(昭和 33 年 5 月 21 日 受理)

1,4-ナフトキノンの利用に関する研究 (第5報)

Studies on the Utilization of 1,4-Naphthoquinone. V

ナフトフェナジン, ナフトサルタムフェナジンおよび
ブラザンキノン誘導体

Derivatives from Naphthophenazine, Naphthosultum=phenazine and Brasanquinone

井 上 聰*・黒 木 宣 彦*・小 西 謙 三*

Akira INOUE Nobuhiko KUROKI Kenzo KONISHI

Syntheses of nine kinds of yellow vat colors, (4), (5), (6) (C. I. Vat Yellow 27), (7a) or (7b), and (9)~(13), respectively, were made from condensation hydroxynaphthophenazine derived from 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone, sultazines and Naphthol-AS with 2,3-dichloronaphthoquinone. Dyeing property and stability towards the light of these products have been investigated. The photosensitized tendering was less in naphthosultumphenazine derivatives containing no furan ring and was more prominent in brasanquinone derivatives containing furan ring. 6-Hydroxynaphthoquinone (2) can be used as a bottoming agent but the dyeing was rather light and its substantivity was 3/4 of Naphthol-AS.

1,4-ナフトキノンから誘導される 2-オキシ-1,4-ナフトキノン (1) を、*o*-フェニレンジアミン、1,2-ナフトレンジアミンと縮合させ、ついでこれらを 2,3-ジクロール-1,4-ナフトキノンと脱塩酸縮合させると (4) (Helindon Brilliant Yellow G (I.G.) C.I. 56075) および (5) の黄色建染メ染料が生成することはすでに知られている¹⁾。

インダンスレンエロー 6 GD (6) (C.I. Vat Yellow 27, C I 56080) は、ナフトサルタム-3,4-フェナジンとジクロールナフトキノンとの縮合によって合成されるもので、PB レポート²⁾によれば、ペリ酸から下式にしたがって合成している。著者らは、*o*-フェニレンジアミンの代りに 1,2-ナフトレンジアミンを用いて、PB レポートと同じ方法でナフトサルタム-3,4-ナフトタジンを経て (7a) または (7b) をも合成した。

2,3-ジクロール-1,4-ナフトキノン³⁾は、芳香族ヒドロキ

*大阪府立大学工学部応用化学教室(堺市百舌鳥東之町)

シ化合物、たとえば β -ナフトールと容易に脱塩酸縮合して 4,5-ベンゾブラザンキノン (8) を生成するが、(8) は繊維に対して染着性が少ない³⁾。 β -ナフトールの代り

にナフトール AS 類を用いると、染着性を有するようになる⁴⁾。著者らは、ナフトール AS およびその誘導体を用いて (9)~(13) を合成し、計 9 種の黄色建築染料につき、染色性ならびに光ゼイ化性を試験した。

1. 2-オキシ-1,4-ナフトキノ (1) 文献にはつぎの 4 種の合成法があるが、(d) 法が行程は長い⁵⁾、最も収率が良かった。

(a) 1,4-ナフトキノンをカセイソーダ水溶液と混合すると徐々に空気酸化を受け、(1) のナトリウム塩になって溶解する。これを塩酸で酸性にすると (1) を析出する⁵⁾。著者らは 1 N のカセイソーダ水溶液を用いて実験した結果、精製後の収率は約 21% であった。

(b) ナフトキノンをサラシ粉で 1,4-ジケト-2,3-テトラヒドロナフチレンオキシドに酸化した後、カセイソーダで処理するか⁶⁾、またはナフトキノンをカセイソーダと過酸化水素とで酸化する⁷⁾。著者らは、後者の方法について実験したが、精製後の収率は約 18% であった。

(c) ナフトキノンをアニリンとの 1,4-付加反応によって得られる 2-アニリノ-1,4-ナフトキノンを、希カセイソーダ水溶液、または少量の硫酸を含んだアルコールと煮沸すると、分解して (1) とアニリンを生ずる⁵⁾。

著者らはアルカリ分解を試みたが、収率はきわめて悪かった。

(d) Thiele のアセチル化反応によって、ナフトキノンを 1,2,4-トリアセトキシナフタリンとし、塩酸で加水分解後重クロム酸カリで酸化して (1) とする⁸⁾。著者らの追試結果は、出発のナフトキノに対して約 60% の理論収率であった。

2. 6-オキシナフトフェナジン (2) および 1,2-ベンゾ-6-オキシナフトフェナジン (3) o-フェニレンジアミンは、酢酸ソーダを含む酢酸酸性の水溶液中で、(1) と容易に結合して (2) を生成する⁹⁾。著者らは、1,2-ナフチレンジアミンも同様に (1) と縮合させ、(3) を高収率で得ることができたが、(3) の構造には 1,2-ベンゾ型と 3,4-ベンゾ型とが期待される。

