(昭和 36 年 6 月 29 日受理)

トリフェノジオキサジンのクロルメチル化

中 沢 昌*

Chloromethylation of Triphenodioxazine.

Syō NAKAZAWA

The synthesis of 6,13-dichlorotriphenodioxazine was investigated first. Then concentrated sulfuric acid and *sym*-dichlorodimethyl ether or aluminium chloride-pyridine mixture and *sym*-dichlorodimethyl ether was used to obtain mono- and bischloromethyl compounds by chloromethylation. Pyridinium salt and isothiuronium salt were derived from these compounds and their dyeing abilities were investigated.

I. 緒 言

トリフェノジオキサジン類は日光堅牢度の高い顔料として実用化され、染料としては Sirius Light Blue FFBL (C.I. 51305), Sirius Light Blue F3GL (C.I. 51310) などの Sirius Light Blue 系の直接染料として市販されている。

本研究ではトリフェノジオキサジン類の直接クロルメチル化 (以下 CM 化と略称) と CM 化物の利用について研究する目的で、この系統中もっとも簡単で基礎的な構造をもつ 6,13-ジクロルトリフェノジオキサジン (以下 OXZ と略称) につき、その CM 化反応、CM 化物およびオニウム塩について検討した。なお OXZ の CM 化物については Jones らのイギリス特許¹⁾があるが、CM 化反応および CM 化物の性質についてはなら記載がない。

キノンを得、これを塩化アルミニウム、塩化ベンゾイルなどの触媒を存在させ高沸点溶媒中で閉環して合成する。OXZ (4) はアニリンまたは *o*-アニシジンとクロラニル (1) を縮合して 2,5-ジクロル-3,6-ジアニロベンゾキノ (2) または 2,5-ジクロル-3,6-ジ(*o*-アニシノ)ベンゾキノ (3) をへて、これをニトロベンゼンと塩化ベンゾイル存在下に煮沸して閉環合成する。*o*-アニシジン法については Fierz-David²⁾らの詳しい研究があり、アニリン法については DRP³⁾に簡単な記載がある。*o*-アニシジン法およびアニリン法により得られた OXZ は硫酸呈色、溶液の色調、結晶形など全く同じであるが、前者を *o*-ジクロルベンゼンにとかけてアルミナクロマトグラフィーにかけると、だいたい色の主要展開層の上部に接して分離できない赤色層が認められるのに対して、後者では認められない。この赤色層は OXZ の 1 および 8 位にメトキシ基をもつ副生物と考えられる。つぎにアニリン法による合成方法を記す。

II. 実験の概要、結果および考察

1. 6,13-ジクロルトリフェノジオキサジンの合成

ジオキサジン類は一般にクロラニルとアリアルアミンからジアリアルアミノベ

* 群馬大学工業短期大学
部 (群馬県桐生市天神
町)

ンゾクロラニル 12.3 g (1/20 mol), アニリン 18.6 g (1/5 mol), 無水の酢酸ナトリウム 10 g を 95% エタノール 100 cc と沸点で 3 hr かきまぜ冷却, ロ過し 3% 塩酸で未反応のクロラニルおよび副生物を除き, 黒紫色の 2,5-ジクロル-3,6-ジアニロベンゾキノン 20 g (収率 87%) を得た。これを 150 倍量のクロルベンゼンから再結晶して黒紫色金属光沢板状晶 (mp 308.5~10°C) を得た。硫酸呈色-紫色。元素分析の結果は

$C_{18}H_{11}O_2N_2Cl_2$ 計算値 C: 60.35% H: 3.10%
(ジクロルジアニロキノノン) N: 7.82% Cl: 18.75%
実測値 C: 60.31% H: 3.24%
N: 7.60% Cl: 18.98%

つぎに 2,5-ジクロル-3,6-ジアニロベンゾキノ 5 g をニトロベンゼン 50 cc にとかし, これに塩化ベンゾイル 5 g, ヨウ素 0.05 g を加えて 8 hr 煮沸した後室温に冷やし, 析出した結晶をロ別, エタノールで洗い乾燥して暗赤色微針晶の OXZ 2.6 g (収率 52%) を得た。これをニトロベンゼンから再結晶して帯紫蛍光をもつ赤色金属光沢微針晶を得た。硫酸呈色-帯緑青色。元素分析の結果は

