを還元して mp 215°C の 4'-アミノ-1, 2-ベンザンスラキノンと考えられる物質を得たが、いづれも構造を確定する事が出来なかつた。

著者はナフタリンと無水フタル酸をフリーデル・クラフツ反應に依り縮合させて得たナフトイル-2-ベンゾエ酸を脱水閉環し、得られた 1, 2-ベンザンスラキノンの (I) を Scholl の方法により氷醋酸と無水醋酸の混合溶媒中で發煙硝酸によりニトロ化し、II を 45.3%, III を 10.7%

*東京工業大學染料化學研究室

の収量で得た(いずれも未精製物の収量)。

次でⅢを Scholl 同様フェニール・ヒドラジンにより還元したるに, Scholl の場合よりも融點の高い mp252.5~3.5°C のアミノベンザンスラキノン(Ⅳ)を得た。

そこでⅢ及びⅣの構造を確定するため, E. H. Johnson²⁾等の方法により1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸を臭素化し, 構造既知の5'-ブromo-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸(Ⅴ)(mp201~2°C)を合成し, これをアミノリシスして5'-アミノ-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸(Ⅵ)(mp233~3.5°C分解)を得, 更に濃硫酸で脱水閉環し4'-アミノ-1,2-ベンザンスラキノン(mp248.5~9°C)を得た。これを先にニトロベンザンスラキノンの還元により得たるアミノベンザンスラキノン(Ⅳ)と混融試験の結果融點降下を示さず同一物質であつた。

以上の結果からⅣは4'-アミノ-1,2-ベンザンスラキノン(mp252.5~3.5°C)であり, 従つてⅢは4'-ニトロ-1,2-ベンザンスラキノンである事を確定し得た。

(2) 1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸のモノニトロ化合物

1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸のモノニトロ化合物に関する文献は未だ見當らない。たゞそのハロゲン誘導體のモノニトロ化合物に就て E. H. Johnson 等の報告があるだけである。

著者は1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸をニトロ化し, 83.7%の収量で mp244~5°C(分解)のニトロナフトイル-2-ベンゾエ酸を得た。

この化合物のニトロ基の位置を決定するため, アルコール溶液の吸収スペクトルを測定し, 別に E. H. Johnson²⁾等の方法により5'-ブromo-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸(Ⅴ)をニトロ化して得た

構造既知の8'-ニトロ-5'-ブromo-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸(Ⅸ)(mp254~5°C分解)の吸収スペクトルと比較したるに, いずれも明瞭なる吸収帯を示さず, 夫々約2750Å及び3380Åに中心を有する吸収の肩を示し(1圖), 後者は少々長波長側に移つてゐるが, これはBr-置換基によるものと考えられ(2圖に1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸と5'-ブromo-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸のアルコール溶液の吸収スペクトルの比較を示した。), 従つてこの二つの吸収曲線が殆ど一致している事は兩ニトロ化合物のニトロ基の位置が等しい事を示し, 上に得たるニトロナフトイル-2-ベンゾエ酸はⅦである事が推定せられたが, 更にこれを硫化ソーダで處理し, ニトロ基を還元して得られた mp220.5~2.5°C(分解)の還元生成物は亜硝酸によりジアゾ化を受けず, 遊離アミノ基の存在は認められなかつた。又元素分析の結果はⅧの構造の理論値と最もよく一致した。

以上の結果から1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸のニトロ化により得られたモノニトロ化合物は8'-ニトロ-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸(Ⅶ)であり, 其の還元生成物はⅧである事を確定し得た。

第 1 圖

尙 VII 及び VIII を濃硫酸と夫々 140°C (磷酸の存在, 1 時間半) 及び 60°, 100°, 200°C (各 30 分間) で処理し, 又無水鹽化アルミニウムと夫々 140°C (1 時間) 及び 170°C (10 分間) で加熱熔融反應せしめたが, いずれも閉環生成物は得られなかつた。

又 5'-アミノ-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸 (VII) 及び

第 2 圖

第 3 圖

VII のアルコール溶液の吸収スペクトルを測定した結果, 夫々 λ 3720 Å 及び 2940 Å に吸収極大を示した (3 圖)。

実験の部

1. 4'-ニトロ-1,2-ベンザンスラキノンの還元

Scholl の方法により合成した mp 250~1°C の 4'-ニトロ-1,2-ベンザンスラキノン 0.27g をフェニール・ヒドラジン 2g と煮沸還元し, 生成した mp 229°C の暗赤色沈澱 0.24g をベンゼンより再結晶を繰返し, 赤紫色針状結晶を得た。

試料 4.744mg N₂ 0.197cc (11°C, 761mm)

