

氏名(本籍)	斎藤善郎(宮城県)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工第70号
学位授与年月日	昭和44年2月5日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和17年9月 仙台高等工業学校工業化学科卒業
学位論文題目	クロルおよびニトロアントラキノン誘導体と液安および各種液安溶液との反応
論文審査委員	(主査) 教授 天笠 正孝 教授 徳久 寛 教授 山口 格 教授 三井生喜雄

論文内容要旨

本論文では、全く未開拓の分野であるクロルあるいはニトロアントラキノン誘導体と液安および各種液安溶液との反応を研究し、反応生成物、反応機構、反応条件を究明し、天笠らが先に行なった数多くのクロルベンゼン誘導体あるいはクロルナフタレン誘導体と液安との反応によるアミノ置換の反応性と比較するとともに建築染料など重要な種々の高級合成染料を含むアントラキノン染料中間体の新しい製造法を見出すことを目的とした。

アントラキノン誘導体として α -クロルアントラキノン、 β -クロルアントラキノン、 α -ニトロアントラキノン、1,4-ジクロルアントラキノン、1-クロル-4-ニトロアントラキノン、1,5-ジニトロアントラキノンおよび1-クロル-5-ニトロアントラキノンを選び、液安のみあるいは添加物として銅粉のほか、 β -クロルアントラキノンについてはイオウあるいは硫化

カリを添加し、 α -クロルアントラキノンについてはイオウ、カセイソーダ、ヒドラジンなどを添加して、主として100℃での反応を研究し、それぞれの生成物を検索するとともに、その反応機構を究明した。その結果、高級染料工業に重要なアミノアントラキノン誘導体を極めて容易に得られる反応を見出したのみならず、多くの他のアントラキノン中間体の生成ならびに新反応を見出し液安有機化学反応を拡大することが出来た。本論文は九章よりなる。

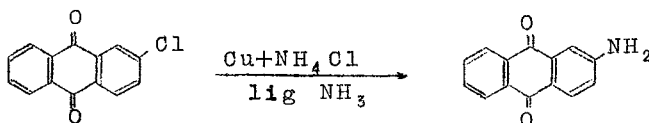
第1章は緒論であり、本研究の目的、これらの反応により得られるアミノアントラキノン類のアントラキノン染料における位置、重要性などについて述べた。

第2章において β -クロルアントラキノンと液安との反応について、特に β -アミノアントラキノンの生成について研究した。

液安のみあるいは銅粉、硝酸アンモニウム、ヨウ化銅、シアン化銅、ヨウ化カリなどをそれぞれ単独に添加し、100℃、30時間の反応を行なったが何れも殆んど反応しなかった。

カセイソーダあるいは酢酸ソーダ添加の場合は17-26%の塩素置換率を示したが、反応は複雑で生成物を分離確認することは出来なかった。

しかし銅粉と塩化アンモニウムあるいは銅粉と硝酸アンモニウムを併用した場合には同一条件で塩素置換率23-32%を示し、 β -アミノアントラキノンを22-24%の収率で得られることを見出した。

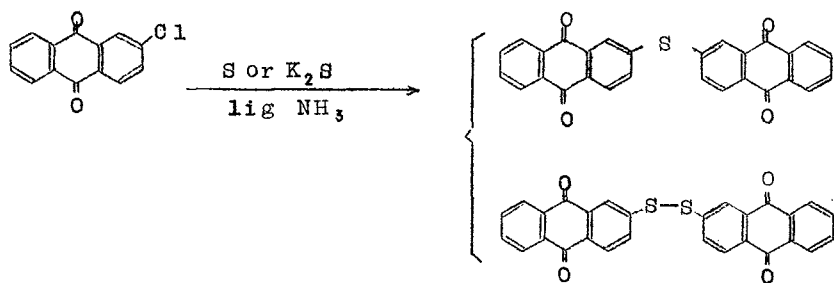


これらの結果と従来法による β -アミノアントラキノンの製造法とを比較検討した。

第3章においては、 β -クロルアントラキノンとイオウあるいは硫化カリ-液安溶液との反応について研究した。

何れの場合にも添加物の影響が顕著に現われ、反応温度100℃において高収率でジアントラキノニル-(2)-スルフィドおよびジアントラキノニル-(2)-ジスルフィドの生成することを見出した。100℃、30時間の反応で β -クロルアントラキノン：イオウのモル比1：0.63のときモノスルフィドを69%、1：2のときジスルフィドを47%とそれぞれの最高収率で得られた。これらスルフィドの新しい合成法と考えられる。

