キノン類の直接アミノ化反応とその色素合成への応用

松 岡 賢*

Novel Direct Amination of Quinones for Dye Syntheses.

Masaru MATSUOKA*

The direct amination of some quinones promoted by metal salts was developed as a substitute for the Ullmann amination to prepare aminoquinone dyes. α -Aminoanthraquinones reacted readily with alkylamines to give 4-(or 2,4-bis)aminated products. 2-Alkylamination of quinizarin proceeded quantitatively in the presence of copper chlorides. Possible mechanism, which involves the formation of the metal complexes followed by a nucleophilic attack of amines, was studied in details. The direct photo-aminations of some quinones were also studied. A number of new aminoanthraquinones and aminonaphthoquinones as dye were synthesized by both the metal-promoted direct amination and the direct photo-amination.

1. はじめに

合成色素の中でアントラキノン系色素は一般に染料諸物性に優れており、特に深色用色素として重要である。構造的にアントラキノン骨格は、*p*-ベンゾキノンに2つのベンゼン環がアネレートした構造を持つところから、いわゆる α 位と β 位の芳香環水素に対する各種試剤の反応性の差異が検討されてきた。一般に親電子試剤は α 位と β 位の両方に置換されるが、色素中間体を合成する目的からは α 位への選択的置換反応が望まれ、そのため、金属触媒の使用を含めて工業的にも選択的な α 位置換反応が研究されてきた。一方、アミンなどの求核剤との反応は一般の芳香核では起りにくいが、アントラキノン骨格の場合には、*p*-キノン環を持つため比較的容易に置換反応を行う特性をもっている。ところが、アントラキノン骨格への直接アミノ化反応についてはほとんど研究されていない。Robson¹⁾ は、硫化鉄や五酸化バナジウム触媒を用いる、ヒドロキシルアミンによるアントラキノンの直接アミノ化反応について報告しているが、反応が複雑で生成物の置換位置選択性が全く無いため、この反応の合成的価値は少ない。また最近、飛田

ら²⁾ はロジウム塩を用いるアントラキノンの直接アミノ化によって、 α -置換アミノアントラキノン類を得る方法について報告しているが、今のところ一般的な合成法としては利用しにくいようである。

一方、著者らは最近、1-クロロアントラキノンのウルマンアミノ化反応を検討する際、系中に存在する Cu^{2+} イオンの働きによって、副反応としてわずかながら直接アミノ化反応がおこることを見出した。そして、この反応の詳細を検討した結果、 α -位に電子供与性基を持つアントラキノン誘導体に、コバルト塩や銅塩などの金属塩を添加すると温和な条件下で容易に高収率で位置選択的な直接核アミノ化反応が進行する新規な反応を見出した。この反応はアミノアントラキノン系色素の合成に非常に有利である。というのは、従来の工業的合成法では、ハロゲン化、ウルマンアミノ化の二段階工程を経ていたのが、一段階で直接的に合成できるからである。また、この反応はアントラキノンの類縁体であるナフトキノン系色素の合成にも適用可能なことがわかり、従来合成が困難であった各種のアミノナフトキノン系色素を簡単に合成できる優れた合成法になりうることがわかった。本稿は、アントラキノン関連化合物の新規な直接アミノ化反応とその色素合成への応用についての、著者らの最近の研究結果をまとめたものである。

2. 金属錯体を経るキノン類の直接アミノ化反応

* 大阪府立大学工学部応用化学教室 ()

* Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture ()

2.1. 1-クロロアントラキノンのアミノ化反応 1-クロロアントラキノン1がアルキルアミンと置換反応することは良く知られており、銅塩存在下での反応はウルマンアミノ化反応として知られている。ところが、この反応の際に、目的物の1-アルキルアミノ体2とともに、極く少量の青紫色成分と青色成分が副生した。当初、これらは1に不純物としてジクロロアントラキノン類が混入しているためと考えられたが、1の精製後もその生成が認められたので、それらの構造確認と反応の詳細を検討した結果、Scheme 1の反応が確認できた。また、1とブチルアミンとの反応の経時変化は図1となった。す

Scheme 1

Fig. 1 The formation of 2 and 3.

