—報 文—

酢酸繊維素用染料の研究 (第8報)

Studies on the Dyes for Cellulose Acetate (VIII)

オキシトリクロルアントラキノン類およびそのアミノ
化誘導体の合成 (その一)The Synthesis of the Hydroxytrichloroanthraquinones and
their Amination Products (Part 1)

内 木 光*

Kō Naiki

要 旨 3,6-ジクロル無水フタル酸(I)と*p*-クロルフェノール(II)とのフリーデル・クラフツ縮合により 3,6-ジクロル-2-(2'-オキシ-5'-クロルベンゾイル)-安息香酸(III) (mp 187~8°C)を得、発煙硫酸で閉環させ 1-オキシ-4,5,8-トリクロルアントラキノン(IV) (mp 271~2°C)を得た。またこれらの合成条件を検討した。IIIを発煙硫酸で処理して 5,8-ジクロルキニザリン(VI) (mp 275°C)を得た。IVをアセチル化して 1-アセトキシ-4,5,8-トリクロルアントラキノン(V) (mp 177~8°C)を、VIをアセチル化して 1,4-ジアセトキシ-5,8-ジクロルアントラキノン(VII) (mp 192~3°C)を得た。IVをメチル化して 1-メトキシ-4,5,8-トリクロルアントラキノン(VIII) (mp 307~8°C)を得て、VIIIに*p*-トルエンスルホン酸アミドを縮合させた 1-メトキシ-4,5,8-トリス-(*p*-トルエンスルホンルアミノ)-アントラキノン(IX) [mp 126~8°C (氷酢酸), mp 189~91°C (メタノール)]を得て、硫酸で加水分解して 1-メトキシ-4,5,8-トリアミノアントラキノン(X) (mp 214°C)を得た。Xを濃硫酸で加水分解して 1-オキシ-4,5,8-トリアミノアントラキノン(XI) (mp 301~2°C)を得た。IVを五塩化リンでクロル化して 1,4,5,8-テトラクロルアントラキノン(XII) (mp 341~2°C)を得た。Iと*p*-ジクロルベンゼン(XV)から 3,6-ジクロル-2-(2',5'-ジクロルベンゾイル)-安息香酸を経て XII を合成した。XII と *p*-トルエンスルホン酸アミドを縮合させ 1,4,5,8-テトラキス (*p*-トルエンスルホンルアミノ)-アントラキノン(XIII) (mp 276°C (分解))を得、硫酸で加水分解して 1,4,5,8-テトラミノアントラキノン(XIV)を得た。X, XI, XIV のエタノール溶液の吸収スペクトルを測定し X ($\lambda_{\max}=578\text{ m}\mu, 612\text{ m}\mu$), XI ($\lambda_{\max}=602\text{ m}\mu, 630\text{ m}\mu$), XII ($\lambda_{\max}=598\text{ m}\mu, 634\text{ m}\mu$)を得、さらに酢酸人絹染色物の染色堅牢度を調べた。

緒言および研究の概要

無水フタル酸のクロル化によって得られるジクロル無水フタル酸¹⁾と*p*-クロルフェノールのフリーデル・クラフツ縮合によって生成するジクロル-(オキシクロルベンゾイル)-安息香酸、その閉環体であるオキシトリクロルアントラキノン類およびその誘導体についての研究はまだ行われていない。これらの化合物は酢酸繊維素用染料として用い得られるアミノアントラキノン類に誘導でき

るのでこの一連の研究を試み、まず3,6-ジクロル無水フタル酸と*p*-クロルフェノールから次のような合成研究を行い、合成した染料の吸収スペクトル、酢酸人絹染色物の染色堅牢度を調べた。

従来VIはIとハイドロキノンとの直接縮合によって²⁾、VIIはそのアセチル化によって得られている³⁾。XIIはアントラキノン、1-クロルアントラキノン、1,5-ジクロルアントラキノン、1,5-または 1,8-ジクロルアントラキノン-ジスルホン酸、1,5-ジニトロ-4,8-ジクロルアントラキノンなどのクロル化により³⁾、またIとXVのフリーデ

