(昭和38年12月12日受理)

ベンゾナフテノンの誘導体に関する研究 (第3報)*

ベンゾナフテノンのアルカリ融解によって得る紫色建染め
染料について

横手 正夫**・芝宮 福松**
三木 勝信**・小林 允**

Studies on Benzonaphthenone Derivatives. III

Violet Vat Dyes obtained by Alkali-fusion of Benzonaphthenone.

Masao YOKOTE** Fukumatsu SHIBAMIYA**
Katsunobu MIKI** and Makoto KOMATSU**

Fusion of benzonaphthenone in methanol-potassium yielded a purple colored vat dye. The crude product was separated into methanol-soluble portion, chlorobenzene soluble portion, *o*-dichlorobenzene-soluble portion, and its insoluble portions, in which the chlorobenzene-soluble portion (yield 5-10%) is considered to be composed mainly of peropyrenequinone type compound.

Synthesis of peropyrene was made by the fusion of benzonaphthenone with zinc dust and oxidation of this gave peropyrenequinone soluble in chlorobenzene.

The properties of above dyes were investigated.

By fusion of a mixture of benzonaphthenone and benzanthrone in methanol-potassium a product considered to be benznaphthenonylbenzanthrone was obtained and further ethanol-potassium fusion of this compound gave the purple dye, which was considered to be a cyclized condensation product of benzonaphthenone and benzanthrone.

ベンゾナフテノン(1)のメタノールカリ融解により紫色の建染め染料がえられることはDRP 283066の一部に付記されているが、合成の条件、生成物の性質についての記載はない。(1)は反応性に富み、アルカリ融解により高度に縮合して溶剤難溶ないし不溶の灰色の色素になり易いことから、(1)が二分子縮合したものと考えられる紫色の建染め染料を得ることは比較的困難である。

* 第2報は、横手、黒木、露崎、工化 67 63 (1964)

** 日本大学、工業化学科(千代田区神田駿河台1の5)

Nippon University Industrial Chemistry Section.
(1-5, Surugadai, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan)

予備実験を反覆した後に見出した反応条件で目的物がえられたので、生成物を分離しその性質をしらべた。

ベンゾアントロン(4)からアルカリ融解によりビオラントロン(5)、イソビオラントロン(6)がえられるが、この反応から類推して、(1)のカルボニル基の酸素が電子を吸引し、3-位の電子密度が小さくなりこの位置に縮合が起って、(2)、(3)のごときものを生成し、これが目的とする紫色の色素と考えられる。しかし、このものはベンゾアントロンのアルカリ融解の場合と異なり、さらに反応して三分子、四分子あるいはそれ以上の縮合物を生成し易く、溶剤難溶ないし不溶の紫灰あるいは灰色の色素となるものと考えられる。

ベンゾナフテノンに亜鉛末融解反応を適用すればペロピレン (7) と 1,8-トリメチレナフタリン (8) がえられる¹⁾。これを精製してえた (7) を主体とするものを酸化して紫色の色素をえた。この紫色色素はペロピレンキノと考えられるが、(2), (3) 以外の ペロピレン-1,8-キノンまたは-1,10-キノンの形の可能性もある。

この両方法で得た色素の性質を検討したが多くの点で類似しており、構造が近似していることを示した。

ベンゾナフテノン (1) とベンゾアントロン (4) の混合原料のアルカリ融解によって混合型縮合生成物を得る目的で、(1) が (4) よりもいちじるしく反応性に富むことから、(4) を大過剰に用い、かつ、(4) 単独での縮合反応の起らないような弱い条件でアルカリ融解を行ないベンゾナフテニルベンゾアントロン (たとえば (9)) の構造を持つと考えられるものを得た。このものに、さらにやや強い条件でアルカリ融解を行ない紫色の色素を得た。ベンゾナフテノンとベンゾアントロンの閉環縮合し

た形のものと考えられる。以上の生成物の性質を検討した。

I. 実験と考察

1. ベンゾナフテノンのアルカリ融解 予備実験を重ねた結果、ベンゾナフテノンはエタノール・カリ融解では溶剤難溶乃至不溶の灰色色素となることを知り、メタノール・カリ融解で紫色の色素を得る条件を見出した。

原料ベンゾナフテノンは mp. 145°C 以上のものを用い、その合成法は既報²⁾によるものである。

実験, No. 1.—ベンゾナフテノン 1.001 g をメタノール 25 ml に加熱溶解し、この沸騰溶液に別に準備したメタノール 25 ml., KOH. 25 g, フェノール 2 g の溶液を添加し、沸点に 40 min 反応させた。後、水に分散し空気酸化を行ない口別、乾燥後、エタノールで抽出、その不溶分をクロルベンゼン、さらにその不溶分を o-ジクロルベンゼンで抽出して再結晶を行なった。