測定値 N 5.00%

理論値 C₁₈H₁₁O₂N N 5.12%

こゝに得られた 4'-アミノ-1,2-ベンザンスラキノンは mp 252.5~3.5°C にして, 水には不溶アルコール及び氷醋酸には熱時赤紫色に溶解する。

2. 5'-アミノ-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸の合成

Johnson 等の方法により合成した mp 196~6.5°C の粗 5'-ブromo-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸 1g を, 28% アモニア水 23cc, 結晶硫酸銅 0.2g と封管中で 210~5°C で 12 時間加熱した後, 反應液を十分鹽酸性として未溶解物を濾別し濾液を醋酸ソーダで中和して, mp 207~8°C の褐色沈澱 0.3g を得た。これをアルコールより再結晶を繰返し, 5'-アミノ-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸の黄色結晶を得た。

試料 4.133mg N₂ 0.176cc (27.3°C, 764.5mm)

測定値 N 4.84%

理論値 C₁₈H₁₃O₃N N 4.81%

この物質は mp 233~3.5°C (分解) にして, ベンゼンには難溶だが熱氷醋酸には黄色に溶解し, 濃硫酸呈色は黄色である。吸収スペクトル測定の結果は 3 圖。

3. 5'-アミノ-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸の濃硫酸處理

mp 223~4°C (分解) の粗 5'-アミノ-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸 0.1g を 95% 硫酸 5cc と 20 分間 130~40°C で攪拌反應させた後, 常法の如く處理してアルカリ不溶性の赤紫色沈澱 (mp 239~41°C) 0.05g を得た。收量理論の 53%。これをベンゼンより再結晶し, 得た mp 248.5~9°C の暗赤紫色結晶を, 先に 4'-ニトロ-1,2-ベンザンスラキノンを還元して得た mp 252~3.5°C の 4'-アミノ-1,2-ベンザンスラキノンと混融試験の結果, 融點降下を

示さず同一物質であつた。

4. 1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸のニトロ化

mp161~5°C の粗 1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸 18.5g を發煙硝酸 (比重 1.51) 260cc, 氷醋酸 200cc, 無水醋酸 52cc 及び尿素 1.8g の混合溶液中に 0°C で 30 分間に徐々に加え, 更に 20°C で 4 時間半攪拌反應させた後, 氷水中に注加して mp192~4°C (分解) の暗黄色沈澱 17.5g を得た。收量理論の 83.7%。これをクロルベンゼンより再結晶を繰返し 8'-ニトロ-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸の微黄色針状結晶を得た。

試料	21.53mg.	CO ₂	53.01mg	H ₂ O	6.33mg
測定値		C	67.01%	H	3.28%
理論値	C ₁₈ H ₁₁ O ₅ N	C	67.20%	H	3.40%
試料	29.03mg	N ₂	1.131cc (19.7°C, 765.0mm)		
測定値		N	4.52%		
理論値	C ₁₈ H ₁₁ O ₅ N	N	4.36%		

この物質は mp244~5°C (分解) にして, アルコール及び氷醋酸に可溶, ベンゼンに難溶で, 濃硫酸呈色は赤色である。アルコール溶液の吸収スペクトル測定の結果は 1 圖。

尚 1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸 5g を濃硫酸 (比重

1.828) 28.5g に溶解し, これを發煙硝酸 (比重 1.51) 1.3g と濃硫酸 3.7g の混酸を用いてニトロ化した場合, mp96~104°C の粗生成物の沈澱 7.5g を得, これをベンゼンより再結晶し mp232~8°C (分解) の 8'-ニトロ-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸の結晶 0.6g を得た。

5. 8'-ニトロ-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸の還元

mp235~6°C の粗 8'-ニトロ-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸 6.4g を結晶硫化ソーダ 26g, 水 80cc と 1 時間半煮沸, 放冷後濾過し, 濾液を鹽酸で中和して得た黒褐色樹脂状物を 10% 鹽酸と煮沸抽出し, 抽出液を濃縮放冷して淡褐色針状結晶 (分解% 330°C 以上) 2.8g を得た。これは還元生成物の鹽酸鹽と考えられる。この結晶を稀苛性ソーダ溶液に溶解し, 再び醋酸で中和して mp206~7°C (分解) の暗黄色沈澱 2.18g を得た。收量理論の 40.3%。これをアルコールより再結晶を繰返し黄色結晶を得た。

試料	20.55mg	CO ₂	59.13mg	H ₂ O	7.18mg
測定値		C	78.64%	H	3.90%
試料	3.779mg	N ₂	0.154cc (17°C, 752.0mm)		
測定値		N	4.75%		

		C	H	N
測定値		78.64%	3.90%	4.75%
計算値	(VIII) C ₁₈ H ₁₁ O ₅ N	79.09%	3.69%	5.12%
計算値	C ₁₈ H ₁₃ O ₅ N	78.54%	4.72%	5.09%
計算値	C ₁₈ H ₁₃ O ₃ N	74.22%	4.46%	4.81%

分析の結果は VIII の構造の理論値と最もよく一致した。この物質は mp220.5~2.5°C (分解) にして, 氷醋酸にはよく溶解し, ベンゼン及び水には難溶である。濃硫酸呈色は黄色。吸収スペクトル測定の結果は 3 圖。

