(昭和 36 年 6 月 29 日受理)

アリールアミノアントラキノン類のクロルメチル化 (第 1 報)

アリールアミノアントラキノン類の合成

中 沢 昌*

Chloromethylation of Arylaminoanthraquinones. I

Syntheses of Arylaminoanthraquinones

Syo NAKAZAWA

Advantage or disadvantage of using of catalyst for synthesis of arylaminoanthraquinone from 1-chloroanthraquinone has been investigated. Also, the conditions for reaction of formation of 1,4-bis(arylamino)anthraquinone and 1-hydroxy-4-arylaminoanthraquinone from quinizarin were clarified. Twenty five kinds of arylaminoanthraquinones were obtained from aniline, *o*-, *m*-, and *p*-toluidines, and mesidine, and 1-chloro-, 1,5-dichloro- and 1,8-dichloroanthraquinones and quinizarin and their properties were clarified.

1. 緒 言

アリールアミノアントラキノン類のクロルメチル化の研究の一環としてその合成について検討した。アリールアミノアントラキノンにはアントラキノン系酸性染料のベースとして重要なものがあり、普通ハロゲンアントラキノンとアリールアミンまたはアミノアントラキノンとハロゲン化アリールとの脱ハロゲン化水素反応によって合成される。合成に関する文献として多数の特許があるがその記載は詳細を欠き、反応条件、反応生成物の性質などなお説明を要する点が残されている。

この合成ではハロゲンアントラキノンとアリールアミンの反応の方がアミノアントラキノンとハロゲン化アリールとの反応よりも円滑にすすむ。生成するハロゲン化水素は炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウムなどにより消去し、銅粉または銅塩は反応を促進する触媒として用いられる。しかしこれらの触媒の使用により 1-ハロゲンアントラキノン は脱ハロゲンしてアントラキノンまたは

1,1'-ジアントラキノニルを副生することが知られている¹⁾。

本研究では 1-クロルアントラキノンと *o*-, *m*-, および *p*-トルイジンを用いて銅系触媒の有無による反応性をしらべ、合わせて 1-クロルアントラキノンの脱塩素反応について検討した。*o*-トルイジンまたはメシジンはオルト位のメチル基の立体障害のため反応性少く、触媒を用いない場合には 1-クロルアントラキノンのかわりに 1-ブロムまたはヨードアントラキノンをを用いる。1,5 および 1,8-ビス (アリールアミノ) アントラキノン は 1-アリールアミノアントラキノン と全く 同様な方法で合成される。1,4-ビス (アリールアミノ) アントラキノン はロイコキニザリンとアリールアミンとの反応によって得られ、条件によって同時に 1-オキシ-4-アリールアミノアントラキノン を生成する。1,4-ビス (*p*-トルイジノ) アントラキノンについては Fierz-David の合成方法²⁾ があるが、1-オキシ-4-アリールアミノアントラキノンの生成条件については詳しい検討はなされていない。本研究ではこの条件について検討を加え、アニリン、*o*-, *m*-,

* 群馬大学工業短期大学部 (群馬県桐生市天神町)

p-トルイジンおよびメシジンと 1-クロル, 1,5, 1,8-ジクロルアントラキノンおよびキニザリンとの反応生成物 25 種を得, 文献に記載のあるものはこれと対比し, 諸性質を明らかにした。

II. 実験の概要, 結果および考察

1. 1-クロルアントラキノンとトルイジン類の縮合反応

i. 反応条件の検討 1-クロルアントラキノンと *o*, *m*, *p*-各トルイジンとの縮合反応³⁾ はよく知られた簡単な反応であるが, 銅系触媒を用いた場合と用いない場合について比較検討した。はじめに *p*-トルイジンについて触媒を用いず, 温度 125, 150, 180°C で反応し, 一定時間ごとに試料をとり, その塩素分析値により反応進行の状態をみた。すなわち 1-クロルアントラキノン 1.21 g (1/200 mol), *p*-トルイジン 6.05 g (1-クロルアントラキノンの 5 倍量), 酢酸ナトリウム 0.57 g (1.4/200 mol) を所定温度で反応させ 2, 5, 10 hr に試料をとった。図 1 にこの結果を示した。

