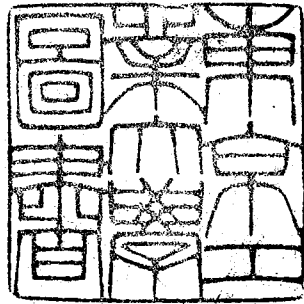


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ナフタル酸誘導体の合成的研究
Title(English)	
著者(和文)	笠井俊保
Author(English)	
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:不明, 授与年月日:1962年3月27日, 学位の種別:論文博士, 審査員:鶴岡 信三
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:不明, Conferred date:1962/3/27, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

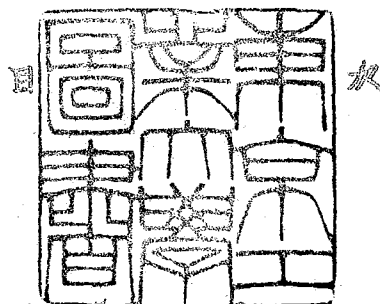


ナブタル炭素管体の合成的研究

炭素管体

東京工 業大学	160099
------------	--------

結 論



第1編

ナフタル酸誘導体の研究

第1章	4-ニトロナフタル酸イミドのホフマン分解	8
第2章	4-ニトロナフタル酸を水物と0-7エニレンジアミンとの縮合	20
第3章	4-クロルナフタル酸を水物と0-7エニレンジアミンとの縮合	31
第4章	4-メトキシナフタル酸を水物と0-7エニレンジアミンとの縮合	41
第5章	総 括	52

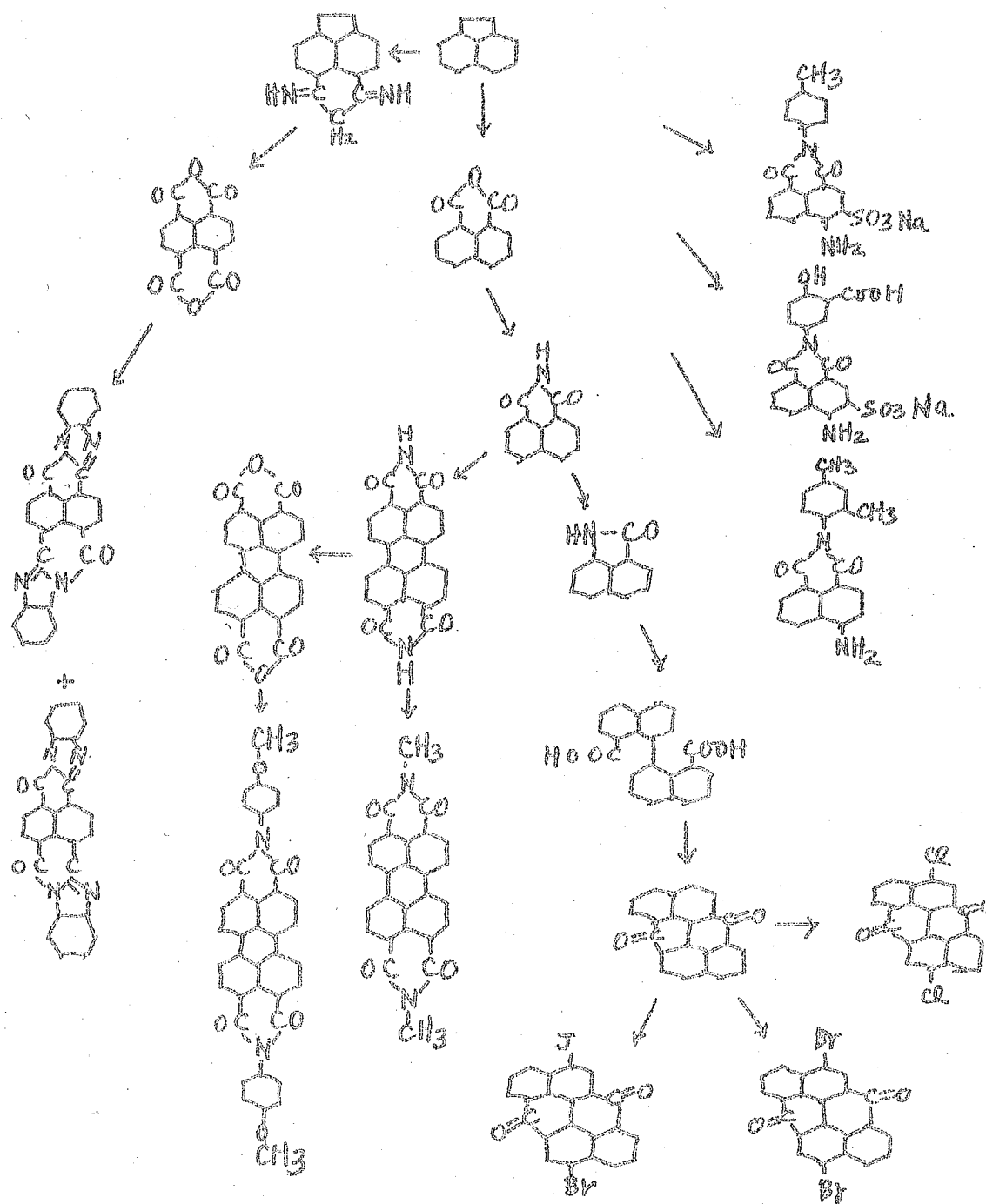
第2編

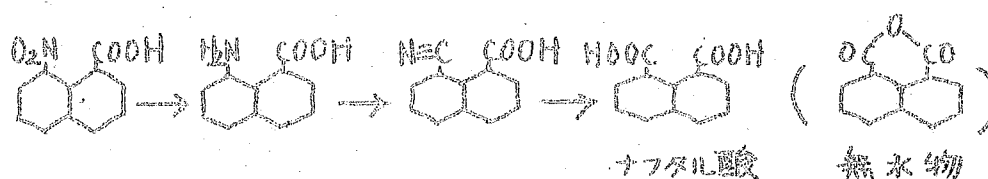
アセナフテン系分岐原料の研究

第1章	アルユキレナフタル酸イミド誘導体の合成	57
第2章	ナフトイレンベンゾイミダゾール誘導体の合成	74
第3章	ナフトロペリノン誘導体の合成	82
第4章	フトロペリノン誘導体の合成	87
第5章	アセナフトフトロペリノン誘導体の合成	94
第6章	アセナフトナフトロペリノン誘導体の合成	98
第7章	4,5-ジアミノナフタル酸イミド誘導体の合成	101
第8章	総 括	119

結 語

* A. Behn 教授の "W.A. Mozart のピアノ奏法とその後継者たち" を聴く。

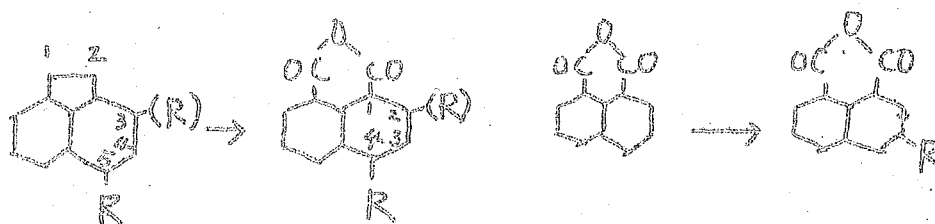




※ 2 図

このナフタル酸は2つのカルボキシル基が互いにベリ位にあるため、 $140\sim 150^{\circ}\text{C}$ に加熱すると容易に1分子の水を失って無水物を生ずる。また、そのカルシウム塩を石灰と混じって蒸留すれば、脱カルボキシル化をおこしてナフタリンを生ずる。

ナフタル酸誘導体の中、ベリ位に置換基を有するもの、2-および(または)7位に置換基を有する化合物はその構造から推察されるように相当するアセナフテン誘導体の酸化によって容易に得られ、また3-および(または)6位に置換基を有するものは、その多くはナフタル酸から直接または間接に合成されている。



※ 3 図

現在までに構造が確認されているナフタル酸誘導体の中主なものは、ニトロ、アミノ、アセチルアミノ、ハロゲン、オキシ、およびスルホン酸誘導体等がある。

しかし、これらの誘導体についての報告は、いずれも、これらの誘導体の合成条件や物性についての報告に止まり、ナフタリン核に導入されている置換基が、やはり位に結合している2個のカルボニル基の酸素原子に如何に影響をおよぼすかと言う点については全く報告されていない。

すでにのべたように、ナフタル酸が有用な化合物の基本体であり、橋来このものを出発原料として多くの有用な化合物が合成されることを考えると、ナフタリン核に結合している置換基により両カルボニル基が如何に影響されるかを研究することはこの方面の最も重要な且つまた緊急を要する課題であると思つても過言では無い。

筆者は、この点に着目し、いくつかのナフタル酸誘導体を合成し、これらの誘導体のナフタリン核に結合する置換基が、両カルボニル基におよぼす影響を解明し、或る程度の知見を得、さらにこれら2研究結果を基礎にして、ナフタル酸を基本体とする文献未載のナフタル酸イミド誘導体、イミダゾール系誘導体、ペリノン系誘導体などを多数合成し、合成繊維用分散染料としての諸性質を明らかにした。

本論文は2編からなり、第1編においては、ナフタリン核に結合する置換基の両カルボニル基におよぼす影響を検討する目的で、ナフタル酸イミド誘導体に木フマン介解を適用し、両カルボニル基におよぼす置換基の影響を生成するナフトスチリル誘導体から論じ、さらにナフタル酸誘導体と0-フェニレンジアミンとの縮合反応により、ナフトイレンベンゾイミダゾール誘導体を合成し、生成が当然考えられる2種の異性体の構造を確證し、その生成割合、色調などから置換基の影響を論じ、第2編においては、第1編記載の研究を基礎に、蛍光増白染料、黄色、とう色、赤色、紫色、および青色系分散染料を合成し、構造と色調との関係を論じ、溶解性および堅牢性についても言及した。

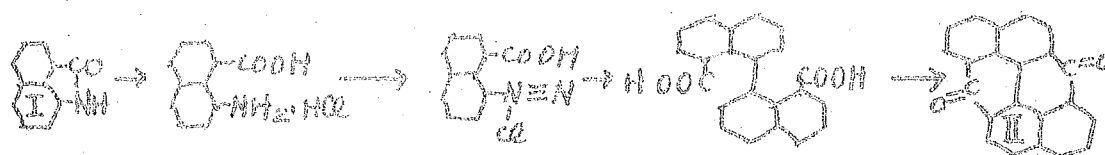
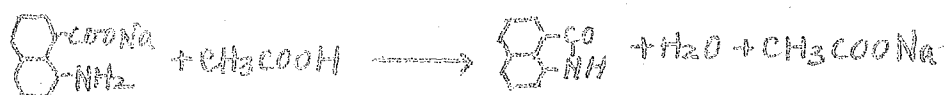
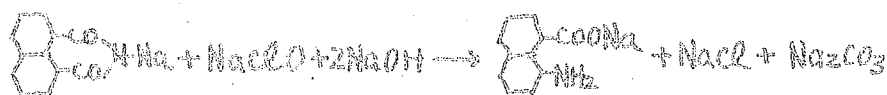
第 1 編

ナフタル酸誘導体の研究

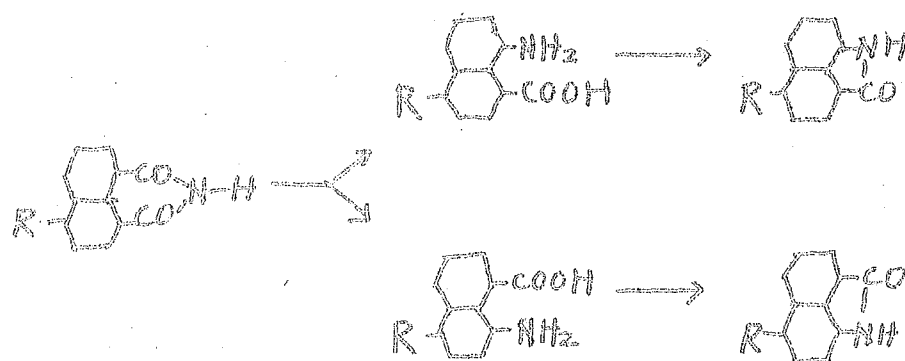
緒 言

アセナフテンを公認原料として合成されるものの中、重要な化合物はナフタル酸誘導体である。しかるに、ナフタル酸誘導体において、そのナフタリン核に導入されている置換基が1-および8-位のカルボニル基の炭素原子におよぼす影響については未だ全く研究がなされていない。筆者は、ナフタル酸誘導体において、ナフタリン核に導入されている置換基が両カルボニル基におよぼす影響を知る目的でつぎのような方法を用いた。

すなわち、すでに知られているように、アセナフテンよりナフタル酸および無水ナフタル酸を経て得られるナフタル酸イミドにホルマン反応を適用すればアンザンスロン (II) の中間体であるナフトスタリル (I) が得られる。



この反応において、ナフタル酸イミドのナフタリン核に置換基が導入されると、置換基によりナフトステリルには2種の異性体が考えられる。この異性体の生成割合はホフマン反応におけるカルボニル基におよぼす置換基の影響によつて決定されると考えられる。そこで、4位に置換基を有するナフタル酸イミド誘導体を作成し、これらについてカセイソーダ溶液中次亜塩素酸ナトリウムを用いてホフマン反応を行った。ニトロ基の場合には、目的とするニトロナフトステリルが収率ではあるが生成し、ニトロ基の隣カルボニル基の炭素原子におよぼす影響を調べることも出来たが、クロルの場合には、目的とするクロルナフトステリルは得られずホフマン反応は全く適用出来ず、各置換基の相関々係を調べることは出来なかった。

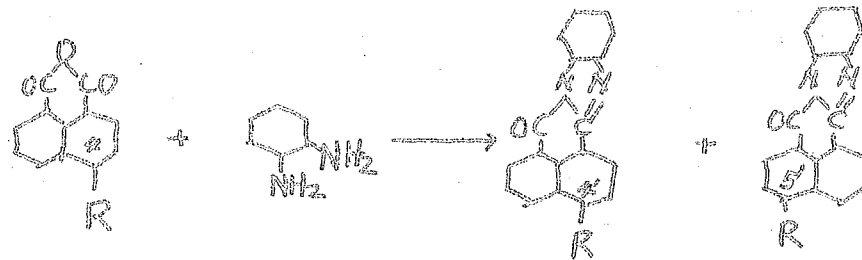


* 5 *

無水ナフタル酸と0-ジアミン類とを氷酢酸中で結合せれば、殆ど定量的に相当するナフトイレンベンゾイミダゾールが得られる。

縮合反応において、無水ナフタル酸の代りに、ナフタリン核に置換基を有するナフタル酸誘導体を用い、氷酢酸中、0-フェニレンジアミンと縮合せればナフトイレンベンゾイミダゾールの2種の異性体の生成が考えられる。

筆者は、両異性体の生成割合からナフタリン核に導入されている置換基が同カルボニル基の炭素原子におよぼす影響をみる目的で、4位に置換基を有する無水ナフタル酸誘導体と0-7エニレンジアミンとの縮合反応を行つた。



※ 6 図

4位における置換基としては、ニトロ基、クロルおよびメトキシ基を用いてその影響を検討した。これらの縮合反応は置換基によりそれぞれ難易があり、ニトロ基、クロルの場合には、殆ど定量的に縮合が進行するが、メトキシ基の場合には定量的には進行しなかつた。なお、4-オキシナフタル酸無水物と0-7エニレンジアミンとの縮合反応は殆ど進行せず、相当するナフトイレンベンゾイミダゾール誘導体を取りあすことは出来なかつた。

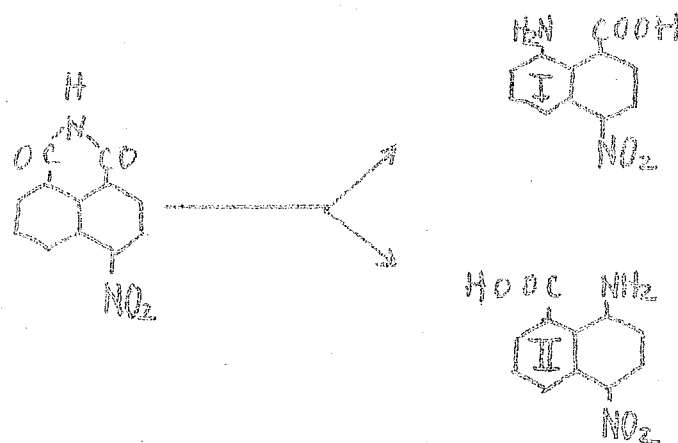
本編においては、第1章に4-ニトロナフタル酸イミド誘導体のホフマン分解、第2章に4-ニトロナフタル酸無水物と0-7エニレンジアミンとの縮合、第3章に4-クロルナフタル酸無水物と0-7エニレンジアミンとの縮合、第4章に4-メトキシナフタル酸無水物との縮合を記し、第5章に総括として、これらの置換基によるホフマン反応および縮合反応の難易、異性体の構成、生成割合、色調と粘度との関係を記載している。

第1章 4-ニトロナフタル酸イミドのホフマン分解⁵⁾

ナフタル酸イミドのホフマン分解については、すでに牧、橋本等⁸⁾の詳細な報告がある。しかし、ナフタリン核に置換基を有するナフタル酸イミド誘導体のホフマン分解については未だ報告が無い。

筆者は、これら誘導体のホフマン分解におよぼす置換基の影響を研究する目的で、第一に4-ニトロナフタル酸イミドについて行った。

4-ニトロナフタル酸イミドはホフマン分解によつて、第7図に示すように4-ニトロ-8-アミノナフトエ酸-I (I) および5-ニトロ-8-アミノナフトエ酸-I (II) を生ずるものと考えられる。

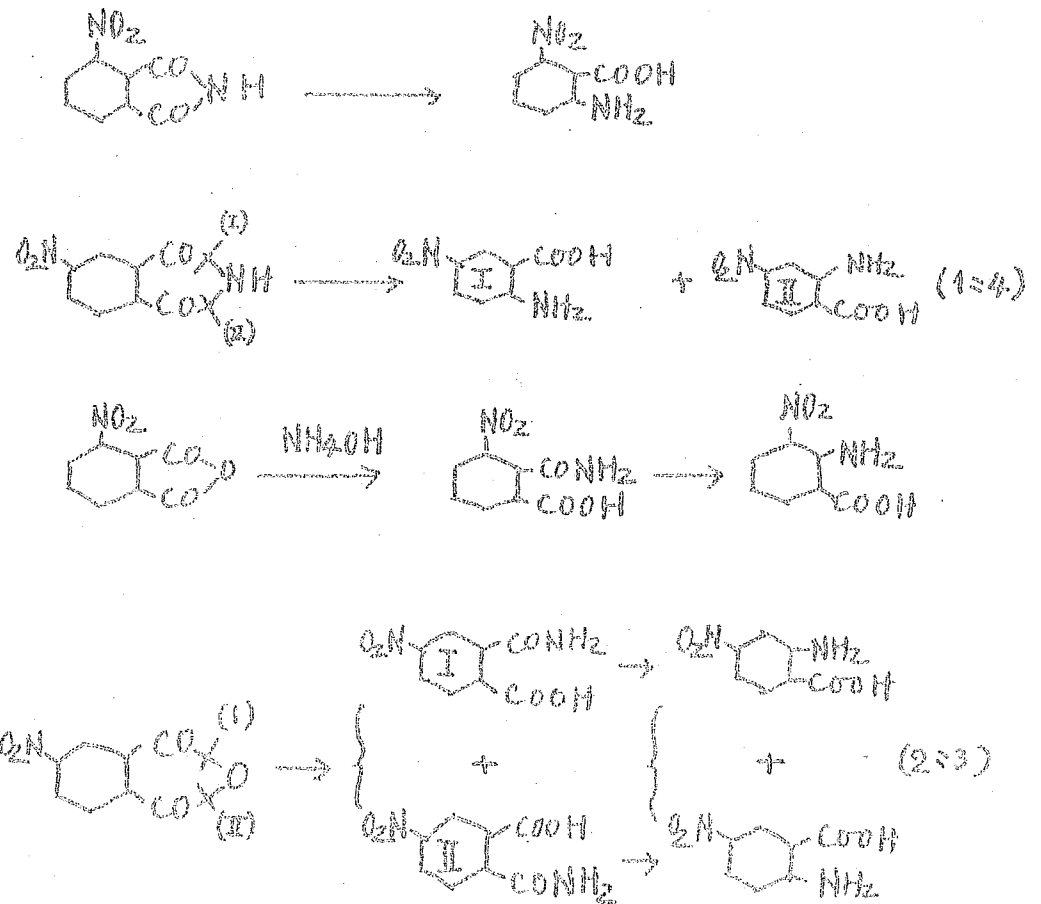


第 7 図

この反応と類似的に考えられるニトロフタルイミドのホフマン分解についてはすでに若干の報告がある。

すなわち、3-ニトロフタルイミドからは6-ニトロアントラニル酸が80%収率^{9), 10)}で得られ、4-ニトロフタルイミドからは4-ニトロおよび5-ニトロアントラニル酸が4:1比で得られる⁷⁾。また3-ニトロ

フタル酸から 3-ニトロアントラニル酸が、4-ニトロフタル酸から 4-ニトロおよび 5-ニトロアントラニル酸が 2:3 比で得られる。



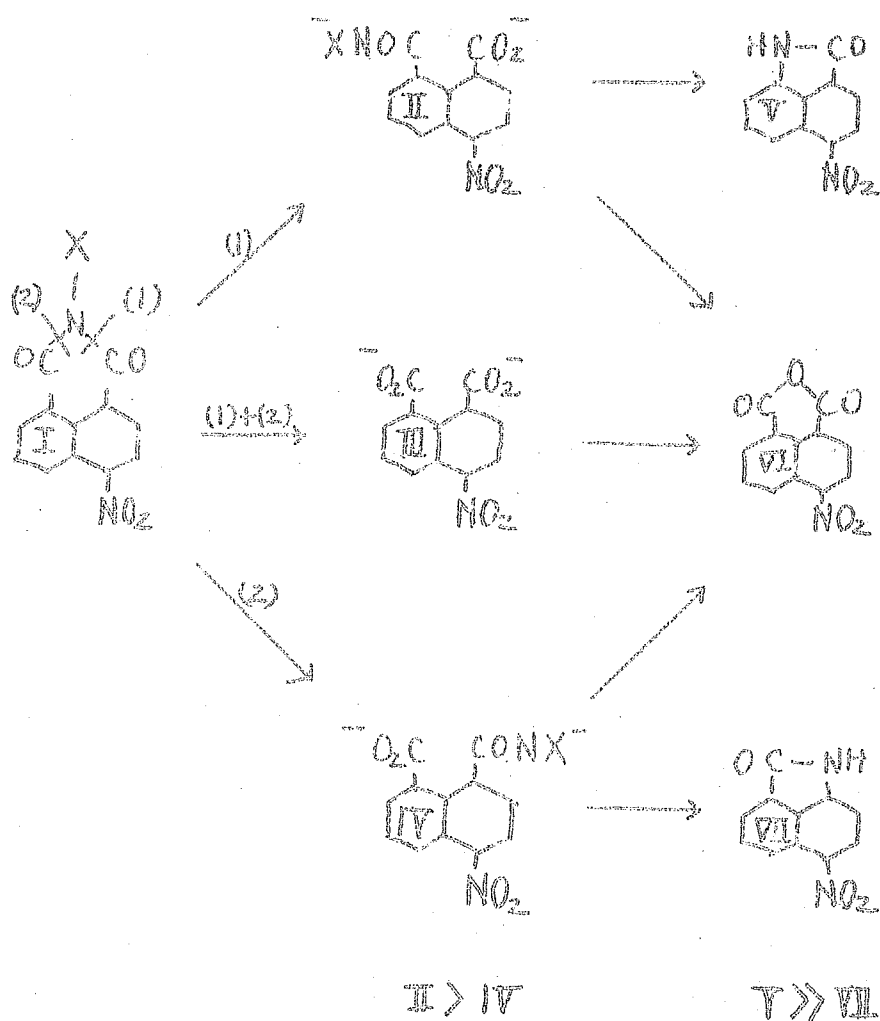
8 図

ナフタル酸イミドのホフマン分解の際には、次亜塩素酸ナトリウムを 3 モル比使用すれば目的とするナフトスチリルが最高収率で得られるとされている。しかし、4-ニトロナフタル酸イミドのホフマン分解の場合には、次亜塩素酸ナトリウムを 3 モル比使用すると結果は好ましくなく、分解生成物である無水ナフタル酸と少量の黒色粘稠物質の生成だけで目的とするニトロナフトスチリルを得るこ

とは出来なかつた。

筆者は4-ニトロナフタル酸イミドに次亜塩素酸ナトリウム1.5モル比を用いてホフマン分解を行い、目的とするニトロナフトスチリル誘導体を得た。

4-ニトロナフタル酸イミドに次亜塩素酸ナトリウムを作用させると第9図に示すように、2段階の工程を経てナフトスチリル誘導体を生成するものと考えられる。



すなわち、第1段階においては $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$ の結合の切断位置 (I)

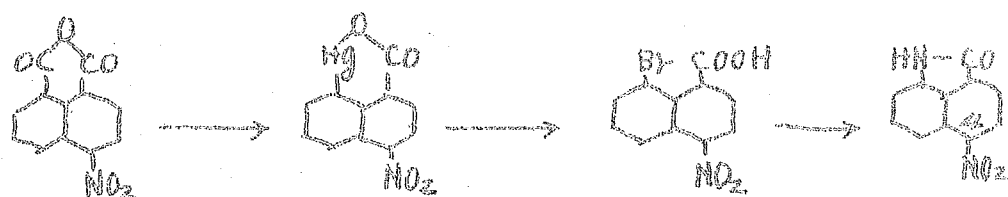
および (II) によつて、II, IIIおよびIVのような化合物 (イオンで示す) が生成する。IIとIVとの生成割合はニトロ基の求電子的效果により当然 IIがIVよりも多量に生成するものと考えられる。つぎに第2段階として、転位と分解のいずれかが進行されるのであるが、ホフマン分解の反応機構からもわかるように、電子求吸性基があると転位よりも分解の方がより多く行なわれIIにおいてはVおよびVIの生成割合は $V \gg VI$ で、IVにおいてはVIIおよびVIIIの生成割合は $VII \gg VIII$ であると思われる。したがって、この反応においては定性的ではあるが $V \gg VII$ の関係により、混合物の主成分は4-ニトロナフトスチリルであらうと予想される。

4-ニトロナフトル酸イミド (mp 284.0~286°C) 6.05g を100倍量の水および水酸化ナトリウム (3モル比) に溶解し、次亜塩素酸ナトリウム (1.5モル比) を反応した結果はつぎのようである。

未反応4-ニトロナフトルイミド 2.96g, 4-ニトロナフトル酸塩水物 1.13g, 赤かつ色結晶 (mp 274~6°C) (A) 0.86g, 黒色樹脂状物質 0.72g を得た。こゝで得た赤かつ色結晶 A は炭酸ナトリウム溶液で数回処理し、mp 280~283.5°C の赤かつ色結晶を得た。元素分析の結果、ニトロナフトスチリルの計算値と一致したので、4-ニトロ- および 5-ニトロナフトスチリルの混合物と考えられる。

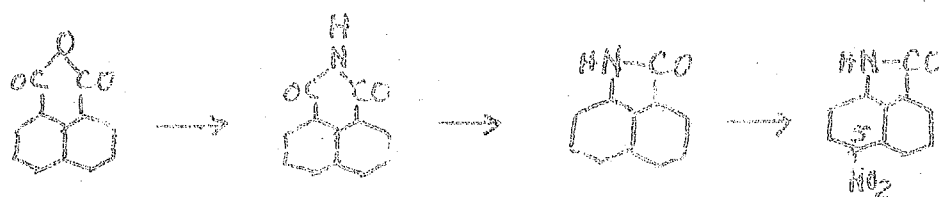
別に、つぎのようにして、それぞれ4-ニトロ- および 5-ニトロナフトスチリルを合成した。すなわち、第10図に示すように4-ニトロナフトル酸塩水物を酸化水銀を用いて水銀化⁽¹²⁾し、クリーム白色の水銀化物を (収率 89.2%)、水銀化物を氷酢酸中、臭素-臭化ナトリウム溶液により臭素化⁽¹³⁾を行い、mp 207.5~208.0°C、無色板状結晶の4-ニトロ-8-ブロムナフトエ酸-I⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾を得、ついでこの臭化物をオートクレーブ中 28% アンモニア水で処理し、mp 282~283.0°C

赤かつ色針状結晶を得た。元素分析の結果は4-ニトロナフトスチリルの計算値と一致していた。



※ 10 図

また、アセナフテンから²⁾酸化、イミド化、ホフマン分解を経て、³⁾合成されたナフトスチリルを濃硝酸 ($d = 1.42$) (1:1モル比) でニトロ化し、⁴⁾ mp 310.0~311.5°C (d) の黄色針状結晶を得た。元素分析の結果は5-ニトロナフトスチリルの計算値と一致していた。



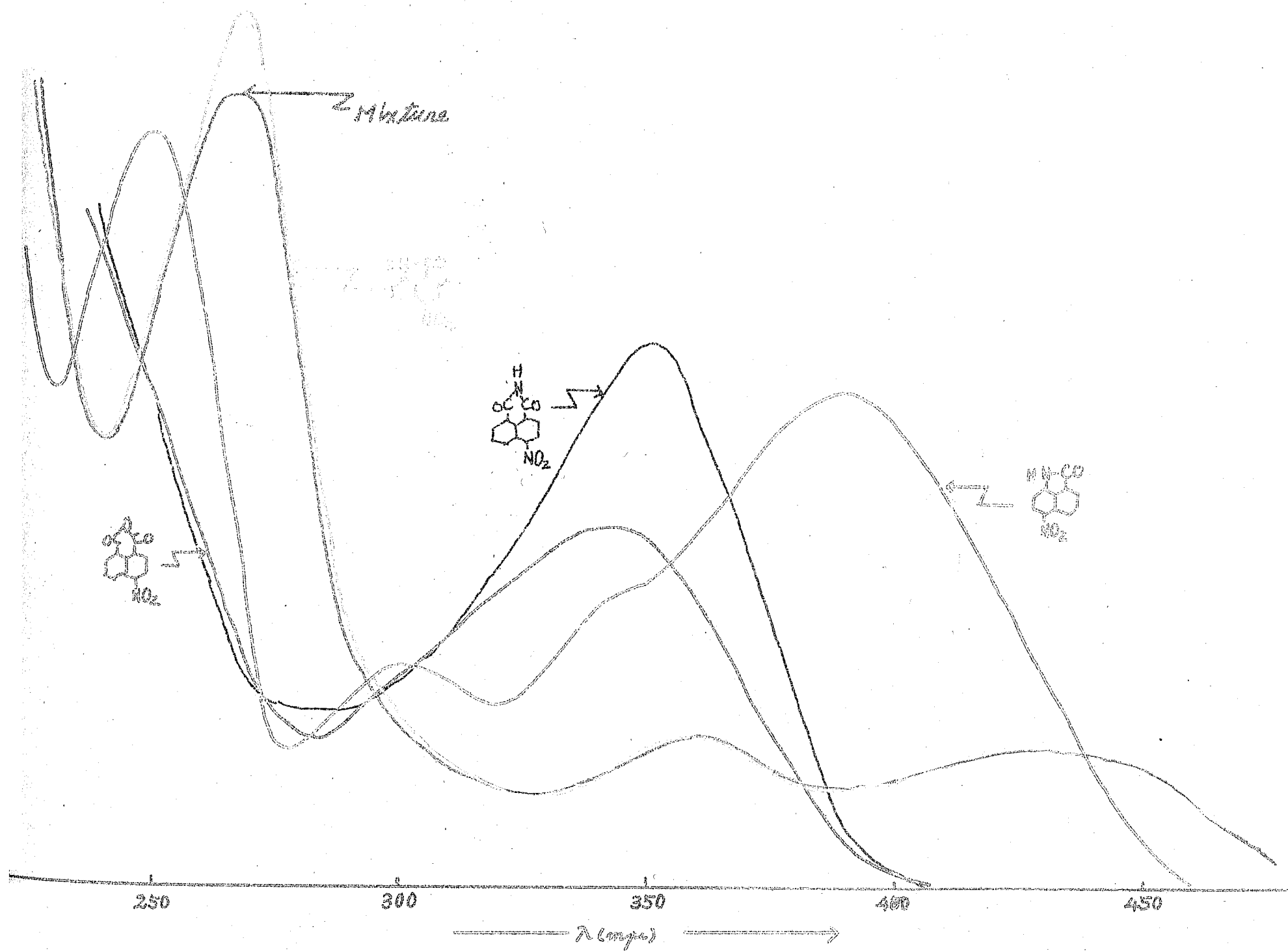
※ 11 図

A物質の吸収スペクトルをニホルの化合物の吸収スペクトルと比較した結果、A物質中には殆ど5-ニトロナフトスチリルが存在しないことがわかった。

すなわち、ニトロ基に対してp位の-CO-NH-が優先的に分解す

ることがわかる。

また、相当量の 4-ニトロナフタル酸無水物を加えることは、ナフタル酸イミドの六部分が加水分解され、ホフマン分解の困難なることを示している。



実 験 の 部

4-ニトロナフタル酸イミドの合成

4-ニトロナフタル酸無水物 (mp 230.0~231.5°C) 21.90 g, 10% アンモニア水 77 g (5 モル比) を耐圧瓶中で 2 hr, 60°C で加温する。反応物を冷却口過水洗して, mp 289~290°C の淡黄色液酸 20.88 g を得た。対理論収率 95.9%。濃硝酸から再結晶して淡黄白色の針状粒晶 (mp 284~6°C (d)) を得た。反応口液は塩酸酸性後口別水洗して, 淡かつ色液酸 (mp 229.0~230.5°C) 0.77 g を得た。原料と混融した結果, 融点降下無く, 原料と同一物であった。

4-ニトロナフタル酸イミドのホフマン分解

4-ニトロナフタル酸イミド (mp 284~6°C (d)) 6.05 g を水 605 cc (原料の 100 倍量) および 水酸化ナトリウム (89.9%) 3.35 g (3 モル比) に溶解させた後一旦冷却, このナトリウム塩に 15°C で 次亜塩素酸ナトリウム溶液^{*} 241 cc (1.5 モル比) を 30 min で 滴下する。ついで 25°C まで 30 min を要して昇温, 同温度で 3 hr かくはん, ついで 70°C まで 1 hr 主要して昇温, さらに同温度で 1 hr かくはんする。後亜硫酸水素ナトリウム溶液 (30 g SO₂/l) 10 cc を加えて過剰の次亜塩素酸ナトリウムを中和し, 一夜放冷後液酸を口別し, 希塩酸, ついで水で洗滌し, mp 284~5°C (d) の淡かつ色液酸 2.96 g を得た。このものは原料と混融試験の結果, 融点降下なく未反応物であった。上記口液は^{20cc} 酢酸を加えて酸性となし, 金網上に 1 hr 煮沸後冷却口過し, 赤とう色液酸を得, 2% 炭酸ナトリウム溶液 50 cc と沸騰水浴に 30 min 加熱, 可溶物を除き, mp 274~6°C (d) の赤かつ色液酸 0.86 g を得た。対理論収率 16.1%。実収率 51%。さらに 2% 炭酸ナトリウム溶液

で数回処理し、mp 280~283.5°C (d) の赤色沈殿を得た。N分析の結果はつぎのようである。

試料 2.524 mg, N₂ 0.286 cc (26.8°C, 761.2 mm Hg)

C₁₁H₆O₃N₂ 計算値 13.08%, 実測値 12.91%.