なわち、3の生成は2の収率が極大となり以後減少するとともに急激に増加することがわかった。また、4の生成は3の脱アルキル化、もしくは2の脱アルキル化により生成する1-アミノアントラキノンの4位への直接アミノ化によると考えられた。いずれにしても、3や4の生成は2の直接アミノ化反応によって起こると考えられた³⁾。事実、1に銅塩無添加でアミンを反応させても3や4は全く生成しない。したがって銅イオンが1に関与して4位直接アミノ化反応が進行することがわかった。

2.2. コバルト錯体を経る1-アミノアントラキノンの直接アミノ化反応 1-アミノアントラキノン類から4-アミノ体を合成する方法としては、ウルマンアミノ化反応⁴⁾が良く知られている。すなわち、ハロゲン化、銅触媒によるアミノ化の二段階工程を経る反応 (Path A)

であり、現在工業的にもこの合成法が用いられている。ところがこの場合、ハロゲン化に際して毒性の強い塩素や臭素を用いる必要があること、またアミノ化に際しては高温条件を必要とするため副生成物が多い欠点がある。Path Aにおいて、ハロゲン化物は中間体であるが、もし原料から目的物が直接合成出来れば (Path B), ハロ

Scheme 2

ゲン化工程を省略できるため有用な合成法となるものと考えられる。前節で1-アミノアントラキノン類が銅塩存在下にわずかながら直接アミノ化されることを見出したので、種々のアントラキノンの銅塩存在下における直接アミノ化反応について検討した。その結果、アントラキノンの2-アミノアントラキノンでは全く反応しないこと、1-アミノアントラキノンは容易に反応するが、1-アルキルアミノ体ではアルキル基がかさ高くなるにつれて反応性が低下することがわかった³⁾。そこで、1位のアミノ基と9位のカルボニル基間で金属錯体が形成され、その錯体が反応活性種となるものと考えた。反応の詳細を検討するため、1-アミノアントラキノンを5を基質として、4位への直接アミノ化反応に及ぼす種々の金属塩の添加効果について検討した (表1)⁵⁾。その結果、金属塩

Scheme 3

Table 1 Effect of metal chloride on the butylamination of 5.

Metal chloride	Recovery (%)	Yield (%)	
		6	7
none	99	0	0
CuCl ₂	71	5.4	3.2
NiCl ₂	57	11	trace
CoCl ₂	0	59	4.7
AlCl ₃	66	3.1	trace

5 (9 mmol) was stirred in butanol (15 ml) with butylamine (15 ml) and metal salt (9 mmol) at 80 °C for 24 h.

が存在しない場合には全く反応が進行しないこと、 CuCl_2 , NiCl_2 , AlCl_3 には反応促進効果があり、 CoCl_2 が最も効果的であった。また、コバルト塩の対アニオンの効果について検討したところ、 CoCl_2 , CoBr_2 が優れることがわかった⁴⁾。 CoCl_2 の5に対するモル比を検討したところ、反応時間を長くしても CoCl_2 基準の収率は100%を越えないこと、等モル比の CoCl_2 が必要でそれ以上用いるとかえって6の収率が低下すること、この反応には溶存酸素の存在が必要であり、 N_2 気流中では6の収率が著しく低下することがわかった(表2)。また、

Table 2 Effect of the mole ratio of CoCl_2 on the butylamination of 5.

$\text{CoCl}_2/5$	Time (h)	Recovery (%) 5	Yield (%)	
			6 ^{a)}	6 ^{b)}
0.1	8	87	6.5	65
0.1	24	79	9.2	92
0.5	8	33	32	64
1.0	6	0	63	63
1.0 ^{c)}	6	93	2.9	2.9
2.0	5	0	54	27

5 (4.5 mmol) was stirred with butylamine (15 ml) and CoCl_2 at 30°C in the presence of air.

a) Yield based on the 5 used. b) Yield based on CoCl_2 used.

c) Reaction carried out under N_2 atmosphere.

