最近のアントラキノン系分散染料について

黒 木 宣 彦*

Recent Progress in Anthraquinone Disperse Dyes.

Nobuhiko KUROKI*

もともと第一次大戦後出現したアセテートの染色のために発明された水に不溶性の染料で、通常水に微細分散せしめて用いられるクラスの染料が分散染料であり、その大きさはせいぜい二つのベンゼン環が連結された程度の大きさのものである¹⁾。実用化されている分散染料としては二つのベンゼン環がアゾ結合で連結されたアゾベンゼン系、アミノ基で結ばれたジフェニルアミン系、二つのカルボニル基で連結されているアントラキノン系のものが多い。そのなかでもアゾ系とアントラキノン系のものが大半を占めている。アセテートに続いてナイロン、ビニロン、ポリエステル、アクリル、ポリオレフィン系などの各種合成繊維が出現してくるにおよびアセテート用のほか、ポリエステル用、アクリル用、ポリオレフィン用など各繊維に適する分散染料が続々と発明されるにいたっている。一般的に言えば合成繊維（半合成繊維を含めて）は天然繊維、再生繊維に比べてかなり疎水性の高い繊維であるがその疎水性度にはかなり差がありアセテート、ナイロン、ビニロンに比しポリエステル、アクリルはかなり疎水性が高く、ポリオレフィンはさらに疎水性である。このため各繊維用の染料としては対応する繊維の疎水性度と同じ疎水性度のものが選ばれている。いいかえると無機性/有機性値の近いもの同志が選ばれている²⁾。

なお疎水性の高いポリエステル、アクリル繊維の染色の際は高温染色（100℃以上）が行なわれることが多く、染色物の熱処理の機会も多いので耐熱性、耐昇華性の高い染料が要求されるようになってきている。

オーロン42型のアクリル繊維用としてはいわゆる新型カチオン染料が発展している³⁾が、カチオンタイプでなく第三アミノ基を有する分散型染料もアクリル用とし

て発表されている。このものは染色の際プロトン化がおりカチオン染料として繊維とイオン結合を生成するのであろう。

1962年までの進歩は本誌に紹介した⁴⁾のでそれ以後の進歩について（*Chem. Abs.* の1967, No. 10まで）のべつとわれわれの研究室で行なわれた研究について今迄えられた結果をまとめて紹介する。

この数年あらわれているアントラキノン系分散染料の文献（特許）中アセテート用のみを目的としたものは皆無といってよく、そのほとんどがポリエステル用を目的としている。つぎに多いのがポリプロピレン用であり、アクリル用の例は少なく、とくにトリアセテート用を標ぼうするものはみあたらず、ポリエステル用（以下PE）と併記されたものが二、三みあたった程度である。以上PE用、ナイロン用、アクリル用、ポリプロピレン用染料についてのべる。各染料に記した色はその繊維上の色調である。

I. ポリエステル用

アントラキノン系分散染料の最も基本的な構造は（1）のような α -アミノアントラキノン類である。大部分は

（1）型であるが（2）のごとく1, 4, 5, 8-位に2つ以上アミノ基を有するアミノアントラキノン類もみられる。こ

のほか（1）、（2）においてX, Y, X', Y'のいずれもアミノ基を含まない α -オキシアントラキノン類もみられる

* 大阪府立大学工学部（大阪府堺市百舌鳥梅町）

* Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture (Mozu, Umemachi, Sakai-shi, Osaka)

がその数は少ない。

PE 用としては染色性の向上のためには極性基の導入は望ましくないが、昇華性の向上のためにはなるべく極性の高い基が有用であるという矛盾する性質を解決するため多くの提案がなされている。その置換基が α -位に導入されるものと β -位に導入されるものとがみられるわけである。

i. α -置換アミノ基をもつもの α -アミノ基がアルキル化されたもの、アリール化されたもの、アシル化されたもの、ヘテロ環アミノ基をもつものに分けられる。

i. α -置換アルキルアミノ基をもつもの β -シアノエトキシアルキルアミノ基を有するもの⁵⁾、たとえば (3)、メチルスルホニルエチルアミノ基を有するもの⁶⁾(例: 4) が日光、洗たく、昇華堅牢な染料としてすすめられて

いる。シクロヘキシルアミノ基を含む染料の研究は林らによって行なわれている⁷⁾。

ii. α -置換アニリノ基をもつもの PE 用としてアリールアミノアントラキノン誘導体の例はきわめて多い。2,6-ジメチルアニリノ体⁸⁾、2,4-ジアリル-6-ブロムアニリノ体⁹⁾、2,4-ジブロム-6-ハロゲンアニリノ体¹⁰⁾(例: 5)、4-オキシエチルアニリノ体¹¹⁾、ニトロアニリノ体^{12,13)}(例: 6)、*m*-CF₃-アニリノ体¹⁴⁾、カルボキシアミドアニリノ体^{15,16)}(例: 7)、カルボキシアリル

