1,4-ナフトキノの利用に関する研究 (第3報)

Studies on the Utilization of 1,4-Naphthoquinone (Ⅲ)

1,4-ジオキシナフタリンモノメチルエーテルの合成および それよりの分散アゾ染料について

On the Synthesis of 1,4-Dihydroxynaphthalene-monomethylether and
derived Dispers Azo Dyes.

黒木 宣彦*・井上 聡*・北尾 弟次郎*・小西 謙三*

Nobuhiko KUROKI Akira INOUE Teijiro KITAO Kenzo KONISHI

要 旨 1,4-ナフトキノンをメタノール溶媒中で、塩化第一スズと混合し、これにメタノール性塩酸を滴下し、還元とメチルエーテル化を同時に行い、一工程で比較的好収率で1,4-ジオキシナフタリンモノメチルエーテルを合成した。このものはアルカリ性では空气中で直ちに二量化して(Ⅳ)を生じ青色に変化するので、水素気流下でカセイソーダ溶液に溶解し、それぞれアニリン、*p*-ニトロアニリン、*p*-アミノベンゼンスルホンアミド、*p*-アミノアセトアニリドのジアゾ化合物とカップリングせしめて赤色系の分散染料(Ⅲ)を合成した。これらのアセテート、ビニロン、アミランへの染色を試みた結果ベンゼン核上の置換基 x (H , NO_2 , SO_2NH_2 , $NHCOCH_3$) が染色性、鮮明度、特に鮮明度に効果を及ぼすことを知った。ニトロ体が最もくすみが多く、未置換体が最も鮮明であり、アセチルアミノ体がこれについて良好であつた。

I. 緒 言

無水フタル酸製造の副生物である1,4-ナフトキノ (Ⅰ) を合成繊維用染料へ利用する目的で著者らはまず1,4-ジオキシナフタリンモノメチルエーテル (Ⅱ) を従来の方法を改良して1,4-ナフトキノより一工程で合成した。このものの従来の合成方法はまず1,4-ナフトキノンを還元して1,4-ジオキシナフタリンとし、これをメタノール中でヨウ化エチルとカセイカリでメチルエーテル化¹⁾するか、またはメタノール性塩酸中に1,4-ジオキシナフタリンを溶かし、塩酸が18%のときは室温で、3%のときは煮沸することによりメチルエーテル化を行うドイツ特許²⁾がある。また最近では1,4-ナフトキノ、塩化第一スズ、オキシ塩化リンおよびメタノールを用いてナフトキノから一工程で合成する米国特許³⁾があるが、著者らは前のドイツ特許の方法を改変して次のごとく一工程で合成した。すなわち1,4-ナフトキノ、塩化第一スズ、メタノールの混合物にメタノール性

塩酸を滴下し還元とメチルエーテル化を同時に行つた。用いたメタノール性塩酸は還元消費された後なお約3%のメタノール性塩酸が溶媒として残るごとく計算した濃度のものを用いた。この場合の収率は精製して約63%であつた。先の特許においては還元工程が約70%、エーテル化工程が約60%だから著者らの方法が有利である。

この1,4-ジオキシナフタリンモノメチルエーテルはアルカリ性では直ちに酸化二量化されて Russig Blue (または Russig Indigo)⁴⁾ (Ⅳ) と呼ばれる青色物質となる。(著者らはこの性質を利用して繊維にまず1,4-ジオキシナフタリンモノアルキルエーテルを吸着せしめた後繊維内で酸化二量化せしめる特許染色法によつて青色ビニロン用染料として非常に好成果を得た⁵⁾)。それゆゑ水素気流下で1,4-ジオキシナフタリンモノメチルエーテルをカセイソーダに溶解し、それぞれアニリン、*p*-ニトロアニリン、*p*-アミノベンゼンスルホンアミド、*p*-アミノアセトアニリドのジアゾ化合物とカップリングせしめ赤色系の分散アゾ染料 (Ⅲ) を合成し、アセテート、

*大阪府立大学工学部応用化学教室(堺市百舌鳥東之町)

