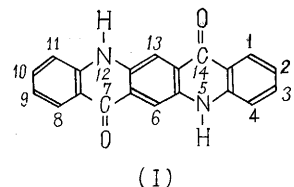


## 6, 13-ジクロル・キナクリドンの合成

The Synthesis of 6, 13-Dichloroquinacridone

永井 芳男・後藤 信行・西 久夫・長谷川日吉  
古新居 祥・関根 堅次

近年注目を集めている赤色有機顔料 Quino-(2,3-b)acridine-7, 14-dione (別名キナクリドン, Du Pont 社商品名たとえば Cinquasia Red Y, Red B, Violet R) は耐熱性, 耐光性, 耐溶剤性などの点ですぐれた顔料である<sup>1)</sup>. この系統の顔料の基本構造は I で示すことができ, すでにキナクリドン母体の各種合成経路, 後処理方法, 結晶型, 色調およびジハロゲン, ジメチル, ジメトキシ置換体ならびにテトラハロゲン, テトラメチル, テトラメトキシ置換体など各種誘導体の合成法, 性質, 色調 (明るい赤色から深い紫色にまでおよんでいる) について発表されており, その化学構造は対称的に置換された線型で表わされる<sup>2)</sup>. しかし VII で示される 6, 13-ジクロル・キナクリドンおよびその誘導体についてはまだ報告がなく, われわれは従来の方法とはぜんぜん別個の新しい合成方法によりこの化合物をつくり, さらに種々の新しい誘導体を合成中であるが, いずれも顔料として



十分利用できるものと考えられる<sup>3)</sup>. 本研究は新しいキナクリドン系顔料の開発を目的とするが, また同時にこの種顔料の生産コスト

の低減をも企図した新合成法に関するものである. ここではまず母体物質となる 6,13-ジクロル・キナクリドンの合成法について述べる. すなわち, アントラニル酸と p-ベンゾキノンを経由して加熱縮合させ, ついで硫酸中, 加熱環化して後, カセイソーダで処理してジナトリウム体となし, 溶剤の存在または不在下に五塩化リンと処理して目的物を得る方法である (特許申請中). この合成過程は (I)~(VII) の式で示すことができる.

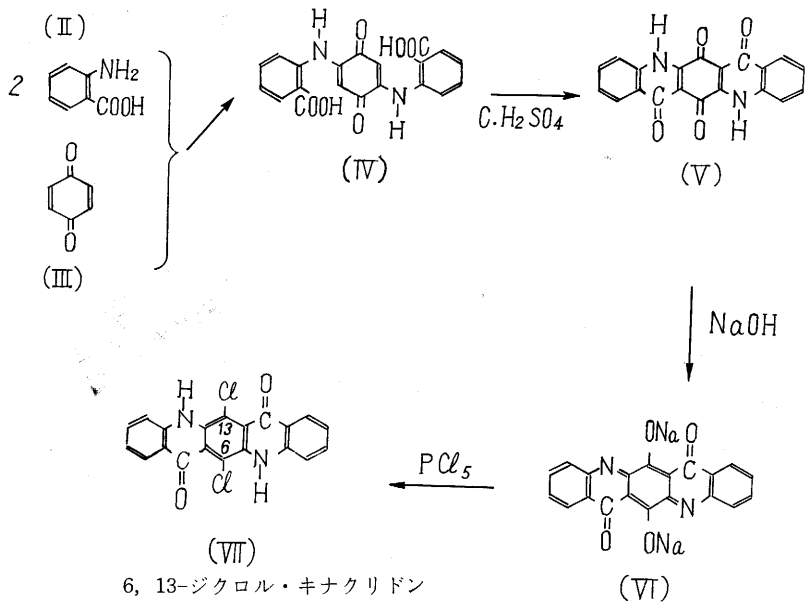
### 実験および考察

#### (1) 2, 5-ジアニリノ-p-ベンゾキノン-O', O''-ジカルボン酸 (IV) の合成<sup>4)</sup>

温度計, 気密かきまぜ装置, ジムロート冷却器をつけた四つ口フラスコに p-ベンゾキノン (リグロインより再結晶 m.p. 115°C) とアントラニル酸 (水より再結晶 m.p. 146°C) を 1.5:1 モル比に入れ, 溶媒として氷酢酸を加えて油浴上で加熱し, その沸点で 5 時間還流させる. 反応終了後, 冷却, ろ過し生成した固体を酢酸, 水の順に洗い, 乾燥して赤褐色粉末を得た. m.p. 318-322°C (分解, 未補正) 元素分析の結果, 目的物であると認めた. クレゾール, シクロヘキサノール, ジメチルホルムアミド, ジオキサン, ピリジン, アルカリ水溶液などに溶けて赤褐色を呈し, また濃硫酸に溶けて紫色を呈する.

