

6,6'-ジブロモインジゴの合成と染色 —高校生向け実験体験の題材として—

鈴木 祥子

Synthesis of 6,6'-dibromoindigo and dyeing:
A topic of experiment for high school students

Shoko SUZUKI

Accepted June 22, 2020

抄録 : 6,6'-ジブロモインジゴは、古代紫、貝紫あるいはティリアンパープル等とも呼ばれる古くから用いられた天然の紫色染料の色素化合物で、高等学校の化学の教科書にも記載されている。しかしながら、類似化合物である青色の色素インジゴに比べ、身近に目にする機会がない。そこで今回、インジゴの合成法の一つであるBaeyerの合成法を用いて6,6'-ジブロモインジゴの合成を行い、得られた色素を用いて染色を行った。また、この一連の実験を高校生対象の実験体験で行ったところ、合成、染色ともに十分に操作可能な実験であり、高校生向けの有機化学実験の題材となることが分かった。

索引語 : 有機色素, ティリアンパープル, Baeyerのインジゴ合成反応, 建染染色

Abstract: 6,6'-Dibromoindigo is a natural purple dye that has been used historically; it is called “ancient purple,” “shellfish purple,” or “Tyrian purple.” However, there has been no opportunity to see this dye closely compared with a similar compound, such as indigo (blue dye). Thus, I decided to try to synthesize 6,6'-dibromoindigo using Bayer's strategy, which is one of the indigo synthesis methods, and to dye some clothes using the obtained dye. These attempts were successful. Further, when these experiments were conducted as science experiences for high school students, the synthesis and the dyeing were easily operable, showing that they can be an appropriate subject for organic chemistry experiments for high school students.

Key Words: organic pigment, Tyrian purple, Baeyer's method, vat dyeing

1. はじめに

6,6'-ジブロモインジゴ (図 1, **1**) は、古代紫、帝王紫、貝紫、あるいはティリアンパープル等とよばれる紫色の天然染料に含まれる有機色素化合物である。この染料は、アクキガイ科の貝からとれるもので、鰓下腺 (パープル腺) に含まれる色素の前駆体を太陽光に曝すと生成し、堅牢で鮮やかな紫色に染色できる。希少かつ高価であり、また歴史的には重要な染料で、地中海沿岸の地域などではこの染料で染めた紫色の衣類を身に付けることが王位、帝位あるいは莫大な富を示していた¹⁻⁵⁾。さらに、英語の purple (名詞) には、色の他に王権、帝位、高位といった意味があり、be born in the purple で、帝王 (王侯貴族) の家に生まれるという意味の言い回しがある⁶⁾。このように、歴史や言語などの他分野と化学の関りという観点からも大変興味深い化合物である。