エタノール第一結晶 0.018 g, 濃硫酸呈色青色, アルカリ可溶
エタノール第二結晶 微量, 濃硫酸呈色紫青色
エタノール不溶分 0.708 g, 濃硫酸呈色灰青緑色

エタノール不溶分をクロルベンゼンで再結晶して

クロルベンゼン第一結晶 0.046 g, 濃硫酸呈色青紫色
クロルベンゼン第二結晶 少量, 濃硫酸呈色青黒色
クロルベンゼン不溶分 0.521 g, 濃硫酸呈色緑黒色

クロルベンゼン不溶分を o-ジクロルベンゼンで再結晶して

o-ジクロルベンゼン第一結晶 0.148 g, 濃硫酸呈色緑青色
o-ジクロルベンゼン不溶分 0.265 g, 濃硫酸呈色黒色

実験, No. 2.—ベンゾナフテノン 1.847 g をメタノール 40 ml に溶解し、これにメタノール 40 ml, KOH 50 g, フェノール 4 g の溶液を添加し、沸点に 1 時間反応させ、以下 No. 1 と同様に処理した。

エタノール第一結晶 0.047 g, 濃硫酸呈色紫黒色
エタノール第二結晶 少量, 濃硫酸呈色紫青色
クロルベンゼン第一結晶 0.084 g, 濃硫酸呈色緑青色

クロルベンゼン第二結晶 0.042 g, 濃硫酸呈色黒色
 クロルベンゼン不溶分 1.009 g, 濃硫酸呈色緑色

実験, No. 3——No. 1, No. 2 と同様の方法でベンゾナフテノン 5.000 g からエタノール第一結晶 0.194 g, 第二結晶 0.147 g, クロルベンゼン第一結晶 0.011 g, 第二結晶微量, *o*-ジクロルベンゼン第一結晶 0.056 g, 第二結晶 0.014 g, 第三結晶 0.011 g, 不溶分 0.876 g をえた。

著者らは他のベンゾナフテノン誘導体について, 溶剤不溶分を濃硫酸に溶解して水に投入することにより, その一部が溶剤可溶となって回収される事実を見出している。上記の *o*-ジクロルベンゼン不溶分についてこの方法を試みた。すなわち, *o*-ジクロルベンゼン不溶分の中, 0.500 g を濃硫酸約 3 ml に溶解して水 150 ml に投入, 別して後, クロルベンゼン第一結晶 0.010 g 第二結晶微量, *o*-ジクロルベンゼン第一結晶 0.010 g, 第二結晶微量, 不溶分 0.343 g に分離することができた。

実験, No. 4——ベンゾナフテノン 3.000 g を No. 1 と同様に反応させて得た粗製品を, No. 3 を参考として, 濃硫酸に溶解して水に投じ, その後で溶剤により分離を行なった。エタノール可溶分第一結晶 0.321 g, 第二結晶 0.017 g, クロルベンゼン可溶分第一結晶 0.127 g, 第二結晶 0.200 g, *o*-ジクロルベンゼン第一結晶 0.303 g, 第二結晶 0.196 g, 不溶分 1.634 g をえた。

Ⅲ. のペロピレンの酸化によって得る紫色の色素との比較, Ⅳ. に記す製品の性質の検討などから, ベンゾナフテノン二分子が縮合した紫色の色素はクロルベンゼン可溶分であると考えられる。以上のメタノール・カリ融解によるこのものの収率は 5~10% 程度である。なお, 溶剤不溶分を濃硫酸に溶解して水に投入することにより若干の目的物を回収することができるが, 濃硫酸により高度縮合物の中のあるものが目的物に変化するものか, 不溶分に包容されていたものが溶剤に接触する機会をえたために回収されるものかは不明である。

Ⅱ. ベンゾナフテノンの亜鉛末融解によるペロピレンの合成

ベンゾナフテノン 1.003 g, 湿った塩化亜鉛 5 g, NaCl 1 g, 亜鉛粉末 1 g を 50 ml のマイクロフラスコにとりよく混合し, 210°C に溶融し, 徐々に温度を上げて 290~300°C に 1 min かきまぜて反応を終る³⁾。黒色の溶融物を希塩酸に溶解, 不溶分を別, キシレンから再結晶する。

実験, No. 5——キシレン第一結晶 0.082 g, 濃硫酸呈

色青紫色, 第二結晶 0.024 g, 不溶分 0.505 g

実験, No. 6.——キシレン第一結晶 0.054 g (mp. 37 0.3~376.3°C), 濃硫酸呈色青紫色, 第二結晶 0.070 g, 不溶分 0.585 g

