インジゴおよびチオインジゴのクロルメチル化

中 沢 昌*

Chloromethylation of Indigo and Thioindigo.

Syō NAKAZAWA

Chloromethylation of indigo and thioindigo in concentrated sulfuric acid and *sym*-dichlorodimethyl ether or aluminiumchloride-pyridine mixture and *sym*-dichlorodimethyl ether yielded mono-, bis- and trichloromethyl compounds from the former and mono- and bis-chloromethyl compounds from the latter. In the case of indigo, the chloromethyl groups were entered into 5, 5' and 7-positions.

These chloromethyl compounds gave pyridinium salts and isothiuronium salts, and their dyeing abilities were explained.

I. 緒 言

インジゴ (以下 IND と略称) およびチオインジゴ (以下 T-IND₂ と略称) のクロルメチル化 (以下 CM 化と略称) については、すでに Randall らによりアメリカ特許^{1,2)}として種々の同系物質についての報告があるが詳しい記載はない。本研究では IND について濃硫酸と *sym*-ジクロルジメチルエーテル (以下 CME と略称) または塩化アルミニウム-ピリジン溶融物と CME を用い条件を変えて CM 化を行ない反応進行の状態をしり、CM 化物を単離し、これらのピリジニウム塩およびイソチウロニウム塩を得、その染色性を明らかにした。また T-IND についても同様にして CM 化物を得、そのピリジニウム塩、イソチウロニウム塩の染色性について検討した。

II. 実験の概要、結果および考察

1. インジゴの CM 化と CM 化物 IND を濃硫酸-CME 法および塩化アルミニウム・ピリジン溶融物-CME 法で CM 化し、モノ、ビスおよびトリ CM 化物を得た。CM 基の位置は他のカチオノイド試薬と同様 5, 5' および 7 位である。なお本研究に使用した IND は市販特級品をニトロベンゼンから 2 回再結晶して得た濃青紫色板状品の純品である。

i. CM 化の条件

a. 濃硫酸-CME 法 本法で CM 化する場合、前報³⁾までの方法と同様に IND を濃硫酸にとかし、これに CME を加えて反応させる場合と濃硫酸にあらかじめ CME を加えてよくかきまぜ、これに IND を加えて反応させる場合とでは CM 化の進行状態にいちじるしい差があり、前者では反応は極めて困難であるが後者では比較的円滑に進む。この原因は IND と濃硫酸の形成する塩と CME と濃硫酸とで形成するオキシニウム塩との相互関係によるものと考えられる。

IND 1.31 g (1/200 mol) を 98% 硫酸 40 g にとかし、CME 0.575 g (1/200 mol) $\times x$ (IND に対する CME の mol 比) を加え、所定温度で反応させ一定時間ごとに試料をとり、その塩素分析値により CM 化の状態を調べた。反応温度を 0, 60, 75°C, CME を 1:2, 1:4, 1:10 mol 比量に変えた場合を図 1 に示した。

またあらかじめ濃硫酸と CME をかきまぜ、これに IND を加えて CM 化する方法では、さきと同一量の IND に CME 1:10 mol 比量を用い反応温度および硫酸濃度を変えて反応させその結果を図 2 に示した。

図 1 および 2 にみるように両者の間には CM 化の程度に差があり、前者では CM 基 1 個に相当する塩素が入るために CME 1:10 mol 比量、反応温度 60~75°C で 2.5~5 hr を必要とするが、後者では 15°C, 5 hr で 1 個, 30°C, 8 hr では 2 個の CM 基に相当する塩素 % を

* 群馬大学工業短期大学部 (群馬県桐生市天神町)

図1 INDのCM化-1(硫酸法)

図2 INDのCM化-2(硫酸法)

示す。また反応温度 45°C および 60°C の場合、反応の程度は見かけ上 30°C の場合と差はないが、分離精製の結果これらの場合にはトリ CM 化物が生成していることがわかった。なお特許¹⁾には IND 12g を CME 16 cc (12g, IND との mol 比 1:2.3) と 100% 硫酸 80 cc との混合溶液に 0°C で徐々に加え 2 hr かきまぜて反応させモノ CM-IND 14.7g (Cl: 11.4%) を得たと記載されているが、追試の結果この条件では塩素分析値は 2~3% 程度でモノ CM 化物は得られなかった。

b. 塩化アルミニウム・ピリジン-CME法 塩化アルミニウム 4部 にピリジン 1部 を徐々に加え、130~40°C に加熱し 1~1.5 hr かきまぜて完全に溶解し、80°C に下げてINDを加えよくかきまぜ、所定温度にした後CMEを加えてCM化する。IND 1.31g (1/200 mol), 塩化