ビニロン、アミランの三繊維への染色を試みた。

染色性はベンゼン-アゾ-ベンゼン型のアゾ染料 (V) に比し劣っていた。鮮明度はいずれの繊維上でも $X=H$, CH_3CONH , SO_2NH_2 , NO_2 の順である。ニトロ体はきわめてくすみが多く、ことにアミラン、ビニロン上のくすみは著しかった。これらの差異は色度解析により一義的に表現した。

カップリング成分としてナフチルアミンを用いたものはアセテート上の日光堅牢度がきわめて悪い (1級) ことはよく知られているところであるが、IIを用いたときはやや日光堅牢性は良好である。しかしビニロン、アミランより劣っていることは注目に値する。

II. 実験の部

(1) 染料中間物の合成

1,4-ジオキシナフタリンモノメチルエーテル 1,4-ナフトキノ 15.8g (0.1 mole), メタノール 120cc 塩化第一スズ 27.0g の混合物を湯浴上でかきまぜつつあたため、これに 29%メタノール性塩酸 45g を徐々に滴下すると淡黄色透明液となる。なお約 2 hr 煮沸をつけ、放冷後水を加えて結晶を析出させ、ろ過、水洗、乾燥して白色結晶 16.6g (理論の 99.5%) mp 113~23°C を得た。これをベンゼンで再結晶すると mp 128~9°C となり、収量は 11.0g (理論の 63.2%) であった。このものは先のドイツ特許³⁾に従って合成したものと混融しても融点降下をみとめなかった。

アニリン 市販品を新たに蒸留して bp 183~4°C のものを用いた。

p-ニトロアニリン 市販品をアルコールより再結晶して mp 146~7°C のものを用いた。

p-アミノベンゼンスルホンアミ

D⁶⁾ 新たに蒸留したクロルスルホン酸 150g に 12~15°C でアセトアニリド 34g を流水で外部を冷やしながら徐々に加え、2 hr, 60°C に加熱後水中に於て析出する p-アセトアミノベンゼンスルホンクロリドをろ過、水洗し、直ちに適当量の水を加えてどろ状となし、15%アンモニア水 65cc を一時に加え、強くかきまぜると反応が起り液は固化する。かくはんを続けながらそのまま放冷して、ろ過、水洗、乾燥後、水-アルコール (1:1) で再結晶して mp 213~4°C の白色結晶 (p-アセトアミノベンゼンホンアミド) 28g をえた。このアセチル化物を 15%塩酸 150cc と沸騰水浴上で 30min 加熱した後、放冷して析出する結晶をろ過し、溶解し、正確に炭酸ナトリウムで中和して弱酸となる程度となし、析出する白色結晶を水-アルコール (1:1) から再結晶した。収量 20g (mp 163~4.5°C)。

p-アミノアセトアニリド⁷⁾ p-ニトロアニリンをその 2 倍量の無水酢酸と反応せしめてえた p-ニトロアセトアニリドを鉄-酢酸で還元した。mp 162°C の白色結晶。

(2) アゾ染料の合成 アゾ染料は 1,4-ジオキシナフタリンモノメチルエーテルのカセイソーダ溶液に水素を十分通しながら対応ジアゾニウム塩水溶液を滴下してカップリングを行わしめて製造した。

ジアゾ化は塩酸酸性で常法⁸⁾によつて行つた。得られたジアゾニウム塩溶液は適当に水でうすめた後、過剰の亜硝酸を尿素で分解してからろ過し、水冷した 1,4-ジオキシナフタリンモノメチルエーテルのアルカリ性水溶液中に水素気流下で徐々に滴下すると滴下と同時にカップリングが起りアゾ染料を生じていく。滴下後約 1 hr かきまぜた後、水でうすめ、生成した染料はろ過、乾燥後ベンゼンから再結晶した。

製造した染料および諸性質は第 1 表に総括した。吸収極大値は 1/50,000 M/l, 85%エタノール溶液の可視部吸収スペクトルを日立分光光度計 DPU-2 型で室温で測

