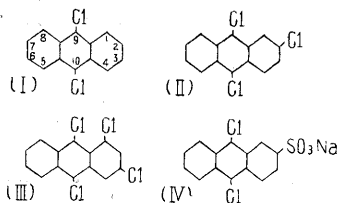


アントラセン分子における塩素原子の安定性

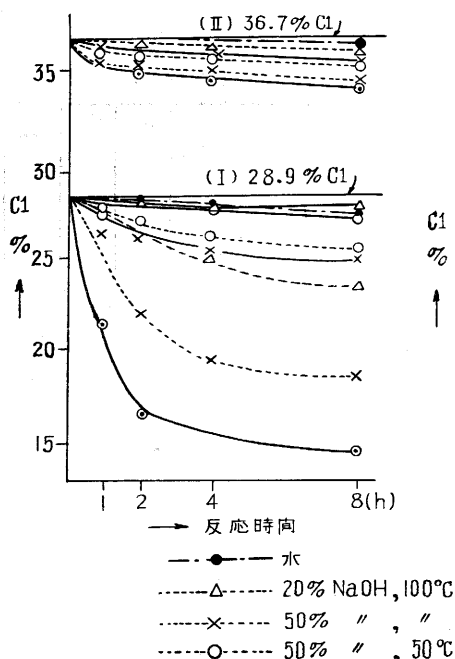
白井 玲子・永井 芳男

アントラセンのクロル誘導体は Liebermann 等によって始めて合成されて以来、その反応性等に関する性質はほとんど明らかにされていないといつてよい。これら化合物の化学的性質を明確にすることは、これらの化合物の合成面および反応面に、より合理性と理論性を増すことが出来ると思われる。今回 9, 10-ジクロル・アント



第 1 図

スルホン酸ソーダ(IV)を微粉体にてそれぞれ、苛性ソーダ溶液、硫酸溶液および水中に懸濁して、温度を 50°C (±2°C), 100°C (-1°C) に保ち時間の経過と共に塩素の含有量を測定した。内容 200cc 四つ口フラスコに温度計、還流冷却器を付け、気密攪拌器にて攪拌しつつ水浴を用いて保温する。溶液濃度は苛性ソーダ、硫酸共に 20%, 50% とし、別に濃硫酸(98.08%)についても試みた。反応開始後 1 時間, 2 時間, 4 時間および 8 時間の



第 2 図

各回にわたって、反応器より適時少量の試料を採り出し、おのおの分析を行って塩素含有量の変化を見た。分析は、マイクロポンプ法に滴定法を採用した。これらの分析結果を第 2 図, 第 3 図に示す。

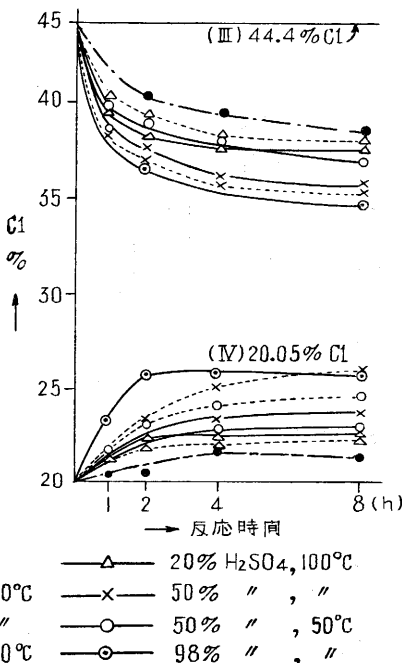
一般に、いずれの場合も、同一条件、すなわち、同一濃度で同一温度においては、硫酸溶液より苛性ソーダ溶液の方が脱クロルの割合が多いという常識的結論を得ている。

第 2 図において、9, 10-ジクロル・アントラセン(I)の濃硫酸による場合はキノンへの変化と共にスルホン化を受けることにより、全体の塩素%が著しく減少したものである。またこの反応生成物をアルカリ性ナイドロサルファイトにて還元すると深紅色を呈し、キノンを確認した。2, 9, 10-トリクロルアントラセン(II)の場合は塩素%の減少は比較的少なく、β位の塩素が比較的安定であることを示す。

第 3 図において、1, 3, 9, 10-テトラクロル・アントラセン(III)も時間の経過と共に塩素%の減少をみるが、4 時間から 8 時間にかけてトリクロルの 37.8% (理論値) 付近の塩素%を示すことから、塩素原子 1 個がとんだこととなる。この場合、生成物を氷酢・重クロム酸で酸化すると meso 位は酸化されてアントラキノン骨格を生

ずるが、分析の結果、塩素原子を 1.5 個有する。m.p. の関係、ならびにベンズイル化されないことから、meso 位の塩素原子が 1 個とんだものと、端核の塩素原子が 1 個とんだものの混合物であろうと推論される。

9, 10-ジクロル・アントラセン-β-スルホン酸ソーダ(IV)においては、塩素%の増加がみられるが、これは 9, 10の脱塩素が行われる前に脱スルホンが行われることを示す。(1955. 2. 16)



第 3 図