ハロゲン置換キノフタロン系有機顔料の合成

(昭和 43 年 9 月 10 日 受理)

鈴木 茂・番匠 吉衛^{*1}

キナルジンまたはクロルキナルジンとハロゲン化無水フタル酸 (クロル-, ブロム-, ヨウ素置換) との縮合によりキノフタロン系の黄色有機顔料の合成を行なった。顔料の性質を検討後, ハロゲン原子と顔料の性質の間につきのような関係が見い出された。

1) フタロイル基のハロゲン原子は顔料の耐光性を著しく向上させる (最高 8 級), 一方, キノリル基のベンゼン環のハロゲン原子はむしろ低下させた。

2) 得られた顔料は高度にハロゲンで置換されていても, ある種の高沸点溶媒にはわずかに溶解した。

3) 一般にスルホン化されたレーキ類は鮮黄色で光, 溶媒に対し良い堅ろう性をもった。特に, Mn-, Ca レーキはすぐれた性質を有した。しかしこれらのレーキ類はカセイソーダ溶液中で変色する欠点をもっていた。

1 緒 言

キナルジン (2-メチルキノリン) 類とフタル酸類との縮合で得られるキノフタロン系色素は, 通常キノリンイエロー^{*2}と称せられ, 黄ないし橙色の色相を有する。この系列の色素は一般に耐光性ならび耐溶媒性がきわめて低く, 実用上, ごく限られた品種のみが紙, 化粧品などの着色に供せられているに過ぎない。

従来, 置換基の導入によってこの種キノフタロン系色素の耐光性あるいは染色性などの諸性質を改善する試みはかなり行なわれていた (たとえば 3'-位の水酸基は耐光性を増大させる¹⁾ など)。しかしこれらの研究の多くは主として染料の染色性を主目的としており, この系列より得られる有機顔料の合成ならびそれらの諸性質に関する報告は行なわれていない。

そこで著者らは, クロルキナルジン類とハロゲン化フタル酸類との反応で, 多くのハロゲンの置換したキノフタロン系色素類を合成し, それらの合成条件および有機顔料としての諸適性を検討した。得られた顔料は高沸点溶媒に対してわずかな溶解性をもつため, スルホン化後レーキ顔料に変えてその性質を検討した。

2 実 験

2.1 研究の方法

2-メチルキノリンの 2 位のメチル基は, 非常に活性に富み, 下図のように一方の原料であるフタル酸のカルボニル基と容易に脱水縮合反応を起こし, さらに転位してキノフタロン色素 (IV) を生ずる。両原料は単に加熱融解するのみですみやかに反応し, 一

^{*1} Shigeru SUZUKI, Yoshié BANSHO 工業技術院東京工業試験所: 東京都渋谷区本町。

^{*2} New C.I. 47000 C.I. Solvent Yellow 33, D & C Yellow No. 10, 11.

般に好収率である。

著者らはこの反応において, キナルジンおよび 6-クロルキナルジンをうい, またフタル酸原料としてはクロル, ブロムおよびヨウ素の置換したハロゲンフタル酸を用いて, つぎの一般式 (V) であらわされる各種のハロゲン置換キノフタロン色素類を合成した。

色素の合成条件に関して, 反応温度を高くした場合は直接 (IV) のキノフタロンが生成することが知られているので, 合成反応はすべて *o*-ジクロルベンゼンのような高沸点有機溶媒中で行なった。また縮合剤 (塩化亜鉛³⁾) あるいは (I) の酸化抑制剤 (亜鉛末⁴⁾) はこの合成実験では使用しなかった。

上記一般式 (V) で示される色素類の多くは後述の実験結果が示すように, 鮮明な黄色の色相と非常に大きな耐光性をもつことが明らかとなったが, しかしなお有機顔料として使用するには未だ十分な耐溶媒性を備えていないことが判明した。たとえばこれらの色素類はすべて熱ジクロルベンゼン類に可溶である。このため著者らはこれら色素類をそのままスルホン化およびレーキ化し, 色素を耐溶媒性のあるレーキ顔料にかえることを計った。

スルホン化は色素分子中にスルホン酸基が 1~2 個置換する程度にさだめ, スルホン化が進み過ぎることによってレーキの耐光性, 耐水性が悪化しないようその反応条件に留意した。

2.2 顔料中間体の合成

2.2.1 キナルジン コールタール系粗キノリン油留分より得られたものをさらに精留して使用。淡黄色油状, bp 122~123°C/20 mmHg。使用に際して赤外吸収スペクトルを測定し, 文献⁴⁾と照合し, 品質の確認を行なった。なお, この試薬は Doebner-Miller⁵⁾ の反応により, アニリンとパラアルデヒド⁶⁾ あるいはク

1) *PB Rept.* 70338, p. 9825.