$C_{18}H_8O_2N_2Cl_2$ 計算値 C: 60.87% H: 2.27%
(ジクロルトリフェノジオキサジン) N: 7.89% Cl: 19.96%
実測値 C: 60.54% H: 2.38%
N: 7.55% Cl: 20.21%

2. 6,13-ジクロルトリフェノジオキサジンの CM 化

OXZ を濃硫酸と *sym*-ジクロルジメチルエーテル(以下 CME と略称) および塩化アルミニウム・ピリジン溶液物に CME を用いて CM 化し, モノおよびビス CM 化物を得た。

i. CM 化の条件 濃硫酸-CME 法では OXZ 1.01 g (1/350 mol) を 30 倍量の 98% 硫酸 30 g にとかし, CME 0.33 g (1/350 mol) $\times$ x (OXZ に対する CME の mol 比) を用い 60°C で反応させる。また塩化アルミニウム・ピリジン-CME 法は塩化アルミニウム 30 g とピリジン 7.5 g を 120~40°C に加熱して完全に溶解した後 60°C に冷やし, これに OXZ 1.01 g を加えよくかきまぜてとかし, 45°C にして CME を加え, ふたたび 60°C にして CM 化する。一定時間ごとに試料をとり塩素分析値により CM 化の程度をしる。結果を図 1 に示した。

図からつぎのことがわかる。硫酸法では CME 1:10 mol 比量で CM 基 1 個, 1:20 mol 比量ではほぼ 2 個の CM 基が導入され, 反応は 7.5~10 hr で極大に達した後副反応により塩素率は減少する。これに対して塩化アルミニウム法では CME 1:6, 1:10 および 1:20 mol 比量のいずれの場合も CM 化の度合に差はなく 2 個の

図 1 OXZ の CM 化

CM 基が導入され, 反応は 2~3 hr で急速に進み以後ほとんど塩素率は減少しない。したがって CM 基は 2 個まで導入されるがそれ以上は困難である。

ii. CM 化物 CM 化物の精製はこれに 300~400 倍のベンゼンを加え煮沸かきまぜ熱口過して不溶物を除き, アルミナクロマトグラフィーにかけ同溶媒で展開, 分離して行なった。クロマトグラムは黒赤色の吸着部, 淡赤紫色の中間吸着部 (近接した 2 層に分離) および黄トウ色の易展開部の 4 層にわかれ, このうち易展開部が目的の CM 化物で他は塩素量の少ない副生物である。なお反応時間の増加とともに不溶物および副生物が多くなるから, 収率よく CM 化物を得るためには反応時間の少ない条件を選ぶ必要がある。上に検討した結果にしたがい, OXZ を硫酸法により CME 1:20 mol 比量と 60°C で 3 hr 反応させてモノ CM 化物, 塩化アルミニウム・ピリジン法により CME 1:10 mol 比量と 60°C で 3 hr 反応させてビス CM 化物を得た。

a. モノ CM 化物 OXZ 1.01 g (1/350 mol) を 98% 硫酸 30 g にとかし, 常温で CME 6.56 g (2/35 mol) を加え 60°C で 3 hr かきまぜ CM 化した。常法により処理して暗赤色の粗製品 1.15 g (モノ CM 化物として定量的, Cl: 26.85%) を得た。これを 300 倍量のベンゼンと煮沸し冷やしてロ過し不溶物 0.08 g を除き, ロ液をアルミナクロマトグラフィーにかけ黄トウ色易展開部をベンゼンで流出, 濃縮して赤色微晶の CM 化物 0.62 g (mp > 460°C, Cl: 25.90%) を得た。これを 100 倍量のベンゼンから 2 回再結晶して赤色針状晶を得た。硫酸呈色-青色。ベンゼンその他の溶媒によくとけ

黄トウ色 (わずかに黄色ケイ光をもつ) を呈する。元素分析の結果からモノ CM 化物と認められた。

$C_{19}H_9O_2N_2Cl$ 計算値 C: 56.53% H: 2.25%
(モノ CM-OXZ) N: 6.94% Cl: 26.35%
実測値 C: 56.25% H: 2.40%
N: 6.85% Cl: 26.08%

b. ビス CM 化物 OXZ 1.01 g を塩化アルミニウム 30 g, ピリジン 7.5 g の溶解物にとかし, CME 3.28 g (1/35 mol) を加え 60°C で 3 hr 反応させる。常法により処理して暗赤色の粗製品 1.26 g (ビス CM 化物として収率 97.5%, Cl: 30.52%) を得た。400 倍量のベンゼンにとかし不溶物 0.12 g を除き, アルミナクロマトグラフィーにかけ黄トウ色易展開部をベンゼンで流出, 濃縮して赤色微晶 0.68 g (mp>460°C, Cl: 31.04%) を得た。50 倍量のベンゼンから 2 回再結晶して鮮明な赤色微針晶を得た。硫酸呈色-青色。元素分析の結果からビス CM 化物と認められた。