この反応で6の収率、5の回収率と反応温度の関係を調べたところ、図2の結果が得られた。すなわち、反応温度が30°Cの時6の収率は70%となり5の回収はなくなる。反応温度が30°Cより高くても低くても6の収率は低下し、それにつれて5の回収率が増加することがわかった。このことから、5のコバルト錯体の安定性は温度

に大きく依存し、したがって、また6の収率にも大きな

Fig. 2 Effect of the temperature on the butylamination of 5.

影響を及ぼすことがわかった⁶⁾。5と各種アミンとの反応結果を表3に示す⁷⁾。5のコバルト錯体は4位のみならず2位をも活性化すると考えられるが、種々のアルキルアミン類との反応では2-アミノ体はほとんど得られなかった。ところが脂環式アミン類とでは、2位と4位がアミノ化された2,4-ビスアミノ体が得られることがわかった。これら2,4-体の生成機構の詳細については今のところ不明である。また、ベンジルアミンとの反応では脱ベンジル化が容易に進行して7を29%収率で与えた。

一方、1,4-ジアミノアントラキノン7は CoCl_2 が存在しても全く反応しないが、一方のアミノ基をアシル化すると容易に2位が直接アミノ化される。ところが両方をアシル化すると全く反応しない⁸⁾。7は1モル比の CoCl_2 と錯体を形成するが、不溶性となるためもう一方のアミノ基は錯体を形成しえない。したがって一方のア

Table 3 Alkylamination of 5 in the presence of CoCl_2 .

Amine	Temp. (°C)	Time (h)	Recovery 5	Aminated product (% Yield)			
				4-isomer	2-isomer	2,4-isomer	7
MeNH_2	30	26	47	39	0	0	8.2
1-BuNH ₂	30	8	0	79	0	0	trace
2-BuNH ₂	30	50	47	38	0	0	trace
$\text{Me}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	30	30	45	34	2.4	0	trace
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$	40	20	44	52	0	0	trace
PhCH_2NH_2	40	12	53	5.5	0	0	29
piperidine	30	70	13	—	—	58	0
morpholine	40	48	83	—	—	9.1	0
morpholine	40	170	49	—	—	23	0

ミノ基の電子供与性が大きいと2位が活性化されない。ところが、アシル化するとその効果が小さくなって2位がアミノ化される。また、ビスアシルアミノ体では錯体形成が不可能なため反応しないと考えた。

Scheme 4

以上の結果から5の4位への直接アミノ化の機構はScheme 5のように考えられた。すなわち、5は等モルの CoCl_2 によって錯体8を形成して2位と4位を活性化する。4位が優先的にアミノ化されるのは、9によって示されるように10位カルボニル基との水素結合によって導入されたアミノ基が安定化するためと考えた。9からのハイドライドアニオンの脱離は溶存酸素酸化によって促進されて10となり、最終的に酸加水分解によって6を与える。

Scheme 5

2.3. 銅錯体を経るキノザリンの直接アミノ化反応

キノザリン11は1,4-二置換アミノアントラキノ系色素

の合成中間体として重要である。また、最近では重要な制癌抗生物質であるアドリマイシンがキノザリン骨格を持つところからその関連合成反応に興味をもたれている⁹⁾。本節ではキノザリン金属錯体の選択的2位アミノ化反応の詳細と、関連する新規な環化反応について述べる。11は溶存酸素存在下にアミンと反応して主として12, 13, 14を与える。ところが、この系に金属塩を添加

Scheme 6

すると表4の結果が得られた¹⁰⁾。すなわち、金属塩が存在しない場合には、12, 13, 14の混合物を与え、反応温度をあげると13のみを与える。銅塩が2モル比存在すると14のみを定量的に与え、他の金属塩が存在しても14のみを与える。したがって、11の金属錯体は位置選択的な2位へのアミノ化反応に有用であることがわかった。そこで銅塩の効果についてその詳細を検討した^{11, 12)}。

