

# アセナフテンの化学

後 藤 信 行

コールタールより得られる特異な縮合芳香環化合物の一種であるアセナフテンにつき、その化学的性質より現在行なわれている利用について述べ、さらにその高度な利用として、著者らの研究室で発展したベンゾイレン・ペリレン系建築メ染料とその新合成法について解説する。

## 1. 未利用タール資源としてのアセナフテン

製鉄用のコークス、あるいは家庭用の石炭ガスなどの製造のために、コークス炉、発生炉等で石炭の乾留を行なう場合、石炭ガスや沸点の低い軽油分などとともに相当量の沸点の高い留分、いわゆるコールタールが得られる。これは原料石炭 1 トンあたり 40~50kg すなわち 5% 足らずのものであるが、石炭乾留の量が非常にぼう大なものであるため実際にはコールタルの生産額も相当な量に上り、たとえばわが国における昭和 34 年度の産額は 75 万トンに達している(第 1 表)。

第 1 表 石炭乾留製品生産量 (昭和 34 年度)  
(単位 千トン)

装入石炭量	15,448
タール	731.1
(内訳) 製鉄	344.6
都市ガス	268.0
化学工業	84.5
その他	34.0
クレオソート油	186.2
ピッチ	377.1
ナフタリン (95% 以下)	35.5
アントラセン (粗製)	9.3
フェノール	2.6
クレゾール酸	6.7
アントラセン (精製) *	206(トン)
カルバゾール (〃) *	17(〃)
軽油留分	
純ベンゼン	93.3
溶剤 〃	10.9
純トルエン	19.0
溶剤 〃	3.3
キシレン	3.9
ピリジン	90(トン)

\* 33 年度、なお本表は 34 年度日本タール協会統計資料による。

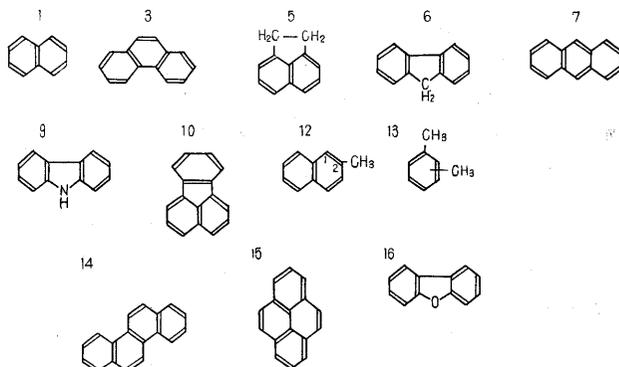
この大量のコールタールが前記の軽油分とともに、いわゆる芳香族化学製品の工業的に主要な、最近までまったく独占的な供給源であったことは周知の事実であるが、最近合成繊維、合成樹脂工業等を主とする高分子化学工業の進展に伴って、軽油分の主成分であるベンゼン、トルエン、キシレン等のベンゼン系化合物の需要は石炭乾留よりの供給量をはるかに上回るに至り、そのため最近わが国でも始められた石油化学工業は、従来利用価値のほとんどなかった石油の高沸点分や廃ガスからベンゼン系化

物を合成することを主要な目的とし、漸次その供給源の大きな割合を占めつつある。しかしコールタール中に存在する、さらに分子量の大きい芳香族化合物の大部分はこの方法では得られず、依然としてコールタールがその独占的な供給源となっている。コールタール中に見出された芳香族系その他の化合物は現在 300 種以上に達しているがそのうち 2% 以上の含量の化合物は約 20 種でこれを第 2 表、第 1 図に示す。

第 2 表 タールに含有される主な化合物\*\*  
(含量 タールの約 2% 以上)

No.	名 称	含量 Lbs/石炭 1 ton 留分中(タール外)
1.	ナフタリン	6.48 (0.24)
2.	ジメチル・ナフタリン (混合物)	2.73
3.	フェナントレン	2.26
4.	クレゾール, およびクレジル酸	1.13
5.	アセナフテン	0.99
6.	フルオレン	0.94
7.	アントラセン	0.64
8.	フェノール	0.55 (0.40)
9.	カルバゾール	0.49
10.	フルオランテン	0.47
11.	1-メチルナフタリン	0.39
12.	2-メチルナフタリン	0.39
13.	キシレン (混合物)	0.33 (1.00)
14.	クリセン	0.33
15.	ピレン	0.25
16.	ジフェニレンオキシド	0.22
17.	クマロンおよびインデン	0.20 (1.26)
参考	ベンゼン	0.12 (11.68)
	トルエン	0.09 (2.63)

