資 料

2,4-ジオキシキノリンの合成とその
染料, 顔料への応用UDC
667.622.3
668.819.4The Review on the Synthesis of 2,4-Dihydroxyquinoline
and on its Applications to Dyes and Pigments番 匠 吉 衛*・鈴 木 茂*
BANSYO Yosie SUZUKI Sigeru

I. は し が き

2,4-ジオキシキノリンをカップリン
グ成分とするキレート型アゾ染料およ
び顔料は一般式 I であらわされる。

$n=1\sim 2$

Me=原子番号 24~30 までの金属元
素(たとえばCr, Fe, Co, Ni, Cu)

R=ジアゾ化できる種々の環状アミ
ン, 顔料の場合はアゾ結合の o-
位に -OH, -SO₃H, -COOH,
をもたない。

この系統の染料および顔料は金属処
理することにより日光, その他の各種
堅牢度が一段と向上するので, 種々
の繊維染色, 顔料樹脂捺染, 塗料, 紙
の着色などに適し, 今後の発展が期待
されている。ここでは特に 2,4-ジオ
キシキノリンの合成および染料, 顔料
について従来の研究経過を年代順に列
記し読者の御参考供した。

II. 2,4-ジオキシキノリンおよ
び染料, 顔料

2,4-ジオキシキノリンは相当古くより知られ, その合

* 工業技術院東京工業試験所
昭 34.9.2 受理

表 1 2,4-ジオキシキノリンの合成に関する文献 (1945 以後)

No.	合 成 経 路	年代	研究者	引用文献
1.		1945	I. G.	P. B. 85687, } p. 323 } 合成 " 85172, } p. 351 } " 70061, } p. 1245 } 分析 " 70062, } p. 215 }
2.	1937年以前の文献に記載されている	1946	W. R. Vaughan	J. A. C. S., 68, 324(1946)
3.		1949	林 茂 助 大 島 好 文 海 津 正 己 瀬 尾 敏 夫	有化合 7-3-4 27(1949)
4.		1949	E. H. Huntress, J. Bornstein	J. A. C. S., 71, 745(1949)
5.		1956	E. Ziegler, H. Junek	Monatshefte. Chem., 67, 503(1956)

No.	種属	主なるジアゾ成分およびカップリング成分		年代	研究者	引用文献
12.	アセテ		2, 4-Dioxy. Q.	1938	J. G. McNally, J. B. Dickey (E. K.)	U. S., 2, 108, 824 (C. A., 32, 3164)
13.	アセテ	$\text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ $\text{CH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ $\text{CH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$	"	1939	E. F. Hitch (du Pont)	U. S., 2, 173, 054 (C. A., 40, 1188)
14.	アセテ	$\text{H}-\text{N}-\text{O}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$ $\text{CH}_2(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$	"	1939	E. F. Hitch, S. S. Rossander (du Pont)	U. S., 2, 173, 056 (C. A., 40, 1189)
15.	アセテ			1941	J. B. Dickey (E. K.)	U. S., 2, 231, 705 (C. A., 41, 3455)
16.			2, 4-Dioxy. Q.	1937	W. W. Groves (Geigy)	B. P., 465, 167
17.	顔料		"	1942	(I. C. I.)	B. P., 561, 054 (C. A., 39, 4765)
18.	直接, 酸性, アセテート, クロム, および顔料		"	1945	(I. G.)	P. B. 91693, p. 145 " 70135, p. 800 " 60946, p. 150 オルトニトロアニリン " 60905, p. 76 " 74713, p. 3817, p. 3793 " 85172, p. 186 " 11177
19.	顔料			1946	D. Valnes, H. E. Woodward (du Pont)	U. S., 2, 396, 327