銅塩無添加時に溶存酸素を脱気すると、 α -置換が優先的に起こることから、2位直接アミノ化反応には溶存酸素が必要である。ところが、酸素が無くても CuCl_2 が2モル比存在すると14が定量的に得られること、また銅塩のモル比を減少させると α -置換体12と13の収率が増え、14の収率が低下する。そしてそれにつれて金属銅の析出が認められるようになる。また、同じ量の CuCl_2 を添加した場合には溶存酸素が存在しない系の方が金属銅の析出量が多い。そして、 CuCl を2倍モル比用いた場合には溶存酸素が存在しても31%収率で金属銅が析出し、酸素が無いと77%収率で金属銅が回収された。

11が存在しない場合には金属銅の析出は全く認められ

Table 4 Effect of metal salt on the 2-butylation of 11.

Metal salt	Temp. (°C)	Time (h)	Recovery (%) 11	Yield (%)		
				12	13	14
none	30	24	0	7.3	22	48
none	80	24	0	0	51	0
CuCl_2	34	24	0	0	0	100
CuCl	34	24	0	0	0	100
CoCl_2	34	24	71	0	0	24
CoCl_2	70	24	0	0	0	71
FeCl_3	30	24	21	0	0	75
NiCl_2	30	120	81	0	0	3.1

11 (5 mmol) was stirred in butanol (7.5 ml) with butylamine (228 mmol) and metal salt (10 mmol).

Table 5 Effects of atmosphere and mole ratio of copper chloride on the 2-butylamination of 11.

Copper chloride	Mole ratio	System ^{a)}	Recovery (%) 11	Yield (%)			
				12	13	14	Cu ⁰
none	—	A	0	7.3	22	48	—
none	—	B	0	1.3	67	13	—
CuCl ₂	4	A	0	0	0	93	0
CuCl ₂	2	A	0	0	0	100	0
CuCl ₂	2	C	0	0	0	100	0
CuCl ₂	1	A	0	0.6	0	76	3.8
CuCl ₂	1	B	1.2	16	0.3	75	62
CuCl ₂	0.5	A	1.8	6.9	0	62	23
CuCl ₂	0.5	B	0.5	33	9	45	91
CuCl	2	A	0	0	0	100	31
CuCl	2	B	0	0	0	95	77

a) 11 (5 mmol) was stirred in pyridine (8 ml) with butylamine (228 mmol) at 30°C for 24 h. A: with atmospheric O₂, B: without O₂ under reduced pressure, C: under N₂.

なかった。以上の結果から、11は銅イオンによって酸化され、銅イオンはその量的関係によって金属銅まで還元される。11は銅イオンと容易に錯体を形成することが知られており、その構造が解析されている¹³⁾ところから、この場合にもその量的関係によって系中で Scheme 7 に

Scheme 7

示すような銅錯体を形成すると考えた。そして錯体は分子内酸化還元不均化反応によって、11はキノザリンキノン 15に酸化され、銅イオンはそれぞれ Cu⁺ または Cu⁰ まで還元される。このように考えると表5の事実を良く説明できる。一方、15は11の四酢酸鉛による酸化によって別途に合成できる¹⁴⁾が、非常に反応活性でありアミンと反応して定量的に 14を与える。以上の結果から、11の2位直接アミノ化反応の機構を Scheme 8 のように考えた。

すなわち、11は過剰のアミンによってジアニオンとなり銅イオンとの量的関係によって錯体(I, II, III)を生成

Scheme 8

する。錯体は不均化反応によって 15を与え、15にアミンがマイケル付加して 14を与える。銅イオンが無い場合には溶存酸素が 11を酸化して 15を与え、銅イオンも酸素も無い場合には、11が自己酸化還元不均化反応によって 15とロイコキノザリンになり、それぞれの場合、低収率ながら 14を与えると考えた。後述するジアミンと 11との反応ではロイコキノザリンが単離確認されている。

一方、11とジアミン類との反応では Scheme 9 の新規な環化反応がおこる¹⁵⁾。種々のジアミン類との反応結果を表6に示す¹⁶⁾。11とエチレンジアミン (n=2)との反応では銅塩が2モル比存在すると 17a が定量的に得

Table 6 The reaction of 11 with diamines.

