アントロン又はジアントロニルとベンゾキノンの縮合によつて得られる建築染料に関する研究

第1報 縮合反応及び生成物の性質

Studies on the Vat dyes obtained as the Condensation Products from Anthrones or Dianthrone with Benzoquinones.

The Condensation Reactions and Properties of the Products.

三 根 隆 雄, 中 沢 昌*

Takao Mine

Syô Nakazawa

要 旨 アントロンとベンゾキノンの縮合物ならびにジアントロニルとベンゾキノンの縮合物を純粋に分離し、物理化学的諸性質を調べ、更に物質の元素分析及び諸性質を比較した結果、両者は全く同一であることを認めた。

1. 緒 言

ドイツ特許 251020, 267417¹⁾ にはベンゾキノンは或はそのハロゲン誘導体とアントロン又はその誘導体を溶剤中で加熱することにより、青色系の建築染料を得ることを記述している。又その後ドイツ特許 618045²⁾ には、ジアントロニル類(註)にベンゾキノンを溶剤中で加熱して同じく青色系の建築染料が得られることが発表されている。何れも夫等の反応生成物の記述は不明確であり、前者に於ては基本物質の構造として (I) を挙げているが、何等これを支持する実験事実はない。³⁾ 後者に於てはその構造には全くふれていない。我々はこの興味ある製造反応を追試し、これが既知の何れの型にも属さないことを知り、又そのハロゲン誘導体には極めて鮮明な緑青色の建築染料があることを認めたので、此等の構造を決定すると共に、その生成反応、各種の物理化学的性質、及び各種誘導体の合成等一系の研究を行つた。

2. 反応生成物の分離、諸性質及びその比較

ドイツ特許 251020 の処方を変え、アントロンとベンゾキノンをモル比 1:2 にてクロルベンゼン中で、煮沸縮合させた主生成物を分離し、これをニトロベンゼン

ンから再結晶して金属光沢ある暗緑色微晶(A)を得た。又ドイツ特許 618045 の処方を変え、ジアントロニルとベンゾキノンをモル比 1:3 にて o-ジクロルベンゼン中で煮沸縮合させた主生成物を分離し、これをニトロベンゼンから再結晶して金属光沢ある暗緑色の微晶の純物質を得た。(A)(B) 両物質共にその元素分析結果は $(C_{34}H_{16}O_4)_n$ によく一致する。

この両物質(A)(B)は共に帯緑青色の条痕をもち、濃硫酸には暗赤桃色に溶解する。短時間濃硫酸に溶解したものを、多量の冷水に投入すると紫青色に析出するが、数時間以上硫酸溶液を放置してから水中に投入したものは紫色に析出し、その何れも水酸化ナトリウムを加へて酸性からアルカリ性になると、明に色を変じて純青色となる。又エタノール、氷酢酸、アセトン、クロロホルム、ベンゼン等の有機溶剤には殆ど溶解しないが、クロルベンゼン、キシロール等に熱時僅かにとけて、青色を呈し o-ジクロルベンゼン、ニトロベンゼンには熱時 1/100~1/150 の範囲で溶解して青色を呈する。アルカリ性ハイドロサルファイトによつて、容易に還元され 30°C 以上から赤色の建浴をつくる。この浴から木綿を青紫色に染める。この染色は水和性強く、石鹼液の中で煮沸すると赤紫色に変色する。一般に水中で煮沸しても赤紫色に変ずるが、石鹼液による程の変化はない。又青紫色の布片をエタノール中に入れて煮沸した後、石鹼液と煮沸すると変色しない。これは安定で 500°C 以上になつて分解と同時に 1 部昇華する性質を持つ。

* 名古屋大学工学部 (名古屋市千種区不老町)

物質(A)と物質(B)は以上列記した諸性質に於て全く差異なく、両者は同一物質とみなしうる。アントロンとベンゾキノンの反応に於ては、アントロンは先づ後者によつてジアントロニルになり、次に又ベンゾキノと反応すると推定される。この事はアントロンが塩化第二鉄のような弱い酸化剤によつて、容易にジアントロニルに酸化される事実からも考察されるが、これはアントロンとベンゾキノンをクロルベンゼン中で煮沸し、反応の初期物質をとりだして、その主成分がジアントロニ

第 1 図

第1図の●はアントロンとベンゾキノンを原料とする物質(A)の生成に關係を示し、第2図の●はジアントロニルとベンゾキノンを原料とする物質(B)の生成の關係を示す。アントロンとベンゾキノンの反応は上述の如くアントロンとベンゾキノより先づジアントロニルに酸化されるとした場合

の如くベンゾキノが消費されると仮定して第1図の關係を第2図の●にうつす。このことからアントロンとベンゾキノンの分子比が 1:2 ジアントロニルとベンゾ

ルであることにより、立証された。

3. 原染料生成量と原料の分子比の關係

物質(A)物質(B)とも原料二成分の分子比によつて収量が著しく違つてくる。そこで一定条件のもとでアントロンとベンゾキノ及びジアントロニルとベンゾキノとの成分比を変え系統的に収率をしらべた結果第1図及び第2図のごとくなる。

