(昭和34年6月19日受理)

アントラキノンアゾール系建染メ染料の研究 (第2報)

アントラキノンオキサゾール環を有する染料の合成

飛 田 満 彦*

Studies on the Anthraquinone-azole Vat Dyes. II

Synthesis of Vat Dyes Containing Anthraquinone-
oxazole Ring

Mituhiko HIDA

In the preceeding report, it was clarified that anthraquinone-oxazole ring showed electron-attractive property. This report deals with syntheses of new dyes having anthraquinone-oxazole ring, such as 2-(4-anthraquinone-oxazolyl-anilino) anthraquinone (2), 1-(4-anthraquinone-oxazolylanilino)-4-benzoylaminoanthraquinone (3_b), and 10-(anthraquinone-oxazolyl) anthraquinonebenzacridone (4), and their dyeing properties.

Synthesis of (2) was made by Ullman reaction of 2-(4-bromophenyl) anthraquinone-oxazole (5) and 2-aminoanthraquinone but its yield and purity were extremely low. Chromatographic purification gave orange colored product (brown vat dye).

(3_b) was synthesized by condensation of (5) and 1-amino-4-nitroanthraquinone, followed by reduction and benzoylation. This dyed cotton green from green vat and the fastness against light was 5th grade. 1-(4-Anthraquinone-oxazolylanilino)-4-aminoanthraquinone (3_a) was overreduced by alkali hydroxide but it gave no original compound by oxidation.

(4) was synthesized by condensation of 1-nitroanthraquinone-2-carboxylic acid and 4-aminobenzoic acid, the condensation product was derived to its acid chloride by use of thionyl chloride, it was cyclized to acridone, then it was further condensed with 2-amino-3-hydroxyanthraquinone and cyclized to oxazole. It dyed cotton orange coloration from vat dyeing. The fastness against the light was 5~6th grade. An attempt for synthesis of (4) by condensation of 1-aminoanthraquinone-2-carboxylic acid and (5), followed by cyclization with sulfuric acid, was unsuccessful.

* 東京大学工学部 (東京都文京区本富士町1)

緒 論

前報¹⁾において、*h*-位にアントラキノンオキサゾール環を有する染料(1)の吸収スペクトルから、アントラキノンオキサゾール環が電子吸引性を有することを明らかにした。アントラキノンオキサゾール環をもつ染料としては、工業的には Ind. Red FBB, Ind. Blue CLG などが重要であるが、著者はアントラキノンオキサゾール環^{*}をもつ新染料として、2-(4-アントラキノンオキサゾリルアニリノ)アントラキノン(2)、1-(4-アントラキノンオキサゾリルアニリノ)-4-ベンゾイルアミノアントラキノン(3_b)、10-(アントラキノンオキサゾリル)アントラキノンベンズアクリドン(4)などの合成と染料の性質を検討したので報告する。

なお、これらと類似の構造をもつ染料が二三報告されているが、いずれも十分な色調と堅牢度をもたぬため実用化されていない²⁾。たとえば、

染料(2)、(3)、(4)の合成は次の経路にしたがった。すなわち、(i) 2-(4-アントラキノンオキサゾリルアニリノ)アントラキノン(2)の合成。

(ii) 1-(4-アントラキノンオキサゾリルアニリノ)-4-

ベンゾイルアミノアントラキノン(3_b)の合成。

(iii) 10-(アントラキノンオキサゾリル)アントラキノンベンズアクリドン(4)の合成。

または、

なお、(6)の硫酸による環化においては次の点で興味があった。すなわち、1-アニリノアントラキノン-2-カルボン酸の環化ではアクリドン(9) 20%、セラミドニン(10) 80%の割合で生成する。

* アントラキノン(2:3)オキサゾール環であるが、略してアントラキノンオキサゾールと以下呼ぶ。

しかして、(6)の環化におけるアントラキノナキソキサゾール環の効果を知らることにより上の環化反応の機構の一端を知ることができると考えられた。しかるに2-(4-ブロムフェニル)アントラキノナキソキサゾール(5)と1-アミノアントラキノナ-2-カルボン酸とはUllman反応(反応5)によってはほとんど縮合せず(6)を得ることができなかった。

実験の部

2-(4-ブロムフェニル)アントラキノナキソキサゾール(5)の合成 前報¹⁾で述べたように2-アミノ-3-オキシまたは2-アミノ-3-ブロムアントラキノナを4-ブロム安息香酸でアシル化し、さらに環化して合成した。