文献³⁾によりキシレン第一結晶はペロピレンを主体にしたものと考えられる。

Ⅲ. ペロピレンの酸化によるペロピレンキノンの合成

Ⅱ. のキシレン第一結晶を原料とした。

ペロピレン 0.104 g を氷酢酸 1 g に溶解し, 硬質試験管内で沸点に保ち, これに CrO₃ 0.061 g (理論所要量), 氷酢酸 0.6 g, 水 0.12 g の溶液を加えて行く。添加後, 25 min 煮沸, 100 ml の熱水に注入, 紫色の沈殿を別, 乾燥, クロルベンゼンで再結晶する。

実験, No. 7——クロルベンゼン第一結晶 0.033 g, 濃硫酸呈色青色, クロルベンゼン第二結晶 0.007 g, 濃硫酸呈色紫青色, クロルベンゼン不溶分 0.011 g, 濃硫酸呈色黒色

Ⅳ. Ⅰ, Ⅲ の製品の性質

Ⅰ のアルカリ融解の製品のアルコール第一結晶〔A〕, クロルベンゼン第一結晶〔B〕, *o*-ジクロルベンゼン第一結晶〔C〕ならびに Ⅲ の酸化製品のクロルベンゼン第一結晶〔D〕の諸性質を表示すれば 表 1 のごとくである。

表 1

	〔A〕	〔B〕	〔C〕	〔D〕
濃硫酸呈色 建 化 色	紫黒または青 赤 だい だい	青 紫 だい だい	緑 青 だい だい	青 黄

建化色にはいずれも緑色ケイ光がある。建染め染料として建化性, 染色性はいずれも良好である。

IN 法 3% 染色の染布を測色して 表 2 の結果を得た。

表 2

	〔A〕	〔B〕	〔C〕	〔D〕
主波長 (mμ)	600	560.6	551.5	558.8
明 度	8.20	7.03	6.53	6.33
彩 度 (%)	2.0	13.0	11.2	19.8
色	赤味だいだい	紫	赤味紫	紫

〔D〕が最も美しい紫色で〔B〕がこれにつぎ, , 〔A〕, 〔C〕は灰色を帯びた紫である。

〔B〕, 〔D〕につき日光堅ロウ度を測定していずれも 1 級であった (東工試, 番匠技官に依頼)。

溶液の吸収スペクトルを測定した結果を *o*-ジクロル

ベンゼン溶液を 図 1, 濃硫酸 (95.00%) 溶液を 図 2 に示す。

図 1 溶媒 *o*-ジクロルベンゼン

図 2 溶媒濃硫酸

o-ジクロルベンゼン溶液の吸収極大は [A], [B], [C] いずれも 460, 560, 600 mμ (——は最大の山) であり, [D] は 555, 600 mμ であった。

濃硫酸溶液の吸収極大はいずれも 630, 660 mμ であった。

この吸収スペクトルの形をピオラントロン, イソピオラントロンのもの⁴⁾と比較して多くの類似点が見られるが, 両者のいずれの型の異性体かは判定しにくい。

[B] は [D] と同様, ペロピレンキノンの形のを主体にすると考えられるが, アルカリ融解によっては複雑な反応生成物を生ずるので吸着剤にアルミナを用いて [B] のクロマトグラフィーによる精製を試みた。吸着層を外部から保温し, クロルベンゼンおよびエタノールを溶媒として展開し, 色素を数個の吸着帯に分離した。各分離物の *o*-ジクロルベンゼン溶液の吸収スペクトルを測定したが, 460 mμ の山が 560, 600 mμ の山に比較して大または小に変化したものを得た。数種の類似色素の混合物であることはこれにより明かであるが, 微量であって, 分離方法として利用するまでにはいたらなかった。

[A], [B], [C], [D] につき分子量を知る目的で Rast 法の適用を検討したが, 適当な溶剤に難溶ないし不溶で成功しなかった。

ペロピレンキノンの [D] がクロルベンゼン可溶であること, その他前記の諸性質から, アルカリ融解物クロルベンゼン第一結晶 [B] がベンゾナフテノン二分子の縮合したものを主成分とし, *o*-ジクロルベンゼン第一結晶 [C] はさらに高度に縮合したものの混合物と考えられる。