アルミニウム 40g, ピリジン 10g を用い、CME 1: 10~20 mol 比量, 反応温度 40~80°C の条件でCM化した結果を図3に示した。なお本法でもさきの硫酸法の場合と同じように、あらかじめ塩化アルミニウム・ピリジン溶解物にCMEを加えてかきまぜ、これにINDを加えてCM化する方法を試みたが両者の間には差は認められなかった。

図3 INDのCM化-3(塩化アルミニウム・ピリジン法)

図にみるように反応温度 60°C, CME 1: 10 mol 比量, 5 hr 反応させて1個, 同温度, 1: 20 mol 比量, 2.5 hr で2個のCM基が導入される。反応温度 70~80°C では反応は 1~2 hr で極大に達し、以後副反応により塩素率は急速に減少する。本法は低温では固化して使用できず、40~50°C でも溶解物の粘度が大きく使用器具、かきまぜの方法などの条件が影響し、均一に反応を進めることが困難であり再現性もよくない。したがって特別の場合以外は濃硫酸-CME法が便利である。

ii. CM 化物 上述の結果にしたがい条件を選んでINDをCM化しモノ、ビスおよびトリCM化物を得た。一般にCM基の塩素は活性で高沸点溶媒中で煮沸すると、物質によって差はあるがある程度塩素を失う。したがってCM化物を再結晶により精製するには注意を要し、難溶性のCM化物では精製不可能の場合がある。INDのCM化物はCM基の数により溶解度に大きな差があり、モノCM化物はベンゼン系溶媒にきわめて難溶であるが、トリCM化物はベンゼンにもよくとけ精製可能である。

a. モノ CM 化物 IND 1.05g (0.4/100 mol) を 98% 硫酸 32g (INDの30倍量) にかきまぜ CME 4.6g

(4/100 mol, 1:10 mol 比量) を用いて CM 化し粗製品 1.23 g (モノ CM 化物として定量的, Cl: 11.82%) を得, これをベンゼン 250 cc ずつで 4 回抽出し不溶物 1.06 g (Cl: 11.02%) を得た。これをクロルベンゼン 250 倍量から 2 回再結晶し黒青色微晶 0.21 g を得た。元素分析値は N: 8.91%, Cl: 11.40% でモノ CM 化物 $C_{17}H_{11}O_2N_2Cl_2$ の計算値 N: 9.02%, Cl: 11.41% とよく一致した。

ベンゼン抽出部を 100 cc まで濃縮して析出物 0.05 g (Cl: 16.37%) を得た。このロ液をさらに濃縮しリグロインを加えて析出させ黒青色粉末 0.04 g (Cl: 26.08%) を得た。塩素分析値からトリ CM 化物と認められた。

b. ビスおよびトリ CM 化物 さきと同量の IND, 98% 硫酸および CME を用い, 30°C で 8 hr 反応させ粗製品 1.40 g (Cl: 20.38%) を得, これをベンゼン 280 cc ずつ用いて 3 回抽出し不溶物 1.21 g (Cl: 19.25%) を得た。ベンゼン抽出部を 40 cc まで濃縮し青色粉末 0.12 g (Cl: 26.03%) を得た。これをベンゼンから 2 回再結晶して暗青色金属光沢微晶 0.08 g を得た。元素分析の結果は

$C_{19}H_{13}O_2N_2Cl_3$ 計算値	C: 55.97%	H: 3.21%
(トリ CM-IND)	N: 6.87%	Cl: 26.09%
実測値	C: 55.84%	H: 3.35%
	N: 6.71%	Cl: 26.28%

これからトリ CM 化物と認められた。

不溶物をクロルベンゼン 240 cc ずつ用い 4 回抽出した後 200 cc まで濃縮して析出物 0.54 g (Cl: 17.43%) を得た。これをクロルベンゼンから 3 回再結晶し青色粉

末 0.09 g (N: 7.55%, Cl: 19.42%) を得た。ビス CM 化物 $C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2$ の計算値 (N: 7.86%, Cl: 19.74%) とほぼ一致し結晶性ではないがビス CM 化物と認められた。