2-(4-アントラキノナキソキサゾリルアニリノ)アントラキノナ(2)の合成(反応1) 2-(4-ブロムフェニル)アントラキノナキソキサゾール(5) 2.02 g (1/200 mol), 2-アミノアントラキノナ 1.12 g (1.03/200 mol), 塩化第一銅 0.1 g, 酢酸ナトリウム 0.84 g (2.05/200 mol) をニトロベンゼン 60 g 中、沸点で23 hr 反応させた。収率 44% 対理論。かなりの樹脂質を含むので θ -ジクロルベンゼン溶媒でアルミナクロマトグラフィーにかけた。まず黒色液が流出し、カッ赤色の吸着体を残した。これを取り出し、アルカリ性でハイドロサルハイトにより還元して脱着させ、空気酸化により染料を得た。mp 400°C 以上。濃硫酸にカッ色にとけ、カッ色の建浴からIW法でモメンをだいたい色に染めた。

2-(アントラキノナキソキサゾリルアニリノ)-4-ベンゾイルアミノアントラキノナ(3)の合成 (i) 縮合(反応2); 2-(4-ブロムフェニル)アントラキノナキソキサゾール(5) 2.02 g (1/200 mol), 銅 0.05 g, 酢酸ナトリウム 0.41 g (1/200 mol), 炭酸ナトリウム 0.53 g (1/200 mol) をニトロベンゼン 70 g 中、6.5 hr 沸点で反応させ、紫カッ色微針状結晶 2.44 g (84% 対理論)を得た。濃硫酸に帯緑カッ黄色にとけ、ホルムアルデヒドを加えれば青色となる。

(ii) 還元(反応3); 上述の縮合体 1.00 g をピリジン 20g, 水 1g, 結晶硫化ナトリウム 1.0 g と沸とう浴中 2 hr かきまぜた。反応後減圧でピリジンを除き、水におけ塩酸性としてろ過水洗後減圧で乾燥。0.95 g (100% 対理論)の赤紫色粉末を得た。濃硫酸に赤味のある青色にとける。水で希釈すればトウカッ色の沈殿が析出するが間もなく暗青色となる。さらに微アルカリ性とするときアミノ基に付加したプロトンが完全に離脱して青色となる。得られた1-(4-アントラキノナキソキサゾリルアニリノ)-4-アミノアントラキノナはアルカリ性中での

建浴がきわめて不安定でIK法によっても過還元されてカッ色となり元に戻さない。

(iii) ベンゾイル化(反応4); 常法により塩化ベンゾイルによりベンゾイル化した。収率約 70%

窒素分析の結果 実測値 6.45%

$C_{42}H_{24}O_6N_3$ としての計算値 6.31%

濃硫酸に緑色にとけ、緑色の建浴からIW法によりモメンをオリーブ緑に染めた。耐光堅ロウ度5級。

10-(アントラキノナキソキサゾリル)アントラキノナベンズアクリドン(4)の合成 (i) 4-アミノ安息香酸の合成(反応6, 7); *p*-トルイジン 10.7 g (0.1 mol) を氷酢酸 40 cc と 2 hr 煮沸し、放冷後水 60 cc を加え析出した結晶をろ過水洗後乾燥。*N*-アセチル-*p*-トルイジン 10.7 g (72% 対理論), mp 148.5~50.9°C を得た。文献融点 152°C³⁾。

N-アセチル-*p*-トルイジン 10.0 g を、水 200 cc と煮沸させ、6 hr で過マンガン酸カリウム 40 g (1.9 mol 比) と水 670 cc を加えさらに 1 hr 反応させた。この間反応液の pH の高くなることを防ぐために炭酸ガスを通ずる*)。反応後少量のアルコールを加え過剰の過マンガン酸カリウムを消失させ、ろ過して二酸化マンガンを除き、ロ液を塩酸性とした。ろ過水洗後減圧で乾燥。4-アセチルアミノ安息香酸 8.3 g (69% 対理論), mp 255~258.1°C。文献融点 256.5°C⁴⁾。

4-アセチルアミノ安息香酸 8.3 g を塩酸水溶液 (1:1) 100 cc とねり、湯浴上で乾潤して加水分解を行なった。さらに水 100 cc に溶かし、一度こし分け、ロ液を酢酸ナトリウムで中和した。沈殿をろ過水洗後減圧で乾燥。収量 5.3 g (83% 対理論), mp 188.5~9.9°C。文献融点 188~8.5°C⁵⁾。融点から見て得られた4-アミノ安息香酸はかなり純粋と考えられたので精製することなく次の反応に用いた。

(ii) 1-(4-カルボキシアニリノ)アントラキノナ-2-カルボン酸(7)の合成(反応8); 1-ニトロアントラキノナ-2-カルボン酸と4-アミノ安息香酸とを水溶媒、オートクレーブ中で縮合させた。この種の反応では次のことが分っている⁶⁾。

