特殊硫化染料の構造並に合成に関する研究 (第2報)

Studies on the Constitutions of Some Specific Sulfur Dyestuffs and their Syntheses (II)

Hydron Blue G に就いて

Hydron Blue G

小 野 信 次 郎*
Nobujiro Ono

要旨 第1報に Indocarbon CLX が空気酸化法による精製で脱硫することを報告した。本法に於ては Hydron Blue G の場合に就いて検討し且つその組成を吟味した。

I. 序 言

Hydron Blue G は古く 1909 年 I.G. 社により市販された硫化建染染料で、この系統の染料中最高の堅牢性をもち特に耐塩素性に於てはインダンスレン系の染料に匹敵しうる程である。衆知の如く本染料は *N*-エチルカルバゾールインドフェノールをアルコール性多硫化曹達で加硫して得られるのであるが、その組成並に化学構造に就いては 1930 年に初めて R. Herz 及び V. Weinberg¹⁾ の両氏により推定された。即ち同氏等は 3-アミノカルバゾールより [Herz 氏化合物] [I] を経て得たメルカプチド [II] とクロラニールとの縮合生成物クロロチアゾン [III] を加硫して合成した青色染料とカルバゾールインドフェノール [IV] を加硫して製造する Hydron

Blue R とは分析値及び染色性よりみて同一染料であるとし Hydron Blue R の構造式として [V] 式を推定した。

更に Weinberg は Hydron Blue G の構造はその分析結果よりみて Hydron Blue R の構造式 [V] より類推して [VI] 式で示されるべきであると主張した。

* 日本化薬株式会社染料研究部 (東京都北区志茂町)

しかしその後 Bernasconi²⁾の研究は Weinberg の式を否定し Herz 法による合成染料及び Hydron Blue R の構造式としては夫々 [VII] 式及び [VIII] 式を提唱し亦 Fierz-David³⁾の研究は Bernasconi の式を支持する有力なる証左を与えてより以来 Hydron Blue R の構造式としては一般に [VIII] 式が認められるに至つた。

しかし 1948 年に至り Venkataraman 等⁴⁾は [IX] 式を、又 Zerweck 等⁵⁾は [X] 式を推定し何れも [VIII] 式よりは真実性があるものと推論している。

以上の如く Hydron Blue R の構造に就いては諸家^{1)~7)}により種々検討されているのであるが Hydron Blue G に関しては今日迄上述の Weinberg の研究以外は殆どなく唯だ単に Richard Herz の述懐として「硫黄の分析値に於て Hydron Blue R の場合は Weinberg の結果と異つたが Hydron Blue G の場合は同一結果が得ら

れた」なる一項が Bernasconi²⁾の論文中に引用されているに過ぎない。

筆者は Hydron Blue G は Hydron Blue R の構造式より類推される構造式をとるものと予想するがこれを実験的に確認することにした。

II. 組成に就いて

第1報の Indocarbon CLX の場合は空気酸化法による精製により脱硫して安定なる中間染料を生成し、このものの組成に基いて染料の構造を推定した。

Hydron Blue G の場合に於いても空気酸化法及び酸沈澱法による各精製試料の分析結果を比較検討して染料の本質的な組成を吟味することにした。

(1) 空気酸化法による精製試料の分析 第1報に述べた如く染料 (IG 社の蔽封品) を苛性ソーダ及びハイドロサルハイトにて還元溶解し濾別し濾液に空気を通じて酸化し析出する染料分を濾別し湯洗後順次塩酸、熱水、アルコール、二硫化炭素及びエーテルにて抽出し減圧にて乾燥して分析に供した。

分析結果

$C_{40}H_{24}O_5N_4S_5$
よりの計算値

試料 0.2047 g CO_2 0.4487 g $C\%$ = 59.79 59.98

H_2O 0.0569 g $H\%$ = 3.11 3.02

試料 0.2114 g N_2 12.8 cc $N\%$ = 7.12 7.00

(764.5 mm 13.5°C)

