(昭和41年7月18日受理)

シクロヘキシルアミノ基を有するアントラキノン誘導体の合成

徳 光 隆 雄*・林 隆 之*

Syntheses of Anthraquinone Derivatives Containing
Cyclohexylamino Group.

Takao TOKUMITSU*, and Takayuki HAYASHI*

1-Cyclohexylamino-, 1-bromo-4-cyclohexylamino-, 1-amino-4-cyclohexylamino- and 1,4-bis (cyclohexylamino)-anthraquinones were synthesized from 1-chloroanthraquinone. Their visible absorption spectra in solution were measured and their dyeing properties on synthetic fibers evaluated.

When compared with the corresponding amino-, methylamino-, isopropylamino-, and anilin oanalogs, etc., cyclohexylaminoanthraquinones showed the absorption peaks at longer wavelength. It thus seems that cyclohexylamino group is most effective in shifting the absorption maximum. In general, those visible absorption peaks appeared at longer wavelengths in nonpolar solvent such as benzene than in polar solvent such as ethanol.

Their dyeing properties on synthetic fibers were of 2-3 grade, except that of 1,4-bis (cyclohexylamino) anthraquinone which is of 1 grade.

I. 緒 言

シクロヘキシルアミノアントラキノン誘導体のうち2-位, 3-位などにアルキル基などを持つもの¹⁾は多数合成され, また4,5,8-トリオキシ誘導体²⁾はポリエステル用染料になるようであるが, これらの基本誘導体である1-シクロヘキシルアミノ-(1), 1-ブロム-4-シクロヘキシルアミノ-(2), 1-アミノ-4-シクロヘキシルアミノ-アントラキノン(4)のような化合物については簡単な報告があるのみで, 合成法の詳細は明らかでないものが多く, 1,4-ビス(シクロヘキシルアミノ)アントラキノン(5)に関する報告は見当らない。また置換基としてのシクロヘキシルアミノ基の効果などについても報告されてい

ない。著者らは1,4-(ジ置換アミノ)アントラキノン類の合成研究の一環として, 1-クロルアントラキノンより(1)~(5)の化合物を収率よく合成し, これらと他のこ

* 山口大学文理学部化学教室 (山口市後河原)

* Department of Chemistry, Faculty of Literature and Science, Yamaguchi University (Ushirogawara, Yamaguchi-shi, Japan)

れらと類似の置換アミノアントラキノン類との吸収スペクトルの比較および各種合成繊維に対する染色性を検討した。

II. 結果と考察

1. 合成 1-シクロヘキシルアミノアントラキノン(1)の合成については1-クロルアントラキノン³⁾をピリジン中でシクロヘキシルアミンと縮合させる方法³⁾や、1-クロルアントラキノン³⁾を10倍量のシクロヘキシルアミンと還流下に反応させる方法⁴⁾が報告されている。前者の報告では反応時間は7hrとあるが追試の結果7hrでは(1)の収率が低く、35hrでもなお純度が低かった。後者では反応時間6hr、収率約82%、mp 108~109°Cで、融点がかかなり低い。Hargreavesら⁵⁾は1-ニトロアントラキノン-2-カルボン酸アミドとシクロヘキシルアミンとの反応でmp 145~146°Cの(1)が副生することを報告している。著者らは1-クロルアントラキノンを硫酸銅の存在下に6倍量のシクロヘキシルアミンと115~8°Cで4.5hr反応させて(1)を収率100%で合成した。

1-ブロム-4-シクロヘキシルアミノアントラキノン(2)の合成については(1)を28%塩酸中室温でブロム化する特許⁶⁾があるが、著者らは(1)を氷酢酸中20°Cでブロム化し収率91%で合成した。

1-アミノ-4-シクロヘキシルアミノアントラキノン(4)の合成については1-アミノ-4-ブロムアントラキノンとシクロヘキシルアミンから合成する報告⁷⁾があるが詳細は不明である。松井ら⁸⁾は(4)の融点を159~160.5°Cと報告しているが、合成法の詳細は報告していない。著者らは(2)を酢酸銅の存在下にイソアミルアルコール中で α -トルエンスルホン酸アミドと縮合させて(3)を収率94%で合成し、これを濃硫酸と20~45°Cに1hrたもって加水分解しmp 159.5~160.5°Cの(4)を収率100%で得た。この加水分解は常法のような高い温度(沸とう水浴上)で行なうと(4)の純度がいちじるしく低下し、溶媒からの精製が困難となることがわかった。