\*\* Encyclopedia of Chem. Technology, Vol 13, 625  
(1954) Interscience New York



第 1 図 タールに含有される主な化合物の構造  
(No. は第 2 表に同じ)

これらのうちフェノール(石炭酸), ナフタリン等は前者は消毒薬, 後者は防虫剤として, 一般にも古くから知られているが, 最近前者はナイロンの原料として, また後者は合成樹脂, 塗料等の合成高分子工業原料として, これまでの他の用途に比べてはるかに大量の需要を見るに至っている. アントラキノン染料の原料であるアントラセン等も引き続き一定量の需要があるが, アセナフテンを初めとしてフェナントレン, カルバゾール, フルオレン, フルオランテン等のように, タール中にかなりの含有量がありながら, 未利用の状態にある化合物はなお相当数存在する.

これらいわゆる未利用タール資源といわれている原料化合物が未利用の状態にある理由として相互に関連する二つの原因があり, その一つは分離, 精製に要するコストが高いことであり, 他の一つは高い原料コストを賄うに足る高級, かつ, 需要の多い用途を開発し得ないからである.

アセナフテンはコールタールを再蒸留にかけて, 沸点の順に軽油, 中油, 重油, およびアントラセン油とわけた場合, 重油の部分に存在する化合物で, 重油をさらに分留し, 280~290°C の留分から結晶として得られる. この際, フルオレン, ジフェニレンオキッド等も共存するが, アセナフテンの結晶性がよいため, エタノール, 石油エーテル等より再結晶して純粋な状態を得られ, 必ずしも精製の困難な化合物ではない. わが国では戦前は分離していなかったが, 戦後昭和 23 年頃から分離精製が可能となり, 需要が起これば年間数百トンの生産も可能となる. これら未利用資源の用途の開拓について業界より研究の要望があり, 筆者の属する当研究所永井研究室においても研究の一分野として取り上げ, 現在に至っている.

## 2. アセナフテンの化学とその利用

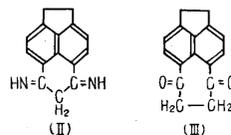
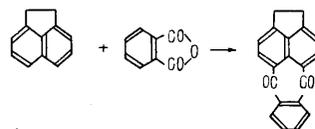
アセナフテンは融点 95.3°C, 常圧における沸点 278°C の無色の斜方晶系に属する針状の結晶であるが, 結晶性がよく, ベンゼンのような溶媒からゆっくり析出させると容易に数 cm の長さの柱状結晶が得られる.

その研究の歴史は古く, 1867 年にフランスの大化学者, W. Berthelot によりタール留分より発見され, 20 世紀初頭においてすでに活発な研究がなされている. 第 1 図, 第 2 図に明らかなようにナフタリンと同じ芳香族の縮合環にメチレン基  $-\text{CH}_2-$  の連結したいわゆるメチレン橋 ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) の付加した構造で Kitaigorodskii 等の研究によればナフタリンと同じく完全に平面構造であることが認められている<sup>1)</sup>. そしてこの構造から推定される特性として, ある反応試薬に対してナフタリン環の方は芳香族的な, またメチレン橋の方は脂肪族的な挙動を示すことが当然考えられる. ま

たナフタリンやフェナントレンにはまったく認められない分子の極性も, その平面構造から特に強調されることが考えられ, 実際 0.8~1.0D の双極極率が認められている<sup>2)</sup>. この事実は第 2 図の矢印の方向に分子全体の電子密度が偏っていることを示し, その結果, 第 2 図の 5, 6 の位置が反応の際に強い活性を示すこととなる. この傾向は電子論的にすでに筆者も指摘したのであるが<sup>3)</sup>, これまでの研究から見るとアセナフテンの反応は, 電子密度の大きい部分を攻撃する試薬(求電子試薬)との反応は 5, 6 位で, また電子密度の小さい部分を攻撃する試薬(求核試薬)との反応は 1, 2 位で起こっており, 例外はスルホン基  $-\text{SO}_3\text{H}$ , tert-ブチル基  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  のように, 試薬分子の空間的な大きさが大きいため, 分子間の立体的な障害が起こる場合に限られている. 第 3 表に反応の種類と導入試薬の置換位置を示す<sup>4)</sup>.