* 東京工業大学染料化学教室 (目黒区大岡山)

ル・クラフツ縮合により XVI を合成しその閉環によつて得られている¹⁾。この報告¹⁾には収率にふれていないので実験の部で簡単に追試の結果を述べる。筆者は上図のように IV を五塩化リンでクロル化して XII を得たが、この際構造未決定の黄色結晶 (mp 220~1°C) が副生するのを認めた。XIV の合成については XII から XIII を経て合成しようとの特許⁵⁾があるが XIII の確認が行われていず、収率、融点の記載もみられない。筆者の追試の結果では XII の生成率悪く、その縮合剤を検討し特許記載の炭酸カリ

ウムより酢酸ナトリウムが優れ、特許記載の条件より緩徐な条件が必要であることを見出した。XI の合成は従来は 1,5-ジアミノ-4,8-ジオキシアントラキノン-3,7-ジスルホン酸から⁶⁾⁷⁾、XIV から⁸⁾、リウコ-1,4,5,8-テトラオキシアントラキノンから⁹⁾行われていたが融点などの記載がない。III, IV, V, VIII, IX, X は新化合物である。X, XI, XIV についてエタノール溶液の吸収スペクトルを日立分光光度計 EPB-V によつて測定し、染色堅牢度^{脚註1)}を測定した結果を第1表に示す。

第 1 表

染料	融点	吸収極大	日光堅牢度	洗濯堅牢度	火のし試験		斑点試験			染着性
					乾	湿	炭酸ナトリウム	酢酸	硫酸	
X	214°C	578 mμ 612 mμ	3	2~3	5	1	4	5	3~4	極めて良好
XI	301~2°C	602 mμ 630 mμ	5	2~3	5	4	4	5	3	良好
XIV	331~2°C	598 mμ 634 mμ	4	3~4	5	3	5	5	3	やや良好反

脚註1) 日光堅牢度は日本学術振興会制定の染色堅牢度試験のうち染料および染色物耐光堅牢度試験方法 (昭和27年9月制定) により、他の堅牢度試験は J. Soc. Dyers & Colourists, 64, 134~144 (1948) に記載の方法によつたが、洗濯堅牢度は上記文献の Test II の結果を記しかつ所定の装置を用いず、手でよく撈拌したものである。

染料Xは染色性著しく大で極めて濃色に染色が可能であり単染料で紺色の染色が可能である。かつ日光堅牢度、洗濯堅牢度も実用可能範囲であると考えている。染料XIは染色性もよく日光堅牢度も現在市販されている染料XIVより優れ、洗濯堅牢度も実用可能範囲であると考えられる。

実験の部

(1) 3,6-ジクロル-2-(2'-オキシ-5'-クロルベンゾイル)-安息香酸(III)の合成

最適条件 3,6-ジクロル無水フタル酸(I) (mp 184~6°C) 32.6 g, *p*-クロルフェノール(II) (Kahlbaum Schelling 社製品) 25.0 g, 無水塩化アルミニウム 69.8 g, *s*-テトラクロルエタン (bp 144~6°C) 150 cc をかくはんしながら約 2 hr を要して温度を 120°C まで上げ,*

*120~5°C に 6 hr 加熱かくはんし、冷後氷水を反応器中に加え、後濃塩酸 100 cc を加える。水蒸気蒸留で溶剤を留去し、溶剤の留出が終つたのちさらに 20 分水蒸気を通じ、後冷却しこしわけ、沈殿をアンモニア水、または炭酸ナトリウム水溶液に加熱溶解させ、樹脂状不溶分を除し、ロ液を塩酸で微酸性となし粗製の III (mp 166~171°C) をこしわけ乾燥し、収量 51.0 g を得た。対理論収率 99%。ベンゼンから再結晶して白色針状結晶 (mp 187~8°C) を得た。分析結果はつぎのとおりである。