V. ベンゾナフテノンとベンゾアントロン混合物のアルカリ融解による混合型縮合物の合成

ベンゾナフテノンは I に示すごとくメタノール・カリ融解によって紫色のペロピレンキノンを考えられる色素を生成するが, この条件ではベンゾアントロンは未変化のままである (実験 No. 8)。ベンゾナフテノンとベンゾアントロンの混合物に同様の条件で反応を行なってベンゾナフテノンとベンゾアントロンとの反応生成物と思われるものが, エタノール不溶, クロルベンゼン可溶分として得られた。このさい, ベンゾアントロンを大過剰に用いてベンゾナフテノンの同種分子間の反応を防いだ。(実験 No. 9, No. 10)。この生成物の得量は原料中のベンゾナフテノン単独の量よりはるかに多い。また, このものは中間生成物であって, さらに強い条件でアルカリ融解を行ない, 紫色の色素を得た (実験 No. 11)。

中間生成物の *o*-ジクロルベンゼン溶液の吸収スペクトルを 図 3 に, 濃硫酸溶液の吸収スペクトルを 図 4 に, 実験 No. 11 の製品クロルベンゼン第一結晶の *o*-ジクロルベンゼン溶液の吸収スペクトルを 図 5 に, 濃硫酸溶液の吸収スペクトルを 図 6 に示す。

ベンゾナフテノン, ベンゾアントロンの吸収スペクトル, 文献⁴⁾のジベンゾアントロニル, ピオラントロン,

図3 溶媒 *o*-ジクロルベンゼン

図4 溶媒, 濃硫酸

図5 溶媒 *o*-ジクロルベンゼン, 難溶, 濃度不明

図6 溶媒, 濃硫酸, 濃度 1.20mg/60cc

イソビオラントロンの吸収スペクトル, IV の結果と比較して, 最初の間接物はベンゾナフテニルベンゾアントロンであり, 最終製品の紫色色素はこれの閉環したものと推定される。

実験, No. 8—ベンゾアントロン 1.000 g をメタノール 25 ml に加熱溶解し, これに KOH 25 g, フェノール 2g, メタノール 25 ml の溶液を 30 min を費して加え, 後, 1 hr 煮沸反応させた。操作中に色の変化なく, えた粗製品 0.978 g はすべてエタノール可溶であり, ベンゾアントロンは未変化のままであった。

実験, No. 9—ベンゾナフテノン 0.180 g, ベンゾアントロン 1.150 g (ベンゾナフテノンに対し 5 mol 比) メタノール 25 ml を加熱溶解し, これに KOH 25 g, フェノール 2 g, メタノール 25 ml の溶液を 30 分を費して加え, 後 1 hr 煮沸反応させた。後, 水に分散させ空気酸化を行ない口別, 洗浄, 乾燥後, 溶剤で精製する。粗製品 1.294 g, これをエタノール抽出してエタノール第一結晶 0.563 g, 第二結晶 0.131 g, この不溶分をクロルベンゼンで抽出してクロルベンゼン第一結晶 0.030 g, 第二結晶 0.224 g, 第三結晶 0.069 g, この不溶分を *o*-ジクロルベンゼンで抽出して可溶分微量, 不溶分 0.055 g であった。

実験, No. 10—ベンゾナフテノン 0.300 g, ベンゾアントロン 3.067 g (ベンゾナフテノンに対し 8 mol 比), メタノール 50 ml を加熱溶解し, これに KOH 50 g, フェノール 4 g, メタノール 120 ml の溶液を加え 1 hr 煮沸反応させ, 以後, No. 9 と同様に処理した。粗製品 3.203 g, アルコール可溶分 1.559 g, クロルベンゼン第一結晶 0.090 g (mp. 320°C 以上), 第二結晶 0.416 g (mp. 171~2°C, ベンゾアントロンの融点に一致), 第三結晶 0.515 g (mp. 170~2°C), 第四結晶 0.361 g (mp. 169.5~171°C), *o*-ジクロルベンゼン可溶分 0.069 g, 不溶分 0.028 g であった。

実験, No. 11—実験, No. 9 のクロルベンゼン第二

結晶 0.100 g をエタノール 25 ml と共に加熱, これに KOH 25g, フェノール 2g, エタノール 25 ml の溶液を加え, 加熱してエタノールを蒸発し bp 160°C に上昇させた。内容物は赤色から赤紫色, 濃青黒色に変化した。水に分散して紫色の色素を得, 空気酸化, 別, 洗浄, 乾燥して粗製品 0.064 g を得た。クロルベンゼン, 次で *o*-ジクロルベンゼンで抽出し, クロルベンゼン第一結晶 0.015 g, 第二結晶微量, *o*-ジクロルベンゼン第一

結晶 0.001 g, 不溶分 0.008 g であった。

(日本化学会, 15 年会講演, 1962. 4)

文 献

- 1) E. Clar, *Ber.* **76** 458 (1943)
- 2) 横手, 黒木, 露崎, 工化 **67** 63 (1964)
- 3) E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe* p. 362 (Springer-Verlag 1952)
- 4) 横手, 工化 **60** 1045 (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