第 3 表 置換基の導入位置

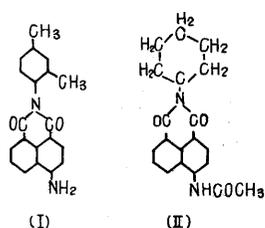
試 薬	置換基	導入位置
1. 硝酸	$\text{NO}_2-$	5
2. ニトロ安息香酸	$\text{NO}_2-$	5 or 3(35%)
3. 塩素, 臭素	$\text{Cl}-, \text{Br}-$	5 or 1
4. 硫酸, クロルスルホン酸(0°C)	$\text{SO}_3\text{H}-$	5
5. 硫酸(100°C)	$\text{SO}_3\text{H}-$	5
6. $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl} + \text{AlCl}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-$	5
7. $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COCl} + \text{AlCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO}-$	5 or 3
8. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HF}$	$\text{CH}_3\text{CO}-$	3
9. $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{AlCl}_3$	$\text{CH}_3\text{CO}-$	5 or 3
10. $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCl} + \text{AlCl}_3$	$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	5
11. $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{HF}$	$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	5
12. 無水フタル酸 + $\text{AlCl}_3$	$-\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}-$	5, 6
13. $\text{CH}_2(\text{CN})_2 + \text{AlCl}_3$	$\text{CH}_2(\text{CNH})_2$	5, 6
14. tert-ブチルクロリド + $\text{AlCl}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	4
15. $\text{CN} \cdot \text{Br} + \text{AlCl}_3$	$\text{CN}-$	5
16. $\text{PbO}_2 + \text{ACOH}$	酸化	1, 2
17. $\text{Pb}(\text{OAc}) + \text{ACOH}$	"	1, 2
18. $\text{SeO}_2$	"	1
19. $\text{H}_2 + \text{Ni}$	水素化	3, 4, 5, 11



第 3 図

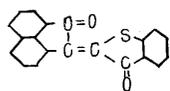
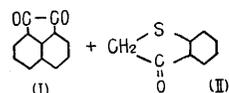
アセナフテンの (I) 化学的な特性の一つはさきに述べたように反応が 5 位に集中していることであるが, さらにここで注意すべきことは 5 と 6 の位置がその意味では当然対等に活性を持つことで, その結果ナフタリン等ではできにくい 5 と 6 の位置に同じ原子団(基)の入った置換化合物, いわゆるペリ置換体が得られる(第 9 図の III). また 2 塩基酸のように二つの官能基を持つものと反応した場合は, 種々興味ある環状化合物が得られる. 第 3 図の I は第 3





第 7 図

緑黄色の蛍光性分散染料，ブリリアント・イエロー FFA (C.I. 56200) (第 7 図 I) がある。これは 4-アミノ無水



第 8 図 アセナフテン・インジゴの合成

無水ナフタル酸はまた、そのイミドを径て有用な染料中間物であるアンサンスロンの合成原料に用いられる<sup>13)</sup>。またアセナフテンよりナフタル酸の合成の際に必ず副生するアセナフテンキノ (第 8 図 I) は、チオインドキシル (第 8 図 II) またはその誘導体と反応してアセナフテン・インジゴと称する一群の染料を生成する。第 8 図 III に示した Ciba Scarlet G の外、ブrom誘導体の Ciba Red R, Ciba Orange G 等があり橙色系でモメンの浸染やプリントに用いられている<sup>14)</sup>。

### 3. アセナフテンの塩素化、ならびに無水ナフタル酸塩素誘導体の研究

前述したようにアセナフテンはこれまで合成染料の原

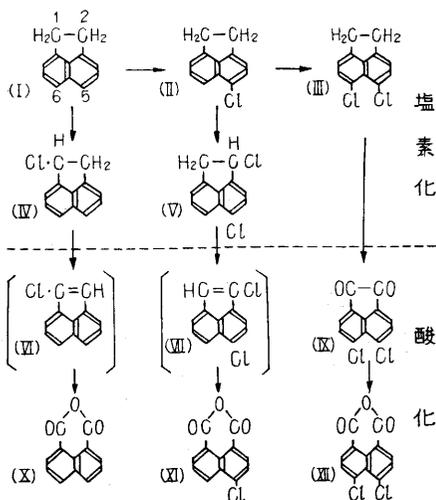
ミドの閉環により得られるベンジアントロン・ペリジカルボン酸 -N-アリアルイミド類がある<sup>11)</sup>。アセナフテンから得られる染料としてはその外、アセテート、ナイロンのナッ染に用いられる