2) 上野繁蔵, 鈴木太蔵, 工化, 36, 553 (1933).

3) 山崎, 石井, 城, 有機合成, 17, 229 (1959).

4) 武内, 田中, 荒川, コールタール, 9, 447 (1957); 鎌田, 田中, 荒川, 分析化学, 3, 399 (1954).

5) O. Doebner, W. V. Miller, *Ber.* 16, 2464 (1883); G. M. Badger, "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" Academic Press, New York, (1961) p. 306.

ロトンアルデヒド⁷⁾を原料として合成もできる。

2・2・2 6-クロルキナルジン *p*-クロルアニリンを原料として、Doebner-Miller の反応で合成した。しかし合成方法は反応進行中における樹脂化をできるだけ避けるために、文献記載⁸⁾の高温、短時間の反応条件をつぎの実験例のように低温、長時間に変更して行なった。また最後の分離操作においても複雑な塩化亜鉛処理法⁹⁾は用いず、そのまま反応液から水蒸気蒸留法で粗製物を分取する方法を採用した。

実験例：寒剤で -18°C に冷却した濃塩酸水溶液 800 g 中にパラアルデヒド 200 g を激しくかきまぜながら滴下し、生じた細かい白色沈殿に *p*-クロルアニリン 260 g を加え、 $25\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、12 時間保った。つぎに反応温度を $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ に上げ、約 6.5 日間連続してかきまぜた。黒色油状の反応生成物を約 300 ml の水でうすめ、亜硝酸ナトリウムで処理、未反応の *p*-クロルアニリンを除去後、カセイソーダ水溶液を加えてアルカリ性とし水蒸気蒸留法で粗 6-クロルキナルジンを分取した。淡黄色針状結晶（空気に触れるとカッ色に変わる）。最後にリグロインから再結晶して無色針状結晶 81.2 g を得た。*p*-クロルアニリンに対する理論収率 22.4%，mp $98.0\sim 98.5^{\circ}\text{C}$ （文献値⁸⁾ $93\sim 96^{\circ}\text{C}$ ）。

2・2・3 4-クロル無水フタル酸 無水フタル酸をカセイカリ水溶液中、pH 6.2～7.0 の条件で塩素化したもの¹⁰⁾を使用。無色針状結晶，mp $94.0\sim 96.7$ （クロロホルムより）（文献値¹⁰⁾ mp $95\sim 97^{\circ}\text{C}$ ）。

2・2・4 4-ブロム無水フタル酸 フタル酸をアルカリ水溶液中で臭素化、モノブロム体のみを pH 3.0 で分別沈殿させたもの¹¹⁾を使用。無色針状結晶，mp 107°C （四塩化炭素より）（文献値¹²⁾ mp 107°C ）。

2・2・5 4-ヨウ素無水フタル酸 5-ヨウ素アントラニル酸を出発原料として Sandmeyer 反応により合成した¹³⁾。カッ黄色針状結晶，mp $124\sim 125^{\circ}\text{C}$ （文献値¹⁴⁾ mp $125\sim 126^{\circ}\text{C}$ ）。

2・2・6 テトラハロゲン置換無水フタル酸類 テトラクロル無水フタル酸は市販試薬を使用。テトラブロム⁻¹¹⁾およびテトラヨウ素無水フタル酸¹³⁾は前報で合成したものを使用した。それらの融点のみをつぎに示す。テトラクロル無水フタル酸 mp $251\sim 255^{\circ}\text{C}$ （文献値¹⁵⁾ mp $254\sim 255^{\circ}\text{C}$ ）。テトラブロム無水フタル酸 mp 279°C （文献値¹⁶⁾ mp $279.5\sim 280.5^{\circ}\text{C}$ （氷酢-キシレンより）。テトラヨウ素無水フタル酸 mp $320\sim 324^{\circ}\text{C}$ （文献値¹⁷⁾ mp $327\sim 328^{\circ}\text{C}$ ）。

