

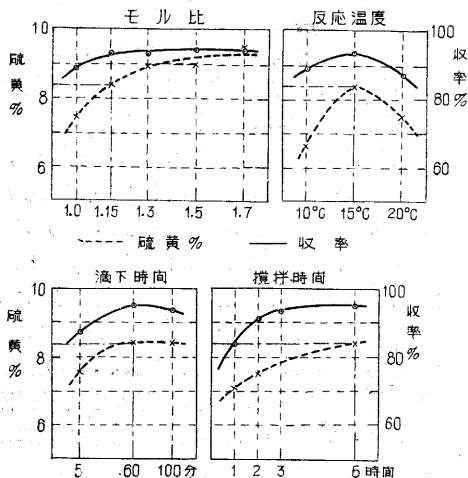
2,9,10-トリクロル・アントラセンのモノスルホン置換について

劔持寛人・永井芳男・田辺正士・後藤信行

われわれはこれまでに、アントラセンハロゲン誘導体のスルホン置換における反応性を知るため、9-クロル・アントラセン、9,10-ジクロル・アントラセンのスルホン置換について研究してきた。今回はさらに2,9,10-トリクロル・アントラセンを取り上げ、発煙硫酸によるスルホン置換を研究し、反応の最適条件とスルホン基の置換位置につき検討を行った。

2,9,10-トリクロル・アントラセン1部を7倍量のニトロベンゼンに懸濁せしめ、これに発煙硫酸のニトロベンゼン溶液を一定時間内に滴下し、後一定時間攪拌する。反応後、弱アルカリ性となるまで炭酸ソーダを加えて生成物をスルホン酸ソーダとし、水蒸気蒸留でニトロベンゼンを除き、さらに熱ベンゼンで洗って未反応物を除く。

原料に対する無水硫酸のモル比、反応温度、滴下時間および攪拌時間等の反応条件と生成物の硫黄%および収率との関係をグラフで示すと第1図となる。無水硫酸の

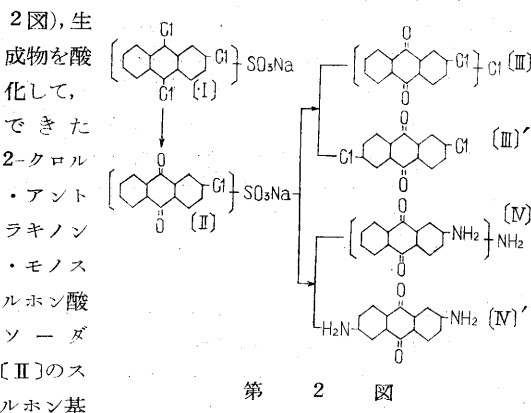


第 1 図

モル比を増すに従って、硫黄%、収率共に増加するが、硫黄%の理論値が8.4%であることから、この場合1.15モル比が最も良いことが判る。他の条件についても同様に検討すると、最適条件は反応温度15°C、滴下時間60分、攪拌時間6時間である。この反応条件下で生成物の収率は95%に達し、理論値と一致した硫黄%および塩素%が得られる。なお、溶媒ニトロベンゼン量および攪拌終了後の放置時間についても検討を加えた結果、溶媒量は7倍量が適当であり、放置時間は反応の進行にほとんど影響を与えないことが判った。

得られた2,9,10-トリクロル・アントラセン・モノス

ルホン酸ソーダ〔I〕については文献未記載であり、したがってスルホン基の置換位置は不明である。そこで(第2図)、生



第 2 図

を塩素置換してジクロル・アントラキノンの〔III〕とし融点を測定する方法および〔II〕をアミノ置換してジアミノ・アントラキノンの〔IV〕とし融点を測定する二つの方法でスルホン基の位置決定を試みた。〔I〕を氷醋酸に懸濁せしめ、常法に依り重クロム酸カリと硫酸で酸化すると、容易にほとんど白色の〔II〕を得ることができる。

スルホン基を塩素置換するに、本実験では五塩化磷に依る方法を試みた。HCl, NaClO₃法ではほとんど不可能である。〔II〕1部を8部の五塩化磷と良く混合し、試験管中200°Cで4時間保ち、次いで反応物を昇華精製し、さらに60倍量ベンゼンから再結晶すると、黄色の微針状結晶を得る。このものは硫黄を含まず、塩素%が26.1%でジクロル・アントラキノンの〔III〕に相当し、融点は282°C~283.5°Cであり、文献記載2,6-ジクロル・アントラキノンの〔III〕の融点と一致する。量的に見て、反応生成物の30%以上は2,6-ジクロル・アントラキノンの存在が認められたが、同時に高度のクロル誘導体もかなり生成するので、塩素置換ではこれ以上の結論は得られていない。

アミノ置換では、〔II〕をオートクレーブ中、砒酸を添加し、190°Cで28%アンモニア水と反応させる。反応物を昇華精製し、さらにニトロベンゼンから再結晶を行う。得られたものは橙色の針状結晶で、硫黄および塩素を含まず、分析により窒素二原子を持つており、ジアミノ・アントラキノンの〔IV〕と認められる。390°C以上で炭化し、文献記載の2,6-ジアミノ・アントラキノンの〔IV〕と考えられ²⁾、その量は反応生成物の50%以上と認められる。他の異性体の存在も考えられるが、現在いまだ融点の確定したものは得られていない。実験上からは、2,3-または2,7-ジアミノ・アントラキノンの存在が予想されるのであるが、このことについては目下検討中である。(1956, 5. 18)

文 献

1. 永井・清水他 日本化学会第8年会講演
2. 取他 学振116委員会業績報告, 151 [2] vol.5 (1952)