

インダンスレン・ブリウRSの合成について

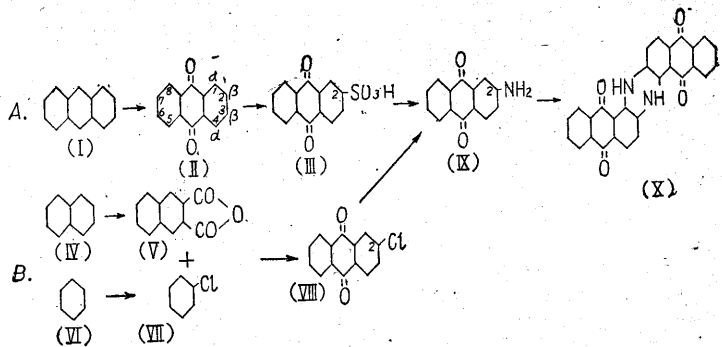
永井芳男・後藤信行

1. 緒言

心温まる色、気品あるニュアンス、そして大衆に愛される青、それがインダンスレン・ブリウRS¹⁾なのである。すでに半世紀にわたり洋の東西を問わず、人種の如何を問わず、このスレン²⁾・ブリウRSは最も価値高い染料として欲求されつづけてきたのである。何よりも大切な堅牢度はすべての染料中最高級に属し染料が褪せる前に木綿繊維がいかれてしまう位丈夫である。しかも光触媒性による脆化作用²⁾がない。

1931年、René Bohn がインジゴ誘導体の合成途上、図らずも発見したこのスレン・ブリウRS(X)は炭素、水素の元素の外に酸素と窒素とを有している図のような簡単な構造であるが、1939年、Max A. Kunz がアザ化学(Aza chemistry)を創設して建染(タテゾメ)染料への厳格な批判と共に光輝ある見通しを唱えた²⁾際にも、このやや赤味を帯びた気品ある青色染料の構造は、すでに彼の理論的帰結としての好個の典型と称揚されたのである。合成繊維の発達とその将来への隆盛に対してはその染着性が問題となつたが、これも優秀な染法と優秀な助剤の発達によつて見事解決を見るに当り、ここにブリウRSは全繊維に心おきなく応用し得ることとなつて、その真価は再認され、以来スレン・ブリウRSには比類ない不滅の地位が与えられた。敗戦後、アジアの後進工業国たるインド、中国、タイ等が続々と近代工業化へと進む秋、日本の染料界が主力を注ぐべき一つは何といつても高級技術を要するスレン系染料でなければならぬ運命にある。このブリウRSは、いわゆるスレン染料と称せられる最堅牢の一群を率いて、その発見以来実に51年、あらゆる試練を越えてその声価はますます確乎不拔となりつゝある。目下の市価は斤当り3,900円であつて決して安いものとはいえない。

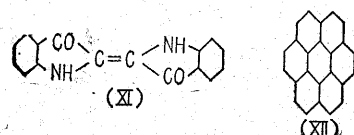
このように優れた染料にも唯一つの欠点があつた。それは合成収率の低いことである。現今、工場において実施されつゝある方法はこれを2段階にわけ、第1段階は2-アミノ・アンストラキノロン³⁾(IX)の製造、第2段階はそのアルカリ熔融によるスレン・ブリウRSの合成である。第1段階にはA、Bの2法があり、Aはアンストラセン(I)より出発して、アンストラキノロン-2-スルホン酸(2



…Na, K)(III)を経て2-アミノ・アンストラキノロン³⁾(IX)を得るものであり、Bはナフタリン(IV)とベンゼンよりそれぞれ無水フタル酸(V)、クロルベンゼン(VII)を得。そのFriedel-Crafts反応によつて得られる2-クロル・アンストラキノロン(VIII)を経て2-アミノ・アンストラキノロン³⁾(IX)に至るもので、それぞれ通算概略収率68%、73%である。しかるに第2段階の反応は単一階梯であるにもかかわらず戦前の最高収率は45%、戦後のPBレポートにては56%と記されており、いわゆる工業収率としては恐るべき低収率といわねばならない。しかもこの45~56%という数字も研究に研究を重ねて得られた上の貴重な数字であつて、最初は驚くなかれ25%であつたのである。今、こゝに述べようとするのは当然にこの第2段階の反応に向つての挑戦である。

