

シルバー・ソルトの塩素化研究

(アンスラキノン酸性染料の一新合成法) 第一報*

柴田林之助, 石川 成正, 片岡 大祐, 水津三樹生

シルバー・ソルト (=アンスラキノンの2-スルホン酸曹達) をモノハイドレート硫酸中で、乾燥塩素瓦斯を通じながら、加熱攪拌すれば、反応温度に従って、ほぼ単一に、モノ、またはジクロロ・アンスラキノンの2-スルホン酸を生成し、スルホン基をば失わないように制御できる反応条件を見出した。かつ、これらクロロ化体は容易にアニライズを作る故に、ベース類を種々に選択すれば、ここにアンスラキノン酸性染料の一群を合成し得ることとなる。本報告では、主としてクロロ化に就いて述べ、染料合成に就いては報を追うて、逐次報告することとする。

モノ・クロロ化は沃度触媒のもと、温度 100°C で作用するを適當とする。Cl⁻の位置については、塩素酸加里—塩酸の方法で、ジ・クロロ・アンスラキノンを作りてこれを吟味した。クロロ化物は mp. 192~197°C を示し、未だその位置を確認するに足る純品を単離することはできていない。然しこの精製の途上、われわれは、その量、痕跡的ではあるが、黄色針状晶(アルコール), mp. 237°C なる単一なる物質を捕捉することができた。分析の結果は 1, 4, 6-トリ・クロロ・アンスラキノン¹⁾に一致するものであった。このことから、モノ・クロロ化にジ・クロロ体を夾雑したことを示すとともに、シルバーソルトのクロロ化のおこる位置はスルホン基とは反対のベンゼン核なことを推測せしむるものである。従ってシルバー・ソルトの本法によるモノ・クロロ化では 5-, または 8- 位置に、またはこれら両異性体の混合物を同時に生成するなるべく、しかも、なお、ジ・クロロ体の僅少量を伴生することを予想すれば、前記クロール置換成績体の精製分別は相当に難問題であることが考えられるので、この解決をば後日にゆずることとした。

シルバー・ソルトのジ・クロロ化は温度 140°C 附近が適當なことがわかった。このものは塩素酸加里—塩素法で塩素置換すれば、ほぼ全量的に 1, 4, 6-トリクロロアンスラキノンにかわり、クロールの2アトムは 5- および 8- 位置に入るものとする。

モノ・クロロ体をニトロベンゼン中、1分子当量アニリンと作用(縮合剤、酢酸曹達、または酸化第一銅²⁾)してモノ・アニライドを生成する。このものは紫赤色酸性染料となるのみならず、ナイロンならびにアクリロニトリル系合成繊維を同色調に染色する。

ジ・クロロ体はアニリンの1分子当量、または2分子当量と縮合(縮合剤、酢酸曹達)して、モノ・クロロ・モノ・アニライド、およびジ・アニライドを生成する。

ジ・アニライドは青緑色、堅牢度高き酸性染料である。合成繊維の染着に就いてもまた、モノ・アニライドの場合に比し一層有望の如く観察している。なおこの縮合の研究の途上、われわれはジ・クロロ化の条件の確立について検討し、その標準的操作法を決めた。このために、われわれはモノ・クロロ体をさらにプロモ化し、これをアニリン2モル当量と縮合して、ジ・アニライド、青緑色染料の標準品を作り、ジ・クロロ体から得るジ・アニライドを、この標準

*日. 化. 8 年会 (東京, 昭. 30. 4 月) 講演; 学振. 116 委. 業報. 7. pp. 132—140 (1954).

色に比較する方法により、ジ・クロロ体の品位を観測吟味する1方法として採用したのであった。

モノ・クロロ・モノ・アニライドはモノ・アニライド体に近似な色相の紫赤色酸性染料であるが、これを濃アンモニアとともにオートクレーブ中、p-トルオール・スルファミド触媒の存在下で加熱すればクロール・アトムのアミノ化おこなわれ、あらたに青紫色の堅牢な酸性染料を生成する。このものの各種繊維に対する染色性についても前記ジ・アニライドの青緑色染料の場合とほぼ同様である。

なお本研究に使用したシルバーソルトは三井化学工業株式会社三池染料工業所の製品であり、本研究生成物の分析は凡て同社目黒研究所分析課にて行い、染料の批判は三池染料工業所研究部染色課および目黒研究所染色課において行った。資料の提供と、分析ならびに製品批判に就いて懇切なる援助を与えられたる会社、ならびに会社の研究者諸氏に対し深き感謝の心を捧げるものである。