図 1 1-クロルアントラキノンと *p*-トルイジンの反応状態 (反応温度の影響)

反応温度 125°C, 10 hr 反応して塩素量 12% (1-クロルアントラキノンの塩素計算値 14.61%) で, 試料が未反応の 1-クロルアントラキノンと塩素を含まない反応生成物だけとして計算すれば, なお 1-クロルアントラキノンの 82.4% が未反応として残ることになる。150°C 10 hr では塩素量 9% で未反応 1-クロルアントラキノン 62%, 180°C 10 hr では塩素量 1.5% で未反応 1-クロルアントラキノン約 10% で反応は完結に近い。

同様にして *o*-, および *m*-トルイジンと 1-クロルアントラキノンを 180°C で反応させた結果を図 2 に示した。*o*-トルイジンは 10 hr 反応してなお塩素量 9.7%, 66.6% の未反応 1-クロルアントラキノンを残し, 反応はきわめて困難であるが, *m*-トルイジンは *p*-トルイジンと大差のない反応性をもつことがわかる。

図 2 1-クロルアントラキノンと *o*-, *m*-, *p*-トルイジンの反応状態

つぎに *p*-トルイジンについて銅系触媒を用いた場合を検討した。すなわち 1-クロルアントラキノン 1.21 g (1/200 mol) を銅粉 0.024 g, 酢酸銅 0.012 g, 酢酸ナトリウム 0.57 g (1.4/200 mol) を用いて温度 80, 100, 130, および 180°C で反応させ, 2, 5, 10 hr に試料をとり, その塩素分析値から反応進行の状態をみた。図 3 にこの結果を示した。

図 3 1-クロルアントラキノンと *o*- および *p*-トルイジンの反応状態 (銅系触媒の影響)

図によれば、80°C では反応は不十分であるが、100, 130 および 180°C では反応はほぼ同程度に進み、5hr で完結するとみなすことができる。なお比較のため *o*-トルイジンについて反応温度 100, および 180°C の場合を行なった。

以上の結果、*p*-トルイジンでは触媒を用いない場合反応完結のため温度 180°C で 10 hr 以上を要し、125~150°C では相当長時間を必要とする。触媒を用いれば 100°C, 5 hr で反応は完結する。*m*-トルイジンは *p*-トルイジンと大差のない反応性をもつが、*o*-トルイジンは極めて反応困難で触媒を用いても高温長時間を必要とする。

ii. 1-クロルアントラキノンの脱塩酸 前述のようにアリールアミノアントラキノンの合成のさい、銅粉(または銅塩)と酢酸ナトリウムを用いると、1-クロルアントラキノンの塩素がとれアントラキノンはまた 1,1'-ジアントラキノニルを副生し、これが反応物の精製を困難にする場合がある。

1-クロルアントラキン 0.50 g, 酢酸ナトリウム 0.24 g, 銅粉 0.02 g, 酢酸銅 0.01 g, 溶媒 10 cc を溶媒の沸点でかきまぜ、一定時間ごとに試料をとりその塩素分析値から脱塩素の状態をした。溶媒はアリールアミノアントラキノン合成の立場から、アミルアルコール、クロルベンゼン、ニトロベンゼンを選び、比較のため水および氷酢酸を加え 7 種類について検討した。図 4 にその結果を示した。

これから脱塩素の程度は溶媒の影響もみられるが、ほぼ沸点の順にしたがっていることがわかる。したがって図に示す *p*-トルイジンの場合のように 100°C 2~5 hr で十分反応が進行する場合には脱塩素反応は無視できるが、*o*-トルイジンなどで反応温度を 150°C 以上にし長時間加熱を要する場合には、脱塩素反応も相当進行し目的