第 1 表 1,4-ジオキシナフタリンモノメチルエーテルのカップリング成分とするアゾ染料

No.	III	収率 (%)	染料の色	mp °C (未補正)	N %		吸 収 極 大 値 ^{c)}	
					測定	計算	λ_{max} (m μ)	$\epsilon_{max} \times 10^{-4}$
1	X=H	90 ^{a)}	暗い赤茶	134~5 ^{b)}	9.85	10.07	530	1.945
2	NO ₂	91 ^{a)}	暗い赤茶	241~3 ^{b)}	17.01	17.38	515	1.940
3	SO ₂ NH ₂	91 ^{a)}	暗い赤茶	234~8 ^{b)}	11.47	11.76	520	2.105
4	HNAc	91 ^{a)}	暗い赤茶	229~31 ^{b)}	12.11	12.53	540	2.375
5	Vd ¹⁾	7.4	赤	163~3.5	17.91	17.83	490	3.290

a) 粗製品の収率
ノール溶液より測定

b) 8 ベンゼンより再結晶
d) 比較のため示す

c) 1/50,000 M/l 85% エタ

定した際の吸収極大値を示した波長 $\lambda_{\max}$, およびその波長における分子吸光係数 $\epsilon_{\max}$ を示した。

各アゾ化合物の可視部吸収スペクトルは第1図のごとくであり、(Ⅲ)のXとして電子吸引性の置換基(ニトロあるいはスルホンアミド基)を有するときは最大吸収波長は短波長側へ、また電子供給性の置換基(アセチルアミノ基)を有するときは長波長側へ移動することがみとめられた。

第 1 図

(3) 染色および結果 用いた布は 100%ビニロン平織布, 100%アセテートつやけし平織布, 100%アミランつやけし平織布である。

染色は次のごとく行つた。すなわち染料, 分散剤(タモール)各 0.10g をメノウ乳鉢中に入れ, 蒸留水二, 三滴を加えてしめらせて後よく乳棒ですりつぶしペースト状となし, 後 40cc の蒸留水で染色ビーカー中に流し出し, 80°C に加熱した水浴上で布各 2g を入れるときガラス棒でかきまぜつつ 1 hr 染色を行つた。1 hr 後に布をとり出し水でよくゆすいでからしぼり, つるして乾燥した。染色結果および堅ロウ度試験結果は第2表および第3表に示した。なお, 比較のためセリトンスカーレット B に相当するモノアゾ化合物(V)の結果も示した。

色調は日本色彩研究所「色の標準」⁹⁾によつた。なおこれらの染色物の色を一義的に表現するため色度解析を行つた。その結果は第4表に示した。

染色性はセリトンスカーレット B に相当するアゾ化

第2表 1,4-ジオキシナフタリンモノメチルエーテルをカップリング成分とするアゾ染料の染色結果

No.	染料	アセテート			ビニロン			アミラン		
		色調	染色性	鮮明度	色調	染色性	鮮明度	色調	染色性	鮮明度
1	Ⅲ X=H	こい紫味赤	4	4~5	明るい紫味赤	3	3	こい赤紫	4	4
2	NO ₂	紫味赤	2	2	にぶい赤紫	1~2	1~2	暗い赤紫	3	3
3	SO ₂ NH ₂	紫味赤	3	3	にぶい赤紫	2	2	紫味赤	3~4	3~4
4	HNAc	こい赤紫	3	3	赤味紫	2	2~3	こい赤紫	3~4	3~4
5	V	赤	4	4	赤	2~3	3~4	赤	4	3

第3表 1,4-ジオキシナフタリンモノメチルエーテルをカップリング成分とするアゾ染料の堅ロウ度試験結果

染料 No.	アセテート			ビニロン			アミラン		
	洗たく 90° (級)	摩擦 (級)	日光 (級)	洗たく 90° (級)	摩擦 (級)	日光 (級)	洗たく 90° (級)	摩擦 (級)	日光 (級)
1	3	3	3	2~3	3	4	3	2	4~5
2	3	3	3	2~3	3	4~5	3	3	4~5
3	3	2	3	2~3	3	3~4	3	2	4~5
4	3	3	2	2~3	3	3~4	3	3	4~5
5	3	3	4~5	2~3	3	4	3	3	4~5