実験値 C=48.60% 計算値 C=48.62%
H=1.97% (C₁₄H₇O₄Cl₃) H=2.02%
Cl=30.83% Cl=30.82%

本縮合反応における反応温度の影響は第 2 表に示す。この結果から 120~130°C が適当であつた。

第 2 表

No.	I(g), (mp)	II(g)	AlCl ₃ (g)	C ₂ H ₂ Cl ₄ (cc)	反応温度(°C)	反応時間(hr)	生成物の mp (°C)	収量(g)	収率(%)	収率順位	生成物純度順位
1	4.34 (mp 184~6°C)	3.35	8.80	25	100~110	5	168~178	3.40	49.5	3	2
2	"	"	"	"	120~130	"	178~183	6.35	92.0	1	1
3	"	"	"	"	130~140	"	168~176	6.35	92.0	1	3

つぎに本縮合反応における無水塩化アルミニウムの量について検討し第 3 表の結果を得、この結果から塩化アルミニウムの必要モル数は *p*-クロルフェノールの使**

**用モル数に 2 モルを加えたもので、最適使用量は必要モル数の約 1.1 倍であつた。

第 3 表

No.	I(g)(mp)	II(g)	AlCl ₃		C ₂ H ₂ Cl ₄ (cc)	反応温度(°C)	反応時間(hr)	生成物の mp (°C)	収量(g)	収率(%)
			使用量(g)	モル数						
4	4.34 (0.02モル) (184~6°C)	3.34 (0.026モル)	7.71	0.058	25	120~130	5	179~183	3.20	68
5	"	"	8.00	0.060	"	"	"	163~175	5.65	82
6	"	"	8.82	0.066	"	"	"	168~176	6.35	92
7	"	"	9.30	0.070	"	"	"	170~178	6.65	96
8	"	"	9.90	0.074	"	"	"	170~176	6.75	98
9	"	"	11.20	0.084	"	"	"	158~165	2.10	67

なお溶剤を用いないで (mp 184~6°C) 5.0 g, *p*-クロルフェノール 5.0 g, 無水塩化アルミニウム 14.2 g を 200°C に 1.5 hr 加熱し、後常法に従つて処理した場合には III (mp 174~7°C) 5.90 g (対理論収率 76%) と 1-オキシ-4,5,8-トリクロルアントラキノン (IV) (mp 250~258°C) 0.2 g が得られた。IV の確認は後述の方法で得たものと混融試験によつて行つた。

(2) 1-オキシ-4,5,8-トリクロルアントラキノン(IV)の合成***

***最適条件 III (mp 185~6°C) 5.0 g を発煙硫酸 (D₂₀⁴ = 1.884) 50 cc と結晶硼酸 1.0 g との溶液に加え 95~98°C に 30 分かしくはんし、冷却後 (なるべく速かに氷冷する必要がある) 氷水中に注ぎこしわけ、沈殿をアンモニア水で温時洗浄し、後氷酢酸で抽出し粗製の IV 3.7 g [mp 266~8°C, 3.2 g + mp 262~4°C, 0.5 g] を得た。対理論収率 78%。氷酢酸から繰返し再結晶し輝橙黄色針状結晶 (mp 271~2°C) を得た。分析結果はつぎのとおりである。

実験値 $C=51.31\%$ 計算値 $C=51.22\%$ $H=1.69\%$ ($C_{11}H_5O_3Cl_3$) $H=1.53\%$ $Cl=32.64\%$ $Cl=32.46\%$