ノ体^{12,13)}(例: 6)、*m*-CF₃-アニリノ体¹⁴⁾、カルボキシアミドアニリノ体^{15,16)}(例: 7)、カルボキシアリル

体¹⁷⁾(例: 8)、スルホンアミド体¹⁸⁾、スルホネート体^{19, 20)}、アシルアニリノ体²¹⁾、ジメチルアミノサルフェート体²²⁾(例: 9)のほかフェニルチオアニリノ体の²³⁾例もみられる。またヘテロ環置換アニリノ体の例も二、三あ

る (フェニルモルホリン²⁴⁾、フェニルピロリジノン^{24, 25)}。

iii. α -アシルまたはスルホニルアミノ基をもつもの α -ベンズアミド体は日光、昇華堅牢で羊毛汚染がないという²⁶⁾、1-ベンズアミド-4-置換ベンズアミド体²⁷⁾(例: 11)、1-ベンズアミド-4-アニリノ体²⁸⁾のほか、イ

ソプロピルオキシプロピオニルアミノ体²⁹⁾、シンナモイルアミノ体³⁰⁾(例: 12)のごとき脂肪酸によるアシルアミノ化物、2-テノイルアミノ体³¹⁾のごときヘテロ環カルボン酸によるアシル化物も堅牢染料であるという。スルホンアミド体としてはアルキルスルホンアミド³²⁾(例: 13)、チオフェン-2-スルホンアミド³³⁾(例: 14)がある。

このほか置換ウレイド体(例: 15)も日光、熱に堅牢である。

iv. α -ヘテロ環アミノ基をもつもの s-トリアジニルアミノアントラキノン類が熱安定な染料として多くの会社から特許となっている^{35~39)}(例: 16, 17)。ソビエトにおいても研究が行なわれている^{40, 41)}が PE の原液着色用である。ピリミジニルアミノ体もしられている⁴²⁾。

ベンズアゾールルアミノ体⁴³⁾(例: 18), フタルイミジルアミノ体⁴⁴⁾(例: 19), また (20)⁴⁵⁾ も発表されている。

る。アントラキノンイミダゾール (21) は 1,2-ジアミノ

アントラキノンと塩化-4-メトキシベンゾイルとの反応でえられ, PE のほかナイロンにも用いられる⁴⁶⁾。

1-アミノ-4-(2-ベンズアゾールルチオ)アントラキノンも PE その他の合繊用としてすすめられている。1-アミノ-4-(2-ベンズチアゾールルチオ)体は PE を赤色に, 1-メチルアミノ-4-(2-ベンズイミダゾールルチオ)体は

PE を暗紫色に染める⁴⁷⁾。

2. β -位に置換基を有するもの 1-アミノまたは 1,4-ジアミノアントラキノン誘導体は β -位に置換基を導入しても色調はあまり変化することなく日光, 洗たく, 昇華堅牢度を向上せしめることができる。このため β -位に置換基を有する染料の研究はきわめて盛んである。

i. エーテルおよびチオエーテル アルコキシまたはアリールオキシ基^{32, 48)}(例: 22), アルコキシエトキシ基⁴⁹⁾, 3-オキシアルコキシ基 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, ピンク)⁵⁰⁾, $-\text{O}(\text{CH}_2)_n-$ (例: 23), 置換フェノキシ基 (24)⁵²⁾ および (25)⁵³⁾, ジフェニルオ

キシ⁴⁵⁾, 2-オキシメチルシクロヘキシルメチルエーテル⁵⁵⁾, テトラヒドロフルフリルオキシ⁵⁶⁾(例: 26) 体がしられる。

チオエーテルとしてフェニルチオ⁵⁷⁾および 2-オキシエチルチオ⁵⁸⁾, 3-アルキルチオ-7-アリール体⁵⁹⁾(例: 27) が堅牢な染料としてすすめられている。

ii. ケトン, スルホン, カルボン酸, ニトリル基などをもつもの ケトンとしては 2-ベンゾイル体^{60, 61)}(例: 28) のみがしられる。スルホンとしてはアルキルスルホン⁶²⁾, クロルメチルスルホン⁶³⁾, フェニルスルホン⁶⁴⁾, アルキルまたはアリールスルホン⁶⁵⁾がしられとくにサーモゾール染色用として有用とされている。

カルボン酸エステルとしては *n*-プロピルエステル⁶⁶⁾, アリルエステル⁶⁷⁾ (例: 29) がある。

ニトリル基を有するものも知られている。2-シアノ体, 2,3-ジシアノ体いずれも PE 用青色染料である⁶⁸⁾。1-アミノ-2-ニトロ-4-アニリノ体は緑色染料である⁶⁹⁾ (例: 30)。

iii. ハロゲン誘導体 1,4-ジアミノアントラキノン染料にハロゲン原子を導入すると日光, 昇華堅牢度が向上することはかなり早くから知られており, このため多くのハロゲン化合物の研究があり, 市販 PE 用染料中にもその例がみられる (たとえば Latyl Violet 2R)。最近の特許中にもかなりの例がみられる。1-オキシ-2-ブロム-4-アミノ体⁷⁰⁾, 1,4-ジアミノ-5-ニトロ体のブロム化物⁷¹⁾, 1-アミノ-2-ブロム-4-オキシ-5-ハロゲン体⁷²⁾, 4,8-ジアミノアントラルフェンのブロム化物⁷³⁾ (例: 31) のようなブロム誘導体のほか, ヒドロキシ化とブロ