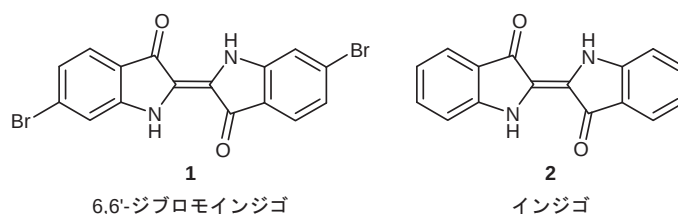


図 1 6,6'-ジブロモインジゴとインジゴ

ティリアンパープルは、高等学校の化学の教科書には天然染料の一つとして紹介され、その色素化合物である 6,6'-ジブロモインジゴも記載されている⁷⁾。この 6,6'-ジブロモインジゴの類似化合物には、染料としてもよく知られているインジゴ (図 1, **2**) がある。インジゴは青色の有機色素で、植物のタデアイからとれる染料に含まれている。現在でも藍染の製品やブルージーンズなど、用いられているものが身の回りに多く存在し、多くの人にとって馴染みのある色素である。一方、臭素化体である 6,6'-ジブロモインジゴについては、ティリアンパープルで染色した製品が広く流通しているものではないため、高等学校の教科書に記載があっても、その化合物が実際どのような色素なのかを連想するのは難しい。そこでこの 6,6'-ジブロモインジゴが、どのような有機色素化合物なのかを体験する実験ができないかと考えた。本化合物を入手する方法としては、貝から染料の採取する方法⁸⁾、または有機合成による方法が挙げられる。前者の場合、本邦にもアクキガイ科の貝としてイボニシ、レイシ、アカニシといったものが生息しており、入手することは可能である。これらの貝を利用する実験は、生物と有機化合物の関係を認識する魅力的な実験であるが、採取の時期、実験期間、また採取する量が問題となる。というのも一つの貝からとれる染料はわずかであり、1909 年に P. Friedländer が、この染料の色素が 6,6'-ジブロモインジゴであることを確認した際、12,000 個の貝 (*Murex brandaris*) から抽出された色素は 1.4 g であったことが報告されている⁹⁾。一方、後者の有機合成による方法は、原料となる化合物が入手できれば時期を選ばず実験が可能となる。そこで、6,6'-ジブロモインジゴの合成と染色を題材とした実験が行えないかと考えた。合成法にはいくつかの報告例があり、酢酸インドキシル誘導体 **3** の加水分解による方法 (図 2, 式 1)⁹⁻¹¹⁾ や、Henry 反応—還元反応の連続反応による合成法 (図 2, 式 2)^{11, 12)}、あるいは 1882 年に Baeyer らが開発したインジゴ合成反応^{13, 14)} による方法 (図 2, 式 3)^{15, 16)} などが挙げられる。式 1 の反応は、**3** を空气中で加水分解するのみで目的物が得られるが、原料となる **3** を合成する必要がある準備が煩雑である。また式 2 の方法では、用いる化合物は全て市販されており入手可能であるが、一段階目の Henry 反応に塩基として用いているナトリウムメトキシド (CH_3ONa) が水によって失活するため、窒素雰

囲気下など水を含まない条件で行う必要がある。これらに対して、式3の反応は、用いる化合物全てが入手容易であり、反応の全行程を大気下で行えること、更に市販の化合物**4**から目的化合物が1段階で生成することから、体験実験には適しているのではないかと考えた。実際に本反応による合成と、得られた化合物を用いて建て染め染色を行い、染色の様子を観察した。また、この6,6'-ジブロモインジゴの合成と染色を題材として高校生向け有機化学実験の体験授業を行った。

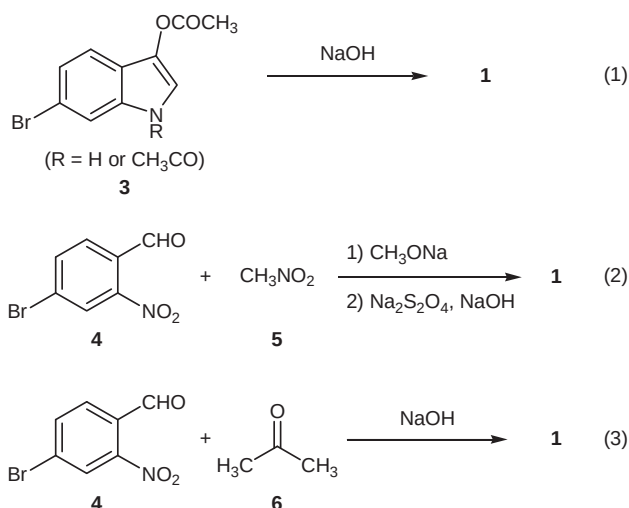


図2 6,6'-ジブロモインジゴの合成法

2. 合成と染色

まず、実際に6,6'-ジブロモインジゴの合成を行い、得られた生成物を用いて建染による染色を行った。合成においては、反応が進行する様子を観察するとともに、得られた生成物を染色に利用する場合の実験スケールを確認した。また染色において繊維の種類が異なる布を用いて様子を確認し、今回の体験実験に使用する布として適したものを選択することとした。

(1) 6,6'-ジブロモインジゴの合成

Baeyerのインジゴ合成反応を参考に実験を行った¹⁴⁾。まず4-ブロモ-2-ニトロベンズアルデヒド(**4**) (0.5000 g, 2.17 mmol)を、アセトン(**6**) (2.5 mL)と水 (2.5 mL)の混合溶媒に懸濁させ、1 mol/L水酸化ナトリウム水溶液 (2.5 mL)を一滴ずつ滴下しながら攪拌した。全て滴下した後、さらに5分間攪拌を行ったところ、赤紫色の懸濁液となった。得られた懸濁液を吸引ろ過し、ろ紙上の固体をエタノールおよびジエチルエーテルで洗浄した後、乾燥させることによって固体の生成物**1**が得られた (259.7 mg, 収率 57%)。

