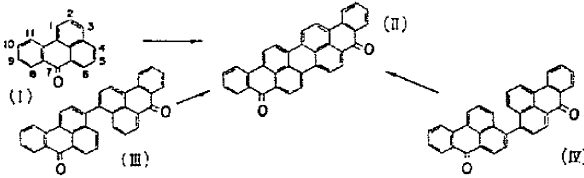


1-ナフトール触媒によるビオラントロンの合成

Preparation of Violanthrone by Alkali-Fusion with 1-Naphthol as Catalyst

永井 芳男・長沢 孝太郎

ベンゾアントロン (I) をカセイカリ融解する際、触媒として 1-ナフトールを添加することによりビオラントロン (II) を対理論収率 74.2% で得たことを報告する。



ビオラントロンはそれ自体、染料 (Threne Dark Blue BO) として利用されると同時に重要な染料中間体でもある。このものはベンゾアントロンのカセイカリ融解によって得られたが¹⁾、その収率は極めて低く、また純度も劣るので多くの改良が行なわれてきた。ビオラントロンを純粋に得るには 3, 3'-ジベンゾアントロニル (III)、または 4, 4'-ジベンゾアントロニル (IV) を合成し、次にこれを環化する方法があるが、現在工業的には主として直接カセイアルカリ融解による、合成法がとられている²⁾。この直接カセイアルカリ融解によるビオラントロンの収率向上を目的として、無機塩類たとえば亜硝酸ナトリウム、塩素酸ナトリウムのような酸化剤²⁾、有機酸のアルカリ塩たとえば酢酸ナトリウム³⁾、あるいは金属粉末⁴⁾の添加等の例がある。また、融解の際の反応希釈剤としてナフタリン、アントラセン残渣⁵⁾、さらに最近セロソルブ形の溶剤⁶⁾が利用ないし提案されている。

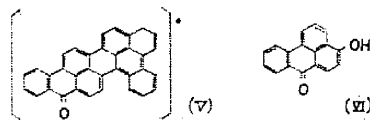
これらの添加剤、あるいは希釈剤の存在によって、どの程度の収率向上がみられるか必ずしも明確ではない。そしてビオラントロンの品位にも問題がある。たとえば FIAT 所載の製造法⁵⁾はカセイカリ、カセイソーダの混合アルカリに酢酸ナトリウムを混融し、純度 85% のベンゾアントロン 235 kg に対してアントラセン残渣 (主としてフェナントレン) 500 kg を加え融解し、ハイドロサルファイト建浴処理によるビオラントロンの収率を 79% としている。しかし、Reichel らは同様の処理による収率約 61% と報告している⁷⁾。

また、フェノール性物質はカセイアルカリ融解の際、有効な触媒であることが知られている。たとえば、カセイカリ 20 部にフェノール 6.2 部、ベンゾアントロン 5 部を加え 220°C に 1 時間保ち、これを建浴処理した後、モノクロルベンゼンで処理しビオラントロンを 49.2

% の収率で得ている⁸⁾。この場合、量的にみてフェノールは前出の反応希釈剤としての役割をも果たしていると考えられる。

1-ナフトール触媒によるビオラントロンの合成

ベンゾアントロンのカセイカリ融解の際、1-ナフトールの添加によって、ベンゾアントロンの酸化生成物であるアルカリ水溶液可溶の黄褐色物質、および建浴不溶のビオラントロン B (V) は著しく減少する。また、無触媒カセイカリ融解の場合、多量に副生する氷酢酸可溶の黄色物質⁹⁾はほとんど生成しない。なお、このアルカリ水溶液にとけて著しい緑色蛍光を示す黄褐色物質は Perkin により 4-オキシベンゾアントロン (VI) とされていたが¹⁰⁾、永井らは 4-クロルベンゾアントロンの合成に関連してこれが誤りであることを指摘した。

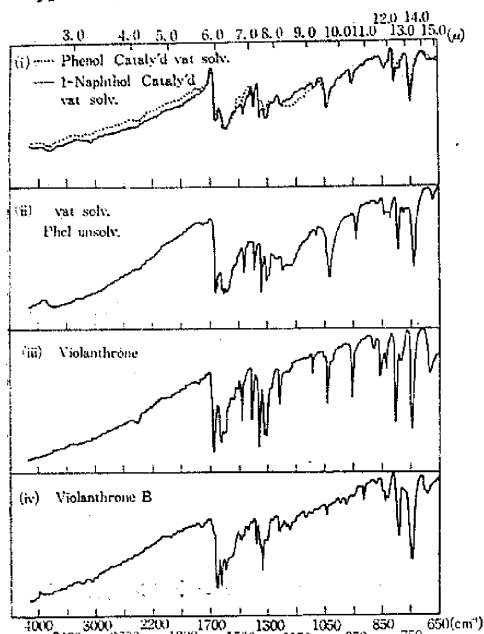


建浴不溶のビオラントロン B は、ハイドロサルファイト建浴処理によって得られるビオラントロン中に汚過の過程でなお不純物として混入する。たとえば、牧は¹²⁾建浴処理によってえられた 1.4 g の色素を 150 g のモノクロルベンゼンと煮沸、熱汚過することにより、その 21.5% にあたる 0.3 g が可溶で、可溶分はビオラントロン B と報告している。また、純粋なビオラントロンは同様の処理によって約 0.15 g とけ、ビオラントロン B は約 0.65 g とけるとされている。したがって、建浴処理によって得られた色素をさらにモノクロルベンゼン処理にかける必要がある。