周知のように有機合成化学の研究は構造の指定された合成研究が最も困難であり、従つてその収率向上の研究は更に難しいのである。A. u. Baezlerのインジゴ(XI)もR. Schollのコロネン(XII)の合成も共にその完成までには二~三十年の研鑽が見られている。今後果して起死回生の収率向上が見られるであろうか。すでにしてアルカリ熔融の収率が前述のように45~56%であり、その値段が3900円/斤であつてもなお現在の声価があることを思う時、その収率を向上させてその市価を低め、あらゆる工場で生産のできる大衆の染料とすることこそ望ましい限りではあるまいか。

今、アルカリ熔融の反応に細かく触れる前に、その原



料である 2-アミノ・アンスラキノンの製造について若干の意見を述べることも大切なことと思われる。

A法について、日本のタール工業は、目下のところアンスラセン (I) を大量高純度に市販するまでには至っていない。アンスラセンは現在、再び未利用資源の大きな一部と見做さざるを得ず、タール工業もこれを反映して積極的ではないのである。よい利用法を見出してその積極的意欲を昂揚すべきであろう。アンスラセンよりアンスラキノンの酸化は戦後、特に気相法が寵用され、酸化バナジウム触媒の下に空気酸化が行われているが、もともと固体と気体との不均一相反応であり、なお今後研究すべき沢山の点があるようである。アンスラキノンよりアンスラキノン-2-スルホン酸 (III) への合成は発煙硫酸を用いモノスルホン置換を行うのであるが、アンスラキノンの化学構造上ジスルホン酸の副生 (Ca 16%) を避け得られぬことが致命的である。現在は 50% の未反応アンスラキノンを残す程度で反応を打ち切り、ジスルホン酸の副生を極力回避しており、回収アンスラキノンの再使用をも考慮に入れると収率 50% 程度であり、はなはだ工業収率として不満足である。この根本原因がアンスラキノンの 2 個のカルボニル基にあることは当然といわねばならない。アンスラキノンの 2-スルホン酸より 2-アミノ・アンスラキノンの 2-スルホン酸より 2-アミノ・アンスラキノンのアミノ化は比較的高収率で約 90% である。ただし原料スルホン酸の純粋であることが絶対に必要なことはいまでもない。

B法について、原料たるベンゼン、ナフタリン共にそのタールよりの採取方法は大体問題ないし、無水フタル酸 (VI)、クロルベンゼン (VII) も大体一応無難な反応で製造されるし、これ等の Friedel-Crafts 反応による 2-クロル・アンスラキノン (VIII) への合成も反応的には不可ないといえよう。これより 2-アミノ・アンスラキノンのアミノ化も大して問題はない。

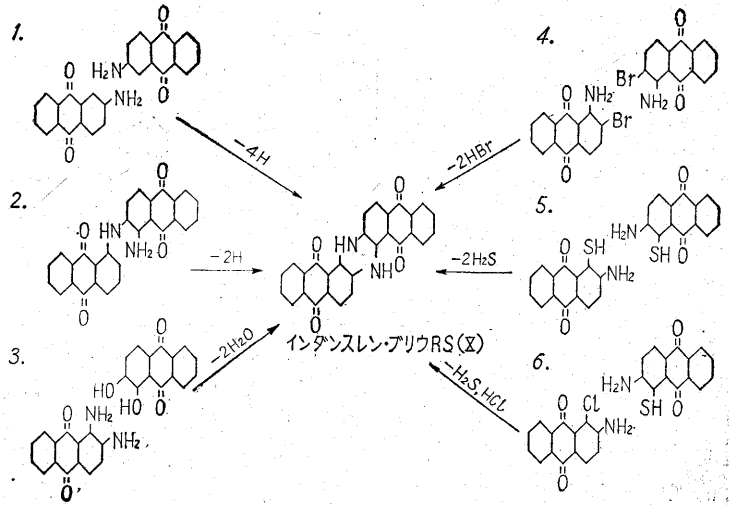
かくて A, B 両法を比較するに、A 法は未利用資源を用いるに反し、B 法は比較的不十分な原料を使用することとなつて、日本資源の見地より見て著者等は是非共 A 法を採るべきだと考えているが、その解決は一朝にはならないであろう。さて、こゝに本題の核心 2-アミノ・アンスラキノン (IX) のアルカリ熔融を考察して見よう