F. Kehrman らは¹⁰⁾は、2-オキシ-1,4-ベンゾキノンを 1,2-ナフチレンジアミンとの縮合によって得られたオキシナフトフェナジンの構造を、1,2-ベンゾ型の (16) としている。本報文においては、Kehrman らにしたがって 1,2-ベンゾ型の (3) とした。

(2) はカセイソーダ水溶液に溶け、ジアゾ化合物をカップルする^{11), 12)}。木綿を (2) で下ヅケし、顕色剤で顕色した結果は (表 4)、一般にナフトール AS に比して浅色で、また木綿に対する直接性を沈殿法によって測定した結果は、ナフトール AS の 3/4 であった。(3) はカセイソーダ水溶液にきわめて難溶で、下ヅケ剤としては用いられなかった。

3. オキシナフトフェナジン類、サルタジン類、およびナフトール AS 類とジクロルナフトキノンの縮合 これらの脱塩酸縮合は、ナフトール AS 類はエタノール中で、他はニトロベンゼン中で、脱塩酸剤の存在下に加熱することにより容易に反応した。(6) の合成法²⁾にしたがって、4-ニトロソナフトサルタムと 1,2-ナフチレンジアミンとの縮合によって得られたナフトサルタム-3,4-ナフタジンからの (7a) については (7b) の構造も期待されるが、いずれであるかは現在確定しにくい。

3. オキシナフトフェナジン類、サルタジン類、およびナフトール AS 類とジクロルナフトキノンの縮合

これらの脱塩酸縮合は、ナフトール AS 類はエタノール中で、他はニトロベンゼン中で、脱塩酸剤の存在下に加熱することにより容易に反応した。(6) の合成法²⁾にしたがって、4-ニトロソナフトサルタムと 1,2-ナフチレンジアミンとの縮合によって得られたナフトサルタム-3,4-ナフタジンからの (7a) については (7b) の構造も期待されるが、いずれであるかは現在確定しにくい。

インダンスレンエロー 6 GD (6) には光ゼイ化性がないといわれているが¹³⁾、M. R. Fox¹⁴⁾によれば、日光堅ろう性は 4~5 級で強い光ゼイ化性を示すとしている。著者らは、上に合成した (4)~(7a)、および (9)~(13) で染色した布をフェードテスターにかけ、その切断強度

を、光を作用させなかった染布と比較した (表 6)。光ゼイ化性は、フラン環のない (6) および (7a) では小さく、フラン環のみを有する (9)~(13) では大であった。

実験の部

1. 2-オキシ-1,4-ナフトキノンの合成 無水酢酸 79.0 g と濃硫酸 5.0 g との混合物に、40°C でかきまぜながら 1,4-ナフトキノンを 15.8 g (0.1 mol) を少量ずつ加えた。反応液の温度はしだいに上昇したから、ときどき外部から冷却して 50°C を越えないように調節し、ナフトキノンを加え終わった後もこの温度で 1 hr かきまぜた。反応の終りに急速に析出した結晶で濃厚なカニ状となった反応物を、大量の水の中に注ぎ、結晶を集め、水洗、乾燥後メタノールから再結晶した。得た 1,2,4-トリアセトキシナフタリンの収量は 23.6 g (70.5%)、白色の結晶で mp 137°C であった。

上に得た トリアセトキシナフタリンをメタノール 60 cc と混合し、炭酸ガスを通じて反応容器中の空気を除いた後濃塩酸 12 cc を加え、炭酸ガス気流中で煮沸した。加水分解の終点は、反応液の一部に水を加えても析出物のできない時とした (約 40 min)。つぎにメタノール中からトリオキシナフタリンを取り出すことなく、重クロム酸ソーダ 10.0 g、濃硫酸 10 cc、氷 130 g からなる酸化液中に滴下した。析出した粗製の (1) を集め、水洗、乾燥後水酢酸から再結晶した。(1) の収量は 10.6 g (86.9%)、だいたい色の結晶 191~2°C で溶融分解した。