本化合物は濃硫酸に冷時橙赤色にとけ、加熱すると帯*

*青赤色になり、冷水酸化ナトリウムに不溶である。閉環反応における発煙硫酸の濃度、反応時間の収率におよぼす影響について第4表の結果を得た。

第 4 表

No.	Ⅲ(g),(mp)	硼酸結晶(g)	発煙硫酸		反応温度(°C)	反応時間(hr)	生成物		収率(%)	Ⅵの生成
			比重	量(cc)			収量(g)	mp(°C)		
1	1.6 (168~173°C)	0.4	$d_4^{20}=1.868$	16	95~98	6	0.6	251~6	32	ナ シ
2	2.0 (182~186°C)	0.4	$d_4^{20}=1.876$	20	"	1	1.1	{0.9g(265~62) 0.2g(245~55)	58	"
3	1.9 (182~186°C)	0.4	$d_4^{20}=1.876$	19	"	3	0.9	{0.8g(263~5) 0.1g(261~2)	49	"
4	10.0 (186~187°C)	2.0	$d_4^{20}=1.872$	100	"	1	4.2	{3.4g(267~8) 0.8g(258~62)	44	"
5	6.2 (186~187°C)	1.2	$d_4^{20}=1.872$	62	"	2	2.8	{0.8g(268~9) 1.8g(267~8) 0.2g(260~2)	47	"
6	10.0 (185~186°C)	2.0	$d_4^{20}=1.880$	100	"	2	5.4	{3.0g(265~6) 2.1g(264~6) 0.3g(260~3)	57	微量
7	7.0 (185~186°C)	1.4	$d_4^{20}=1.880$	70	"	1	4.9	{4.4g(266~7) 0.5g(264~7)	73	"
8	5.0 (185~186°C)	1.0	$d_4^{20}=1.884$	50	"	40 min	3.7	{3.2g(266~8) 0.5g(262~4)	77	"
9	6.0 (185~186°C)	1.2	$d_4^{20}=1.884$	60	"	20 min	3.9	{3.6g(265~6) 0.3g(262~4)	69	"
10	25.0 (185~186°C)	5.0	$d_4^{20}=1.884$	250	"	30 min	18.2	{15.2g(267~8) 3.0g(265~6)	78	"
11	2.0 (182~186°C)	0.4	$d_4^{20}=1.912$	20	"	8	—	—	—	0.7 g (mp 267~9°C)

以上より実験室的には $d_4^{20}=1.880\sim 1.884$ の発煙硫酸を使用し反応時間 30 min 程度が好結果を与えることを認めた。この関係を図示すると第1図である。

(3) 1-アセトキシ-4, 5, 8-トリクロルアントラキノン(Ⅴ)の合成 Ⅳ (mp 262~4°C) 0.5 g, 無水酢酸 5 cc, 無水酢酸ナトリウム 0.5 g を還流冷却器下に加熱沸騰させ、冷後水 20 cc を加えて冷却し、こしわけ、よく水洗し黄色結晶 (mp 175~7°C) 0.5 g を得た。*n*-ブタノールから再結晶を繰返し淡黄色針状結晶 (mp 177~8°C) を得た。分析結果はつぎのとおりである。

実験値 $C=51.87\%$ 計算値 $C=51.96\%$ $H=2.12\%$ ($C_{16}H_7O_4Cl_3$) $H=1.89\%$ $Cl=28.83\%$ $Cl=28.91\%$

(4) 5, 8-ジクロルキニザリン(Ⅵ)の合成 Ⅲ (mp 182~6°C) 2.0 g, 結晶硼酸 0.4 g を発煙硫酸 ($d_4^{20}=1.918$) 20 cc にとかし 100~105°C に 5 hr 加熱かくはんし、冷後氷水に注ぎ、ろ過、水洗し、沈殿をアンモニア水で洗浄し、氷酢酸から再結晶し帯褐赤色針状結晶 (mp 267~9°C) として Ⅳ 0.95 g を得た。対理論収率 53%。

氷酢酸から再結晶を繰返し、輝赤褐色針状結晶 (mp 275°C) を得た (文献 266°C¹⁰⁾, 275.5°C¹¹⁾)。濃硫酸に赤

第1図 Ⅲ→Ⅳにおける発煙硫酸の濃度、反応時間の影響

紫色にとけ、水酸北ナトリウム水溶液に青色にとける。
分析結果はつぎのとおりである。

実験値 C=54.07% 計算値 C=54.37%
H=2.13% (C₁₄H₆O₄Cl₂) H=1.94%
Cl=22.79% Cl=22.97%

(5) 1,4-ジアセトキシ-5,8-ジクロロアントラキノン(VII)の合成 VI (mp 271~2°C) 1.0 g, 無水酢酸 10 cc, 無水酢酸ナトリウム 1.0 g, を還流冷却器下に 3 hr 煮沸させ冷後、水 10 cc を加えて水冷し、ろ過し黄色結晶 (mp 180~2°C) 1.2 g を得た。エタノールから繰返し再結晶して帯緑黄色針状結晶 (192~3°C) を得た。分析結果はつぎのとおりである。