第 2 図

キノンの分子比が 1:3 のときに最高収率をしめす。

実 験 の 部

1. アントロンとベンゾキノンの縮合反応

アントロン 4.50 g とベンゾキノ 5.0 g (モル比1:2) を 50 cc のクロルベンゼン中で還流冷却下に 10 時間煮沸攪拌する。反応後冷却し析出物をガラス漏斗を使用して濾過する。生成物を 80% エタノール 50 cc で 2 回洗滌した後、水酸化ナトリウム 10% 溶液 50 cc で濾液がうす褐色になるまで、洗滌し、濾過、水洗、乾燥する。収量 3.0 g。これを 100 倍量のニトロベンゼンと煮沸、不溶分を熱時濾別し冷却すると銅色金属光沢を有する暗緑色微細結晶 2.5 g を得る。クロルベンゼン可溶物から水蒸気蒸溜によつて溶媒を追い出すと、黒色の物質

0.34 g をうる。又エタノールに溶解する部分は、エタノールを溜去すると粘稠な黒色物質少量を得る。水酸化ナトリウムに褐色にとけるものは、塩酸で酸性にするときには暗褐色の沈澱 1.32 g を生ずる。

ニトロベンゼンから5回再結晶せるものを分析試験とする。

分析, 試料 23.12 mg CO_2 70.85 mg H_2O 7.07 mg

測定値 C 83.65 H 3.42

$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{O}_4$ の計算値 C 83.60 H 3.30

2. ジアントロニルとベンゾキノンの縮合

ジアントロニル 12.88 g とベンゾキノン 10.81 g (モル比 1:3) を、*o*-ジクロルベンゼン 50 cc に溶解して6時間攪拌しながら煮沸する。煮沸後 10 分で液は黒褐色になり、続いて緑色を呈し、15~20 分で銅様の金属光沢を有する物質が器壁に附着しはじめる。こうして反応が続いている間に液中に黒色樹脂状の副生成物が、相当出来てくる。反応後冷却、濾過し、80%エタノールで2回洗滌して乾乾燥すると 10.5 g 黒色物質をうる。次にエタノール (98%) 100 cc と水酸化ナトリウム 2 g からなる溶液で煮沸して可溶分の抽出を5回くりかえして行くと、青黒色物質 7.3 g を得る。これを 120 倍量のニトロベンゼンから再結晶する時には、一部未溶解物質を残して、金属光沢を有する暗緑色微結晶を得る。再結晶5回くりかえしたものを分析試験とする。

分析, 試料 21.49 mg CO_2 65.32 mg H_2O 6.57 mg

測定値 C 82.90 H 3.41

$\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_4$ に対する計算値 C 83.60 H 3.30

3. アントロンとベンゾキノンの反応の初期生成物

アントロン 1.50 g とベンゾキノン 1.26 g (モル比 1:1.5) とをクロルベンゼン 15 cc とともに 15 分煮沸して、反応溶液の色が僅かに緑色を呈しはじめたところで反応を止め、水蒸気蒸溜によつてクロルベンゼン及びベンゾキノンを溜去すると、1.5 g の淡青色の物質を得る。これを 200 cc の熱水をもつて煮沸し、濾過、乾

燥すると 1.3 g となる。アセトン 30 cc をもつて可溶物を抽出すると、微青色 mp 230°C の物質を得る。収量 0.75 g これをキシレン 20 cc から再結すると尙僅かに青色を呈する微結晶 0.5 g を得る。mp 240°C これはアルカリに溶解せず、エタノール性カリと熱してはじめて赤変して溶ける。純ジアントロニルと混触しても融点は下らない。よつてジアントロニルである。

4. 原料分子比と原染料生成量との関係のための実験

アントロン及びジアントロニルとベンゾキノンをモル比を変え、両者のモル数の和がつねに 5/1000 モルになる様にとり、これを直径 1.5 cm の試験管に入れ、*o*-ジクロルベンゼン 5 cc を溶媒とし、攪拌しながら約 180°C の油浴の中で5時間反応を行い、反応後内容物を全部水蒸気蒸溜装置にうつし溶媒を除去してから、普通のフラスコに移して、これにエタノール 150 cc 及び 0.3 g の水酸化ナトリウムを入れて、攪拌しながら水浴上で加熱した後濾過する。充分エタノール及び水で洗つてアルカリ性を除いた後に乾燥し、精密に秤量する。このものは氷酢酸、ベンゼン、エタノール、水酸化ナトリウム溶液等に殆どとけない。この秤量値を収量とした。

本研究を行うにあたり、便宜を計られた宮川一郎教授に対し感謝の意を表す。尙本研究費の一部は文部省科学研究助成費によつた。

註 ジアントロニルはジヒドロジアントロン或はジアントロンとも称せられるが E. B. Barnett : *Ber.*, 65 (1932) 1564 によりジアントロニルを用いる。

(昭和 28 年 2 月 12 日受理)

文 献

- 1) D. R. P., 251,020, *Frdl.*, 11, 711; D. R. P., 267,417, *Frdl.*, 11, 713
- 2) D. R. P., 618,045, *Frdl.*, 22, 1154
- 3) J. Howben, *Das Anthracen und die Anthrachinone* : Leipzig, 1929, s. 154