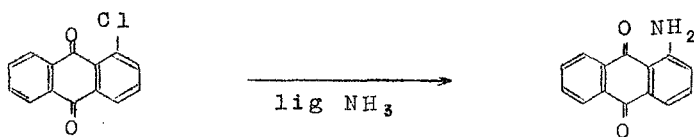
また、イオウ添加の場合と硫化カリ添加の場合に主生成物も同じで生成割合も同程度であった。このことはイオウの溶解状態に示唆を与えているものと考えられる。



スルフィドの生成機構を確かめるために、両反応の結果を比較考察して類以の反応機構を推定し、この推定にもとづいて2、3の実験を併せ行ない、中間にメルカプタンの生成を経てそれぞれモノスルフィドあるいはジスルフィドの生成することを明らかにした。

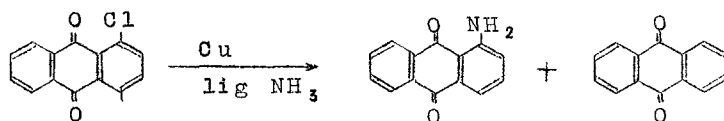
第4章においては α -クロルアントラキノンと液安との反応による α -アミノアントラキノン合成の諸条件について検討した。

α -クロルアントラキノンは β -クロルアントラキノンに比べ非常に反応し易く、液安のみと100℃、30時間の反応により50%の収率で α -アミノアントラキノンが得られた。



この反応性の相違に対しては共鳴効果と立体歪みのためと考察した。

銅粉の添加により反応は促進され、 α -アミノアントラキノンの収率を上昇させたが、他に脱塩素反応が起りアントラキノンがかなり生成することを認めた。

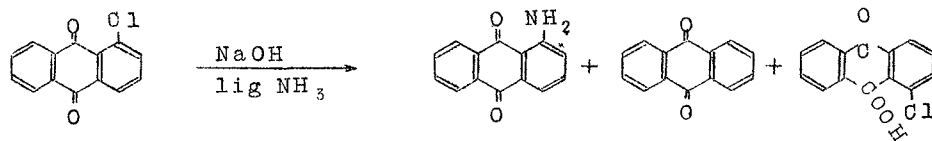


この脱塩素反応を伴う原因については液安中、酸として作用する塩化アンモニウムと銅とによる水素化分解反応によるものと考察した。

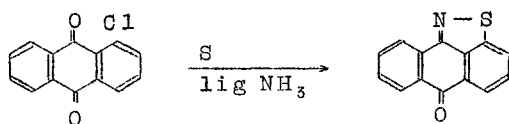
第5章においては、液安中における α -クロルアントラキノンとカセイソーダ、イオウあるいはヒドラジンの反応についてそれぞれ研究した。

α -クロルアントラキノンとカセイソーダ-液安との100℃での反応では、 α -アミノアン

トラキノンの収率は液安のみあるいは銅粉添加の反応のときよりも低下したが、このほかにアントラキノン、3-クロルベンゾイル-2-安息香酸などが生成することを見出し、主生成物3-7クロルベンゾイル-2-安息香酸の生成機構について考察を加えた。

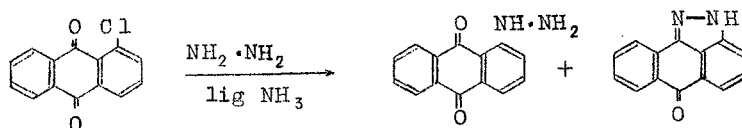


α -クロルアントラキノンとイオウ-液安との100℃での反応では、イソチアゾール、アンスロンが主として生成することを見出し、その最適反応条件について検討した結果、 α -クロルアントラキノン：イオウのモル比1：1.2、100℃、15時間の反応で73%の最高収率で得られた。



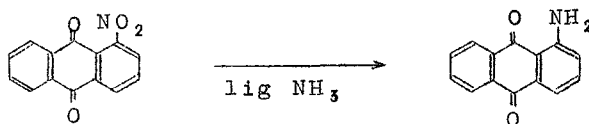
この生成機構について考察し、この場合も中間にメルカプタンが生成することを推定した。