ビオラントロン中の不純物、ビオラントロン B は溶剤処理、再結晶あるいは昇華法によっても完全には除き難い。たとえば、フェノール触媒によるビオラントロンを建浴および溶剤処理後、2 回ニトロベンゼンより再結晶したのも、わずかではあるが、その赤外線吸収スペクトルにビオラントロン B の特性吸収が認められる。

図の赤外線吸収スペクトルは、(i)に、1-ナフトール触媒 (実線) とフェノール触媒⁸⁾ (点線) による建浴処理したビオラントロンを参考として対比した。(ii)は 1-ナフトール触媒によるビオラントロンを建浴処理後、モノクロルベンゼンで処理した不溶分である。(iii)は熱融解法 (永井・長沢, 工化, Vol. 85, 11 号 (1964)) に

研究速報



よる純粋なビオラントロンで、ビオラントロンBをまったく含まない。(iv)は無触媒カセイカリ融解によって得られた建浴不溶分を十分の温ハイドロサルファイト液で洗い、吸湿調整したアルミナ・カラムを用いて、ベンゼン：エタノール(1:10⁻²)で溶離したビオラントロンBである(KBr錠剤法, NaCl-プリズム使用)。

次に、1-ナフトールのみを210°~240°Cでカセイカリ融解を行ない、融解物を冷後水に加えると不溶分はなく水溶液を酸性にすることによって1-ナフトールは沈殿する。ベンゾアントロンに1-ナフトールを加えてカセイカリ融解し、同様に処理すれば1-ナフトールとともに微量の黄褐色物質が沈殿するが、これより1-ナフトールは回収可能である。また、1-ナフトール触媒のアルカリ不溶分について赤外線吸収スペクトルを詳細に検討した結果、1-ナフトール、ベンゾアントロン間の反応生成物は検出されなかった。

ベンゾアントロンに対する1-ナフトールの添加量と建浴処理によるビオラントロンの対理論収率はベンゾアントロン：1-ナフトール=1:0.4(モル比)のとき最も収率よく82.0%である。なお、無触媒の際の収率は22.1%、モル比1:1の場合は65.0%である。

なお、2-ナフトールもビオラントロン合成の有効な触媒であるが、その効果は1-ナフトールより劣る。

実験および考察

カセイカリ(KOH 85%) 5.0gをニッケル製のつばにとり180°Cにおいて1-ナフトール(mp 96°C) 0.58g(0.004モル)を加えよくかきまぜる(使用ニッケルつばは局部的加熱を避けるよう設置する)。次に、細

粉にしたベンゾアントロン(mp 171°C)を2.30g(0.01モル)を加え、内温225°~230°Cでかきまぜると、5ないし10分間でベンゾアントロンはすみやかに紫黒色となり、著しく粘稠性を帯びるが、おこの温度に30分間保つ。冷後、このものを水に加え黒紫色の不溶分を浮別する。さらに不溶分を粉碎し3%カセイソーダ水溶液500ccに加え、30分間沸騰して再び浮別する。この操作によって得た昼光下緑色蛍光を示すアルカリ性の溶液を合わせ塩酸で酸性にすると、ゲル状の沈殿を生ずる。これを浮別、水洗して水蒸気蒸留にかけることによって0.29~0.30g(添加量の約50%)の粗1-ナフトールが回収された。

アルカリ不溶分は洗液が緑色蛍光を示さなくなるまで十分水洗し乾燥することによって黒紫色粉末2.28gを得た。次に、これを粉碎し100ccの水酢酸と2時間煮沸して放冷後、不溶分を浮別する。氷酢酸不溶分2.24gを50ccの濃硫酸に溶解し、これを水に加えて泥状化した後、3%カセイソーダ水溶液800ccにハイドロサルファイト20gを加え、湯浴中55°~60°Cに15分間保ち赤紫色の建浴を生成せしめる。これを急速に浮過し不溶分を十分にアルカリ性ハイドロサルファイト温液で洗う。浮液を空気酸化し沈降ビオラントロンを浮別、水洗、乾燥する。この収量は1.87gである。金属光沢の黒紫色粉末で常温で濃硫酸にとけ紫色を呈する。建浴処理したものを細粉にして150gのモノクロルベンゼンと2時間煮沸する。これを熱浮過して1.69gの不溶分を得た。この対理論収率は74.2%である(したがって、モノクロルベンゼン可溶分は約0.18g)。

建浴およびモノクロルベンゼン処理によるビオラントロンは金属光沢の紫黒色粉末で、硫酸呈色は赤紫色である。木綿布に対する染色試験、赤外線吸収スペクトルによる品位検定の結果、すぐれた品位のビオラントロンであると判定した。(1964年9月9日受理)

文 献

- 1) O. Bally, Ber., 38, 196 (1905)
- 2) U.S.P., 1941771 (1933)
- 3) U.S.P., 2293783 (1941)
- 4) U.S.P., 1908712 (1933)
- 5) FIAT, Final Reports, No. 1313 Vol. II, 108, New York (1948)
- 6) U.S.P., 2872459 (1959)
- 7) I. Reichel et al., Revista de chimie Bucharest, 9, 80 (1958)
- 8) 牧, 工化, 36, 346 (1933)
- 9) 牧, 工化, 37, 1612 (1934)
- 10) A.G. Perkin, J. Chem. Soc., 121, 474 (1922)
- 11) 永井・山本・長沢, 工化, 67, 82 (1964)
- 12) 牧, 工化, 35, 1437 (1932)
- *1) たとえば, K. Venkataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes" Vol. II p. 963, New York (1952)