3 結 果

3・1 キノフタロン類の合成

3・1・1 4,5,6,7-テトラクロルキノフタロン キナルジン 28.6 g を *o*-ジクロルベンゼン 280 ml に溶解し、これにテトラクロル無水フタル酸 58.3 g を常温で加え、混合物を 15 時間、*o*-ジクロルベンゼンの沸点で還流下に加熱した。放冷後、生成色素を吸引口過、溶媒の *o*-ジクロルベンゼンと未変化のキナルジンならびテトラクロル無水フタル酸らをベンゼン、エタノール、1% 塩酸、1% カセイソーダ、水およびアセトンで順次よく洗浄除去、 90°C で乾燥し黄色結晶粉末 59.6 g を得た。キナルジンに対する理論収率 72.6%。この黄色結晶粉末は非常にやわらかく、メノウ乳鉢で軽く粉碎したのみで、ただちに着色用有機顔料として十分使用できた。なおこのものを 98% 硫酸に溶解し多量の氷水中に注入すると、一層微細な顔料粒子にかわった。さらに *o*-ジクロルベンゼンより再結晶し精製したものを分析試料とした。

実験値 C 52.82% H 1.71% N 3.47% Cl 34.82%
 $\text{C}_{18}\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_4$ としての計算値

C 52.59% H 1.72% N 3.41% Cl 34.50%

3・1・2 4,5,6,7-テトラクロル-6'-クロルキノフタロン 6-クロルキナルジン 5.3 g、テトラクロル無水フタル酸 8.6 g および *o*-ジクロルベンゼン 65 ml を常温で混合後、 170°C 、15 時間加熱かきまぜた。この反応の際、生成黄色色素は、熱時においても反応溶媒の *o*-ジクロルベンゼンに全量が溶けずその一部は黄色固体で析出した。これを 80°C まで放冷後、吸引口過、ベンゼン、エタノール、1% カセイソーダ、1% 塩酸、水およびアセトンで順次よく洗浄、最後に 90°C で乾燥した。メノウ乳鉢で粉碎して黄色顔料粉末 9.8 g を得た。6-クロルキナルジンに対する理論収率 73.7%。さらに *o*-ジクロルベンゼンで再結晶して分析試料とした。鮮黄色針状結晶，mp $>300^{\circ}\text{C}$ 。

実験値 C 48.30% H 1.42% N 3.18% Cl 39.70%
 $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{O}_2\text{NCl}_5$ としての計算値

C 48.53% H 1.36% N 3.14% Cl 39.79%

3・1・3 4-クロル-6'-クロルキノフタロン 6-クロルキナルジン 5.3 g、4-クロル無水フタル酸 5.5 g および *o*-ジクロルベンゼン 30 ml の三者を常温で混合後、かきまぜながら徐々に升温した。 120°C 付近で混合物は黄色透明溶液となった。続いて $170\sim 175^{\circ}\text{C}$ 、10 時間加熱反応させた。反応終了後、黄色透明の反応液から *o*-ジクロルベンゼンを水蒸気蒸留で除き、カッ黄色色素を得た。リグロインと少量のメタノールで洗浄、 80°C で乾燥し微粉碎して黄色顔料粉末 7.6 g を得た。6-クロルキナルジンに対する理論収率 74.5%。最後に *o*-ジクロルベンゼンで再結晶して分析試料とした。黄色針状結晶，mp $294.0\sim 295.0^{\circ}\text{C}$ （文献値なし）。

実験値 N 4.10% Cl 19.96%
 $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_2$ としての計算値 N 4.09% Cl 20.72%

3・1・4 合成条件の比較 つぎに、これらのハロゲン置換キノフタロン類の合成条件、収率等をまとめて表 1 および表 2 に示した。

3・2 キノフタロンスルホン酸レーキ類の合成

3・2・1 4,5,6,7-テトラクロルキノフタロンのスルホン酸レーキの合成 冷却した 25% 発煙硫酸 160 g (SO_3 として 0.5 mol) 中に、よく乾燥した 4,5,6,7-テトラクロルキノフタロン 10.3 g

6) *PB. Rept.* 25623, p. 358.