$C_{20}H_{10}O_2N_2Cl_4$ 計算値 C: 53.12% H: 2.23%
(ビス CM-OXZ) N: 6.20% Cl: 31.37%
実測値 C: 52.96% H: 2.40%
N: 6.11% Cl: 31.30%

OXZ, モノおよびビス CM 化物の可視部吸収スペクトル (溶媒: ベンゼン) を図 2* に, またこれらの吸収極大波長 λ_{max} を表 1 に示した。

これから CM 基は深色効果をもつことがわかる。OXZ およびビス CM 化物の赤外吸収スペクトル* を図 3 に示した。

図 2 OXZ とその CM 化物の吸収スペクトル

表 1

	λ_{max}	
	476 mμ	510 mμ
OXZ	476 mμ	510 mμ
モノ CM 化物	478 "	512 "
ビス "	484 "	520 "

3. ピリジニウム塩およびイソチウロニウム塩 常法により CM 化物をピリジンと 30 min 煮沸しピリジニウム塩を得た。モノ CM 化物のピリジニウム塩は水に難溶であるが, ビス CM 化物のピリジニウム塩はよくとけ, 空气中に放置すれば水を吸収して湿潤する。モメンに対

図 3 OXZ およびビス CM 化物の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

* 日立分光光度計 EPB-U 型で測定

** 光研 DS-301 型 (日本分光工業 KK) で測定

する染着度はモノCM化物のビリジニウム塩がまさる。
『両者とも均染性がすぐれ助剤を必要としない。

イソチクロニウム塩はCM化物を少量の水またはジオキサン中でチオ尿素と 1 hr 煮沸して得た。モノCM化物のイソチクロニウム塩は水にきわめて難溶のため水溶性染料としては使用できないが、ビスCM化物のイソチクロニウム塩は水によくとけ赤トウ色を呈する。しかし水と 5~10 min 煮沸すると分解されて暗赤かっ色の不溶物となり析出する。したがってイソチクロニウム塩による染色ははじめ 50~60°C で行ない。後温度をあげて煮

沸することにより洗たくに堅ロウな染色物が得られる。これらを用いてモメンを染めた場合の日光、洗たくおよび摩擦堅ロウ度*を表 2 に示した。

これから日光および摩擦堅ロウ度は両塩ほぼ同等であるが、洗たく堅ロウ度はイソチクロニウム塩がすぐれていることがわかる。

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。(昭和 35 年 3 月 5 日、日本化学会第 13 年會に発表)

文 献

- 1) W.O. Jones et al., *BP* 675,863 (1952); *C.A.* 45 8257 (1951)
- 2) H.F. Fierz-David, *Helv. Chim. Acta* 22 1348 (1939)
- 3) *DRP* 255,642 (1912); *Frdl.* 11 255 (1915)
DRP 263,382 (1912); *Frdl.* 11 257, 258 (1915)
- 4) 中沢, 有合化 20 648 (1962)

表 2

		色 調	日 光 堅ロウ度	洗 たく "	摩 擦 "
ビリジニウム塩	モノ	だいたい色	3級	2~3級	3級
	ビス	かっトウ色	3~4	3	3~4
イソチクロニウム塩	モノ	染まらない	—	—	—
	ビス	赤トウ色	3~4	5	4

* 測定法は前報¹⁾参照

次号予定目次

総 説

アミンとアルデヒドの反応.....	小方 芳郎
最近のラジカル重合の問題点.....	川崎 貴史
有機金属化学の趨勢.....	大津 隆行
	筒井 稔

報 文

尿素およびその誘導体と各種アミンとの反応 (第 6 報)	三宅 康彦
同 上 (第 7 報)	三宅 康彦
エタノール接触脱水素縮合反応 (第 2 報)	江藤 勝清
同 上 (第 3 報)	江藤 勝清
同 上 (第 4 報)	江藤 勝清

資 料

研究開発への投資についての考え方と評価.....	徳久 正元
--------------------------	-------

業 界 情 勢

発酵工業界の展望.....	若木 重敏
---------------	-------