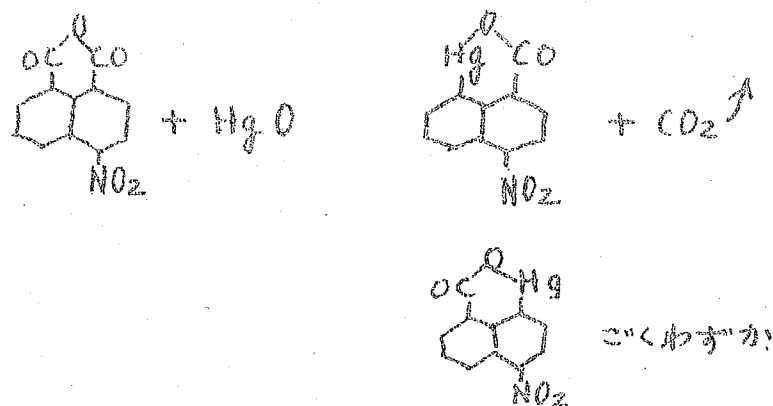
炭酸ナトリウム溶液で処理した口液は塩酸々性になり、mp 190~220°C の淡かつ色沈殿 1.13 g を得た。また酢酸々性の口液からは黒色粘稠物質 0.72 g を得た。

4-ニトロナフトスチルの合成

1) 4-ニトロナフトル酸無水物の水銀化

アセナフテンをモノニトロ化、ついで酸化して得られた4-ニトロナフトル酸無水物 (mp 227~8°C) 25.0 g をカセイソーダ溶液 (H₂O 600 cc + NaOH 12.3 g (理論1.5倍)) に溶解し、これに、酸化カ=水銀 (黄色) 22.5 g (当モル比), 水 60.5 cc および氷酢酸 16.4 cc かなる溶液を滴下する。滴下中に白色沈殿が生ずる。滴下終了後 50 hr 煮沸かくはんする。その間、発泡があり、次第に減少し 50 hr 頃には完全に消失し、反応完結を示す。冷却後口過、沈殿を氷酢酸と数回濃液煮沸 (氷酢酸1回使用量 100 cc) し、未反応物を除去、水洗ついでアルコールで洗滌し、クリーム白色の沈殿 (mp なし) 38.1 g を得た。対理論収率 89.2%。

報文⁷⁾によれば、この際異性体の生成はきわめて少量であるので、水銀化物についての異性体分離をさけて、そのままブロム化を行った。

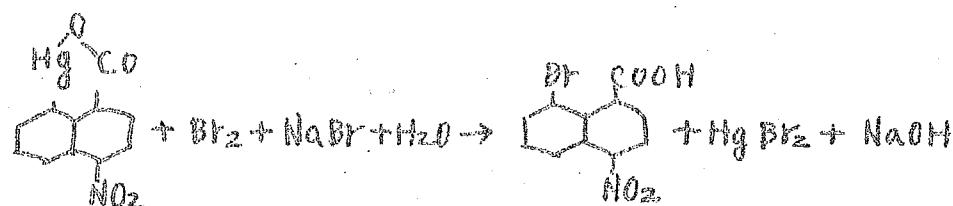


12 図

11) 4-ニトロ-8-ブロムナフトエ酸-1 の合成

4-ニトロナフトアル酸の水銀化物 38.12g を水酢酸 381cc (原料の 10 倍容量) に懸濁させ、別に臭化ナトリウム 29.0g (3 モル比)、水 200 cc からなる臭化ナトリウム水溶液に臭素 15g (2 モル比) をとかした溶液を作り、0°C でこれに徐々に滴下する。2hr で滴下を完了し、さらに 10 温度で 5hr かくはんする。ついで 90°C に 2hr を要して昇温し、さらに 10 温度で 15min かくはんする。反応が進行するにしたがって水銀化物の沈殿は消失し、淡い黄色溶液となる。反応液を氷 1l 中にそそぎ、一夜放置後口過、水洗して、mp 197~199°C のクリーム白色沈殿 22.03g を得た。対理論収率 85.0%。アルコールから数回再結晶をくりかえし、mp 203.5~204.0°C の無色板状結晶を得た。対理論収率 40.0%。N 分析の結果は下記のようである。

試料 4.224 mg, N₂ 0.182 cc (26°C, 756 mmHg)
 C₁₁H₆O₄BrN 計算値 4.73%, 実験値 4.91%



外 13 国

Ⅲ) 4-ニトロ-8-アミノナフトエ酸-Iの合成

4-ニトロ-8-ブロムナフトエ酸-I (mp 203.0~204.0°C) 10.00 g を 28% アンモニア水 20.60 g (1モル比) と共にオートクレーブ中で 5 hr, 150°C に加熱する。冷却後氷酢酸 5cc を加えて中和し、金網上にて 1 hr 還流煮沸, 冷却, 口漏斗水洗して mp 279.0~280.0°C の赤かっ色沈殿を 6.40 g 得た。対理論収率 88.5%。さらに 2% 炭酸ナトリウム溶液 100 cc と共に沸騰水浴上で 30 min 加熱, 可溶部分を除き, 水洗後アルコールから数回再結晶し, mp 286.0~287.0°C (lit) の赤色針状結晶を得た。N分析の結果はつぎのようである。

試料 2.799 mg, N₂ 0.237 cc (29°C, 734 mmHg)
 $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ 計算値 13.08%, 実測値 13.10%

5-ニトロナフトスチリルの合成

1) ナフタル酸イミドの合成

無水ナフタル酸 (mp 269~270°C) 18.0 g を ^{10%}アンモニア水

6.5g (5モル比) と共に沸騰水浴上で5hr 還流煮沸する。初めは発泡がかなりなため 30min 80~85℃に保つ。反応終了後、冷却し水で洗、110℃で乾燥する。mp 299~300℃ の淡黄白色のナフタル酸イミド 17.3g を得た。なお、上記アンモニア水可溶部分を塩酸で酸性にし、mp 272~3℃ の白色沈殿 0.21g を得た。このものは原料との混融試験の結果、融点降下を示さず未反応物であった。

II) ナフトスチリルの合成

ナフタル酸イミド (mp 299~300℃) 7.37g を水 178cc (原料の24倍量)、水酸化ナトリウム (89.9%) 5.02g (3モル比) と共に 85℃まで加温し溶解させる。一旦、15℃まで冷却し、同温度で次亜塩素酸ナトリウム溶液 72.2cc (3モル比) を滴下する。25℃に30minで昇温、同温度で1hrかくはん、亜硫酸水素ナトリウム溶液 (30g SO₂/l) 2.2ccで中和、一夜放置後口別し、口液に氷酢酸を加えて中和し、全液上で1hr還流煮沸する。沈殿を2% 炭酸ナトリウム溶液 100cc と共に 30min煮沸し、可溶部分を除き、mp 168~175℃ の黄色沈殿 2.68g を得た。対理論収率42.5%。25%エタールアルコールから再結晶して、mp 180~181℃ の無色蛍光を有する黄色針状結晶を得た。N分析はつぎのようである。

試料 3.445mg. N₂ 0.255cc (26℃, 750mmHg)
C₁₁H₁₇O₂N 計算値 8.29%, 実測値 8.34%.

III) ナフトスチリルのモノニトロ化

ナフトスチリル (mp 178.5~179.5℃) 8.45g を氷酢酸 33.8cc (原料の4倍量) に70℃で溶解させ、15℃まで冷却し、同温度で濃硝酸 (d=1.42) 4.97g (1.1モル比) を滴下、さらに20℃で1hr

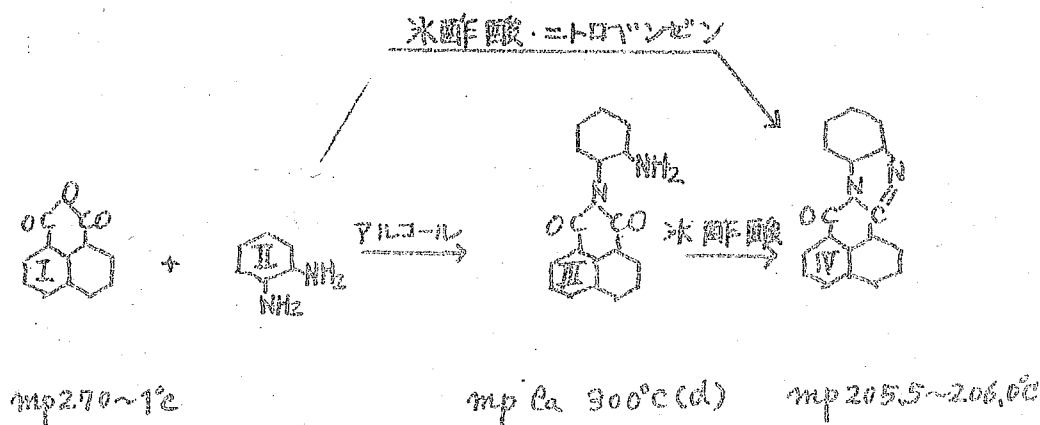
かくはん, 90°C に 1 時間攪拌して昇温, 冷却後口過水洗して, mp $245.0 \sim 260.0^{\circ}\text{C}$ (d) の黄かつ色沈殿 8.05g を得た。対理論収率 75.5%。25% エタールアルコールから再結晶し, mp $296 \sim 299^{\circ}\text{C}$ の黄色結晶 2.11g を得た。氷酢酸から数回再結晶して, mp $310.0 \sim 311.5^{\circ}\text{C}$ の黄色針状結晶 0.44g を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 2.990 mg, N_2 0.341 cc (31.0°C , 761 mmHg)

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ 計算値 13.08%, 実測値 12.83%。

第2章 4-ニトロナフタル酸無水物と0-7-フェニレンジアミンとの
縮合⁽⁸⁾

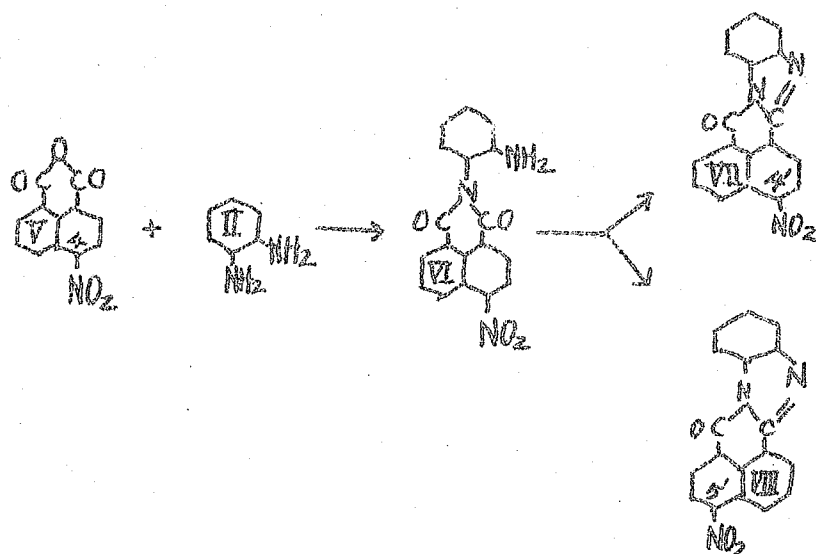
無水ナフタル酸と0-7-フェニレンジアミンとをアルコール中で縮合
すると、ナフタル酸-2'-アミノフェニルイミド (Ⅲ) を生成し、また、
氷酢酸またはニトロベンゼン中で縮合すると、1,2-(1',8'-ナフトイ
レン)-1,3-ベンゾイミダゾール (Ⅳ) を生成することがすでに明らか
にされている。⁽⁹⁾



第 14 図

4-ニトロナフタル酸無水物と0-7-フェニレンジアミンとの縮合は、
ⅠとⅡとの縮合に比べるとはるかに複雑で、第15図に示すように、
第14図のⅣに相当する化合物にそれぞれ、ニトロ基の結合位置の違
いによる2種の異性体の存在が考えられる。

4-ニトロナフタル酸無水物と0-7-フェニレンジアミンとの縮合につ
いては全く報告が無い。筆者は産物として氷酢酸を用いることによ
って、1段階で反応する方法を採用した。



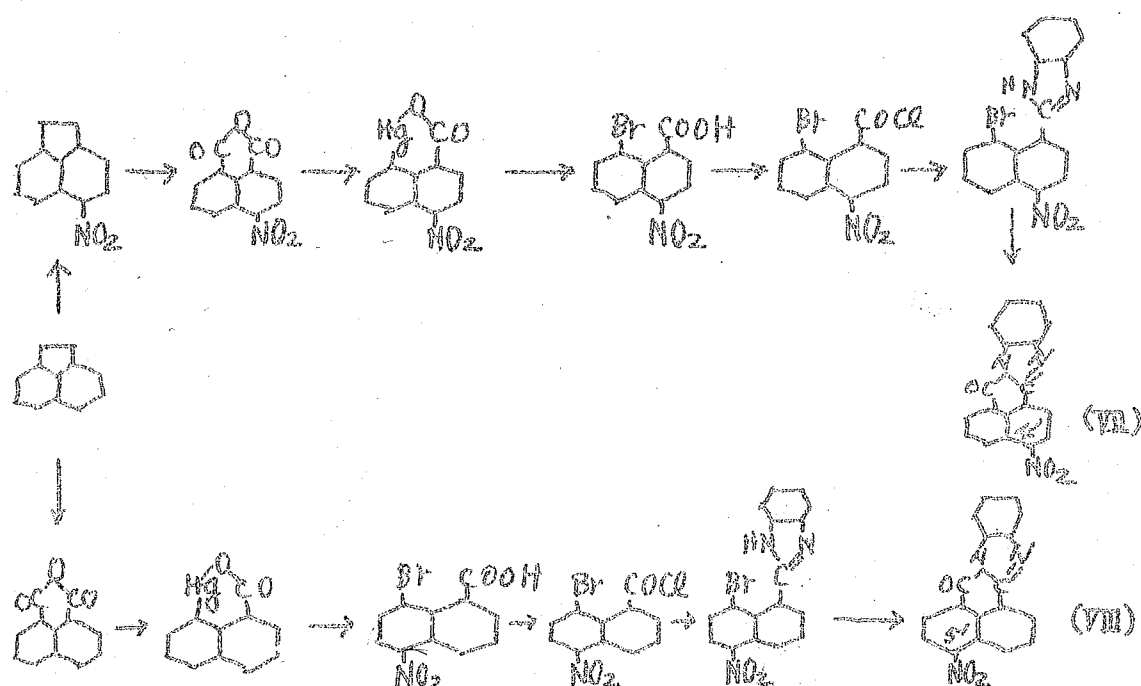
* 15 図

すなわち、VとIIとを氷酢酸中で還流下に加熱して、mp 250~255°C の結晶性のある色粉末を得た。計算理論収率 96.5%。元素分析の結果、実測値は 1,2-(1',8'-ナフトイレン) マンゾイミダゾールのモノニトロ体の計算値とよく一致したので、前記の色粉末は 1,2-(4'-ニトロ-1',8'-ナフトイレン) マンゾイミダゾール (VII) および 1,2-(5'-ニトロ-1',8'-ナフトイレン) マンゾイミダゾール (VIII) の 2 成分より成るものと考えられる。

しかし、再結晶法による両異性体の分離はきわめて困難で、すなわち、前記の色粉末を氷酢酸から再結晶すれば、mp 288~289.5°C の黄色針状結晶 (A) および mp 247~8°C のような赤色針状結晶 (B) が得られ、A 物質は色調と構造との関係から、1,2-(5'-ニトロ-1',8'-ナフトイレン) マンゾイミダゾールと推定された。また、A 物質と B 物質とをいかなる割合に混合しても融点の降下を示さず、したがって

てB物質は両異性体の共融混合物であると推定した。B物質は他の溶媒を用いて再結晶しても、両異性体の完全分離は困難であり、またペーパークロマトグラフィー、アルミナカラムクロマトグラフィーによっても分離することが出来なかつた。

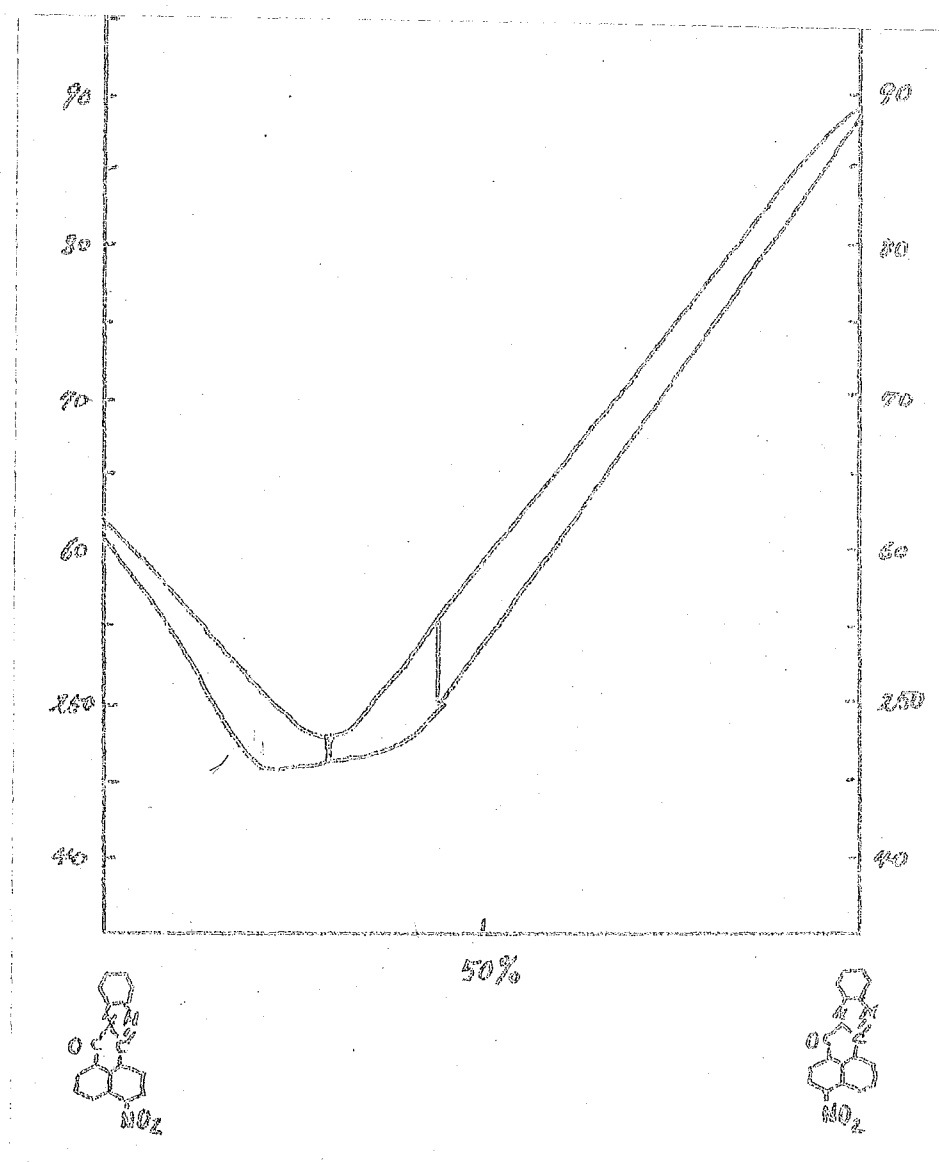
そこで第16図に示すように、両異性体の純品をそれぞれ別處に合成することを試みた。A物質は5'-ニトロ体であると推定されたので、先づ4'-ニトロ体の合成を行い、mp 262~3°Cの赤色針状結晶 (C) を得た。



第 16 図

* 山崎はクロルベンゼンより再結晶して 1,2-(4'-ニトロ-1',8'-ナフトイレン) ヲンゾイミダゾールを得、さらに還元して 1,2-(4'-アミノ-1',8'-ナフトイレン) ヲンゾイミダゾールを得たと報告しているが、前者の別處合成による4'-ニトロ体、4'-アミノ体とは融点が相違し、したがって單品とは考えられない。山崎が再結晶により分離したと報告している4'-ニトロ体 吸収スペクトル 吸光係数から明らかなように両異性体の混合物であることを推定した。

ついで、5'-ニトロ体の合成を行う予定であつたが、全く偶然に山崎⁽⁴⁾は同じ構想で5'-ニトロ体の合成を試み、筆者の予想通り前記A物質は1,2-(5'-ニトロ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールであることを確認したので、5'-ニトロ体の別途合成を中止し、mp 288~289.5℃の黄色針状結晶とmp 262~3℃の赤色針状結晶との混融曲線図を作製して、両異性体の混合割合を求めた。その混融曲線を示す。



その結果、筆者の得た mp $247 \sim 248^{\circ}\text{C}$ のほう赤色針状結晶は、VII が約 70%、VIII が約 30% からなる混合物であり、また反応生成物は VII が約 55%、VIII が約 45% からなる混合物であることがわかった。

Fig. 15 に示すように、V と II との縮合反応は、ペリ位に結合している両カルボニル基の炭素原子にアミノ基の非共有電子対が配位することによって起るものと考えられる。したがって 2 個のカルボニル基の中、いずれの炭素原子がより少ない電子密度状態にあるかにより、換言すればアミノ基の非共有電子対の配位のしやすさにより生成割合が支配されるものと考えられる。ニトロ基は電子吸引性基であるため、イミドの N 原子の非共有電子対はニトロ基に対して p-位にあるカルボニル基の方に配位させる。したがってニトロ基に対して p-位にあるカルボニル基は 8-位に結合するカルボニル基よりも立ち上りやすくなり、そのためより少ない電子密度状態になりアミノ基が配位しやすくなり、結果的には VIII より VII の方が多く生成されるものと思われる。筆者の得た結果は予想によく一致した。

なお、A、B および C の吸収スペクトルを島津 Q B 50 型分光光度計を用いて測定した。(溶媒、エタノール、濃度 $1/10,000$ モル/l)。失融混合物と考慮される B の吸収スペクトル曲線は A および C の吸収スペクトル曲線の中間に存在し、両異性体の混合物であることはこの点からも明らかである。

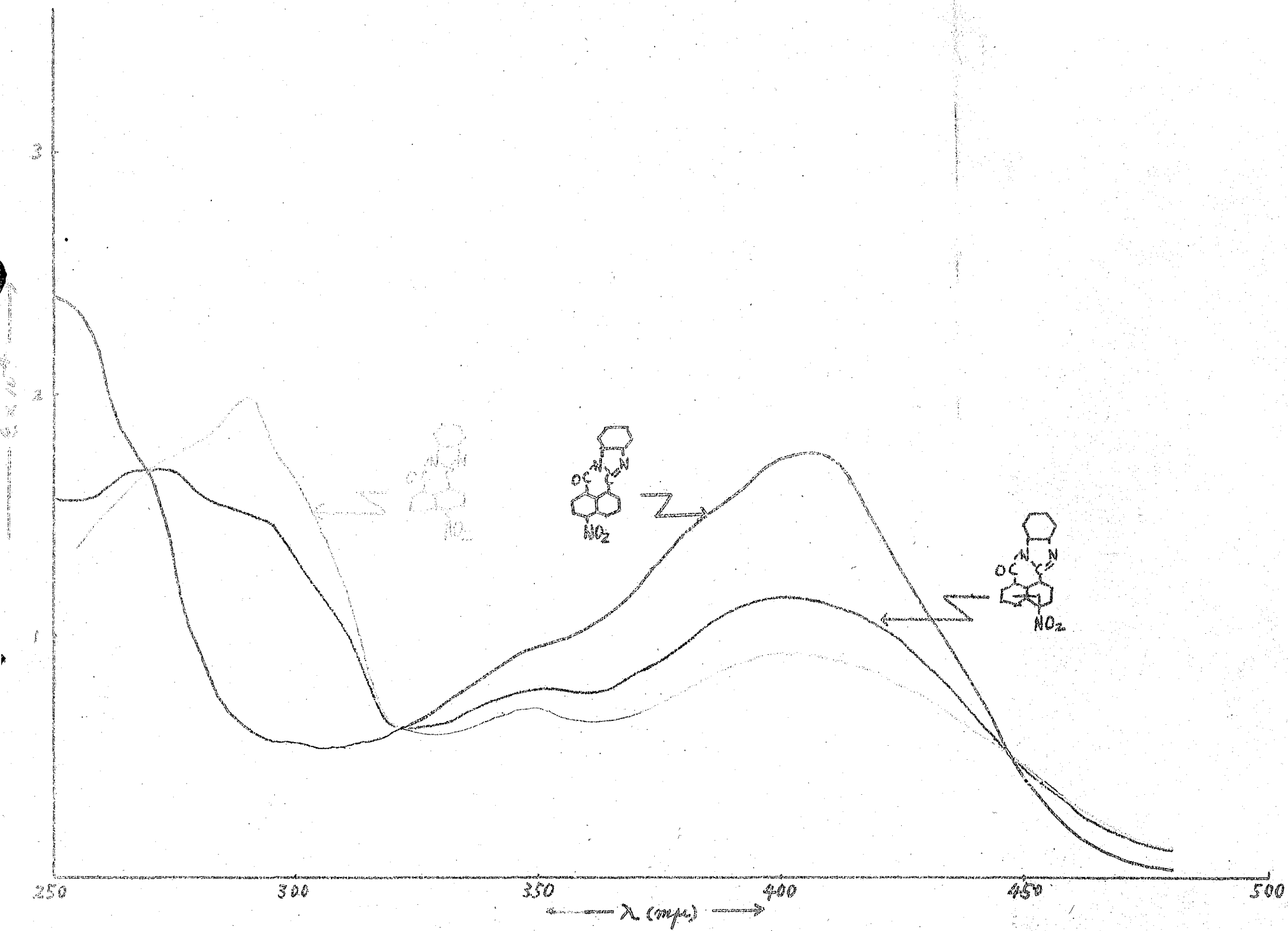


図 18 示

島津 Q B 50 型分光光電光度計, 濃度
 $1/10,000$ モル / l, 溶媒, エタノール

実 験 の 部

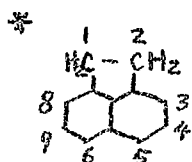
4-ニトロナフタル酸無水物 (V) と O-7 エニレンジアミン (II)
との縮合

i) 5-ニトロアセナフテンの合成

アセナフテン^{*}のニトロ化については従来多数の報告があるが、その中でも5-ニトロアセナフテン^{20~23)}に関するものが最も多い。筆者は報文 (22) の方法に準じてニトロ化を行い5-ニトロアセナフテンを得た。すなわち、アセナフテン (mp 93.5~94.0°C) 15.4g (0.1モル) を氷酢酸 60 cc に加熱溶解し、かくはんしつつ氷冷してアセナフテンを出来るだけ微結晶として析出させた。25°C ± 1°C で硝酸 (d = 1.40) 9.8g を 1hr を要して滴下した後、さらに 25°C で 1hr かくはんした。約 30 min を要して徐々に昇温し、結晶が完全に溶解したら (最高温度 70°C) 放冷して析出した結晶を口過、酢酸 (1:1) で洗滌後水洗してほとんど純粋な5-ニトロアセナフテンの黄色針状結晶 (mp 101~2°C) 17.5g を得た。対理論収率 88.0%。なお、母液についての処理は行なわなかった。

ii) 4-ニトロナフタル酸の合成

5-ニトロアセナフテンの酸化による4-ニトロナフタル酸の合成についてもまた多数の報告^{24~29)}があるが、筆者は報文 (29) の方法に準



いて酸化を行い、4-ニトロナフタル酸無水物を得た。すなわち、5-ニトロアセナフテン (mp 102~3°C) 99.5g (0.5モル) を氷酢酸 995cc 加熱溶解し、65~70°C で結晶塩クロム酸ナトリウム (純度 98%) 745g を約 4hr を要して添加し、さらに 80°C で 2hr かくはんした。徐々に昇温して約 30min で水浴を沸騰させ、(内温 99~100°C)、約 5hr 加熱かくはんした。内容物を熱水 6L に注ぎ、放冷後口過、希塩酸 (1:1) で洗滌後水洗して粗 4-ニトロナフタル酸を得た。水浴上で乾燥して mp 222~5°C の赤とう色結晶 80.0g を得た。ここに得られた粗結晶を 5% 炭酸ナトリウム溶液 1L と約 1hr 煮沸した後熱口過し、口液に塩酸を加えて淡黄色結晶を得た。結晶は水洗上、さらに電気定温乾燥器中 120°C で 4hr 加熱し、mp 226~8°C の淡黄色結晶 70.0g を得た。対理論収率 51.5%。(無水物として)。硝酸 (d=1.40) または氷酢酸から再結晶して得た結晶はほとんど無色の輝針状結晶で mp 227~8°C。炭酸ナトリウム不溶解物質に(暗赤色結晶) については追求しなかった。

iii) 1,2-(4-および 5'-ニトロナフトイレン) ベンバイミダゾールの合成

4-ニトロナフタル酸無水物 (mp 227~8°C) 2.43g (0.01モル) を予め氷酢酸 12.9cc (原料の 30倍容量) にとかし、これに 0-7エニレンジアミン (mp 102~3°C) 1.19g (1.1モル) を氷酢酸 12cc にとかした溶液を 110°C で滴下する。滴下が進行するにつれて沈殿が生じ、滴下完了後さらに 1hr 煮沸する。反応終了後氷酢酸を留去させ水 500cc と煮沸、熱口過し、mp 250~255°C のよう色粉末 3.10g を得た。対理論収率 98.5%。さらに 1% カセイソーダ溶液 400cc と煮沸し、熱口過後水洗してとう色結晶 (250~255°C) 3.04g を得た。対理論収率 96.5%。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 3.920^{mg} : N₂ 0.471 cc (26°C, 752 mmHg)
 $C_{18}H_9O_3N_3$ 計算値 13.33%, 実測値 13.30%

ついで、得られた mp 250~255°C のとう色結晶を氷酢酸から 8 回再結晶 (1 回の氷酢酸使用量 100 cc) し、mp 288.0~289.5°C の黄色針状結晶、(1,2-(5'-ニトロ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールと推定されるもの)を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 3.922 mg : N₂ 0.475 cc (26°C, 752 mmHg)
 $C_{18}H_9O_3N_3$ 計算値 13.33%, 実測値 13.41%

再結晶より母液を冷却口過し、mp 247~8°C のとう赤色針状結晶 1.11 g を得た。さらにアルコールから 1 回、氷酢酸から 4 回再結晶をくりかえしたが、融点の上昇は認められず mp 247~8°C のとう赤色針状結晶を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 3.372 mg : N₂ 0.410 cc (26°C, 752 mmHg)
 $C_{18}H_9O_3N_3$ 計算値 13.33%, 実測値 13.46%.