2,6-オキシナフトフェナジン (2)⁹⁾ および 1,2-ベンゾ-6-オキシナフトフェナジン (3) の合成 (2) は文献にしたがって、つぎのように合成した。すなわち (1) 4.4 g (0.025 mol) をカセイソーダ水溶液 (NaOH 1.2 g + H₂O 100 cc) に加熱溶解し、氷酢酸 14 cc を加えてリトマス酸性にし、煮沸かきまぜながら、これに *o*-フェニレンジアミン塩酸塩 4.5 g (0.025 mol) を温湯 20 cc に溶かした溶液を一度に加えた。約 15 min で反応混合物は泥状となった。沈殿を集め、湿ったままでカセイソーダ水溶液 (NaOH 2.0 g + H₂O 100 cc) に加熱溶解し、温時にろ過して微量の不溶物を除き、ろ液に濃カセイソーダ水溶液 (NaOH 6.0 g + H₂O 25 cc) を加え、冷却して析出した黄色の (2) のナトリウム塩を集めた。つぎに、このナトリウム塩を沸水に溶かし、酢酸で酸性にして赤だいたい色の (2) を沈殿させた。収量は 5.7 g (92.7%)、290°C 以下では溶融しなかった。

(3) は (2) と全く同様にして合成したが、カセイソーダ水溶液に難溶であったため、ナトリウム塩とする精製はしなかった。収率 91.2%

3. 染料 (4) および (5) の合成¹⁾ (2) または (3) 0.005 mol, 2,3-ジクロール-1,4-ナフトキノンを 0.005 mol, 無水酢酸ソーダ 1.1 g をニトロベンゼン 60 cc と混合し、表 1 に示す条件でかくはん反応させた。反応終了後水蒸気を通じてニトロベンゼンを回収し、残査を 5% カセイソーダ水溶液と煮沸して可溶分を除いた後、カセイソーダアルカリ性のハイドロサルファイト水溶液に溶かして微量の不溶分を除き、空気酸化で染料を析出させた。収率、N 分析結果は表 1 に示した。

表 1

染料	反 応 条 件		収 率 %	N 分 析 値 %	
	温度 °C	時間 hr		計 算 値	実 験 値
(4)	140~150	2	82.8	7.00	6.95
(5)	190~200	3	88.9	6.22	6.19

4. インダンスレンエロー 6GD (6) および (7a) の合成 (6) は PB レポート²⁾に記載の条件と全く同様にして、また (7a) は反応試薬を分子比で増加させ、(6) と全く同様にして合成した。いずれもカセイソーダアルカリ性ハイドロサルファイト水溶液に溶かし、不溶分を除き、空気酸化で析出させて精製した。収率 (出発物質ペリ酸に対する理論収率)、N 分析結果は表 2 に示した。

表 2

染 料	収 率 %	N 分 析 値 %	
		計 算 値	実 験 値
(6)	32.0	9.11	9.03
(7a)	24.5	8.22	8.15

5. 染料 (9)~(13) の合成 2,3-ジクロール-1,4-ナフトキノンのみならずナフトール AS 類各 0.01 mol を脱塩酸剤とともにエタノールと混合し、かきまぜながら煮沸した。反応中にすでに析出する生成物を冷却後に集め、約 10% カセイソーダ水溶液と煮沸して温時にろ過し、ろ液の着色がなくなるまでこの操作を反復し、最後に水洗乾燥した。それぞれの反応条件、収率、N 分析値は表 3 に示した。なお、(13) の合成に用いたナフトール AS 誘導体は、著者らがナフトキノンのみから合成したものである¹³⁾。

表 3

染料	反 応 条 件				収率 %	N分析値%	
	エタノール cc	脱 塩 酸 剤 g	時間 hr	計算値		実験値	
(9)	90	ピ リ ジ ン	5.0	2	61.6	3.36	3.33
(10)	50	無水酢酸ソーダ	3.5	2	76.0	3.13	3.09
(11)	50	無水酢酸ソーダ	3.5	2	46.0	3.10	3.12
(12)	60	ピ リ ジ ン	5.0	2	83.0	3.00	3.06
(13)	60	無水酢酸ソーダ	3.5	2	94.0	2.13	2.14

6. 染色結果

i. 6-オキシナフトフェナジン (2) (2) による下ツケは 5 g/l, 浴比 20:1, 50~60°C で 30 min, 75~80% に絞った。乾燥後顕色剤ソルトの溶液に浸して顕色したものの色調, 堅ロウ度は表 4 に示した。ナフトール

表 4

顕 色 剤	色 相	日光 (級)	洗たく 90°C (級)	摩擦 (級)
Blue BB salt	暗 い 赤	5~6	3~4	5
Variamine Blue B salt	暗 い 茶 紫	5~6	4~5	5
Red B salt	だ い だ い	3	4	4
Bordeaux GP salt	黄 味 赤	3~4	4~5	4
Scarlet GG salt	赤 味 黄	3	4~5	4
Brown RR salt	暗い赤味だいたい	4~5	3	4
Green BB salt	暗 い 紫	5~6	5	4
Yellow GC salt	黄 だ い だ い	3	4	4

