(昭和39年9月9日受理)

アルキルアントラキノンの分散染料 (第2報)

森 禎 良*・井 上 聰*
黒 木 宣 彦*・小 西 謙 三*

Disperse Dyes from Alkylanthraquinones. II.

Sadayoshi MORI*, Akira INOUE*,
Nobuhiko KUROKI* and Kenzo KONISHI*

A series of dispersing dyes containing a β -methyl group and an α -amino group have been synthesized in such a way that those substituents are not located in adjacent positions to each other on the ring structure. The starting compounds employed were the Diels-Alder adducts obtained from 2,3-dimethylbutadiene with naphthazarine and with 5-nitro-2,3-dichloronaphthoquinone. Their dyeing qualities for Acetate and Tetoron were then tested. It has been reported that the presence of a methyl group in an adjoining position to the amino group lowers the fastness against sunlight due to increased electron density at the amino group. The dyes prepared in the present study thus showed improved fastness of 4-6 grade for Acetate, that for Tetoron being around 3 grade. They also revealed excellent resistance against washing and sublimation, though their dyeing qualities remained almost the same as that of 2-methylanthraquinone derivatives. Shift of the maximum absorption peak toward the longer wave length was noted in ethanol when the methylanthraquinones were compared with anthraquinone derivatives containing no methyl group.

I. 緒 言

アントラキノ系分散染料で 1-あるいは 4-位のアミノ基の隣りの 2,3 位にメチル基を持った染料のせんたく堅ロウ度はメチル基を持っていない染料にくらべ優れていたが染色性は良くなかった¹⁾。また隣接しているメチル基がアミノ基の電子密度を高める²⁾ ために日光堅ロウ度も良くなかった。そこで著者らはメチル基がアミノ基に隣接していない化合物, すなわち 5,8-ジアミノ-および 5,8-ジアルキルアミノ-2,3-ジメチルアントラキノ (1)~(7), および 5-アミノ-2,3-ジメチルアントラキノ

ン (8) を合成してアセテート, テトロンに対する染色性を検討した。合成は常法にしたがってナフタザリンと 2,3-ジメチルブタジエンの Diels-Alder 反応によって付加物 (1) を合成して, ついでアルカリ水溶液中で室温で空気を吹き込みながらかきまぜて 5,8-ジオキシ-1,4-ジ

* 大阪府立大学工学部応用化学科 (大阪府堺市百舌鳥梅町)

* Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture; (Mozu, Ume-machi, Sakai-shi, Osaka.)

ヒドロ-2,3-ジメチルアントラキノン (2) を合成した。その後アセチル化, 空気酸化, 加水分解を経て 5,8-ジオキシ-2,3-ジメチルアントラキノン (3) を合成した。この (3) のロイコ体 (4) を種々のアミン類を反応させて染料 (1)~(7) を合成した。

合成した染料の置換基Rを表1に示した。

表 1

染料	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
R	H	CH ₃	C ₂ H ₅	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₄ OH

ここで興味あることは付加物 (1) と n-ブチルアミンを反応させると (2), (3) を経ないで (5) が生成すること, また (2) をオートクレープ中でアンモニアと反応させてついで脱水素すると (3) を経ないで (1) が生成することを赤外吸収スペクトルより確認したことである。なお 5-アミノ-2,3-ジメチルアントラキノン (8) は次のように合成した。

II. 実 験

1. 5,8-ジオキシ-1,4,11,12-テトラヒドロ-2,3-ジメチルアントラキノン (1) の合成 既知方法³⁾ にしたがってオートクレープ中でエタノールを溶媒にしてナフタザリンに 2,3-ジメチルプタジエンを Diels-Alder 反応によって付加させた。黄カッ色結晶, mp 191~194°C (文献値 195°C), 収率81%。

2. 5,8-ジオキシ-1,4-ジヒドロ-2,3-ジメチルアントラキノン (2) の合成 既知方法⁴⁾ にしたがって (1) を 5% カセイソーダ水溶液中で室温で空気酸化した。茶色粉末 mp 181~182°C, 収率 75%。

3. 5,8-ジアセトキシ-1,4-ジヒドロ-2,3-ジメチルアントラキノンの合成 (2) 3.2g を無水酢酸 35g 中で濃硫酸 2 滴を加え 40°C で 2hr かきまぜた。黄カッ色結晶, mp 184~185°C を 1.8g 得た。

4. 5,8-ジアセトキシ-2,3-ジメチルアントラキノンの合成 既知方法⁴⁾ にしたがって上記アセチル化物 1.8g を氷酢酸 30ml 中で無水クロム酸 0.7g を加えて 50°C で 3hr かきまぜた。黄カッ色結晶, mp 211~