7) *PB. Rept.* 77764, p. 382.

8) D. R. P. 286,237 (1913), *Frdl.* 12, 238 (1914~16); E. Bartow, E. V. McCollum, *J. Am. Chem. Soc.*, 26, 703 (1904).

9) *PB. Rept.* 25623, p. 358.

10) 番匠, 鈴木, 斎藤, 工化, 63, 1996 (1960), *PB. Rept.* 73829, p. 8430.

11) 番匠, 鈴木, 関口, 斎藤, 工化, 65, 2028 (1962).

12) *PB. Rept.* 14925, p. 14939.

13) 鈴木, 番匠, 工化, 72, 712 (1969).

14) R. W. Higgins, et al., *J. Org. Chem.*, 16, 1276 (1951).

15) *Kirk-Othmer*, 10, 595 (1953).

16) D. S. Pratt, C. O. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1416 (1918).

17) *Org. Synth.*, 27, 78.

表 1 キナルジンとハロゲン置換無水フタル酸との縮合

No.	キナルジン (g)	フタル酸類 (g)	モル比	反応溶媒 o-ジクロロベンゼン (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	収量 (g)	収率 (%)	色素の融点 (°C)
1	28.6	フタル酸 30.0	1:1.02	240	175~80	15	45.0	82.4	239~241 (241) ^{b)}
2	"	モノクロル(4)-37.3	"	320	"	12	38.0	61.8	266~268
3	"	モノプロム(4)-46.3	"	240	"	10	50.2	71.4	264~265
4	"	モノヨウ素(4)-55.8	"	550	"	12	46.2	58.0 ^{a)}	290分解
5	"	テトラクロル-58.3	"	280	"	15	59.6	72.6	>300
6	"	テトラプロム-94.6	"	550	"	10	82.0	69.7	>300
7	"	テトラヨウ素-133.0	"	260	"	5.5	80.0	51.6 ^{a)}	>300

a) 反応中ヨウ素遊離.

b) () は文献値.

表 2 6-クロルキナルジンとハロゲン置換無水フタル酸との縮合

No.	6-クロルキナルジン (g)	フタル酸類 (g)	モル比	反応溶媒 o-ジクロロベンゼン (ml)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	収量 (g)	収率 (%)	色素の融点 (°C)
1	5.3	フタル酸 4.4	1:1	20	170	15	6.9	75.0	276~277
2	"	モノクロル(4)-5.5	"	30	"	10	7.6	74.4	294~295
3	"	モノプロム(4)-6.8	"	20	"	15	6.3	54.6	284~285
4	"	モノヨウ素(4)-8.1	"	25	"	"	6.2	47.9 ^{a)}	295分解
5	"	テトラクロル-8.6	"	65	"	"	9.8	73.7	>300
6	"	テトラプロム-13.9	"	"	"	"	10.9	58.6	>300
7	"	テトラヨウ素-19.6	"	60	"	10	13.0	53.7 ^{a)}	300変色

a) 反応中ヨウ素遊離.

(0.025 mol) を少量ずつ加えた。添加後、反応物を 40~45°C に保ち 30 分間均一にかきまぜた後、120°C において 4.5 時間反応させた。反応の進行に従い生成色素は 2% の温カセイソーダ水溶液に可溶となった。透明に溶解したとき、全量を約 200 g の水中に注入し、そこに生成したカヌ状の沈殿物を吸引口過、よく圧縮し酸分を除き、さらに沈殿を冷水で数回洗浄した。

この口過ケーキ全量を約 3 l の熱水に溶かし、カセイソーダおよび炭酸ナトリウムで pH 7.0~7.5 に調整後、90~95°C におい

表 3 ハロゲン置換キノフタロンのスルホン化条件

No.	原 料	原料 発煙 硫酸 (g)	モル 比	反応 温度 (°C)	反応 時間 (hr)	生成物 ^{a)} Na 塩 溶解性	生成物判定
1		10.3	40.6 1:16	23~25	5	難溶	未 反 応
2	"	"	25.0 1:20	60	35	可溶	モノスルホン酸 (少量のジ-混合)
3	"	"	10.0 "	90	2.5	"	"
4	"	"	25.0 "	120	4.5	易溶	ジスルホン酸 (ジ-トリ)
5	"	"	40.6 1:16	130	4	"	スルホン酸
6		9.8	"	25	3	難溶	未 反 応
a) $(\text{HO}_3\text{S})_{1-3}$ X: ハロゲン.							