また研究費用の一部は文部省科学研究費(総合)、および日本學術振興會研究援助補助費に仰いでいることを誌し、同じくここに深く感謝するものである。

実 験 の 部

1. シルバー・ソルトのモノ・クロール化(その1) K-塩——30g シルバー・ソルトを70cc. モノハイドレート硫酸に溶かし、2g 沃度を触媒として加え、温度100~105°Cにおいて3時間、乾燥塩素瓦斯を通じながら反応せしむれば、塩素を吸収し、反応フラスコの増量3.6gに達した点を終点とし、300g 氷水中に注ぎ、50cc. 飽和塩化加里液を加えて塩析、濾別、水洗、乾燥して収量28.5g、理論の84.2%の収率をあげた。このものは淡黄色粉末にして融点無し。Cl, SおよびKの元素分析を行い、モノ・クロロ・アンスラキノン-2-スルフォン酸加里, $C_{14}H_6O_5ClSK$ の計算値に一致する結果を得た。計算値. Cl. 9.83%; S. 8.89%; K. 10.84% に対し、実測値. 9.74%, 9.07%, 11.02%。

本実験に使用したシルバー・ソルトは三井化学工業KK. 三池染料工業所の製品を、温度160°Cで、恒量となるまで乾燥して使用した。

同じ実験を100g シルバー・ソルトのスケールに拡大して実施し、平均収量111g; 収率97.6%。

このものを塩素酸曹達-塩酸法でスルフォン基の塩素置換を行い、生成物の mp. 192~197°C このものの本性の追求は未だ完結していないが、その精製において、痕跡量の mp. 239°C. 黄色、針状晶の物質を得た。C, H, およびClに就きて元素分析し、トリ・クロロ・アンスラキノン, $C_{14}H_5O_2Cl_3$ に一致した。計算値. C. 53.92%; H. 1.60%; Cl. 34.18% に対し、実測値. 53.85%, 1.58%, Cl. 34.11%。

文献¹⁾にあるトリ・クロロ・アンスラキノン:

位 置	mp.	合 成 法
1,4,5—	253~254°C	DRP. 214, 715
1,2,4—	185.5°C	3,4,6—トリ・クロロ・フタル酸とベンゼン ³⁾
1,4,6—	237°C	4—クロロ・フタル酸と1,4—ジクロロ・ベンゼン ⁴⁾

に照合して、われわれの得た痕跡量のトリクロロ・アンスラキノンは1,4,6—トリ・クロロ・アンスラキノンにはかならないと考える。このことからかえり見て、モノ・クロール化の反応

温度は、むしろ下げて 100°C を越さないように制御するを宜しと考えるようになった。またシルバー・ソルトの塩素化はスルホン基の無い方のベンゼン核におこるという見透しを得たのであった。

2. シルバー・ソルトのモノ・クロール化 (その2) Na-塩—— 150°C で、ほぼ恒量となるまで乾燥したシルバー・ソルト 60g を 140cc. モノ・ハイドレート硫酸に溶かし、2g 沃度を加え、温度 100°C で加熱、攪拌しながら、乾燥塩素瓦斯を通じる。フラスコの総量の目方の増加の 8g になった点を反応終点として、反応混合物を 500g 氷水中に注ぐ。これに飽和食塩水 120cc を加え、放置して塩析を完結させる。スツツェに濾別し、5% 稀食塩水で洗滌し、水洗の後、乾燥する。収量、64.5g. 収率 96.8%。本品は淡黄色粉末にして、mp. 無し。

3. シルバー・ソルトのジクロール化 (その1) K-塩——モノ・クロール化の反応温度を、さらにあげると塩素の吸収は、さらに増進する。例えば反応温度を 130°C とすると、2 時間後、反応フラスコの目方の増、4.39g; 150°C とすれば、1 時間の後、4.2g; 2 時間後には 5.9g の増加があった。この温度での吸収は止んだので、この反応混合物を 300g 氷水中に注ぎ、飽和塩化里液で塩析し、以下前段と同じ操作にて、収量、34.7g, 収率、93.8%。本品もまた、淡黄色粉末、融点無し。水から再結晶して精製の上、元素分析し、ジ・クロール体の計算値と一致した。C₁₄H₅O₅Cl₂SK に対する計算値、Cl. 17.99%; S. 8.11%; K. 9.89%。実測値、17.19%; 8.52%; 9.35%。

