

# ピラゾールジヒドロアジン型建築々料の合成とハロゲン化

The Synthesis and Halogenation of the Pyrazolidhydroazine Vat Dye

君 島 二 郎

ピラゾールジヒドロアジン型建築々料 (I) はピラゾールアントロンと 1-アミノ-2-ブロムアントラキノン の Ullmann 縮合により合成される。しかし、従来の方法による縮結合は極めて低収率で、たかだか 10% 以下である。この原因についてはすでに報告したところであるが、その後の検討により 58% までその収率を格段に向上させることに成功した。また、原料となる 1-アミノ-2-ブロムアントラキノン(II)は 1-アミノアントラキノンを氷醋酸中で臭素化して作られるが、従来知られている処方では極めて不備であり、満足すべき結果は得られない。そこでこの方法を改良し、文献値中最高の融点をもつ II を 84% の収率で得た。なお、I のハロゲン誘導体についても報告する。

## 1-アミノアントラキノンの臭素化

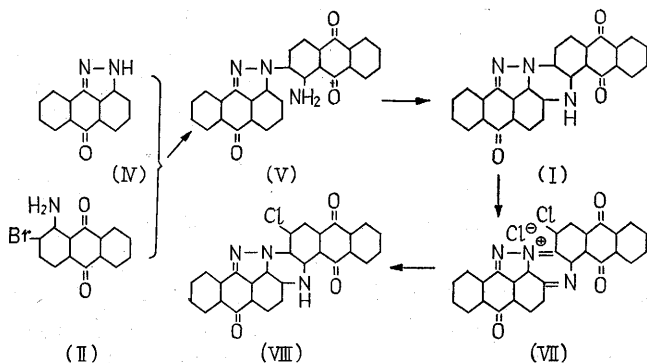
1-アミノアントラキノン (III) を氷醋酸 (b. p. 117°C 以上) 中に懸濁して、臭素を加えると、徐々に黄色の難溶性物質が分散粒子の表面に固着し、臭素化反応を阻害する。この現象は臭素化の進行とともに副生する臭化水素がアミノ基と塩を形成するため、次の事実により確かめられる。III の氷醋酸溶液に乾燥塩化水素ガスを通ずると黄色の難溶性沈殿を生じ、これは煮沸して塩化水素を除去すると再び可溶性となる。また、この沈殿は水に触れると赤橙色の III に復元する。この見地から、氷醋酸 (b. p 117°C) 中での III の臭素化に際し、まず所要臭素の 1/2 を加えて 40°C で長時間反応させ、副生した臭化水素を煮沸して除去した後、温度を 40°C 下げたさらに臭素化を繰り返せば 82% まで収率を向上させることがで

きた。しかし、臭化水素の中和剤として醋酸ナトリウムを用いても沸点 116°C 以上の醋酸を用いるかぎり、好結果は得られなかった。しかし、含水醋酸を用いれば、反応過程中黄色難溶性物質の生成はぜんぜん認められず、臭素化は短時間に容易に進行して再結晶することなく極めて純粋な 1-アミノ-2-ブロムアントラキノンを高収率で得ることを見出した。すなわち、微砕した III 22.3 g を醋酸 (沸点 110°C 水分 20 モル%) 700 cc 中に分散し内温を 40°C に保ち、醋酸 100 cc 中に溶解した臭素 17 g を強攪拌下に 1 時間で滴下する。さらに 3 時間保温した後、徐々に昇温して 2 時間で沸点に達せしめる。活性炭を加えて熱河過放冷後、河別水洗し、乾燥すれば融点 180~1°C (未補正) の橙赤色針状結晶 25.2 g を得る。対理論収率 83.6%。

## ピラゾールアントロンと 1-アミノ-2-ブロムアントラキノンの縮合

従来の方法によれば銅粉を触媒とし、縮合剤として炭酸カリを用い、ニトロベンゼン中でピラゾールアントロン(IV)と 1-アミノ-2-ブロムアントラキノンを縮合させると同時に環化を行なわせ直接 I を得るのであるが、その収率は 10% 以下である。われわれはまず IV と炭酸カリをニトロベンゼン中で煮沸し、IV をカリ塩とすると同時に副生する水分を完全に除去した後、II と銅粉を加えて反応を行なわせたが、その収率は II と IV を同時に加えて反応させた場合に及ばなかった。この事実から、反応中、炭酸カリの中和により生ずる水分が縮合を有利に進めると考え、オートクレーブ中でこの縮合反応を行なわ

