F. 複素環式化合物

Heterocyclic Compounds

横 手 正 夫*

Masao Yokote

合成染料と芳香族複素環式化合物とは極めて関係が深い。チアゾール染料、ピラゾロン染料、キサンテン染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料、硫化染料、キノリン染料、アクリジン染料、インジゴ型の染料、フタロシアニン類は複素環を含み、アントラキノン染料の中にも多種多様の複素環式化合物がとり上げられている。又、スチルベン染料のミカドオレンジのような大きい環、金属錯化合物、水素結合による環、フタレイン染料やカーボニウム染料の中に見るようなカルボン酸、スルホン酸からの環など複素環類似のものもある。このように合成染料と複素環式化合物との関係は複雑多岐にわたっているが、中間物の場合は問題が多少簡単になる。これは以上に挙げた染料に於て、染料合成の最終段階で縮合によつて複素環をつくる場合が多く、炭素のみからなる同構体を合成するよりも容易に得られるために商品として製造せられていると考えられるものが多いからである。複素環を有することに意義を見出して、複素環を有する原料、中間物から合成の困難なこと、原料の高価なこと等の障害を克服してつくられている染料は比較的高級なものに属して、アントラキノン染料（建築染料、合成繊維用染料、酸性染料等）、堅牢な直接染料、蛍光染料等に多いのも当然である。

原料として使用せられる複素環式化合物としてはピリジン、ピリジンの同族体、キノリン、キナルジン、イソキノリン、アクリジン、カルバゾール等のタール中の塩基成分が先ず考えられるがカルバゾールが硫化建築染料、ナフトール染料等に用いられる以外にはピリジン、キノリンの同族体が感光色素の原料となるくらいであり利用の程度は低い。ピリジン、キノリン類からも有用な染料に導きうる筈であるが、タール中の塩基成分の工業的分離が行われ安価に供給しうることが必要であり、一方、含窒素芳香核がカチオノイド試薬に対して反応性に乏しいことも応用範囲を限定する。その他、フラン、チオフェン、ピペリジン、チアゾール、ピラゾール、イミ

ダゾール、ピリミジン等の酸素、硫黄、窒素を1個または2個以上含んだ5環または6環の化合物もあるが、染料の原料として用いられることは少く、出来上つた染料なり中間物なりの構造の中に含まれている程度である。

以下、窒素を芳香環に含む中間物について簡単に記して見る。このような中間物或は染料を合成する一般的な方法としては、

- (1) Skraup 反応：ピリジン環をつくる反応
- (2) *o*-キノンと*o*-ジアミンとを脱水縮合する反応
- (3) 芳香族アミンと芳香族ハロゲン化合物とのイミド縮合、次でカルバゾール化
- (4) *o*-ジカルボン酸或はペリジカルボン酸とアミン類との縮合：無水フタル酸、ナフタル酸、ナフタリン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、ペリレンテトラカルボン酸等に適用せられる。

等があり芳香族アミン、カルボン酸、ニトリル、*o*-キノン、ホルムアミド等が原料中での立役者である。これ等は簡単な反応とも言えないが炭素環のみの多環化合物をより簡単なものから合成して行くことは更に困難なことが多い。

これ等の中間物の主なものを環の数により分類して若干の説明を加えて見る。その何れが重要であるか、問題点となるかは、原料、助剤の経済的事情にもよるし、繊維の進歩発展など応用方面の変遷に伴う変化もあると考えられる。

I. 芳香環1個のもの

塩化シアヌルは建築染料、直接染料、蛍光染料の各方面に広く使用せられ重要な中間物となつて来た。これに就ては別の所で詳細に記されると思うので省略する。ピリジンのモノ-、ジ-カルボン酸類からは有用な染料が得られても良いと考えられる。キノリン酸(ピリジン-2, 3-ジカルボン酸)から得られるフタロシアニン同構体は赤味を帯びている。

II. 含窒素3環化合物

* 日本大学工学部工業化学科（千代田区神田駿河台）

アザアントラキノンについては 13 巻 2 号に詳説した如くであり、これから多数の染料が得られているが有望なものは少い。上記の綜説で省略したジアザアントラキノンについて簡単に記して見る。