なおこの反応温度を、さらに上昇すると、昇華性の物質を生成し、コンデンサーの脚部に、また反応器の上部に多量に附着することを認め、反応の様相一変するを認めたる故に、この温度以上の実験は、これを見送ることとした。

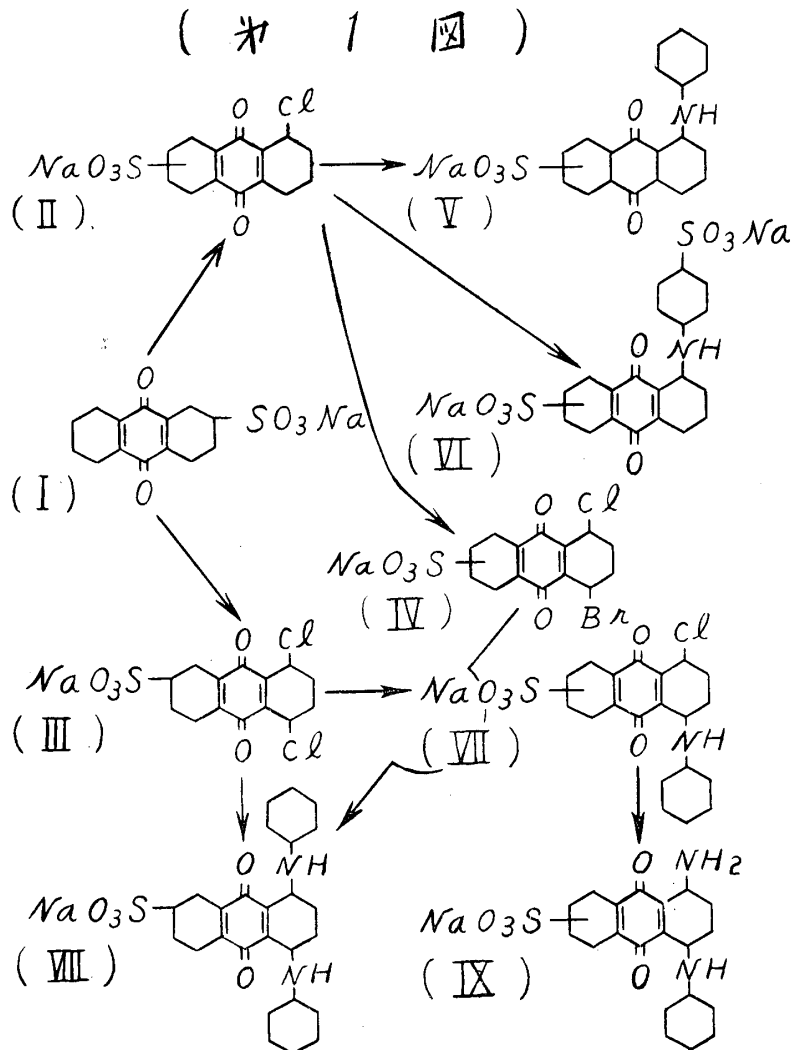
4. シルバー・ソルトのジ・クロール化 (その2) Na-塩——乾燥せしシルバー・ソルト 60g をモノ・ハイドレート硫酸 140cc. に溶かし、2g 沃度を加え、乾燥塩素瓦斯を通じながら昇温して、温度 100°C に達してから 5 時間のあいだ、攪拌、加熱した後、一旦加温を中止し、放冷し、室温になってから、これに 1g 沃度を追加し、再び塩素瓦斯を通じながら、加熱、攪拌を開始し、 140°C に昇温し、この温度で 4 時間反応を継続する。フラスコの目方の増、15.5g となる。反応混合物を 500g 氷水上に注ぎ、250cc. 飽和食塩水を加え、放冷し、濾別し、5% 食塩水で洗滌し、水洗、さらに 1,700cc. 水から再結晶して精製、乾燥し、収量、65.1g, 収率、88.9%。