図 4 銅系触媒を用いた場合の 1-クロルアントラキノンの脱塩素の状態
物の収率をさげ精製を困難にする。

iii. 1-モノアリールアミノアントラキノンの合成

a. 1-*p*-トルイジノアントラキノンの合成⁴⁾ 上の結果から 1-モノアリールアミノアントラキノンの合成は銅系触媒を用いない方が好結果を得ると考えられるが、表 1 に *p*-トルイジンについて合成方法をかえて行なった実験結果を示した(表 1)。

実験 4 にみるように触媒を用いない場合の生成物の品質は、その融点から他の方法よりまざっていることがわ

表 1

実験	反応試薬		溶媒 (25cc)	触媒		脱塩化水素剤	反応条件		生成物		
	1-クロルアントラキン (g)	<i>p</i> -トルイジン (g)		銅粉 (g)	酢酸銅 (g)		温度 (°C)	時間 (hr)	粗製品率 (%)	mp (°C)	再結晶
1	2.42	1.60	アミルアルコール	0.05	0.05	0.5	135~40	6	87	128~30	氷酢酸 2 回, 156~8°C
2	"	"	"	"	"	"	"	10	91	128~29	アルミナクロマトグラフィー後, 氷酢酸 1 回, 157~9°C
3	"	3.50	<i>p</i> -トルイジン	"	"	"	180~85	10	100	136~40	" 156~9°C
4	3.64	18.20	"	"	"	1.64	"	5	89	158~60	ベンゼン 1 回, 159~60°C
5	1.21	4.80	水	0.12	"	1.20	95~100	15	94	147~51	氷酢酸 2 回, 157~9°C

かる。実験5の溶媒として水を用いる方法は、主として水溶性のアントラキノンスルホン酸から直接アリールアミノアントラキノン系酸性染料を合成する場合に用いられるものである^{5,6)}。つぎに1-*p*-トルイジノアントラキノンの合成法を記す。

p-トルイジン 18.2 g (1-クロルアントラキノンの5倍量) と酢酸ナトリウム 1.64 g を 140~50°C に加熱して脱水し、120°C にさげ 1-クロルアントラキノン 3.64 g (1.5/100 mol) を加え、190~5°C にあげ 6 hr かきまぜる。70°C まで冷しメタノール 15 cc を加えて放置し 25°C でろ過する。析出物を少量のメタノールついで水で洗い、希塩酸と 30 min 煮沸かきまぜ未反応の *p*-トルイジンを除きろ過、水洗、乾燥する。黒赤紫色微晶 4.06 g (収率 86%, mp 156~8°C) を得た。これを水酢酸から再結晶し黒赤紫色金属光沢の微針晶 3.73 g (mp 158.5~9.3°C) を得た。

$C_{21}H_{15}O_2N$ N: 計算値 4.47% 実測値 4.39%

同様にして *o*- および *m*-トルイジンと 1-クロルアントラキノンを反応させた。

b. 1-*O*-トルイジノアントラキノ⁷⁾ 反応時間 30 hr, 粗製品収率 75%, mp 180~1°C, 水酢酸から 3 回再結晶し赤カッ色微針晶 (mp 189~90°C) を得た。

c. 1-*m*-トルイジノアントラキノ⁸⁾ 反応時間 10 hr, 粗製品収率 74.5%, mp 148~50°C, 水酢酸から 2 回再結晶し赤紫色針状晶 (mp 153~4.5°C) を得た。