213°C を 1.4g 得た。

5. 5,8-ジオキシ-2,3-ジメチルアントラキノン (3) の合成 既知方法⁴⁾ にしたがって上記化合物を 5% カセイソーダ水溶液中で加水分解した。茶色粉末, mp 213~214°C, 収率 100%。

6. 5,8-ジオキシ-2,3-ジメチルアントラキノンのロイコ体 (4) の合成 (3) 1g を炭酸ナトリウム 1g を含んだ水 20ml に分散させ窒素気流中で 80°C でハイドロサルファイト 3g を加えて 1hr かきまぜた。黄色結晶, mp 171~174°C, 1g を得た。

7. 5,8-ジアミノ-2,3-ジメチルアントラキノン (1) の合成 (4) 1.5g を 28% アンモニア水溶液 20ml とオートクレープ中で 90°C で 7hr 振とうした。放冷後析出した紫味カッ色粉末 (mp 191~205°C) 0.6g をニトロベンゼン 2ml 中でピペリジン 2滴を加えて 150°C に 5hr かきまぜた。水蒸気蒸留で溶媒を除いて黒色粉末 0.6g を得た。収率 39%。カラムクロマトで精製して青色針状結晶を得た。mp 277~280°C。N分析結果; found 10.04%, cal 10.51%。

8. (1) の合成 (別法) (2) 0.7g を 28% アンモニア水溶液 12ml とオートクレープ中で 90~100°C に 9hr 振とうした。放冷後析出した赤カッ色粉末 (mp 223~230°C) 0.7g をニトロベンゼン 2ml 中で塩化チオニル 1 滴を加えて 150°C に 2hr かきまぜた。放冷後析出した黒色結晶 (mp 252~260°C) 0.45g を 5% カセイソーダ水溶液中で空気を吹き込みながら 20hr 煮沸した。黒色粉末 (mp 268~270°C) 0.45g を得た。収率 64% このものは実験7で得た化合物と同じであることを赤外吸収スペクトルから確認した。

9. 5,8-ジメチルアミノ-2,3-ジメチルアントラキノン (2) の合成 (4) 0.7g を 30% メチルアミン水溶液 10ml とオートクレープ中で 100~110°C に 10hr 振とうした。放冷後析出した黒色粉末 (mp 267~278°C) 0.9g をニトロベンゼン 3ml 中で塩化チオニル 1 滴を加えて 150°C に 1.5hr かきまぜた。放冷後青味黒色結晶 0.4g が析出した。収率 53%, mp 248~249°C。N分析結果; found 9.11%, cal 9.52%。

10. 5,8-ジエチルアミノ-2,3-ジメチルアントラキノン (3) の合成 (4) 1.2g を 70% エチルアミン水溶液 30ml とオートクレープ中で 110°C に 7hr 振とうした。放冷後析出した黒カッ色粉末 (mp 230~246°C) 0.6g をニトロベンゼン 1ml 中で塩化チオニル 1 滴とともに 150°C で 1hr かきまぜた。水蒸気蒸留で溶媒を除いた後ベンゼンで再結晶して青味黒色結晶 0.4g を得た。収率 30%。mp 275.5~276.5°C。N分析結果; found

8.50%, cal 8.70%。

11. 5,8-ジ-*n*-プロピルアミノ-2,3-ジメチルアントラキノン (4) の合成 (4) 2g を *n*-プロピルアミン 25g とオートクレーブ中で 100~130°C に 7hr 振とうした。析出した青味黒色結晶をニトロベンゼン 5ml 中で塩化チオニル 1 滴とともに 150°C に 1hr かきまぜた。水蒸気蒸留で溶媒を除いた後ベンゼンで再結晶して青味黒色結晶 0.8g を得た。収率 31%。mp 209~211°C。N 分析結果; found 7.78%, cal 8.00%。

12. 5,8-ジ-*n*-ブチルアミノ-2,3-ジメチルアントラキノン (5) の合成 (4) 0.7g を窒素気流中で *n*-ブタノール 7ml, *n*-ブチルアミン 15ml 中に加え 90~95°C で 15hr かきまぜた。放冷後析出した青味黒色針状結晶 (mp 183~184°C) 0.7g をニトロベンゼン 1ml 中で塩化チオニル 1 滴とともに 150°C に 1hr かきまぜた。放冷後青味黒色針状結晶 0.38g が析出した。収率 40%。エタノールから再結晶した。mp 184~186°C。N 分析結果; found 7.48%, cal 7.41%。