これらの CM 化物はすべて硫酸呈色-黄緑色でアルカリ性ヒドロサルファイトでは建浴をつくらず暗カッ色の塩素を含まない物質を得る。これはアントラキノベンゼンアクリドンの CM 化物⁴⁾の場合と類似した性質である。モノ, ビスおよびトリ CM 化物の可視部吸収スペクトル (溶媒: キシレン) を図 4* に示した。CM 基はわずかに深色効果をもつ。

iii. CM 基の位置 IND はハロゲン化, ニトロ化のようなカチオノイド反応により, はじめに 5,5'-位, つぎに 7,7'-位に置換する。CM 化もカチオノイド反応の一種であるから CM 基は 5,5'-位および 7,7'-位などに導入されると推定できる。また IND は一般に 7 位に置換基をもつ場合溶媒に対する溶解度がいちじるしく増加する⁵⁾が, IND の CM 化物でもトリ CM 化物はモノ

およびビス CM 化物に比べてきわめて可溶性であり, この事実から CM 基の 1 個は 7 位にあると推定される。IND は適当な酸化剤により分解され 2 分子のイサチン⁶⁾を生成するから, ビス CM-IND (1) では, CM 基はベンゾアントロンの CM 化物⁴⁾の場合と同様オキシメチル基からカルボキシ基まで酸化され, CM-イサチン (2) およびオキシメチルイサチン (3) をへてイサチンカルボン酸を生成する。(2) および (3) に相当する物質は単離できなかったが, カルボン酸はイサチン-5-カルボン酸であることが確かめられ, このことから CM 基は推定のように 5,5'-位にあることがわかった。

図 4 IND および CM 化物の吸収スペクトル

* 日立分光光度計 EPB-U 型で測定

ビス CM 化物 (Cl: 18.40%) 5.0 g を氷酢酸 20 cc とまぜて泥状にし, 20°C で重クロム酸カリウム 6.3 g を加え, 20~25°C に保ちかきまぜながら 60% 硝酸 15 g を 50 min に滴下する。滴下後 2 hr 同温度に保ち口別し, 沈殿を 3% 水酸化ナトリウム液 50 cc に入れアルカリ可溶分をこしとる。ロ液に濃塩酸を加えて酸性にし析出物を口別, 氷水で洗い乾燥し暗カッ色粉末 1.34 g を得た。塩素を含有せず水, アルコールにわずかにとけ淡トウ色を呈する。樹脂状部分を含み融点は定まらない。水を展開剤としてペーパークロマトグラフィーにかけ R_f 0.59 と 0.40 の二つのスポットを得た。 R_f 0.59 はイサチンのそれと一致するが 0.40 の部分はオキシメチルイサチンと推定される。なおこのイサチンは分解試料中に含まれたモノ CM 化物の酸化分解により生成したものと考えられる。

つぎに暗カッ色分解物 0.5 g に炭酸ナトリウム 10% 液 50 cc を加えこれに過マンガン酸カリウム 0.5 g ずつ 2 回加え, 1 hr 煮沸水浴上で加熱した後エタノールを加えて未反応の過マンガン酸カリウムを沈殿させろ過し, ロ液を約 20 cc まで濃縮し塩酸を加えて酸性にし析出物をろ過, 水洗, 乾燥し暗カッ色物質 0.11 g (mp 243~59°C) を得た。つぎにエタノールで抽出, 濃縮してトウ黄色粉末 0.05 g (mp 289~90°C (黒変)) を得た。N: 7.12% でイサチンカルボン酸 $C_9H_5O_4N$ の計算値 N: 7.33% と一致した。これを酸化第一銅と熱して微量の赤トウ色昇華物質 (mp 198~201°C) を得た。これは別途に得られたイサチンと化学的性質の比較および混融試験により同一物質であることが確認された。これらの事実から酸化生成物はイサチンカルボン酸であり, 文献記載の融点⁷⁾ との一致からイサチン-5-カルボン酸と認められた。これによりモノおよびビス CM 化物の CM 基は 5 および 5'-位に入り, トリ CM 化物の 1 個の CM 基の位置は確認されていないが, 前述の溶媒に対する溶解性から 7 位と推定される。

2. チオインジゴの CM 化と CM 化物 IND と同様にして T-IND の CM 化を濃硫酸-CME 法により条件を変えて行ない, モノおよびビス CM 化物を得た。なお使用した T-IND は市販 Thioindigo Red B (C.I. 73300) をニトロベンゼンから 2 回再結晶して得た暗赤紫色微針晶の純品である。

i. CM 化の条件 常法により T-IND 0.49 g (1/600 mol) を 98% 硫酸 15 g にとかし, CME 0.19 g (1/600 mol) $\times x$ (T-IND に対する CME の mol 比) を加え所定温度で反応させ, 一定時間ごとに試料をとり塩素分析値から反応進行状態をいった結果を図 5 に示した。