て塩化ナトリウム 900 g を加えて塩析した。放冷後、析出ナトリウム塩を吸引口過、10% 塩化ナトリウム溶液で 4~5 回洗浄し、塩析品約 124 g (湿潤口過ケーキ) を得た。続いて分析試料を得る目的で精製を行なった。すなわち、上記ナトリウム塩 (湿潤口過ケーキ) 3 g を分取し純水 300 ml に溶かし、1 回熱口過、黄色透明の口液に熱時において純アルコール約 500 ml を加え、放冷し析出した色素を口過した。この操作を数回繰返し黄色針状結晶を得た。

実験値 C 34.81% H 1.79% N 2.18% S 9.08%

C₁₈H₉O₁₀NCI₄S₂Na₂ としての計算値

C 33.20% H 1.39% N 2.15% S 9.84%

表 4 未スルホン化キノフタロン系顔料の測色値

No.	化 学 構 造	測 色 値 λ_d (m μ)	Y (%)	Pe (%)
1		581.1	11.88	14.8
2		577.5	63.12	72.0
3		575.3	67.20	74.8
4		583.7	30.44	58.9
5		581.0	29.36	55.8
6		578.6	57.20	74.4
7		584.2	38.00	64.2
8		584.9	26.37	56.1
9		580.7	52.50	72.6
10		578.0	61.70	72.8
11 ^{a)}		577.5	62.95	73.1
12		580.1	45.00	70.4
13		580.6	44.60	69.1

a) 特に鮮明な黄色.

ここに得られたスルホン化合物は、上記元素分析、赤外吸収スペクトルおよび電気泳動等の測定結果から、2分子の結晶水を含む4,5,6,7-テトラクロロキノフタロンジスルホン酸ナトリウムであると推定した。

レーキ化 この湿潤ナトリウム塩を分取（乾燥ナトリウム塩として2.0 gに相当）し、純水 1400 ml に加熱溶解、完全に透明溶液とした後、これに pH 中性において計算量の10倍に当る2.2 gの無水塩化カルシウムを10%水溶液として加えた。20~30分間煮沸し放冷後、生成沈殿を吸引口過、水洗、70°C で乾燥、メノウ乳鉢で粉碎してカルシウムレーキ 1.7 g を得た。黄色粉末。

無水塩化カルシウムの代りに 4.2 g の結晶硫酸マンガンを用い、同様な方法でマンガンレーキ 1.6 g を得た。橙黄色粉末。

3・2・2 スルホン化条件の比較 スルホン化条件において、発煙硫酸の濃度、モル比、反応温度ならび時間などと生成物との関係を表3に示した。

3・3 顔料の性質

3・3・1 測色 合成した各試料を印刷4号ワニスとともにフーバー式マラーで練り印刷インキとし、アート紙上に展写し G. E. 自記分光光度計で測色を行なった。色表示は C. I. E 系で表示した(表 4, 5)。

図1 ハロゲン置換キノフタロン顔料の耐光性

表 5 スルホン化キノフタロンレーキ類の測色値

No.	化 学 構 造		測 色 値			
			λ_d (m μ)	Y (%)	Pe (%)	
1		(レーキ)	Na	576.0	65.67	82.4
2		Ba	575.1	68.20	82.1	
3		Ca	575.1	67.08	81.0	
4		Mg	572.8	72.38	76.2	
5		Mn	574.8	66.94	80.9	
6		Na	576.1	61.82	88.1	
7		Ba	577.4	59.80	83.6	
8		Ca	576.2	62.85	82.0	
9		Mg	574.8	64.95	82.2	
10		Mn	574.4	69.35	80.1	
11		Na	574.4	65.88	75.3	
12		Ba	576.5	58.98	79.2	
13		Ca	576.8	61.88	79.6	
14		Mg	575.4	60.85	78.2	
15		Mn	576.3	58.76	77.1	