ム化を硫酸と臭素により同時に行なうもの (例: 32), OH の一つはヒドロキシ化で導入されたものもある⁷⁴⁾。硫酸中食塩と二酸化マンガンによる塩素化で 1-オキシ-4-アミノ体からは 3-クロル化合物がえられる⁷⁵⁾。ハロゲン化合物として塩素化合物とブロム化合物の両方をあげてあるものもみられる^{76,77)} (例: 33)。

われわれは 1,2,3,4-テトラクロルアントラキノンから (34) のとき 2,3-ジクロル体をえた⁷⁸⁾。X, Y=アリールアミノのものは日光, 昇華とも堅牢であったがアリールアミノ基をもたないものはジクロル体でも日光, 昇華堅牢性とも不十分であることがわかった。

iv. アルキル, アリールまたはヘテロ環基をもつもの

メチル基導入の効果を調べるため 1,4-ナフトキノンと 2-メチルおよび 2,3-ジメチルプタジエンを Diels-Alder 反応させてえた 2-メチルおよび 2,3-ジメチルアントラキノンを (35), (36) を合成しアセテート, テトロンに対する染色性の検討を行なった⁷⁹⁾。その結果, 染色性はいずれに対してもモノメチル体の方がジメチル体よりすぐれていたが (36) の *n*-ブチルアミノ体は両繊維に対して良好な染色性を示した。日光堅牢性は一般にアセテート上の方が PE 上より良好であった。PE 上でかなり良好な結果がえられたのは (35) (X=NH₂, OH), (36) (X=H, OH) といった比較的簡単な構造のものであった。

最近の特許中メチル体の例が一つみられる^{80a)}。

アリール体の例は多い。*p*-オキシフェニル体^{80,81)}, *p*-メトキシフェニル体^{82,83)} (例: 37), *p*-フェノキシポリエ

チレングリコール体⁸⁴⁾, *o*-または *p*-アリーレン(OX)_n 体⁸⁵⁾ (例: 38)。アリール基としてヘテロ芳香環基を有するものもみられる。すなわちベンズアゾール⁸⁶⁾ (例: 39),

1,3,4-チアジアゾール⁸⁷⁾ (40) (X=S), 1,3,4-オキサジアゾール^{87a)} (40) (X=O), クロマン-6'-イル⁸⁸⁾, チオフェン-2-イル体⁸⁹⁾ (例: 41)。

v. 2,3-ジカルボキシイミド誘導体 1,4-ジアミノアントラキノ-2,3-ジカルボキシイミド体 (42) が耐熱性青色染料であることはかなり早くから知られているが,

この種の染料の新合成法がわが国の会社から二、三出されている。(43)において $R = -CH_2CH_2OCH_3, -CH_2CH=CH_2$, フラン-2-イルのものは PE を日光堅ロウに緑味青に染める⁹⁰⁾。(42)において $R =$ プチルのものは合成繊維を緑味青色に染める⁹¹⁾。製法は 1,4-ジアミノ-2,3-ジシアノアントラキノンから酸無水物をえ、これにプチルアミンを作用させるものである⁹²⁾。2,3-ジシアノ体にエトキシエタノールでクロルスルホン酸を作用せしめてえられる青色生成物は PE を青色に染めるといふ⁹³⁾。おそらく (43) のごとき構造と思われる。

1,4-ジアミノアントラキノン-2-CONHR をジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシド中酸化剤の存在下にシアン化カリと加熱すると (43) がえられるという。(R = $(CH_2)_3OCH_3$, 緑味青)⁹⁴⁾。

α -ニトロアントラキノン-2-カルボン酸類にメタノール中でシアン化カリを作用せしめついで第 1 アミンを作用せしめるとトルコ青色染料がえられる反応⁹⁵⁾, α -ニトロアントラキノン-2-カルボン酸アルキルアミドを α -オキシニトリルとナトリウムメチラートの存在で加熱すると青色染料のえられる反応⁹⁶⁾ もおそらく (43) 様化合物が生成するのであろう。

3. 1-アミノ-4,5,8-トリ置換アントラキノン (水酸基の寄与) 1,2 節までの例中にも α -位がテトラ置換された誘導体の例 (19, 27, 31, 32, 33, 37, 38, 41 など) はかなりみられたが、この他にも 2-置換キニザリン誘導体⁹⁷⁾ (44), 4,8-ジオキシ-5-ニトロ体⁹⁸⁾ (45), 5,8-ジ