図 5 T-IND の CM 化 (硫酸法)

図から反応温度 30°C, CME 1:1 mol 比量で 1 個, 1:4 mol 比量では 2 個の CM 基が導入され, 1:10 mol¹ 比量ではビス CM 化とトリ CM 化の中間にあるが, 1:5 と 1:10 mol 比量の場合および反応温度 60°C, 1:5 mol 比量との場合の差が小さいことから 3 個以上の CM 基の導入は困難であることがわかる。

以上の検討の結果から反応温度 30°C, CME 1:2 mol 比量で 2.5 hr 反応させてモノ CM 化物, 30°C, 1:4 mol 比量, 4 hr 反応させてビス CM 化物を得た。しかしこれ以上条件を強くしてもトリ CM 化物は単離できなかった。なお T-IND の CM 化物は有機溶媒に難溶のため精製は困難であり結晶状の精製物は得られず, 塩素およびイオウの分析結果から純度を判定した。

ii. CM 化物

a. モノ CM 化物 T-IND 1.48 g (1/200 mol) を 93% 硫酸 45 g にとかし, CME 1.15 g (1/100 mol) を加えて 30°C で 2.5 hr 反応させ粗製品 1.75 g (Cl: 8.31%) を得た。この 1.5 g をクロルベンゼン 600 cc と煮沸, 熱口過してロ液を 100 cc まで濃縮し析出物 0.44 g (Cl: 9.16%) を得た。これをクロルベンゼン 35 cc にとかし 50 cc まで濃縮して再結晶する。この方法で塩素分析値がほぼ一定になるまで再結晶をくりかえし (3 回) 赤紫色粉末の CM 化物 0.12 g を得た。硫酸呈色-青緑色, 元素分析の結果からモノ CM 化物と認められた。

$C_{17}H_9O_2S_2Cl$ 計算値 S: 18.60% Cl: 10.28%
(モノ CM-T-IND) 実測値 [S: 18.37% Cl: 10.52%

b. ビス CM 化物 T-IND 1.48 g (1/200 mol), 98% 硫酸 45 g, CME 2.3 g (1/50 mol) を用い 30°C で

4 hr 反応させた。粗製品 1.92 g (Cl: 17.03%)。この 1.5 g をクロルベンゼン 750 cc と煮沸, 熱口過し不溶部 0.63 g を除きロ液を 500 cc に濃縮して析出物 0.58 g (Cl: 17.50%) を得た。これをクロルベンゼンから 2 回再結晶して赤紫色粉末 0.23 g を得た。硫酸呈色-青緑色。元素分析の結果からビス CM 化物と認められた。

$C_{18}H_{10}O_2S_2Cl_2$ 計算値 S: 16.31% Cl: 18.03%

(ビス CM-T-IND) 実測値 S: 16.08% Cl: 18.26%

図 6 に T-IND およびモノ CM 化物の可視部吸収スペクトル (溶媒・クロルベンゼン) を示した。これから CM 基は深色効果をもつことがわかる。

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 IND と T-IND の各 CM 化物のピリジニウム塩およびイソチウロニウム塩を得た。すなわち CM 化物 1 部とピリジン 20 部を 1 hr 煮沸かきまぜ熱口過し, ピリジン不溶物に水を加えて煮沸, 口過し水不溶物を除き, 水溶液を濃縮し多量のアセトンを加えて析出させ, ピリジニウム塩を得た。イソチウロニウム塩は CM 化物 1 部に水 5 部, チオ尿素 8 部を直火で 2.5 hr 加熱,

図 6 T-IND およびモノ CM 化物の吸収スペクトル

還流, かきまぜてから水 50 部を加え反応物を煮沸, 熱口過し不溶物を除き, ロ液を濃縮して多量のアセトン

表 1

IND	ピリジニウム塩					イソチウロニウム塩				
	CM 化物 使用量 (g)	収 量 (g)	収 率 (%)	塩 素 量		CM 化物 使用量 (g)	収 量 (g)	収 率 (%)	塩 素 量	
				計 算 値 (%)	実 測 値 (%)				計 算 値 (%)	実 測 値 (%)
モノ CM 化物	0.20	0.22	88	9.09	8.53	0.20	0.21	84	9.17	8.86
ビス "	0.20	0.24	83.5	13.73	13.04	0.20	0.23	81	13.86	13.12
トリ "	0.30	0.41	86.5	16.49	16.27	0.20	0.26	84	16.72	16.38