以上の結果から、mp 250~255°C のとう赤色粉末は、1,2-(4'-ニトロ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールと 1,2-(5'-ニトロ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールとの混合物で、mp 247~8°C のとう赤色針状結晶は両者の共融混合物のようである。

なお、mp 288.0~289.5°C の黄色針状結晶と mp 247~8°C のとう赤色針状結晶を如何なる割合に混ぜても融点は降下せず、両者の平均の値を示した。

1,2-(4'-ニトロ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールの合成

i) 4-ニトロナフトアル酸無水物の水銀化^{*}ii) 4-ニトロ-8-ブロムナフトエ酸-Iの合成^{*}

iii) 4-ニトロ-8-ブロム-1-ナフトエ酸クロリドの合成

4-ニトロ-8-ブロムナフトエ酸-I (mp 203.5~204.0°C) 20.0g を塩化ナオール 37.2g (5モル比) と共に5h 煮沸 (78.8°C) する。反応終了後、塩化ナオールがなくなるまで減圧乾燥する。フイデリグロインを用いて50ccずつ12回抽出し、抽出液をさらに減圧濃縮し、冷却口過しmp 85~6°Cのほとんど純品に近い淡黄色針状結晶17.1gを得た。対理論収率 80.5%。

溶媒にベンゼン (原料の10倍容量) を用いて反応 (反応温度70°C) させても、対理論収率は80%前後であった。

リグロイン抽出残量は未反応物をたけ分解生成物と考えられるので追求しなかった。また4-ニトロ-8-ブロム-1-ナフトエ酸クロリドはきわめて不安定で、溶媒と共に煮沸するか、あるいは室内に放置することにより、もとの4-ニトロ-8-ブロムナフトエ酸-Iにかえることを知った。

iv) 4-ニトロ-8-ブロム-1-ナフトエ酸クロリドと0-フェニレンジアミンとの縮合

4-ニトロ-8-ブロム-1-ナフトエ酸クロリド (mp 85~6°C) 10.0g と0-フェニレンジアミン (mp 101~3°C) 6.85g (2モル比) と共にセリジソン 100cc (原料の10倍容量) で2h 煮沸かくはんする。反応後

ピリジンで減圧で留まし、水中に注ぎ冷却口過し mp $197 \sim 202^\circ\text{C}$ の黄色沈殿 12.5g を得た。さらにリグロイン 600cc を用いて3回溶解し未反応物を除去し、mp $196 \sim 205^\circ\text{C}$ の黄色結晶 11.9g を得た。対理論収率 99.3% 。エタノール、ついでエタノール・アセトン (1:1) から再結晶をくりかえし、mp $222 \sim 223^\circ\text{C}$ の淡黄色針状結晶 6.18g を得た。対理論収率 51.5% 。さらにエタノール・リグロイン (1:1) から再結晶し mp $224.5 \sim 225.0^\circ\text{C}$ の淡黄色針状結晶の純品を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 4.202mg N_2 0.402cc (26°C , 762mmHg)
 $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2$ 計算値 11.40% , 実測値 10.98% .

ピリジン以外の溶媒 (たとえばトルエンなど) を用いた場合には反応は全く進行しなかった。

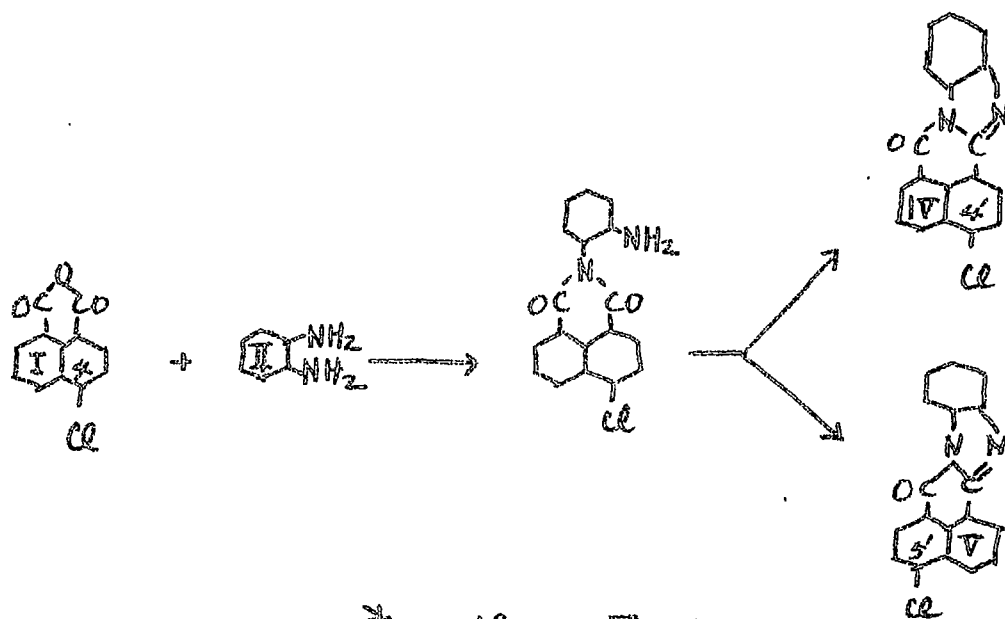
7) 1,2-(4'-ニトロ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールの合成

2-(4'-ニトロ-8'-ブロム-1'-ナフトル)ベンゾイミダゾール (mp $222 \sim 3^\circ\text{C}$) 2.00g をピリジン 100cc (原料の50倍容量) 中レアン化オ-銅 0.8g (理論の1.8倍量) と共に1hr 煮沸かくはんする。冷却後アンモニア水 (15%) 400cc を加え加温後冷却口過, mp $235 \sim 239^\circ\text{C}$ のガフ赤色沈殿 1.00g を得た。対理論収率 60.0% 。さらにエタノールから再結晶をくりかえし、mp $262 \sim 3^\circ\text{C}$ の赤色針状結晶 0.40g を得た。対理論収率 25.0% 。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 3.995mg N_2 0.462cc (24°C , 762mmHg)
 $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$ 計算値 13.33% , 実測値 13.33%

第3章 4-クロルナフタル酸無水物と0-フェニレンジアミンとの縮合³⁰⁾

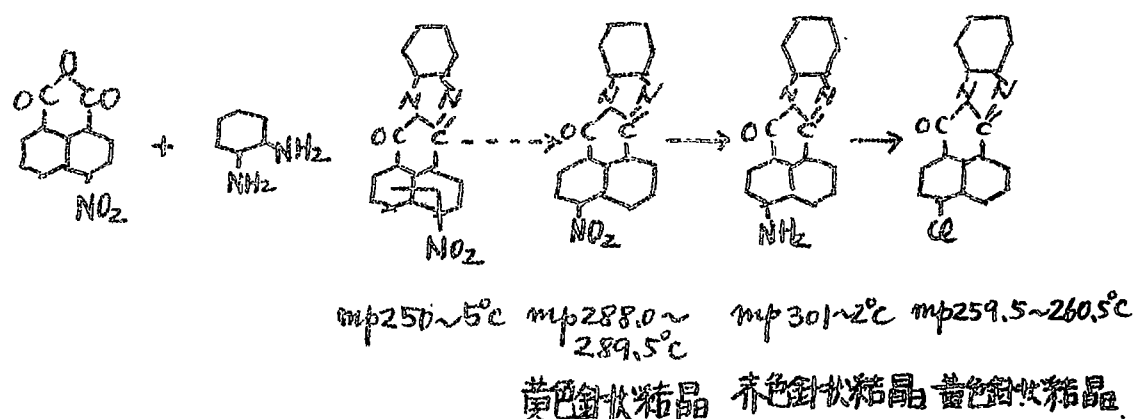
4-クロルナフタル酸無水物と0-フェニレンジアミンとの縮合は、第2章記載の4-ニトロナフタル酸無水物と0-フェニレンジアミンとの縮合反応と同様、ナフタリン核に結合するクロルの結合位置の差異により2種の異性体の存在が考えられる。



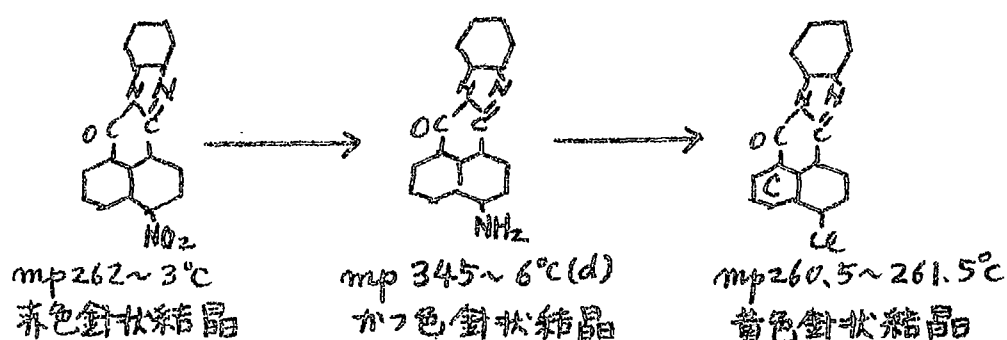
第 19 図

しかし、4-クロルナフタル酸無水物と0-フェニレンジアミンとの縮合反応については全く報告が無い。筆者はニトロ基の影響を検討したように、4-位におけるクロルの影響を明らかにするため、第2章と同じく、氷酢酸を溶媒として用い、1段階で反応する方法を採用した。すなわち、IとIIとを氷酢酸中で還流下に加熱して、mp 216.5~231.5℃の緑黄色粉末を対理論収率 98.7% で得た。元素分析の結果、実測値は1,2-(1,8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールのモノクロル体の計算値とよく一致しているので、上記緑黄色粉末は1,2-(4-ク

ロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール (IV) および 1,2-(5'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール (V) の2成分より成るものと考えられる。しかし、再結晶法により両異性体を完全に分離することはきはめて困難でもあり、構造上からみて両異性体共黄色結晶で色調から分離せる異性体を推定することは危険のように考えられた。そこで、両異性体混合物と考えられる mp 216.5~231.5℃ の緑黄色粉末を氷酢酸から再結晶まくりかえし、mp 260.5~261.5℃ の緑黄色針状結晶 (A) を得た。別に4-ニトロナフトル酸塩水物と0-7エニレンジアミンとの結合物から再結晶法により得られた構造既知の1,2-(5'-ニトロ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールを還元し、さらにサンドマイヤー法によって1,2-(5'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールの mp 259.5~260.5℃ の黄色針状結晶 (B) を得た。A物質とB物質とを混融試験した結果、融点降下するのでA物質は1,2-(4'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールと考えられる。

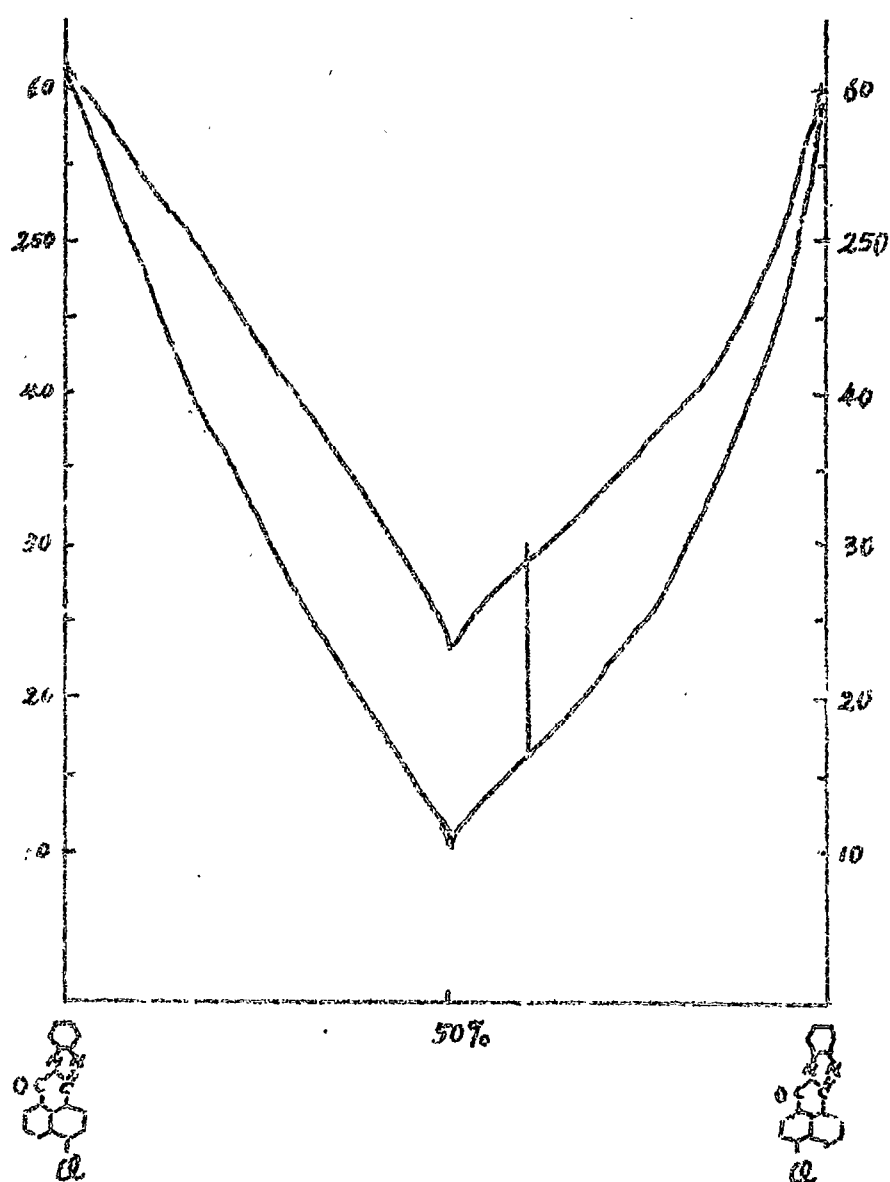


さらに、オノ章に記載されている別途合成によつて得られた1,2-(4'-ニトロ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールを還元し、ついでサンドマイヤー法によつて1,2-(4'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールのmp 260.5~261.5°C の黄色針状結晶 (C) を得た。A物質とC物質とを混融した結果、融点降下を示さず、両者は同一物であり、したがつてAは1,2-(4'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールであることを確認した。

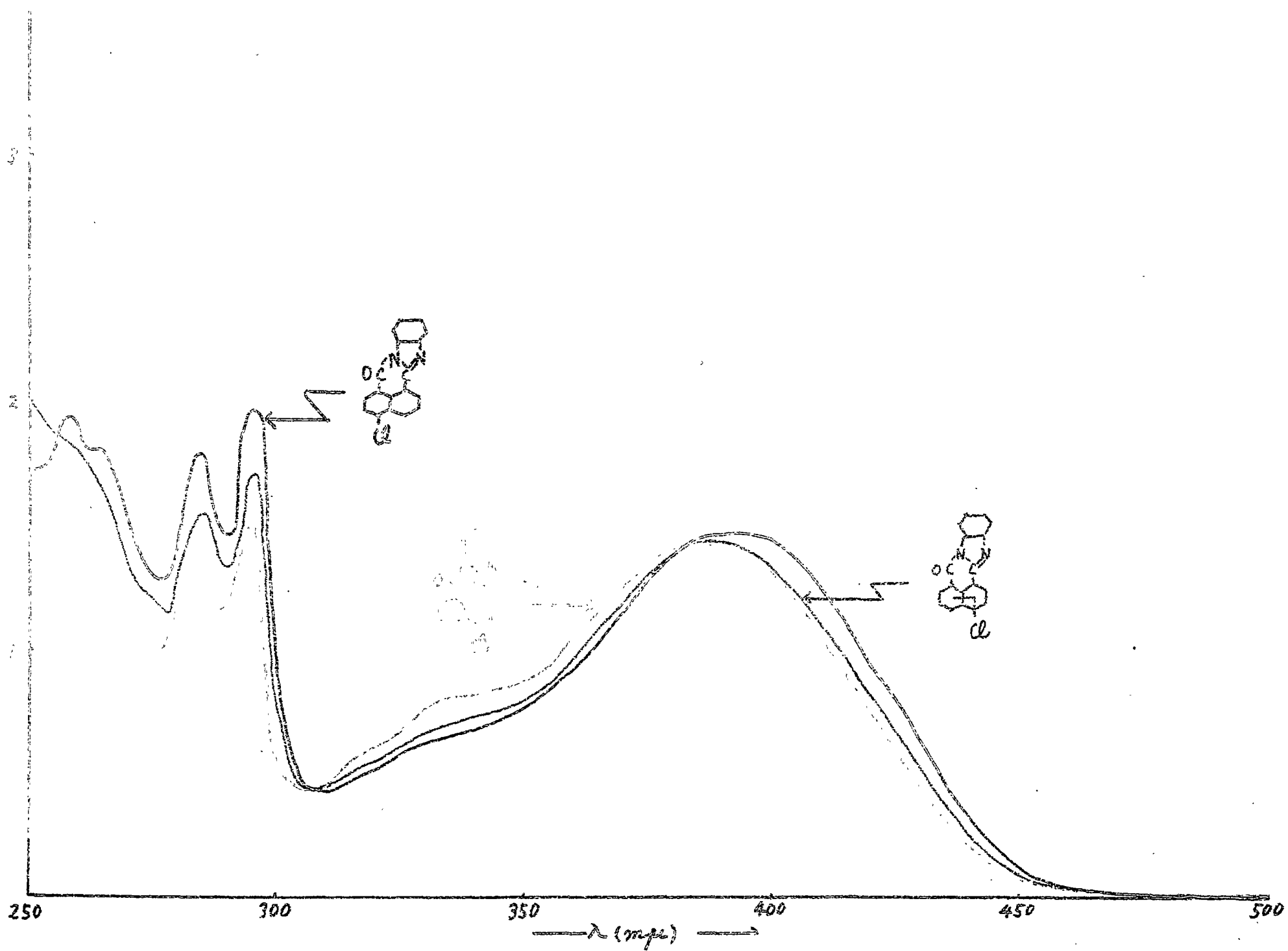


オ 21 図

mp 260.5~261.5°C の黄色針状結晶と mp 259.5~260.5°C の黄色針状結晶の混融曲線図を作成し、両異性体の混合割合を求めた。オ22図に混融曲線を示す。その結果、筆者の得た mp 216.5~231.5°C の緑黄色結晶は、IVが約40%、Vが約60%の混合物であることがわかった。



A, B および反応生成物 (mp 216.5 ~ 231.5°C) の吸収スペクトルを島津 Q B 50 型分光光度計を用いて測定した (溶媒 エタノール, 濃度 $1/10,000$ mol/l)。反応生成物のスペクトル曲線は A および B の吸収スペクトルの中間にあり両異性体の混合物であることはこの点からも明らかである。



実 験 の 部

4-クロルナフタル酸無水物 (I) と α -フェニレンジアミン (II) との縮合.

i) 5-クロルアセナフテンの合成

アセナフテンのモノクロル化については^{31, 32)}文献は多数あるが、筆者は文献 (32) の方法に準じてクロル化を行つた。すなわち、アセナフテン (mp $93.0 \sim 94.0^\circ\text{C}$) 77.0 g ($1/2$ モル) を 82% アルコール 770 cc (原料 10 倍量) に溶解させ、 80°C で 1 min に 100 cc の割合で乾燥塩素ガス 40 g (1.1 モル比) を通す。希カセイソーダ水溶液で中和後 $1/3$ 容量まで濃縮し、ベンゼンに抽出、抽出液を乾燥する。真空蒸留して、bp $130 \sim 150^\circ\text{C}/5 \text{ mm Hg}$, mp $54 \sim 58^\circ\text{C}$ の黄色板状結晶 45.4 g を得た。対理論収率 47.9%。このものをアセトン・メタノール (1:1) 混合溶媒で再結晶し、mp $65 \sim 70^\circ\text{C}$ のものを得た。純品は mp $69 \sim 70^\circ\text{C}$ の淡黄色板状結晶であるが、それ以上精製を行わず、つぎの酸化反応に用いた。

ii) 4-クロルナフタル酸無水物の合成

アセナフテンを直接塩素化して得られた粗 5-クロルアセナフテン (mp $65 \sim 70^\circ\text{C}$) 94.3 g ($1/2$ モル) を氷酢酸 1132 cc (原料の 12 倍容量) にとかし、 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ で重クロム酸ナトリウム 672 g (3 モル比) を加え、さらに沸騰水浴上で 1 hr かくはんする。反応終了後水を加えて冷却口越し、淡茶色沈殿を得、25% 炭酸ナトリウム水溶液 2 l と煮沸、熱口過する。不溶性残渣を除去した後口液に塩酸を加え、mp $206 \sim 208^\circ\text{C}$ のクリーン白色結晶 98.9 g を得た。対理論収率 84.5%。ついで氷酢酸から再結晶し mp $213 \sim$

214°Cの白色針状結晶を得た。耐理論収率 26.2%。純品の融点は213.5~214.5°Cであった。C分析の結果はつきのようなものである。

$C_{12}H_5O_3Cl$ 計算値 15.26%, 実測値 15.24%

iii) 4-クロルナフタル酸無水物と0-7エニレンジアミンとの縮合

4-クロルナフタル酸無水物 (mp 213.5~214.5°C) 4.66g (1/50モル) を氷酢酸 46.6cc (原料の10倍量) にとかし、これに0-7エニレンジアミン (mp 101~3°C) 2.36g (1.1モル比) を氷酢酸 25ccにとかした溶液を30minで滴下する。滴下し始めると液は緑色の蛍光を呈し次第にかつ色になる。1hr煮沸した後氷酢酸を留去し、乾燥して mp 214~222°Cの黄色油状物 6.35gを得る。2% 塩酸 150ccで2回、2.5% 炭酸ナトリウム溶液 400ccです回洗浄し、未反応物を完全に除去し、所異性体の混合物と移えられる mp 216.5~231.5°Cの緑黄色結晶 5.91gを得た。耐理論収率 98.7%。N分析の結果はつきのようなものである。

試料 4.964 mg, N_2 0.410 cc (26°C, 758 mmHg)
 $C_{18}H_9ON_2Cl$ 計算値 9.20%, 実測値 9.22%

mp 216.5~231.5°Cの緑黄色結晶 5.50g を氷酢酸 (40cc/g) で再結晶をくりかえし、mp 260.5~261.5°Cの緑黄色針状結晶 (A) を得た。N分析の結果はつきのようなものである。

試料 4.210 mg, N_2 0.353 cc (26°C, 758 mmHg)
 $C_{18}H_9ON_2Cl$ 計算値 9.20%, 実測値 9.36%

で10 min はかしくかくはんした後水 500 cc にそく。放冷後口過して mp 242~5°C のかす黄色結晶 0.46 g を得た。対理論収率 75%。ペリジンから再結晶をくりかえし, mp 260.5~261.5°C の黄色針状結晶 (C) 0.15 g を得た。対理論収率 24.0%。A 物質と C 物質は混融試験の結果融点の降下を示さず, 両者は同一物であることを確認した。

1.2-(5'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールの合成

i) 1.2-(5'-アミノ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールの合成

4-ニトロナフトアル酸と α -7 エニレンジアミンとの縮合生成物を氷酢酸を用いて再結晶し, 得られた構造既知の 1.2-(5'-ニトロナフトイレン)ベンゾイミダゾール (mp 288.0~289.5°C) 5.04 g を硫化ナトリウム 6.4 g と共に水 50 cc 中で 3 hr 煮沸かくはんする。放冷後口過水洗して, mp 280~285°C の赤色結晶 4.53 g を得た。対理論収率 99.3%。ペリジンから再結晶をくりかえし, mp 301~2°C の赤色針状結晶 2.90 g を得た。対理論収率 63.6%。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 2.656 mg N_2 0.352 cc (28°C, 763 mm Hg)

$C_{18}H_{11}O N_3$ 計算値 14.73%, 実測値 14.79%.

ii) 1.2-(5'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールの合成

1.2-(5'-アミノ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール (mp 301~2°C)

c) 1.20 g を氷酢酸 500 cc にヒかし, 15°C でニトロシル硫酸 (亜硝酸ナトリウム 0.8 g + 濃硫酸 10 cc) を滴下し, ジアゾ化する。はかしくかくはんしている中にジアゾ=ウム塩の黄色沈殿が生成する。

予め、作製 (38頁参照) した塩化オー銅溶液を 70°C で徐々に加えて分解させ、さらに 90°C で 10 min はげしくかくはんした後氷しの中にそそぐ。冷却後口出し、mp $255\sim 8^{\circ}\text{C}$ のとう黄色結晶 1.20g を得た。対理論収率 93.8%。ポリジンから再結晶をくりかえし、mp $259.5\sim 260.5^{\circ}\text{C}$ の黄色針状結晶 (B) 0.30g を得た。対理論収率 23.0%。N 分析の結果はつぎのようである。

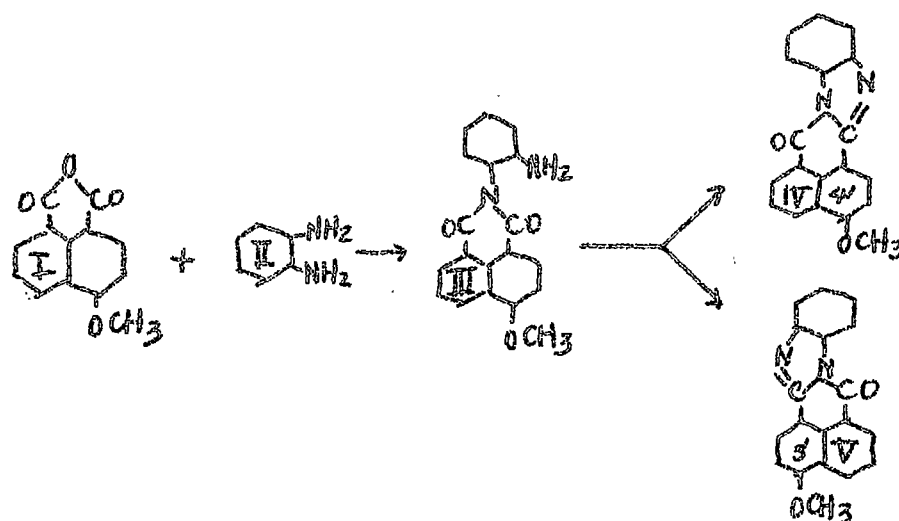
試料 3.176 mg, N_2 0.268 cc (27°C , 757 mm Hg)

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{ON}_2\text{Cl}$ 計算値 9.20%, 実測値 9.37%

A 物質と B 物質は、混融試験の結果、融点の降下を示し、両者は互いに異性体であることを知った。

第4章 4-メトキシナフタル酸無水物と0-7-エニレンジアミンとの縮合²³⁾

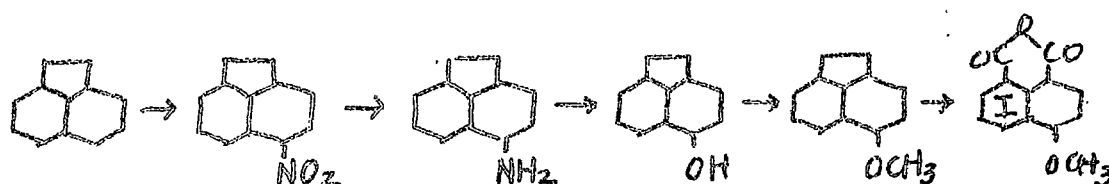
4-メトキシナフタル酸無水物と0-7-エニレンジアミンとの縮合反応は、第2章、第3章記載の4-ニトロナフタル酸無水物および4-クロルナフタル酸無水物と0-7-エニレンジアミンとの縮合反応と同様、ナフタリン核に縮合するメトキシ基の結合位置の差によつて2種の異性体の存在が知られる。



第 24 図

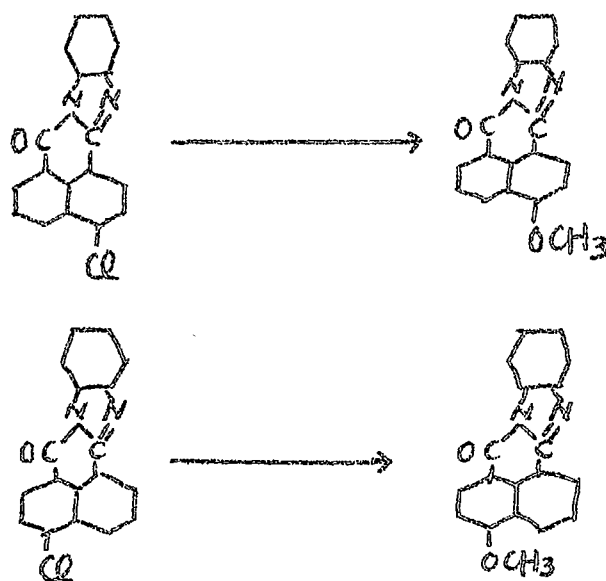
しかして、4-メトキシナフタル酸無水物と0-7-エニレンジアミンとの縮合反応については全く報告が無い。筆者はニトロ基およびクロルの影響を換したように、4位におけるメトキシ基の影響をしらべるため、第2章および第3章と同じく、水酢酸を用いて1段階で反応する方法を採用した。4-メトキシナフタル酸無水物は4-ニトロナフタル酸無水物および4-クロルナフタル酸無水物と同様、アセナ