試料 0.1669 g $BaSO_4$ 0.2415 g $S\%$ = 19.87 20.00

残部を酸素とすれば $O\%$ = 10.11 10.00

炭素数を 40 として実験式を求むれば $C_{40}H_{25}O_5N_4S_5$

(2) 酸沈澱法による精製試料の分析 染料をアンモニア水及びハイドロサルハイトにて還元溶解後濾別し濾液に塩酸を加え弱アルカリ性として析出する染料を濾別し十分湯洗した後、前法同様処理し分析試料とす。

分析結果

試料 0.2108 g CO_2 0.4632 g $C\%$ = 59.93

H_2O 0.0601 g $H\%$ = 3.17

" 0.1335 g N_2 7.9 cc $N\%$ = 6.94

(757.2 mm, 13°C)

" 0.2498 g $BaSO_4$ 0.3673 g $S\%$ = 20.19

$O\%$ = 9.77

実験式 $C_{40}H_{25}O_5N_4S_5$

上述の分析試料の染色結果は何れも標準染料との差異は認められず、又分析値も一致することよりみて本染料は空気酸化法による精製により変質しないものと認定される。又分析値より求めた実験式 $C_{40}H_{25}O_5N_4S_5$ は Bernasconi の Hydron Blue R の構造式 [VIII] より類推して求めた実験式 $C_{40}H_{24}O_5N_4S_5$ と大体に於て一致

(VII)
($C_{36}H_{16}O_7N_4S_5$)_n

(VIII)
($C_{36}H_{16}O_5N_4S_5$)_n

(IX)

(X)

することよりみて Hydron Blue G の構造式としては [XI] 式が推定される。従つて Hydron Blue G が Hydron Blue R に比し深色である原因は Weinberg の主張する [VI] 式の如き高加硫によるものでなくカルバゾールのエチル基の影響によるものであることが確認される。

III. 構造に就いて

Hydron Blue G と Hydron Blue R とはそれ等の母体インドフェノール及び分析値よりみてその化学構造は類似の型体をとるものと推定されるので、上述の Bernasconi の Hydron Blue R の構造式 [VIII] を基礎として [IX] 式及び [X] 式に就いて考察したい。

先づ [VIII] 式を不適当なりとする Venkataraman の論旨を要約すれば次の 2 点にある。即ち第 1 に [VIII] 式によれば染料の単位分子が 2 個重合した場合、即ち $n=2$ の場合か或は [VIII] 式に於けるキノン核の※位で炭素—炭素架橋による染料分子の重合が起る場合のみ信頼性があるものとし同氏は染料とその母体であるカルバゾールインドフェノールを夫々ラネーニツケルにて還元した結果同一生成物を得たことによりして染料分子中には炭素—炭素架橋は存在しないことを確認し、第 2 にカルバゾールと 5-ニトロソ-*o*-クレゾール [XII] 或は 6-ニトロソ-*m*-クレゾール [XIII] との縮合によつて得られたインドフェノールを加硫した場合生成染料は Hydron Blue R と色相を異にし且つその染色力が甚しく弱いことを理由に同氏はインドフェノールのキノン核の 4 つの空位が硫黄にて置換された [IX] 式を推定し [VIII] 式より真実性があるものと推論した。

たインドフェノールを加硫した場合生成染料は Hydron Blue R と色相を異にし且つその染色力が甚しく弱いことを理由に同氏はインドフェノール

次に Zerweck 等の主張はカルバゾールのトリクロルチアゾン [III] に於いて塩素の 1 つを安定なメチル基にて置換したジクロルトルチアゾンの加硫生成物は染色力が弱いことを理由に Venkataraman と同様の主旨により [VIII] 式を否定し、更に同氏は 2,3-ジクロル-1,4-ナフトキノン [XIV] から [XV] 式に相当する thianthrene⁸⁾ が得られることを理由に 1,2,4-トリクロ

ル-7-メチルフェノチアゾン [XVI] から [XVII] 式と推定される 2 原子の塩素を含む結晶が得られたことを挙げて Hydron Blue R の構造式として [X] 式を提案した。