2. 経 過

スレン・ブリウ RS の現行の工業的製法は、R. Bohn が始めてこの物質を得た時に用いた、2-アミノ・アンスラキノンをカリ熔融する方式であるが、既述のように収率が極めて低いため、現在の段階に至るまでには種々な

工夫が施されてきた。こゝではそれらの努力を中心にして述べることにしよう。しかしながら、スレン・ブリウ RS を得る方法はその他にもいくつかあり、それぞれ検討されたのである。最初に一括して図示する。

1. 2-アミノ・アンスラキノンのカリ熔融による方法は R. Bohn の発見にもとづき、1901 年に始めてドイツ

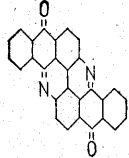


の Badische アニリン・ソーダ工業会社で特許化した³⁾。これによれば、原料 2-アミノ・アンスラキノン 10 kg を苛性カリ 20~50 kg と共に 30 分、250°C で熔融し、得られた物質を水中に投じ、析出した青色の染料を濾過する。これはアルカリ性ヒドロサルファイトにより還元されていわゆる Küpe (建浴) を作り、木綿を青色に染める。又、2-アミノ・アンスラキノンのスルホン酸より、同様な染料をやや低温で得られた⁴⁾。すなわち、10 kg のスルホン酸に対し 20 kg の苛性カリを用い、150~175°C で 30 分乃至 1 時間熔融、スレン・ブリウを得た。

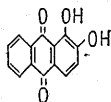
2-アミノ・アンスラキノンをカリ熔融する際、一つの難点は原料に含まれる不純物の影響と反応温度の変動とにより、いくつかの副生物を生ずること、これは美らな色調と堅牢度の要求される高級染料にあつては特に問題となる。

R. Bohn はスレン・ブリウ生成の際と同じ条件でただ、温度を 300~350°C に上昇させるだけで、黄色建染染料フラバンスレン (XI) を得た。又、低温で熔融する場合、相当量のアリザリン (XII) を得るが、これはアルカリ可溶でスレン・ブリウより分離し得る。200~300°C でカリ熔融を行う場合、2/3 はインダンスレン A (スレン・ブリウ RS のこと、研究の便宜上 A, B, C などとつける) に、残る 1/3 はインダンスレン B になる。インダンスレン A は純粋なスレン・ブリウ RS に相当するもので、前述の方法で得た青色染料をアルカリ性ヒドロサルファイト溶液に 60~70°C で溶解放冷すると、難溶のリウコ化合物として析出する。B のリウコ化合物はハ

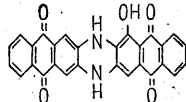
イドロサルファイトに易溶で A と分離される⁵⁾。又、アニリン、ニトロベンゼン等により、混合物から B を抽出することもできる。250°C で硝石のような酸化剤を加えると A を主に生成するが、140~150°C 程度の低温でアルコール等を加えると主に B を生成する⁶⁾。B はアルカリ性イドロサルファイトにより褐赤色の建浴を生じ染料には用いられない。最近、Bradley 等の報告によればこれは (XIII) 又は (XIV) のような線型のオキシヒドロアジン化合物と考えられる。



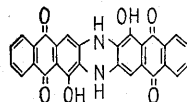
(XI)



(XII)



(XIII)



(XIV)

牧鋭夫博士はスレン・ブリウ RS の研究に關聯し、前述の B について研究され、有機溶剤可溶の色素の外に有機溶剤に難溶で木綿を灰綠色に染める色素の存在することを認め、これをインダンスレン C と称した⁸⁾。通常ブリウ RS はインダンスレン A に微量の C を混じたものと思われるが、常法により粗製品を濃硫酸で処理した後、アルカリ性イドロサルファイトに溶解、放冷すれば、純粋なリウコ・インダンスレン A が得られる。又、工業用の 2-アミノ・アンストラキノン濃硫酸処理して用いれば、C を含まないインダンスレン・ブリリアント・ブリウ R に相当する純品を得る⁸⁾。