フテンから 25 図の工程で合成した。



25 図

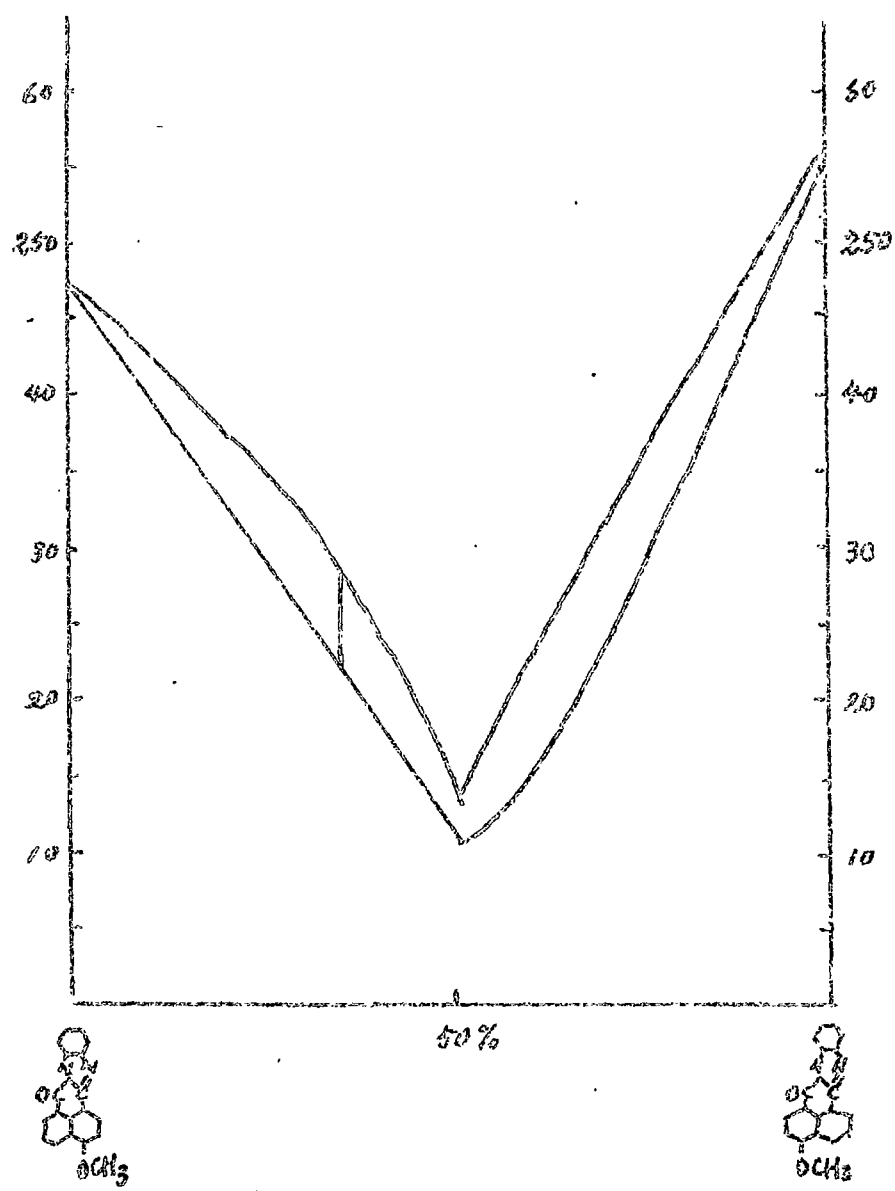
ⅠとⅡとを氷酢酸中で還流下に加熱して、mp 222~227℃の緑黄色結晶を収率 50.3 %で得た。元素分析の結果、実測値は 1,2-(1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールのモノメトキシ体の計算値とよく一致しているので、上記緑黄色結晶は 1,2-(4'-メトキシ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール (Ⅱ) および 1,2-(5'-メトキシ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール (Ⅲ) の 2 成分より成るものと考えられる。上記結晶はさらに 2 % HCl で処理し、難溶性の黄緑色結晶を氷酢酸から再結晶し、mp 247.0~247.5℃の緑色蛍光ある淡黄色針状結晶 (A) を得た。2 % HCl に易溶性の赤色沈殿はメチルアルコールから再結晶をくりかえし、mp 255.5~256.0℃の黄色針状結晶 (B) を得た。別に 4-クロルナフタル酸無水物と 0-フェレンジアミンとの縮合生成物を氷酢酸から再結晶して得られた 1,2-(4'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールを脱クロル、メトキシ化して 1,2-(4'-メトキシ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールの mp 246~47℃の緑黄色針状結晶 (A') を得た。また 1,2-(5'-クロ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールから還元、サンドマイヤー法により得られた 1,2-(5'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールを脱クロル、メトキシ化して 1,2-(5'-メトキシ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールの mp 255~258℃の黄色針状結晶 (B') を得た。



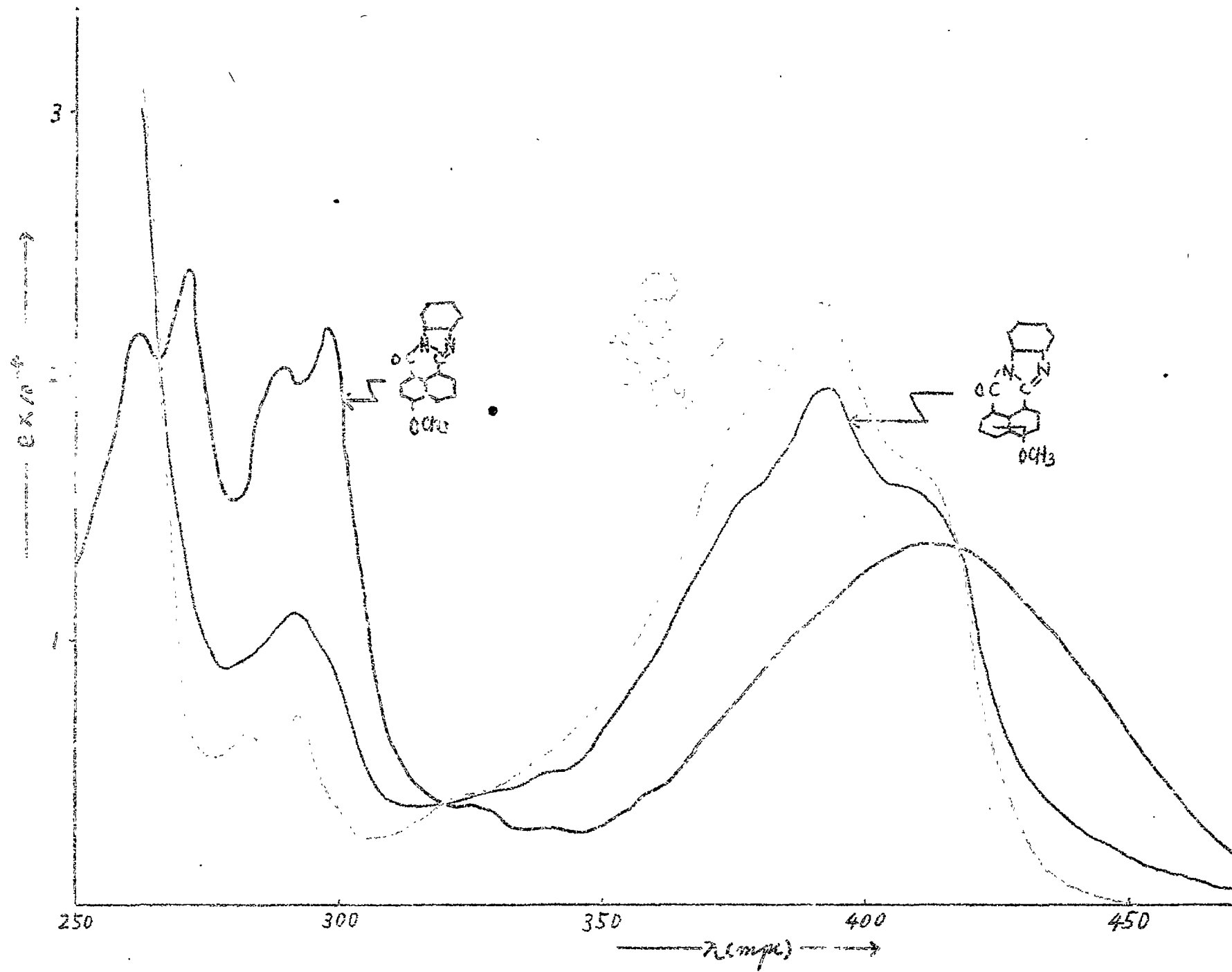
※ 26 図

A物質とA'物質，B物質とB'物質とは混融試験の結果，融点の降下をみせず同一物であり，したがってA物質は1,2-(4-メトキシ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール，B物質は1,2-(5-メトキシ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールであることを確認した。

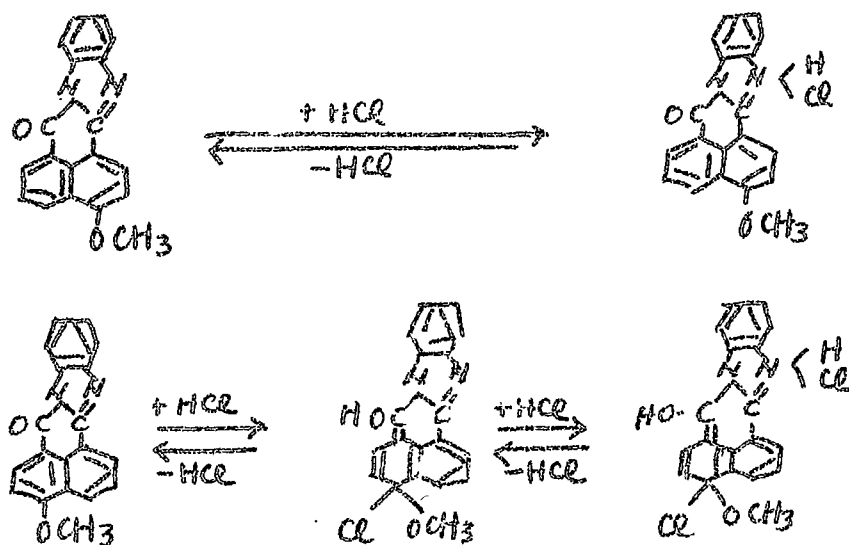
mp 247.0～247.5℃の緑青色螢光ある淡黄色針状結晶とmp 255.5～256.0℃の黄色針状結晶との混融曲線図を作成し，用異性体の混合割合を求めた。※27図に混融曲線を示す。その結果，筆者の得たmp 222～227℃の緑黄色結晶はⅣが約65%，Ⅴが約35%の混合物であることがわかった。



A'物質、B'物質および反応生成物 (mp 222~227°C) の吸収スペクトルを島津QB50型分光光度計を用いて測定した (溶媒 エタノール、濃度 $1/10,000$ mole/l)。反応生成物のスペクトル曲線はA'物質およびB'物質の吸収スペクトルの中間にあり、両異性体の混合物であることはこの点からも明らかである。



1,2-(4'-メトキシ-1,8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールは希塩酸に黄色にとけ、塩酸濃度を増しても色調には変化が無いが、1,2-(5'-メトキシ-1,8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールは希塩酸にとう赤色にとけ、塩酸濃度を増加していくと再び黄色に変化する。これは全く可逆的に変化するため、その構造から第29図に示すように変化するものと推定したが、赤外分析の結果をみて明らかにする考である。



第 29 図

実 験 の 部

4-メトキシナフタル酸無水物と O-7 エニレンジアミンとの縮合

1) 5-アミノアセナフテン³⁴⁾の合成

5-ニトロアセナフテン (mp 100~102°C) 100.0g をエタールアルコール 1ℓ にとかし、これに水 500 cc を加える。黄色沈殿が析出しはじめる。沸騰でヒドロサルファイト 200g を加える。黄色の泡は 15 min 後に消失し、白色の泡に変わる。30 min 沸騰させた後エタールを留去し、熱口過する。白色沈殿は乾燥せず、2%塩酸 1ℓ を用いて抽出し、抽出液にアンモニア水を加え 5-アミノアセナフテンの淡黄かつ色沈殿 (mp 108~112°C) 60.0g を得た。対理論収率 70.0%。リクロインから再結晶し、mp 110.0~111.5°C の淡かつ色針状結晶 42.0g を得た。対理論収率 50.0%。N 分析の結果は下記のようである。

試料 3.772 mg, N₂ 0.271 cc (23°C, 758 mm Hg)
 $C_{12}H_{11}N$ 計算値 8.29%, 実験値 8.10%

11) 5-オキシアセナフテン³⁵⁾の合成

5-アミノアセナフテン (mp 110.0~111.5°C) 21.1g を 10% 硫酸 180 cc と共に封管中、185°C で 10 hr 加熱する。冷却後口過して mp 105~115°C の黒かつ色沈殿 21.0g を得た。対理論収率 100.0%。ついで 1% カセイソーダ溶液 400 cc を用いて抽出し、口過する。赤色の口液を塩酸酸性とし、酸析して 5-オキシアセナフテンのかつ色沈殿 (mp 118~121°C) 17.0g を得た。対理論収率 80.0%。これを真空蒸留して 150~160°C / 5 mm Hg の留分を採り、mp 127~9°C の白色結晶 14.7g

を得た。対理論収率 49.1%。さらに、酢酸と水との混合溶媒(1:1)を用いて再結晶し、mp 127~8°C の純品を得た。

36) III 5-メトキシアセナフテンの合成

5-オキシアセナフテン (mp 126~128°C) 5.1g (0.03モル) をカセイソーダ水溶液 (NaOH 1.8g + 水 75cc) に 80°C でとかし、ついで 60°C に冷却して、ジメチル硫酸 8.58g を 10 min 間隔で、4.57g, 2.01g 最後に 2.01g の割合で滴下する。はじめ茶かつ色の澄明溶液はジメチル硫酸を加えるにしたがって水とタール状物質になる。30 min かくはんした後 3N カセイソーダ水溶液 18cc を同温度で 6cc づつ 20 min 間隔で加え、さらに 2hr はげしくかくはんする。反応終了後ベンゼンで抽出し、抽出ベンゼン液を塩化カルシウムで乾燥し、ベンゼンを减压留去 (50°C) し、mp 58~61°C の淡かつ色沈殿 3.10g を得た。対理論収率 56.2%。さらに沈殿をベンゼンにとかし、アルミナカラムクロマトグラフィーにより分離した。流下した淡黄色ベンゼン溶液を减压濃縮し、冷却口を通して mp 63.0~64.5°C の淡黄色針状結晶 2.60g を得た。対理論収率 47.0%。

37) IV 4-メトキシナフタル酸無水物の合成

5-メトキシアセナフテン (mp 63.0~64.5°C) 2.00g を酢酸 30cc (原料の 15倍) にとかし、80°C で重クロム酸ナトリウム 21.6g (理論の 4倍) を加え、用温おで 1hr かくはん、ついで 30 min を要して 118°C まで昇温、用温度で 2hr 煮沸かくはんする。熱水にそとで冷却後口過、希塩酸 (5%) で洗滌、ついで水洗して、mp 248~250°C の黄色結晶 1.60g を得た。対理論収率 64.5%。10% 炭酸ナトリウム水溶液 200cc で 2 回還流煮沸 (煮沸時間 1 回 1hr) し、熱口過後、口液に塩酸を加え沈殿を口過水洗して mp 252~3°C の淡黄色

沈殿 1.40 g を得た。対理論収率 58.5%。氷酢酸から再結晶して mp 255~6°C の淡黄色針状結晶を得た。C. H. 分析の結果は下記のようである。

試料 5.076 mg CO_2 (mg) 12.700, H_2O (mg) 1.585
 $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_4$ C 計算値 68.42%, 実測値 68.28%
 H 計算値 3.53%, 実測値 3.50%.

このものは、有機溶媒とくと氷酢酸、アルコール類には紫みの強い青色蛍光を呈してとける。

v) 1,2-(4'-および-5'-ストキシ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールの合成

4-ストキシナフタル酸無水物 (mp 255~6°C) 4.53 g (1/50 モル) を氷酢酸 750 cc にとかし、これに O-フェニレンジアミン (mp 101~3°C) 2.38 g (1.1 モル比) を氷酢酸 25 cc にとかしを溶液を滴下する。3 分還流下にはげしくかくはんする。青色蛍光は次第に消失し、緑色蛍光を呈するようになる。1.5 hr を要して氷酢酸を留去し、mp 228~202°C の黄色粉末 6.71 g を得た。水 250 cc で 2 回煮沸熱口過し、さらに 10% 炭酸ナトリウム水溶液 500 cc で 4 回煮沸し、未反応物を除去し、mp 222~227°C の緑黄色結晶 2.20 g を得た。対理論収率 50.3%。N 分析は下記のようである。

試料 2.570 mg N_2 0.222 cc (34°C, 757 mmHg)
 $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ 計算値 9.33%, 実測値 9.57%.

2% 塩酸 3.5 l (500 cc x 7) で処理し、難溶性残渣 (mp 237~240°C) を氷酢酸から再結晶し、mp 247~247.5°C の緑青色蛍光ある淡黄

色針状結晶を得た。N分析はつきりのである。

試料 3.105 mg N_2 0.262 cc (34°C, 760 mm Hg)
 $C_{19}H_{12}O_2N_2$ 計算値 9.33%, 実測値 9.38%

2%塩酸可溶の赤色溶液を放置し、析出した赤色沈殿を口過, mp 205~213°C (d) の微細赤色沈殿を得た。この結晶は乾燥中に次第に色調が変化し、とうとう色から黄色に変色する。メチルアルコールから再結晶をくりかえし, mp 255.5~257.0°C の黄色針状結晶を得た。N分析の結果はつきりのである。

試料 2.948 mg N_2 0.247 cc (34°C, 760 mm Hg)
 $C_{19}H_{12}O_2N_2$ 計算値 9.33%, 実測値 9.20%

1,2-(4'-メトキシ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールの合成

1,2-(4'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール (mp 260.5~261.5°C) 0.20g をメチルアルコール/100cc中, 酢酸銅 0.5g およびナトリウムメタレート* 1.00g と共に 24hr 煮沸かくはんする。反応終了後メチルアルコールを留去し, 氷酢酸でとかし去し, 水を加えて冷却する。口過, 水洗して mp 238~240°C の黄色沈殿 0.10g を得た。対理論収率 50.0%。氷酢酸から再結晶して mp 246~7°C の緑黄色針状結晶を得た。N分析の結果はつきりのである。

試料 3.670 mg N_2 0.304 cc (33°C, 761 mm Hg)
 $C_{19}H_{12}O_2N_2$ 計算値 9.33%, 実測値 9.25%

* CH_3ONa 97.0%, $NaOH$ 1.0%, Na_2CO_3 0.8%, CH_3OH 1.0% からなるものを使用。

1,2-(5'-メトキシ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールの合成

1,2-(5'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール (mp 259.5~260.5°C) 0.50g をオートクレーブ* (内容 100 cc) 中でメチルアルコール 50 cc, 酢酸銅 0.6g およびナトリウムメタレート 1.8g と共に 100°C で 24h かくはんする。反応後室温で口過, 赤色口液を得る。緑か褐色沈殿はメチルアルコール 250 cc ずつ 2 回用いて煮沸し, 熱口過, 口液を放冷して mp 253~255°C の黄色針状結晶 1.56g を得た。計算理論収率 31.2%。メチルアルコールから再結晶し mp 256~7°C の黄色針状結晶を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 2.948 mg N_2 0.244 cc (34°C, 760 mm Hg)

$C_{19}H_{12}O_2N_2$ 計算値 9.33%, 実測値 9.20%.

1,2-(5'-メトキシ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールの黄色針状結晶は氷酢酸には黄色に溶解するが, 氷を加えると, とう色溶液となり, 固もなくとう色沈殿が生成する。これに塩酸を加えると赤色沈殿に変化し, さらに塩酸を加えると再びとけて黄色溶液に変化する。この現象は可逆的であつた。

第5章 総 括

ホフマン分解： ナフタル酸誘導体において、ナフタリン核に導入されている置換基がベリ位のカルボニル基に如何に影響をおよぼしているかを解明する目的で、ナフタル酸イミド誘導体にホフマン分解を適用した。すなわち、生成が当然考えられる2種の異性体の生成割合からその影響を論ずる考えであつた。ニトロナフタル酸イミドのホフマン分解においては低収率ではあるがニトロナフトステリル誘導体の生成がありニトロ基の両カルボニル基におよぼす影響について論ずることが出来たが、クロルナフタル酸イミドのホフマン分解においては目的とするクロルナフトステリル誘導体の生成が認められず、この反応のたやすくないことが判り、したがつて各置換基相互の関係を論ずるのに、ナフタル酸イミド誘導体にホフマン分解を適用することは不適当であることが判つた。ナフタル酸イミド誘導体におけるホフマン分解の難易を定性的に示すとつぎのようである。



イミダゾール縮合： ナフタル酸誘導体において、ナフタリン核に導入されている置換基がベリ位のカルボニル基に如何に影響をおよぼしているかを解明する目的で、無水ナフタル酸誘導体とO-フェニレンジアミンとの縮合によるいわゆるイミダゾール縮合を適用した。すなわち、生成が当然考えられる2種の異性体の生成割合からその影響を論じた。各置換基によつて縮合に難易があり、4-ニトロおよび4-クロルナフタル酸無水物の場合にはほとんど定量的に縮合が行われるが、4-メトキシナフタル酸無水物の場合には50%前後しか縮合せず、4-オキシナフタル酸無水物の場合には縮合生成物主と

り出すことが出来なかつた。縮合生成物の生成割合を定性的に示す
とつぎのようである。



縮合異性体の生成割合： 各置換基により、イミダゾール縮合に

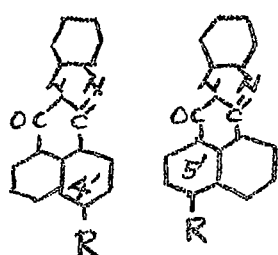


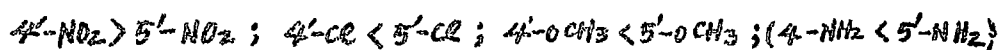
図 30

難易はあるが、2種の縮合異性体の生成割合を知ることも出来た。ニトロ基の場合、

4-ニトロ体 55%、5-ニトロ体 45%の生成割合を示したが、これは電子吸引性基であるニトロ基に対して p-位にあるカルボニル基の炭素の方が、他のカルボニル基の炭素よりもアミノ基が配位しやすいためであらうと考えられる。

クロルの場合、4-クロル体 40%、5-クロル体 60%の生成割合を示したが、これはクロルに対して p-位にあるカルボニル基の方が、他のカルボニル基よりも分極しにくいいため、したがってアミノ基が配位しにくいのであらうと考えられる。メトキシ基の場合、4-メトキシ体 65%、5-メトキシ体 35%の生成割合を示したがこれはクロルの場合とは逆にメトキシ基に対して p-位にあるカルボニル基の方が他のカルボニル基よりも分極しやすいため、したがってアミノ基が配位しやすいのであらうと考えられる。メトキシ基は電子供与性基であるため常識的には 5-メトキシ体の方が 4-メトキシ体よりも生成割合が多いように考えられるが事實はその逆であり、きわめて興味ある問題である。化学構造と蛍光との関係もこの如に起因するのではないだらうかと考察している。

溶解度：イミダゾール誘導体の水酢酸およびエタノールに
 対する溶解性もきわめて興味ある問題で、電子吸引力においてカル
 ボニル基よりも大きいニトロ基の場合のみ4'-ニトロ体が5'-ニトロ体
 よりも溶解性が大きい。クロル、メトキシ基、アミノ基の場合には
 の逆で5'-体の方が4'-体よりも溶解性が大きい。これも定性的で
 あるが示すところのようである。



色調：色調もまたきわめて興味ある問題で、これもニトロ基の場
 合のみ4'-ニトロ体の方が5'-ニトロ体よりも深色的であり、他の置換
 基の場合にはその逆で5'-体の方が4'-体よりも深色的である。これも
 定性的に示すところのようである。



第 2 編

アセナフテン系分散染料の研究⁵²⁾

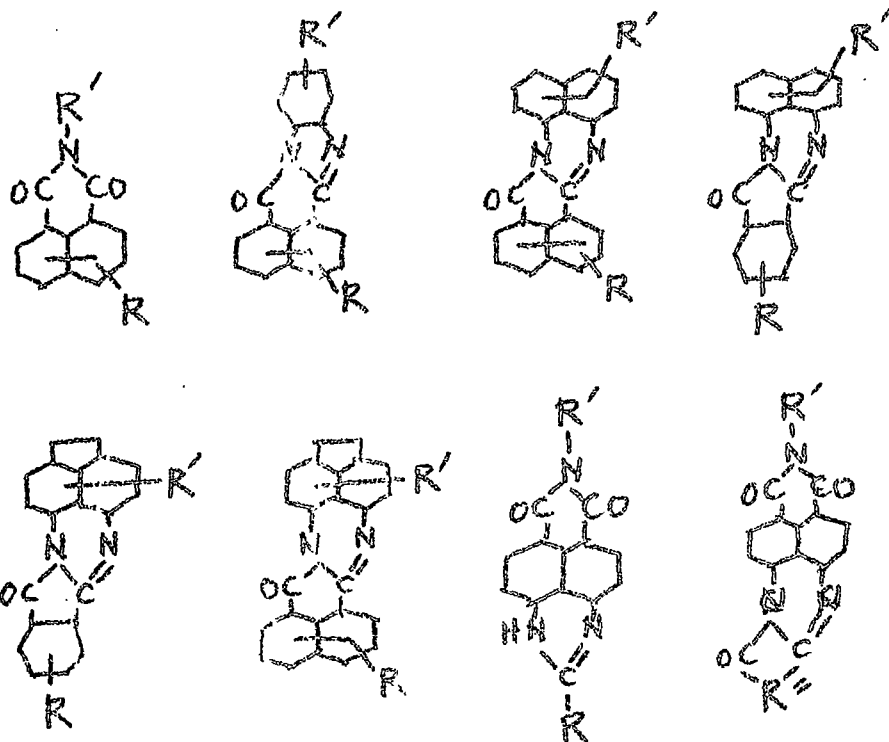
緒 言

相ついでに証明される合成繊維に対する分散染料の研究も又著隆であるが、分散染料の生産を占めるアントラキノン系分散染料の研究に比すれば、アセナフテン系分散染料の研究は全く皆無の現状である。

筆者は未利用タール成分であるアセナフテンの利用研究としてアセナフテン系分散染料の合成的研究をこころみ、他に例をみない、きわめて日光に堅固な合成繊維用蛍光増白染料を始め、黄色、橙色、赤色、紫色、青色とすべての色調にあたる染料の合成に成功し、構造と色調、構造と堅固性との関係等についても、或る程度の見え得た。

筆者の合成したアセナフテン系分散染料はオ引図に示すように、ナフタル酸イミド型、イミダゾール型、ペリノン型およびそれらの組合せから出来上っている混合型分散染料である。

これらの染料の中、オ1編で述べたようにイミダゾール型およびペリノン型の化合物は置換差によつて2種以上の異性体の生成が考えられ、それらの異性体をそれぞれ分離し、諸性質を検討することはこの種の染料の合成研究には重要なことでもあり、また興味あることでもあるが、オ2編には縮合反応の研究のみに止め、異性体の差異についてはオ1編に記載したイミダゾール誘導体の研究から類推することに止めた。



以来、この方面の研究が活発に行なわれ、年々その数を増加してある。しかるに、今日まで、化学構造と蛍光との関係は全く確立されておらずなため、その研究範囲も多岐にわたり、そこには何等の関連性もなく研究がなされて来た現状である。すなわち現在までに発表されている蛍光増白染料とその化学構造上より分類するところのようである。

スチルベン誘導体、	カルボスチリル誘導体
イミダゾール	ビフェニル
クアゾール	ナフタルイミド
オキサゾール	オキサシアニン
イミダゾロン	ピリジン
トリアゾール	セラゾリン
クマリン	その他

アセナフテンから誘導される蛍光化合物としては、ナフタリン核の4位にアセチルアミノ基を有する4-アセチルアミノナフタル酸アルキルイミドおよびアリールイミド等が、岡崎らによつて研究され、また4-アセチルアミノナフタル酸ブチルイミドの構造を有する *Ultraphor APL* が染料顔料として已に市販されている。

しかし、アセチルアミノナフタル酸イミド誘導体の最も欠点とされている日光堅牢度の弱い点の改良や、拒ついで出現する合成繊維に対する新しい蛍光増白染料の研究などの報告は皆無である。

筆者は、化学構造と蛍光との関係を確立する研究の一環として、先ず、ナフタル酸と蛍光との関係を研究した。その結果、ナフタル酸においては、ナフタリン核に電子供与性基を導入することにより、青色～紫色の蛍光を発することを知った。

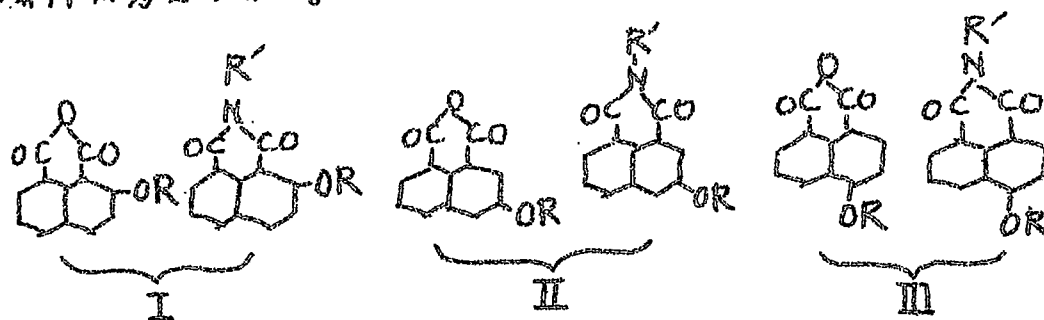
しかし、これが染料として奥用に供しうるためには、繊維に対して強い親和性を有し、日光、洗たくに堅口ウで且つ耐熱性がすぐれていることが必要である。筆者は電子供与性基の中、上記の条件に最も適していると考えられるアルコキシ基をナフタリン核に導入し、ここにきめめて優秀なる蛍光を有する文献記載の一群のアルコキシナフタル酸およびアルコキシナフタル酸イミド誘導体を合成した。

これらの化合物は、アルコキシ基以外の置換基を種々変えることにより、予期したように、ポリアミド系、ポリビニル系、ポリエステル系およびポリアクリル系繊維を日光に堅口ウな白色に染めることを知った。

本章においては、アルコキシナフタル酸およびアルコキシナフタル酸イミド誘導体の中、メトキシナフタル酸無水物、エトキシナフタル酸無水物、メトキシナフタル酸イミド誘導体について記載した。

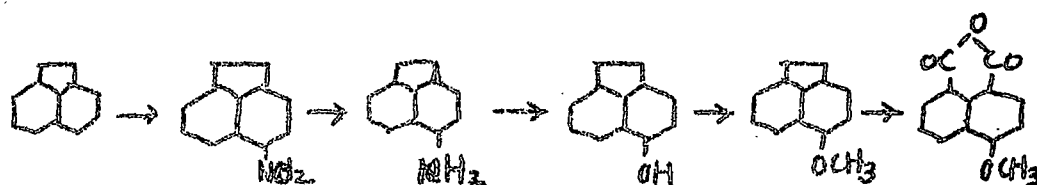
第1節 メトキシナフタル酸イミド誘導体の合成⁴⁴⁾

ナフタリン核に1個のメトキシ基を有するメトキシナフタル酸およびメトキシナフタル酸イミド誘導体には、構造上かちつぎの3種の誘導体が考えられる。



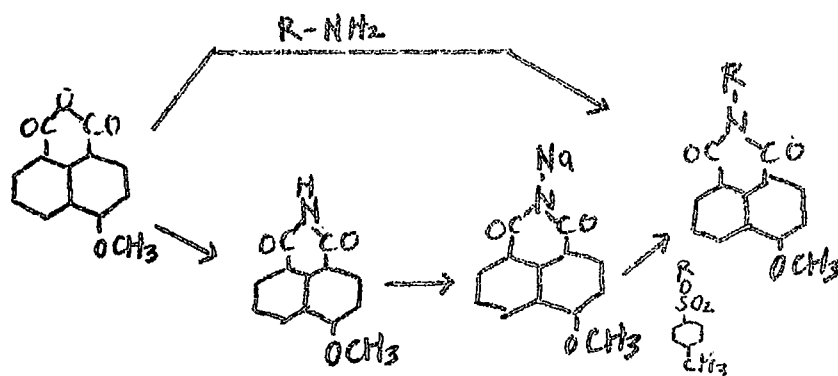
これらの中、2-メトキシナフタル酸無水物⁽²⁵⁾、2-メトキシナフタル酸イミド誘導体⁽²⁵⁾、および3-メトキシナフタル酸無水物⁽²⁶⁾、3-メトキシナフタル酸イミド誘導体は別の機会にゆずり、4-メトキシナフタル酸無水物、4-メトキシナフタル酸イミド誘導体についてのみの報告する。メトキシ基のカルボニル基におよぼす影響については、3位は2-, 4位のメトキシ基に比し影響が少ない様に見える、また2位は4位に比しカルボニル基との立体障害などの英で複雑化するものと考えられる。