表 2

T-IND	ピリジニウム塩					イソチウロニウム塩				
	CM 化物 使用量 (g)	収 量 (g)	収 率 (%)	塩 素 量		CM 化物 使用量 (g)	収 量 (g)	収 率 (%)	塩 素 量	
				計 算 値 (%)	実 測 値 (%)				計 算 値 (%)	実 測 値 (%)
モノ CM 化物	0.12	0.11	85	8.36	7.43	0.20	0.17	79.5	8.42	7.94
ビス "	0.12	0.12	80	12.86	11.73	0.12	0.12	82	12.99	12.44

表 3

		色 調		日光堅ロウ度		洗たく "		摩 擦 "	
		ピリジニウム	イソチウロニウム	ピリジニウム	イソチウロニウム	ピリジニウム	イソチウロニウム	ピリジニウム	イソチウロニウム
IND	モノ CM 化物	青	淡青	1~2級	2級	3級	2級	4級	3級
	ビス "	帯緑青	青	1~2	2	2~3	2	4	3~4
	トリ "	"	"	1~2	2~3	2~3	2~3	4	3
T-IND	モノ CM 化物	赤紫	紫	2	2	4~5	4	4~5	4
	ビス "	"	"	2	2~3	4	4	5	4

加え析出させて得た。表1, 表2に IND および T-IND のピリジニウム塩, イソチウロニウム塩の合成結果を示した。得られた塩の塩素量は計算値に比べ 0.5~1% 程度低く, エタノールから再結晶をくりかえしても純品は得られなかった。これらを用いてモメンを染めた場合の日光, 洗たく, 摩擦各堅ロウ度を表3に示した。

IND および T-IND の両塩とも日光堅ロウ度低く実用性に乏しい。

本研究を進めるにあたり, 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4月5日, 日本化学会第13年会に一部発表)

• 測定法は前報⁹⁾参照

文 献

- 1) D. I. Randall, *USP* 2,657,214 (1953); *C.A.* **47** 1016 (1954)
- 2) C. M. Smith et al., *USP* 2,545,497 (1951); *C.A.* **45** 8781 (1951)
- 3) 中沢, 有合化 **20** 1091 (1962)
- 4) 中沢, 有合化 **20** 661 (1962)
- 5) "Recent Advances in the Chemistry of Colouring Matters" p. 42, London: The Chemical Society (1956)
- 6) 中沢, 有合化 **20** 668 (1962)
- 7) L. Waldmann *J. prakt. Chem.* **147** 338 (1937)
- 8) 中沢, 有合化 **20** 648 (1962)

1963—64年フルブライト資金による

往復旅費給付選考発表要項

フルブライト委員会は1963—64年の教授・研究員, 大学院留学生に対する米国までの往復旅費給付に関する選考を下記の要領で発表しましたので希望者はお申し込み下さい

一、応募資格

1. 日本国籍を有すること
2. 米国大学の招聘または在籍許可を得ており, 少なくとも1学年以上留学を希望するものであること
3. 米国における十分なドル資金による滞在費を確保していること

二、応募種別要項対照表

	教 授 ・ 研 究 員	大 学 院 留 学 生
該 当 分 野	全分野。 (米国内の視察旅行は含まれない)	全分野。
年 令 制 限	無し。	約35歳以下。
地 位 ・ 資 格	原則として大学教授, 助教授および研究調査に従事する学識経験者で博士号あるいは同等以上の学識経験を有するもの。米国における所属が大学院留学でなく高度の研究, または正規の講義を行う性質のものであれば, 日本における地位・年齢の如何に拘わらずこのカテゴリーに該当する。月額約360ドル以上700ドル以下(招聘教授以外)の生活必要経費を保証されていること。	米国大学院に入学を許可され滞米中の学費および全生活費, 諸雑費(月最低170ドル)を確保できるもの。
申込先および期 限	申込およびすべての連絡はフルブライト事務局宛。 登録締切日 1963年2月13日 応募用紙締切日 1963年3月1日	左記に同じ。 登録締切日 1963年3月29日 応募用紙締切日 1963年4月19日
面 接 そ の 他	4月2・3・4日東京にて行う	5月7・8・9日東京にて面接を行う。面接の前日英語テスト, 面接の翌日身体検査。

三、応募手続き宛先, 照会事項は

教授・研究員係, 大学院留学係へ