料として利用されていたが、すべてナフタル酸またはアセナフテンキノ等いずれも収率の悪い酸化生成物を出発原料としており、染料コストの点から不利であるばかりでなく、これらの酸化物は種々の反応に対してアセナフテンに比しはなはだしく不活性であるため、利用し得る誘導体の範囲も限定されることとなる。筆者らはこの点に着目し、アセナフテンの反応性について再検討を試みるため、まず塩素化の研究を行なった。

常温で固状の化合物の塩素化は一般的にはこれを塩素化剤と反応しにくい有機溶媒に溶かし、塩素ガスを通ずるか、塩化スルフルルその他の塩素化剤を加えて反応させるのが普通である。アセナフテンの塩素ガスによる塩素化は Paillard らにより種々の溶媒を用いて行なわれたが、主として溶媒の種類により目的とする 5-クロルアセナフテン (第 9 図 II) 以外の樹脂状物質 (ハルツと称する) の生成量が変化し、したがって II の収率に差を生じ、温度、触媒は比較的關係が少ないことを明らかにしている<sup>15)</sup>。筆者らは溶媒をベンゼン、氷酢酸、エタノールに限定し、塩素ガスを用いて II の合成について文献の再検討を行なった。氷酢酸溶媒により 80°C 以下で塩素化を行なった場合は付加反応が起こり、II の収率は 54% に止まった。ベンゼンの場合はさらに悪く 50% であり、逆にハルツの生成量は増加している。88% 含水エタノールを溶媒とし、ヨードを触媒に用いた場合、ハルツの生成量は最も少なく II の収率も 70% に達した<sup>16)</sup>。

5-クロルアセナフテンをさらに塩素化してペリ置換体の 5, 6-ジクロルアセナフテンを合成する反応 (第 9 図 II → III) を前述の 5-クロルアセナフテンの合成と同じ手法で行なう場合、ハルツの生成はさらに著しくなり、5, 6-ジクロル・アセナフテン (第 9 図 III) の収率は 20% 前後に過ぎない<sup>17)</sup>。

これらの塩素誘導体を氷酢酸に溶解し、重クロム酸ナトリウムを用いて酸化すると、II よりは 4-クロル無水ナフタル酸 (XI)、III よりは 5, 6-ジクロル・アセナフテンキノ (IX) を経て 4, 5-ジクロル無水ナフタル酸 (XII) を生成する。しかし II, または III の合成に際して副生するハルツを同じ方法で酸化した場合、やはり無水ナフタル酸の塩素誘導体を得られるが、それぞれ II または III の酸化物である XI, XII の塩素含量の 1/2 に近い塩素量のものしか得られない。これは副生物のハルツが、アセナフテンの 1, または 2 位に塩素の導入した物質 (IV, V) ならびにその脱水素 (IV → VI, V → VII) または脱塩酸により生成したアセナフチレン誘導体、およびその縮合ないし重合物を主とする物質で、酸化の結果、1, 2 位の塩素を失って X, XI のような無水ナフタル酸もしくはその誘導体となったためと考えられる。すなわちハルツの生成はアセナフテンの陽性の反応中心であるメチレン基に塩素置換が行なわれた結果と認められる。しかしこ

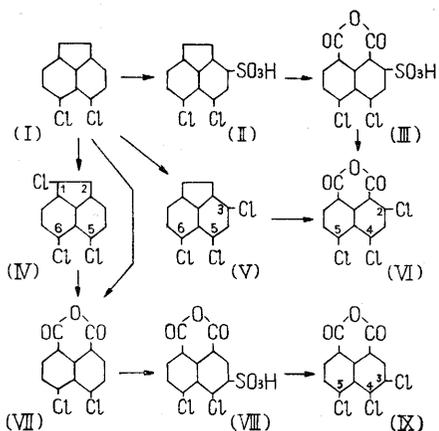


第 9 図 アセナフテンの塩素化

の第 1 次の塩素化合物は易溶性で除き易く、問題はむしろこれらの塩素化合物が酸化されてアセナフチレン誘導体となり、縮合ないし重合の結果分離しにくいハルツを生成することである。