α -クロルアントラキノンとヒドラジン-液安との反応では、ヒドラジノリシスがアンモノリスに優先して起ることを認め、アントラキノニル-1-ヒドラジン、ピラゾール・アンスロンを主生成物とし、ほかに未確認の物質がかなり生成し、反応は予想外に複雑となることを知った。ピラゾール・アンスロンはアントラキノニル-1-ヒドラジンを経て生成すると考えた。



第6章については、 α -ニトロアントラキノンと液安との反応について研究した。

α -ニトロアントラキノン液安とは、 α -クロルアントラキノンと液安との反応よりも容易に反応し、100℃、2時間の反応で α -アミノアントラキノンを91%の収率で得られ、また50℃でもかなり反応の進行することを認めた。



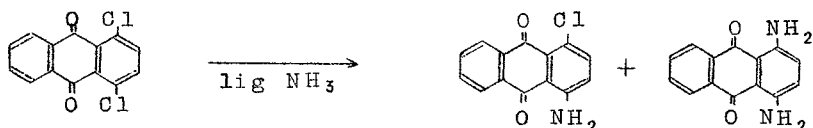
Cl基に対するNO₂基の位置障害による影響が顕著に現われたものと考察した。

第7章においては、アントラキノンの1.4置換体である1.4-ジクロルアントラキノンおよび

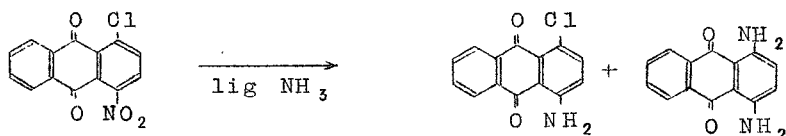
1-クロル-4-ニトロアントラキノンと液安との反応について研究した。

何れの反応においても1-クロル-4-アミノアントラキノンと1,4-ジアミノアントラキノンの容易に生成することを認め、NO₂基がC1よりもアミノ置換され易いことを見出した。これはC1に対するNO₂基の電子吸引基による共鳴効果の影響よりも、アントラキノン核のC8基とNO₂基間の立体障害による影響のため、NO₂基がC1よりも優先してアミノ置換されたものと考えた。さらにこの反応の温度、時間、銅粉添加の影響について検討した。

1,4-ジクロルアントラキノンと液安のみと100℃、10時間の反応により1-クロル-4-アミノアントラキノン78%、銅粉添加100℃、20時間の反応により1,4-ジアミノアントラキノン59%とそれぞれ最高収率で得られた。



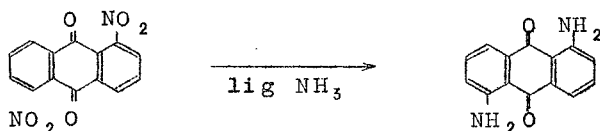
また1-クロル-4-ニトロアントラキノンよりは、液安のみと50℃、10時間の反応により1-クロル-4-アミノアントラキノン76%、銅粉添加100℃、20時間の反応により1,4-ジアミノアントラキノン43%とそれぞれ最高収率で得られた。



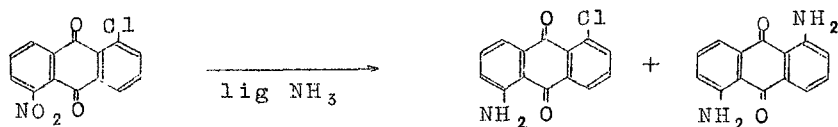
ともに1-クロル-4-アミノアントラキノンおよび1,4-ジアミノアントラキノンの合成法として、本液安法は優秀なものであることを見出した。

第8章においては、アントラキノンの異なる核に置換基を有する1,5-ジニトロアントラキノンおよび1-クロル-5-ニトロアントラキノンと液安との反応について研究した。

1,5-ジニトロアントラキノンと液安とは極めて容易に反応し、100℃、5~10時間の反応により80%の収率で1,5-ジアミノアントラキノンが得られることを見出した。



1-クロル-5-ニトロアントラキノンと液安との反応では1-クロル-5-アミノアントラキノンと1.5-ジアミノアントラキノンが高収率で生成することを見出し、この場合も1-クロル-4-ニトロアントラキノンと液安との反応の場合と、同じ理由でNO₂基がC1に優先してアミノ置換されることを明らかにした。液安のみと100℃、5-10時間の反応により1-クロル-5-アミノアントラキノンを87%、銅粉添加100℃、20時間の反応により1.5-ジアミノアントラキノン43%とそれぞれの最高収率で得られた。