6. 5'-ブromo-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸のニトロ化

Johnson 等の方法により 5'-ブromo-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸 8g を混酸でニトロ化し, 得たる mp180~3°C (分解) の粗生成物 13g を氷醋酸より再結晶を繰返し, 8'-ニトロ-5'-ブromo-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸の白色纖維状結晶を得た。

試料	19.70mg	CO ₂	38.85mg	H ₂ O	4.05mg
測定値		C	53.78%	H	2.29%
理論値	C ₁₈ H ₁₀ O ₅ NBr	C	54.00%	H	2.00%
試料	31.03mg	N ₂	1.016cc (23.3°C, 764.8mm)		
測定値		N	3.66%		
理論値	C ₁₈ H ₁₀ O ₅ NBr	N	3.50%		
試料	24.84mg	N/50 Ag NO ₃	3.146cc		
測定値		Br	20.23%		
理論値	C ₁₈ H ₁₀ O ₅ NBr	Br	20.00%		

この物質は mp254~5°C (分解) (Johnson 等の得たものは mp230~2°C) で, アルコールには熱時可溶, ベンゼンには殆ど溶解しない。濃硫酸呈色は赤桃色である。

アルコール溶液の吸収スペクトル測定の結果は1圖。

總 括

(i) 1,2-ベンザンスラキノンのモノニトロ化の際得られる1'-ニトロ-1,2-ベンザンスラキノンの異性體の構造が、4'-ニトロ-1,2-ベンザンスラキノンである事を證明した。

(ii) 1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸をニトロ化し、其のモノニトロ化物が8'-ニトロ-1'-ナフトイル-2-ベンゾエ酸である事を證明し、又其の還元生成物の構造を決定した。

終りに本研究に御指導を賜つた林茂助教授、分析を行つて下さつた青柳榮吉氏並びに吸収スペクトル撮影に便宜を與えられた近藤幸雄氏に對し厚く感謝の意を表する次第です。尙本研究は文部省科學研究助成費によつた。併せて謝意を表します。(昭和26年6月5日受理)

文 献

- 1) R. Scholl, *Ber.*, **44**, 2370~4 (1911)
- 2) E. H. Johnson, V. Weinmayr & R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3289~95 (1932); A. P. 1,917,285, 1,917,286;

無水弗化水素酸の實驗室的製造

Laboratory Method of Anhydrous Hydrofluoric Acid.

舟 阪 渡*・河 根 誠*

Wataru Funasaka

Makoto Kawane

中井次郎丸*・渡 邊 信 淳*

Jiromaru Nakai

Nobuatsu Watanabe

I. 緒 言

戦時中米國において原子爆彈製造のために弗素化學は著しく發達して工業的取扱ひを受けるに至り、さらに今日では米英ソ等において非常な進展をみつゝある。こゝに取扱ひ無水弗化水素酸(無水弗酸)(Anhydrous hydrofluoric acid, 略して AHF)は弗素化學、特に有機弗素化學における基本原料の一つとして重要なものであるから、我々は先ずこの製造並びに取扱ひ等について研究を行つた。

AHF は既に英米では工業的に生産されているが、我々は實驗室的仕事から始めなければならない。AHF の實驗室的製造については Ruff,²⁾ Argo,³⁾ Simons,⁴⁾ Fredenhagen 及 Cadenbach,⁵⁾ Klatt⁶⁾ 等の文献が簡単に觸れているに過ぎない。このうち最も容易に行ふことが出来ると思われる Simons の方法、即ち、HF と KF の混合物(KHF₂)から、電解的に水を分解して完全に脱水し、AHF を溜出する方法を採用した。酸素の分解電壓に比して弗素のそれは極めて高く、標準單極電位は酸素及び弗素について夫々 1.22V 及び 2.85V で、その差は約 1.6V に及んでいる。従つて水の電解が終り、弗素の發生が始まつたとき、完全に脱水が行われたことになる(酸素過

電壓が弗素の電解電位までは達しない)。この方法によれば、比較的低い温度において操作出来、HF の損失も極めて少ない上に鹽化物等の不純物も除去される。従つてかゝる Simons の方法は實驗室で AHF を造るには好適であるが、これを實施するには、同氏の文献は記載が簡單で不充分であるので、我々はかゝる方法を追試し、これを實施するに當つて製造法一般に亘つての諸條件、電解脫水に當つての諸因子の影響等を調査し、同時に AHF の分析やその取扱ひ等について種々の經驗を積み、今後 AHF を用いて有機弗素化合物等を合成する場合に資する事を目的とした。以上の中、電氣化學的に問題となる點については一括して關係學術雜誌に發表し、こゝには主として AHF の製造法、取扱上の注意等について述べる。

II. 製 造 法

AHF の沸點は 19.5°C で、下式のように完全に無水にした酸性弗化カリを熔融して蒸溜すれば得られる。

即ち、蒸溜容器に KF を入れ、これに HF(市販)を加え、容器を加熱して水分の大部分を蒸發させた後、電解によつて完全に脱水し、温度を上げて蒸溜すればよいのである。

*京都大學工學部工業化學教室