2. 1-メシジノアントラキノンの合成 1-クロルアントラキノンとメシジンは触媒なしには反応困難で、1-クロルアントラキノンのかわりに 1-ブロムアントラキノンを用いる方法および 1-アミノアントラキノンとヨードメシチレンを銅系触媒を用いる方法で合成した。なお文献には 1-メシジノアントラキノンの合成についての記載はない。

i. 1-ブロムアントラキノンとメシジンよりの合成

1-ブロムアントラキノン 5.6 g (2/100 mol), メシジン 1.68 g (1-ブロムアントラキノンの3倍量), 無水の酢酸ナトリウム 1.7 g を油浴中 200°C で 20 hr 反応させる。70°C にさげエタノール 50 cc を加えて析出させ、少量のエタノール、ついで水で洗い希塩酸で 30 min 煮沸かきまぜろ別、水洗、乾燥し赤カッ色の純品 6.5 g (収率 95%, mp 192~7°C) を得た。これを水酢酸から 2 回再結晶して赤色角柱晶 6.0 g (mp 207~8.5°C) を得た。硫酸呈色-帯緑黄色。

$C_{23}H_{19}O_2N$ N: 計算値 4.10% 実測値 4.02%

ii. 1-アミノアントラキノンとヨードメシチレンよりの合成 1-アミノアントラキノン 2.23 g (1/100 mol),

ヨードメシチレン 7.4 g (3/100 mol), 酢酸ナトリウム 0.15 g, 銅粉 0.05 g, 酢酸銅 0.05 g とニトロベンゼン 10 cc を沸点で 15 hr 反応し水蒸気蒸留する。粗製品 3.3 g (収率 97%, mp 180~92°C) を得た。未反応の 1-アミノアントラキノンを除くため粗製品を濃硫酸 15 cc にとかし亜硝酸ナトリウム 0.5 g を加えてかきまぜ、10 min 放置後水上に注ぎ析出物をろ別、水洗し、5% 炭酸ナトリウム溶液と熱して可溶物をろ過して除く。これを氷酢酸から 2 回再結晶し赤色柱状晶 2.4 g, mp 206~8°C の純品を得た。

なお本合成で用いたヨードメシチレンは Edinger らの方法⁹⁾ の改良により合成した。

ヨードメシチレンの合成: メシチレン 6 g (1/20 mol), ヨード 6 g, 氷酢酸 40 cc に無水ヨード酸 2 g を水 8 cc にとかして加え、20 min 煮沸した後 5% 亜硫酸水素ナトリウム液を加えて脱色し水蒸気蒸留する。留出液を冷却して油状のヨードメシチレンを固化してろ別する。白色の粗製品 7.5 g (収率 61%, mp 28~30°C) を得た。99% エタノールから再結晶して白色板状晶 (mp 31~2°C) を得た。

$C_9H_{11}I$ I: 計算値 51.57% 実測値 51.32%

3. 1,5 および 1,8-ビス(アリールアミノ)アントラキノンの合成 モノ(アリールアミノ)アントラキノンの合成法に準じて 1,5 および 1,8-ジクロルアントラキノンと *o*-, *m*-, *p*-各トルイジン, アニリンおよびメシジンとを反応させた。これらのうち 1,5-ビスアニリノ¹⁰⁾, 1,5-ビス(*p*-トルイジノ)^{10,11)} および 1,8-ビス(*p*-トルイジノ)アントラキノ¹²⁾ については特許に合成法および性質の簡単な記載があるが、その他のものについては記載がない。1,5- および 1,8-ビス(*p*-トルイジノ)アントラキノン(以下 1,5-PTA, 1,8-PTA と略称)について合成法を示す。

i. 1,5-PTA の合成 *p*-トルイジン 20 g と無水の酢酸ナトリウム 4 g を 140°C で 1.5 hr 加熱して脱水し、120°C にさげて 1,5-ジクロルアントラキノン 4.15 g (1.5/100 mol) を加え、190~5°C で 10 hr かきまぜて反応させる。70°C にさげメタノール 20 cc を加え生成物を析出させろ別する。希塩酸と煮沸し未反応の *p*-トルイジンを除き水洗、乾燥する。収量 5.7 g, 収率 90.7%, mp 303~5°C。これをクロルベンゼンから再結晶し黒紫色針状晶 4.8 g (mp 305~60°C) を得た。