1,4-ビス(シクロヘキシルアミノ)アントラキノン(5)の合成については報告はない。著者らは(2)を硫酸銅の存在下にシクロヘキシルアミンと120°Cで7hr反応させて粗収率100%で合成した。

2. 吸収スペクトル 上述の方法で得た4種の化合物のエタノール溶液の吸収スペクトルを島津光電分光光度計QV-50型を用いて測定した。その結果を表1および図1に示した。

(4)および(5)はいずれも1,4-ジアミノアントラキ

表1 シクロヘキシルアミノアントラキノン類の吸収極大波長、分子吸光係数^{a)}

1		2		4		5	
$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\epsilon \times 10^{-4}$	$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\epsilon \times 10^{-4}$
245	4.02	247	4.16	251	3.02	240	2.40
275	1.04	285	0.74	~275 ^{c)}	(1.45)	259	2.67
316	0.81	320	0.88	390	0.04	~280 ^{c)}	(1.51)
513	0.79 ^{b)}	514	0.85	~535 ^{c)}	(0.74)	~558 ^{c)}	(0.72)
				575	1.65	596	1.70
				619	2.02	644	2.27

a) エタノール溶媒

b) クロルベンゼン溶媒では512m μ (0.73)³⁾である

c) ~は吸収曲線の肩を表わし、その波長における吸光係数はカッコで示した

図1 シクロヘキシルアミノアントラキノン類の可視吸収スペクトル

— (1) - - - (2)
- · - (4) - - - (5)

ノン誘導体特有のダブル・ピークを示した。

可視吸収スペクトルにおよぼすシクロヘキシルアミノ基の効果を知らるために、シクロヘキシルアミノアントラキノン類の吸収極大波長を相当する類似のアミノアントラキノン類(6)の波長と比較し、その結果を表2に示し

た。表2からわかるようにこれらの吸収極大波長は1-(置換アミノ)アントラキノン類(R'=H)では、NHRのRがH<CH₃≤C₆H₅≤<H>-の順であり、1-アミノ-4-置換アミノアントラキノン類および1,4-ビス(置換アミノ)アントラキノン類では第1および第2吸収帯共に前者ではH<C₆H₅≤CH₃<<H>-、後者では第1吸収帯はH<CH(CH₃)₂≤CH(CH₃)CH₂CH₃≤CH₃≤C₆H₅, <H>-、第2吸収帯ではH<C₆H₅<CH(CH₃)₂<CH(CH₃)CH₂CH₃≤CH₃<<H>-であった。Allenら¹⁶⁾は置換アントラキノン類について可視吸収極大波長のシフ

表 2 置換アミノアントラキノン類の可視吸収極大波長

I-NHR	4-R'	エタノール $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	ベンゼン $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	Δ	文献値 $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$
H	H	473	465	+8	475 ^{a)}
CH ₃	H	503	505	-2	503 ^{a)} 504 ^{b)}
C ₆ H ₅	H	503	508	-5	508 ^{c)}
H	513	514	-1	512 ^{d)}
COCH ₃	H	414 ^{e)}	400 ^{f)}	+14	
COC ₆ H ₅	H	424 ^{e)}	405 ^{f)}	+19	
H	Br	471	467	+4	
CH ₃	Br	507	508	-1
Br	514	515	-1	
H	NH ₂	553	545	+8	553 ^{g)} 596
		594	583	+11	
H	NHCH ₃	574	574		573 ^{h)} 616
		619	619		
H	NHC ₆ H ₅	574	574		573 ⁱ⁾ 616
		616	616		
H	NH-	575	576	-1	
		619	620	-1	
CH ₃	NHCH ₃	596	601	-5	593 ^{j)} 644
		643	650	-7	
C ₆ H ₅	NHC ₆ H ₅	597	603	-6	595 ^{j)} 632
		639	645	-6
NH-	596	603	-7	
		644	651	-7	
CH(CH ₃) ₂	NHCH(CH ₃) ₂	594 ^{j)} 642	598 ^{k)} 646	-4 -4	
CH(CH ₃) CH ₂ CH ₃	NHCH(CH ₃) CH ₂ CH ₃	595 ^{j)} 643	600 ^{k)} 647	-5 -4	
H	OH	532 568	526 561	+6 +7	533 ^{g)} 568

測定溶媒は a) メタノール⁹⁾, b) エタノール¹⁰⁾, c) o-ジクロロベンゼン¹¹⁾, d) クロロベンゼン⁹⁾, e) o-クロロフェノール⁹⁾, f) メタノール⁹⁾, g) タエノール¹²⁾, h) エタノール¹³⁾, i) エタノール¹⁴⁾, j) 2-メトキシエタノール¹⁵⁾, k) ベンゼン¹⁵⁾.