(a) 縮合反応は炭酸ナトリウムおよびマグネシアにより促進される。前者の方が効果が大きい。

(b) 縮合反応とともに脱カルボン酸反応が起る。脱カルボン酸反応は1-ニトロアントラキノナ-2-カルボン酸に起りやすく、縮合体または4-アミノ安息香酸には起りにくいであろう。

(c) 炭酸ナトリウムは脱カルボン酸反応を促進する

*) pH が高くなると加水分解するためである。

が、マグネシアは防止作用がある。

以上の三点から炭酸ナトリウム使用量に適量のあることが分る。

次の処法で縮合を行なった。

1-ニトロアントラキノン-2-カルボン酸	3.0 g (1/100 mol)
4-アミノ安息香酸	2.1 g (1.5/100 mol)
炭酸ナトリウム	2.5 g (2.3/100 mol)
マグネシア	6.5 g (16/100 mol)
水	40 cc

ただし、炭酸ナトリウムの理論量は $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3$ の反応として、

カルボン酸中和用	2.5 mol
反応により生成した HNO_2 中和用	1.0 mol
計	3.5 mol

以上のものを 100 cc のかくはん式オートクレーブに仕込み 145~150°C, 6 hr 保った後水にあげ塩酸酸性とした。ろ過水洗後炭酸ナトリウムで弱アルカリ性としれば赤紫色に溶解する。黄色のアルカリ不溶部 0.25 g を除き、ろ液に食塩を加え 15% 濃度として一夜放置した。微量のカッ黄色沈殿をろ別したのちろ液を塩酸で酸性とすると赤色の沈殿を得た。ろ過水洗後 110°C で乾燥した。収量 3.16 g (84% 対理論), mp 314°C (324°C で分解)。濃硫酸にカッ色にとけホルムアルデヒドを加えると青色となる。アルコール：水：アンモニア水 (60:40:2) を溶媒としてペーパークロマトにかければ、 $R_f=0.77$ に紫赤色の斑点のみが得られ、未変化の 1-ニトロアントラキノン-2-カルボン酸 ($R_f=0.64$) のだいたい色の斑点は認められなかった。

(iii) (7) のアクリドン化および 2-アミノ-3-オキシアントラキノンの縮合 (反応 9, 10); 上述の 1-(4-カルボキシアニリノ)アントラキノン-2-カルボン酸 1.94 g (1/200 mol) と塩化チオニル 4.0 g (3.4/200 mol)*) とを *o*-ジクロルベンゼン 60 g 中 2 hr 煮沸させれば赤色に溶解した。放冷後ろ過してアントラキノンベンズアクリドン-10-カルボン酸クロリドを得た。*o*-ジクロルベンゼンで洗浄後**), *o*-ジクロルベンゼン 60 g に懸濁した。これに 2-アミノ-3-オキシアントラキノン 1.20 g (1/200 mol) と 1~2 滴のピリジンを加え 4 hr 煮沸し反応させた。放冷後未変化の 2-アミノ-3-オキシアントラキノンを除くためにアルコール 20 cc を加えた後ろ過した。収量 2.44 g。溶存部から 0.13 g (2-アミノ-3-オキシアントラキノンとして 16%) が得られた。さらに

縮合生成物をアルコール 150 cc と煮沸して熱時不溶部 1.95 g (酸クロリドの回収量を考慮して 89% 対理論), 溶存部 0.25 g を得た。それぞれをアルコール：アンモニア水 (60:40) を溶媒とするペーパークロマトグラフにかければ次の結果を得た。

アルコール熱時不溶部	アルコール可溶部
$R_f=0$ の赤紫斑点…(縮合体)…ナ	シ
$R_f=0.53$ のきわめてうすい赤色斑点…(2-アミノ-3-オキシアントラキノン)…	$R_f=0.57$ の赤色斑点

したがってアルコール処理によりほとんど未反応 2-アミノ-3-オキシアントラキノン は除去されたのでこのまま次のオキサゾール環化に用いた。

(iv) オキサゾール環化 (反応 11); 上述の縮合体(8) 1.00 g を β -トルエンスルホン酸 0.10 g とニトロベンゼン 80 g 中沸点で反応させた。はじめはだいたい色に懸濁してほとんど溶けないが、約 1 hr 経過すれば赤色透明となる。反応で生成した水はニトロベンゼンとともに留去した。かくして、3 hr で 50 cc のニトロベンゼンを留去した後放冷すれば美しい赤トウ色針状結晶 0.85 g (88% 対理論) を得た。濃硫酸にだいたい色にとける。