4-メトキシナフタル酸無水物の合成は、第1編第4章記載の方法により、つぎのような経路で合成した。



第 34 図

4-メトキシナフタル酸イミド誘導体については、4-メトキシナフタル酸無水物にアルキルアミンを反応させるか、または4-メトキシナフタル酸イミドのアルカリ塩にp-トルエンスルホン酸アルキルエステルを反応させる方法が考えられるが、寧ろは前者の方法に従つて目的とするアルキルナフタル酸イミド誘導体を合成した。



第 35 図

得られた4-メトキシナフタル酸アルキルイミドは、いずれも淡黄色の針状結晶で、次表からわかるようにアルキル基の炭素数の増加に従って次第に融点が低下する。この現象は4-ニトロナフタル酸アルキルイミド等の性質とをきわめて良く類似している。4-メトキシナフタル酸アルキルイミドの中には融点が100℃前後のものもあり、これらのものは高価棕色の場合、あるいはサマゾール法の場合には液体の状態となり、棕色を行くといういわゆる液体染料の感がある。

R	反応試薬	粗アルキルイミド		純アルキルイミド mp (°C)
		mp (°C)	対理論収率(%)	
H	NH ₄ OH	320 ~ 2	81.0	320 ~ 1
-CH ₃	CH ₃ NH ₂	197 ~ 201	87.0	200 ~ 1
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ NH ₂	150 ~ 3	79.0	152 ~ 3
n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇ NH ₂	93 ~ 6	88.0	111.5 ~ 2.5
i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇ NH ₂	197 ~ 9	29.0	198 ~ 9
n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉ NH ₂	100 ~ 3	78.0	115 ~ 6
(H)	(H)-NH ₂	173 ~ 6	100.0	186.5 ~ 7.5

表 1

同様にして、4-メトキシナフタル酸アリールイミドは4-メトキシナフタル酸無水物とアリールアミン類とを縮合して得られる。

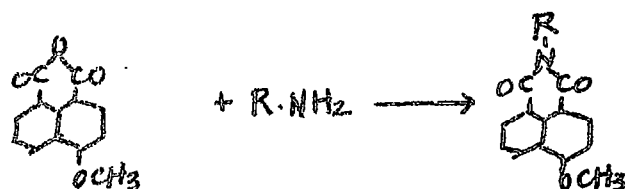


図 36

アリールアミン類としては、アニリン、*o*-トルイジン、*p*-トルイジン、*o*-クロルアニリン、*p*-クロルアニリン、*o*-アニジン、*m*-メクロールアニリンなど無数に考えられるが、筆者はこれらのアリールアミン類の中、工業的にみてアニリンを、分散性の異なる *m*-メクロールアニリンを、ポリアミド系繊維に対する親和性の異なるスルファニル酸を、ポリアクリル系繊維に対する親和性の異なる *N,N*-ジアルキルパラミンを用いて合成をこころみ、それぞれの性質を具備した4-メトキシナフタル酸アリールイミド誘導体を得た。

なお、4-メトキシナフタル酸アルキルイミド誘導体および4-メトキシナフタル酸アリールイミド誘導体は原料である4-メトキシナフタル酸無水物がアセナフテンから数工程を経てはじめて得られ、工程にはジメチル硫酸や10% 硫酸を常圧で行う低所もあり、収率の異なるみても良好の方法とは思われない。

そこで筆者は工程も少なく好収率で得られるつぎのような4-メトキシナフタル酸アルキル（またはアリール）イミド類、4-クロルナフタル酸アルキル（またはアリール）イミド類等から直接に4-メトキシナフタル酸アルキル（またはアリール）イミド類を合成することに成功し、工業化の可能性を見出した。実験例としては4-クロルナフタル酸フェニルイミドについてのみ記載した。



$X = -\text{NO}_2, -\text{NH}_2, \text{ハロゲン}, -\text{SO}_3\text{H}, \text{etc.}$

※ 37 図

減色試験：テトロン布に減色した場合，蛍光強度が或る化合物については光の照射により遂に強くなり元の強度の倍程度になる等興味ある問題が生じておるこれらの問題は剤の機会にゆずり，本論文には記載しなうこととした。

実 験 の 部

4-メトキシナフタル酸イミドの合成

4-メトキシナフタル酸無水物 (mp 257~8°C) 1.00g ± 10% アニモニア水 7.5g (10モル比) と共に耐圧ビンに入れ, 60±2°C に2hr 加熱した。反応混合物を口漏斗水洗して mp 320~322°C の淡黄色沈殿 0.80g を得た。対理論収率 81%。さらに氷酢酸から再結晶して mp 320~1°C のクリーム白色の針状結晶を得た。N分析の結果はつぎのようである。

試料 4.492 mg N_2 0.247 cc (74°C, 758 mmHg)
 $C_{13}H_9O_3N$ 計算値 5.90%, 実測値 6.09%

4-メトキシナフタル酸メチルイミドの合成

4-メトキシナフタル酸無水物 (mp 257~8°C) 1.00g ± 10% メチルアミン水溶液 14g (70モル比) と共に1hr 還流煮沸した。反応混合物を熱口漏斗し, 沈殿を水洗して mp 198~201°C の淡黄色沈殿 0.92g を得た。対理論収率 87.0%。さらに氷酢酸から再結晶し, mp 200~201°C の淡黄色針状結晶を得た。N分析の結果はつぎのようである。

試料 4.744 mg, N_2 0.254 cc (33°C, 757 mmHg)
 $C_{14}H_{11}O_3N$ 計算値 5.80%, 実測値 5.95%

4-メトキシナフタル酸エチルイミドの合成

4-メトキシナフタル酸無水物 (mp 257~8°C) 1.00g ± 10% エチルアミン水溶液 20g (10モル比) と共に 1hr 還流煮沸する。冷却口過、沈殿を水洗して、mp 150~3°C の淡黄色沈殿 0.88g を得た。対理論収率 79%。さらに氷酢酸から再結晶し、mp 152~153°C の淡黄色針状結晶を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 4.272mg H_2 0.215cc (34°C, 757 mmHg)
 $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ 計算値 5.49%, 実測値 5.57%

4-メトキシナフタル酸n-プロピルイミドの合成

4-メトキシナフタル酸無水物 (mp 257~8°C) 1.00g ± 10% n-プロピルアミン水溶液 (n-プロピルアミン 2.6g + 水 23.4cc) 26g (10モル比) と共に 5hr 還流煮沸する。冷却口過後水洗して mp 93~96°C の淡黄色沈殿 1.05g を得た。対理論収率 88.0%。さらにエチルアルコールから再結晶し、mp 111.5~112.5°C の淡黄色針状結晶を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 4.934mg, H_2 0.239cc (34°C, 757 mmHg)
 $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ 計算値 5.20%, 実測値 5.36%

4-メトキシナフタル酸iso-プロピルイミドの合成

4-メトキシナフタル酸無水物 (mp 257~8°C) 1.00g ± 10% iso-プロピルアミン水溶液 (iso-プロピルアミン 2.6g + 水 23.4cc) 26g (10モル比) と共に 5hr 還流煮沸する。冷却口過後水洗して、mp 197~199°C のクリーム白色の沈殿 0.35g を得た。対理論収率 29%。エチルアル

ユールから再結晶して mp 198~199°C のワリ—ム白色の針状結晶を得た。N分析の結果はつぎのようである。

試料 5.225 mg, N_2 0.249 cc (35°C, 757 mm Hg)

$C_{16}H_{15}O_3N$ 計算値 5.20%, 実測値 5.26%.

4-メトキシナフタル酸 α -ブチルイミドの合成

4-メトキシナフタル酸無水物 (mp 257~8°C) 1.00 g ± 10% α -ブチルアミン水溶液 (α -ブチルアミン 3.2 g + 水 28.8 cc) 32 g (10 モル比) と共に 5 hr 還流蒸発する。冷却口過水洗して, mp 100~103°C のかつ色沈殿 1.04 g を得た。対理論収率 98.0%。さらにエチルアルコールから再結晶し, mp 115~116°C の淡黄色針状結晶を得た。N分析の結果はつぎのようである。

試料 5.229 mg, N_2 0.242 cc (34°C, 756 mm Hg)

$C_{17}H_{17}O_3N$ 計算値 4.93%, 実測値 5.12%.

4-メトキシナフタル酸 α -キシルイミドの合成

4-メトキシナフタル酸無水物 (mp 257~8°C) 1.00 g ± 10% α -キシルアミン水溶液 (α -キシルアミン 4.35 g + 水 39.2 cc) 43.6 g (10 モル比) と共に 5 hr 還流蒸発する。冷却口過水洗して, mp 173~6°C の黄色沈殿 1.38 g を得た。対理論収率 100%。酢酸、ついでエチルアルコールから再結晶して, mp 186.5~187.5°C の淡黄色針状結晶を得た。N分析の結果はつぎのようである。

試料 5.128 mg, N_2 0.211 cc (34°C, 756 mm Hg)

$C_{19}H_{19}O_3N$ 計算値 4.53% 実測値 4.55%

4-メトキシナフタル酸フェニルイミド (I) の合成

4-メトキシナフタル酸無水物 (mp 257~8°C) 1.14g (1/200モル) をアニリン 4.84g (10モル比) と共に 5ml 還流煮沸する。冷却口過し、mp 206~207°C の淡黄色沈殿 1.42g を得た。対理論収率 100%。氷酢酸でエタールアルコールから再結晶し、mp 235~236°C の白色針状結晶を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 4.440mg N_2 0.171cc (23°C, 752 mm Hg)
 $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ 計算値 4.62%, 実測値 4.40%

4-メトキシナフタル酸フェニルイミド (II) の合成

4-クロロナフタル酸フェニルイミド (mp 235.3~236.5°C) 1.02g (1/300モル) をメタールアルコール 200cc (原料の200倍量) 中、ナトリウムメタレート 1.8g (10モル比) と共に酢酸銅 0.61g の存在で、4ml 還流煮沸する。冷却後水 500cc 中に投入し、氷酢酸を少量加えて口過水洗する。mp 234~7°C の淡黄色沈殿 0.85g を得た。対理論収率 84%。氷酢酸から再結晶し、mp 235~6°C の淡黄色針状結晶を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 3.544mg N_2 0.147cc (32°C, 753 mm Hg)
 $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ 計算値 4.62%, 実測値 4.76%

C, H 分析の結果はつぎのようである。

試料 4.764mg CO_2 13.090mg H_2O 1.805mg
 C 計算値 75.24% 実測値 74.99%
 H " 4.32% " 4.24%

4-メトキシナフタル酸メタフェニルフェニルイミドの合成

i) 3-ニトロベンズアルデヒドの合成

濃硫酸300gを外部から冷却し、これに硝酸カリ44gをかくはんしながら少しづつ加える。ついでベンズアルデヒド40gを徐々に加える。この間、温度は -7°C ～ 5°C に保つ。ベンズアルデヒド添加後さらに2hr 5°C 以下でかくはんする。反応後多量の水をそぎ、口過、水洗乾燥する。収量47.1g。($\text{mp } 53\sim 54^{\circ}\text{C}$)。対理論収率820%。リグロイン・ベンゼン混合溶媒(1:1)から再結晶し $\text{mp } 58.5\sim 59.5^{\circ}\text{C}$ の淡黄色針状結晶を得た。

ii) 3-ニトロベンジルアルコールの合成

水酸化カリウム41.1gを水249.6gに溶解せしめ、これに3-ニトロベンズアルデヒド82.2g($\text{mp } 58.5\sim 59.5^{\circ}\text{C}$)を冷却しながら加える。一夜室温にて放置後エーテル150ccを5回抽出を行い、エーテルを留去して黄色油状の3-ニトロベンジルアルコールを得る。真空蒸留して $\text{bp } 110\sim 141^{\circ}\text{C}/1\sim 3\text{mmHg}$ 25.0g, $\text{bp } 142\sim 145^{\circ}\text{C}/1\sim 3\text{mmHg}$ 11.5gを得た。

iii) 3-アミノベンジルアルコールの合成

3-ニトロベンジルアルコール($\text{bp } 110\sim 141^{\circ}\text{C}/1\sim 3\text{mmHg}$) 25.0gをエーテルアルコール99.6ccに溶解し、塩酸($d=1.19$) 162ccを加え、氷中で冷却しながら亜鉛末74.7gを加え一夜放置する。残った亜鉛末を口別し、口液に水360ccを加え、さらにかくはんしながらカセイソーダ溶液(水酸化ナトリウム441g+水660cc)を加え、生じた水酸化亜鉛の白色沈殿を溶解させ、エーテル300ccを3

で抽出し、エーテルを蒸発させ mp $87 \sim 92^\circ\text{C}$ の白色針状結晶 22.0g を得た。ベンゼンから再結晶し mp 96.0°C の 3-アミノベンジルアルコール 16.5g を得た。対理論収率 83.5% 。

iv) 4-メトキシシナフタル酸無水物と 3-アミノベンジルアルコールとの縮合。

4-メトキシシナフタル酸無水物 (mp $257 \sim 8^\circ\text{C}$) 0.57g ($1/400\text{モル}$) と m-メチロールアニン (mp 96.0°C) 1.54g (5モル比) とを 110°C で 2 時間加熱かくはんする。反応後希塩酸を加温、蒸留して、mp $223 \sim 6^\circ\text{C}$ の淡かっ色塊 0.79g を得た。対理論収率 95.5% 。エーテルアルコールから再結晶して mp $227.5 \sim 229.0^\circ\text{C}$ の淡かっ色針状結晶を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 6.208mg N_2 0.237cc (34°C , 760mmHg)
 $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ 計算値 4.20% , 実測値 4.24% 。

4-メトキシシナフタル酸アエニルイミド-4'-スルホン酸ナトリウムの合成

4-メトキシシナフタル酸無水物 (mp $257 \sim 8^\circ\text{C}$) 0.57g ($1/400\text{モル}$) とスルファエニル酸ナトリウム 4.87g , 水 30cc を封管中に入れ、 $130 \sim 135^\circ\text{C}$ に 5 時間加熱した。反応終了後内容物を水 30cc で洗い出し、4-メトキシシナフタル酸アエニルイミド-4'-スルホン酸ナトリウムの淡かっ色塊を得た。

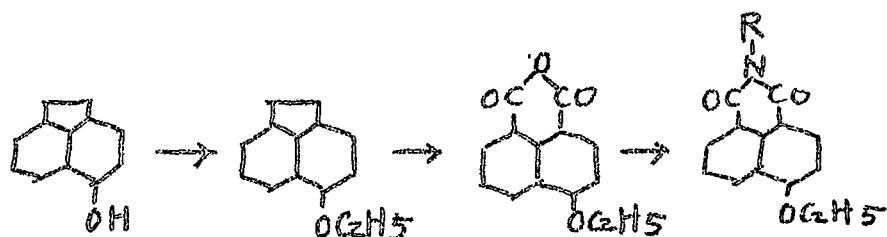
4-メトキシナフタル酸4'-N, N-ジメチルアミノフェニルイミドの
合成

4-メトキシナフタル酸無水物 (mp 257~8°C) 0.57g (1/400
モル) と N, N-ジメチルパラミン (mp 53°C) 3.40g (10モル
比) と共に 150°C で 5h/2 加熱かくはんする。反応後メチルアル
コール 100cc で洗い出し、冷却口越し、さらに少量のメチル
アルコールで洗滌し、mp 317~8°C の淡かっ色結晶 0.59
g を得た。対理論収率 67.5%.

第2章 4-エトキシナフタル酸無水物

4-エトキシナフタル酸無水物およびそのイミド誘導体は、4-メトキシナフタル酸無水物およびそのイミド誘導体よりも多少疎水性ではあるが、青色蛍光の強度および日光堅牢度の点でまるとも劣らぬものと認められ、合成繊維用蛍光増白剤として有用な化合物であるとの想定のもとに、文献未載のこの種の化合物の合成をこころみ、メトキシ体と同様きわめてすぐれた蛍光増白剤であることを知った。

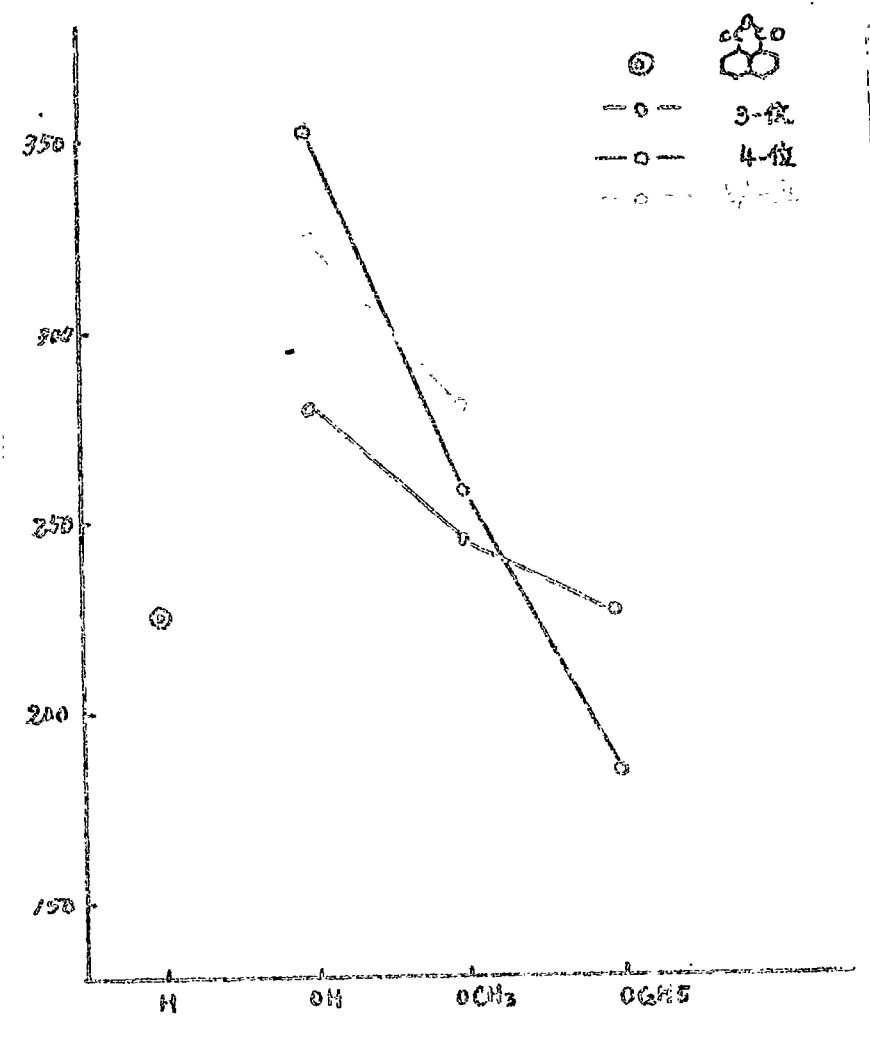
合成はメトキシ体と同様 第38図のように5-オキシアセナフテン、5-エトキシアセナフテン、4-エトキシナフタル酸無水物およびそのイミド誘導体の順序で合成を行った。4-エトキシナフタル酸イミド誘導体は4-メトキシナフタル酸イミド誘導体と同様多数得られるが本論文においては全て割愛した。



第 38 図

なお、アルコキシナフタル酸無水物の融点を示すと第39図のようである。

3-メトキシナフタル酸無水物⁴⁶⁾ (mp 243~244°C) および3-エトキシナフタル酸無水物⁴⁶⁾ (mp 224~225°C) はいずれも有機溶媒 (たとえばエチルアルコール) で紫色の蛍光を発する。



39 図

第39図に示すように、4-オキシナフタル酸無水物、4-メトキシナフタル酸無水物、4-エトキシナフタル酸無水物と次第に融点が低下してゐるのはきわめて興味ある問題で、筆者の考へてゐる立体構造を1歩進べたと思へるものである。

実験の部

エトキシアセナフテンの合成

5-オキシアセナフテン (mp $127\sim 8^{\circ}\text{C}$) 5.10 g (3/100 モル) をカセイソーダ水溶液 (水酸化ナトリウム 1.8 g + 水 75 cc) にとかし, 50°C でジエチル硫酸 10.24 g を3回にわけて (5.58 g + 2.33 g + 2.33 g) 10 min 間隔で加える。30 min 後は3 N カセイソーダ水溶液 18 cc を同温度で 6 cc ずつ 20 min 間隔で加えさらに 2 hr かくはんする。冷却口過水洗して, mp $55\sim 65^{\circ}\text{C}$ の淡かつ色沈殿 5.50 g を得た。

対理論収率 93.2%。これをベンゼン 200 cc に冷時にとかし, 乾燥後アルミナカラムクロマトグラフィーにより分離した。流下した淡黄色ベンゼン溶液を减压濃縮し, 冷却口過し mp $68\sim 69.5^{\circ}\text{C}$ の淡黄色針状結晶 2.40 g を得た。対理論収率 41.4%。

4-エトキシナフタル酸無水物の合成

5-エトキシアセナフテン (mp $68\sim 69.5^{\circ}\text{C}$) 2.00 g を氷酢酸 30 cc (原料の15倍容量) にとかし, 重クロム酸ナトリウム 7.94 g (3モル比) を $75\sim 80^{\circ}\text{C}$ で 30 min 専して加える。さらに 80°C で 1 hr はかくはんした後熱水 300 cc に注ぐ。放冷後口過し, mp $129\sim 149^{\circ}\text{C}$ のかつ色沈殿を得た。10% 炭酸ナトリウム溶液 500 cc と 2 hr 還流煮沸し, 熱口過後口液に塩酸を加える。冷却口過後 1% 塩酸で洗滌し, 黄かつ色沈殿を得た。秤量することなく氷酢酸から再結晶し, mp $182\sim 183.5^{\circ}\text{C}$ の淡黄色針状結晶 0.23 g を得た。対理論収率 9.38%。さらに再結晶をくりかえし mp $183\sim 184^{\circ}\text{C}$ の淡黄色針状結晶を得た。c. H の分析の結果はつぎのようである。

第2章 1,2-(1,8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール誘導体の合成

合成繊維，特にポリエステル系繊維用黄色染料の中には日光に堅ロウな分散染料は未だ市販されていない現状である。筆者はポリエステル系繊維を日光にきわめて堅ロウに，また昇華に堅ロウな黄色に染める染料としては1,2-(1,8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール誘導体が最も適していると考え，無水ナフタル酸誘導体と0-フェニレンジアミン類とを直接縮合させ，種々のイミダゾール型アセナフテン系分散染料を合成した。

第1編にも記載したように，この種の染料には置換基により少くとも2種の異性体の生成が考えられるが，日光，洗たく，昇華に対する堅ロウ性は両異性体とも同程度で，一般にハロゲン，アルコキシ基を有する化合物は日光，昇華に堅ロウで，特に4-クロル体および5-クロル体，4-メトキシ体および5-メトキシ体は吸光率，耐光，昇華堅ロウ度の点からみて，注目される化合物であることを知った。

また，クロル体からウールマン反応によりアミノ体を得たが，4位および5位のアミノ体はニトロ体と同様日光には比較的弱いことを知った。しかし，アミノ体においては，4-アミノ体と5-アミノ体との色調にはかなりの相違があり，前者が黄色であるのに反して，後者が赤とう色であることは化学構造と色調との点からみてきわめて興味ある問題である。

さらにまた，クロル体はアルコキシ体に置換出来，第1編第4章記載のアルコキシナフトイレンベンゾイミダゾール誘導体のように興味ある諸性質を有し，クロル体から最優秀のアルコキシ体との工業的製造の可能性を示すものである。

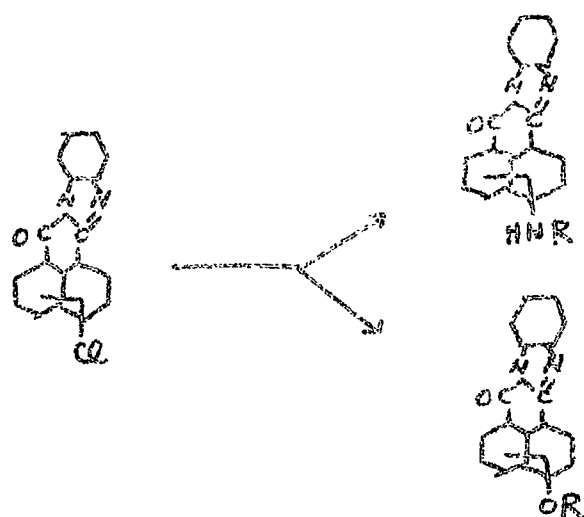


図 40

筆者は4'-および5'-アミ1体の色調の差を判別し、クロマト分離の不可能な1,2-(4'-および5'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールの混合物をワールマン反応により1,2-(4'-および5'-オキシエケルアミ1)1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールに替え、アルミナカラムクロマトグラフィーにより吸着能の差を利用して分離に成功した。

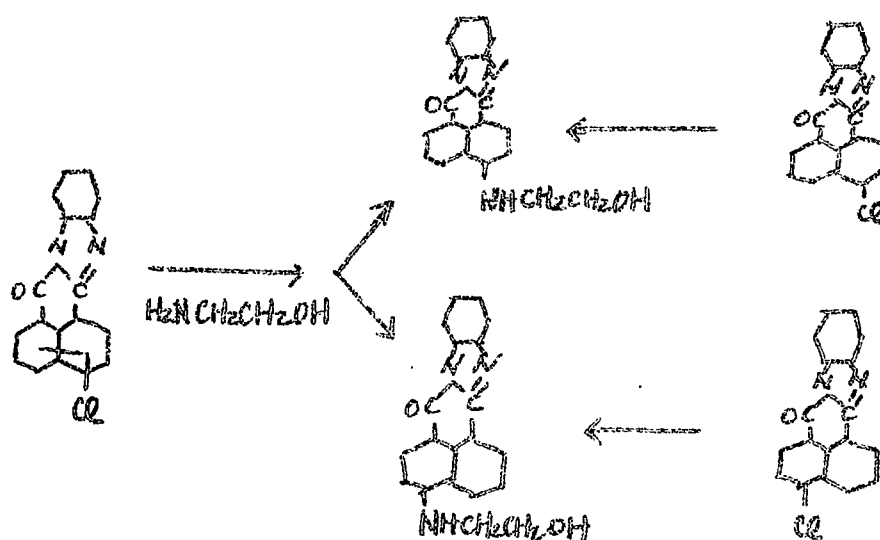


図 41

4'-オキシエナルアミノ体および5'-オキシエナルアミノ体の構造は芥川國に示すように、オノヰが3章記載の構造既知の4'-クロル体および5'-クロル体から相当するオキシエナルアミノ体を合成し、それぞれ混融試験により確認した。上記ウールマン反応はほとんど定量的に進行するので、オキシエナルアミノ体の割合からクロル体の生成比を逆算し算出してみることも可能なように考えられる。

なお、オキシエナルアミノ体は降着性がきわめて良く、50℃前後では、ビニロンを鮮明な黄色および赤とう色に染色するので、カルボニル基に対して0位にオキシエナルアミノ基を導入せる1,2(4'-オキシエナルアミノ-1,8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールは日光堅牢度、降着性共にすぐれた染料であるように推測される。

さらに、この種の染料を *Color Value* の真から観察するに、ベンゼン核よりもナフタリン核に置換基を有するものの方が大きく、ハロゲン誘導体よりもアルコキシ誘導体の方が大きいことが明らかにされた。

実験の部

1,2-(1,8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールの合成

i) 無水ナフタル酸の合成

Graebe¹¹⁾の方法にしたがってアセナフテン (mp 94~95°C) 25.0g を氷酢酸中重クロム酸ナトリウムを用いて酸化した。粗製品 (mp 269~270.5°C) の対理論収率 90.1%。硝酸($d=1.40$) から再結晶した純品は mp 270~271°C で無色針状結晶。対理論収率 72.0%。

ii) 無水ナフタル酸と0-7 エ=レンジアミンとの縮合

無水ナフタル酸 (mp 270~271°C) 3.96g (1/50モル) + 氷酢酸 200cc に 0-7 エ=レンジアミン (mp 101~103°C) 2.38g (1.1モル比) + 氷酢酸 30cc を加え、2hr 煮沸かくはんする。mp 193~235°C の黄かつ色結晶 5.50g を得た。2% 塩酸 500cc で 5回、還流煮沸し (1回の煮沸時間 30min) 未反応物 (ジアミン) を除き、ついで 2.5% 炭酸ナトリウム溶液 300cc で 3回 還流煮沸し (1回の煮沸時間 30min), 未反応物 (無水ナフタル酸) を除き, mp 202~206°C の黄色沈殿 5.25g を得た。対理論収率 97.2%。エタノールから再結晶し (150cc/g), mp 205.0~206.0°C の緑黄色針状結晶 4.78g を得た。対理論収率 90.2%。さらにエタノールから再結晶し, mp 205.5~206.0°C の緑黄色針状結晶を得た。N分析の結果はつぎのようである。

試料 3.547 mg N_2 0.322cc (24°C, 758 mmHg)

$C_{18}H_{10}ON_2$ 計算値 10.37%, 実測値 10.40%。

1,2-(5および6-ニトロ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール

無水ナフタル酸 (mp 270.0~271.0°C) 1.98 g (1/100モル) + 氷酢酸 100 cc に 4-ニトロ-0-7エニレンジアミン (mp 201°C) 1.53 g + 氷酢酸 20 cc を加え, 2hr 煮沸かくはんする。氷酢酸を留去し mp 202~255°C の黄色沈殿 3.43 g を得た。2%塩酸 150 cc で 3 回, 2.5%炭酸ナトリウム溶液 150 cc を 3 回処理し, mp 294~296°C の黄色沈殿 1.65 g を得た。計算収率 52.5%。異性体の混合物と考えられるこのものの N 分析の結果はつぎのようである。

試料 3.985 mg N_2 0.461 cc (24°C, 762 mmHg)
 $C_{18}H_9O_3N_3$ 計算値 13.33%, 実測値 13.33%.

1,2-(5および6-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール

無水ナフタル酸 (mp 270~271°C) 1.98 g (1/100モル) + 氷酢酸 100 cc に 4-クロル-0-7エニレンジアミン (mp 75~86°C) 1.57 g (1.1モル比) + 氷酢酸 20 cc を加え, 2hr 煮沸かくはんする。氷酢酸を留去し, mp 189~195°C の黄色沈殿 3.05 g を得た。2%塩酸, ついで 2.5%炭酸ナトリウム溶液で処理し, mp 202~204°C の黄色沈殿 2.84 g を得た。計算収率 95.0%。異性体の混合物と考えられるこのものの N 分析の結果はつぎのようである。

試料 4.338 g N_2 0.343 cc (25°C, 764 mmHg)
 $C_{18}H_9ON_2Cl$ 計算値 9.20%, 実測値 9.10%.