トとカルボニル酸素への置換基の共鳴的電子移動の大きさととの関係について考察し, Peters ら⁹⁾はこれらのシフトの異常性を分子内水素結合と立体障害で説明しているこれらの考察から, 1-シクロヘキシルアミノアントラキノン類の可視吸収極大波長が対応する 1-メチルアミノ体や 1-アニリノ体よりも 6~10 m μ 長波長側にあるということはシクロヘキシルアミノ基の電子供与性がこれらの置換基のなかで最大であるためと考えられる。1-アミノ-4-シクロヘキシルアミノ-および 1,4-ビス (シクロヘキシルアミノ)-アントラキノンと対応する他の 1-アミノ-4-置換体および 1,4-ビス置換体の可視吸収極大との関係には 1-置換体のときほどの顕著な差は認められない。これは 1,4-ジアミノアントラキノンなどについて Peters ら⁹⁾が指摘しているように新しい共役系が生じるためと考えられる。

Egerton ら¹⁷⁾はアミノアントラキノン類の可視吸収極

大波長について溶媒の極性は深色的シフトを示すことを指摘しており, Simon¹⁵⁾ は 1,4-ビス (置換アルキルアミノ) アントラキノン類について溶媒の極性は浅色的効果を示す, と反対の結論を得ている。そこで極性溶媒としてエタノール, 無極性溶媒としてベンゼンを選び, それぞれの溶液での吸収極大波長の差 Δ を求め, 表 2 に示した。1-(置換アミノ) アントラキノンおよび 1,4-ビス (置換アミノ) アントラキノンでは Δ が (+) のものは置換基 NHR の R が H, COC₆H₅, COCH₃ で, Δ が (-) のものは R が CH₃, CH(CH₃)₂, C₆H₅, -である。1-アミノ-4-(置換アミノ)-および 1-(置換アミノ)-4-ブロム-アントラキノンでは Δ は 0~-1 で, 例外として 1-アミノ-4-ブロムアントラキノンは +4 である。以上の結果からシクロヘキシルアミノアントラキノン類の可視吸収スペクトルは一般に溶媒の極性により浅色的シフトを示すことが認められた。また一般に 1-および 1,4-ビス-(置換アミノ) アントラキノン類では溶媒の極性が深色的効果を示すものは置換基 NHR の R が H または電子吸引性基の場合であり, 逆に浅色的効果を示す置換基は R が電子供与性基の場合であることが明らかになった。

3. 染色性 合成した純シクロヘキシルアミノアントラキノン類でナイロン, テトロン, 絹などへの染色性, 色調の概略を知るため染色を行ない, その結果を表 3 に示した。

ある繊維に適する染料を選択する一つの目安として, その繊維の無機性/有機性¹⁸⁾値 (i/o) に近い無機性/有機性値を有する染料が親和性があるといわれている¹⁹⁾。シクロヘキシルアミノアントラキノン類の値は 0.76~0.96

表 3 シクロヘキシルアミノアントラキノン類の染色性

	ナイロン	ビニロン	テトロン	アセテート	ボンネル	絹	羊毛	無機性/有機性
1	3 明るい赤	3 うす赤	2 ピンク	3 ピンク	2 ピンク(斑)	2 ピンク	3 明るい赤	0.79
2	3 明るい赤	2 ピンク	2 ピンク	2 ピンク	1 ピンク(斑)	1 ピンク	2 うす赤	0.79
4	4 明るい紫青	3 灰味青	2 うす青	3 うす青	2 うす青(斑)	2 うす青	3 うす青	0.96
5	1 うす青	1 うす青	1 うす青	1 青味白	1 うす青(斑)	1 青味白	1 灰味青	0.76

1,4-ジアミノアントラキノンでアセテートで 2% 染めしだい得られる濃度を 4 とし, これより優れているものを 5, やや劣るものを 3, 以下 2, 1 とし定性的に肉眼による比較で大略を判定した。また色調は日本色彩研究所「色の標準」(1951) によった。