$C_{28}H_{22}O_2N_2$ N: 計算値 6.69% 実測値 6.57%

ii. 1,8-PTA の合成 *p*-トルイジン 35 g と無水の酢酸ナトリウム 7.1 g を 140°C で脱水し、120°C で 1,8-ジクロルアントラキノン 6.9 g (2.5/100 mol) を加え、

表 2

		<i>o</i> -トルイジノ	<i>m</i> -トルイジノ	<i>p</i> -トルイジノ	アニリノ	メシジノ
1,5-ビス	mp	222.0~3.6°C	198.0°C	305.0~6.0°C	254.0~4.4°C	309.5~11.0°C
	色—結晶 条痕 硫酸呈色 ホルムアルデヒド //	赤紫色微針状 赤 紫 淡 黄 青	赤紫色針状 赤 紫 淡 黄 青 緑	黒紫色針状 暗 赤 紫 淡 黄 青 緑	黒紫色針状 赤 紫 淡 黄 青 緑	赤かっ色微板状 赤 カ ツ 淡 帯 緑 黄 青
1,8-ビス	mp	189.5~90.5°C	205.0°C	211.2~2.0°C	169.4~70.0°C	183.0~4.3°C
	色—結晶 条痕 硫酸呈色 ホルムアルデヒド //	紫色微針状 赤 紫 淡 黄 か っ 青	紫色微針状 紫 淡 黄 か っ 青	黒紫色微板状 紫 淡 黄 青	黒紫色微針状 紫 赤 帯 緑 黄 青 緑	赤 色 微 晶 赤 カ ツ 帯 緑 黄 青

190~5°C で 10 hr かきまぜ反応させる。1,5-PTA の場合と同様に処理して粗製品 8.9 g (収率 85%, mp 209~10°C) を得た。水酢酸から再結晶して黒紫色微板状晶 8.3 g (mp 211.2~2.0°C) を得た。N : 6.51% (計算値 6.69%)

同様にして 1,5- および 1,8-ビス(*o*-トルイジノ, *m*-トルイジノ, アニリノおよびメシジノ) 各アントラキノンを合成した。これらの mp, 色調—結晶状態, 条痕, 硫酸呈色およびホルムアルデヒド呈色 (硫酸溶液中にパラホルムアルデヒドを加える) を表 2 に示した。

4. 1,4-ビスアリールアミノアントラキノンおよび 1-オキシ-4-アリールアミノアントラキノン類の合成

キニザリンをアリールアミンとホウ酸および還元剤の存在下で反応させると, 1,4-ビス(アリールアミノ)アントラキノンと 1-オキシ-4-アリールアミノアントラキノンを生成し, 両者の生成割合は反応条件によって変る。

本法による 1,4-ビス(アリールアミノ)アントラキノンの合成²⁾については検討されているので, 1-オキシ-4-アリールアミノアントラキノンを合成する立場から, アリールアミンとして *p*-トルイジンを選¹³⁾, 反応条件 (主として還元剤の亜鉛末量) を変えて両者の生成割合について検討した。すなわちキニザリン 4.0 g, *p*-トルイジン 12 g, ホウ酸 0.4 g, 90% エタノール 25 cc を所定量の亜鉛末および濃塩酸とともに沸騰水浴中で 5.5 hr かきまぜて反応させる。亜鉛末および濃塩酸量を変えた場合の粗製品収率および 1,4-ビス(*p*-トルイジノ)アントラキノン (以下 1,4-PTA と略称) と 1-オキシ-4-*p*-トルイジノアントラキノン (以下 O-4PTA と略称) の生成率を表 3 に示した。両者の定量は粗製品 0.5 g をベンゼン 100 cc にとかしアルミナクロマトグラフィーにより分離し, 青緑色の展開部の 1,4-PTA はベンゼンで流出し, 青色吸着部の O-4PTA はアセトン-