Diamine	Copper chloride	Recovery (%) 11	Yield (%)	
			16	17
H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂	CuCl ₂	0	0	98.3
H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂	none	9 ^{a)}	0	47
H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂	CuCl ^{b)}	0	0	96.6
H ₂ N(CH ₂) ₂ NH ₂	none ^{c)}	1.2	0	90.7
H ₂ N(CH ₂) ₃ NH ₂	CuCl ₂	0	95	0
H ₂ NCH(Me)CH ₂ NH ₂	CuCl ₂	7.6	0	89.5
H ₂ NCH(CH ₂) ₄ CHNH ₂	CuCl ₂	28.2	0	68.9
H ₂ N(CH ₂) ₂ NHMe	CuCl ₂	0	31.4	31.1
H ₂ N(CH ₂) ₂ NHEt	CuCl ₂	0	93.3	3.6

11 (2.5 mmol) and diamine (12 ml) were stirred with or without copper chloride (5 mmol) in pyridine (6 ml) at 30 °C for 6 h under atmospheric O₂.

a) Leucoquinizarin was obtained in 15 % yield.

b) Reaction was carried out under reduced pressure without O₂. Metal copper was obtained in 44.1 % yield.

c) 15 was used instead of 11.

Scheme 9

られた。銅塩が存在しないと 17a が 47 % 収率で得られ、ロイコキノザリンが 15 % 得られた。これらの結果は、表 5 で示した 11 の 2 位直接アミノ化反応の結果と良く対応しており、2 位へのアミノ化後 1 位ヒドロキシル基との間で閉環縮合反応がおこると考えた。事実、1,3-プロパンジアミン (n=3) とでは 17b は全く得られず 16b が定量的に得られた。この場合、7 員環形成反応が困難なため反応が 16b で止まったものと考えた。また、アルキル置換アミンとの反応から、アミノ化反応によらず立体的因子の影響が顕著であることがわかった。すなわち、アルキル置換基が大きくなるにつれて 17 の収率は大幅に減少し、逆に 16 の収率が増加した。置換エタノールアミン類と 11 の反応では、2 位アミノ化がおこり、環化体は得られなかった。以上の結果から、この環化反応の機構は次のように考えられた。機構の前半は Scheme 8 と同様であり、11 の銅錯体から 15 が生成する。15 に一方のアミノ基がマイケル付加して 16 となる。ここで 6 員環形成が可能な場合には末端アミノ基が 1 位ヒドロキシル基と分子内求核置換反応して 17 を与える。ヒドロキシルアミンの場合には水酸基の求核性が弱いため閉環反応しないと考えた。

2.4. 関連化合物のアミノ化反応 色素中間体とし

て重要な 1-ヒドロキシアントラキノンと 1-アミノアントラキノン-2-スルホン酸についても、同様にして金属塩を用いる直接アミノ化反応を検討した⁸⁾。1-ヒドロキシアントラキノン 18 の場合には、4-アミノ体 20、2,4-ビスアミノ体 21 とともに 4-アルキル体 19 が得られた。CuCl₂ を用いると系中で 18 の酸化が容易におこり、金属銅が 91 % 収率で回収される。生成物としてわずかな 19 と 21 が確認できたが、他は複雑な縮合生成物で構造確認はできなかった。CoCl₂ を用いると 19 が 48 % 収率で得られ、20 (23 %) と 21 (2.4 %) が得られた。結果から、この反応では核アルキル化がおこるため、選択的な直接アミノ化反応は困難であった。

Scheme 10

また、1-アミノアントラキノン-2-スルホン酸 22 の 4 位直接アミノ化では 4-アミノ体 23 とともに少量の 2,4-ビスアミノ体 24 が生成した。結果を表 7 に示すが、1-アミノアントラキノン 5 の場合と同様、CoCl₂ が等モ

Scheme 11

ル比必要で、最高41%収率で23を得た。

Table 7 The reaction of 22 with butylamine.