実験値 C=54.71% 計算値 C=54.96%
H=2.85% (C₁₈H₁₀O₆Cl₂) H=2.54%
Cl=18.20% Cl=18.07%

なお文献融点 170°C⁽¹⁰⁾, 180°C⁽¹¹⁾ である。

(6) 1-メトキシ-4,5,8-トリクロロアントラキノン(VIII)の合成 IV (mp 265~6°C) 10.0 g, *p*-トルエンスルホン酸メチル 8.5 g, 無水炭酸カリウム 4.4 g, *p*-ジクロロベンゼン 200 g を 170~175°C に 10 hr 加熱かくはんした。後水蒸気蒸留で*p*-ジクロロベンゼンを留去し、残液をろ過し、黄色粉末 (mp 306~7°C) 9.2 g を得た。対理論収率 89%。クロルベンゼンから再結晶して黄色針状結晶 (mp 307~8°C) 9.2 g を得た。分析結果つぎのとおりである。

実験値 C=52.84% 計算値 C=52.70%
H=2.21% (C₁₅H₇O₃Cl₃) H=2.05%
Cl=31.15% Cl=31.23%

(7) 1-メトキシ-4,5,8-トリス(*p*-トルエンスルホニルアミノ)-アントラキノン(IX)の合成 VIII (mp 360~8°C) 5.0 g, *p*-トルエンスルホン酸アミド (mp 137°C) 11.1 g, 無水酢酸ナトリウム 4.6 g, 酢酸銅 0.01 g, 銅粉 0.02 g をニトロベンゼン 30 cc 中に加え、170~180°C に 8 hr 加熱かくはんした。後ニトロベンゼンを水蒸気蒸留により除去し、こしわけ、褐色粉末 (mp 83~106°C) を得た。氷酢酸で温時抽出し粗製の X 8.5 g (mp 106~120°C) を得た。対理論収率 80%。エタノールから繰返し再結晶し褐色の小結晶 (mp 126~8°C) (A型とする) を得た。窒素分析値はつぎのとおりである。

実験値 N=5.44% 計算値 N=5.64% (C₃₆H₃₁O₉N₃S₃)

本品のエタノール溶液中での吸収スペクトルを測定し $\lambda_{\max}=493 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\max}=0.92 \times 10^4$ であった。

上記褐色小結晶 (A型) をメタノールと煮沸すると帯褐赤色結晶性粉末 (mp 186~9°C) となり、多量メタノールから再結晶すると帯褐赤色結晶 (mp 189~91°C) (B型とよぶことにする) が得られる。B型結晶の分析

結果はつぎのとおりである。

実験値 N=5.60% 計算値 N=5.64% (C₃₆H₃₁O₉N₃S₃)

本品のメタノール溶液の吸収スペクトルを測定したところ $\lambda_{\max}=488 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\max}=0.91 \times 10^4$ であった。

A型とB型のベンゼン溶液の吸収スペクトルは全く同じで $\lambda_{\max}=494 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\max}=0.91 \times 10^4$ であった。

B型結晶を氷酢酸から再結晶すればA型結晶となり、両者を混融すると A, B 型の混合比により 126~191°C の値を示すことが認められた。A型結晶を Abderhalden の乾燥器中で約 97°C に 5 hr 減圧乾燥するも変化なく B型結晶への移行はみとめられなかつた。B型結晶を同様に約 107°C に 5 hr 減圧乾燥するも変化を認めなかつた。A型, B型の相違が立体異性であるか, その他の原因によるかについてはさらに検討中である。

(8) 1-メトキシ-4,5,8-トリアミノアントラキノン(X)の合成 IX (mp 118~120°C A型) 7.0 g を濃硫酸 ($d_4^{25}=1.840$) 3.5 cc に溶かし、しばらく 60~65°C に加温し、反応液が緑色~暗緑色を示すようになったら直ちに水に注ぎ、アンモニアアルカリ性としてこしわけ。輝く黒紫色粉末 (mp 102~114°C) 3.8 g を得た。モノクロルベンゼン 100 cc で四回抽出し輝く黒紫色結晶 (mp 182~3°C, 1.5 g + mp 165~9°C, 0.9 g) 2.4 g を得た。対理論収率 91%。トルエンから繰返し再結晶して mp 214°C。分析の結果はつぎのとおりである。