表 3

実験	亜鉛末 (g)	濃塩酸 (cc)	粗製品収量 (g)	収率 (O-4PTA として (%))	O-4PTA 生成率 (%)	1,4-PTA 生成率 (%)
1	0.19	2.0	2.12	38.7	97	0.8
2	0.25	3.0	5.00	91.2	86	11
3	0.30	4.0	5.11	93.2	83	14
4	0.50	6.0	5.52	100.7	3.1	95

ベンゼン 1 : 9 混合液で抽出後乾固秤量して行なった。

亜鉛末の量は 4.0 g のキニザリンをロイコキニザリンに還元する計算量 1.1 g に対して, その 1/4~1/5 量で十分であり, 1/2 量で大部分 1,4-PTA になる。実験 2 の条件で反応時間 4 hr では粗製品収率 55.5% (1,4-PTA 7%), 7.5 hr では 94.5% (1,4-PTA 15%) であった。また同じ条件でエタノールと同量のメタノールを用いた場合, 粗製品収率 80% (1,4-PTA 8%) であった。文献¹³⁾記載のロイコキニザリンを用いて O-4PTA を合成する方法を追試した結果 mp 183°C の物質は 1,4-PTA 10% と O-4PTA 90% の混合物であることが確められた。

このほか 1,4-ビス(アリールアミノ)アントラキノンとして 1,4-ビス(アニリノ¹⁴⁾, *o*-トルイジノ¹³⁾, *m*-トルイジノ¹³⁾, およびメシジノ¹⁵⁾ 各アントラキノンについては文献に合成法および融点などの記載はあるが, いずれも詳細な点に欠け, また 1-オキシ-4-アリールアミノアントラキノンについては, 内木¹⁶⁾らの 1-オキシ-4-クロルアントラキノンとアニリンまたは *p*-トルイジンの反応による 1-オキシ-4-(アニリノおよび *p*-トルイジノ)アントラキノンの合成があるが, そのほかのものについては文献に記載がない。

表 4 に 1,4-ビスおよび 1-オキシ-4-(*o*-, *m*-, *p*-各トルイジノ, アニリノ, メシジノ) 各アントラキノンの mp,

表 4

		<i>o</i> -トルイジノ	<i>m</i> -トルイジノ	<i>p</i> -トルイジノ	ア ニ リ ノ	メ シ ジ ノ
1,4-ビス	mp	220.5~1.0°C	177.5~8.5°C	216.8~8.5°C	216.0~8.2°C	236.5~7.5°C
	色—結晶	暗青色針状	暗青色針状	黒紫色針状	黒紫色微板状	黒紫色微針状
	条 痕	青 緑	青 緑	緑 青	青	青
	硫酸呈色	青	青	紫	緑 青	青
	ホルムアルデヒド ¹⁾	緑 青	緑 青	青 紫	緑 青	青 紫
O-4-ビス	mp	163. ~4.8°C	146.5~7.0°C	190.8~2.0°C	160.4~1.0°C	193.5~4.5°C
	色—結晶	黒紫色針状	黒紫色微針状	黒紫色微針状	黒紫色微針状	黒紫色微晶
	条 痕	青 紫	青 紫	青 紫	青 紫	紫
	硫酸呈色	青	緑 青	緑 青	緑 青	紫 青
	ホルムアルデヒド ¹⁾	青	青 緑	青 緑	青 緑	紫

色調—結晶状態, 条痕, 硫酸呈色およびホルムアルデヒド呈色を示した。なお O-4PTA の合成法として表3実験2によるものと, キニザリンをロイコキニザリンに還元してとり出し, これに *p*-トルイジンを反応¹³⁾ させる二方法を記す。