オキシまたはジアミノ体⁹⁹⁾, 1,4-ビス(アリアルアミノ)-5-ニトロ-8-オキシ体¹⁰⁰⁾ (46), 1,5-または 1,8-ジオキ

シ-4-アシルアミノ体¹⁰¹⁾ (47) などがみられる。これらはいずれも水酸基を含んでいることは注目すべきであらう。これは PE の親水性度に対応する適当な親水性度を与えられるため PE への親和性、堅ロウ度の増大をきたす効果があるものと思われる。 α -位のほか β -位にも水酸基を有するものとして 2,8-および 3,8-ジオキシ-1,4,5-トリアミノアントラキノンの混合物の例がある¹⁰²⁾。

α -トリ置換体である 1-オキシ-4-アミノ-8-アシルアミノ体 (赤味紫) も知られており¹⁰³⁾ 日光、昇華堅ロウである。

4. キニザリン, アントラルーフィン, クリサジン誘導体 α -位にアミノ基を有せず OH 基を少なくとも二つもっているキニザリン (1,4 位), アントラルーフィン (1,5 位), クリサジン (1,8 位) の誘導体からの染料が二、三みられる。

キニザリンの 2-チオエーテル(ベンジルチオエーテル¹⁰⁴⁾), (アリールチオエーテル¹⁰⁵⁾), クリサジンフェニルチオエーテル¹⁰⁶⁾ (例: 48), 2-アリアルアミノキニザ

リン¹⁰⁷⁾ (例: 49) がその例である。

α -OH を一つ有する例もある¹⁰⁸⁾ (50)。洗たく、日光、

熱固定、昇華堅ロウである。アリアルメルカプト基と OH 基を少なくとも一つ有する PE 用染料¹⁰⁹⁾ も堅ロウであるという。

5. 1,4,6,7-置換体 (1) のごとく β -置換基が 2, 3-位にはいった一方のベンゼン環のみ (1,2,3,4-位) に置換された誘導体の例が多いが, (51) のごとく β -置換基が α -置換基と反対の位置にはいった染料についての

報告はきわめて少ない。われわれはその効果を調べるため、6,7-位の一つまたは二つともメチル、塩素、フェノキシ基を有する分散染料を合成し PE 上の堅ろう度を調べた^{110~116}。

ジメチル誘導体¹¹⁰ ナフタザリンと 2,3-ジメチルプタジエンの Diels-Alder 反応によって 2,3-ジメチル-5,8-ジオキシアントラキノンを下式にしたがって、これの

ロイコ体へアミン類を作用せしめて青色染料 (51) をえた。(51)において $R=H, CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, C_2H_4OH$, シクロヘキシルの7種を合成したがアセテート上では一般に日光堅ろうであった。とくに $R=H, CH_3, C_2H_4OH$, シクロヘキシルのものが良好であったがテトロン上では日光堅ろう度は大体において悪くシクロヘキシル体のみが良好であった。1-アミノ-6,7-ジメチル体はアセテート上, PE 上ともに日光堅ろうであったが PE 上の方がアセテート上より一級劣っていた。

モノメチル体¹¹¹ ナフタザリンとイソプレンから 6-メチルキニザリンを合成し、このロイコ体にアンモニア、アニリン、エタノールアミンを反応せしめて 6-メチル体 (52) をえた。メチル- n -ヘキシルアミン、シク

ロヘキシルアミンは Diels-Alder 付加物と反応せしめると (52) を与えた。これらの染料においても一般にアセテート上の方が PE 上より日光堅ろう性良好であった。アセテート上で 6~6 級以上のものは $R=H, CH_3$ であった。PE 上では 3 級以上のものはなかったので一般に (52) より (51) の方が良好な結果を与えるといえる。

6-クロル体¹¹² 4-クロル無水フタル酸とヒドロキノンの縮合で 6-クロルキニザリンをえ、このロイコ体

アミン類を反応せしめると 1,4-ジアミノ-6-クロル体 (53) がえられる。 $R=H, CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, n-C_6H_{13}$, シクロヘキシル, フェニル, C_2H_4OH の 9 種の染料を合成し PE 上の染色性を調べた結果 6-位への塩素の導入により染着性を増す効果があるが R が C_3 以上になると分子量の増大のため染着性は悪くなった。日光堅ろう度は塩素のないものに比しほとんど差がないようである。

6,7-ジクロル体^{113,114} 4,5-ジクロル無水フタル酸とヒドロキノンの Friedel-Crafts 反応によって 6,7-ジクロルキニザリンをえ、アミンと反応せしめれば 1,4-ジアルキルアミノ-6,7-ジクロル体えられる。6-クロル体 (53) と同じ R を有する 9 種の染料を合成し PE の染色性を調べた。塩素原子を二つ導入しても染着性は向上しているがモノクロル体 (53) よりは染着性は劣る。日光堅ろう度は (53) より良好なものが多い。ジアミノ体は 6 級, ジアニリノ体は 5 級であった¹¹³。

2,3-ジクロルアントラキノンをニトロ化後還元してえた 1-アミノ-6,7-ジクロルアントラキノンをベンゾイル化して塩化スルフリルで塩素化し、加水分解すると 1-アミノ-4-クロル-6,7-ジクロル体えられる。この 4-クロル体にアミンを反応せしめて (54) をえた。 $R=OH$,