I.G. ではナフタリンの *o*-アミノ-カルボン酸からジアザフェナントレン、ジアザアントラセンの類(ベンゾキナゾリン類)を合成し、酸化してこれ等のキノンを得²⁾、又クロル誘導体から各種の建染染料を得ている²⁾。一例をあげれば、[A]は極めて美しい緑色建染染料(スレングリーン 4 G より青味が強く美しい)であるが耐光堅牢度は低く、酸化して青灰色の [B] となる。

ベンゾキノリン類にはナフトール染料の下漬剤として使用せられていた [C] の類がある。

この他 3 環式のものにカルバゾールがあり染料中間体として実用せられていることは周知に属し、ナフトール酸イミドからは有用な螢光染料が得られている。

III. 含窒素 4 環化合物

(1) アザナフタセンの類

a) 2(N), 3-ピリジノ・アントラキノン [D] [D] は 1-クロル-2-アミノアントラキノンに Skraup 反応を適用、次で脱ハロゲン反応により合成する³⁾。1-メチルアミノ-[D]⁴⁾、5-又は 8-ベンゾイルアミノ-[D]⁵⁾、5-又は 8-1'-アセチルアミノ-6'-アントラキノニル-[D]⁶⁾ が建染染料として得られている。

b) 5-アザナフタセン-6, 11, 12-トリキノ [E] 1, 4-ナフトキノとアントラニル酸を縮合して得られる橙黄色建染染料であり⁷⁾ 2-メトキシ-又は 2-ヒドロキシ-[E] は赤色である⁸⁾。Ebel, Steigerwald は [F] を

得ている⁹⁾。

c) 1, 3-ジアザナフタセン-6, 11-キノ [G] 2-アミノ-3-シアンアントラキノンとアルデヒド類を縮合して合成する¹⁰⁾。又、アントラキノンの 2-アミノ-3-カルボン酸からも得られる¹¹⁾。4-クロル-[G] とアミノ-アントラキノン類を縮合して多くの建染染料が得られている^{10) 11)}。

(2) アザベンスアントラセンの類

a) ピリドノ・アントラキノン 黄乃至橙色の建染染料で耐光堅牢度は良いがソーダに弱い¹²⁾。

あり、更に 6-位に -OH の入ったアントラパープリン- α -キノリン等の酸性媒染染料がある。

c) 2(N), 1-ピリジノ・アントラキノン 3, 4-位に -OH の入ったアリザリブル類の多数の有用な酸性媒染染料がある。3, 4-位を酸化してキノンの形にして *o*-ジアミン類と縮合すれば建染染料が得られ¹³⁾、ホルムアミドと反応させればジピリジノ・インダンスロンが得られる¹⁴⁾。2(N), 1-ピリジノ・アントラキノンのハロゲン化物とアミン類の縮合により多数の建染染料が得られている。銅後処理により極めて堅牢な染色を与え、色相は黄、緑、青、紫、褐色等豊富である¹⁵⁾。

d) ジアザベンスアントラキノン (ピリミジノアントラキノン) [K] 1-アミノ-2-シアンアントラキノンとホルムアルデヒドから合成せられ¹⁶⁾、2, 4-ジクロル-[K]、4-クロル-2-フェニル-[K] は 1-アミノ・アントラキノンと縮合して橙色染料を与え、其他多数の染料が得られている¹⁶⁾。

e) ピラジノ・アントラキノン [L] インダンスロンの酸化により¹⁷⁾、又は 1, 2-ジアミノ・アントラキノンとシュウ酸から合成する¹⁷⁾。-OH をクロルに変えて種々の染料に導きうる¹⁸⁾。例えば、[M] は日光と塩素に堅牢な緑黄色建染染料であり、[N] はスレンブリリアントスカーレット RK である。

(3) アザピレンの類 ピレンを酸化してナフタリン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸とし¹⁹⁾、その無水物又はイ

ミドから多数の建染染料が得られている²⁰⁾。例：[O], [P]