表 6 未スルホン化キノフタロン系顔料の各種堅牢性

No.	化学構造	水 (煮沸)	5% カセイ ソーダ (煮沸)	5% 塩酸 (煮沸)	アルコ ール (煮沸)	アセ トン (煮沸)	ベン ゼン (煮沸)	o-ジク ロルベ ンゼン (煮沸)	耐光度 (ブルー スケー ル値)
1	<chem>c1ccc2c(c1)c3ccccc3c2n1</chem>	A	B	A	D	C	D	D	2~3
2	<chem>Clc1ccc2c(c1)c3ccccc3c2n1</chem>	A	A	A	B	B	C	D	8
3	<chem>BrC1=CC=C2C(=C1)C(=C(C=C2)C3=CC=CC=C3N4C(=O)C(=O)C5=CC=CC=C5C4=O)C6=CC=CC=C6</chem>	A	A	A	B	B	C	D	8
4	<chem>Ic1ccc2c(c1)c3ccccc3c2n1</chem>	A	A	A	B	B	C	D	3~4
5	<chem>Clc1ccc2c(c1)c3ccccc3c2n1</chem>	A	B	A	C	C	D	D	1
6	<chem>Clc1ccc2c(c1)c3cc(Cl)c(Cl)c(Cl)c3c2n1</chem>	A	B	A	C	C	D	D	5~6
7	<chem>Clc1ccc2c(c1)c3cc(Cl)c(Cl)c(Cl)c3c2n1</chem>	A	B	A	C	C	D	D	1
8	<chem>Clc1ccc2c(c1)c3cc(Cl)c(Cl)c(Cl)c3c2n1</chem>	A	B	A	C	C	D	D	1
9	<chem>Clc1ccc2c(c1)c3cc(Cl)c(Cl)c(Cl)c3c2n1</chem>	A	A	A	A	A	B	D	8
10	<chem>BrC1=CC=C2C(=C1)C(=C(C=C2)C3=CC=CC=C3N4C(=O)C(=O)C5=CC=CC=C5C4=O)C6=CC=CC=C6</chem>	A	A	A	A	A	B	D	8
11	<chem>Clc1ccc2c(c1)c3cc(Cl)c(Cl)c(Cl)c3c2n1</chem>	A	A	A	A	A	A~B	C~D	8
12	<chem>Clc1ccc2c(c1)c3cc(Cl)c(Cl)c(Cl)c3c2n1</chem>	A	A	A	A	A	A~B	C~D	4~5
13	<chem>Clc1ccc2c(c1)c3cc(Cl)c(Cl)c(Cl)c3c2n1</chem>	A	A	A	A~B	A~B	A~B	D	7

表 7 テトラクロルキノフタロンスルホン酸レーキ類の各種堅ろう性

No.	化学構造	(レーキ)	水 (煮沸)	1% 炭酸 (室温)	1% カセ イソダ (室温)	5% 塩酸 (室温)	エタノー ル (煮沸)	アセトン (室温)	ベンゼン (煮沸)	0-ジクロ ルベンゼン (室温)	耐光度 (ブルース ケール値)
1		Na	D	B	C	A	B	A	A	A	5~6
2		Ba	A	B	C	A	A	A	A	A	3
3		Ca	A	B	C	A	B	A	A	A	7~8
4		Mg	A	B	C	A	B	A	A	A	5~6
5		Mn	A	B	C	A	B	A	A	A	7~8
6		Na	D	B	D	A	B	A	A	A	5~6
7		Ba	A	B	C	A	A	A	A	A	3~4
8		Ca	A	B	C	A	A	A	A	A	7~8
9		Mg	A	B	C	A	B	A	A	A	5~6
10		Mn	A	B	C	A	B	A	A	A	8
11		Na	D	B	D	D	B	A	A	A	4~5
12		Ba	B	B	C	A	A	A	A	A	3
13		Ca	B	B	C	A	A	A	A	A	6~7
14		Mg	B	B	C	A	B	A	A	A	3~4
15		Mn	B	B	C	A	B	A	A	A	7~8