何れの場合も本液安法は極めて優れたアミノ置換法であることを見出した。

第9章は本研究の総括である。

クロルおよびニトロアントラキノン誘導体と液安および種々の液安溶液との反応を研究し、多くの新事実を見出すとともに有用なるアントラキノン誘導体の新製造法を提案し、同時に液安有機化学に新知見を加えることができた。

さらにアントラキノン核ハロゲン γ 液安によるアミノ置換の反応性と、先に笠らにより行なわれたクロルナフタレン系誘導体との反応性、等々C1およびNO₂基の影響について比較検討し、またクロルベンゼン系と本研究の α -および β -クロルアントラキノンとイオー液安溶液との反応についても比較検討を加えた。

審査結果の要旨

本研究は液安有機化学の新分野であるクロルあるいはニトロアントラキノン誘導体と液安および各種液安溶液との反応の生成物、機構、条件を究明し、応用的には種々の高級合成染料の中間体の新しい製造法を見出すことを目的としたものであって、9章よりなる。

第1章は緒論で本研究の目的、意図が述べられてある。

第2章は β -クロルアントラキノンIと液安との反応性を研究したものである。Iは甚だ反応しがたく、銅粉とアンモニウム塩を併用し、 β -アミノアントラキノンが24%の収率で得られた。

第3章ではIとイオウあるいは硫化カリ-液安との反応を研究した結果、高収率でジアントラキノニル-2-スルフィドとジアントラキノニル-2-ジスルフィドが得られることを見出し、これらスルフィドの新合成法として提案している。また、これらは中間にメルカプタンを経て生成することを明らかにした。

第4章では、 α -クロルアントラキノン(II)と液安の反応性を研究し、Iの場合よりも反応容易で、50%の収率で α -アミノアントラキノン(III)が得られることを認め、銅粉の添加によりさらに反応率は高められたがIIIの生成のほかに脱塩素反応が併起しアントラキノン(IV)が副生することを明らかにしている。

これは銅と NH_4Cl とによる水素化分解反応に起因するものとした。

第5章ではさらにIIの反応性を種々の液安溶液系について研究した結果を述べている。

IIとカセイソーダ-液安との反応では、IIIの収率は前章の場合よりも低下したが、ほかにIVと3-クロルベンゾイル-2-安息香酸の生成することを見出し、これらについて考察を加えた。IIとイオウ-液安溶液との反応ではイソチアゾール・アンスロンが高収率で生成することを見出し、その最適反応条件について検討した。この場合も中間にメルカプタンの生成することを推定した。

IIとヒドラジン-液安溶液との反応ではヒドラジノリシスがアンモノリシスに優先し、アントラキノニル-1-ヒドラジン、ピラゾール・アンスロンを主生成物として、生成することを認めている。

第6章は α -ニトロアントラキノンと液安との反応の研究である。

IIの塩素のアミノ置換に比しニトロ基のアミノ置換がより容易であり、91%の高収率でIIIが得られることを見出した。これは O 基と NO_2 基間の立体的影響のためと考察した。

第7章では同一核に2つの置換基を有する1,4-ジクロルアントラキノン(V)および1-クロル

1-4-ニトロアントラキノン(VI)と液安との反応を研究したものである。何れの場合にも1-クロル-4-アミノアントラキノン(VII)と1,4-ジアミノアントラキノン(VIII)が容易に生成されることを見出した。(VII)の場合はC1に対するNO₂基の電子吸引基による共鳴効果の影響よりも、アントラキノン核のCO基とNO₂基間の立体障害による影響が大きいと考えた。

第8章では異なる核にそれぞれ置換基を有する1,5-ジニトロアントラキノン(IX)および1-ニトロアントラキノン(X)と液安との反応を比較研究した。Kは両NO₂基がアミノ基に置換し高収率で1,5-ジアミノアントラキノン(XI)の得られることを認め、Xからは1-クロル-5-アミノアントラキノン(XII)とが高収率で得られることを見出し、前章と同じ理由でNO₂基がC1に優先してアミノ置換されることを明らかにした。

何れの場合も極めて優れたアミノ置換法であることを見出した。

第9章は総括である。

以上、本論文はクロルおよびニトロアントラキノン誘導体と液安および種々の液安溶液との全く新しい反応13種を開拓し、多くの新事実を見出すとともに有用なるアントラキノン誘導体の新製造法を提案したものであって、液安有機化学の新分野を開拓するとともに有機合成化学工業に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格を認める。