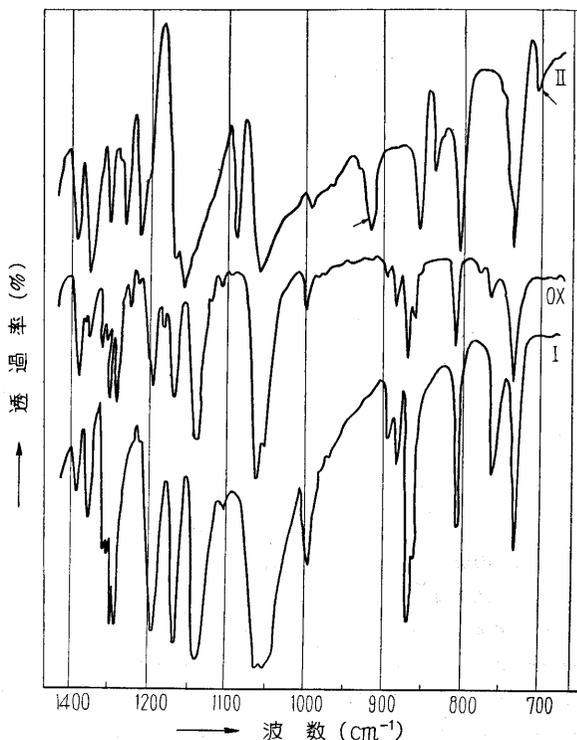
筆者らはこの問題を解決する一つの方法として溶媒に亜鉛末を加えて水素ガスの発生の下に塩素を通ずることにより、酸化を防ぐと同時に副反応を促進する塩化水素を除去し、核置換反応を有効に進めることができた。この方法により 5-クロルアセナフテンの収率は 79% に、5, 6-ジクロル・アセナフテンの収率は 52% に向上した<sup>18)</sup>。

以上の研究において得られた 5-クロル、および 5, 6-ジクロル・アセナフテン、4-クロル、および 4, 5-ジクロル無水ナフタル酸はいずれも既知の化合物であるが、トリクロル・アセナフテン、およびその酸化物のトリクロル無水ナフタル酸についてはまったく知られていない。筆者らは 5, 6-ジクロルアセナフテン (I) を出発原料としてアセナフテンのトリクロル置換を行ない、1, 5, 6-(第 10 図 IV) 3, 5, 6-(第 10 図 V) トリクロルアセナフテンの存在を確認した。すなわちジクロル・アセナフテン(第 10 図 I) をクロロホルムを溶媒とし、



第 10 図

ヨードを加えて 60°C で塩素ガスを通じて得た淡紅色針状結晶のトリクロル置換体を酸化すると、ほとんど純粋な 4, 5-ジクロル無水ナフタル酸 (VII) が得られる。これはトリクロル置換体として 3 番目の塩素が 1 位に入った IV が合成されたことを示している。また I をベンゼン溶媒で触媒として三塩化アンチモンを加えて塩素化し、生成したトリクロルアセナフテンを酸化した場合、酸化生成物の 6 割以上は 2, 4, 5-トリクロル無水ナフタル酸 (第 10 図 VI) であった。この化合物は 4, 5-ジクロル無水ナフタル酸-2-スルホン酸 (III) のスルホン基と塩素置換しても得られ同定により VI の構造が定められ、したがって VI の原料のトリクロル・アセナフテン中に 6 割以上 3, 5, 6-トリクロル・アセナフテン (V) の存在す



I 2, 4, 5-トリクロル無水ナフタル酸

II 3, 4, 5- "

Ox アセナフテン・トリクロル置換体の酸化物

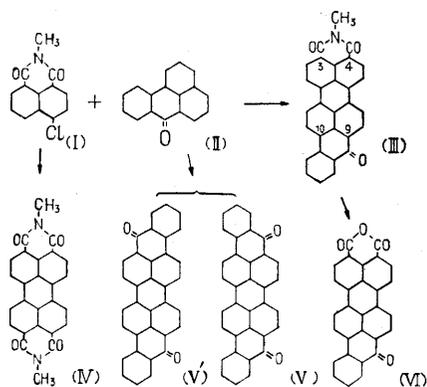
↑印 3, 4, 5-トリクロル無水ナフタル酸の他の無水ナフタル酸クロル誘導体と異なる吸収