CoCl ₂ /22	Solvent	Recovery 22 (%)	Yield 23 (%)
0	Pyridine	100	0
1	Pyridine	43	23
2	Pyridine	33	11
0	Butanol	100	0
1	Butanol	trace	41

一方、この金属錯体を活性種とするアミノ化反応は、ハロゲンアントラキノンのアミン置換反応にも有効である。すなわち、1-アミノ-4-ブロモアントラキノン25は、金属塩無添加時にはほとんどアミノ化されないが、金属塩(等モル比)の添加によって4-アミノ体26とその脱アルキル体7を与える(表8)。この場合にも Scheme 5 で考えた金属錯体の形成によって、4位臭素原子がアミンに対して活性化されるものと考えた¹⁷⁾。

Scheme 12

2.5. 金属酸体を経る α -置換ナフトキノンの直接アミノ化反応 アミノナフトキノンの合成については染料への応用を目的として、古くから研究されてきたが、一般に、対応するアミノアントラキノン誘導体に比べてその合成が困難であるところから今まで余り報告されていない¹⁸⁾。ところが、先に述べた金属錯体を利用する合成法がアミノアントラキノン誘導体の合成に有効であることがわかったので、関連合成法によるアミノナフトキノンの合成について検討した。

ナフタザリン27にアミンを反応させると無選択的なアミノ化が起こり、種々雑多なアミノ化生成物が低収率

で生成する。ところがこの系に銅塩を添加すると生成物の全収率が増加し、 β 位へのアミノ化が優先的に起こる。さらに、27の銅錯体を前もって合成し、それにアミンを作用させると生成物の収率が大幅に向上するとともに、 β

* Many other products were obtained in a low yields

Scheme 13

位へのアミノ化が選択的に起こる^{19,20)}。したがって、この場合にも反応系中で27の銅錯体が形成され、先に述べた11の銅錯体と同様の不均化反応によってナフタレンテトラキノンが生成し、アミンの付加を伴って β 位アミノ化が選択的に進行すると考えた。なお、27はキニザリン11よりもより反応活性であるため、 β 位ビスアミノ置換体31, 33が生成した。したがって、この反応は選択的なアミノナフトキノンの合成法として有用である。

Scheme 14

Table 8 Butylamination of 25 in the presence of metal salt.

Metal salt	Temp (°C)	Time (h)	Recovery (%)	Yield (%)	
				26	7
none	80	8	91	2	0
Cu(OAc) ₂	80	4	0.8	37	trace
CuCl ₂	80	8	5.5	34	trace
CoCl ₂	30	4	24	39	1.1
NiCl ₂	80	8	82	3.4	trace

一方、深色性のナフトキノン誘導体を合成する目的からは、 β 位よりも α 位へのアミノ化が望ましい。そこで 5-アミノ-2,3-ジシアノ (またはジクロロ)-1,4-ナフトキノン **34** を基質に選び、その 8 位へのアミノ化反応について検討した²¹⁾。**34 a** にアニリン²²⁾ やアリルアミンを反応させると 8 位が直接アリルアミノ化されて可視部最長波長領域に吸収をもつ **35 a** が生成する。**35 a** の β 位 CN 基は反応活性でアミンと反応して青色の **36 a** を与える。一方、**34** にアルキルアミン、アルコールやチオラートなどを反応させると、まず β 位 (とくに 3 位) が置換されて **37** となる。この **37** に CoCl_2 の存在下、アルキルアミンを反応させると **37** のコバルト錯体を経て、8 位が直接アミノ化されて **38** が得られる。この場合にも 1-アミノアントラキノンの 4 位直接アミノ化の場合と同様の機構が考えられた。以上によって合成した **36** や **38** は深色性ナフトキノン色素として有用であり、特に液晶用色素への利用が考えられている²³⁾。