#### (2) キナクリドン-6,13-ジオン (V) の合成<sup>4)</sup>

十分に乾燥した IV を濃硫酸に溶かし, 油浴上 150-5°C に 3 時間加熱して, 脱水環化反応を行なわせる. 反応生成物をかきまぜつつ氷水に投げ放置すると固体生成物は底部に沈積する. 上澄液を傾斜して除き, 再び水を加えてかきまぜ放置する. この操作を数回くり返し, ろ過, 水洗, 乾燥して黄褐色粉末をほとんど定量的収率で得た. 融点はなく 500°C 以上で炭化する. 有機溶媒にはほとんど不溶. 濃硫酸に溶けて黄色を呈す



6, 13-ジクロル・キナクリドン

## 研究速報

る。元素分析値および赤外線分光分析の結果から目的物であると認めた。

## (3) V のジナトリウム体 (VI) の合成

V を少量の水と練り、これに等量のカセイソーダを含む水溶液を加えて、さらに5時間擂潰機で磨砕し、水に分散後ろ過し、1% カセイソーダ溶液、水の順に洗い、乾燥し、橙黄色粉末をほとんど定量的収率で得た。

融点はなく、500°C 以上で分解炭化して灰分を残す。濃硫酸に溶けて黄色を呈する。元素分析および赤外線分光分析の結果 (特に p-キノンの  $\text{>C=O}$  による吸収の減少、 $-\text{NH}$  伸縮振動の消失) などから VI であると認めた。

## (4) 6, 13-ジクロル・キナクリドン (VII) の合成

十分に乾燥、粉碎したジナトリウム体を約3倍量の五塩化リンと試験管型反応器中でよく混合する。これに塩化カルシウム管を付したガラス管を立て、沸とう水浴上で1.5時間加熱する。反応終了後生成物を氷水中に投じ、かきまぜつつ1時間沸とうさせ、過剰の五塩化リン、オキシ塩化リンを分解すると生成物は緑色から赤色に変わる。これを熱時ろ過、洗液が中性になるまで水洗、乾燥して赤色の粗製粉末を得た。これを精製する方法はいろいろあるが、たとえば硫酸法を示すとつぎのようである。冷時10倍容量の濃硫酸に溶解し、冷却しながら濃硫酸と等容積の水を少量ずつ滴下すると深い紫色の沈殿を生ずる。これをろ別し、硫酸：水=1：1の混合液で洗浄し、得た紫色固体を水中にかきまぜつつ分散する。これをろ過、水洗、乾燥する。明るい赤色の粉末を73%の収率で得た。元素分析および赤外線分光分析の結果  $-\text{NH}$  伸縮振動の回復、p-キノンの  $\text{>C=O}$  の伸縮振動の消失、ベンゼン核オルト置換体の C-H 面外振動の吸収位置などから塩素原子2個を有する構造式

(VII) の化合物であることを認めた。硫酸に溶けて青色を呈する。ジナトリウム体の五塩化リン処理をニトロベンゼン、O-ジクロベンゼン、オキシ塩化リンなどの溶剤中で行なっても同様にして VII を合成できた。

(1962年10月1日受理)

## 文献

- 1) Am. Ink Maker **36**, (No.6) 39 (1958)  
ibid. **36**, (No.10) 45 (1958)  
Am. Dyestuff Reprtr **47**, 532 (1958)  
Official Digest No.10 1113-1121 (1958)  
ibid. No.7 991-1002 (1959)  
ibid. No.12 128-131 (1959)  
中村 有合化 Vol. **18**, 807 (1960)  
石井 染料と薬品 Vol. **7**, 369 (1962)
- 2) F. Seidel, A. Eckert, J. Prakt. chem. **210**, 338 (1926)  
H. Liebermann, Ann. **518**, 245-59 (1935)  
N. Lėsniański, T. Czernski, Chem. Zentr. 3006 (1927)  
橋爪 有合化 **20**, 143-145 (1962)  
同誌 **20**, 248-251 (1962)  
同誌 **20**, 574-583 (1962)  
U.S.P. 2,821,529, 2,821,530, 2,821,541, 2,844,484, 2,844,485  
U.S.P. 2,844,581, 2,969,366, 3,017,414, 3,020,279, 3,024,236, 3,024,268, 3,024,269  
B.P. 828,052, 828,053, 868,360, 868,361, 887,373, 894,610, 851,976
- 3) 永井・後藤・西・長谷川・古新居・関根・石井・三又  
日化第15年会講演要旨集 P.60
- 4) P.M. Achson, B.F. Sanson J. Chem. Soc., 4440-3 (1955)  
西田 日本特許 昭26-6190 (1951)  
N. Lėsniański, Ber. **51**, 695-706 (1918)  
V.V. Sharvin, J. Russ. Phys. Chem. Soc., **47**, 1260-8 (1915)  
C.A., **9**, 3056 (1915)  
V.V. Sharvin, D. Galperin, ibid **60**, 1493-9 (1928)  
C.A., **23**, 2444 (1929)

## 次号予告 (2月号)

## 研究解説

流動摩擦の諸問題について.....	石原智男
スチールサッシュについて.....	勝田高司
新しい道路材料について.....	寺沢達二
	野崎弘

## 海外事情

題未定.....	雀部高雄
----------	------

## 研究速報

建築音響の模型実験に用いるマイクロフォン UCM-3 型.....	石井聖光
流体継手の実験的研究.....	石原智男
鉄粉の瞬間の抵抗焼結.....	古屋七郎
斜流ポンプにおける摩擦損失と衝突損失.....	原善四郎
	井田富夫