

46. デアゾニウム鹽とフルフラールとの反應

明石博吉, 小田良平

先に Meerwein¹⁾ は α - β -不飽和カルボニル化合物に対するデアゾニウム鹽の作用について研究し、 α -位置の炭素にアリル基が附加反應する事を見出したが、我々はフルフラールを α - β -不飽和カルボニル化合物と考えデアゾニウム鹽と反應せしめ、アリルフルフラールが合成せられる事を確認した。反應経過は先づ1モルの芳香族アミンを常法でデアゾ化し、これを醋酸曹達でコンゴ赤試験紙に中性になる迄中和し、一方1モルのフルフラールをアセトン乃至水と混じ、又はその儘デアゾ液に加え攪拌し乍ら20~30°Cで鹽化第二銅水溶液を滴下すると激しく窒素ガスを放出して反應する。アセトンを用いた場合は水蒸氣蒸溜を行い、用いない場合は其の儘生成物が固體の場合は濾過乾燥後再結晶を行い、液體の場合は溶剤で抽出後減壓蒸溜を行う。收量は30~96%に達す。次にかくして得られた生成物がアリルフルフラールである事を證明する爲に、先づ第一に元素分析を行い實測値が理論値によく一致する事を證明し、第二に生成物の酸化に依り相當する安息香酸類を得られる事を確認し、第三にセミカルバゾン合成して其の窒素の定量を行い、何れもフラン核の水素をアリル基で置換したアリルフルフラールなる事を確認し得た。(置換位置は決定困難で未だ不明であるが5-と考えられる)。次に我々はアリルフルフラールの性質を検討する際、これに酸處理を施すと容易に發色し深色の化合物に変化する事を見出した。即ちこれを溶剤に溶解又は混合し鹽酸ガスを吹込むか、鹽酸と加熱すると好收量(例えば5gr→8gr)で發色物が得られ、水に不溶のアリルフルフラールからは不溶性の發色物を得、顔料として用いられるが、これをスルホン化すれば水溶性になり染料として使用せられる。水溶性のものからは水溶性の發色物が得られ染料として用いられる。以前からフルフラールが鹽酸に依る處理に依つて深色の樹脂を生成する事はよく知られて居つた事實であるが、アリルフルフラールも同様に深色化合物に変化する譯である。但しフェニル基の存在でフルフラールより安定化せられ樹脂生成は認められない。結局アリルフルフラールのフラン核が鹽酸に依り開環重合して特殊の原子團を生成し、これが從來にない發色團を形成するものと考えられるが、その構造並に色素の構造等についてはフルフラールの場合に Marcusson²⁾³⁾の研究もあるが詳細は不明であつて、今後の研究にまつ次第である。

以上の結果より、茲にアリル基を種々變ずる事に依り各種の新染料合成の分野が開かれた。次に今迄合成したアリルフルフラール及び發色物の性質を簡単に述べる。1-クロロフェニルフルフラールは水に不溶の無色の結晶 mp 129~129°C 溶剤に可溶で酸處理すると、不溶の青綠色色素を得、スルホン化で水溶性の綠色染料を得る。1-ニトロフェニルフルフラールは水に不溶の黃色結晶 mp 203~204°C で發色すると不溶の青綠色色素になるが、アルカリと亜鉛で還元するとニトロ基が還元せられ、これをデアゾ化しナフトール AS と配偶すると褐色の新水染染料を得る。褐色の水染染料は珍らしくその點でも興味がある。このベースは又 p-アセトアミノフェニルフルフラールを酸又はアルカリで鹼化しても得られ、p-フェニレンジアミンをデアゾ化しフルフラールと反應せしめても收量は悪いが直接に合成出来る。又 o-ニトロフェニルフルフラールは水と混じない b.p. 105~107°C/30mmHg の油であるが、これを同様還元しても褐色

の水染染料を與えるベースが得られる。フェニルフルフラールは水と混じない b.p. 90~92°C/30 mmHg の油で發色すると不溶性の黒色色素を得る。p-スルフォフェニルフルフラールは水溶性の無色の結晶で融點は明瞭でなく、發色すると青黒色の水溶性酸性染料が得られ絹羊毛を黒色に染色する。p-ジメチルアミノフェニルフルフラールは水溶性で酸處理に依り水溶性褐色の鹽基性染料が得られ、絹及びタンニン媒染の木綿を褐色に染色する。β-アンスラキノンフルフラールは黄色の水に不溶の結晶で酸處理に依り黄色の建築染料が得られる。2-オキシ-4-スルフォナフチルフルフラールは水溶性結晶で酸處理に依り赤褐色の酸性染料を得た。これは媒染性は持たない。p-トルイルフルフラールは b.p. 90~95°C/15mmHg の水と混じない油で酸處理に依り黒色の水に不溶の色素を與える。p-p'-デフルフリル-スチルベンズスルホン酸は水溶性黄色の結晶で酸處理に依り黄緑色の直接染料が得られる。p-アニシルフルフラールは b.p. 100~105°C/50mmHg の水と混じない油で酸處理に依り黒色の不溶性色素を得る。プリムリンフルフラールは水に不溶の黄色結晶で酸處理に依り黒褐色の水に不溶の色素を得るが、發煙硫酸で發色と同時にスルホン化すると黄色の直接染料が得られた。これはプリムリン-スルホン酸とフルフラールとを反應せしめても同様の結果を得る。

以上今迄合成した十數種のアリルフルフラールの性質並に發色物の性質、染色實驗について極く簡単に述べた。

- 1) Meerwein, J. prakt. Chem. **152** 237 (1939).
- 2) Marcusson, Z. angew. Chem. **32** 113 (1919), **34** 437 (1921).
- 3) Marcusson, Ber. **54** 542 (1921).

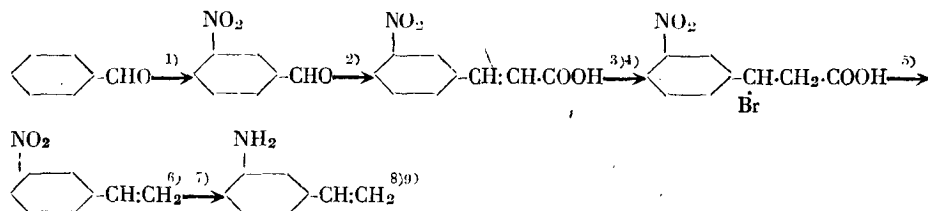
(昭和 24 年 6 月 30 日 受理)

47. メタアミノスチロールの合成並に染料への應用

小田良平, 浦田清久

メタアミノスチロールを合成し、これを單量體のまま或は重合させた後デアゾ化しカツブルさせて新染料を得た。以下其結果を御報告する。

メタアミノスチロールの合成



此處に得たメタアミノスチロール 1 滴を取り、臭素に依る脱色試験を行つた結果直ちに脱色し、二重結合の存在を示す。

[メタアミノスチロール單量體のデアゾ化及びカツプリング]