第4表 1,4-ジオキシナフタリンモノメチルエーテルをカップリング成分とするアゾ染料染色布における測色値**

染料 No.	布 (平織布)	C.I.E. 表色法			単色記法		色差 ΔE
		x	y	明度 Y(%)	主波長* λd(mμ)	純度 Pe(%)	
1	アセテート	0.4743	0.2548	10.00	495.7 c	55.5	13.04
	ビニロン	0.3874	0.2510	17.60	501.7 c	40.3	
	アミラン	0.4287	0.2756	8.73	495.0 c	38.8	
2	アセテート	0.3735	0.2860	16.70	496.7 c	24.0	25.68
	ビニロン	0.3388	0.2995	19.83	497.1 c	12.2	
	アミラン	0.3577	0.2928	11.87	497.4 c	18.3	
3	アセテート	0.4561	0.2651	13.47	495.3 c	48.0	5.24
	ビニロン	0.3568	0.2623	14.23	506.0 c	30.3	
	アミラン	0.4372	0.2781	11.57	494.9 c	29.3	
4	アセテート	0.3928	0.2345	7.70	504.0 c	48.5	13.96
	ビニロン	0.3330	0.2324	11.87	533.6 c	38.1	
	アミラン	0.3753	0.2500	7.20	504.0 c	38.8	
5	アセテート	0.5098	0.3009	7.07	635.0	50.1	17.76
	アミラン	0.4383	0.2966	6.87	493.0 c	32.3	
アセテートブランク		0.3199	0.3272	80.23	576.0	5.6	
ビニロンブランク		0.3196	0.3299	88.66	572.6	6.2	
アミランブランク		0.3203	0.3296	72.66	572.5	6.3	

* 主波長 λd のうち c とあるのは補色主波長を表わす

** 光源は c 光源

物(V)でアセテートを2%染めした際にえられる濃度を4級とし, これより濃厚な色調に染まるものを5級, これよりやや劣るものを3級, やや染色性を有するもの

第 2 図

第 3 図

第 4 図

を2級, ほとんど染着しないものを1級とした。鮮明度も同様にVを標準として評価した。染色可検布の検査はすべて眼との距離を60cmとして北側の窓際の光線の下

第 5 図

第 6 図

で肉眼で判定した。

分光反射率測定には日立分光光度計 DPU-2 型 (反射装置 R-3 型) を使用し, 試料は back effect を避ける意味で4枚たたみにして測定した。分光反射率曲線は第2~7図のごとくなる。

これらの曲線から C.I.E 表色法による C 光源に対する 30 選択座標について三色刺激値および三色彩数を求めた。しかしこれでは観念的に色を考えるとき不便であるのでさらに C.I.E 色度図 (第8表に示す) を作成し, それより主波長 (λ_d) および刺激純度 (飽和度 Pe) を計算した。

このようにして求めた C.I.E 表色系における三色刺激値は完全拡散面における C 光源に対する刺激値 (X_c ,

第 7 図

Yc, Zc) に変換の上 munsell Value function を適用した視神経繊維興奮量 (Vx, Vy, Vz)⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾ に変換し (Vx-Vy) および (Vz-Vy) より与えられた Adams の chromatic value diagram における色度座標を得る。ここで染料 No. 1 (Ⅲ の X=H) のアセテート染めを標準として、それぞれの染色布との色差を

$$\Delta E = 40 \{ (0.234Vy)^2 + [4(Vx-Vy)]^2 + [0.44(Vz-Vy)]^2 \}^{1/2}$$

の式より N. B. S. の色差単位に近似の値として求めた⁽¹¹⁾⁽¹³⁾。

第2表より一般にアセテート、アミランは染色性、鮮明度ともに比較的よいが、ビニロンはあまりよくなかった。また、ジアゾ成分がアニリン (No. 1) のときは染色性、鮮明度ともに最もよく、*p*-アミノアセトアニリド、*p*-アミノベンゼンスルホンアミドがこれにつぎ *p*-ニトロアニリンは最も悪く、くすみが多かつた。このように置換基のないものが最も良好で置換基のあるもの、特にそれが電子吸引性基の場合にはそれだけ多く劣ることは興味あることである。