1,2-(4'-または 5'-ニトロ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール^{*}

1,2-(4'-または 5'-アミノ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール^{*}

1,2-(4'-または 5'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール^{*}

1,2-(4'-または 5'-メトキシ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール^{*}

1,2-(4'-または (および) 5'-オキシエチルアミノ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール

i) 1,2-(4'-および 5'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールとモノエタノールアミンとの縮合

1,2-(4'-および 5'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール (mp 216.5~231.5°C) 3.05g (1/100 モル) をモノエタノールアミン 6.1g (1/10 モル) と共に、酢酸カリウム 3.0g, 酢酸銅 0.15g の存在で 1 hr 還流蒸餾する。冷却後水 500cc にあけ、冷却口過して mp 230~235°C の赤色沈殿 3.20g を得た。対理論収率 97.3%。このものを氷酢酸から 7 回 (50cc/g), エタノールから 2 回再結晶して mp 267~268°C の黄色針状結晶を得た。氷酢酸再結晶母液からは赤色粘稠物質を得たが異性体の単品を取り出すことは出来なかった。

分別再結晶では他融点の赤色物質が分離できなかったののでアルミナカラムクロマトグラフィーにより両者を分離した。すなわち、両異性体の混合物と考えられる粗生成物 (mp 230~235°C) をベンゼンにとかし、200~300メッシュのアルミナを用いてニルに吸着させ、約 6ヶ月を要してベンゼンで展開する。赤色部分 (カラムの上部) からは mp 235~236°C の赤色針状結晶を、黄色部分 (カラムの下部) からは mp 267~268°C の黄色針状結晶を得た。これはフジ

のような別途合成により得られた原料と混融試験の結果その構造を確認した。

1,2-(4'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールとモノエタノールアミンとの縮合

1,2-(4'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール (mp 260.5 ~ 261.5°C) 0.50 g をモノエタノールアミン 1.0 g と酢酸カリウム 0.5 g, 酢酸銅 0.03 g の存在で 1 hr 還流煮沸する。冷却後水 100 cc に注ぎ、放冷口過し mp 259 ~ 262°C の黄色沈殿 (乾燥中にとう色に変化する) 0.50 g を得た。対理論収率 92.5%。氷酢酸から再結晶して、mp 268.5 ~ 269.5°C のとう黄色針状結晶を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 3.214 mg N_2 0.369 cc (32°C, 752 mmHg)
 $C_{20}H_{15}O_2N_3$ 計算値 12.76%, 実測値 12.71%

前項の mp 267 ~ 268°C の黄色針状結晶と混融試験の結果融点降下を示さず、同一物であることを確認し、したがって mp 267 ~ 268°C の黄色針状結晶は 1,2-(4'-オキシエチルアミノ-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール であることを確認した。

1,2-(5'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールとモノエタノールアミンとの縮合

1,2-(5'-クロル-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール (mp 259.5 ~ 260.5°C) 0.50 g をモノエタノールアミン 1.0 g と酢酸カリウム 0.5 g, 酢酸銅 0.03 g の存在で 1 hr 還流煮沸する。冷却後水 100 cc に注ぎ、放冷口過し、mp 173 ~ 176°C 暗茶色沈殿 0.50 g を得た。対理論収率

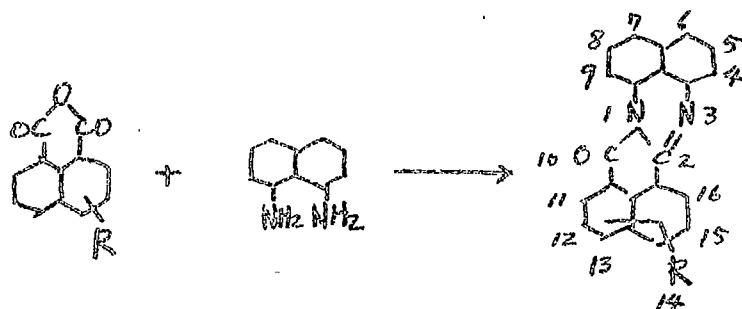
92.5%。エタールアルコールから再結晶して、mp 235~236°C の赤色針状結晶を得た。N分析の結果はつぎのようである。

試料 3.700 mg H_2 0.409 cc (35°C, 760 mmHg)
 $C_{20}H_{15}O_2N_3$ 計算値 12.76% 実測値 12.25%

前々項の mp 235~236°C の赤色針状結晶と混融試験の結果、融点の降下を来さず、同一物であることを確認した。したがって mp 235~236°C の赤色針状結晶は 1,2-(5'-オキシエタールアミ)-1',8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾールであることを確認した。

第3章 ナフトロペリノン誘導体の合成

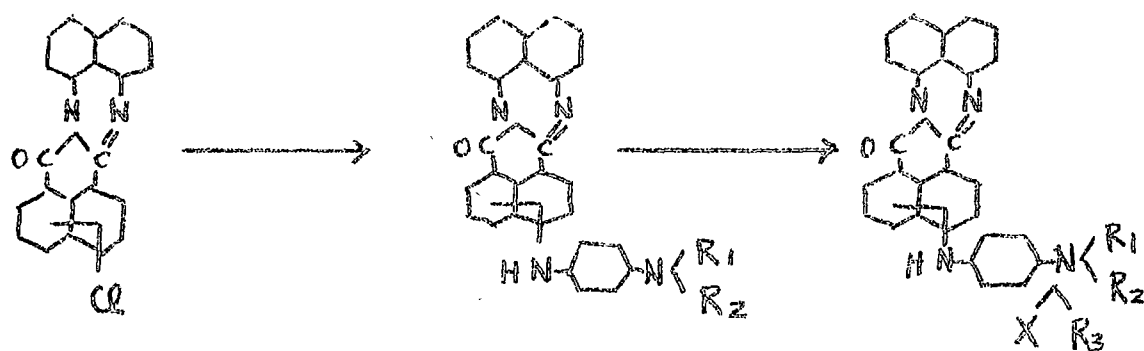
第2章記載の 1,2-(1,8'-ナフトイレン)ベンゾイミダゾール誘導体はベンゼン核およびナフタリン核に導入されている置換基を種々かえても赤色以上に深色的になり得ないので、筆者は置換基の代りに、フェニル基をプラスしたと考えられるナフタレンジアミンをジアミン成分として、ナフタル酸誘導体と縮合させ、ナフトロペリノン誘導体を合成した。ジアミン成分のみ、1,2-ナフタレンジアミンよりも1,8-ナフタレンジアミンの方がはるかに深色的であるので、主として、1,8-ジアミノナフタリンとナフタル酸誘導体とを縮合させた。



第 40 図

この種の染料もまた2種以上の異性体の混合物と考えられるが、分離を行わずにそのまま染色試験に供した。色調は赤色～青紫色に亘り、発光も全く見られぬが、イミダゾール型染料に比し日光堅牢度は一層に劣りようである。

また、ナフタロペリノン・クロル誘導体にウルマン反応を適用し、*N,N*-ジアルキルパラミン等を縮合させ、ポリアクリル系繊維に対するカチオン系染料の合成研究とした。



41 図

実 験 の 部

ナフトロペリノンの合成

無水ナフタル酸 (mp 270.0~271.0°C) 1.98 g (1/100 モル) + 氷酢酸 100 cc に 1,8-ジアミノナフタリン (mp 66.5°C) 1.58 g (1 モル比) + 氷酢酸 20 cc を加え, 2 hr 還流蒸餾する。冷却後口過して, mp 248~253°C の紫褐色粉末 2.24 g を得た。対理論収率 170.0%。ピリジンから再結晶して mp 250~251.5°C の赤色針状結晶を得, さらに氷酢酸から再結晶し, mp 251.0~251.5°C の純品を得た。元素分析の結果はつぎのようである。

試料 3.390 mg N_2 0.255 cc (25°C, 758 mmHg)
 $C_{22}H_{12}O$ N_2 計算値 8.175%, 実測値 8.60%.

13-および 14-ニトロナフトロペリノンの合成

4-ニトロナフタル酸無水物 (mp 227~8°C) 2.43 g (1/100 モル) + 氷酢酸 25 cc に 1,8-ジアミノナフタリン (mp 66.5°C) 1.58 g (1/100 モル) + 氷酢酸 20 cc を加える。2 hr 還流蒸餾後水 1 l に注ぎ, 冷却口過し, mp 280~3°C の紫色粉末 3.02 g を得た。対理論収率 82.7%。未反応物を除去するため, 2% 塩酸, ついで 2.5% 炭酸ナトリウム溶液で処理し, mp 283~285°C の紫色粉末 2.74 g を得た。対理論収率 75.7%。

13-および 14-フルナフトロペリノンの合成

4-フルナフタル酸無水物 (mp 214~5°C) 2.33 g (1/100 モル) + 氷酢酸 100 cc に 1,8-ジアミノナフタリン (mp 66.5°C) 1.58 g (1/100

モル) + 氷酢酸 25 cc を加え, 2 hr 還流煮沸する。氷酢酸を留去, 蒸発乾固して mp 225 ~ 8°C の紫色粉末 3.61 g を得た。対理論収率 100%。
未反応物を除去するため 2% 塩酸 followed by 2.5% 炭酸ナトリウム溶液で処理し, mp 245 ~ 248°C の紫紫色粉末 2.83 g を得た。対理論収率 99.1%。

13-および 14-メトキシナフトロペリノンの合成

4-メトキシナフトール酸無水物 (mp 255 ~ 256°C) 0.57 g (1/400 モル) + 氷酢酸 100 cc と 1,8-ジアミノナフタリン (mp 66.5°C) 0.58 g (1/400 モル) + 氷酢酸 10 cc とを 2 hr 還流煮沸する。氷酢酸を留去して mp 140 ~ 150°C の赤色沈殿 0.99 g を得た。未反応物を除去し, mp 174 ~ 178°C の赤色結晶 0.62 g を得た。対理論収率 71.0%。

12-および 15-ニトロナフトロペリノンの合成

3-ニトロナフトール酸無水物 (mp 248.5 ~ 250.0°C) 2.43 g (1/100 モル) + 氷酢酸 100 cc と 1,8-ジアミノナフタリン (mp 66.5°C) 1.58 g (1/100 モル) + 氷酢酸 20 cc とを 2 hr 還流煮沸する。氷酢酸を留去して得られた沈殿 3.66 g を 2% 塩酸および 2.5% 炭酸ナトリウム溶液で処理, 未反応物を除去し, mp 288 ~ 290°C のボルドー沈殿 2.67 g を得た。対理論収率 73.2%。

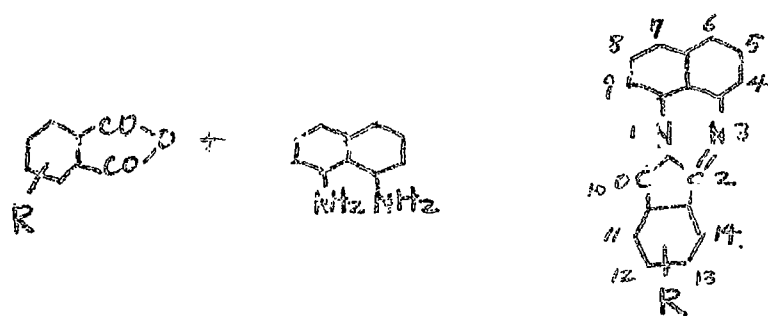
13-および 14-クロルナフトロペリノンと N,N-ジメチルパラミンとの縮合

13-および 14-クロルナフトロペリノン (mp 245 ~ 6°C) 0.89 g (1/400 モル) と N,N-ジメチルパラミン 3.5 g (1/40 モル) をセリジソン 10 cc 中で 13 hr 還流煮沸する。水 500 cc にあけ, 放冷後口過し

得られた紫黑色沈殿を再びピリジンにとかし、冷却し、 $195 \sim 225^{\circ}\text{C}$ の紫黑色沈殿 1.18g を得た。対理論収率 100.0% 。こ
のものは塩酸溶液には可溶。

※4章 フタロペリノン誘導体の合成

ナフタロペリノン誘導体はナフトイレノベンゾイミダゾール誘導体よりも深色的ではあるが、日光堅牢度の點で一般に低い。この原因はナフタル酸によるものと考え、ナフタル酸誘導体の代りにフタル酸誘導体を用いて 1,8-ジアミノナフタリンとの縮合を試みた。

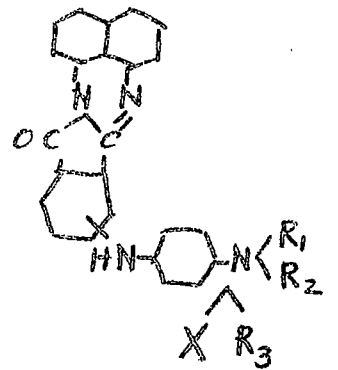
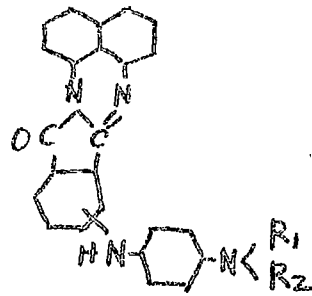
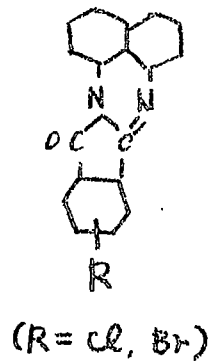


※ 4.2 図

ナフタル酸誘導体のベンゼン核に導入される置換基としては、ニトロ基、アルコキシ基も考えられるが、筆者はハロゲンの中クロルのみにした。クロル体はさらにウールマン反応により、アミノ体に変換することが可能である。

この種の染料もまた、2種以上の異性体の混合物と考えられるが、分離を行わず、そのまゝ染色試験に供した。色調はとう色～赤色であるが、ナフタロペリノン誘導体に比し日光堅牢度はすぐれ、最高級のものが多く、分散染料として注目される化合物である。

また、ナフトロペリオン誘導体と同じく、カチオン染料の合成も考えられ、きわめて興味ある化合物である。



実験の部

フタロペリノンの合成

無水フタル酸 (mp 135~5°C) 1.48 g (1/100 モル) + 氷酢酸 30 cc に 1,8-ジアミノナフタリン (mp 66.5°C) 1.58 g (1/100 モル) + 氷酢酸 30 cc を加え, 2 hr 還流煮沸する。氷酢酸を留去, 蒸発乾固して mp 206~207°C の赤かつ色粉末 2.170 g を得た。2% 塩酸, ついで 2.5% 炭酸ナトリウム溶液で処理し, 未反応物を除き, mp 223~225°C の赤かつ色粉末 1.01 g を得た。対理論収率 37.5%。氷酢酸から再結晶して mp 227.5~228.0°C の赤色針状結晶を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 3.795 g N_2 0.341 cc (25°C, 758 mmHg)
 $C_{18}H_{10}O_2N_2$ 計算値 10.37%, 実測値 10.26%.

II-および IV-クロルフタロペリノンの合成

i) 3-クロルフタル酸⁴⁸⁾無水物の合成

i-i) 3-ニトロフタル酸の合成

濃硫酸 ($d=1.84$) 65 cc に無水フタル酸 (mp 128~131°C) 50.0 g を加え, 水浴上で加熱して 80°C にする。ついで, 発煙硝酸 ($d=1.50$) 21.0 cc を温度が 100~110°C に保たれるように徐々に滴下する。硝酸 ($d=1.41$) 90 cc を同温度ですみやかに加える。沸騰浴上で 2 hr かくはんし, 一夜放置する。水 150 cc にそそぎ冷却, 口過水洗し, mp 205~215°C の泥殿を 23 g 得た。さらに水から再結晶して mp 215~218°C の 3-ニトロフタル酸 20.0 g を得た。対理

純収率 27.5%

i-ii) 3-アミノフタル酸の合成

濃塩酸 100 cc に塩化ナースズ 40.0 g をとかし, これに 15~18°C で 3-ニトロフタル酸 (mp 215~218°C) 9 g を加える。2h かくはんし, 一夜放置後口過, 濃塩酸で洗滌, 3-アミノフタル酸の塩酸塩を得る。

i-iii) 3-アミノフタル酸のサンドマイヤー反応

3-アミノフタル酸塩酸塩を (i-ii 記載) を水 50 cc + 濃塩酸 60 cc に加え, 加温溶解する。0°C で亜硝酸ソーダ溶液 (NaNO_2 1 g + H_2O 10 cc) 25 cc を徐々に滴下してジアザ化する。ついで塩化銅-銅塩酸溶液 (CuCl 4.0 g + 塩酸 (1=1) 18 cc) をはげしくかくはんしながらすみやかに加え, なお 70°C で 30 min かくはんする。エーテル抽出し, 减压乾燥, ついで减压蒸留して mp 129~(160°C/8 mm Hg) のもの 3.0 g を得た。対理論収率 34.6%。四塩化炭素から再結晶し, mp 123~124°C の 3-クロルフタル酸無水物 2.5 g を得た。対理論収率 29.0%。

ii) 3-クロルフタル酸無水物と 1,8-ジアミノナフタリンとの縮合

3-クロルフタル酸無水物 (mp 123~124°C) 1.83 g (1/100 モル) + 氷酢酸 20 cc に 1,8-ジアミノナフタリン (mp 66.5°C) 1.74 g (1/100 モル) 氷酢酸 20 cc を加え, 2h 還流蒸留する。氷酢酸を留去, 蒸発乾固して mp 185°C 程度の赤かつ色粉末 3.36 g を得た。未反応物を除去し, mp 186~188°C の赤かつ色粉末 2.29 g を得た。対理論収率 75.1%。

12-および13-クロルフタルペリノンの合成

i) 4-クロルフタル酸⁴⁹⁾塩基物の合成

ii) 4-ニトロフタルイミドの合成

フタルイミド 20.0g を濃硫酸 140cc + 発煙硝酸 ($d=1.50$) 24cc に $10\sim 15^\circ\text{C}$ で加える。この温度で 10 時間かくはんし、一夜放置する。米 500g にそそぎ、冷却口過, mp $191\sim 195^\circ\text{C}$ の白色沈殿 22.5g を得た。対理論収率 86.3%。エーテルアルコールから再結晶し, mp $197\sim 199^\circ\text{C}$ の白色結晶 20.0g を得た。対理論収率 78.0%。

iii) 4-アミノフタルイミドの合成

4-ニトロフタルイミド (mp $197\sim 199^\circ\text{C}$) 10.0g を塩化オースズ溶液 (塩化オースズ 40.0g + 塩酸 (4:1) 50cc) に冷却しながら加え, 30 min かくはん, 口過して, 4-アミノフタルイミド塩酸塩を得, 水にとかし, 冷却して黄色沈殿 7.0g を得た。対理論収率 83.0%。

iv) 4-アミノフタル酸のサンドマイヤー反応

粗アミノフタルイミド 7.0g を 10% カセイソーダ溶液 50cc にとかし, 30 min 還流蒸発する。黄赤色溶液を冷却し, 希塩酸を加え酸析する。得られたクリーム白色沈殿をろび水に入れ, 濃塩酸 3cc を加え, さらに亜硝酸ナトリウム溶液 (NaNO_2 34g + H_2O 20cc) を加えてジアゾ化する。ついで塩化第一銅溶液 (CuCl 4.8g + 塩酸 (2:1) 19cc) を加え, 30 min 加熱かくはんする。エーテルで抽出し, 減圧蒸留して, mp $88\sim 89^\circ\text{C}$ ($195^\circ\text{C}/60\text{mmHg}$) の白色沈殿 4.0

gを得た。対理論収率 42.1%。四塩化炭素から再結晶して mp 93 ~ 95°C の白色針状結晶 28.0 g を得た。対理論収率 30.0%。

ii) 4-クロルフタル酸無水物と 1,8-ジアミノナフタリンとの縮合

4-クロルフタル酸無水物 (mp 93 ~ 95°C) 1.83 g (1/100 モル) + 氷酢酸 20 cc に、1,8-ジアミノナフタリン (mp 66.5°C) 1.74 g (1/100 モル) + 氷酢酸 20 cc を加え、2hr 還流煮沸する。氷酢酸を留去、蒸気乾固して mp 217 ~ °C の赤かつ色粉末 3.15 g を得た。未反応物を除き mp 242 ~ 245°C の赤かつ色粉末 2.38 g を得た。対理論収率 77.3%。

11,14-ジクロルフタロペリノンの合成

3,6-ジクロルフタル酸無水物 (mp 187 ~ 189°C) 1.09 g (1/200 モル) + 氷酢酸 20 cc に、1,8-ジアミノナフタリン (mp 66.5°C) 0.87 g (1/200 モル) + 氷酢酸 20 cc を加える。2hr 還流煮沸する。冷却後に過し、mp 316 ~ 317°C の赤色結晶 0.55 g を得た。対理論収率 31.4%。ポリジンをから取り戻し再結晶し、mp 317.5 ~ 318.0°C の赤色針状結晶を得た。N 分析の結果は下記のようである。

試料 3.953 mg N₂ 0.276 cc (23°C, 768 mmHg)
C₁₈H₈O₂N₂ 計算値 8.25%, 実測値 8.13%。

11,12,13,14-テトラクロルフタロペリノンの合成

3,4,5,6-テトラクロルフタル酸無水物 (mp 252 ~ 3°C) 1.43 g (1/200 モル) + 氷酢酸 20 cc に、1,8-ジアミノナフタリン (mp 66.5°C) 0.87 g (1/200 モル) + 氷酢酸 20 cc を加え、2

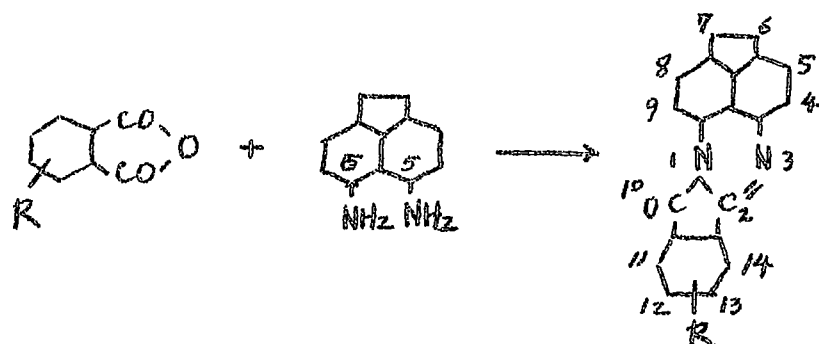
h₂ 還流煮沸する。冷却後口過し、mp 308~311°Cの赤色結晶1.85 gを得た。対理論収率 88.5%。ピリジンから再結晶し、mp 307.5~308.0°Cの赤色針状結晶を得た。

試料 4.026 mg N₂ 0.241 cc (23°C, 768 mmHg)

C₁₈H₆N₂OCl₄ 計算値 6.90%, 実測値 6.98%.

第5章 アセナフトフタロペリノン誘導体の合成

フタロペリノン誘導体は日光にきわめて堅固な分散染料として、有用な化合物であることを見出したので、より深色的なフタロペリノン誘導体を得る目的で、1,8-ジアミノナフタリンの代りに、5,6-ジアミノアセナフレンを用い、前章同様 フタル酸誘導体とを縮合させ、アセナフトフタロペリノン誘導体を合成した。



第 44 図

アセナフトフタロペリノン誘導体は第4章記載のフタロペリノン誘導体よりも深色的であるが、分散性、凍着性の面で後者よりやや劣る。これは、導入置換基の種類により解決されるものと考えられるが、本章においては、クロル誘導体に限り記載する。

実験の部

アセナフトフタロペリノンの合成

i) 5,6-ジアミノアセナフテンの合成

5,6-ジニトロアセナフテン (mp $216 \sim 217^{\circ}\text{C}$) 40.0g を塩化オースズ 320g + 濃塩酸 320g と共に 1hr 煮沸かくはんする。冷却口過し、沈殿を 5% カセイソーダ溶液 500cc で処理し、冷却口過し、沈殿をエーテル抽出し、mp $162 \sim 163^{\circ}\text{C}$ の淡かつ色針状結晶 21.7g を得た。対理論収率 72.0%。

ii) 無水フタル酸と 5,6-ジアミノアセナフテンとの縮合

無水フタル酸 (mp $133 \sim 135^{\circ}\text{C}$) 1.00g + 氷酢酸 20cc に 5,6-ジアミノアセナフテン (mp $162 \sim 163^{\circ}\text{C}$) 1.24g + 氷酢酸 20cc を加え、2hr 還流煮沸する。氷酢酸を留去し、蒸発乾固して mp $289 \sim 291^{\circ}\text{C}$ の赤色針状結晶 1.94g を得た。2% 塩酸、ついで 2.5% 炭酸ナトリウム溶液を用いて未反応物を除去し、mp $291 \sim 2^{\circ}\text{C}$ の赤色結晶 1.56g を得た。対理論収率 78.0%。氷酢酸から数回再結晶まくりかえし、mp $293.0 \sim 293.5^{\circ}\text{C}$ の赤色針状結晶を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 3.725 mg N_2 0.297 cc (24°C , 763 mmHg)
 $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}\text{N}_2$ 計算値 9.45%, 実測値 9.20%

なお、4-クロルアセナフトフタロペリノンの合成

3-クロルフタル酸無水物 (mp $123 \sim 124^{\circ}\text{C}$) 1.83g (1/100 モル)

+ 氷酢酸 20cc に 5,6-ジアミノアセナフテン (mp 162~163°C) 2.02 g (1.1/100 モル) + 氷酢酸 20cc を加える。2hr 還流蒸餾する。氷酢酸を留去, 蒸発乾燥して, ついで未反応物を除去し, mp 285~288°C の赤色結晶 2.54g を得た。対理論収率 76.7%。

12-および 13-クロルアセナフトフタロペリノンの合成

4-クロルフタル酸無水物 (mp 93~95°C) 1.83g (1/100 モル) + 氷酢酸 20cc に 5,6-ジアミノアセナフテン (mp 162~163°C) 2.02g (1.1/100 モル) + 氷酢酸 20cc を加え, 2hr 還流蒸餾する。氷酢酸を留去, 蒸発乾燥して, mp 225~230°C の赤色結晶 3.57g を得た。未反応物を除去し, mp 238~242°C の赤色結晶 2.58g を得た。対理論収率 77.9%。

11,14-ジクロルアセナフトフタロペリノンの合成

3,6-ジクロルフタル酸無水物 (mp 187~9°C) 1.09g (1/200 モル) + 氷酢酸 20cc に 5,6-ジアミノアセナフテン (mp 162~163°C) 1.01g (1.1/200 モル) + 氷酢酸 20cc を加える。2hr 還流蒸餾する。冷却後口過し, mp 278~284°C の紫赤色結晶 1.64g を得た。対理論収率 89.6%。氷酢酸から数回再結晶し mp 284~284.5°C の赤色針状結晶を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 4.569 mg N_2 0.307 cc (22°C, 767 mmHg)
 $C_{20}H_{10}N_2OCl_2$ 計算値 7.70%, 実測値 7.85%。

11,12,13,14-テトラクロルアセナフトフタロペリノンの合成

3,4,5,6-テトラルフタル酸無水物 (mp 252~253°C) 1.48g (1/200 モル)

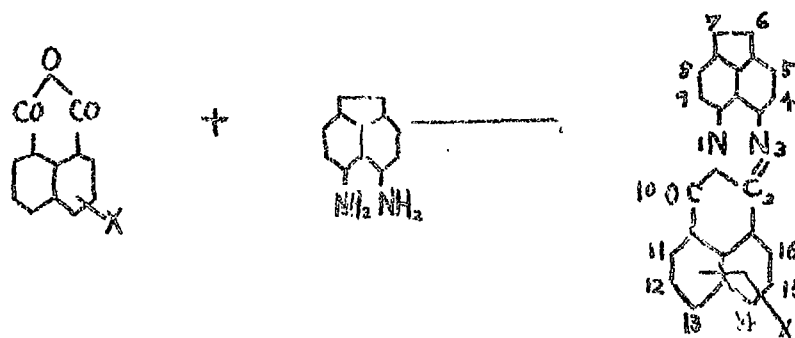
＋氷酢酸20ccに5,6-ジアミノアセナフテン (mp 162~165°C) 1.01g (1.1 / 100モル) を氷酢酸20ccに加入する。2hr 還流煮沸する。冷却し、mp 336~338°Cの赤色結晶2.11gを得た。対理論収率97.2%。エリジンから再結晶して、mp 340.0~340.5°Cの赤色針状結晶を得た。N分析の結果はつぎのようである。

試料 4.215mg N_2 0.235cc (25°C, 762 mmHg)

$C_{20}H_8ON_2Cl_4$ 計算値 6.45%, 実測値 6.40%.