$NH-C_6H_4-CH_3-p$ のものは日光堅ろう度 6 級以上, $R=NH_2$ のものは 6 級, アニリノ体は 5 級であった。アリールアミノ体は昇華堅ろう性もすぐれていた。一般的にいてこの型の染料において塩素の導入は PE への染着性を向上せしめる効果が大きく日光, 昇華堅ろう性も塩素のないものより 1 級程度向上していた¹¹⁴。

フェノキシ誘導体¹¹⁵ 6-または 6,7-ジクロル体にカセイカルアルカリ性でフェノールを反応せしめると 1,4-ジアルキルアミノ-6-または 1,4-ジアルキルアミノ-6,7-ジフェノキシアントラキノンをえられる。染着性はアセテートに対しては良くなかったが PE 上では 6-フェノキシ体は染着性を向上せしめたが 6,7-ジフェノキシ体は分子量が大きくなりすぎるため染着性は標準程度であった。日光堅ろう性はアセテート上ではきわめて良好であった (6 級以上) が, PE 上では 1,4-置換体よりやや良好であった。また 3-フェノキシ体と 6,7-フェノキシ体の堅ろう度の差はみられなかった。

アルキルまたはアリールカルボンアミド誘導体¹¹⁶⁾

無水ピロメリット酸にヒドロキノンを縮合せしめてキニザリン-6-カルボン酸をえ、アセチル化後塩化チオニルで酸クロリドとなし適当なアミンと反応せしめて、1,4-ジアセトキシアントラキノン-6-カルボンアミドを合成後、アルカリ加水分解でキニザリン-6-カルボンアミドとなし、これをロイコ体としてアミンを反応せしめて1,4-ジアルキルアミノアントラキノン-6-カルボンアミド (55) をえた。 $R_2=H$ の1,4-ジアミノ体の方が一般に

$R_2=CH_3$ の1,4-ジメチルアミノ体より日光堅牢度は1~2級高かった。1,4-ジアミノ体は $R_2=C_2H_5$ (5~6級) のものを除き、いずれも6級以上であり、昇華堅牢度もいずれも5級であった。

このような α -置換基と β -置換基が違ふ環上にある例はわれわれの研究以外あまりなく、6,7-ジクロル体(56)¹¹⁷⁾の例が一つあるのみである。

II. ポリアミド繊維用

ポリアミド用のみを明記した例はきわめて少なくスルホンアミド基を有する(57)¹¹⁸⁾, (58)¹¹⁹⁾, (59)¹²⁰⁾, (60)¹²¹⁾の四例が特許となっているにすぎない。

III. アクリル繊維用

β -位に N,N-ジアルキルアミノアルキルメルカプトまたはスルホキシドまたはスルホンの形で連結したものの¹²²⁾ (例: 61), (ジメチルアミノプロピル)カルバモ

イルエチルアミノアントラキノン¹²³⁾ (62), β -ジアルキルアミノアルキルアミノ体¹²⁴⁾ (63) のごとく第三アミノ

基がアントラキノン核と絶縁された形で α - または β -位に連結されているものはアクリル用染料として用いられる。

(43) ($R=(CH_2)_3OCH_3$) の染料は PE のほかアクリル繊維にも用いられるという⁹⁴⁾。

IV. ポリプロピレン繊維用

アイソタクチックポリプロピレン繊維およびポリエチレン繊維は炭化水素であり疎水性は既存繊維中で最高であるので、これ用の染料としては PE 用よりさらに疎水性の大きなものが用いられている¹²⁵⁾。アントラキノン系のポリプロピレン (PP) 用染料としても従来のアセート用, PE 用分散染料におけるアルキル基を長鎖アルキルに変えたものが多く出ている。PP に対してはアリール基よりアルキル基の方が有効である。

1,4-ジ (p -アルキルアニリノ) 体^{126,127)}, β -アルキルフェノキシ体^{128,129)} (例: 64), β -カルボアルコキシ体¹³⁰⁾, 2-置換-1,4,5,8-テトラ (i -ヘキシルアミノ) 体¹³¹⁾, ジアルキル

アミノプロピルアミノ体¹³²⁾, 2-ジアルキルアニリノ体¹³³⁾, 1-(p -フェニルアニリノ)体¹³⁴⁾, 1,8-ジオキシ-2,7-ジブロム-4-(p -アルキルアニリノ)-5-ニトロ体¹³⁵⁾

(例:65), β -ジ置換-4,8-ジアミノアントララーフィン¹³⁶⁾

(例:66), 1-オキシ-4-*p*-イソプロピル アニリン¹³⁷⁾

などが最近特許となっている。

これらは染色性は良好であるが、堅ロウ度とくにドライクリーニング堅ロウ性はいずれもよくない。このため改質ポリプロピレン繊維が種々提案されているが、その中で金属塩(たとえばステアリン酸ニッケル, アルミニウムなど)をブレンドした繊維が用意され、この繊維用として金属とキレートしうる染料が多く出ている^{1,125)}。金属とキレート可能な基を含む媒染染料であるがイオン性水溶性基を含まないことが不可欠の条件である。*Chem. Abs.* にはまだ特許の例が少なくアントラキノ系となると数例しかみあたらないが、アリザリン型のものが二、三みられる。5,8-ジ置換アリザリン¹³⁸⁾, ジオキシ-1,2-ピリジン-3,4-(N,3)-アントラキノ¹³⁹⁾ など。2-アルコキシエトキシ-6-置換-キノザリン¹⁴⁰⁾(例:67), 2-アルコキシエトキシ-6-ブロム-1,4,5,8-テトラオキシ