第4表の測色値によると主波長は 494.9~533.6mμ の補色主波長の赤紫系統の色であることを示し、また明度、および刺激純度にも相当の差があり、したがって色差はやはりほとんど 12 以上で N. B. S. 単位と染色上の色差用語との関係⁽¹²⁾⁽¹³⁾によると大部分のものが“多大”の色差を有していることになる。ただ染料 No. 3 のアセテート染めのものだけ 5.24 と“感知せられる程度”であり、肉眼観察で最もくすみが多くて悪かつた染料 No. 2 (Ⅲ の X=NO₂) は三繊維とも最も色差があり、特にビ

第 8 図

ニロン染めは純度 12.2, 色差 40.60 となっており、肉眼観察の場合とよく一致している。

洗たく、摩擦堅牢度は JIS-K 4002 により、日光堅牢度は島津製フェードテスターを用い青色標準布との比較による級数を示した。

これらの堅牢度試験結果によると洗たく、摩擦堅牢度はともに標準染料 (V) と同程度である。日光堅牢度はアミラン上が最もよく、ビニロンがこれにつぎアセテート上が最も悪く従来の市販分散染料ではアセテートが最もよかつたのと対照的である。

III. 総 括

本報告の結果を総括すると次のごとくなる。

- 1, 4-ジオキナフタリンモノメチルエーテルの合成法として従来の合成法を改変し、1, 4-ナフトキノンより一工程で合成することができた。
- このモノメチルエーテルをカップリング成分とするアゾ染料はアセテート、アミランに対して染色性、鮮明度ともに比較的良好であるが、ビニロンに対してはあまりよくなかつた。
- また、ジアゾ成分が置換基のないときその染色結果は最もよく、置換基のあるもの、特にそれが電子吸引性基の場合、良好でない。
- 染色布の色度解析によつて肉眼観察の結果を数量的に表現しえた。
- ナフタリン核を有する分散染料ではビニロン、アミランはアセテートに比しその日光堅牢度がよいことをみとめた。

6. これらの染料の吸収スペクトル結果より電子吸引性基によつて短波長側へ、また供給性基によつて長波長側へ最大吸収波長が移動することをみとめた。

(日化第8年会にて講演 昭和30年4月東京)

本研究費の一部は文部省試験研究費によつた。ここに深く感謝の意を表する。(昭和31年3月14日受理)

文 献

- 1) F. Russig: *J. Prakt. Chem.* [2] **62**, 50 (1900)
- 2) B. A. S. F.; G. P. 173, 730: *Frdl.* VIII, 165
- 3) G. A. Fc; U. S. 2, 572, 822: *C. A.* **46**, 3571 (1952)
- 4) F. Russig: *J. Prakt. Chem.* [2] **62**, 53 (1900)
- 5) 黒木, 北尾, 小西: 工化誌投稿中

- 6) 邦訳 Org. Syn. 合冊 I. 9
山口: “実験有機化学” p. 460, 349 (1944) 東京
- 7) Bülow: *Ber.* **33**, 191 (1900); *Beilstein.* XII, 94
- 8) K. H. Saunders: “The Aromatic Diazo Compounds & Its' Technical Application” p. 3 (1949) London
- 9) 日本色彩研究所: 「色の標準」 1951 東京
- 10) E. Q. Adams: *J. Optical Soc. Am.* **32**, 168 (1942) D. Nickerson: *Am. Dyestuff Reprtr.* **39**, 541 (1950)
- 11) G. L. Buc: *Am. Dyestuff Reprtr.* **41**, 353 (1952)
- 12) E. I. Stearns: *Am. Dyestuff Reprtr.* **40**, 563 (1951)
- 13) 安達, 萩原: 有合化 **11**, 2 (1953)