実験値 C=63.49% 計算値 C=63.60%
H=4.72% (C₁₅H₁₃O₃N₃) H=4.59%
N=14.62% N=14.84%

IXのB型結晶からもXを得た。Xのエタノール溶液の吸収スペクトルを測定した結果 $\lambda_{\max}=579 \text{ m}\mu$, 614 m μ であった。

(9) 1-オキシ-4,5,8-トリアミノアントラキノン(XI)の合成 X (mp 182~3°C) 1.0 g, 濃硫酸 ($d_4^{25}=1.840$) 20 g を 125~130°C に 4 hr. 加熱した後、氷水に注ぎ、アンモニアアルカリ性としてこしわけ、沈殿を乾燥し、熱モノクロルベンゼン 100 cc で4回抽出し紫色結晶 (mp 295°C, 昇華) 0.8 g を得た。収率 84%。トルエンから繰返し再結晶し mp 301~2°C。窒素分析結果はつぎのとおりである。

実験値 N=15.28% 計算値 N=15.61% (C₁₄H₁₁O₃N₃)

XIはピリジンに青色にとけ、稀釈すると帯緑青色を示し、濃硫酸に帯褐黄色にとけ、硼酸を加えて加温すると赤紫色を経てきわめて美しい紫色を呈する。これらの諸性質は文献⁽⁹⁾と一致している。エタノール溶液の吸収スペクトルを測定した結果は $\lambda_{\max}=602 \text{ m}\mu$, 630 m μ であ

つた。

(10) 1,4,5,8-テトラクロルアントラキノン(XII)の合成 IV (mp 265~6°C) 2.0 g, PCl_5 2.0 g を油浴中で油浴温度を 220~30°C に保ちながら加熱し, 反応によつて生成するオキシ塩化リンをつとめて除去するようにした。約 2 hr の後, さらに PCl_5 2.0 g を加えて油浴温度を 260~70°C に上げ 1 hr 反応させた。冷後反応物に水 100 cc を加えてこしわけ, 沈殿を氷酢酸 50 cc で熱抽出し, 不溶性残渣 (mp 329~30°C) 1.1 g を得た。粗製の XII の対理論収率 52%。ニトロベンゼンから再結晶し mp 341~2°C の黄色針状結晶を得た。分析結果はつぎのとおりである。

実験値 C=48.87% 計算値 C=48.56%
H=1.35% ($\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$) H=1.15%
Cl=41.32% Cl=41.04%

なお下記の XVI から合成した XII と混融試験によつて同一物であることを確認した。

氷酢酸抽出液より黄色結晶 (mp 215~7°C) 0.5 g が得られ氷酢酸より繰返し再結晶し mp 220~1°C の輝淡黄色状結晶を得た。本化合物の構造については未決定であるが, 本反応で生成するオキシ塩化リンを反応系より除去しない場合にその生成量が増し, その最高収量は IV 2.0 g からの生成量が 1.3 g に達した。反応温度が比較的低い場合には XII と未反応の IV が得られ, 構造不明の黄色結晶 (mp 220~1°C) は得られなかつた。

A. Hofmann の報告⁴⁾に従つて I と XV のフリーデル・クラフツ縮合により XVI を合成し, さらにその閉環によつて XII を得た。A. Hofmann はその収率にふれていないので簡単にその追試結果を記す。

I (mp 179~181°C) 15.0 g, XV (mp 53°C) 150 g を 170°C に加熱しおき無水塩化アルミニウム 30 g を加え, 170~80°C に 2 hr 反応させ, 常法で処理し暗褐色粉末 (mp 200~4°C) として XVI 19.0 g を得, 氷酢酸より再結晶し 15.7 g (mp 212~4°C, 9.4 g+mp 207~10°C, 2.5 g+mp 208~9°C, 2.5 g+mp 205~7°C, 1.3 g) を得た。対理論収率 63%。ベンゼンから再結晶し白色針状結晶 (mp 214~5°C) を得た。分析結果はつぎのとおりである。