であるが, しかしその値が比較的近いテトロン (i/o = 0.7)¹⁹⁾への染色性はいずれも悪い。むしろナイロン (i/o = 1.7)¹⁹⁾については (5) のほかはかなりの染色性を示した。内木¹⁰⁾はアセテートの染色性について 1,4-ビス (ア

ニリノ) アントラキノンのような分子では無機性/有機性値よりもむしろ染料分子の大きさの影響がより大きいことを指摘している。染料分子のサイズが大きい(5)においてもこのような影響が大きくあらわれて繊維内部への拡散がさらに困難となり、染着性が悪くなったものと考えられる。

III. 実験の部

1. 1-シクロヘキシルアミノアントラキノン (1)

1-クロルアントラキノン (mp 161~2°C) 2.4 g, 無水炭酸カリウム 1.5 g(1.1 モル比), 硫酸銅 0.1 g, シクロヘキシルアミン (bp 133~4°C) 15 g を 115~8°C で 4.5hr かきまぜた。冷後水 300 cc にあけ, 沈殿をろ別, 水洗, 110°C で乾燥して赤色針状結晶 3 g を得た。mp 138~140°C, 収率 100%。これを 10 倍量の氷酢酸で再結晶した。収量 2.6 g, 収率 87%, mp 145~146°C, アルミナカラム・クロマト (展開剤: ベンゼン) 精製後の純品は mp 145.5~146°C³⁾。N_{cal} 4.58%, N_f 4.51%。

2. 1-ブロム-4-シクロヘキシルアミノアントラキノン (2) 微粉末とした (1) (mp 145~6°C) 18.3 g, 無水酢酸ナトリウム 9.3 g(2.1 モル比) を氷酢酸 250 cc に加え, かきまぜながら 20°C で, 臭素 10.5 g (1.1 モル比) を氷酢酸 20 cc に加えた溶液を, 1hr 20 min で滴下し, 同温度で 3 hr, 80°C で 2 hr かきまぜた。一夜放置後沈殿をろ別, 水洗, 110°C で乾燥し濃かつ赤色結晶 21.0 g を得た。mp 148~150°C, 収率 91.3%。これを 10 倍量の氷酢酸から 2 回再結晶した。収量 18.0 g 対粗収率 85.7%, mp 153~153.5°C (未補正), アルミナカラム・クロマト (展開剤: ベンゼン-四塩化炭素 4:1) 精製後の純品は mp 153~153.5°C, 153.5~154°C (補正)。N_{cal} 3.64%, N_f 3.65%。Br_{cal} 20.79%, Br_f 20.51%。

3. 1-アミノ-4-シクロヘキシルアミノアントラキノン (4) (2) (m.p. 153~3.5°C) 3.8 g, *p*-トルエンスルホン酸アミド 1.9 g (1.1 モル比), 無水酢酸ナトリウム 1.3 g (1.4 モル比), 酢酸銅 0.1 g をイソアミルアルコール 60 cc 中で 6 hr 沸とうさせながらかきまぜた。一夜放置後沈殿をろ別, 少量のメタノールで洗浄, 水洗 110°C で乾燥, 青紫色針状結晶として (3) 4.4 g を得た。収率 94%, mp 201.5~202°C これを 30 倍量の氷酢酸で再結晶した。収量 4.2 g, 対粗収率 95.3%, mp 202°C。N_{cal} 5.90%, N_f 5.88%。粗製品は十分純粋で精製の必要はないものと考えられる。

(3) (mp 202°C) 1.0 g を濃硫酸 10 g に溶解し, 45°C に 1 時間たもった後氷水 200 cc にあけ, 沈殿をロ

別, 水洗, 110°C で乾燥, (4) の紫青色針状結晶 0.67 g を得た。収率 100%, mp 159.5~160.5°C。これを 10 倍量のベンゼンで再結晶した。収量 0.63 g, 収率 94%, mp 161°C, アルミナカラム・クロマト (展開剤: ベンゼン) 精製後の純品は mp 161°C³⁾, 161.5°C (補正)。N_{cal} 8.74%, N_f 8.72%。

濃硫酸による (3) の加水分解は反応温度が高いと製品の純度が悪くなり, 再結晶をくりかえしても融点の上昇は困難であった。表 4 に (3) の加水分解条件を示した。