アントラキノ¹⁴¹⁾の例もみられる(例:68)。これら

はいずれもドライクリーニング, 昇華, 日光に対し堅ロウである。(昭和42年6月22日受理)

文献

(カッコ内は*Chem. Abs.* ページ, ただし 66 は Abs. No.)

- 黒木, 化学 **22** 525 (1967)
- 黒木「染色理論化学」p. 66, p. 598 (1966) 槇書店
- 岡崎, 有合化 **18** 786 (1960)
- 黒木, 有合化 **21** 473 (1963)
- ICI (D.C. Eaton), *BP* 1,016,651 (**64** 9855 g)
- General Aniline, *BP* 968,709 (**63** 11745 e)
- 徳松, 林, 有合化 **24** 1060 (1966)
- Geigy, *BP* 969,059 (**62** 2857 d)
- ICI, *BP* 968,244
- E. K., *USP* 3,106,438
- Interchem. Corp. (J.E. Ferrari, B. Gutoff), *USP* 3,210,383 (**63** 18315 g)
- ACNA, *BP* 970,356
- Cassella (E. Honold, R. Beyerle), *GP* 1,220,823 (**65** 12334 f)
- Etab. Kuhlmann (A. Simonnet, L. Cabut), *FP* 1,437,525 (**66** 11863 x)
- Geigy, *Belg. P* 639,559 (**62** 13283 g)
- Geigy, *Neth. Appl.* 6,413,369 (**64** 849 h)
- 住友化学, 日特公 昭 41-18,356 (**66** 38870 j)
- Geigy, *BP* 969,060
- Geigy, *Neth. Appl.* 6,408,214 (**63** 3087 g)
- Bayer, *Belg. P* 666,632 (**65** 5567 g)
- Westminster Bank Ltd., *BP* 977,222 (**62** 9276h)
- Cassella, *Belg. P* 668,889 (**65** 9066 e), *Neth. Appl.* 6,510,813 (**65** 2392 c)
- ACNA, *BP* 987,559 (**63** 3089 f); Geigy, *BP* 960,521
- Bayer (R. Neeff), *USP* 3,184,455 (**63** 11745 h)
- E.K. (J.M. Straley, D.J. Wallace), *FP* 1,359,523 (**62** 4143 d), *USP* 3,279,880 (**66** 56571 s)
- CIBA, *BP* 957,140
- Cassella (W. Zerweck, E. Heinrich), *GP* 1,193,624 (**63** 5795 a)
- Cassella, *Belg. P* 644,371 (**63** 7158 g)
- Höchst (O. Fuchs, H. Rentel), *GP* 1,179,316 (**62** 1773 h)
- CIBA, *Neth. Appl.* 6,511,593 (**65** 2391 f)
- Etab. Kuhlmann (R. Dirupt, L. Cabut), *FP* 1,409,941 (**65** 5568 c)
- E.K. (J.M. Straley, R.R. Giles), *BP* 1,015,505 (**64** 12852 e)
- Etab. Kuhlmann (A. Simonnet, L. Cabut), *FP* 1,404,615 (**65** 5567 b)
- CIBA, *Neth. Appl.* 6,515,771 (**65** 15552 c)
- ICI (D.C. Eaton, F. Irving), *BP* 960,235 (**62** 1771 f)
- Cassella (K. Mix), *GP* 1,191,060 (**63** 4430 g)
- BASF, (H. Weidinger, G. Wellenreuther, R. Krallmann), *Belg. P* 660,634 (**64** 8358 a)
- Bayer, *Neth. Appl.* 6,515,564 (**65** 17118 b)
- CIBA, *BP* 936,785
- State Sci. Research Inst. of Org. Intermediates and Dyes, *FP* 1,394,618 (**63** 16509 a), *BP* 1,049,028 (**66** 56578 z)
- I.D. Pletnev, V.A. Titkov, *USSRP* 166,423 (**62** 9276 g)
- ACNA (A. Crotti, P. Albanese), *FP* 1,371,712 (**62** 11948 f)
- Etab. Kuhlmann (A. Simonnet, L. Cabut), *Belg. P* 637,843 (**62** 9276 e)
- Etab. Kuhlmann (A. Simonnet, L. Cabut), *FP* 1,429,358 (**65** 9066 c)
- All Union Sci. Res. Inst. of Org. Intern. Products (V.A. Titkov, I.D. Pletnev ら), *GP* 1,221,