今これ等 [IX] 式及び [X] 式に就いて筆者の知見を述べれば Bernasconi の [VIII] 式に於て染料の単位分子中に存在する 2 個の -SH 基が [XVIII] 式に示すように夫々別個の単位分子の -SH 基と disulfide 結合により重合する場合を考えれば Venkataraman が指摘するように $n=2$ の場合のみと限定し或は炭素—炭素架橋による重合の場合を考える必要はないものと推察される。又 [IX] 式によれば分子量 n の増大に伴い -SH 基の生成は著しく減少し斯る場合 [IX] 式に相当する染料がキノン型酸素の存在のみにより硫化ソーダにて溶解するか疑問である。

次に染色性の問題に就いて考察するに先づカルバゾールのトリクロルチアゾン (III) に於ける 3 ケの塩素が夫々活性度に差異あるものと考えれば Bernasconi が Herz 法により合成した染料の構造式 [VII] は十分信頼性あるものと推定される。即ちトリクロルチアゾン [III] を多硫化ソーダにて処理する場合活性な 2 ケの塩素は硫黄にて置換されるが比較的安定な 1 ケの塩素は硫黄置換を受けず加水分解を受け水酸基にて置換されるか或は

置換条件によつては未変化のまま残存するものと考えられる。前述の thianthrene ring 形成の有力な例証として Zerweck が引用した [XVII] 式に相当すると称する塩素2原子を含む化合物の生成は一面に於てクロルチアゾン環の各塩素の活性度に差異あることを裏付けるものと考えられる。

かように考えれば Herz 法に於いて Chloranil の代

(XIX)

(XX)

(XXI)

りに1個の塩素を安定なメチル基にて置換したトリクロルトルキノン [XIX] を反応せしめた縮合生成物ジクロルトルチアゾンを [XX] 式で示せばこのものは活性塩素の1個が既にメチル置換を受けているから多硫化ソーダ処理により硫黄にて置換される塩素は唯1個のみで、他の比較的安定な塩素は水酸基にて置換されることになる。かかる場合は Fierz-David⁹⁾ が最初に指摘したように当然繊維との親和力が低下することが考えられる。従つて染色性を理由にこの種染料の構造としてチアゾン環 [XX] の 1,2,4 の位置が硫黄にて置換された型体をとるものと断ずることは出来た。又カルバゾールとニトロソクレゾールの縮合によつて得られたインドフェノールの加硫の場合も上述の塩素に対応する水素の活性度の差異を考える事により同様の結果が得られるものと想像さる。

即ち要約すれば Venkataraman は上述のメチル基を含むインドフェノールを加硫した場合 Bernasconi の式に従えば [XXI] 式に相当する染料が得られるものと推定しおる如く想像されるが筆者は斯る場合 [XXI] 式に於ける1位或は2位の何れかは空位の構造をとるものと推察する。

次に Zerweck は前述した理由に基き thianthrene ring の存在を推定しているのであるがオルト位に夫々キノ型酸素をもつ 2,3-ジクロル-1,4-ナフトキノ [XIV] の2ヶの塩素と 1,2,4-トリクロル-1-メチルフェノチアゾン [XVI] の各塩素とは活性度に相当の差異あることが考えられ、従つて前者の硫黄置換により

thianthrene [XV] が得られることを理由に後者の加硫により [XV] が得られると推定することは出来ない。殊に又チアゾン [XVI] の何れの位置の塩素が安定なるかはこれを論証することは出来ないが Zerweck の式によればトリクロルチアゾン [XVI] の1及び2位の塩素が活性で硫黄置換をうけ4位の塩素は安定で残存することになるが1位或は2位の塩素が安定なる場合も考えられ斯る場合は thianthrene ring は形成されない。

以上の見解に基き現状に於ては筆者は Hydron Blue R の構造式として Bernasconi の式を支持し Hydron Blue G の構造式として [X] 式を推定する。