第6章 アセナフトナフトロペリノン誘導体の合成

ナフトロペリノン誘導体は赤色から紫色に亘る色調を有するが、置換基を種々変化させても深色的にならないので、紫色から青色に亘る分散染料を得る目的で、1,5-ジアミノナフタリンの代りに、5,6-ジアミノアセナフテンを用い、ナフトル酸誘導体と縮合させ、アセナフトナフトロペリノン誘導体を合成した。これらの化合物は色調の点では他のものよりむしろ深色的ではあるが、日光堅牢性の点では多少劣るようになっている。



実験の部

1 アセナフトナフトロペリノンの合成

無水ナフタル酸 (mp 270~1°C) 1.08g (1.1/200モル) + 氷酢酸 40cc に、5,6-ジアミノアセナフテン (mp 162~163°C) 0.85g (1/200モル) + 氷酢酸 20cc を加え、2ℓ 還流煮沸する。氷酢酸を留去、蒸発乾固して mp 233~5°C の赤紫色粉末 1.65g を得た。対理論収率 95.4%。2%塩酸について 2.5% 炭酸ナトリウム溶液で処理し、未反応物を除去し、mp 248~249°C の赤紫色粉末 1.24g を得た。対理論収率 71.7%。ベンゼンから再結晶して、mp 250~250.5°C の赤紫色針状結晶を得た。

試料 4.513 mg N_2 0.314 cc (24°C 763 mm Hg)
 $C_{24}H_{14}ON_2$ 計算値 8.09% 実測値 8.03%。

2 13-および 14-アセナフトナフトロペリノンの合成

4-ニトロナフタル酸無水物 (mp 227~228°C) 1.22g (1/200モル) + 氷酢酸 25cc に、5,6-ジアミノアセナフテン (mp 162~163°C) 1.01g (11/100モル) + 氷酢酸 20cc を加え、2ℓ 還流煮沸する。氷酢酸を留去、蒸発乾固し、紫青色粉末 2.02g 得た。2%塩酸、について 2.5% 炭酸ナトリウム溶液で処理し mp 301.0°C の青色粉末 1.91g を得た。対理論収率 97.4%。

3 13-および 14-クロルアセナフトナフトロペリノンの合成

4-クロルナフタル酸無水物 (mp 214~215°C) 1.16g (1/200モル) + 氷酢酸

25CC に 5,6-ジアミノアセナフテン (mp 162~163°C) 1.01 g (1.1/200 モル) + 氷酢酸 25 CC を加え, 2 瓶 還流煮沸する。氷酢酸を留去, 蒸発乾固し, mp 307~309°C の紫色粉末 1.94 g を得た。2% 塩酸, ついで 2.5% 炭酸ナトリウム溶液で処理し, 未反応物を除き, mp 293~295°C の紫色粉末 1.82 g を得た。対理論収率 95.8%。

4 13-および 14-メトキシアセナフトナフタロペリリンの合成

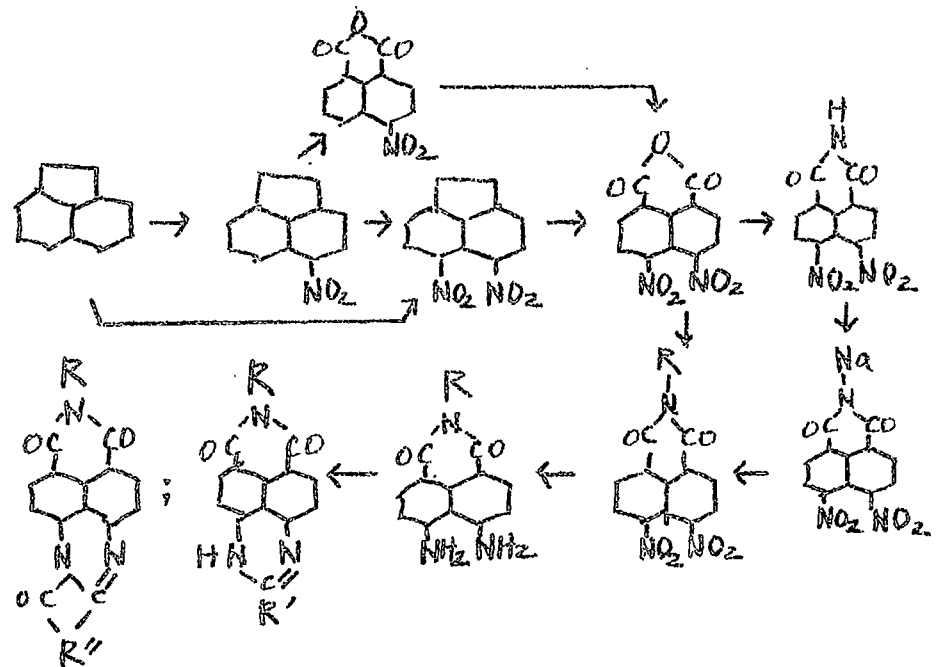
4-メトキシナフタル酸無水物 (mp 256~257°C) 0.57 g (1/400 モル) + 氷酢酸 10 CC に 5,6-ジアミノアセナフテン 0.5 g (1.1/400 モル) + 氷酢酸 10 CC を加え, 2 瓶 還流煮沸する。氷酢酸を留去蒸発乾固して mp 199~201°C の赤色沈澱 1.00 g を得た。2% 塩酸, ついで 2.5% 炭酸ナトリウム溶液で処理し未反応物を除き mp 248~254°C 暗赤色結晶 0.68 g を得た。対理論収率 72.5%。

5 12-および 15-ニトロアセナフトナフタロペリリンの合成

3-ニトロナフタル酸無水物 (mp 249~250°C) 1.22 g (1/200 モル) + 氷酢酸 25 CC に、5,6-ジアミノアセナフテン (mp 162~163°C) 1.01 g (1.1/200 モル) + 氷酢酸 25 CC を加え, 2 瓶 還流煮沸する。氷酢酸を留去、蒸発乾燥して mp 309.5~311.0°C の赤紫色沈澱 2.00 g を得た。2% 塩酸, 2.5% 炭酸ナトリウム溶液で処理し, 未反応物を除き mp 299~302°C の赤紫色粉末 1.90 g を得た。対理論収率 98.9%。

第4章 4,5-ジアミノナフタル酸イミド誘導体の合成

前章までに記載せるナフタル酸誘導体、イミダゾール誘導体、フタロペリノン誘導体、ナフタロペリノン誘導体、アセナフトフタロペリノン誘導体およびアセナフトナフタロペリノン誘導体は合成繊維用原料として、きわめて興味ある諸性質を有することを知った。そこで、さらにそれ等の混合型とも考えられる4,5-ジアミノナフタル酸イミド誘導体を合成し、その色調、染着性、堅固性を比較検討した。合成は本図に示す経路にしたがって行った。



5,6-ジニトロアセナフテンの合成法については、アセナフテンを氷酢酸中硝酸によるジニトロ化する方法⁵⁰⁾があるが、アセナフテンのモノニトロ化による5-ニトロアセナフテンの収率に比すれば、甚だ悪くわつかに45%前後にすぎない。筆者は5,6-ジニトロアセナフテンの収率向上の目的で、二段法によりすなわちアセナフテンをモノニトロ化して一旦5-ニトロアセナフテンを得、さらにニトロ化して5,6-ジニトロアセナフテンを合成し、アセナフテンの直接ジニトロ化による場合と比較検討した。その結果、両方法とも同程度の収率であることを知った。ジニトロ化における低収率の原因はアリ位にあるニトロ基の立体障害によるものと考えられる。5-ニトロアセナフテンのニトロ化およびアセナフテンの直接ジニトロ化についての結果を表2表、表3表および表4表に示す。

	1	2	3	4	5	6
5-ニトロアセナフテン	5.00 g	5.00 g	3.00 g	3.00 g	3.00 g	3.00 g
氷 酢 酸	30cc(6倍量)	30cc()	18cc()	18cc()	18cc()	18cc()
硝 酸($d=1.50$)	1.68 cc 1.5 モル	2.24 cc 2 モル	2.02 cc 3 モル	2.02 cc 3 モル	3.37 cc 5 モル	4.04 cc 6 モル
硝酸滴下温度	30°C	30°C	30°C	30°C	30°C	30°C
硝酸滴下時間	5 min	5 min	5 min	5 min	5 min	5 min
硝酸滴下後の攪拌温度	30°C	30°C	30°C			
硝酸滴下後の攪拌時間	1 hr	1 hr	1 hr			
80°C昇温迄の所要時間	$\frac{1}{4}$ hr	$\frac{1}{4}$ hr	$\frac{1}{4}$ hr	$\frac{1}{4}$ hr	$\frac{1}{4}$ hr	$\frac{1}{4}$ hr
80°Cにおける攪拌時間	$\frac{1}{2}$ hr	$\frac{1}{2}$ hr	$\frac{1}{2}$ hr	3 hr	1 hr	1 hr
口 過 温 度	5°C	5°C	5°C	5°C	5°C	5°C
粗製品の融点	122~32°C	132~42°C	160~4°C	162~73°C	162~73°C	170~83°C
粗製品の収量	2.02 g	2.19 g	1.55 g	1.33 g	2.51 g	2.48 g
粗製品の収率	32.9%	35.7%	42.0%	36.1%	68.5%	67.5%

	7	8	9	10	11	12
5-ニトロアセナフテン	3.00 g	3.00 g	3.00 g	3.00 g	3.00 g	4.00 g
氷 酢 酸	18cc(6倍量)	18cc(")	18cc(")	18cc(")		
硝酸 ($d=1.50$)	4.04 cc 6 mL	4.71 cc 7 mL	3.37 cc 5 mL			
硝酸滴下温度	30 °C	30 °C	15 °C	15 °C	15 °C	0 °C
硝酸滴下時間	5 min	5 min	5 min	5 min	5 min	
硝酸滴下後の攪拌温度			15 °C	15 °C	15 °C	0 °C
硝酸滴下後の攪拌時間			5 hr	5 hr	5 hr	1 hr
80°C昇温迄の所要時間	1/4 hr	1/4 hr	1/4 hr	1/4 hr	1/2 hr	
80°Cにおける攪拌時間	5 hr	5 hr		1/3 hr	1/2 hr	
口 過 温 度	5 °C	5 °C	5 °C	5 °C	5 °C	H ₂ O 200cc まで 加え口過
粗製品の融点	188~201°C	180~97°C	170~92°C	177~93°C	148~15°C	118~42°C
粗製品の収量	1.75 g	1.81 g	2.40 g	2.90 g	3.41 g	5.29 g
粗製品の収率	47.5 %	49.2 %	67.7 %	78.9 %	91.6 %	

表 3

	1	2	3	4
アセナフテン	50.0g	50.0g	200.0g	200.0g
硝酸 ($d=1.50$)	300 cc	300 cc	1200 cc	1200 cc
氷 酢 酸	116.8 cc	59.4 cc	467.2 cc	467.2 cc
硝酸滴下温度	15°C	15°C	7~10°C	15°C
硝酸滴下時間	3.5 hr	2 $\frac{1}{3}$ hr	9.5 hr	10 hr
硝酸滴下後の攪拌温度	15°C	15°C	8~10°C	15°C
硝酸滴下後の攪拌時間	1.0 hr	1.0 hr	1.0 hr	1.0 hr
80°C昇温迄の所要時間	3 $\frac{1}{3}$ hr	2 $\frac{1}{3}$ hr	3 $\frac{1}{3}$ hr	3 $\frac{1}{3}$ hr
80°Cにおける攪拌時間	1 $\frac{1}{3}$ hr	1 $\frac{1}{3}$ hr	1 $\frac{1}{3}$ hr	1 $\frac{1}{3}$ hr
粗製品融点	172~200°C	195~202°C	164~80°C	183~98°C
粗製品収量	55.0g	19.0g	236.0g	200.0g
粗製品収率	69%	24%	74%	63%
精製品融点	215~7°C	217~9°C	215~9°C	214.5~5.5°C
精製品収量	34.0g	12.3g	78.0g	87.0g
精製品収率	44.0%	15.5%	24.6%	27.4%

表 4

4,5-ジニトロナフタル酸⁵水物の合成法については5,6-ジニトロアセナフテンを氷⁶酢酸中重クロム酸ナトリウムで酸化する方法、および5-ニトロアセナフテンの酸化によつて得られた4-ニトロナフタル酸⁷水物を濃硫酸と硝酸カリウムでニトロ化する方法が知られている。筆者は前者の方法により5,6-ジニトロアセナフテンから4,5-ジニトロナフタル酸⁵水物を得た。処理収率は粗製品 (mp 305°C前後) が70%, 精製品 (mp 720°C前後) が55%であり、5-ニトロアセナフテンから4-ニトロナフタル酸⁷水物を得る際の最良収率に近

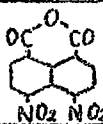
いので、4,6-ジニトロアセナフテンの直接酸化により4,5-ジニトロナフタル酸無水物を得る方法有刊のように考えられる。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}_2\text{NO}_2 \end{array}$	216 ~7°C 5.0g	216 ~7°C 5.0g	216 ~7°C 10.0g	216 ~7°C	216.5 ~7.5°C 8.7g	216.5 ~7.5°C 50.0g	216.5 ~7.5°C 28.0g	216 ~7°C 88.0g	213 ~6°C 47.0g
CH ₃ COOH (96%)	215cc	215cc	430cc	383cc	374cc	2150cc	1204cc	3784cc	200cc
Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O (98%)	28.8g	28.8g	57.6g	51.3g	50.1g	288.0g	162.0g	505.0g	271.0g
反応温度	bp	bp	bp	bp	bp	bp	bp	bp	bp
反応時間	3hr	3hr	3hr	3hr	3hr	3hr	3hr	3hr	3hr
粗製品融点	305 ~7°C	304 ~5°C	308 ~9°C	307 ~9°C	307 ~9°C	307 ~8°C	307 ~8°C	307 ~8°C	305 ~13°C
粗製品収量	4.1g	4.0g	8.1g	7.1g	6.9g	43.0g	18.0g	62.0g	31.0g
粗製品収率	69%	69%	68%	68%	66%	93%	54%	59%	56%

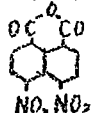
表 5

4,5-ジニトロナフタル酸イミド誘導体の合成法については、4,5-ジニトロナフタル酸無水物とアルキルアミンまたはアリーールアミンとを直接縮合して得る方法、および一旦、4,5-ジニトロナフタル酸イミドとを、この化合物のアルカリ金属塩とγ-トルエンスルホン酸アルキルエステルとかち4,5-ジニトロナフタル酸アルキルイミドを得る方法がある。筆者は4,5-ジニトロナフタル酸エチルイミドの合成は後者の方法に従って行った。

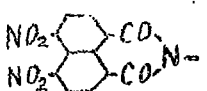
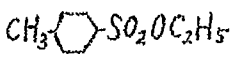
4,5-ジニトロナフタル酸イミドの合成については既に文献¹⁾があるが、きわめて低収率であるため、その反応条件を変え収率の向上を試みた。実験は全て封管中で行ったが、反応温度が150°C以上、アミンモル濃度が濃い場合、また無触媒の場合には反応物は黒色泥状物となり、口過その他の操作が困難で良好結果は得られなかった。本反応の最良収率は表 5 に示すように59.3%であった。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	317~9°C 1.00g	317~9°C 1.00g	317~9°C 1.00g	317~9°C 1.00g	317~9°C 1.00g	317~9°C 1.00g	317~9°C 1.00g	317~9°C 1.00g	317~20°C 5.00g
NH ₄ OH %	28%	5%	5%	5%	5%	10%	10%	5%	5%
NH ₄ OH モル	4.8cc 20モル	12.0cc 10モル	12.0cc 10モル	12.0cc 10モル	12.0cc 10モル	6.0cc 10モル	6.0cc 10モル	12.0cc 10モル	60.0cc 10モル
触媒	種類			Cu ₂ Cl ₂		Cu ₂ Cl ₂	Cu ₂ Cl ₂	Cu ₂ Cl ₂	Cu ₂ Cl ₂
	g			0.1g		0.1g	0.1g	0.1g	0.5g
反応温度	150°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C
反応時間	3hr	3hr	6hr	2hr	2hr	2hr	3hr	4hr	4hr
粗製品融点	mp not	288 ~92°C	292 ~4°C	335 ~7°C	285 ~8°C	322 ~7°C	323 ~7°C	328 ~30°C	310 ~3°C
粗製品収量	黒色沈殿	淡黒色	黒色	かゝ色	かゝ色	黒かゝ色	黒かゝ色	黒かゝ色	黒かゝ色
	0.63g	0.80g	0.75g	0.83g	0.80g	0.96g	1.00g	0.95g	5.00g
粗製品収率	63%	80%	75%	83%	80%	96%	100%	95%	100%
アルカリ処理 後の融点		1% NaOH 200cc 343 ~7°C							1% Na ₂ CO ₃ 1000cc 344 ~5°C
アルカリ処理 後の収量		0.22g							2.64g
アルカリ処理 後の収率		22%							53%
硝酸再結晶 融点				346 ~7°C					348 ~7°C
硝酸再結晶 収量				0.13g					2.19g
硝酸再結晶 収率				13%					40.4%

7 6 表

	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	319~20°C 3.00g	319~20°C 3.00g	319~20°C 3.00g	319~20°C 3.00g	319~20°C 3.00g	319~20°C 10.00g	318~9°C 3.00g	318~9°C 3.00g	318~9°C 3.00g
NH ₄ OH %	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
NH ₄ OH 量	36cc 10 珽ル	36cc 10 珽ル	36cc 10 珽ル	36cc 10 珽ル	36cc 10 珽ル	120cc 10 珽ル	32cc 10 珽ル	32cc 10 珽ル	32cc 10 珽ル
触媒	種類	Cu ₂ Cl ₂	CuSO ₄	Cu ₂ Cl ₂		Cu ₂ Cl ₂	Cu ₂ Cl ₂		Cu ₂ Cl ₂ (NH ₄) ₂ CO ₃
	量	0.3g	0.3g	0.3g		0.3g	1.0g		0.3g 3.0g
反応温度	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	100°C	80°C	80°C	80°C
反応時間	2 hr	2 hr	2 hr	5 hr	5 hr	2 hr	4 hr	4 hr	4 hr
粗製品融点	310 ~5°C	340 ~4°C	341 ~3°C	343 ~5°C	360°C	342 ~4°C	298 ~309°C	345 ~7°C	291 ~3°C
粗製品収量	色	色	色	黒色	黒色	黒色	色	色	色
	量	2.80g	2.68g	2.84g	2.42g	2.63g	8.92g	2.50g	2.64g
粗製品収率	93%	89%	95%	81%	88%	89%	83%	88%	81%
アルカリ処理 後の融点	0.1% NaOH 250cc	HCl処理 285~ 303°C 0.1% NaOH 700cc	HCl処理 287~ 90°C 0.5% NaOH 200cc	0.5% NaOH 400cc	HCl処理 343~ 5°C 0.5% NaOH	HCl処理 293~ 303°C 0.5% NaOH 300cc	0.5% NaOH 100cc	HCl処理 325~ 7°C 0.5% NaOH 341 ~3°C	0.5% NaOH 100cc
	334 ~48°C	340 ~6°C	344 ~8°C	345 ~6°C	335 ~45°C	338 ~40°C	344 ~5°C		345 ~6°C
アルカリ処理 後の収量	1.95g	1.63g	1.79g	1.74g	2.40g	6.17g	1.40g	2.06g	1.80g
アルカリ処理 後の収率	65%	54%	60%	58%	70%	62%	47%	69%	60%
硝酸再結晶 融点	347 ~8°C	346 ~7°C	348 ~9°C	348 ~9°C	348 ~9°C	346.5 ~2.5°C	348 ~9°C	348 ~9°C	347.5 ~8.5°C
硝酸再結晶 収量	1.57g	1.40g	1.55g	1.56g	1.40g	5.35g	1.17g	1.78g	1.69g
硝酸再結晶 収率	52.3%	46.7%	51.7%	52.0%	46.7%	53.5%	39.0%	59.3%	56.3%

4,5-ジニトロナフタル酸イミドのアルカリ金属塩の製法は、アル

	1	2	3	4	5	6
NO_2  NO_2	H 1.00g	Na 1.00g	Na 0.70g	Na 5.10g	Na 5.09g	Na 4.93g [*]
CH_3  $\text{SO}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	0.70g 1.0モル	0.71g 1.1モル	0.50g 1.1モル	4.95g 1.5モル	4.94g 1.5モル	15.70g 5.0モル
溶 媒	H ₂ O 2.0 cc	Cl-Bzl 10.0 cc	Cl-Bzl 7.0 cc	Cl ₂ -Bzl 51.0 cc	Cl ₂ -Bzl 50.9 cc	Cl ₂ -Bzl 45.0 cc
アルカリ	Na ₂ CO ₃ 0.37g 1.0モル			Na ₂ CO ₃ 1.23g 0.7モル	Na ₂ CO ₃ 1.23g 0.7モル	
反 応 時 間	10 hr	5 hr	5 hr	10 hr	10 hr	10 hr
反 応 温 度	60°C	80°C	80°C	178°C	178°C	178°C
粗製品融点	反応せず	反応せず	263~6°C	237~53°C	240~50°C	270~3°C
粗製品収量					4.89g	
粗製品収率						100

*-Hとして4.5g

お 8 表

カリなど例えば水酸化ナトリウムの理論量より少量の水にとかし、これにイミドの粉末を加え、しばらくかくはんする。粉末が淡かっ色針状結晶に変化したら、50℃前後に水浴上で減圧乾燥し、精製することなくそのまゝアルキル化に用いた。イミドをアルカリにとかした方法の中食塩で透析する場合は、4,5-ジニトロナフタル酸の含有率が不明のためこの方は中止した。4,5-ジニトロナフタル酸イミドとp-トルエンスルホン酸エチルエステルとの反応による4,5-ジニトロナフタル酸エチルイミドの製法においては、モル比1:5、溶媒としてD-ビ?ロルベンゼンを用いる方法が比較的良好であった。

種々の反応条件における結果は次の表のようである。

4,5-ジニトロナフタル酸アルキルイミドの簡便製造法は収率の点でも最良の方法とは考えられない。

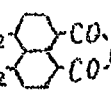
筆着はさらに、4,5-ジニトロナフタル酸無水物とアルキルアミン、およびアリールアミンとを縮合して、目的とする4,5-ジニトロナフタル酸アルキルイミドおよびアリールイミドを得た。

4,5-ジニトロナフタル酸無水物とメチルアミンとの縮合反応の結果は次の表のようである。

アリールアミンとしては、分散性、およびポリアクリル系繊維用染料への応用研究として *m*-メチロールアニリン、および *N,N*-ジメチルパラミンを用いて縮合を行なった。

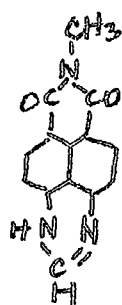
4,5-ジニトロナフタル酸アルキルイミドおよび4,5-ジニトロナフタル酸アリールイミドの4,5-ジアミノナフタル酸アルキルイミドおよび4,5-ジアミノナフタル酸アリールイミドへの還元は、塩化チオスズ酸塩溶液を用いて行なった。メチルイミド誘導体の還元の結果は次の表のようである。

	1	2	3	4	5	6	7
4,5-ジニトロ ナフタル酸無水物	0.50g	0.50g	0.50g	0.50g	1.00g	2.30g	5.00g
CH ₃ NH ₂	濃度	5%	5%	5%	1%	5%	5%
	モル	10モル	5モル	2モル	5モル	5モル	5モル
反応温度	10°C	10°C	10°C	10°C	10°C	10°C	10°C
反応時間	20hr	20hr	20hr	20hr	5hr	5hr	5hr
粗製品融点	367~9°C	367~70°C	360~2°C	358~60°C	368~9°C	369~70°C	369~70°C
粗製品収量	0.52g	0.44g	0.47g	0.43g	0.84g	2.08g	4.37g
粗製品収率	10.0%	84.5%	90.5%	82.5%	80.7%	86.7%	83.6%

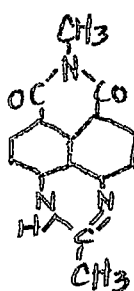
	1	2	3
NO_2  $\text{CO}_2\text{N-CH}_3$	$\text{mp } 358 \sim 62^\circ\text{C}$ 0.89 g	$\text{mp } 369 \sim 70^\circ\text{C}$ 3.46 g	$\text{mp } 369 \sim 70^\circ\text{C}$ 4.37 g
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20.08 g (5モル比)	18.07 g (5モル比)	18.60 g (5モル比)
conc. HCl	20 g	80 g	100 g
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	534 cc (60倍容量)	207.6 cc (60倍容量)	262.2 cc (60倍容量)
反応温度	bp	bp	bp
反応時間	1 hr	1 hr	2 hr
粗製品融点	$275 \sim 80^\circ\text{C}$	$296 \sim 8^\circ\text{C}$	$300 \sim 7^\circ\text{C}$
粗製品収量	0.40 g	1.46 g	2.84 g
粗製品収率	56.3 %	52.7 %	81.5 %

例 40 表

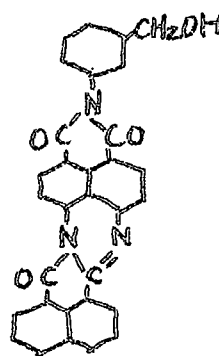
このようにして得られた、4,5-ジアミノナフタル酸アルキルイミドおよび4,5-ジアミノナフタル酸アールイミド誘導体の中前者はホルミル化およびアセチル化を行い、後者は無水フタル酸または無水ナフタル酸を用いて縮合し、それぞれつぎの化合物 (I ~ IV) を得た。I および II は緑色蛍光ある黄色化合物で合成繊維を緑色蛍光ある黄色に染め、III および IV は赤色化合物で合成繊維を赤とう色に染める。I および II の日光堅牢性は良好とは云えない。



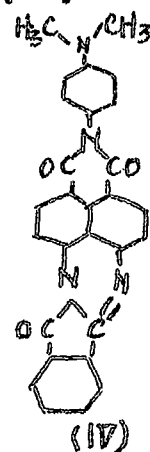
(I)



(II)



(III)



(IV)

実 験 の 部

5,6-ジニトロアセナフテンの合成

i) 5-ニトロアセナフテンのモノニトロ化

5-ニトロアセナフテン (mp 101.5~102.5°C) 3.00g を氷酢酸 18cc (6倍量) に 115°C にて溶解し、急速にかくはんしつゝ急冷し糊状とする。つぎに 15°C において硝酸 ($d=1.50$) 3.37 cc (5モル比) を 5min に滴下する。滴下中温度は昇り始めちみなかつた。15°C で5hrにかくはんしたのち、80°Cまで 15min で昇温し、80°Cでさらに 30min にかくはんした。冷却後 5°C で口過し、水で洗滌して粗 5,6-ジニトロアセナフテン (mp 170~192°C (d)) の黄色視験 2.49g を得た。対理論収率 67.7%。 (参 表 No. 9 参照)。

ii) アセナフテンの直接ジニトロ化

アセナフテン (mp 94~95°C) 200.00g を氷酢酸 1200cc に溶解した後急冷して糊状とする。15°C で発煙硝酸 ($d=1.50$) 467.2cc (4モル比) を 10.5hr 要して滴下、さらに同温度で 20min にかくはんする。熱口過、水洗し、mp 183~198°C の黄色視験 200.0g を得た。対理論収率 63.0%。リグロインでモノニトロアセナフテンを抽出除去し、mp 184~198°C の抽出残値 192.0g を O -ジクロベンゼンを用いて再結晶し、mp 214.5~215.5°C (d) の黄色針状結晶 87.0g を得た。対理論収率 27.4%。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 2.088mg, H_2 0.213cc (27°C, 753mmHg)

$C_{12}H_8O_4N_2$ 計算値 11.48%, 実測値 11.54%。

4.5-ジニトロナフタル酸無水物の合成

5,6-ジニトロアセナフテン (mp 216~217°C) 5.00g 正酢酸 (96%) 215cc にかきし, 118°C で重クロム酸ナトリウム (97.98%) 28.8g (2.8モル比) を加える。3hr 蒸留かくはんする。反応後水 3L にそそぎ, 濃塩酸 100cc を加え 冷却口過す。mp 264~274°C の沈殿を 1% 炭酸ナトリウム溶液 430cc (2モル比) と共に蒸留, 熱口過して未反応物を除去, mp 305~307°C の淡かっ色沈殿 4.10g を得た。処理論収率 69.0%。さらに硝酸 ($d=1.50$) より再結晶し, mp 319~320°C の淡黄色針状結晶を 3.40g を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 3.302mg, N_2 0.287cc (33.0°C, 763mmHg)
 $C_{12}H_4O_7N_2$ 計算値 9.72%, 実測値 9.73%.

4.5-ジニトロナフタル酸イミドの合成

4.5-ジニトロナフタル酸無水物 (mp 318~319°C (d)) 3.00g を封管中で 5% アンモニア水 32cc (10モル比) および Cu_2Cl_2 0.3g と共に 80°C に 4hr 加熱し, 冷却後口過水洗し, mp 345~7°C (d) の 4.5-ジニトロナフタル酸イミドの銅塩のかっ色粉末 2.64g を得た。処理論収率 88.0%。希塩酸 100cc で処理し銅塩を分解し, mp 325~7°C (d) の粗製品 2.40g を得, さらに 0.5% カセイソーダ溶液で冷時処理する。イミドは容易に溶解するから, その可溶部を塩酸で沈殿させ, mp 341~3°C のかっ色沈殿 2.06g を得た。硝酸 ($d=1.38$) から再結晶を行い, 淡黄色板状結晶 (mp 348~9°C (d)) の純品 1.78g を得た。処理論収率 59.3%。

4,5-ジニトロナフタル酸エタリイミドの合成

4,5-ジニトロナフタル酸イミドのナトリウム塩 4.93g (イミドとして 4.5g) と β -トルエンスルホン酸エタリエステル (180~181°C / 21 mm Hg) と共にジクロルベンゼン (10倍容量) 中 10hr 煮沸反応させる。反応生成物は一旦冷却、氷蒸気蒸留で溶媒を除去、冷却口を通して黒かつ色沈殿 (mp 270~3°C) 5.15g を得た。さらにこのものを 0.5% カセイソーダ溶液 500cc で処理し、不溶物 (mp 283~8°C (d)) 4.77g を得た。対理論収率 96.5%。このものを氷酢酸から再結晶し、mp 352~353°C (d) の黄色針状結晶を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 3.793 mg N_2 0.436 cc (14°C, 751 mm Hg)
 $C_{14}H_9O_6N_3$ 計算値 13.33%, 実測値 13.51%

4,5-ジアミノナフタル酸エタリイミドの合成

粗 4,5-ジニトロナフタル酸エタリイミド (mp 268~9°C (d)) 1.35g を塩化オースズ 29g (5モル比) と濃塩酸 30g (5モル比) を用いてエタリアルコール 31cc 中で還元する。1.5hr 煮沸後冷却口で処理する。粗 4,5-ジアミノナフタル酸エタリイミドの錫複塩と考えられる mp 300~344°C の黒かつ色沈殿 3.74g を得た。このものを 1% カセイソーダ溶液 200cc で処理し、粗ジアミノ体 0.69g を得た。対理論収率 71.5%。ロリベンから再結晶し、とう色針状結晶、mp 351~352°C (d) を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 5.220 mg N_2 0.726 cc (14°C, 751 mm Hg)
 $C_{14}H_{13}O_2N_3$ 計算値 16.50%, 実測値 16.35%

4,5-ジニトロナフタル酸メチルイミドの合成

4,5-ジニトロナフタル酸無水物 (mp 319~20°C) 5.0g を 5% メチルアミン水溶液 5 モル と室温で 5 分 反応させる。口過水洗後 mp 369~70°C の淡とう色沈殿 4.37g を得た。対理論収率 83.6%。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 4.176 mg, N₂ 0.337 cc (31°C, 756 mm Hg)

C₁₃H₇O₆N₃ 計算値 13.92%, 実測値 13.62%。

4,5-ジアミノナフタル酸メチルイミドの合成

4,5-ジニトロナフタル酸メチルイミド (mp 370°C (d)) 4.37g をエチルアルコール 262 cc (原料の 60 倍容量) 中, 塩化ナースズ溶液 (塩化ナースズ 98.60g (5 モル比) + 濃塩酸 100g) と 2 分煮沸かくはんする。冷却口過, 不溶物を除き, 口液を濃縮, 再び口過し, mp 300~7°C のかつ色沈殿 2.84g を得た。対理論収率 81.5%。水から再結晶して mp 315~20°C の緑色蛍光を有する淡黄色針状結晶 1.73g を得た。対理論収率 49.6%。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 2.405 mg, N₂ 0.371 cc (31°C, 758 mm Hg)

C₁₃H₁₁O₂N₃ 計算値 17.41%, 実測値 17.23%。

4,5-ジアミノナフタル酸メチルイミドのホルミル化

4,5-ジアミノナフタル酸メチルイミド (mp 315~20°C (d)) 0.50g を 80% ギ酸 6.30g (原料の 10 倍容量) と共に 1/2 分煮沸かくはんする。冷却口過し, とう黄色沈殿 0.34g を得た。対理論収率 65.5%。28% アンモニア水 65cc を用いて沈殿をとかし, 赤色可溶部分

に氷酢酸 24 cc を加えて中和し, $mp > 360^{\circ}\text{C}$ (d) の黄色沈殿 0.31 g を得た。対理論収率 59.5%。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 2.709 mg, N_2 0.377 cc (16°C , 758 mm Hg)

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$ 計算値 16.71%, 実測値 16.39%。

4,5-ジアミノナフタル酸メチルイミドのアセチル化

4,5-ジアミノナフタル酸メチルイミド (mp $315\sim 20^{\circ}\text{C}$ (d)) 0.50 g を無水酢酸 5.00 g (原料の 10 倍量) と共に 100°C で 1 時間 反応させる。氷酢酸を留去後冷却口過し, $mp > 360^{\circ}\text{C}$ (d) の黄色沈殿 0.45 g を得た。理論収率 82.0%。28% アンモニア水 100 cc に溶解し, 赤色可溶部分に氷酢酸を加えて中和し, $mp > 360^{\circ}\text{C}$ (d) の緑黄色沈殿 0.35 g を得た。対理論収率 64.0%。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 1.324 mg, N_2 0.265 cc (29°C , 756 mm Hg)

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$ 計算値 15.84%, 実測値 15.48%。

4,5-ジニトロナフタル酸3'-オキシメチルフェニルイミドの合成

4,5-ジニトロナフタル酸無水物 (mp 319~320°C) 5.76 g (1/50 モル) と *m*-メチロールアニリン (mp 93~94°C) 7.39 g (3 モル比) とを 110°C で 2 hr 加熱かくはんする。縮合後少量のエチルアルコールを用いて洗い出し、冷却口を通して mp 302~305°C の黄色液酸 7.75 g を得た。対理論収率 98.5%。ピリジンから 2 回、氷酢酸から 2 回再結晶して mp 299~300°C の白色針状結晶を得た。N 分析の結果はつぎのようである。

試料 4.025 mg N_2 0.376 cc (26°C, 764 mmHg)
 $C_{19}H_{11}O_7N_3$ 計算値 10.70%, 実測値 10.72%

4,5-ジアミノナフタル酸3'-オキシメチルフェニルイミドの合成

4,5-ジニトロナフタル酸3'-オキシメチルフェニルイミド (mp 299~300°C) 1.97 g (1/200 モル) を塩化オースズ塩酸溶液 ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 10.15 g + conc. HCl 10 cc) (1.5/200 モル) と共に 50~60°C で 1 hr 加熱かくはんする。冷却口過後液酸を 10% カセイソーダ溶液で中和し mp 340~345°C の黄色液酸 1.55 g を得た。対理論収率 93.5%。ピリジンから再結晶をくりかえし、mp 347~348°C の黄色針状結晶を得た。このものの N, C, H 分析の結果はつぎのようである。

試料 3.784 mg, N_2 0.441 cc (25°C, 764 mmHg)
 $C_{19}H_{15}O_3N_3$ 計算値 12.61%, 実測値 13.42%

試料 4.588 mg, CO_2 11.830 mg H_2O 2.120 mg
 $C_{19}H_{15}O_3N_3$ C 計算値 68.46%, 実測値 70.36%
 H 計算値 4.54% 実測値 5.17%

4.5-ジニトロナフタル酸4'-N,N-ジメチルフェニルイミドの合成

4.5-ジニトロナフタル酸無水物 (mp 319~320°C) 33.4g + 酢酸 334cc (原料の10倍容量) に N,N-ジメチルパラミン (mp 58°C) 23.65g (1.5モル比) + 酢酸 236.5cc (10倍量) を沖袋で1.5hr 要して滴下し, さらに1hr 煮沸かくはんする。反応後冷却し, mp 294°C (d) の紫色板状結晶 39.0g を得た。対理論収率 80.5%。N分析の結果はつぎのようである。

試料 3.942 mg N_2 0.472 cc (23°C, 760 mmHg)
 $C_{20}H_{14}O_6N_4$ 計算値 13.79%, 実測値 13.81%

4.5-ジアミノナフタル酸4'-N,N-ジメチルフェニルイミドの合成

4.5-ジニトロナフタル酸4'-N,N-ジメチルフェニルイミド (mp 296.5°C) 1.36g (1/300モル) を塩化オースズ過酸 (塩化オースズ 11.28g (1/20モル) + 濃塩酸 10.4g (1/20モル)) と共に, 50~60°C で1hr 加温かくはんする。冷却後は過し, 沈殿を10% カセイソーダ溶液 50cc で2回処理し, mp 345~ のかつ色沈殿 1.15g を得た。対理論収率 99.3%。ピリジンから再結晶して mp 413~414°C のとう色針状結晶を得た。N分析の結果はつぎのようである。

試料 4.168 mg N_2 0.588 cc (23°C / 757 mmHg)
 $C_{20}H_{18}O_2N_4$ 計算値 16.18%, 実測値 16.20%.