13. (5) の合成(別法) (1) 1.5g をピリジン 3ml, *n*-ブチルアミン 15ml 中に加え 90~100°C に 9.5hr, 100~120°C に 7hr かきまぜた。放冷後析出した青紫色針状結晶 1.2g をベンゼンメタノール混合溶媒で再結晶した。収率 60%。mp 184~186°C。このものは実験 12 で得たものと同一物であることを赤外スペクトルより確認した。

14. 5,8-ジ-β-オキシエチルアミノ-2,3-ジメチルアントラキノン (6) の合成 (4) 1.1g を窒素気流中で 50% モノエタノールアミン水溶液 10g に加え 140~145°C に 10hr かきまぜた。放冷後析出した青味黒色結晶 (mp 273~275°C) 1.25g をニトロベンゼン 3ml 中で塩化チオニル 1 滴とともに 150°C に 0.5hr かきまぜた。放冷後析出した青色結晶 1g をニトロベンゼンで再結晶した。収率 69%。mp 251~253°C。N 分析結果; found 7.79%, cal 7.80%。

15. 5,8-ジシクロヘキシルアミノ-2,3-ジメチルアントラキノン (7) の合成 (1) 1.5g をピリジン 3ml, シクロヘキシルアミン 15ml 中に加え 90~100°C に 9.5hr かきまぜた。放冷後青紫色結晶 1.6g が析出した。ベンゼンメタノール混合溶媒から再結晶した。収率 68%。mp 283~285°C。N 分析結果; found 6.31%, cal 6.53%。

16. 5-アミノ-2,3-ジメチルアントラキノン (8) の合成 5-ニトロ-2,3-ジクロロナフトキノン 1.5g, 2,3-ジメチルブタジェン 5ml, クロロホルム 10ml を封管中で 95~100°C に 5hr 保った。放冷後 5-ニトロ-11, 12-ジクロロ-1,4-ジヒドロ-2,3-ジメチルアントラキノ

ンの白色結晶 (mp 164~166°C) 1.6g を得た。収率 82.5% についてこの白色結晶 1.6g を 4% カセイカリ水溶液 30ml 中に加え空気を吹き込みながら 52hr 煮沸した。放冷後 5-ニトロ-2,3-ジメチルアントラキノンの黄茶色粉末 (mp 292.5~293.5°C) 0.8g を得た。収率 62.6%。この黄茶色粉末 0.8g を 8% 硫化ナトリウム水溶液 36ml 中に加え 5hr 煮沸した。放冷後赤紫色粉末 (mp 214~216.5°C) 0.7g を得た。収率 98.5%。トルエンで再結晶した。mp 221~222°C N 分析結果; found 5.64%, cal 5.58%。

17. 染色・結果 染色はアセテート, テトロンについて行った。アセテートは 1% 染め, 浴比 1:20, 85°C で 1hr 染色した。テトロンは 1% 染め, 助剤として *o*-フェニルフェノールを 2% 用いて, 浴比 1:30, 95~100°C で 90min 染色した。分散剤はいずれもデモールを 1% 用いた。染料の吸収極大値および染色布の色調は表 2 に示した。吸収スペクトルは日立自記分光光度計 EPV-2V 型を用いて 5×10^{-4} mol/l エタノール溶液について室温で測定した。また色調は日本色彩研究所「色

表 2

染料	吸収極大値		染色布の色調	
	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$	アセテート	テトロン
1	{560 602}	{0.95 0.98}	紫	にぶ紫
2	{605 654}	{0.60 0.63}	明るい紫味青	にぶ青
3	{596 644}	{0.91 0.95}	うす青	青味灰
4	{596 645}	{0.99 0.95}	にぶ青	にぶ青
5	{606 655}	{1.25 1.47}	明るい紫味青	にぶ青
6	{600 654}	{0.90 1.01}	紫味青	うす青紫
7	{605 653}	{1.50 1.92}	青味白	うす青
8	485	0.60	黄味だいだい	黄味だいだい

表 3

染料	アセテート				テトロン				
	日光 (級)	まさつ (級)	せんたく(級)		日光 (級)	まさつ (級)	昇華 (級)	せんたく(級)	
			変退色	汚染 アセテート				変退色	汚染 テロン
1	>6	5	5	4	3	4	—	5	5
2	5~6	3	5	5	3	4	3~4	5	5
3	4	3	5	5	3	2	3~4	5	5
4	4	3	5	5	3	2	3~4	5	5
5	5	5	5	5	3	4	3~4	5	5
6	6	3~4	5	5	3	5	4~5	5	5
7	6	—	—	—	6	2	—	5	5
8	>6	5	5	3	5	5	—	5	5