カリ熔融に際し、種々な物質を添加して収率の向上を図ることについても多くの研究がなされてきた。Pope は 2-アミノ・アンストラキノンに 5~6 倍量の蟻酸カリ、醋酸カリ乃至酒石酸カリ等を加え、苛性カリは原料とほぼ同量にまで減じて 200~230°C でカリ熔融を行い、又塩素酸カリ等の酸化剤を加えて収率の向上を図つた¹⁰⁾。牧博士はフェノール類¹¹⁾添加による効果を見出され、2-アミノ・アンストラキノン 10 部、苛性カリ (79%) 40 部にフェノール 4.2 部を添加し、180°C で 60 分熔融を行い、原料に対し 51.5% の収率でスレン・ブリウ RS を得られた¹²⁾。又、210°C では熔融時間 15 分で同じ収率を得られたが、それ以上ではインダンスレンの分解が起り、収率は急激に減少した。苛性カリ中の水分は 17~21% 含有している時が最適であつた¹³⁾。又、各種クレゾール類をも用いたが o-クレゾールがフェノールと同収率を示した外は、いずれもフェノールにおよばなかつた¹⁴⁾。これら添加剤はインダンスレン A の収量のみを選択的に影響をおよぼしている¹⁵⁾。島田吉美氏は蛋白質を添加し¹⁶⁾、吉沢正夫氏はリグニンを添加¹⁷⁾してそれぞれ 40% 以上の収率を棄に得ている。

カリ熔融に際し、収率があまり思わしくないことはスレン・ブリウ RS 製造における難点の一つであるが、この外に生成した染料の堅牢度の問題がある。これは前述

のインダンスレン C のような不純物の問題とも關聯し原料の精製によつて解決される問題であるが、粗製染料の後処理による堅牢度の改善についても二、三の特許が見られる。例えば、市販のスレン・ブリウ RS は塩素により綠色に褪せし堅牢度ははなはだ低い。このため前述のように 2-アミノ・アンストラキノンを濃硫酸処理して精製する外、粗製のインダンスレン A (D. R. P 135,407) に 5 倍量の苛性カリを加え 210~230°C で 3 時間熔融、又は A に 8 倍量の濃硫酸 (66°Bé) を加え溶解、これを稀釈して再結晶させ堅牢な染料を得た¹⁸⁾。しかしこの方法は不純物を除くと同時に純粋な染料自体をも分解する。この欠点を除くため、硫酸と酸化剤とを併用し、市販の粗製染料を精製した。例えば 15 倍量の硫酸溶液に原料と同量の無水硼酸を加え加温、更に褐石と濃硫酸とで処理した¹⁹⁾。このようにいろいろな努力が払はれたがブリウ RS の収率は 40~50% に止つていた。

最も新しいスレン・ブリウ RS の製法は P. B. レポートによる I. G. の方法であるが、一回約 1 ton の原料を処理し 56.5% の理論収率を示している²⁰⁾。この方法はまず 67~68% の苛性カリ、27~28% の苛性ソーダより成る混合物に 220 kg の無水醋酸ソーダを加え 180°C に加熱、熔融せしめ 936 kg の 2-アミノ・アンストラキノンを 15~20 分間に加える。次でチリ硝石 60 kg 苛性ソーダ 20 kg、苛性カリ 40 kg の混合物を 2 時間半の間に少量づつ均一に投入し、この間温度を 220~225°C に保ち、添加後なお 30 分攪拌反応した後直ちに水槽中に注ぎ出す。以下常法に基づき、アルカリ性イドロサルファイトにより、リウコ塩基を作り、稀アルカリ中で酸化、スレンブリウを製し、更にこの粗製品を稀硫酸で処理した。この方法は特に新しい工夫はないが、加熱を厳密に行い、又、空気を窒素気流で置換するなど細かい注意が払われている²¹⁾。

スレン・ブリウ RS の生成に際して酸化の過程は必要不可欠で、実際単に酸化剤のみを用いてアミノ・アンストラキノンよりブリウ RS を得たが収率の点からは大したものではない。例えば 220°C で α-アミノ・アンストラキノンに激しく塩素を通ずると、クロル化合物を生成することなくブリウ RS が得られる²²⁾。又、同じ原料を 20~30% 塩酸と 220~250°C に、又は 20~40% の硫酸と 200~250°C に加熱する際にもブリウ RS を得る²³⁾。更に又硫酸クロム、塩化鉄、塩化銅、硫酸水銀その他種々の金属塩類を用いて 1-アミノ・アンストラキノンを溶合せしめることもできる²⁴⁾。又、β-アミノ・アンストラキノンの場合と同じくフェノール類を加えてカリ熔融し、ブリウ RS を得た²⁵⁾。なお、2-アミノ・アンストラキノンを苛性カリ、エタノールと密に混合し、空気にさらす方法も