No.	種属*	主なるジアゾ成分およびカップリング成分	年代	研究者	引用文献
20.	酸性	2, 4-Dioxy. Q	1949	W. Bossard (Geigy)	U. S., 2, 488, 076 (C. A., 44, 6638) 同一特許 {Swiss. P., 248, 689~96}
21.	酸性, クロム	メタル=Cr	1949	林茂助, 大島好文 海津正己, 瀬尾敏夫	有化合 7-3-4, 27(昭24)
22.	酸性, クロム	メタル=Cr	1951	G. Schetty, A. G. Basel (Geigy)	U. S., 2, 551, 056
23.	皮革染色	メタル=Cr	1953	H. Krzikalla, T. Toepel, B. Eistert (BASF)	D. B. P., 860, 388 (C. A., 47, 6664)
24.	アルミニウムの表面着色 (陽極酸化)	メタル=Cr	1953	(Ciba)	B. P., 761, 348
25.	皮革染色	メタル=Cr	1957	L. Pentimalli	Chim. e ind (Milan) 39, 7~11 (1957); C. A., 51, 7013
26.	酸性, クロム	メタル=重金属	1957	H. Ackerman, G. Schetty (Geigy)	U. S., 2, 780, 618 (C. A., 51, 10076~7)
27.	顔料	U. S., 2, 396, 327 の改良 Ni: Cu=75: 25	1957	A. Siegel, G. Grim (du Pont)	U. S., 2, 801, 996 (C. A., 52, 5839)
28.	酸性および 顔料	メタル=Ni	1957	Wm. S. Struve, A. D. Reidinger (du Pont)	U. S., 2, 808, 400 (C. A., 52, 1624)
29.	カラー フィルム	1, 2, 3, 4- テトラヒドロ- 2, 4-Dioxy. Q.	1957	B. Gaspar (R. F. Courling Co.)	B. P., 776, 043
30.	顔料	2, 4-Dioxy. Q. 外, 各種アミン メタル= Mn, Fe, Co, Ni, Cu	1959	番匠吉衛 鈴木 茂 斎藤イホ子	日化第 12 年会講演

成に関する文献もかなり多い, P. B. レポート以前の文献に関してはすでに林茂助教授らの研究報文中註¹⁾にまとめて記載されているので省略し, 本資料ではそれ以後の文献についてのみ表 1 に一括掲載した。また染料, 顔料に関する文献を表 2 に挙げた。

2,4-ジオキシキノリンの製法概要 (P. B. 法)註²⁾

一回の装入で 508 kg のアセトアントラニル酸ナトリ

ウム (100% として) を 250 kg のソーダアミド (希釈剤に 1400 kg のカリナトロン使用, インジゴ融解に類似) と加圧下で融解すると, 83% の理論収率で 383 kg の 2,4-ジオキシキノリンナトリウムを得る。(理論量は 462 kg)。すなわち 100 kg の原料より 75.3 kg の 2,4-ジオキシキノリンナトリウムを得る (理論量は 91 kg)。

装置:

1. 鍊鉄製かくはんそう (ラセン型原料投入口つき 6.4 m³。
2. かくはん機廻転数 28/min

註 1) 表 1 No. 3

註 2) P. B. 85172, p. 351

3. 冷却そう 9.5 m³

4. フィルタープレス 木綿ロ布, 50 枠, 100×10

2,4-ジオキシキノリンの分析^{註3)}

註 3) P.B. 70062, p.215 I.G. 分析法 Nr. 402

表 3 染料, 顔料, 名称および構造一覧表

New C.I. 番号	名 称	構 造
12770	C.I. Disperse Yellow (輝緑黄色)	
12775	C.I. Pigment Green (黄緑色) Green-Gold (du Pont)	
12780	C.I. Pigment Yellow 7 Permanent gelb NCR Plv (輝赤黄色)	
12790 [756]	C.I. Disperse Yellow 5 あるいは 10	
19340	Quinazol Yellow (B)	
19345	Chrome Fast Garnet BLT (B _Y)	
19350	Diamond Red 5 B (B _Y)	
19351 [470]	C.I. Acid Red 179 (青赤色) Palatine Echt Bordeaux RN	C. I. 19350 のコンプレックス
19355	C. I. Acid Red 214 (赤 色)	
19360 [559]	C. I. Mordant Red 30 (暗青赤色)	
28690	C. I. Acid Orange 4 (黄橙色) Primazin Orange G	
34285	Sirius light Brown RDL Sirius Supra Brown RD (I. G.)	
30355	C. I. Acid Black 70 (緑黒色) Chromleder Echt Schwarz VKZ "F"	