第 11 図 トリクロル無水ナフタル酸の赤外線吸収スペクトル

ることが認められた。なお他の 4 割は 1, 5, 6-異性体 (IV) であり、赤外分光分析による結果 (第 11 図) も合わせて 4, 5, 6-トリクロル・アセナフテンはまったく存在しないことがほぼ認められた。3, 4, 5-トリクロル無水ナフタル酸 (IX) はまたスルホン酸 (VIII) のスルホン基の塩素置換により得られた<sup>19)</sup>。これら 2 種のトリクロル無水ナフタル酸はいずれもまったく新しい化合物であり、有用な基礎原料となり得よう。筆者らの研究室ではその外に無水ナフタル酸の新しい塩素誘導体として 4-クロル無水ナフタル酸より 4, 6-ジクロル無水ナフタル酸を工業収率で合成した<sup>20)</sup>。

#### 4. ベンゾイレン・ペリレン系建築メ染料の合成

無水ナフタル酸とアンモニアを反応させて得たナフタリイミドの二分子縮合生成物であるペリレンテトラカルボン酸ジイミドから、スレン・Red GG その他の有用な建築メ染料が合成されていることは、すでに 2. でのべたが、ペリレン環を主体とする構造を持った染料としては他にベンゾアントロン(第 12 図 II) を原料とし、ジベンゾアントロン系建築メ染料として分類される一群の染料がある。この中にはスレン・Dark Blue BO, スレン・Brilliant Green FFB, スレン・Brilliant Violet RR



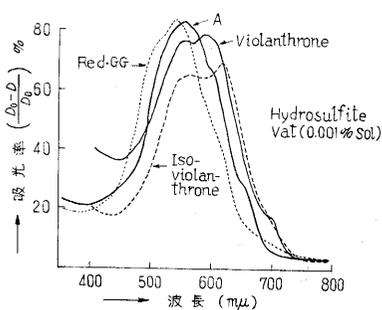
第 12 図

等、現在相当量使用せられている重要な染料がいくつもあるが、いずれもジベンゾアントロン (第 12 図 V)、ないしイソジベンゾアントロン (第 12 図 V') より誘導された対称型の染料である (Dark Blue EO は V そのもの)。

筆者らはアセナフテン利用研究の一環としてナフタリイミド誘導体とベンゾアントロンの相異なる二分子間の縮合により、ペリレンを主体とする第 3 の染料、ベンゾイレンペリレン染料 (第 12 図 III) の合成を試みた。この場合、両成分それぞれ同分子間の縮合が行なわれ、分離困難な染料を副生することも考えられ、これを回避するためナフタリイミド誘導体としてはとくに縮合性のよい 4-クロロナフタル-N-メチルイミド (第 12 図 I) を用い、比較的小やかな条件で縮合を行なった。すなわち、I と II をナトリウムアルコールにより n-ブタノール中で縮合させ、130°C、2 時間の反応により 60% の収率で III を得た。この条件では I、II それぞれ単独の場合 IV、その他の有機溶媒難溶の物質を生成するが、I と II の混合物を縮合させた場合これらの副生物は認められず、両分子間の縮合が各成分単独の 2 分子縮合に優先することを知った。筆者らはとくにこの反応を共縮合と名付けている<sup>21)</sup>。

このようにして得た縮合物の 9,10-ベンゾイレンペリレン-3,4-ジカルボキシ-N-メチルイミド (BPM と略称) (III) は赤紫色の建築染料で、有機溶媒難溶の黒紫色粉末である。日光堅ロウ度は 7~8 級 (8 級が最上) である。別にアセナフテン-5-アクリル酸より数段階の反応を経て合成する方法もあるが収率は筆者らの方法に比してはるかに劣っている<sup>22)</sup>。

このような型の共縮合は I の代わりに 4,5-ジクロル無水ナフタル酸および 3,4,5-トリクロル無水ナフタル酸、4,6-ジクロル無水ナフタル酸の N-メチルイミドとベンゾアントロンの間にも行なわれ、4,5-ジクロル誘導体の場合、I と同じ条件で 35% の収率で III を得た<sup>23)</sup>。また 3,4,5-トリクロル誘導体の場合は同様にナトリウム n-ブチラートを縮合剤に用いたが容易に縮合し、117