あるが²⁶⁾、いずれも収率の点では問題にならない。

2. α -アミノ・アンスラキノンアミンよりブリュ RS を得る方法は、原料が必ずしも収率良く得られないため、実用的ではないが、Bradley 等の最近の研究によればこの化合物は β -アミノ・アンスラキノンからスレン・ブリュ RS を得る際の間接化合物と見なされるため²⁷⁾、理論的には興味がある。この化合物をフェノールとカリ熔融し、又は発煙硫酸と褐石の存在又は不在に於て低温で処理してブリュ RS が得られる²⁸⁾。又 I.G. の特許によれば α -ニトロ・ナフタリンと 240~250°C でゆつくり加熱するだけで、ほとんど定量的にブリュ RS に変ずる²⁹⁾。

3. これはジアミノ・アンスラキノンとジオキシ・アンスラキノンとを縮合させる方法で、各原料夫々1部に硫酸1部、フェノール10部を加えて沸騰させブリュ RS を得た³⁰⁾。又アリザリンの代りに1,2-アンスラキノンとを縮合させてもよい³¹⁾。

4. 1-アミノ-2-ハロゲン・アンスラキノンの脱ハロゲン化水素縮合による方法で、縮合剤としては塩化銅のような金属塩類と醋酸ソーダのような塩基性物質とを用いる。例えば、1-アミノ-2-ブロム・アンスラキノンに上述の縮合剤を加え、10~20倍量のニトロベンゼン中で煮沸しブリュ RS を得た³²⁾。又この方法により β -アルキル・インダンスロンを収率よく得ることができる。例えば、上述の1-アミノ-2-ブロム・アンスラキノンの代りにメチルアミノ化合物を用いれば β -メチル・インダンスロンが得られる³³⁾。なお、はじめに縮合剤として用いた金属塩類の代りに金属の粉末、例えば銅粉のようなものを用いれば反応はより円滑に進行する³⁴⁾。

5. 1-メルカプト-2-アミノ・アンスラキノンとを空気又は弱い酸化剤で2分子縮合させ、これを銅粉又は酸化銅等と共に溶剤中で加熱し、2分子の硫化水素の脱離によりブリュ RS を得た³⁵⁾。

6. 第5の方法における1-メルカプト-2-アミノ・アンスラキノンの分子1個を、1-クロル-2-アミノ・アンスラキノンに代えたもので、ニトロベンゼン中で無水醋酸ソーダ及び塩化銅と煮沸することにより、第5の場合よりも容易にブリュ RS を得ることができた²⁶⁾。

なお、2-アミノアンスラキノンのリウコ硫酸エステルを水溶性で縮合せしめてブリュ RS を得る方法もあるが目下のところ、収率、及び生産コストの点で未だ思わしい結果を得ていない。このように種々な反応が検討されているがまだ収率の点でも、生産費の点でも満足すべき結果はもたらされていないようである。

3. 総 括

このようにして種々な合成法が試みられたが最高収率は現在、研究的にも合成的にも56.5%に止まる。工程が多い合成形式は結局において生産費が嵩み決して好ましくはない。2-アミノ・アンスラキノンとを直に2分子縮