本反応の様子を写真1に示す。**4**はアセトンには溶解したが、水を加えると白色の沈殿を生じて懸濁液となった (写真1a)。この懸濁液に、1 mol/Lの水酸化ナトリウムを一滴ずつ加えながら攪拌すると直ちに反応混合物が赤みを帯び、すべて加えて5分間攪拌すると赤紫色のペースト状の懸濁液となった (写真1b)。この懸濁液を吸引ろ過すると、赤色のろ液が除去されて紫色固体**1**を回収した (写真1c)。

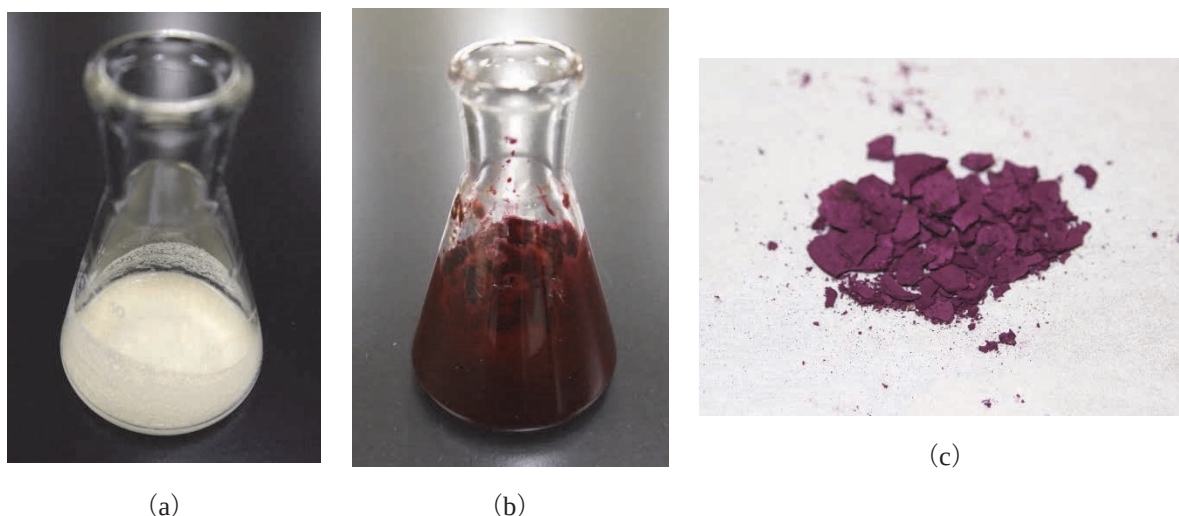


写真1 6,6'-ジブロモインジゴ合成の様子と生成物の外観

染色には生成物である **1** が 0.1 g 必要となるが、**4** を 0.5 g とした本実験法で十分に合成できることが分かった。なお試薬の使用量を抑えて **4** を 0.100 g (0.43 mmol)、アセトン、水、1 mol/L 水酸化ナトリウムを各 0.5 mL とし同様に **1** が回収できるかも検討した。その結果、**1** を収率 52% (47.6 mg) で回収し、合成スケールを 1/5 としても収率にはほとんど影響がないことが分かった。

(2) 6,6'-ジブロモインジゴによる染色

インジゴの建染染色の方法を参考に行った¹⁷⁾。まず (1) で得られた **1** (0.1 g) を、水 (50 mL) に加えた。**1** は水に溶けないため、洗剤を 1 滴加えてよく懸濁させた。この懸濁液に 3 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 (2.5 mL) と亜ジチオン酸ナトリウム (0.5 g) を加え、攪拌しながら加熱を行った。懸濁液が沸騰しても紫色の沈殿が残っていたため、更に亜ジチオン酸ナトリウム (0.16g) を加えて加熱した。紫色懸濁液が黄色透明溶液に変化したところで加熱を止め、布片を浸して静置した。15 分静置後、布を引き上げ水で余分な染料を流し、シャーレに広げて乾燥させた。