第 13 図

°C、15 分の反応で 37% の収率で III の 1-クロル誘導体を得た<sup>24),25)</sup>。また 4,6-ジクロル誘導体の場合、まったく同じ条件を用いて 45% の収率で同様、1-クロル誘導体を得た<sup>25)</sup>。この条件をより強めると収率はやや上がるが塩素の脱離が起こる。これらに反して 2,4,5-トリクロル誘導体はベンゾアントロンと容易に縮合せず、125°C、4 時間の反応で 7.3% の収率で III を得るに止まり、ナフタリン核の  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  位の塩素がこの反応に対しまったく対照的に作用することが明らかとなった<sup>25)</sup>。

BPM (III) はスレン・Red GG (IV) とスレン・Dark Blue EO (V) との“あいこの”的な構造を有しており、染料としてどちらの性質がどれだけ発現されているかというのを定量的に認識できるならばはなはだ興味あることであるが、現在の段階では単に両者の中間の色調を示しているといえるにすぎない。なおアルカリ性ハイドロサルファイト溶液による可視吸収曲線図を第 13 図に示し、第 4 表に吸収極大、建化温度を示す。染着率はほぼ両者の中間であった。

第 4 表 建化液の吸収極大と建化温度

	$\lambda_{max}(m\mu)$	建化温度(°C)
BPM (第 13 図 A)	554	31~33
スレン・Red GG	539	16~8
スレン・Dark Blue EO (Violanthrone)	590	31~33

また日光堅ロウ度は III が 7~8 級、IV が 7 級、V が 6~7 級であるがイソジベンゾアントロン (第 12 図 V') は 5 級以下である。

BPM の誘導体に関して興味あることは、ペリレン核の上半分がカルボニル基(=C=O)のため不活性となっており、ジベンゾアントロン系の場合容易に得られない置換基の 1 個導入されたモノ置換体得られることである。BPM に塩素ガスを作用させてモノクロル誘導体、氷酢酸と硝酸によりモノニトロ誘導体、硫酸溶液中で二酸化マンガン酸化によりモノオキシ誘導体を得た<sup>26)</sup>。染料としての諸性質を一括して第 5 表に示す。

BPM 誘導体としてはこれらの外、4-クロロナフタリイミドの N-アルキル同族体とベンゾアントロンの縮合により BPM の N-エチル、N-プロピル、N-ブチル、

N-ヘキシル, N-シクロヘキシル誘導体を合成した. N-

第 5 表 BPM モノ置換体の諸性質

	染色	建化液吸 収極大 (m $\mu$ )	建化温 度 (°C)	染着率* (%)	日光堅 ろう度
クロル誘導体	紫	564	24~6	52.9(1.0)	8級
ニトロ "	緑青	580(青)	22~4	51.8(1.0)	6級
オキシ "	緑	—	—	—	—
BPM	赤紫	554	31~3	25.0(1.8)	7~8級
N-ブチル誘導体	赤紫	560	30~32	51.8(1.0)	—

\* IN法 (57°C) 浴比 1 : 50, 3分における染着率, ( ) 内初濃度  $\times 10^{-3}$  モメン糸使用

ブチル誘導体は BPM に比してアルカリ性ハイドロサルファイト溶液の吸収極大が 6 m $\mu$  長波長側へずれており, 実際の染色の色も紫味を増している。なおナフタリイミドの N-アリアルイミドとベンゾアントロンの縮合は予期に反して, ナトリウムアルコラートによっては不成功であった<sup>27)</sup>。

### 5. 結 び

未利用資源としてのアセナフテンの化学とその利用に関するあらましを述べ, 筆者らの研究室で行なってきた塩素化, および無水ナフタル酸塩素誘導体の研究, ならびにその応用として発展したベンゾイレン・ペリレン系染料の合成についてその大要を解説した。これらの研究の一部についてはなお継続中であるが, 無水ナフタル酸誘導体の利用については, さらにペリレンテトラカルボン酸ジイミド系染料への応用も期待し得ると思う。なおアセナフテンの化学に関する文献は他にも数多くあるが, 本篇では主として筆者の研究を中心として解説を行なったため割愛した。

終わりに臨み, 終始懇篤な指導をいただいた永井芳男教授, 分光分析に関する便宜を与えられた高橋武雄教授に深く感謝の意を表する次第である。 (35.11.19)