合してスレン・ブリュ RS へ持つて行くことが注目される所である。しかしこゝに最も驚くべきことは熔融剤たる KOH の本性研究の欠除である。2-アミノ・アンスラキノン分子の反応性は種々な有機合成的立場より研究が進められ、又、添加剤も種々の特許を得るなど活潑な成果を挙げているが、最も主要にして重要な相手たる KOH は未だ灰色のカーテンの中に包まれている。5%にも近い濃厚な状態で、しかも230°C 附近のこの熔融物の化学構造はどうであろうか。又如何なる反応性を有するのでであろうか。Eistert が想像的に K_2O なる式を提出しているに過ぎない³⁷⁾。これには無機物理化学者のよき協力が必要であり、添加剤の作用もこれによつて解明されるであろう。添加剤としての酢酸カリは熔融物の均一相化と共に分解も防止すると考えられ、牧博士の有名なフェノール類の添加剤は均一相化と共に一脈 Oppenauer 酸化の意義も含んでいると思われ興味深々たるものがある。其後発見された蛋白質やリグニンの添加も酢酸、フェノールの二大系統に含まれるものではあるまいか。アンスラキノン核のカルボニル基が如何なる役割を果しているか。 $\text{>C=O} \rightarrow \text{>C-OH}$ による単なる均一相化だけではなく、アンスラキノン核の1,2,3位に如何なる電子論的效果を与えているのでであろうか。これは上下のカルボニル基によつては將に反対の効果となることも注目しなければならない。2-アンスラミン³⁸⁾がアンスラジンになることは上記と対比して極めて興味深い。

Bradley³⁹⁾の最近の研究によれば2-アミノ・アンスラキノンのアミノ基は熔融に際し、イオン化状態となるらしいといつているが、おそらく真実に近い提言ではあるまいか。紙面の都合上有機電子説的解明は割愛しなければならないが、何故に1の位置に縮合を起すのであろうかの命題も又この合成の根本であろう。

又、この熔融が液相反応であるか、固相反応であるか、又その混合であるかも断言はできないし、熔融時間も30分の短時間であり、ははなはだ短く操作には非常な注意を要し、この方面も改良しなければならないであろう。

私共はこの問題に興味をもち、数年来各方面よりの研究をつづけているが、果して収率を向上し得るや否や。

キップリング曰く「なにかが隠されている。行つて探したまえ」と。(1952.10.6)

文 献

- Shultz L. Chrann; Farbstofflabelen, Nr. 1288; F. M. Rowe, Colour Index, No. 1106. RSN も同じ。以前には X, R, S 等が用いられたが、現在は用いられていない。
牧 鏡夫; 有機合成化学協会誌 6, 101 (昭23) スレン建築染料に関する諸問題
永井芳男; 化学の領域 3, 496 (昭23) インダンスレン染料に関する二、三の問題
- インダンスレンのことである。ドイツ I. G. の商標 Indan-her-n はインダンを禁止部で、スレン部は使用自由である。従つて会社の名の頭字などとスレンとを重畳して、その会社の商品名としている。わが国では三井化学のミクスレン、住友化学のニホンスレン、三菱化成のダイヤスレン等があり、外国では American Anilin^e

Products Inc., New York の Amanthrene, Chemische
Fatrikovorn. Sandoz & Co., Basel, Switzerland の San-
dothrene 等あり、すべてを引くめてスレン染料といっている。
従つて略してスレン・ブリウ RS などともいう。

- 3) Bad. D. R. P. 139,845 (1901) Fr. 6, 412
- 4) Bad. D. R. P. 129,846 (1901) Fr. 6, 413
- 5) Bad. D. R. P. 129,848 (1901) Fr. 6, 415
135,407 (1901) Fr. 6, 415
- 6) Bad. D. R. P. 135,408 (1901) Fr. 6, 416
- 7) W. Bradley, Jour. Chem. Soc. 1951, 2163
- 8) 牧, 工化 36, 174 (1933) 9 E. P. 162,687
- 10) W. J. Pope. D. R. P. 382,178 (1920) Fr. 14, 871
- 11) 日本特許 84,373 12) 牧, 工化 33, 705 (1931)
- 13) 牧, 工化 34, 705 (1931) 14) 牧, 工化 34, 710 (1931)
- 15) 牧, 工化 37, 1612 (1934) 16) 島田, 工化 46, 6; 47, 814, 817
- 17) 特許出願公告, 昭26-2689, 日東理化学研究所
- 18) Bad. D. R. P. 421,206 (1921) Fr. 14, 1949
- 19) I. G. D. R. P. 498,292 (1930) Fr. 17, 1214
D. R. P. 500,178 502,458 507,345 515,096 550,799
- 20) P. B. 73726, 74223 eh Fabrikationsvorschrift für Indanthren-
len RS.