6,6'-ジブロモインジゴはインジゴと同様に水には溶けないが、アルカリ性条件下で亜ジチオン酸ナトリウムによって還元するとロイコ体 **7** となり、水に溶けるようになる (図 3)。その様子が写真 2 である。写真 2d は、**1** の懸濁液に水酸化ナトリウムと亜ジチオン酸ナトリウムを加えて、加熱する前の反応母液の様子であり、還元反応が完全には起こっていない懸濁液の状態であった。これを加熱すると還元反応が進行し、ロイコ体 **7** となって濃黄色溶液へと変化した (写真 2e)。溶液の表面に紫色の膜が生成しているのが観察されるが、これはロイコ体 **7** が空気中の酸素で酸化されることによって **1** が再び生成したものである (図 3、および写真 2e)。

次に写真 2e の染液に、綿、絹、ナイロン、ポリエステル の 4 種類の布片を 15 分浸した後、水で流した。取り出して染液を流した直後は、綿、絹、ナイロンは黄色味を帯びた紫色で、空気に曝すと徐々に鮮やかな紫色へと変化した。染色後の布の様子を写真 3 に示す。なお、写真 3 は染色後一晩放置し乾燥させた状態で撮影したものである。染色後布をシャーレに広げると、綿 (写真 3 の I) と絹 (写真 3 の II) はおよそ 30 分で完全に変色した。ナイロンは変色に時間を要し、1 時間半後でも黄色味を帯びた状態であったため、一晩放置したところ紫色に変色した (写真 3 の III)。一方ポリエステル

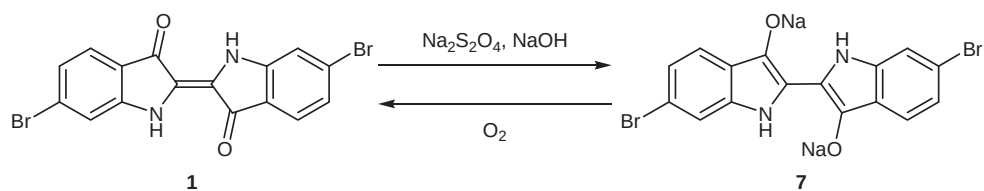


図3 6,6'-ジブロモインジゴの酸化還元反応

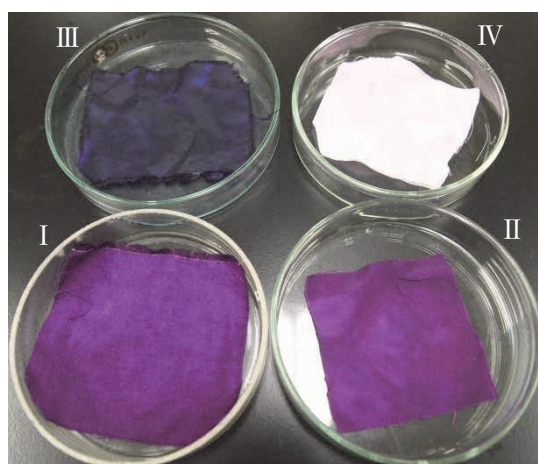
(d)



(e)



写真2 染液の調製



I : 綿
 II : 絹
 III : ナイロン
 IV : ポリエステル

写真3 染色後の布地の様子

では、水で流した際に染料が流れ落ちてしまい、ほとんど染色されなかった（写真3のIV）。以上のことから、染色ができること、及び授業時間内で変色まで観察するためには、綿と絹の布片が適していることが分かった。

3. 高校生向け有機化学実験体験

6,6'-ジブロモインジゴの合成と染色を題材として、高校生向けの有機化学実験の体験授業を行った。本合成法は上記の通り操作が容易であり、変化が劇的で反応が起こっていることを観察しやすい。また目的の化合物が染料であることから、古代から現代にいたるまで身の回りで用いられている身近な有機化合物であることも紹介する内容で授業を行った。実施した日時などの詳細は以下の表に示す。

表 高校生向け有機化学実験体験

日時	2020年2月12日(水) 13:45～(90分)
場所	本学キャンパス内実験室
対象	京都市内高等学校1年生(16名)
授業内容	「王様の紫とはどんな色？」 ・有機化学の紹介と基本事項(構造式の表記について) ・染料と6,6'-ジブロモインジゴの説明 ・6,6'-ジブロモインジゴの合成と染色(実験)