室素分析の結果	実測値 4.79%
$\text{C}_{38}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ としての計算値	4.89%

IW 法によりカッ色の建浴からモメンをだいたい色に染めた。日光堅ロウ度 5~6 級。

2-(4-ブロムフェニル)アントラキノンオキサゾールと 1-アミノアントラキノン-2-カルボン酸との縮合 (反応 5) 2-(4-ブロムフェニル)アントラキノンオキサゾール (5) 2.2 g (1/200 mol), 1-アミノアントラキノン-2-カルボン酸 1.34 g (1/200 mol), 塩化第一銅 0.10 g, 酢酸ナトリウム 0.82 g をニトロベンゼン 60 g 中 8 hr 煮沸かくはんした。熱時不溶部は暗青色であるが、塩酸と加熱すれば赤色となる。mp 281.1~7.9°C。収量 1.16 g。アルカリに赤色に溶ける。濃硫酸に黄色に溶け、ホルムアルデヒドを加えれば青色となる。ハロゲンは含まない。融点から考えても未反応の 1-アミノアントラキノン-2-カルボン酸***) である。(暗青色の物質は銅錯塩であろう)。回収率 87%。

室温析出部として赤カッ色結晶 1.48 g を得た。ハロゲンを含み、濃硫酸呈色黄色、ホルムアルデヒドを加えれば緑黄色となる。したがって未反応のブロム体 (5) を含みほとんど反応しなかったと考えられる。

考 察

10-(アントラキノンオキサゾリル)アントラキノンベ

*) 理論 2 mol 比。

**) 口液から水蒸気蒸留によりアントラキノンベンズアクリドン-10-カルボン酸 0.49 g (26% 対理論) が得られた。

***) 純品の融点 288.4~9.0°C。

ンズアクリドン (4) の色調を次のように説明できる。すなわち、アントラキノベンズアクリドン (11; R=H) の赤色は次の共鳴によると考えられる。

したがってRが電子吸引性であれば色調は浅くなり、たとえば -CONHR' 基の場合にはだいたい色である (Ind. Orange RR)。前報に報告したようにアントラキノオキサゾール基も電子吸引性であるために、アントラキノベンズアクリドンの色調が浅くなり赤トウ～だいたい色となったと考えられる。

2% 濃度の IW 法による染布の耐光堅ロウ度は 5~6 級で Threne Orange RR (9; R=-CONH·C₁₄H₉O₂·NHCOC₆H₅) (C.I. 67820) の 7~8 級に劣るが、アシルアミノ基などの導入により堅ロウ度を増進させることができれば良好なだいたい色染料が得られると考えられる。

1-(4-アントラキノオキサゾールアニリノ)-4-アミノアントラキノンはアルカリハイドロサルファイトにより容易に過還元され酸化しても元に復さない。これに対して1-(4-アントラキノオキサゾールアニリノ)-4-ベンゾイルアミノアントラキノンはアルカリ性建浴が安定である。このことから前者の過還元はアントラキノンの4-位にあるアミノ基が関係していることが分る。

1-(4-アントラキノオキサゾールアニリノ)アントラキノンの耐光堅ロウ度は 4~5 級であった¹⁾。4-位のベンゾイルアミノ基が若干耐光堅ロウ度を増すことが分った。

(昭和 35 年度有機合成化学研究発表講演会にて講演)

文 献

- 1) 飛田, 有合化 **20** 266 (1962)
- 2) BIOS 987, p. 152~188
- 3) B. H. Nicolet, *J. Am. Chem. Soc.* **43** 2083 (1921)
- 4) A. Keiser, *Ann.* **423** 86 (1921)
- 5) D. H. Andrews, G. Lynn, J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **48** 1283 (1926)
- 6) 飛田, 有合化 **15** 528 (1957)

「報文執筆に当って特に注意して頂きたいこと」

報文執筆に当っては本会の報文投稿規定をよく読んで頂きたい。

特に下記の点には十分注意されたい。

1. 印刷物として未発表 (内外誌を問わず) であること。
2. 有機合成化学, 有機合成化学工業およびそれらに関連する化学ないし技術に関する研究であること。
3. 独創的な内容, 価値ある結論または新しい事実を含んでいること。
4. 論理, 数式, 実験記述および図表などに誤りがいないこと。
5. 簡潔明瞭でありかつ機械的に分割されていないものであること。機械的分割とはたとえば研究の対象, 方法など大部分が共通の内容を別個の論文とすることである。
6. 報文は総説のような緒言を省き冗長にしないこと。
7. 和文要旨には得られた新しい知見だけを簡潔明瞭に表わしたものであること。
8. 本文と実験, 図表の記述などが重複していないこと。

以 上