### 文 献

- 1) Kitaigorodskii, J. Phys. Chem (U.S.S.R.) **21**, 1085~6 (1947)
- 2) Chau, Le Fèvre, Australian J. Chem., **8**, 562(1955)
- 3) 石黒, 千葉, 後藤, Bull. Chem. Soc. Jap., **30**, 25(1957)
- 4) 後藤, 生産研究, **3**, 485 (1951)
- 5) Peters, J.C.S., **1950**, 729
- 6) 加藤外, 有合化, **14**, 723, 725 (1956)
- 7) M. Kardos, D.R.P. 276,956 (1913); Fl. **12**, 493; Kalle (I.G.), D.R.P. 386,057 (1919); Fl. **14**, 484
- 8) T. Maki, H. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Jap., **25**, 411 (1952)
- 9) I.G., D.R.P. 486,491
- 10) W. Eckert (I.G. Hoechst), D.R.P. 430,632 (1924), Fl. **15**, 788; D.R.P. 538,314 (1929), Fl. **18**, 1499 (1933)
- 11) D.R.P. 491,429; Fl. **16**, 1366 (1931). 秋吉, 拓植, 工化, **56**, 533 (1953); **57**, 296 (1954)
- 12) 山崎, 有合化, **14**, 625 (1956); B.P., 288,985
- 13) 岡崎外, 有合化, **14**, 455, 504, 558 (1956)
- 14) Fierz, Sallmann, Helv. Chim. Acta, **5**, 562 (1922); 牧, 橋本, 工化, **54**, 546 (1951)
- 15) Ciba, D.R.P. 205,377; 210,813; 211,696; Venkataraman, The Chem. of Synthetic Dyes. Vol. **II**, 1041 (1952)
- 16) Paillard, Helv. Chim. Acta, **16**, 614 (1933)
- 17) 後藤, 永井, 工化, **55**, 505, 660 (1952)
- 18) 同上, 工化, **57**, 236 (1954)
- 19) 同上, 生産研究 (速報) **6**, 43 (1954); 工化, **57**, 236 (1954); 特許 224, 966 (昭和 31 年)
- 20) 後藤, 永井, 工化, **62**, 703 (1959)
- 21) 永井, 後藤, 学術振興会 116 委員会報告, **10**, 198(1957)
- 22) 後藤, 永井, 工化, **61**, 1271 (1954); 生産研究 (速報) **6**, 291 (1954)
- 23) IG, D.R.P., Anm. J. 51,486
- 24) 後藤, 永井, 工化 **62**, 699 (1959)
- 25) 永井, 後藤, 学術振興会 116 委員会報告, **10**, 196(1957)
- 26) 同上, 学術振興会 116 委員会報告, **12**, 113(1959)
- 27) 同上, 日本化学会 第13年会講演要旨集 P315(1960)
- 28) 同上, 学術振興会 116 委員会報告, **12**, 108(1959)

### 次 号 予 告 (2月号)

#### 研究解説

鎌倉大仏と近代技術……………関野 克  
非銀塩写真材料と写真処理の最近の傾向

……………菊池 真一

#### 海外事情

米欧の電気化学 (1) ……………森脇 義雄

#### 研究速報

ガラス表面への水蒸気の収着の研究…富永 五郎  
辻 泰

架線静特性シミュレータ……………柴田 碧博  
井原 博

#### 生研ニュース

### 東京大学生産技術研究所報告刊行

金森九郎・館 充・中根千富・出崎友也・和泉沢 信  
崑 鉉太・前田一徳・古山彬・金 鉄祐著  
第10巻 第3号「1t 試験高炉による研究」

生研報告第6巻 第7号「1t 試験高炉の操業について」に引き続き, その後に 1t 試験高炉で実施された諸試験の研究結果をまとめたものである。内容はつぎの諸試験から構成される。

1. 脱クローム試験
2. 三池高硫黄コークスの活用
3. 高アルミナ鉍石の酸性製錬
4. 石灰石粉の羽口吹込みによる鉍滓塩基度の調整
5. 高チタン焼結鉍の製錬

クロームを含有するラテライト, 硫黄含有量の高い三池コークス, 高アルミナ鉍石, 高チタン焼結鉍は, いずれも高炉製錬上難点ありとされている製鉄資源であり, これらを有効に活用して日本の製鉄原料問題の解決に寄与することが意図された。