IV 染料の合成に就いて

(1) カルバゾール加里の製造 従来カルバゾール加里の製造法に関する文献はカルバゾール加里の製造を目的とするよりも粗アントラセンよりカルバゾールを分離することを目的とするものが多くその方法は次の3法に要約される。

第1報⁹⁾ 苛性加里と 240°C に加熱溶融する。

第2報¹⁰⁾ Paraffin oil を苛性加里と併用して 230~240°C に溶融する。

第3報¹¹⁾ 不活性中性溶剤例えば Solvent naphtha, Naphthalene を併用して、常圧或は加圧下に加熱せしめる。

以上の方法は何れもアントラセンの精製を目的としてカルバゾールを加里塩として分離するものであつて単独にカルバゾール加里を製造する方法としては適當ではない。即ち筆者の追試に依れば、第1法にては直接高温溶融するためタール状物質が副生すること、反応中に昇華し操作的に困難なること、生成カルバゾール加里が堅く固化し中間体として使用するに不便なること、等の欠陥が挙げられる。又第2法及び第3法に於ては苛性加里の使用量を若干節減出来るが製品の純度不良にして適法とは認められない。筆者は純良なカルバゾール加里の工業的製法としてアルコール性苛性加里の特異性を利用する製法を考案した。即ち筆者の製法¹²⁾に依れば苛性加里の使用量は対理論の130%に節減し得、且造塩反応は135~140°C にて円滑に完結し、この場合生成せるカルバゾール加里は沸点140°C のアルコール性苛性加里とシラップ状に混融し特異の状態を示す。斯くして得られるカルバゾール加里は純度良好で、これをエチル化した場合 N-エチルカルバゾールの収量は対理論の94%に達する。又本法によれば従来生成困難とされていたカルバゾール曹達も約70%の収率で得られる。但しこの場合は加里塩の如くアルコール性曹達と黄色のシラップ状を呈

せず白色に固化する。

考案法による製法は次のように操作した。

コンデンサー、温度計及び攪拌器を附した 200 cc の 4 口コルベンに粉状カルバゾール 70 g、苛性加里(85%) 36 g、及びアルコール 70 cc を入れ、約 2 時間還流下に加熱、沸騰すると内容物は糊状を呈するに至る。次いで還流下に一方に於てアルコールを溜出しつつ加熱をつづけて内温を 125°C に昇温した時アルコールの蒸溜を中止する。再び還流下に約 1 時間煮沸した後アルコールを徐々に溜出し、内温が 135~140°C に達すると内容物は急激に体積を縮少して黄色のシラップ状を呈し、カルバゾール加里を生成する。次いでコンデンサー及び攪拌器を外し、密閉して減圧下にアルコールを回収すると内容物は膨脹して脆い多孔質のカルメラ状となる。放冷後これを粗砕し次の工程に使用する。

(2) N-エチルカルバゾールの製造 所定のオートクレープに上述のカルバゾール加里及びベンゾール 100 cc を仕込み、次いで塩化エチル 33 g を加え加熱して内温 110°C、5 気圧下に約 10 hr 保つた後常温に冷却し内容物を濾別する。残渣を 50 cc のベンゾールにて 3 回加温浸出し、濾別して得たるベンゾール抽出液を合してベンゾールを溜去する。次いで内容物を 80°C に加熱し別器に流し込み、冷却後粉砕する。収量は 77 g (対理論 94%) で融点 66~67.5°C。これをアルコールより再結晶すれば融点 68°C となり文献に一致する。

尙 P.B. Report¹³⁾ によれば次のような特異な方法によりエチルカルバゾールを製造している。即ちカルバゾール加里の製造の場合溶媒としてエチルカルバゾールを使用する方法でカルバゾール、エチルカルバゾール及び苛性加里を 270°C に加熱熔融して造塩し、これに塩化エチルを吹込んでエチル化を行い 98% の収率でエチルカルバゾールを得ている。