参加者は1年生で有機化学を学習しておらず、またほとんどの生徒は有機化学の実験を行ったことがなかった。このため、まず始めに有機化学の紹介と基本事項では、構造式の表し方、有機化学が扱う化合物、有機反応が医薬品など生活に必要なものの合成に用いられていることを簡単に説明した。次に、染料と6,6'-ジブロモインジゴの説明では、まず染料が衣類、紙、皮革などに色を付ける化合物として非常に身近な化合物であることを説明した。更に染料の一つで、本実験の目的化合物である6,6'-ジブロモインジゴについて、その構造式や、アキギ科の貝からとれる紫色染料の色素であることを説明した。またこの染料が地中海沿岸地域などにおいて歴史上重要な染料だったこと、英語の中にも影響を受けた言い回しがあることなども紹介した。一方、日本でも古来より紫色は高貴な色として扱われたが、その染色にはシコニン(図4, 8)という色素が含まれている紫草の根(紫根)が用いられていた^{2, 18)}。このほかに、紫色に染色できる染料として植物の蘇芳に含まれるブラジリン(図4の9, アルカリ性で赤紫、鉄の媒染染色で暗い紫に染まる)²⁾と、1856年にW. H. パーキンが発見した化学染料モーヴェインといったものがある(図4, 10)^{2, 4, 19)}。これらの具体的な例を示して「紫色の染料」といっても、一つではなく様々な化合物があることを紹介した。

染料に関して説明した後、6,6'-ジブロモインジゴの合成と染色の実験を行った。4人を1グループとして、各グループで合成から染色までの全ての工程を行った。手順は前述の2の通りに行い、染色には布片として綿と絹を用いて行った。全てのグループで6,6'-ジブロモインジゴの合成に成功し、グループによって染色の濃さに違いは見られたものの紫色に染色することができた。本実験における生徒たちの反応は様々であり、反応や染色において色が劇的に変化したことを面白いと感じている生徒だけでなく、鮮やかな色をもつ化合物そのものに興味を示した生徒もいた。この他にも染色が面白いといった生徒、吸引ろ過など体験したことがない実験操作に興味を持った生徒や、Baeyerの合成反応によってアルデヒド4から6,6'-ジブロモインジゴがどのように生成するのかに興味を持ち質問をした生徒がいた。また歴史との関りについても面白いという感想をもつ生徒もいた。今回の参加者

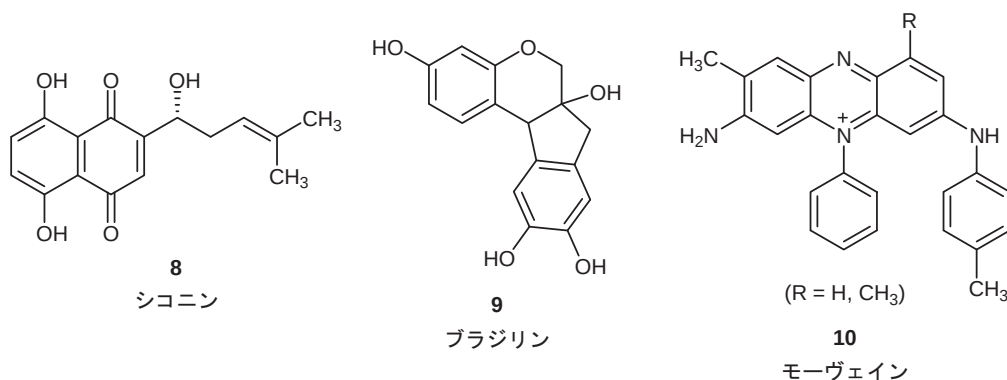


図4 紫色に染色できる染料の例

は、化学実験の本授業の希望者でもともと理科に関心の高い生徒達であり、多くの生徒が目前で起こる化学変化に対して強い興味を持っていた。この他にも色素化合物や実験操作など、それぞれの観点で化学への興味を持っていたことが分かった。また、今回の授業において、染料や染色、その歴史的な背景についても面白さを感じていた生徒がいたことから、有機化合物と人間生活との関りについても、僅かでも伝えることができたのではないかと考えている。