- 21) 永井, 化学工業, 昭27, 30.
- 22) Bayer. D. R. P. 161,923 (1904) Fr. 8, 344
- 23) Bad. D. R. P. 186,636 (1906) Fr. 9, 777
- 24) Bad. D. R. P. 186,637 (1906) Fr. 8, 778
- 25) Bayer. D. R. P. 175,626 (1905) Fr. 8, 345
- 26) Bad. D. R. P. 287,270 (1913) Fr. 12, 431
- 27) W. Bradley, Jour. Chem. Soc. (1951) 2129
- 28) Bayer. D. R. P. 239,211 (1910) Fr. 10, 697
- 29) I. G. D. R. P. 544,199 (1932), W. Bradley Jour. Chem. Soc.
1951, 2158
- 30) Bayer, D. R. P. 175,130 (1905) Fr. 8, 346
- 31) Terres, Ber. 46, 1634 (1913)
- 32) Bayer, D. R. P. 158,237 (1903) Fr. 8, 341, 158,474 (1903)
Fr. 8, 342
- 33) Bayer, D. R. P. 234,294 (1909) Fr. 10, 699
Bad. D. R. P. 238,979 (1910) Fr. 10, 693
- 34) Bayer. D. R. P. 193,121 (1906) Fr. 9, 783
- 35) E. Kopetschni, D. R. P. 356,922 (1914) Fr. 14, 890
- 36) E. Kopetschni, D. R. P. 357,767 (1914) Fr. 14, 891
- 37) Tautomerie u. Mesomerie, 115
- 38) Bayer' D. R. P. 172,684 (1905) Fr. 8, 340 39) 前出

速報 14

目覚時計の天府寸法に関する考察

古川 浩・柳島 仁夫

日差, 日較差の原因となる数多くの因子は温度効果を除くと, いずれも極めてデリケートな条件に左右される微小且つ同程度の量であつて, 時計は運転中に自然補正を行いこれ等の諸原因による効果を互に打消す結果, 一つ一つ因子が歩度におよぼす影響を独立に取り出すことは従来非常にむずかしい事柄であるとされてきた。筆者はさきにひげ金舞の非直線, 性爪石の磨耗などについて報告したがこれ等はウォッチと違って温度による影響を最小限にするように考慮されていない目覚では, その性能を左右する大きな原因とはなり得ない。事実目覚にあつても補正天府や温度効果の少ない金舞材料を使用すれば, はるかに精度が向上することは明かであるが, 生産価格の問題でそのような対策を施し得ない実状にある。そこで今回はコストを上げずに少しでも性能が良くなることを希望し, 天府輪の寸法の相違による歩度変化の状態を調べて見た。

図のように I (外径 25.1 内径 18.5 厚さ 1.5) II (外径 22.0 内径 17.0 厚さ 1) III (外径 21.0 内径 16.4 厚さ 1.5) —単位いずれも mm—なる三種の天府をそれぞれ 10 ケ試作し, あらかじめ組立てられてある約 3000 の時計のうちから at random に 30 ケ抜き取つてこれに取り付け 1 ヶ月の歩度特性と始動より停止までの振動振幅——いわゆる“ふり”——の変動状態を観察したところ I と III は同程度, II は前二者に比べて倍以上も歩度の変動が少

いことが明かとなった。これは慣性
能率の増大によって“ふり”が良く
なる好結果と質量増加に起因した抵

抗, 特に天眞と柄の摩擦増大による悪影響が相殺されるために, III と慣性能率がほぼ等しく質量の小さい II だけがこのような好結果を示したものと思われる。

又絶えず Schwankung を行いつつ変化する“ふり”の大きさも①始動より 24 時間以内に振りがよ〜且つ一定のものが最上, ②振りは少くとも変動の少ないものが第二, ③一番悪いのは振りが少く且つ絶えず振幅が変動するもので III はほとんど①に属し I および II は主として②, ③に属することも明かとなった。従つて目覚の天府は space の許す限り径を大きく, weight を少くするのが良いという結論になる。もっとも径が大きくなれば weight も増大し, 厚さはそれ程薄くできないからこれにもおのずから限度はあるが, 従来のものに比べてなるべく径を大きく厚さを少くして, これに適合するようなひげを選べば精度は程度の差こそあれ, いずれも向上し, 材料節約の意味においても好都合である。詳細は追つて別紙に報告する。(1952・10・12)