(4) アザベンズアンスロン類 アザベンズアンスロンに就ては本協会誌 13 巻 2 号に詳説した如くであり 8-アザベンズアンスロン, Bz-3-アザベンズアンスロンが中間物として最も有望で, 既に多くの染料が得られている。上記の綜説で省略したアントラピリドン類, ジアザベンズアンスロン類について概略を記して見よう。

a) アントラピリドン [Q] 1-アミノ・アントラキノンのアセチル化物を単独又はアルカリ, 酢酸アルカリ, ギ酸アルカリの存在下に加熱して [Q] が得られる²¹⁾。[Q] の NH の水素をメチル等で置換したもの, Bz-3-位を置換したもの等多くの誘導体が得られている。Bz-3-位に入つたクロルは 1-クロルアントラキノンのクロルよりも反応性に富み芳香族アミン類と縮合して美しい黄色の酸性染料が得られるが日光に弱い²²⁾。強い螢光を示す酢酸人絹用染料も得られているがやはり日光に弱い。Bz-3-ニトロ-, Bz-3-クロル- [Q] はピリジン, α -ピコリンと附加して塩基性染料となる²³⁾。Bz-3-アセチル-Bz-1-メチル-4-アリルアミノ-Bz-1-アザベンズアンスロン類は価値ある染料であり²⁴⁾, α -スルホ-4-*o*-トルイジノ誘導体は合成繊維用染料として有用である²⁵⁾。アントラピリドンの 4-位にハロゲン, ニトロ, アミノ, -OH, スルホン酸等の入つたものからは実用化せられている染料が多く得られている。アリザリン・ルビノール R, B, GW, 3 G, 5 G [R] とかブリリアントアリザリンライトレッド B とかの類はこの類に属する酸性染料であり, アルゴールレッド B とか [S] などの建染染料もある。

アントラピリドンをピリジン溶媒で銅を触媒にして無水硫酸を作用させればソレドン染料に類似したリユーコ・アザベンズアンスロンの硫酸エステルが得られ, 羊毛及び酢酸人絹用の染料となる²⁶⁾。

b) Bz-2-, Bz-3-ジアザベンズアンスロン アントラキノ-1-カルボン酸クロライドの類とヒドラジンを縮合して得られ²⁷⁾, Bz-1-エチル-, Bz-1-フェニル-5-クロル-, Bz-1-フェニル-5-アミノ-, Bz-1-オキシ-等の誘導体が染料中間物として有用である。例えば, Bz-1-ケト-4-*p*-トルイジノ Bz-2-, Bz-3-ジアザベンズアンスロンをスルホン化したものは黄色酸性染料であり²⁸⁾, Bz-2-[*p*-(1'-アントラキノニルアミノ)-フェニル]-Bz-1-ケト-Bz-2-, Bz-3-ジアザベンズアンスロンは赤色の建染染料である²⁹⁾。

c) Bz-1-, Bz-3-ジアザベンズアンスロン (アントラピリミジン) アントラピリミジン [T] は 1-アミノ・アントラキノ-1-ホルムアミドとの縮合で得られる

が³⁰⁾, 両方の成分を変えることにより各種の誘導体得られる。アントラピリミジン類の合成法は他にも数種類知られている。この類は IG で 1930 年頃から有望視せられ多数の建染染料が合成せられたが, 商品化したものにアシルアミノ型のスレンイエロー 4 GK, 7 GK [U] がある。

5-アミノ-[T] からはイミド型の建染染料が得られ, 紫, 青, 黒色のものを含み, 耐光堅牢度良好で擦染に適している。これ等をカルバゾール化したものは灰色, 褐色である。4-アミノ-, 又は 5-アミノ-[T] をピリジン溶媒で苛性カリと加熱してアジン型(インダンスロン型)の化合物が得られる。2-メチル-[T] からはスチルベン型(アントラフラボン型)の染料が得られる。アミノ-[T] 類は合成繊維用染料として使用しうる。酸性染料としては古くから使用せられているアリザリン・ゲラノール B がある。この類に橙から赤色にわたつて耐光性の良い非常に輝かしい螢光染料がある。アミノ-[T] 類には有機溶媒で螢光を放つものがあり, 油溶のフルオロー