正 誤 訂 正

14 卷 8 号

通頁	訂正箇所	誤	正
482	第5表2-ニトロ化欄	38	38.5
485	第7表(<i>p</i> -X-o-NO ₂ -C ₆ H ₃ Br)	(4-X-2-NO ₂ -C ₆ H ₃ Br)	
〃	第8表	RC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ CO ₂ H-4	RC ₆ H ₄ C ₆ H ₄ CO ₂ H-4
487	右上2行	H. Pollack	H. Pollock
497	右上2行	土屋敦毅	土屋敦彦
〃	第6表中段	硫酸着色試は酸相, 炭化水素相の2項	のみにかゝる
〃	第6表	ベンゼン硝化級酸相 > 2	< 2
〃	〃	イオウ化合物	不含
498	第7表	キシレンの工業的酸化剤とその主生成物からの生成物	キシレン類の工業的酸化法とその主生成物
〃	〃 左欄	酸化剤	酸化法
〃	〃	酸化剤と空気-液相行間に区画線引く	
〃	右上7行	インメリ……	インメリ……
〃	〃 15行	二途	二兎
〃	〃 21行	<i>p</i> -ラキシレン	<i>p</i> -キシレン
499	第9表水素消費量左列	SCF/D	SCF/B
500	右下16行	単位	ユニット
502	第16表	* ……触媒法価	* ……触媒法
	脚注	**格基準	**価格基準
503	左上10行	石炭ガス化の	石炭よりの炭化水素合成の
〃	右上7行	御高評	御高教
508~13	吉田氏報文中	比吸光, 比吸光値, 比吸光曲線および図中の log ε ₀ はそれぞれ吸光度, 吸光度の値, スペクトル, log E と訂正, なお同氏前報 (11 卷 8 号) 中の同じ語句も同様訂正	

通頁	訂正箇所	誤	正																				
509	右上7行	比吸光係数	吸光度																				
510	左上10行	<C≡C<	<C=C<																				
〃	左上20行	の紫外部比吸光 ε ₀ ($\frac{\log I_0/I}{d}$, ただし d=1cm) は	の液層の厚さ 1 cm における吸光度 E=log I ₀ /I (ただし測定には 0.5 cm のセルを使用) は																				
〃	同氏前報 (11 卷 8 号) の各試料の比吸光 ε ₀ (但し ε ₀ = $\frac{\log I_0/I}{cd}$, C=1) も同右																						
512	右上25行	吸光係数	不純物の吸光度																				
513	文献 2)	: Ann. Chim. anal	: Chim. anal.																				
514	図第1段																						
516	右下14行	計算値 3.75	計算値 3.49																				
524	第3表	<table border="1"> <thead> <tr> <th>ナツセン</th> <th>%</th> <th>ナツセン</th> <th>%</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>212,862</td> <td>60.1</td> <td>235,530</td> <td>66.5</td> </tr> <tr> <td>107,316</td> <td>30.3</td> <td>96,337</td> <td>27.2</td> </tr> <tr> <td>34,001</td> <td>9.6</td> <td>22,313</td> <td>6.3</td> </tr> <tr> <td>354,179</td> <td>100.0</td> <td>354,180</td> <td>100.0</td> </tr> </tbody> </table>	ナツセン	%	ナツセン	%	212,862	60.1	235,530	66.5	107,316	30.3	96,337	27.2	34,001	9.6	22,313	6.3	354,179	100.0	354,180	100.0	
ナツセン	%	ナツセン	%																				
212,862	60.1	235,530	66.5																				
107,316	30.3	96,337	27.2																				
34,001	9.6	22,313	6.3																				
354,179	100.0	354,180	100.0																				

14 卷 9 号

542	右下5行	PVP, を中心	PVP を中心
〃	〃 4行	人工血液	人工血シヨウ(漿)
545	第3図中	シクロヘキササン	シクロヘキサノン
561	左下6行	から結晶して	から再結晶して
563	右上16行	ニトロベンに	ニトロベンゼンに
〃	右下8行	mp 289~1°C	mp 289~91°C
571	左下4行	(対前年14%)増,	(対前年14%増),
573	左下6行	乾留工業の部門	乾留工業の7部門
575	右上4行	(前出第5表参照)	(前出第6表参照)