(3) インドフェノールの製造 N-エチルカルバゾール 19.5 g を -25°C に冷却した 95% 硫酸 200 g 中に添加して溶解しておき、別に同様に p-ニトロフェノール 12.9 g (対理論の 5% 過剰) を -25°C に冷却せる 95% 硫酸 120 g 中に少量宛添加して溶解しておきこれに前記のエチルカルバゾールの硫酸溶液を内温を -25°C に保ちつつ注入する。約 20 分攪拌後内容物を氷水 1000 cc 中に注出して沈澱を析出せしめる。その間の温度は -3°C 以下に保つよう氷片を追加する。次いで沈澱を濾別し氷水にて洗った後沈澱を氷水 1000 cc 中に投入し、0°C 以下に保つて約 30 分間攪拌後速かに濾別し可及的に酸分を除去する。沈澱を更に氷水 1000 cc 中に入れ激しく攪拌して沈澱を十分に分散させた後、これに炭酸

ソーダ溶液を加え弱アルカリ性とし約 5 時間攪拌を続ける。その間時々試験紙にて液性を検べ常に弱アルカリ性に保つ。斯くして完全に脱酸せる沈澱を濾別し水洗後減圧にて乾燥する。外觀は赤紫色の粉状を呈し収量 28 g、対理論の 94% の収率である。

P.B. 法¹⁴⁾ に依れば複雑な操作法でインドフェノールをリウコ体として分離している。即ち同法によれば上述の縮合硫酸溶液を鉄分を含む水中に注出して還元してリウコ体として分離し、更にこれを密閉容器内で硫化ソーダ溶液にて溶解後順次 Leucht gas、窒素ガスにて処理して不溶解物を析出沈降させて濾別し、濾液を酸性にして再びリウコ体を析出させて分離している。

併し筆者の行つた製法でも、インドフェノールが酸性に於て変質し易いことに留意し脱酸の場合上述のように低温にて行えば I.G. 品に十分対抗しうる染料が得られる。

(4) 加硫 コンデンサー、温度計及び攪拌器を備えた 3 口コルベンにアルコール 180 cc、60% 硫化ソーダ 35 g 及び硫黄 52 g を入れ、加温して内容物を溶解させた後常温に冷却し、これにインドフェノール 30 g を添加して約 1 時間常温にて攪拌した後 160 時間還流下に加熱して加硫を行う。次いでアルコールを蒸溜した後温湯を加えて別器に移し全容を 800 cc とし、これに結晶硫化曹達 14 g を加えて 60°C に加温して遊離硫黄を溶出し、濾別後十分に湯洗し 100°C にて乾燥する。37 g の染料が得られ、染色の結果、色相は標準染料に大体一致する。

かくして得られた染料を上述の空気酸化法により精製し窒素及び硫黄の分析を行い、次の結果を得、標準染料の分析値と一致することを認めた。

分析結果

試料	0.1981 g	N ₂	6.1 cc ^(764 mm) _{17°C}	N% = 7.13
"	0.2673 g	BaSO ₄	0.3906 g	S% = 20.07

(昭和 29 年 8 月 11 日受理)

文 献

- 1) V. Weinberg: *Ber.*, **63**, A, 118 (1930)
- 2) Bernasconi: *Helv.*, **15**, 287 (1932)
- 3) Fierz-David: *J.S.D.C.*, **51**, 50 (1935)
- 4) Shah, Tilak, Venkataraman: *Proc. Indian Acad. Sci.*, **28**, 111 (1948)
- 5) Zerweck, Ritter, Schubert: *Angew. Chem.* **60** A, 141 (1948)
- 6) 柴田, 西: 工化, **38**, 102 (昭 10)
- 7) 樽山: 大阪市立工業研究所報告第 8 巻 (昭 18)
- 8) Brass, Köhler: *Ber.*, **55**, 2543 (1923)
- 9) C. Graebe; *Ann.*, **202**, 22 (1880)
- 10) E.P. 233 734 (1925)
- 11) E.P. 236 170 (1925)
- 12) 筆者: 日本特許, 137474 (昭 15)
- 13) P.B. 77764, Frame 197
- 14) P.B. 25628, Frame 4061