4. おわりに

6,6'-ジブロモインジゴの合成と染色を行い、これを題材にした高校生向け有機化学実験の体験授業を行った。6,6'-ジブロモインジゴの合成において Baeyer の方法は、合成反応における変化が劇的で観察し易く、反応中および分離の操作が容易で短時間で目的物が単離できる。また染液の調製では、沸点付近まで加熱するので少し注意を要するが比較的容易であり、染色についても15分程度の浸漬で鮮やかな紫色に染めることができる。今回の実験体験授業においても、これらの操作が実験にあまり慣れていない高校生でも十分に行えることが分かった。今回の授業は染料の化学合成を軸としており、生徒が関心を持ったのは化学変化に関すること、および実験に関することが主だったが、染色や染料にまつわる歴史的なエピソードなど周辺のことも含めて取り上げたところ、化学とその他のものとの関りにも関心を持った生徒もいた。この6,6'-ジブロモインジゴは化学反応による合成を軸として有機化学実験として行うことができる他、一方で貝からとれる染料でもあり、生物と化学の関係をテーマとした複合的な理科の実験とすることもできる。また歴史や言葉に目を向けても関連性のあるものが存在することから、理科の分野を超えた様々な角度から化学へとアプローチできる題材であると考えている。

参考文献

- 1) F. Delamare, B. Guineau (柏木 博監修, ヘレンハルメ美穂訳)『色彩－色材の文化史』創元社, 2007

- 2) 青木正明『おもしろサイエンス 天然染料の科学』日刊工業新聞社, 2019
- 3) R. J. H. Clark, C. J. Cooksey, M. A. M. Daniels, R. Withnall, “Indigo, woad, and Tyrian Purple: important vat dyes from antiquity to the present”, *Endeavour*, 17, 1993, pp. 191-199
- 4) M. Bender, “Colors and textiles—Ancient and modern”, *J. Chem. Educ.* 24, 1947, pp. 2-10
- 5) C. J. Cooksey, “Tyrian Purple: 6,6'-Dibromoindigo and Related Compounds”, *Molecules*, 6, 2001, pp. 736-769
- 6) 小稲義男, 山川喜久男, 竹林 滋, 吉川道夫編『新英和中辞典 第5版』研究社, 1985
- 7) 竹内敬人ほか『化学』東京書籍, 2018, p. 392
- 8) 日吉芳朗, 藤瀬 裕「化学教材としての貝紫」『化学と教育』日本化学会, 40, 1992, pp. 390-393
- 9) P. Friedländer, “Über den Farbstoff des antiken Purpurs aus murex brandaris”, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 42, 1909, pp. 765-770
- 10) Y. Tanoue, A. Terada, K. Sakata, M. Hashimoto, S. Morishita, M. Hamada, N. Kai, T. Nagai, “A facile synthesis of Tyrian purple based on a biosynthetic pathway”, *Fisheries Science*, 67, 2001, pp. 726-729
- 11) J. L. Wolk, A. A. Frimer, “A Simple, Safe and Efficient Synthesis of Tyrian Purple (6,6'-Dibromoindigo)”, *Molecules*, 15, 2010, pp. 5561-5580
- 12) G. Voss, H. Gerlach, “Regioselektiver Brom/Lithium-Austausch bei 2,5-Dibrom-1-nitrobenzol. Eine einfache Synthese von 4-Brom-2-nitrobenzaldehyde und 6,6'-Dibromindigo”, *Chem. Ber.*, 122, 1989, pp. 1199-1201
- 13) A. Baeyer, V. Drewson, “Darstellung von Indigblau aus Orthonitrobenzaldehyd”, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 15, 1882, pp. 2856-2864
- 14) 日本化学会編『新実験化学講座 14 有機化合物の合成と反応 (IV)』丸善, 1978, pp. 1963, 1967
- 15) J. M. Pinkney, J. A. Chalmers, “Synthesising Tyrian Purple”, *Educ. Chem.*, 16, 1979, pp. 144-145
- 16) 鳥本 昇, 森本 進, 新垣忠雄「教材としての貝紫色素の合成」『化学と教育』39, 1991, pp. 198-201
- 17) L. F. Fieser, K. L. Williamson (磯部 稔, 家永和治, 市川善康, 今井邦雄, 鈴木喜隆, 中塚進一, 中村英士共訳)『有機化学実験 原書第8版』丸善, 2000, pp. 378-380
- 18) 寺田 晃, 田上保博, 谷口博重「古代色素, シコニンとその誘導体の化学」『有機合成化学協会誌』48, 1990, pp. 866-875
- 19) K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, *Classics in Total Synthesis II*, Wiley-VCH, 2003, pp. 444-446