註: [] 内は染料便覧頁

2~3g の 2,4-ジオキシキノリンを 5cc のカ性ソーダ (S.G. 1.38) を含む 1.5l の熱水に溶解し, 40g の酢酸ナトリウムと 20% の酢酸を加えて再び析出させる。ついで 60°C で 0.1N のジアゾ化 4-ニトロアニリンをカップルさせ, カップリング反応の終点を H-酸により口紙上で検定する (過剰のジアゾ化物を見る)。ジアゾ化 4-ニトロアニリンの滴定量から計算により 2,4-ジオキシキノリンの純度を求める。

III. 顔料の耐光性

図 1 は *p*-クロロアニリンに 2,4-ジオキシキノリンをカップルさせ, さらにニッケル塩を加えキレート型顔料としたものの分光反射率曲線である。濃色顔料および酸化チタンでうすめた淡色顔料の両者について日光暴露前と暴露後 (約 1 年間カルホルニア州) の測色値がそれぞれ比較されている^{註5)}。実際に塗料に応用した場合の他の顔料との比較も行われている (表 4)。

IV. む す び

含金属染料の歴史は古く, 今日まで合成されている染料, 顔料は多数にのぼっている。その中でオキシキノリン系染料は相当注目されているが, その中間物である 2,4-ジオキシキノリンおよびその誘導体などの適当な工業的合成法が見出されなかったため利用発展が遅れていた。しかし戦後 P.B. レポートの公表により 2,4-ジオキシキノリンなどの工業的製法が明らかになったためその価値が認識されてきた。筆者らはこの系統の有機顔料について研究を進めてきたが, 筆者らの意見としては, 2,4-ジオキシキノリンをカップル成分とする含金属アゾ顔料は, 色および日光堅牢度に大きな特徴をもつと考えている。すなわち黄色~黄緑色系において従来の顔料にない特徴ある色相をもっていること, および有機顔料としては最高級の日光堅牢度を示す点にこの種の有機顔料の特徴を期待することができるであろう。しかしながら現在までの研究では色相の範囲が若干狭いため, その用途が限られているきらいがあるがその用途面の開拓とともに興味ある顔料の一つであるということができよう。

図 1

No.	顔料/TiO ₂	色相	明度	彩度
1	80/20 C	1.3GY	5.40	6.5
2	80/20 E	1.3GY	5.35	6.3
3	1/99 C	10.0Y	9.00	2.9
4	1/99 E	19.0GY	9.15	3.1

表 4 顔料の耐光性比較^{註6)}

塗料 No.	顔料比 (ポンド/ガロン)	顔料容積	耐光度 (月)			
			6	12	18	24
32	1.34/0.07/3.10-TiO ₂ (2,4-ジオキシキノリン)/ニッケルアゾイエロー/Mg-シリカ	25.2	8	7	7	5
34	0.66/1.43/2.68-TiO ₂ カドミニウムイエロー/Mg-シリカ	24.9	9	8	7	6
33	1.55/0.23/2.97-TiO ₂ メデウムクロムイエロー/Mg-シリカ	25.2	8	8	8	6
29	0.77/0.15/2.21-TiO ₂ フタロシアニンブルー/Mg-シリカ	18.9	10	9	9	7

註: TiO₂=耐チョーク性ルチル

結合剤=低粘度長油型アルキッド

下地=赤木理西洋杉

カビ抑制剤=0.2% フェニル水銀オレエート

註 5) Official Digest, 6, 47 (1956)

註 6) Official Digest, 7, 7 (1955)