表 4 (3) の加水分解条件

	硫酸の量	分解温度 (°C)	時間	収率(%)	mp (°C)
1	conc 10倍	45	1	100	159.5~60.5
2	"	20	1	100	159~60
3	"	湯浴上	0.5	97	157~8
4	"	"	1	97	156~8 ^{a)}
5	80% 10倍	"	0.5	97	159~9.5
6	"	"	1	97	158~8.5

a) 悪臭が認められ 10 倍量のベンゼンで再結晶をくりかえしたが精製は困難であった。

4. 1,4-ビス(シクロヘキシルミノ)アントラキノン (5) (2) (mp 153~3.5°C) 1.9 g, シクロヘキシルアミン (bp 133~4°C) 8 g, 硫酸銅 0.05 g, 無水炭酸カリウム 0.8 g (1.1 モル比) を 120°C で 7 hr かきまぜた。冷後水にあけ, 沈殿をろ別, 水洗, 110°C で乾燥して紫青色針状結晶 2.0 g を得た。収率 100%, m.p. 225~230°C。これを 30 倍量のベンゼンから 2 回再結晶した。収量 1.6 g, 収率 80%, mp 234~235°C。アルミナカラム・クロマト (展開剤: ベンゼン) 精製後の純品は m.p. 235~235.5°C, 236~236.5°C (補正)。N_{cal} 6.96%, N_f 6.86%。

5. その他スペクトル測定に用いた試料は常法によりそれぞれ合成し, 再結晶をくりかえしたのちアルミナカラム・クロマトで十分精製して用いた。

染色試験 合成した染料 (1), (2), (4), (5) のそれぞれ 20 mg と分散剤デモール N (花王石鹼) 20 mg を少量の水と共によくすりつぶし, 水 30 cc を加えて染浴とし, 布 1 g を染色した。アセテートは 75°C, その他の繊維は 90°C で 1 hr, テトロン の場合はサリチル酸 20 mg を加え 100°C で 1 hr それぞれ染色し, マルセルセッケン 0.2% 溶液で 40°C, 30 min ソーピング, 水洗, 風乾した。

〔化学三学会中国四国支部合同広島大会 (昭和 40 年 11 月) にて講演〕

文 献

- 1) C.G. Yates, A.T. Peters, *J. Chem. Soc.* 1965

- 626; 森, 井上, 黒木, 小西, 有合化 **23** 259, 263 (1965); 森, 永田, 黒木, 小西, 有合化 **24** 220 (1966); *Belg. P* 621, 918 (1962); *BP* 787, 371 (1957); *USP* 2, 611, 772 (1952); *Belg. P* 626, 554 (1963) など
- 2) 日特公 昭 37-2892
- 3) 中沢, 日化第16年会講演要旨集 p. 145 (1963)
- 4) G.D. Wood, A.T. Peters, *J. Chem. Soc.* **1962** 3373
- 5) T. Hargreaves, A.T. Peters, *Nature* **202** 1209 (1964)
- 6) *Belg. P* 626, 554 (1963)
- 7) *PB* 7474 (FDX 885), 8048
- 8) 松井, 漆田, 有合化 **20** 371 (1962)
- 9) R.H. Peters, H.H. Sumner, *J. Chem. Soc.* **1953** 2101
- 10) 内木, 繊維学誌 **15** 203 (1959)
- 11) T. Hayashi, M. Matsuo, *Bull. Chem. Soc. Japan* **35** 1500 (1962)
- 12) 内木, 有合化 **12** 364 (1954)
- 13) 内木, 有合化 **12** 402 (1954)
- 14) 内木, 有合化 **17** 705 (1962)
- 15) M.S. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 1974 (1963)
- 16) C.F.H. Allen, C.V. Wilson, G.F. Frame, *J. Org. Chem.* **7** 169 (1942)
- 17) G.S. Egerton, A.G. Roach, *J. Soc. Dyers & Colourists* **74** 405 (1958)
- 18) 藤田, 系統的有機定性分析(純粋物編) p. 69 (1953) 共立出版
- 19) 吉田, 染料と薬品 **4** 3, 62 (1959)

協会誌専用

フ ァ イ ル

協会誌専用の保存ファイルを準備しております。

ご希望の方は実費でお頒け致します故代金を添えてお申込み下さい。

定 価 1 部 150 円 (12 冊綴り)

送 料 1 部 70 円