実験値 Cl=38.87% 計算値 Cl=39.01% ($\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$)

XVI (mp 212~4°C) 10.0 g を濃硫酸 ($d_4^{20}=1.840$) 50 cc と発煙硫酸 ($d_4^{20}=1.880$) 50 cc の混合液にとかし 130~40°C に 3 hr 加熱かくはんし, 冷後こしわけ黄色針状結晶 (mp 341~2°C) 6.6 g を得た。硫酸母液から 1.4 g (mp 338~9°C) を得, 合計収量 8.0 g。対理論収

率 84%。ニトロベンゼンから再結晶し [mp 342~3°C]。分析結果はつぎのとおりである。

実験値 Cl=41.14% 計算値 Cl=41.04% ($\text{C}_{14}\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$)

(11) 1,4,5,8-テトラキス(p-トルエンスルホニルアミノ)-アントラキノン (XIII) の合成 XII (mp 341~2°C) 2.0 g, p-トルエンスルホン酸アミド (mp 137°C) 4.8 g, 無水酢酸ナトリウム 2.5 g, 酢酸銅 0.1 g, 銅粉 0.1 g をニトロベンゼン 200 cc 中に加え, 180°C に 7 hr 加熱, かくはんし, 後水蒸気蒸留でニトロベンゼンを除去し, こしわけ暗褐色粉末 4.7 g を得た。クロルベンゼンで抽出し XIII 3.7 g [mp 249~260°C (分解)] を得た。収率 72%。クロルベンゼンから再結晶を繰返し帯紫赤色針状結晶 [mp 276°C (分解)] を得た。分析結果はつぎのとおりである。

実験値 N=6.28% 計算値 N=6.33% ($\text{C}_{42}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_4$)

なお Fr. 831.228 の追試によつても XIII を 12% (mp 270~1°C) の対理論収率で得たが, 同時に多量の紫色粉末の副成をみとめたが精製が困難なため現在その構造を決定する段階に至っていない。

(12) 1,4,5,8-テトラアミノアントラキノン (XIV) の合成 XIII [mp 276°C (分解)] 1.77 g を濃硫酸 ($d_4^{20}=1.840$) 18 cc に溶かし, 湯浴上で 30 分間加温し, 冷後氷水に注ぎ, アンモニアアルカリ性としてこしわけ, 沈殿を乾燥し, トルエンから抽出し輝紫色針状結晶 (mp 304~310°C, 0.15 g+mp 296~310°C, 0.15 g) 0.3 g を得た。収率 55%。o-ジクロルベンゼンから再結晶して mp 331~2°C。分析結果はつぎのとおりである。

実験値 N=21.03% 計算値 N=20.90% ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$)

なお, 1,5-ジアミノ-4,8-ジニトロアントラキノンの還元によつて得られた XIV (mp 329~32°C) と混融するも融点降下を認めなかつた。XIV のエタノール溶液の吸収スペクトルを測定した結果 $\lambda_{\text{max}}=598 \text{ m}\mu$, $634 \text{ m}\mu$, であつた。

終りに本研究に対し指導を賜つた東京工大鶴岡信三助教授ならびに御援助を得た張建祥, 陳智雄両工学士に感謝する。また分析をお引受下さつた三井化学青柳栄吉氏に厚く御礼申し上げる。なお本研究の一部は文部省科学研究助成補助金によつて行つた。

(昭和 29 年 9 月 9 日受付)

文 献

- 1) L. Villiger: *Ber.*, **42**, 3529 (1909)
- 2) M. Frey: *Ber.*, **45**, 1358 (1912). *Ger.* 172, 105; *Frdl.*, **8**, 276 (1908) H. Waldmann: *J. pr.* [2], **126**, 250~6 (1930)
- 3) Eckert & Steiner: *M.*, **36**, 181 (1915). *Ger.*