せ、微量の水を反応系内に保つことにより収率の向上に成功した。すなわち、II 9.1 g, IV 6.6 g, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 6.0 g, Cu 0.60 g, ニトロベンゼン 120 g を 200 cc 電磁攪拌式オートクレーブ中 210°C で 15 時間反応させ、反応液をメタノール 120 cc で希釈河過する。河塊を水蒸気蒸溜して付着したニトロベンゼンおよび水溶性無機物を除去し、9.38 g の褐色粉体を得た。これを 700 倍の 0-ジクロルベンゼンで再結晶して、7.65 g の褐赤色粉体 (対理論収率 58.0%) を得た。これはほぼ純粋な 1-アミノアントラキノニル・ピラゾールアントロ



ン(V)で、メタノール-ピリジン混合溶媒中、苛性カリと煮沸すれば、定量的に環化して紫色のIとなる。ここで興味あることは、縮合反応中、微量の水分が存在すると、Vの収率が向上すると同時に、VからIへの環化がぜんぜん起こらず、純粋なVが容易に単離できることである。

ピラゾール・ジヒドロアジン型染料々料のハロゲン化

Iは醋酸溶媒中 50°C で臭素により臭素化されて、選択的にモノブrom誘導体(VI)となり、過剰の臭素の存在下、沃素を触媒として 90°C で反応しても定量的収率でVIを得るのみであった。また醋酸溶媒中、50°C で塩素ガスを通すと、Iはモノクロル化されると同時に酸化されて、塩化ピラゾール・アジニウム型化合物(VII)となった。VIIは醋酸に溶けて黄色を呈し、緑黄色の針状結晶として単離されたが、微砕してアルカリ性ヒドロサルファイト溶液中に分散すると、常温で瞬時に還元されてIのモノクロル誘導体(VIII)となった。VIとVIIIの赤外線吸収スペクトルは塩素の伸縮振動を除けば、完全に一致し、両者のハロゲンは同位置にあることがわかる。次にIを 20% 発烟硫酸中、臭素により 30°C で沃素を

触媒として臭素化すると、定量的にIのトリブrom誘導体が得られた。

VはIに比して極めてハロゲン化され難い。これは予期に反することであるが、事実醋酸溶媒中、過剰の臭素の存在下に沃素を触媒として、90°C で反応させてもほとんど未変化のVが回収されるのみであった。しかしVも 20% 発烟硫酸中では臭素化され、30°C で臭素を作用するとVのジブrom誘導体(X)となった。このとき、臭素含量の多い副生物を生じ、収率を低下させる、Xは不安定な物質であって再結晶法による精製は不適であるため、過剰の臭素を使用することは極めて不利である。ゆえにVに対し 2.1 モル比の臭素を用いて臭素化し、これを粗製品のまま、ピリジン-メタノール混合溶液中で苛性カリとともに煮沸して、Xのみをピラゾール・ジヒドロアジン環化すれば、81.0% の収率でIのジブrom誘導体得られた。この環化過程中、臭素化のときの副生物はアルカリ可溶性物質となるため、Xは容易に純粋な形として単離された。

以上のように、IおよびVを出発物とし、溶媒を変えて臭素化を行えば、Iのモノブrom、ジブrom、トリブrom誘導体得られる。(1961年10月18日受理)

次 号 予 告 (2月号)  
—ロクーン特集号—

口 絵	4 ページ
特 集	
ロクーン研究経過	尾本 収
ロクーン(シグマ4型)の放球から発射まで	岡本 智
シグマ4型ロクーンロケットについて	岡本 富
ロクーンシグマ4型の性能計算	渡邊 一
今次ロクーン実験におけるエレクトロニクス装置について	樋口 隼
ロクーンシグマ4型テレメータ送信機	川村 民
シグマ4型の宇宙線測定	藤野 成
シグマ4型2号機における気圧測定	斎藤 文
推進軸加速度計および計測結果	中村 衛
タイマー	吉山 円
ロクーンコマンド用送受信機	鈴木 正
スピナー	中村 日
シグマ4型コントロールボックス用テレメータ送信機	河原 原
飛揚時の気象と気球追跡	倉小 茂
ロクーン実験における通信について	倉小 根
ロクーン実験における警備概況	倉小 茂
ロクーン用気球の帯電について	倉小 根
	北岡 竜
	高岡 海
	鈴木 澄
	市川 康
	小松 正
	岡崎 三
	相原 公