- 385 (66 19833 h)
- 46) BASF (H. Weidinger, G. Wellenreuther), *Belg. P* 661,414 (65 4005 a)
- 47) BASF (F.Graser, D. Weiser), *FP* 1,424,062 (65 9065 h)
- 48) 三菱化成, 日特公 昭 40-14,436 (64 2204 e)
- 49) Otto May Inc., *Neth. Appl.* 6,500,826 (64 3738 c)
- 50) Du P, *FP* 1,356,563 (62 5367 a)
- 51) Koppers Co., *BP* 974,404 (62 2858 b)
- 52) 日化薬, 日特公 昭 40-25,433 (64 9857 f)
- 53) 日化薬, 日特公 昭 41-668 (64 14322 b)
- 54) CIBA, *BP* 958,192
- 55) E.K. (R.R. Giles, J.M. Straley), *FP* 1,446,845 (66 66733 k)
- 56) Koppers Co, *BP* 974,405 (62 1772 h)
- 57) BASF, *Belg. P* 646,113 (63 11746 g)
- 58) 住友化学, 日特公 昭 39-24,657 (62 10570 c)
- 59) Sandoz (P. Buecheler), *Belg. P* 648,325 (63 16508 f)
- 60) Toms River Chem. Corp. (J.W. Fitzpatrick, P. Wehner, J.D. Hildreth), *USP* 3,211,755 (64 3739 d)
- 61) Idem, *FP* 1,442,044 (66 56575 w)
- 62) Höchst, *Belg. P* 647,171 (63 13457a)
- 63) Bayer, *Neth. Appl.* 6,504,225 (64 8356 f)
- 64) Bayer, *Neth. Appl.* 6,504,224 (64 8356 g); BASF, *Neth. Appl.* 6,510,291 (65 2390 f)
- 65) Bayer, *Neth. Appl.* 6,504,223 (64 12853 e)
- 66) BASF, *BP* 964,757
- 67) 住友化学, 日特公 昭 41-13,152 (66 19836 m)
- 68) Toms River Chem. Corp. (J.D. Hildreth), *USP* 3,203,751 (63 18316 a)
- 69) Sandoz, *Belg. P* 658,470 (64 19846 a)
- 70) Bayer, (K. Klemm, G. Gehrke), *GP* 1,184,879 (62 9276 a)
- 71) Vond, *BP* 957,097
- 72) 三菱化成, 日特公 昭 40-26,831 (64 11354 h)
- 73) 三井化学, 日特公 昭 41-13,156 (66 19838 p)
- 74) Bayer (V. Hederich, K. Klemm, G. Gehrke), *GP* 1,180,760 (62 6605 b)
- 75) Bayer (G. Gehrke, K. Klemm, V. Hederich, F. Baumann) *FP* 1,380.962 (62 10571 b)
- 76) 三井化学, 日特公 昭 39-24,656 (62 10570 e)
- 77) General Aniline (J.H. Shown, A.M. Vajda), *Belg. P* 639,591 (62 13284 b)
- 78) 森, 平井, 黒木, 小西, 有合化 24 216 (1966)
- 79) 森, 井上, 黒木, 小西, 有合化 23 259 (1965)
- 80a) CIBA, *BP* 958,924
- 80) CIBA, *Neth. Appl.* 6,512,278 (65 5568 g)
- 81) ICI, *Berg. P* 636,100 (62 675 c)
- 82) Bayer (K. Klemm, G. Gehrke), *FP* 1,400,160 (64 3739 f)
- 83) Etab. Kuhlmann (A. Simonnet, L. Cabut), *FP* 1,371,886 (62 6604 g)
- 84) ICI, *Neth. Appl.* 6,503,253 (64 11355 b)
- 85) Etab. Kuhlmann (A. Simonnet, L. Cabut), *FP* 1,410,206 (65 7326 a)
- 86) CIBA (J. Koch, M. Jost), *Swiss P* 387,848 (63 7148 d)
- 87) BASF (H. Weidinger, H. Eilingsfeld, L. Moebius), *Belg. P* 648,018 (63 8543 h)
- 87a) BASF (H. Eilingsfeld, L. Moebius, H. Weidinger), *Belg. P* 667,140 (65 7323 d)
- 88) ICI, *Belg. P* 646,061 (63 11746 e)
- 89) Bayer (K. Klemm, G. Gehrke), *GP* 1,184,878 (62 7912 c)
- 90) 住友化学, 日特公 昭 41-3,712 (65 2391 c); *FP* 1,410,259 (65 2392 f)
- 91) 住友化学, 日特公 昭 41-3,711 (65 4006 e)
- 92) " 日特公昭 40-4,221; 4,222 (62 16421 g)
- 93) 三井化学, 日特公 昭 41-3,754 (65 2391 e)
- 94) BASF (E. Hartwig, W. Braun), *BP* 1,044,740 (66 19837 n); *USP* 3,294,815 (66 86604 x)
- 95) BASF (E. Hartwig, W. Braun), *GP* 1,177,759 (62 2857 a); *GP* 1,181,349 (62 5368 b)
- 96) BASF, *GP* 1,180,472 (62 2857 c)
- 97) Bayer (H.S. Bien, K.V. Oertzen, W. Hohmann, G. Gehrke), *Belg. P* 655,299 (64 19845 g)
- 98) Celanese of Am. (R.A. Walker, V.S. Salvin), *USP* 3,154,568 (62 4144 c)
- 99) Bayer, *Neth. Appl.* 6,602,154 (66 30025 s)
- 100) Bayer (G. Gehrke), *Belg. P* 655,161 (65 90 66 b)
- 101) Francolor, *BP* 969,721
- 102) Interchem (J.E. Ferrari), *BP* 979,565 (62 132 83 c)
- 103) Bayer, *BP* 961,817
- 104) Bayer (H.S. Bien, K. Wunderlich, F. Baumann), *FP* 1,371,626 (62 16420 h)
- 105) CIBA, *BP* 957,144
- 106) Bayer (H.S. Bien, K. Wunderlich, F. Baumann), *FP* 1,377,181 (62 16421 b)
- 107) BASF (I. Paetzke, W. Braun), *BP* 1,043,999 (66 11862 w)
- 108) BASF (W. Braun, F. Guellich), *Belg. P* 657,725 (64 19848 a)
- 109) CIBA, *BP* 965,006
- 110) 森, 井上, 黒木, 小西, 有合化 23 263 (1965)
- 111) 森, 小西, 黒木, 有合化 25 49 (1967)
- 112) 森, 北垣, 黒木, 小西, 有合化 24 677 (1966)
- 113) 森, 黒木, 小西, 有合化 24 681 (1966)
- 114) 森, 永田, 黒木, 小西, 有合化 24 220 (1966)
- 115) 森, 北垣, 黒木, 小西, 有合化 24 1055 (1966)
- 116) 森, 福田, 北尾, 黒木, 小西, 日化第20年会予稿集 IV, 503 (1967)
- 117) Cassella, *BP* 1,005,762 (63 18341 e)
- 118) BASF, *Neth. Appl.* 6,405,460 (62 13282 b)
- 119) BASF, *Belg. P* 666,344 (65 2392 h)
- 120) BASF (W. Braun, F. Guellich), *Belg. P* 672,088 (66 66637 g); *Belg. P* 672,402 (66 76930 m)