ル 242 [V] は耐光性良く商品化せられている³¹⁾。ルモージェン L レッドオレンジ [W], ルミネッセントプロダクト 70 [X] は紫外線で蛍光を放つ。

(5) ピラゾールアンスロン ピラゾールアンスロンからも多くの建染染料が得られ牧鋭夫先生の多数の報文がある。

以上を簡単にまとめて見れば、含窒素複素環式化合物から得られる染料は光触媒性、繊維脆化性がなく、多くの実用せられている或は商品化可能の染料を含んでいる。ソーダ煮沸に弱い場合もあるが多くの性質で窒素を含まない同構体と較べて劣るものではない。中間物としては塩化シアヌル、アントラピリドン、アントラピリミジン、ピラゾールアンスロン、8-及び Bz-3-アザベンズアンスロンの類が有望のようである。窒素以外のものを含む複素環式化合物で染料中間物として有望なものはあまりないように思える。

文 献

- 1) Linstead, Noble, Wright: *J. Chem. Soc.* **1937**, 911; PB 85172; 横手, 芝宮, 長崎: 日化, 第 9 年会講演 (1956)
- 2) PB 70339
- 3) D.R.P. 565,968
- 4) D.R.P. 574,967
- 5) D.R.P. 572,977
- 6) D.R.P. 212,470
- 7) Leśniański: *Ber.* **51**, 695 (1918) 他
- 8) Lewicka: *Roczniki Chem.* **6**, 881 (1926)
- 9) PB 73832
- 10) Brit. Pat. 483,585
- 11) French Pat. 822,428
- 12) F.I.A.T. 1313, Vol.III
- 13) D.R.P. 170,562
- 14) Schiedt: *J. Prakt. Chem.* **157**, 203 (1941)
- 15) French Pat. 734,757; D.R.P. 574,967
- 16) Brit. Pat. 483,585
- 17) Scholl, Edbacher: *Ber.* **44**, 1728 (1911)
- 18) F.I.A.T. 1313, Vol. II 及び III
- 19) D.R.P. 552,760 他
- 20) D.R.P. 551,183
- 21) Brit. Pat. 412,270 他多数の文献あり
- 22) D.R.P. 268,793, D.R.P. 264,010; de Diesbach, Miserez: *Helv. Chim. Acta* **31**, 673 (1948)
- 23) D.R.P. 290,984
- 24) D.R.P. 578,995
- 25) Brit. Pat. 613,319
- 26) French Pat. 803,304
- 27) Ullmann, van der Schalk: *Ber.* **44**, 128 (1911) 他
- 28) Ullmann, Minaev: *Ann.* **388**, 217 (1912)
- 29) Ullmann, van der Schalk: *Ann.* **388**, 199 (1912)
- 30) D.R.P. 205,035 他
- 31) B.I.O.S. 987

THE PERKIN CENTENARY CELEBRATION

7th to 10th May 1956

Patron H.R.H THE DUKE OF EDINBURGH K.G K.T

President SIR CYRIL HINSHELWOOD K.T D.Sc F.R.S
(President of The Royal Society)

Chairman SIR ROBERT ROBINSON O.M M.A D.Sc LL.D F.R.S

Sponsoring Bodies The Royal Society · The Chemical Society · The Society of Chemical Industry
The Society of Dyers and Colourists · The Royal Institute of Chemistry
The Association of British Chemical Manufacturers

Perkin Centenary General Secretary JOHN W. NICHOLLS F.C.I.S
The Society of Dyers and Colourists, Dean House, 19 Piccadilly, Bradford 1, Yorkshire
Telephone 25138-9

In 1856 William Henry Perkin discovered Mauveine. This historic event marked the birth of the dyestuffs industry and the greater part of the organic chemical industry of the world. From these small beginnings have sprung dyes and pharmaceuticals, textile and rubber chemicals, plastics and synthetic fibres, for Perkin's discovery turned organic chemistry from an academic study into a matter of world-wide industrial importance