5. シルバー・ソルトのジ・クロロ体の塩素置換——5g ジ・クロロ体 (Na-塩) を 200cc. 水、50cc. 濃塩酸とともに三つ口フラスコに採り、コンデンサーを附して、溶解、加熱、沸騰にいたらしめる。これに 5g 塩素酸加里を 75cc. 水に溶かした液を滴加し (所要時間、2 時間)、滴下終了後さらに 3 時間、攪拌を継続する。フラスコ内には黄色沈澱を生成する。温時濾過、沈澱を分別し、温水にて十分水洗する。黄色結晶末、粗収量、3.3g; 粗収率、82.5%; mp. $198\sim 240^{\circ}\text{C}$, アルコールから再結晶を繰り返えし、mp. $241.5\sim 242^{\circ}\text{C}$ (補正) となる。淡黄色針状晶、その元素分析結果はトリクロロ・アンスラキノンに一致した。C₁₄H₅O₂Cl₃ に対する計算値、C. 53.92%; H. 1.60%; Cl. 34.18%, 実測値、53.62%; 1.78%; 34.17%。このものをさきにモノ・クロロ体の塩素置換において痕跡量を得て分析し、1, 4, 6-トリ・クロロ・アンスラキノンと推定せし物質、mp. 239°C と混融試験して融点降下を認めず、このものと同一物質なことを確認した。なお母液から mp. $153\sim 191^{\circ}\text{C}$ の黄色結晶末を得、このものとの混融試験の結果は $156\sim 200^{\circ}\text{C}$ と上昇した。

6. シルバー・ソルトのモノ・クロローモノ・プロモ化 (モノ・クロロ体の臭素化) — この実験もまたジ・クロロ化の確認のために行ったものである。すなわちジ・クロロ体をジ・アニライドとした物質 (緑色染料) を, ここに得たるモノ・クロローモノ・プロモ体から作ったジ・アニライドと比較し, ジ・クロロ化の操作法の正否を決める資料とするために行ったものである。

20g モノ・クロロ体を 30cc. クロール・スルホン酸に溶かし, 氷冷し, 温度 $0-5^{\circ}\text{C}$ で, 滴下壺に装填した 4.5g 臭素を徐々に滴加した (この所要時間, 30分)。この間たえず攪拌し, 反応せしめた。滴下終了後なお10時間, この温度に保ち, 攪拌をつづけた。臭素に依る橙赤色はほぼ消失する。そこで反応混合物を 350g 氷水中に注ぎ, 150cc. 飽和食塩水を加えて塩析し, 濾別, 5%食塩水で洗滌し, かつ水洗した。収量. 20.1g, 収率. 82.3%, 本品は淡黄色粉末にして, 融点なし。

7. アニライドの合成 — ベース類として, われわれは下記のものを採用した: アニリン, トルイジン, ベンジジン, モノ・メチル・アミン, エタノール・アミン, およびスルファニル酸。これらとの縮合物の中, 主要なるものの化学式, 色相, および堅牢度について記すれば第1図, および第1表の如くである:



第 1 表

物 質		粉見 (外 観)	色相 (染布の)	堅牢度 (羊毛染布, JIS—K. 4002)						
組 成	化学式			日 光	水 洗	洗 濯		汗	アルカリ	海 水
						40°C	90°C			
モノ・アニラ イド	V	赤紫	紫赤	—	—	—	—	—	—	—
モノ・スルフ オアニライド	VI	赤紫	紫赤	—	—	—	—	—	—	—
モノ・クロロ モノ・アニラ イド	VII	赤紫	紫赤	—	—	—	—	—	—	—
ジ・アニライ ド	VIII	青黒	青緑	5—6	4—5	3—4 ^{o*}	1	4—5 ^{o*}	4—5	4
同 上	※ VIII	青黒	青緑	5—6	4—5	4—5	1	4—5	4—5	4
アミノ・アニ ライド	※※ IX	紫黒	紫青	5—6	4—5	(2法HW—1号) 4		4—5	4—5	—

(註) *本表の4—5は4—5級にして5級に近いこと; ※本欄はナイロン染布; ※※に就きては摩擦,
4—5; 縮絨, 3—4の測定してあることを附記する。

なお染料の合成, ならびにそれらの本性については次回に報告する予定である。

引 用 文 献

- 1) J. Houben: Anthracen u. Anthrachinon, 1929, Leipzig. Seite 278; Egerer u. Meyer: M. 34. 69 (1913); Gräbe u. Rostowzew: Ber. 34 2, 113 (1901); DRP. 214, 714.
- 2) BIOS. 1484; PB. 86, 139.
- 3) Gräbe u. Rostowzew: 前出1) に同じ。
- 4) Egerer u. Meyer: 前出1) に同じ。