- 121) ICI, *USP* 3,147,287 (62 4143 f)
 122) E.K. *USP* 3,236,843 (64 19848 f)
 123) Sandoz (P. Buecheler), *FP* 1,392,211 (63 16509 d)
 124) E.K., *USP* 3,153,059 (62 675 a)
 125) たとえば黒木, 小西, 工化 67 11 (1964) 参照
 126) ICI, *BP* 968,244
 127) 住友化学, 日特公 昭 40-14,435 (64 2204 a)
 128) 三井化学 *BP* 973,262 (62 4157 c)
 129) 住友化学, 日特公 昭 40-23,030 (64 8357 g)
 130) 住友化学, 日特公 昭40-14,315 (64 2203 h)
 131) ACNA (A. Crotti), *FP* Addn. 85,557 (65 7356 e)
 132) 保土谷化学, 日特公 昭 40-19,475 (65 9089 a)
 133) 日東紡, 日特公 昭 41-6,315 (65 9089 d)
 134) " 日特公 昭 41-6,316 (65 9089 e)
 135) 日東紡, 三菱化成, 日特公 昭 41-10,429 (65 15576 a)
 136) 三井化学, 日特公 昭 40-1,277 (63 8526 h)
 137) 三井化学, 日特公 昭 41-10,513 (66 3821 n)
 138) 日東紡, *BP* 1,026,363 (65 4024 c)
 139) BASF, *Belg. P* 647,063
 140) May Inc., *Belg. P* 644,310 (63 11745 g)
 141) May Inc., *Belg. P* 658,791
 (E.K. は Eastman Kodak 社の略)

—書 評—

イオンの水和

——電解質水溶液の構造——

O. YA. サモイロフ著 上平 恒訳
 (株)地人書館 昭和42年7月30日発行
 142ページ 700円

溶液中のイオンの水和および電解質水溶液の構造とその粒子の熱運動の問題は密接な関係にあり, これについてソ連のフルナコフ研究所のサモイロフ教授が, その精力的な研究を中心として提案したいいくつかのモデルを約

140 ページにまとめたもので, 電解質水溶液ばかりでなく, 他の溶液中の粒子の相互作用の研究にも利用できると思われる。主な内容は, 単原子液体の構造と自己拡散, 水の構造, 水溶液中のイオンの水和, 電解質水溶液の構造, 水溶液中のイオンの水和の定量的な説明, 水の構造と特異性などで約300の引用文献を用い, 余り複雑な数式なしに説明してある。イオンの水和の問題は, 生物物理学やコロイド, その他の分野で最近関心をひいているが, 本書では電解質水溶液の構造という立場から考えている点が特徴的である。また, この方面の研究に興味を深めた人々のために, サモイロフ教授の最近の報告25件を列挙してあることは有益である。(松井正夫)