O-4PTA の合成 (1): キニザリン 4.0 g (1/60 mol), *p*-トルイジン 12.6 g, ホウ酸 0.4 g, 濃塩酸 3.0 cc, 90% エタノール 25 cc を 80°C に加熱し, 亜鉛末 0.25 g を加え還流下 5.5 hr かきまぜる。冷してろ過し希塩酸と加熱し未反応の *p*-トルイジンを除き, ついで 3% 水酸化ナトリウム溶液と加熱し未反応のキニザリンを除く。粗製品 5.0 g (収率91%, mp 180~4°C) を得た。これを 200 倍量のクロルベンゼンにとかしアルミナクロマトグラフィーにかけ, O-4PTA 4.3 g, 1,4-PTA 0.55 g を得た。またははじめのロ液に水と塩酸を加え *p*-トルイジンをとかしろ過して不溶物 0.31 g を得た。これをアルミナクロマトグラフィーで分離し O-4PTA 0.18 g および 1,4-PTA 0.07 g を得た。O-4PTA の粗製品を氷酢酸から再結晶し黒紫色金属光沢微針晶 (mp 191~2°C) を得た。硫酸呈色—緑青色。

$C_{21}H_{15}O_3N$ N: 計算値 4.25% 実測値 4.19%

O-4PTA の合成 (2): キニザリン 24.0 g (1/10 mol) をエタノールで濡らし, 2.5 l の水と 25% 水酸化ナトリウム溶液 40 cc を加え熱してとかし。別に水 1.2 l にハイドロサルファイト 60 g をとかし, これをキニザリン溶液に沸点で徐々に加える。加え終ってなお 15 min かきまぜ冷してろ過, 水洗, 乾燥し粗製品 22.3 g (mp 148~52°C) を得た。これを 70% 酢酸から再結晶してだいたい色針状晶のロイコキニザリン 20.8 g (mp 154~5°C) を得た。

つぎにロイコキニザリン 12.1 g (1/20 mol) を *p*-トルイジン 121 g と 120°C に熱してとかし, 氷酢酸 24.2 g

を徐々に加え, 15 min 煮沸還流させる。反応物を 6% 塩酸 570 cc 中に投入し 20°C に冷して油状副生物を除いてからろ過する。希塩酸処理して *p*-トルイジンを除いた後, 300 cc のニトロベンゼンと 4 hr 煮沸する。水蒸気蒸留によりニトロベンゼンを除き, 未蒸留分を熱時ろ過する。これを 3% 水酸化ナトリウム溶液と煮沸し, キニザリンを完全に除きろ過, 水洗, 乾燥し, 暗青紫色粉末 12.3 g (収率 75%) を得た。10 倍容量の氷酢酸から再結晶して黒青色微晶 9.0 g (mp 182~3°C) を得た。この 1.0 g を 100 cc のクロルベンゼンにとかしアルミナクロマトグラフィーにより分離し, O-4PTA 0.87 g, 1,4-PTA 0.096 g を得た。したがって両者の比はほぼ 9:1 である。

1,4-, 1,5-, 1,8-PTA および O-4PTA の吸収スペクトル (溶媒・クロルベンゼン)* を図5に示した。また 1,4-, 1,5-, 1,8-ビス(*o*-, *m*-, *p*-トルイジノ)アントラ

図5 1,4-, 1,5-, 1,8-PTA および O-4PTA の吸収スペクトル

* 日立光電光度計 EPB-U 型を使用。

表 5

	1,4- (μ)	1,5- (μ)	1,8- (μ)	O-4 (μ)
<i>o</i> -トルイジノ	650	530	545	585
<i>m</i> -トルイジノ	645	540	550	587.5
<i>p</i> -トルイジノ	610, 645	540	550	580
ア ニ リ ノ	602.5, 640	530	530	590
メ シ ジ ノ	590, 630	515	510	550, 590