3.3.2 耐光堅ろう度 3.3.1 において作製したインキ展色試料と同一のものをアトラス社カーボンアーク灯退色試験機で暴露試験し、その耐光堅ろう度を測定した。試料の変退色はブルースケールと比べ判定し結果は表 6 および表 7 中に記載した。

図 1 は特に色が鮮明で、耐光度の大きな試料 (インキ展色物) について、同一退色試験機を用い、300 時間暴露試験後、その暴露前後の色の变化を分光反射率曲線で比較したものである。図 1 で明らかなように、未置換のキノリンイエロー [A] は 22 時間暴露すると完全に変退色するが、ハロゲン置換したもの [B], [C] は 300 時間の暴露でもほとんど、あるいはまったく変退色が認められなかった。

3.3.3 その他の堅ろう度 顔料の耐水、耐酸、耐アルカリおよび耐溶媒性に対する諸適性試験を、JIS K 5101-1964 顔料試験方法に準じて行ないその試験結果を表 6 および表 7 に示す。判定基準はつぎの 4 段階等級に従った。

A: 不変, 不溶, B: わずかに変化またはわずかに溶解, C:

表 8 赤外吸収帯とその帰属

(1)	(2)	
—	3480 S (cm ⁻¹)	結晶水と考えられる
1680 S	1680 S	ν _{C=O}
1620	1620	
1580	1580	
1525	1525	キノリン骨格
1422	1410	
—	1200 S	ν _{as} SO ₂
—	1150	
—	1050 S	ν _s SO ₂
—	910	
860 S	845	
735	740	ν _{C-H}

記号 S: 強

かなり変化またはかなり溶解, D: 著しく変化または著しく溶解。

3.3.4 赤外吸収スペクトル 元素分析に使用した試料と同一のものを、微粉末としたのち Nujol 法 (NaCl プリズム) で、その赤外吸収を測定した。使用機器は島津 IR-27 型 B 自記赤外分光光度計で、得られたスペクトルを図 2 に、スルホン化物についての主な帰属を表 8 に示した。

4 考 察

4.1 顔料の色

キノフタロン分子にハロゲン原子を導入して得られるハロゲン置換キノフタロン類は、表 4 に示したように 575~585 mμ の主波長を有する黄色~橙色の顔料である。なかでも表 4 中の No. 2 のモノクロル体, No. 3 のモノブ롬体, No. 6 のジクロル体, No. 9, No. 10 のテトラハロゲン体および No. 11 のペンタクロル体は鮮明な黄色の色相をもつ顔料である。ここで主波長と分子中のハロゲン原子の数および置換位置の影響を見ると、まずハロゲン置換数がフタル酸側で増すと、主波長は短波長側に移動する傾向が見られた。一方、ハロゲン置換がキノルジン側 (ベンゼン環) であると、主波長は逆に長波長側へとわずかに移動し、顔料の色はやや赤味を増す傾向が見られた。けれども全体を通して主波長の移動幅はわずかであった。また、ハロゲン原子のうちではブ롬原子が浅色の傾向を示したが、一、二の例外も見られた。ヨウ素置換体ではヨウ素原子による深色化の影響が強く現われ、得られる顔料は一般にカッ色に近い赤黄色を呈した。

図 2 テトラクロルキノフタロン類の IR スペクトル (Nujol 法)

(1): 4,5,6,7-テトラクロルキノフタロン

(2): 4,5,6,7-テトラクロルキノフタロンジスルホン酸ナトリウム・2H₂O

スルホン酸レーキ類において、レーキ化の金属は色にほとんど影響をおよぼさないことがわかった。すなわち主波長で見るとすべてのレーキ類はやや短波長側に移動したが、個々のレーキ間の変動はわずかであって、レーキ類はすべて同系統の黄色の色相を呈した(表5)。