4,5-ジアミノナフタル酸3'-オキシメチルフェニルイミドと無水ナフタル酸との縮合

4,5-ジアミノナフタル酸3'-オキシメチルフェニルイミド (mp 347~348°C) 0.10gと無水ナフタル酸 (mp 270~271°C) 0.10gとを少量のピリジン中で縮合させ, mp 260°C~の赤色液酸 0.16gを得た。ピリジンから再結晶し, mp 326°C~の赤色針状結晶を得た。再結晶はそれ以上行なわなかった。

4,5-ジアミノナフタル酸4-N,N-ジメチルフェニルイミドと無水ナフタル酸との縮合

4,5-ジアミノナフタル酸4-N,N-ジメチルフェニルイミド (mp 413~414°C) 0.52gと無水ナフタル酸 (mp 128~131°C) 0.22gとピリジン300cc中で1hr回流煮沸する。濃縮口過し, 赤色液酸を得, 氷酢酸から再結晶し, mp 345.0~346.5°Cの赤色針状結晶 0.08gを得た。N分析の結果はつきりのようである。

試料 4.187 mg, H_2 0.398 cc (21°C, 765 mmHg)
 $C_{28}H_{18}O_3N_4$ 計算値 12.22% 実測値 11.11%

N分析の結果から構造を推定すると目的物と異なるので, 他物質の生成が考えられるのであるが, 反応式から実測値に該当する化合物は考えられないので且下この反応を検討中である。

ペリ位にビカルボニル基を有する4,5-ジアミノ体のアミノ基の配位のたやすく変化するが, この事実からわかった。

オ 8 章 総 括

本篇 オ 1 章からオ 7 章に記載せるアセナフテン系分散染料のテトロン等合成繊維への適用試験を行つた結果はつぎのようである。第 1 章のアルコキミナフタル酸イミド誘導体については耐光堅ロウ度のみを測定し、他の化合物については下記のような方法で行つた。すなわち、染色に際しては試料の 1.5 倍量のアニオン系分散剤と良く混和し、これを 2% owf 採取して染色した。試験項目としては、1) テトロン系の染色(繊維 0.5g): 普通染色およびギャリヤー染色(Latyl Carrier A15% owf)における染着率測定, 耐光および昇華堅ロウ度試験 2) アセテート系の染色(繊維 0.5g): 染着率の測定, 耐光堅ロウ度試験および染着良好な品種について洗たく、ガス堅ロウ度試験 3) ボンネル W 系の染色(繊維 0.5g): 染着率の測定, 耐光堅ロウ度試験, および比較的染着良好な品種について洗たく堅ロウ度試験

堅ロウ度試験としては、耐光: フェドメーター; 昇華: 150°C × 2 分 乾熱法添付布 アセテート ; ガス: AATCC 燃焼ガス法に準ず; 洗たく: JIS K 4005 (1956) Z 法 H=Z に準ず (60°C × 30 分)。洗たく試験の添付布(※)はボンネル W の場合には綿および絹, アセテートの場合にはアセテートおよび人絹である。

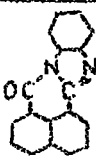
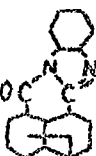
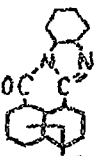
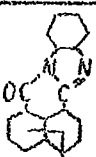
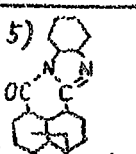
染料 mp °C	繊維名	色調	吸収率 %	耐光	洗 たく			昇華	ガス
					変退色	汚 染			
						アセ・綿	ビス・綿		
1)  205.5 ~ 6.0	T(u.D.M.)	緑味の 黄色	82	7					
	T(L.C.A.)	"	96	7				4	
	V-W	"	20	7	5	5	4~5		
	A	"	55	7	5	5	5	5	
2)  246.5 ~ 7.5	T(u.D.M.)	鮮明な赤 味の黄色	30	2					
	T(L.C.A.)	"	64	1				5	
	V-W	"	16	1	5	5	4~5		
	A	"	26	3	5	5	5	5	
3)  240 ~ 7	T(u.D.M.)	緑味の 黄色	55	6					
	T(L.C.A.)	"	70	7				4~5	
	V-W	"	56	6					
	A	"	50	6					
4)  215 ~ 22	T(u.D.M.)	緑味の 黄色	60	7					
	T(L.C.A.)	"	85	7				4~5	
	V-W	"	20	6	5	5	5		
	A	"	40	7	5	5	5	5	
5)  230 ~ 5	T(u.D.M.)	鮮明な 赤と黄色	52	1					
	T(L.C.A.)	"	82	2				5	
	V-W	"	60	2	5	5	5		
	A	"	86	2	5	4	4~5	3	

表 11

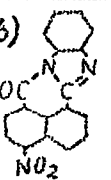
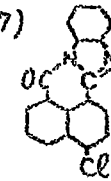
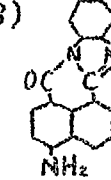
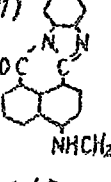
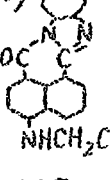
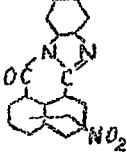
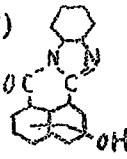
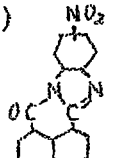
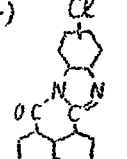
染料 mp °C	繊維名	色調	吸収率 %	耐光	洗 たく			昇華	ガス
					変退色	汚染	アセ・綿		
6)  <chem>O=C1C2=CC=CC=C2N1C3=CC=CC=C3[N+](=O)[O-]</chem> 288.0~9.5	T(U.D.M.)	きれいな黄色	20	1(R)					
	T(L.C.A.)	"	44	1(R)				4~5	
	V-W	"	8	1	5	5	4~5		
	A	"	23	1	5	5	5		5
7)  <chem>O=C1C2=CC=CC=C2N1C3=CC=CC=C3Cl</chem> 259.5~60.5	T(U.D.M.)	鮮味の黄色	42	6					
	T(L.C.A.)	"	50	7				5	
	V-W	"	44	6					
	A	"	28	6					
8)  <chem>O=C1C2=CC=CC=C2N1C3=CC=CC=C3N</chem> 296~8	T(U.D.M.)	鮮かなオレンジ	10	2					
	T(L.C.A.)	"	68	2				5	
	V-W	"	62	4~5	5	4	3		
	A	"	52	1	5	4	5		5
9)  <chem>O=C1C2=CC=CC=C2N1C3=CC=CC=C3NCCO</chem> 267~8	T(U.D.M.)	鮮かな黄緑色		2(P)					
	T(L.C.A.)	"	88	2(P)				5	
	V-W	"	63	1	5	5	4~5		
	A	"	86	2	5	4~5	5		4~5
10)  <chem>O=C1C2=CC=CC=C2N1C3=CC=CC=C3NCCO</chem> 235~6	T(U.D.M.)	鮮かなとう色	48	2					
	T(L.C.A.)	"	80	3				5	
	V-W	"	56	3	5	5	5		
	A	"	85	3	5	4	5		3~4

表 12

染料 mp. °C	繊維名	色調	吸収率 %	耐光	洗 たく			昇華	ガス
					変退色	汚染	アセ・綿	ビス・綿	
11)  265 ~ 73	T(U.D.M.)	きらいな 黄色	37	5					
	T(L.C.A.)	"	54	4(R)				5	
	V-W	"	10	2	5	5	5		
	A	"	15	4	5	5	5		5
12)  > 300	T(U.D.M.)	せみめい な レモン 色	10	5					
	T(L.C.A.)	"	32	6				5	
	V-W	"	5		5	5	5		
	A	"	12	3	5	5	5		5
13)  288 ~ 90	T(U.D.M.)	うすい 黄色	56	3~4(R)					
	T(L.C.A.)	"	86	3 (R)				5	
	V-W	"	41	3~4(R)	5	5	4~5		
	A	"	20	3~4(R)	5	5	5		5
14)  198 ~ 9	T(U.D.M.)	レモン 色 エロ-	63	7~8					
	T(L.C.A.)	"	99	7~8				5	
	V-W	"	39	7~8	5	5	4~5		
	A	"	37	7~8	5	5	5		5

1) 染着性がテトロンではさおめて良く、耐光性、昇華性共にすぐれているが、この構造基で $-OCH_3$ や $-Cl$ の入ったものより Colour Value が低い。実用染料としてはこの点に難がある。アセテート、ボンネルWには実用性がない。

2) 染着性は低い。Colour Value が相当高い。赤味の黄色で鮮明であるが耐光性の面で実用に供せない。

3) 色調は緑黄色で堅口ウ度併性共に良い。アセテート、ボンネルWには濃く染まらないが、テトロン用としては注目すべき品種である。元来この系統の色調のテトロン用染料は耐光が悪いが、または昇華性がある欠点をもっていたが、この真本品は共にきわめて優秀である。希望としてはもう少し Build up がほしい。

4) 色調は鮮明な緑味の黄色で、テトロンに耐しての吸収は良好である。ボンネルW、アセテートについては吸収は余り良くないが、3)にくらべて良く染まっている。耐光堅口ウ度は各繊維共に非常に優秀で、他の堅口ウ度も特に問題が無い。耐光、昇華性の特にすぐれた緑味系黄色染料として3)よりもすぐれており注目すべき品種である。なおアセテートにも使用しうる。蛍光も著しく耐光性はテトロン、アセテートの場合は非常に強い(ボンネルWは蛍光退色を認む)

5) 9)と10)との混合物で Colour Value も高く濃く染まっている。堅口ウ度が各繊維共に不良で実用染料とはいえない。

6) きれいな黄色に染まるが染着性がわるく耐光堅口ウ度もさおめてわるい。

7) 色調は緑味の黄色。テトロンには染着率キャリアー染でもやや低い。耐光性、昇華性共に優秀である。ボンネルW、アセテートには染着性乏しく使用できないが、テトロンには十分実用性がある。

8) 鮮明なオレンジでテトロンの昇華性は非常に優秀であるが、残念ながら耐光堅口ウ度がわるい。アセテートも耐光性著しく不良。

9) 染着性は $-OCH_3$ よりも良好で、且つ Colour Value も $-OCH_3$ よりも高く濃く染まっている。色調は鮮明な黄緑色で申分なく又テト

ロンの昇華性も非常に優秀であるが耐光堅牢度が何れの繊維に
いても著しく不良である。尚、蛍光は-OCN₂ 体と同様著しいが、こ
れは耐光試験で退色する。

10) 染着性は 9) と同等乃至若干低い程度でテトロン、アセテート
等によく染る鮮明なとう色である。これもテトロンの昇華性は良好
であるが、耐光性悪く各繊維共に実用価値は認め難い。蛍光は 9) 程
ではないがかなり著しい。

11) 色調はきれいな黄色であるが、テトロンにせよ、染着する程度
であり、耐光性も大して強くない。2), 6) に比し耐光堅牢度が良
好である。

12) どの繊維に対しても染着性は良くない。色調は鮮明なレモン
エローであるが *Colour value* が低い。

13) うすい黄色。 *Colour value* がきわめて低い。耐光性も低い。

14) 色調はレモンエロー。染着率はテトロンのキヤリヤー染法で
きわめて高いが *colour value* が低くその実実用化に問題がある。
耐光性、洗たく性、昇華性、耐ガス性きわめて優秀。

染料 mp °C	繊維名	色調	吸収率 %	耐光	洗 たく			昇華	カス
					変褪色	汚 染			
						アセ・綿	ビス・綿		
1) 251.0 ~ 1.5	T(U.D.M.)	鮮明な スクーレット	12	3~4					
	T(L.C.A.)	"	46	3~4				5	
	V-W	"	20	5	5	5	4~5		
	A	"	28	2~3	5	5	5		5
2) 283 ~ 5	T(U.D.M.)	くすんだ 紫色	20	2					
	T(L.C.A.)	"	41	2				5	
	V-W	"	10	3	5	5	4~5		
	A	"	13	2	5	5	5		5
3) 245 ~ 6	T(U.D.M.)	紫赤色	19	3					
	T(L.C.A.)	"	37	3~4				5	
	V-W	"	8	5	5	5	4~5		
	A	"	15	2	5	5	5		5
4) 174 ~ 8	T(U.D.M.)	紫赤色							
	T(L.C.A.)	"							
	V-W	"							
	A	"							
5) 190 ~ 200	T(U.D.M.)	くすんだ かっ色	21	3					
	T(L.C.A.)	"	67	3				5	
	V-W	"	32	4	5	5	4~5		
	V-W (酸性浴)	"	98	4~5	5	5	4~5		
	A	"	34	3	5	5	5		4~5

第 14 表

染料 mp °C	繊維名	色調	吸収率 %	耐光	洗 たく			昇華	ガス
					変退色	汚染 アセ・綿	ビス・綿		
1)  227.5 ~ 8.0	T(U.D.M.)	鮮明な オレンジ	64	7					
	T(L.C.A.)	"	91	7				3	
	V-W	"	21	7	5	5	4~5		
	A	"	47	7	5	5	5		5
2)  170 ~ 2	T(U.D.M.)	みかん色	48	7~8					
	T(L.C.A.)	"	85	7~8				4	
	V-W	"	30	7~8	5	5	5		
	A	"	29	7~8	5	5	5		5
3)  232 ~ 3	T(U.D.M.)	みかん色	50	7~8					
	T(L.C.A.)	"	87	7~8				4	
	V-W	"	31	7~8	5	5	5		
	A	"	28	7~8	5	5	5		5
4)  317.5 ~ 8.0	T(U.D.M.)	薄い赤味 のとう色	34	7~8					
	T(L.C.A.)	"	63	7~8					
	V-W	"	10	7~8	5	5	5	5	
	A	"	14	7~8	5	5	5		5
5)  307.5 ~ 8.0	T(U.D.M.)	うすい 赤色	23	7~8					
	T(L.C.A.)	"	45	7~8				5	
	V-W	"	7	7~8	5	5	5		
	A	"	7	7~8	5	5	5		5

表 15

1) 鮮明なスカークレットであるがテトロンに対して染着性が余り高くなく、また耐光性も強くない。

2) くすんだ紫色、染着性、耐光性で実用性がない。

3) 染着性、耐光性の点で良好とは云えない。

4)

5) 可成りの染着性を示す。特に酸性浴でのボンネルW染では殆んど完全吸尽するが、色調はくすんだかっ色で Colour value は余り高くない。ボンネル中性浴染との色調の相違が著しいのも問題がある。耐光性は合成繊維用染料としては強くない。

1) テトロンには鮮明なオレンジに高い染着率で染り、耐光性も非常に良いが昇華性が3級に止まる。アセテート、ボンネルには実用できない。

2), 3) いずれもみかん色で各種堅口度、染着性が類似しテトロン染ではいずれも良好である。しかしアセテート、ボンネルWには殆んど使えない。

4) 色調はうすい赤味のとう色。各種堅口度は最高級であるが染着性にやや問題がある。テトロンのキャリヤー染色で、もう少しこく染ってほしい。

5) うすい赤色。堅口度は全て最高級であるが染着性がやや低い。

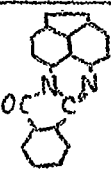
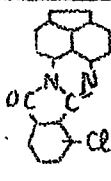
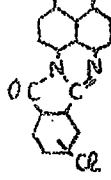
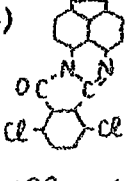
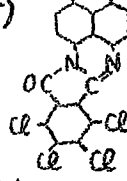
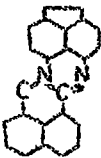
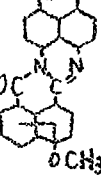
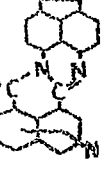
染料 mp °C	繊維名	色調	吸収率 %	耐光	洗 たく			昇華	ガス
					変退色	汚染	アセ・綿	ビス・綿	
1)  293.0 ~ 35	T(U.D.M.)	赤味の オレンジ	62	6					
	T(L.C.A.)	"	80	5~6				4~5	
	V-W	"	10	6~7	5	5	5		
	A	"	33	6	5	5	5		5
2)  285 ~ 8	T(U.D.M.)	スカレット	16	6					
	T(L.C.A.)	"	48	5~6				5	
	V-W	"	20	7	5	5	4~5		
	A	"	14	6	5	5	5		4~5
3)  238 ~ 42	T(U.D.M.)	スカレット	10	5~6					
	T(L.C.A.)	"	41	5				5	
	V-W	"	17	6~7	5	5	5		
	A	"	10	7	5	5	5		5
4)  283 ~ 4	T(U.D.M.)	藤色	17	6					
	T(L.C.A.)	"	32	6				4~5	
	V-W	"	9		5	5	5		
	A	"			5	5	5		5
5)  340.0 ~ 40.5	T(U.D.M.)	赤藤色	6	6					
	T(L.C.A.)	"	23	6				4~5	
	V-W	"			5	5	5		
	A	"		7	5	5	5		5

表 16

染料 mp °C	纖維名	色調	吸収率 %	耐光	洗 たく			昇華	ガス
					変退色	汚染 アセ綿	汚染 ビス綿		
1)  250.0 ~ 50.5	T(U.D.M)	ルビン色	35	2~3					
	T(L.C.A)	"	68	2~3				5	
	V-W	"	10	6	5	5	5		
	A	"	10	3~4	5	5	5		5
2)  301 (S)	T(U.D.M)	赤味の 青色	11	2~3					
	T(L.C.A)	"	34	2~3				5	
	V-W	"	9		5	5	5		
	A	"			5	5	5		5
3)  293 ~ 5	T(U.D.M)	赤味の 紫色	8	3					
	T(L.C.A)	"	15	3				5	
	V-W	"			5	5	5		
	A	"			5	5	5		5
4)  248 ~ 54	T(U.D.M)	赤味の 紫色							
	T(L.C.A)	"							
	V-W	"							
	A	"							
5)  299 ~ 302	T(U.D.M)	にじみ 紫色	4	3					
	T(L.C.A)	"	28	3				5	
	V-W	"			5	5	5		
	A	"			5	5	5		5

1) テトロンに赤味のオレンジに染着し、可成りの染着性と高い耐光性その他の堅牢性を示すが、やゝ *Colour value* が低い。実用性はある。アセテート、ボンネルWには実用性が無い。

2) 色調はスカーレットで耐光、昇華性良好であるが染着性が低い。やゝ実用性に乏しい。アセテート、ボンネルWには殆んど染着しない。

3) 2)と良く似た色調で、耐光性、昇華性とも可成り高いが、染着性が良くない。

4) 色調は藤色。耐光性は高いが染着性が良くない。

5) 色調はうす赤藤色。4)と同様耐光性は良いがこく染らず良好とは云えない。

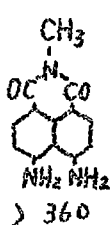
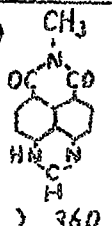
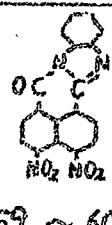
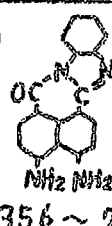
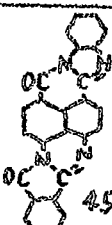
1) テトロンにルビン色に染着するが染着性、耐光性共に低い。

2) 色調は青紫の深い色であるが染着性、耐光性共に低い。

3) 色調は赤味の紫色。2)と同様実用性が無い。

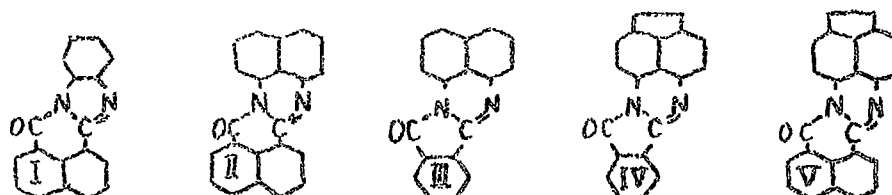
4)

5) にぶい紫色。染着性、耐光性共に低い。

染料 mp °C	纖維名	色 調	吸 収 率 %	耐 光	洗 たく			昇 華	ガ ス
					変 色	汚 染			
						セ・綿	ビス・綿		
1)  > 360	T(L.C.A)	緑味の 黄色	14	2 (D)				5	
	V-W	"	26	1 (D)	5	5	5		
	A	"	43	1 (D)	3	4~5	4~5		2
2)  > 360	T(L.C.A)	緑味の 黄色	4	1				5	
	V-W	"	8	1					
	A	"	23	1					
3)  359 ~ 60	T(UDM)	黄色	10	2					
	T(L.C.A)	"	20	1				5	
	V-W	"	6	1	5	5	4~5		
	A	"	10	1	5	5	5		5
4)  356 ~ 7	T(L.C.A)		24	1 (D)				5	
5)  457 ~ 8	T(UDM)		15	6					
	T(L.C.A)		30	6~7				5	
	V-W		15						
	A		8						

- 1) 蘇味の黄色に染るが、耐光堅口ウ度が著しく不良（変退色著しい）。
- 2) 1)と同様、耐光性、染着性共著しく不良である。
- 3) 色調は黄色であるが、染着性、耐光性が悪い。
- 4) サンプル量の都合でテトロンキャリアー染色しか試験できなかったが、耐光性が著しく不良で実用性が無い。
- 5) 耐光性はテトロンでは可成り良い方であるが、染着性が悪い。ボンネル、アセテートには殆んど染らない。

以上の染色結果から考察するに、色調は I, III, IV, II, V の順

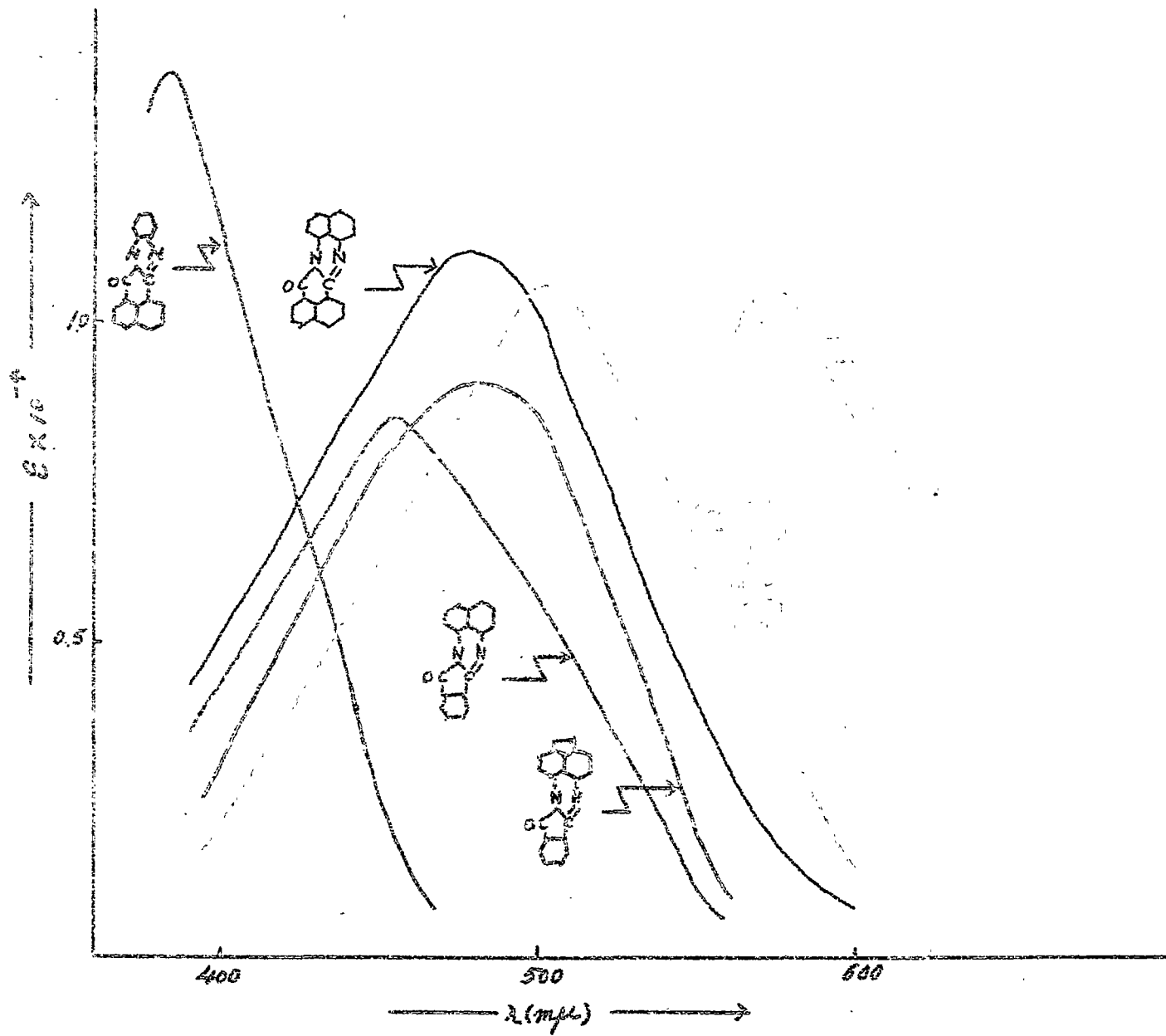


オ 48 図

序に次オに深色的になっている。吸尽性は I, III, IV が II, V に比し良好である。耐光堅口ウ性は I, III および IV のようなイミダゾール型、およびフタロペリノン型が高く、II, V のようなナフタロペリノン型は低い。

置換基と耐光堅口ウ性との関係は、アミノ基、ニトロ基は他の置換基よりも堅口ウ性が低い。またアミノ基、ニトロ基の中、オまたは *p*-位にカルボニル基と有するものは、有しないものよりも日光堅口ウ度が一級程度高い。

繊維の種類による耐光堅口ウ度の相違は、一般にペリノン型の場合、ボンネル W 上における耐光堅口ウ度がもっとも高い。



なお、Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、ⅣおよびⅤの可視部における吸収スペクトルを示せば、 図のようである。

結 語

筆者は、ナフタル酸の特性とも云うべきナフタリン酸のペリ位にあるカルボニル基が他の置換基により如何に影響されるかという、まだ全く文献に無い最も重要な問題を解明し、さらにそれらの研究結果を基礎に、初報の目的のように、文献未載のきわめて優秀な蛍光増白染料をはいめ、黄へ青色に亘る分散染料を合成し、未利用タール成分であるアセナフテンの利用研究として、各種合成繊維用分散染料との差を附いた。

終りに、本論文を作成するにあたり、種々御指導、御鞭撻を賜りました 東京工業大学教授 鶴岡信三先生に厚く感謝の意を表す。

文 献

- 1) FIAT 1313
- 2) PB 73726; 牧, 稿本, 工化, 55, 479 (1951)
- 3) BIOS 1493; 牧, 稿本, 工化, 55, 544 (1951)
- 4) FIAT 1313, BIOS, 987. D.R.P., 458, 598, 492, 344, 495, 368 etc.
- 5) E. Bamberger, M. Phillip, Ber., 22, 237 (1887)
- 6) Ekstrand, Ber., 18, 2381 (1885)
- 7) A. Behr, W. A. van Dorp, Ber., 6, 60 (1873)
- 8) 牧, 稿本, 工化, 55, 483 (1953)
- 9) Seidel, Bittner, Monatsch., 23, 418 (1902)
- 10) Kahn, Ber., 35, 471 (1902)
- 11) Chapman, Stephen, J. Chem. Soc., 121, 1791 (1925)
- 12) G. J. Leuck, R. P. Perkins, J. A. C. S., 51, 1835 (1929)
- 13) H. Gordon Rule, Robert M. Brown, J. S. S., 1934, 171
- 14) Arnaldo Corbellini, Vittorio Procacci, R. Ist. Sci. Lettere Rend. [2] 69, 258 (1936)
- 15) FP 744, 472
- 16) Ekstrand, J. Pr. [2], 38, 180 (1888)
- 17) 岡崎, 有機合成化学, 12, 28 (1955)
- 18) 荳井, 日本化学会第12年会 講演番号 20013
- 19) 山崎, 日本化学会第12年会 講演番号 20013
- 20) 山崎, 岡崎, 林, 有機合成化学, 2, 226 (1949)
- 21) P. B. Rept, 25628, 85192, 5282~6
- 22) 岡崎, 有機合成化学, 12, 30 (1955)
- 23) 山崎, 有機合成化学, 11, 39 (1953)
- 24) H. Quincke, Ber., 21, 1461 (1881)
- 25) C. Gnaebe, N. Briones, Ann., 327, 82 (1903)

- 26) G. L. Leucke, R. P. Perkins, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 1835 (1929)
- 27) G. J. Morgan, H. A. Harrison, *J. Soc. Chem. Ind.*, T. 49, 421 (1930)
- 28) P. B. Rept., 25828, 85172, s. 283 etc
- 29) 岡崎, 有機合成化学, 11, 22 (1958)
- 30) 笠井・岡崎; 日本化学会第13年会, 4P15
- 31) 後藤・永井, 工化誌, 55, 505 (1952)
- 32) 後藤 永井, 工化誌, 55, 680 (1952)
- 33) 未発表
- 34) Sacks, Hosenbach, *J. S. C.*, 45, 3449 (1924)
- 35) Henry Rapoport, Te Piao King, Joe B. Lavigne, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2718~21 (1951)
- 36) *ibid*, 2721 (1951) 参照
- 37) George A. R. Kon, Henry R. Soper, *J. Chem. Soc.*, 1939, 790-792
- 38) P. Kraus, *Hell. Textilber*, 10, 468 (1928)
- 39) I.C.I., U.S.P., 2,089, 413 (1935)
- 40) Ultrajel GmbH, F.P., 803, 753 (1936), B.P., 492, 493 (1937)
- 41) B.I.O.S., 1154, 1302; Belg. P., 443,667 (1942), 444,200 (1942)
- 42) 岡崎, 有機合成化学, 11, 558 (1958)
- 43) BASF, B.P., 741,998
- 44) 未発表
- 45) 未発表
- 46) 岡崎, 笠井他, 有機合成化学, 11, 611 (1956)
- 47) C. Graebe, E. G. fuller, *Ber.*, 25, 652 (1892)
- 48) *Org. Synthesis*, Coll. Vol. I p 408
- 49) *Org. Synthesis*, Coll Vol 2, p 459.
- 50) 本田・岡崎, 有機合成化学.
- 51) 岡崎・笠井・学振 第116号学会雑誌報告, 8, 139 (1955)
- 52) 笠井・本田・岡崎, 日本化学会第14年会, 8020

53) *Compagnie française des matières colorantes, S.P., 1075.110, R. l'addn*
82491

54) *Sandoz, S.P., 800200*