- 228,901; *Frdl.*, **10**, 578 (1913). Steiner: *M.*, **36**, 829 (1915). Eckert: *J. pr.* [2] **102**, 362 (1921). Schilling: *Ber.*, **46**, 1068 (1913). Goldberg: *J. Chem. Soc.*, **1931**, 1771~94. Tatum & Thomson: *Brit.* **364**, 141 (1932). *Brit* **439**, 296 (1934).
- 4) A.H. Hofmann: *M.*, **36**, 807 (1915)
- 5) *Fr.* **831**, 228 (1937)
- 6) *Brit.* **353**, 932 (1930). *Ger.* **594**, 721 (1931)
- 7) *It. P.* **318**, 550 (1934)
- 8) *Ger.* **554**, 647 (1930)
- 9) *Ger.* **579**, 841 (1931)
- 10) M. Frey: *Ber.*, **45**, 1358 (1912)
- 11) H. Waldmann: *J. pr.* [2], **126**, 250~6 (1930)

β-オキシエチルアミノアントラキノン類の新合成法

Studies on the New Synthestic method of β-Hydroxyethylaminoanthraquinones

野 口 昭 雄*

Akio Noguchi

要 旨 1-アミノアントラキノンにクロルギ酸 β-クロルエチルエステルを炭酸ナトリウムの存在でトルエン中で反応させ 1-アントラキノニルカルバミン酸 β-クロルエチルエステル (黄色針状結晶, mp 186°C) を得, これを 30% 水酸化カリウム水溶液で処理し 1-β-オキシエチルアミノアントラキノン (帯褐赤色針状結晶, mp 173~174°C) を得た。

1,4-ジアミノアントラキノンに クロルギ酸 β-クロルエチルエステルを作用させてアントラキノニル-1,4-ジ-(カルバミン酸 β-クロルエチルエステル) (帯褐赤色針状結晶, mp 233~4°C) を得, これを 20% 水酸化カリウム水溶液にて処理して 1,4-ビス-(β-オキシエチルアミノ) アントラキノン (暗青色結晶, mp 224~5°C) を得た。

研究の概要

酢酸繊維素用染料中 β-オキシエチルアミノアントラキノン類の占める位置は大きくその合成法に関しては種々研究されている。

従来 β-オキシエチルアミノアントラキノン類はオキシアントラキノン類とエタノールアミン¹⁾, アミノアントラキノン類とエタノールアミン²⁾, ハロゲンアントラキノン類とエタノールアミン³⁾, アミノアントラキノン類とエチレンオキシド⁴⁾, アミノアントラキノン類とエチレンクロルヒドリン⁵⁾から合成されている。

筆者は Otto⁶⁾ がナフチルアミン類の β-オキシエチル化に用いたクロルギ酸 β-クロルエチルエステル法をアミノアントラキノン類に応用して極めて容易に β-オキシエチルアミノアントラキノン類を合成できることを見出した。その方法は次の式で示される。

(Aはアントラキノン核を表わす。)

本報においては 1-アミノアントラキノン 1,4-ジアミノアントラキノンの β-オキシエチル化について報告する。

従来 1-β-オキシエチルアミノアントラキノンは 1-クロルアントラキノンとエタノールアミン⁷⁾, 1-アミノアントラキノンとエチレンクロルヒドリン⁸⁾ から合成されている。筆者は 1-アミノアントラキノンにクロルギ酸 β-クロルエチルエステル⁹⁾ を炭酸ナトリウムの存在でトルエン中で反応させ 1-アントラキノニル-カルバミン酸 β-クロルエチルエステルを得, これを 30% 水酸化カリウム水溶液で処理し 1-β-オキシエチルアミノアントラキノンを得た。

1,4-ビス-(β-オキシエチルアミノ)-アントラキノンは従来 1,4-ジアミノアントラキノンの酸化エチレン¹⁰⁾, 1,4-ジオキシアントラキノンとリウコ-1,4-ジオキシアントラキノンの混合物にエタノールアミン¹¹⁾ を作用させる等の方法により合成されている。筆者は 1-β-オキシエチルアミノアントラキノンとは全く同じ方法で合成し得

* 東京工業大学染料化学教室 (目黒区大岡山)