の標準」(1954)にしたがった。各種堅ロウ度試験結果は表3に示した。日光堅ロウ度はフェードテスター(東洋理化学工業KK)を用いてJIS K 4004 (1956), せんたく堅ロウ度はJIS K 4005 Z法 H-2号 (1956), まさつ堅ロウ度は学振型試験機(大栄計器工業KK)を用いてJIS K 4009 (1956)にしたがった。昇華は高温染色法による0.5% 染め染色布について150°C×2min行った。

III. 染色結果の考察

2,3-位にメチル基を持っていないアントラキノン誘導体を二, 三染色して比較の参考にした。

1. 吸収極大値は対応するメチル基を持たないアントラキノン誘導体¹⁾にくらべて長波長側にあった。

2. 染色布の色調は主に青色であったが少しくすみが見られた。染着性は先に報告²⁾した2-メチルアントラキノン誘導体程度であったがアセテートに対して(1), (2)(4), またテトロンに対しては(4), (5)が中-濃色の染着性を示した。

3. 日光堅ロウ度はアセテートに対して4級→6級

と優れたものが多かったがテトロンに対しては3級程度であった。

4. まさつ堅ロウ度は置換基がメチルアミン, エチルアミン, *n*-プロピルアミンのもの, すなわち(2), (3), (4)は2級-4級と良くなかった。しかしアセテートに対し(1), (5), (8)は, またテトロンに対して(6), (8)は5級と優れていた。

5. せんたく堅ロウ度はアセテート, テトロンに対して非常に優れていた。

6. 昇華堅ロウ度はメチル基を持たないものにくらべ(3~4級)→(4~5級)と若干優れていた。〔日化第16年会(昭和38年4月)にて講演〕

後記 本実験にあたり多くの便宜をあたえられた三菱化成工業KKに深謝の意を表します。

文 献

- 1) 内木, 繊維学誌 **15** 203 (1959)
- 2) 森, 井上, 黒木, 小西, 有合成 **23** 259 (1965)
- 3) L.F. Fieser, J.T. Dunn, *J. Am. Chem. Soc.* **59** 1016 (1937)
- 4) *DRP* 498, 360 (Frdl. **17** 1138)

書 評

ウ ォ ー リ ー

反 応 機 構

—有機化学と生化学の反応機構—

井 生 喜 雄 朝 倉 書 店 発 行
佐 々 木 慎 一 訳 360頁, 1,800円
専 田 泰 夫

“Mechanisms of Organic and Enzymic Reactions”の訳で“有機化学と生化学の反応機構”という副題がつけられている。本書は化学者の立場から有機化学反応機構の考え方を述べこれを敷衍して複雑な酵素反応の機構解明への手がかりを求めることを目的としたものである。

近来, 酵素反応機構に関する研究が数多く報告され, 多くの有機化学者にとってきわめて興味深い問題であるにもかかわらず, 有機反応論あるいは電子論の成書でこれを取り上げたものはほとんどない。この本は上述したように有機反応と酵素反応の結びつけに重点を置いてまとめられている点異色のものであり, その意味で意義深いものと思う。

第1章分子構造および第2章有機反応論では原子核と原子, 結合, 共鳴などの説明と反応速度, 反応機構の研究手法, 有機反応の分類など従来の有機反応論の入門書にみられる基礎的な知識が簡単にまとめられている。

第3章求核置換反応から本論に入るが, SN_1 , SN_2 反応隣接基の影響などの一般的有機反応機構の説明が主

で, 後半に本書のもう一つの主題である酵素反応の機構がメチル基移動反応とリン酸転移の二つをとり説明されている。

第4章オレフィンの生成とオレフィンへの付加反応, 第5章アルデヒドおよびケトンへの付加, 第6章エステル化と加水分解および第7章酸と酸誘導体の反応がこの本の主要部分である。この部分では有機反応と酵素反応の説明がうまく融合されており, 生体内反応に興味をもつ有機化学者にも, また有機化学に強くなろうとする生化学者にも魅力ある構成である。

第8章飽和炭素における転位反応および第9章芳香族置換反応の二章は再び一般の有機化学反応の説明が主である。最後の第10章重合反応の機構ではまずビニル重合, アミノ酸 N-カルボン酸無水物の重合が述べてありつづいて酵素的な重合にふれているが, 後者の部分は十分といえない。

以上, 総括すると有機反応論に関する記述は簡明で要領よくまとめられており, また, 酵素反応についてもおもしろい題材がとり上げられ有機化学者の立場から興味深く一読することができる。しかし, 第3章, 第10章など両者の結びつけが必ずしも円滑でないところもあり, この辺にさらに解説を加えると有機化学者, 生化学者ともにそれぞれの分野の理解が容易になるものと思う。

訳文はきわめて読み易く一気に通読することができる点翻訳を担当された諸氏のご苦労に感謝するとともにこの分野に興味をもたれる方の一読をお奨めする。

(向山 光昭)