AS で下ツケしたものよりも色調は一般に浅くなっているが, 摩擦堅ロウ度はやや良好であった。

(2) の直接性はつぎのようにして測定した。(2) およびナフトール AS で 10 g/l の染色液を作り, 秤量した布を浴比 25:1, 60°C で 1 hr 染色した後, 布を取り出すことなく染色液の一定量を取り, (2) は酢酸で, ナフトール AS は塩酸で沈殿させ, 析出物の重量より布 1.0 g 当りの吸収量を算出した。その結果 (2) の吸収量は 6.6%, ナフトール AS は 8.8% で, 直接性の比は 3:4 であった。

ii. 建築染料 染料を, ロート油 1% (建浴の容量に対して) を加えたカセイソーダアルカリ性の浴中で, ハイドロサルファイトを加えて溶かし, 浴比 20:1, 60°C で 40 min, 5% 染めとした。表 5 に木綿を染めた時の色

表 5

染料	建浴の色	色 相	残液との 比	日 光 (級)	洗 たく 90°C (級)	摩 擦 (級)
(4)	赤 色	黄	同	4~5	5	5
(5)	赤だいたい色	黄味だいたい	同	4~5	5	5
(6)	赤カッ色	黄	同	4~5	5	5
(7a)	暗カッ色	暗いだいたい	同	5~6	5	5
(9)	暗 紫 色	赤 味 黄	同	5	5	5
(10)	暗 紫 色	明るい赤味黄	同	6	5	5
(11)	暗 紫 色	黄	同	6	5	5
(12)	暗 紫 色	明るい赤味黄	同	6	5	5
(13)	赤 色	にぶだいたい	同	6	5	5

注: 表 4, 5 ともに, 色相の示し方は, 色の標準 (日本色彩研究所 (1951)) によつたもので, 洗たく, 摩擦堅ロウ度は JIS K 4002 (1951), 日光堅ロウ度はフェードテスター (東洋理化学工業 KK) を用い, ブルースケールにより決めた。

調, 堅ロウ度などを示したが, 表中残液との比較とは, 染色残液で初めて同重量の布を同温度で同時間染色した結果を示す。日光堅ロウ度は, フラン環のみの (9)~(13) が 6 級で, 他は 6 級以下であった。

7. 光ゼイ化試験結果 実験の (6 ii) によって染めた布を, 同時に挿入したブルースケールが 7 級退色を示すまでフェードテスターにかけ (布 A), ショッパー式織布抗張力試験機で切断強度を測定した。他方, 光を作用させなかった同染色布 (布 B) の切断強度を測定し, 下式によって光ゼイ化度とした。

$$\text{光ゼイ化度}(\%) = \frac{\text{布 A と布 B との平均切断強度の差}}{\text{布 B の平均切断強度}} \times 100$$

表 6

染料	(4)	(5)	(6)	(7a)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)
光ゼイ化度 (%)	2.6	3.6	2.4	2.3	5.9	5.7	8.3	7.9	8.2

表 6 はこのようにした光ゼイ化度を示したもので, アジン環を有するサルタム誘導体 (6), (7a) が光ゼイ化性最も小さく, フラン環のみの (9)~(13) が最も大であった。

この実験の一部については田原了工学士の協力を得た。また日本触媒化学工業 KK 社長八谷泰造氏, ならびに同研究部長佐久山滋氏には, 原料ナフトキノンその他の援助を賜わった。ここに記して厚く感謝の意を表する。〔日本化学会第 10 年会 (1957 年 4 月) 講演に一部追加した〕

文 献

- 1) *DRP* 368, 168, A.-G. Für Anilin-Fabrik.; *Frdl.* 14 739
- 2) *PB* 75, 860
- 3) B. Eistert, *Ber.* 80 47 (1947)
- 4) *DRP* 461, 650, I. G. Farbenind. A.G.; *Frdl.* 16 851
- 5) *Beilstein H* 8 300
- 6) *Beilstein H* 17 510
- 7) E. Weitz, H. Schobert, H. Seibert, *Ber.* 68 1163 (1935)
- 8) J. Thiele, E. Winter, *Ann* 311 341~352 (1900)
- 9) F. Kehrmann, *Ber* 23 2446 (1890)
- 10) F. Kehrmann, F. Cherpillod, *Helv. chim. Acta* 7 973 (1924)
- 11) *DRP* 398, 484, A.-G. Für Anilin-Fabrik.; *Frdl.* 14 957
- 12) *DRP* 467, 634, I. G. Farbenind. A.-G.; *Frdl.* 16 926
- 13) H. A. Lubs, "The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments" p. 433 (1955) Reinhold
- 14) M. R. Fox, *J. Soc. Dyers Colourists* 65 508 (1949)
- 15) 井上, 仲野, 黒木, 小西, 有合化 14 513 (1956)