3. キノン類の直接光アミノ化反応

先に述べた金属錯体を経るキノン類の直接アミノ化反応に関連して、キノン類の直接光アミノ化反応について検討した。アントラキノン誘導体の光置換反応は良く知られており、メトキシ基^{24, 25)}、ハロゲン^{26, 27)}、スルホン酸基²⁸⁾等の光アミノ化反応が知られている。ところがアントラキノン骨格の選択的な直接光アミノ化反応はほとんど知られていない。わずかに上記の置換反応の際に直接光アミノ化反応が伴うという報告^{25, 29)}があるのみである。ところが最近、吉田ら³⁰⁾は 1-ベンズイルアミノアントラキノン **39** のベンゼン溶液に、高圧水銀灯照射下、空気を通気しながらアミンを反応させると収率良く 4-アミノ体 **40** が得られることを報告している。この光アミノ化反応は、1-アミノ-, 2-アミノ-, 1,5-ジアミノアントラキノンでは起らないが、対応するアシルアミノ体では起こるといふ。

一方、アミノナフトキノン誘導体についても同様の光

Scheme 15

Table 9 Photo-amination of **39** with alkylamine.

Amine	Atmosphere	Time (h)	Yield 40 (%)
1-BuNH ₂	air	3.5	61
1-BuNH ₂	N ₂	3.5	11
1-BuNH ₂	O ₂	3.5	64
2-BuNH ₂	air	5.5	61
1-OcNH ₂	air	3.5	62
C ₆ H ₁₁ NH ₂	air	7.0	58
PhCH ₂ NH ₂	air	3.5	58

アミノ化反応がおこる。5-アミノ-2-シアノ-3-ブチルアミノ-1,4-ナフトキノン **41** のベンゼン溶液に、高圧水銀灯照射下にアルキルアミンを反応させると Scheme 16 の結果が得られた²¹⁾。反応条件を検討した結果、暗反応では全く反応しないこと、酸素存在下では 8 位への直接光アミノ化反応と光ヒドロキシル化反応が競争的に起こること、N₂ 気流中では選択的な 8 位アミノ化反応のみがおこることがわかった。この反応によって、従来合成が困難であった **42** や **43** タイプの化合物を合成出来ることがわかった³¹⁾。

Scheme 16

4. おわりに

金属塩を用いるアミノアントラキノン系誘導体の新合

Table 10 Photo-reaction of **41** with amine.

Amine	Atmosphere	Time (h)	Recovery(%) 41	Yield (%)	
				42	43
1-BuNH ₂	open	12	0	14.1	37.9
1-BuNH ₂	air	12	0	6.2	48.6
1-BuNH ₂	N ₂	12	32.1	61.6	0
1-BuNH ₂	N ₂	48	12.5	71.3	0
Et ₃ N	air	12	0	0	7.3

成反応とその色素合成への応用について述べた。これらの結果は、アミノアントラキノおよびアミノナフトキノ系色素の新規な合成法として有用であるばかりでなく、金属錯体の形成によって促進される芳香環の求核置換反応としても興味深い。また、色素化学の分野では、キノ系色素の色と化学構造の関係を検討する上で多くの結果を与えた。すなわち、一連の研究によって合成した化合物の吸収スペクトル結果を、PPPMO法による計算結果と比較検討した結果、キノ系色素の発色系の詳細を知ることができた^{19,21,32)}。今後、ここに得られた成果が、色素化学の実用的、工業的な面のみならず、有機合成化学の基礎的な分野でも生かされることを願って本稿を終る。

本稿をまとめるにあたり、種々ご教示いただいた北尾悌次郎教授に感謝いたします。また、研究の遂行にご尽力いただきました高知大学理学部吉田勝平助教授、現大日本インキ kk 武井俊夫博士、ならびに学生諸氏に感謝いたします。