キノンおよび 1-オキシ-4-*o*-, *m*-, *p*-トルイジノアント
ラキノンの吸収極大波長 (溶媒・クロルベンゼン) を表
5に示した。

本研究をすすめるにあたり, ご援助ご鞭達いただいた
群馬大学工学部岩本健二教授ならびに名古屋大学工学部
三根隆雄助教授に深謝いたします。

文 献

- 1) F. Ullmann, W. Minaieff, *Ber.* **45** 687 (1912)
- 2) H. F. Fierz-David, *Farbenchemie*, p. 256, J. Springer (1938)
- 3) J. Houben, *Das Anthracen und Die Anthra-
chinone*, 423, G. Thieme (1929)
- 4) *DRP* 115,048 (1899); *Frdl.* **6** 325 (1904)
DRP 175,024 (1902); *Frdl.* **8** 283 (1908)
- 5) *DBP* 842,815 (1951); *C.A.* **49** 626 (1955)
- 6) S. von Allmen, H. Eggenbesger, *USP.*
2,649,465 (1953); *C.A.* **48** 6136 (1954)
- 7) *DRP* 251,103 (1911); *Frdl.* **11** 251 (1915)
- 8) R. Weis, W. Knapp, *Monatsh.* **47** 488 (1926)
- 9) A. Edinger, P. Guldbsesg, *J. prakt. Chem.* [2]
65 564 (1902)
- 10) *DRP* 106,227 (1898); *Frdl.* **5** 307 (1901)
DRP 131,538 (1900); *Frdl.* **6** 311 (1904)
- 11) *DRP* 181,722 (1903); *Frdl.* **8** 284 (1908)
DRP 165,728 (1903); *Frdl.* **8** 289 (1908)
DRP 481,617 (1927); *Frdl.* **16** 1261 (1931)
FIAT **1313** 2, 222
- 12) *DRP* 126,542 (1900); *Frdl.* **6** 300 (1904)
FIAT **1313** 2, 221
- 13) E. Grandmougin, *Revue. Gen. d. Mat. Color.*
12 37; *Chem. Zentr.* **1908** I 2178
- 14) E. Grandmougin, *J. prakt. Chem.* [2] **76** 140
(1907)
F. Ullmann, *Ann.* **381** 19 (1911)
DRP 360,530 (1919); *Frdl.* **14** 854 (1926)
USP 1,966,646 (1934); *Chem. Zentr.* **1935** I
1936
FIAT **1313** 2, 215
- 15) *DRP* 631,518 (1936); *Frdl.* **23** 954 (1940)
- 16) 内木, 趙, 鶴岡, 有合化 **17** 705 (1959)

有機合成化学協会誌 バックナンバー在庫表

(昭和37年6月現在)

下記バックナンバーが在庫致しておりますから, ご入用の方は巻・号明記の上, 代金・送料
を添えてお申込み下さい。

なお第3巻〜第11巻のバックナンバーも多少在庫致しておりますからご照会下さい。

Vol. 12 (昭和29	'54) No.	4	5	6	7	8	9	10	11	12
" 13 (" 30	'55) "	2	3	4	5	6	7	8	9	11 12
" 14 (" 31	'36) "	2	3	4*	5	6	7	8	9	10 11 12
" 15 (" 32	'57) "				6		8	9	10	11
" 16 (" 33	'58) "									12
" 17 (" 34	'59) "	1							10	12
" 18 (" 35	'60) "			4	[5]	6	[7]		9	[10][11] 12
" 19 (" 36	'61) "					(6)			(10)	(11)
" 20 (" 37	'62) "	2	3	4	5	6				

定価=150円・送料4円, []=250円・送料12円, イタリック=150円・送料8円, * 印=
250円・送料24円。本会会員に限り定価の二割引です。

なお, 第18巻より普通号 200円・送料4円, 増頁の時 () 内 250円・送料8円, 第20巻よ
り定価 300円・送料12円と定価が変更致しました。ただし第17巻以前は上記の通りです。