4.2 耐光性

本研究の結果、フタル酸の代りにフタル酸のハロゲン置換体を用いると、得られるキノフタロン顔料の耐光堅ロウ度は著しく増大することが明らかとなった。表6および表7においてNo.1のハロゲンを含まない基本体のいわゆるキノリンイエローは、耐光堅ロウ度がブルースケール値でわずか2~3級どまりであるが、No.2, 3, 9, 10 および 11 のハロゲン含有体は一挙に8級に向上した。

しかし一方において、原料としてクロルキノナルジンをを用い、すなわちキノナルジン側にハロゲン原子(クロル)を導入すると、一般に耐光度は非常に低下する傾向が見られた。No.5, 7, 8 および 12 などがその例である。

これらの実験例からキノフタロン分子の耐光性におけるハロゲン置換基の影響を推測すると、フタル酸側への電子吸収性の強いハロゲン原子の導入は分子内の電子の局在化をますます増大させる方向のため、色素の耐光性を非常に大きくしたと考える。

スルホン酸レーキ類の耐光性においては、金属による差異が大きく現われた。すなわち、Ca-, Mn レーキが最高の耐光堅ロウ度を示し、Ba レーキは3級程度にとどまった。このBa レーキの低級の原因は現在のところ不明である。またスルホン化は進み過ぎると耐光堅ロウ度を低下させた。

4.3 耐溶媒性

表6の実験結果が示すように、これら構造のキノフタロン類は十分な耐溶媒性をもっていない。たとえば、表6中で記号Dをもって示したようにこれらの色素類は熱ジクロルベンゼンに可溶の性質を有する。色素中のハロゲン数の増加は分子量の増大となり、分子を不溶化する方向であるが、試製した(VI)でもやはり同じく熱ジクロルベンゼンに可溶の性質を示した。ここでキノフタロン分子の直接塩素化で、高塩素化物を合成することは(VI)¹⁸⁾のような共役系の切れた無色の化合物が生成するので、色素を得ることは困難である。

著者らはこのハロゲン置換キノフタロン類の鮮明な色相とすぐれた耐光性を生かしつつ、耐溶媒性のある顔料を得ようと意図し、そのレーキ顔料を合成したが、得られたレーキ顔料は予期した通り各種の有機溶媒に堅ロウであった。

4.4 その他の堅ロウ度

ハロゲン置換キノフタロン類は4.3で述べたように有機溶媒には十分な耐性を示さなかったが、そのほかの酸、アルカリなどの薬品にはまったく安定であった。これに反し前述のスルホン酸レーキ類は耐溶媒性において極めて大となったが、耐アルカリ、耐熱性では劣性を示した。

4.5 赤外吸収

著者らは合成したハロゲン置換キノフタロンの未スルホン化物とスルホン化物の赤外吸収スペクトルを比較し検討した。その結果、それらには共通してC=O基に起因する1680 cm⁻¹の強い吸収が存在した。この位置はキノンの吸収としてはかなり低波数側にあるが、その原因として最近、Kehrerら¹⁹⁾はモデル物質(VIII)および(IX)との比較において、それらのキノフタロン分子は、IXの形で示されるエノール性を主とした分子内水素結合をつくるためであると報告している。

(VIII) $\nu_{\text{CO}} = 1740, 1704 \text{ cm}^{-1}$

(IX) $\nu_{\text{CO}} = 1656 \text{ cm}^{-1}$

スルホン化物には1050 cm⁻¹と1200 cm⁻¹にSO₂対称およびSO₂逆対称による強い吸収が認められ、明らかにスルホン酸基の存在が示された(図2, 表8)。スルホン化物に見られる1150 cm⁻¹(C-O伸縮)と3480 cm⁻¹(O-H伸縮)の吸収は、結晶水の存在のためと考えられる。本報で合成したスルホン酸レーキ類の多くが120°C付近で変色(赤変)し、室温放置で原色にもどる現象を示したことはこの結晶水によるものと判断される。

(1967年4月、日本化学会第20年会講演)

本研究に使用したキノナルジンは住友化学工業株式会社の好意によるものである。また元素分析は東京工業試験所杉田平助技官により行なわれた。ここに感謝の意を表する。

18) A. Eibner, H. Merkel, *Ber.*, 35, 1656 (1902), 外.

19) F. Kehrer, P. Niklaus, B. K. Manukian, *Helv. Chim. Acta*, 50, 2200 (1967).