(昭和56年9月8日受理)

文 献

- 1) A. C. Robson, S. Coffey, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2372
- 2) 三田勝久, 山岸敬道, 飛田満彦, 日本化学会誌, **1980**, 1855
- 3) K. Yoshida, M. Matsuoka, T. Ueyama, Y. Yamashita, T. Kitao, *Chem. Lett.*, **1978**, 765
- 4) K. Venkataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes," II, p. 893, Academic Press, New York (1952)
- 5) K. Yoshida, M. Matsuoka, Y. Yamashita, T. Kitao, *Chem. Lett.*, **1978**, 1317
- 6) K. Yoshida, M. Matsuoka, Y. Yamashita, T. Kitao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2552 (1980)
- 7) K. Yoshida, M. Matsuoka, Y. Yamashita, T. Kitao, *ibid.*, **53**, 3725 (1980)
- 8) M. Matsuoka, T. Takei, I. Nakamura, K. Yoshida, T. Kitao, *ibid.*, **54**, 2225 (1981)
- 9) M. Candler, R. J. Stoodley, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1980**, 1007
- 10) M. Matsuoka, Y. Makino, K. Yoshida, T. Kitao, *Chem. Lett.*, **1979**, 219
- 11) M. Matsuoka, Y. Makino, K. Yoshida, T. Kitao, *ibid.*, **1979**, 1347
- 12) M. Matsuoka, K. Yoshida, Y. Makino, T. Kitao, *Dyes and Pigments*, **1**, 27 (1980)
- 13) C. G. Pierport, L. C. Francesconi, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, **17**, 3470 (1978)
- 14) O. Dimroth, O. Friedmann, H. Kaemmerer, *Ber.*, **53**, 481 (1920)
- 15) M. Matsuoka, Y. Makino, T. Takei, T. Kitao, *Chem. Lett.*, **1980**, 743
- 16) T. Takei, M. Matsuoka, T. Kitao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2735 (1981)
- 17) K. Yoshida, M. Matsuoka, Y. Yamashita, T. Okugawa, T. Kitao, *Dyes and Pigments*, **2**, 125 (1981)
- 18) K. Venkataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes" III, p. 456, Academic Press, New York (1970)
- 19) 武井俊夫, 松岡 賢, 北尾悌次郎, 色材, **53**, 197 (1980)
- 20) M. Matsuoka, T. Takei, T. Kitao, *Chem. Lett.*, **1979**, 627
- 21) 松岡 賢, 武井俊夫, 北尾悌次郎, 色材, **54**, 425 (1981)
- 22) K. Y. Chu, J. Griffiths, *J. Chem. Research (S)*, **1978**, 180
- 23) 松岡 賢, 大林弘晴, 高木浩一, 北尾悌次郎, 日本化学会第56秋季年会予稿集, II, 619
- 24) M. Ahmed, A. K. Davies, G. O. Phillips, J. T. Richards, *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1973**, 1386
- 25) J. Griffiths, C. Hawkins, *J. Chem. Soc., Perkin I*, **1974**, 2283
- 26) O. P. Studzinskii, O. P. Rtishchev, N. L. Rtishchev, A. V. El' tsov, *Zh. Org. Khim.*, **11**, 1133 (1975)
- 27) H. Inoue, T. Shinoda, M. Hida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 154 (1980)
- 28) G. G. Wubbles, D. M. Tollefsen, R. S. Meredith, L. A. Herwaldt, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3820 (1973)
- 29) J. O. Morley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 88
- 30) K. Yoshida, T. Okugawa, Y. Yamashita, *Chem. Lett.*, **1981**, 335
- 31) 松岡 賢, 植田健次, 北尾悌次郎, 日本化学会第56秋季年会予稿集, II, 368
- 32) Y. Kogo, H. Kikuchi, M. Matsuoka, T. Kitao, *J. Soc. Dyers Colr.*, **96**, 435, 526 (1980)