

尾形輝太郎の「感光色素の合成に關する研究」に對する

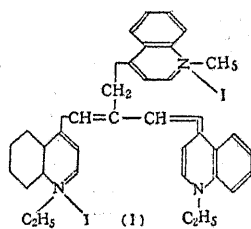
授賞審査要旨

綠色乃至赤色の可視光線及赤外線に感ぜざる寫眞感光材料に微量の感光色素を添加することに由りて、可視光線全部の感度を増進するは勿論赤外線にまでも感光せしむることを得るが故に實際上昭和十一、二年以來市場に感光色素を含まざる乾板フィルムを見ざるに至れり。從て軍事上特に重要な空中寫眞遠距離寫眞を始め、スペクトル寫眞、天體寫眞X線寫眞等に弘く用ひらる。此の如く感光色素は平時は勿論戰時に於ても必要缺くべからざるものなるが故に、各國は競ふて之が研究に従事し、其文獻の如きも年と共に増加の傾向に在り。

尾形君は本研究の漸く盛ならんとせる大正十一年頃より今日に至るまで、殆ど専ら寫眞用感光色素に關する研究に没頭し、屢新合成法を見出し、其度毎に多數の新色素を合成し、其化學構造と感光材料に對する増感作用との關係に就きて研究せり。從て此等の感光色素を不可缺とせる我邦の寫眞工業に對し、直接及間接に貢獻せるところ少からず。尾形君の研究せる感光色素の範圍は(一)シアニン系色素(二)ケトメチレン・シアニン系色素(三)キサントン系色素等の全般に亘ると雖、就中最努力せるは軍事上特に重要な赤外感光色素の多數を包含するシアニン系色素なり、今同君の幾多の業績中最重要なものを擧ぐれば左の如し。

シアニン系三核色素の發見

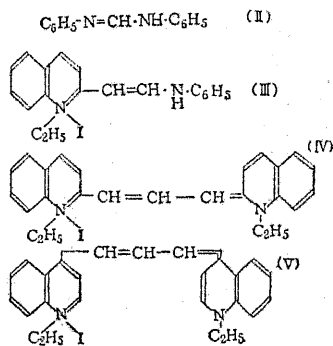
レピデン沃度エチラトに正蟻酸エステルを作用せしめてシアニン系色素を合成する已知の方法を試むるに當りて尾形君は種々條件を變更せる際強力なる赤外感光性（九〇〇 μ まで）を有する色素を最初に發見しクリプトシ・アニン O A I と命名したるが之れ後年外國に於てネオ・シアニンと稱せられたるものにして其構造は(I)の如く一分子中に三ヶの同種キノリン核を有するものなり。（理研イルミノール U^{II}）



メチンヂ・アニル法の創始

次で同君は精査の結果此種色素の一般的製法を見出しキノリンのみならずピリヂン・ペンツオチアゾール又はチアゾール核を一分子中に各三ヶ所有するシアニン色素をも合成しうるに至れり。

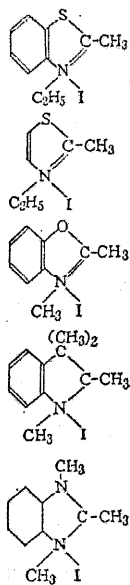
尾形君は右三核色素生成條件探究のため酸性、中性、及鹽基性の物質を反應物に添加することを試みたるがアニリン使用の場合多量の結晶性物質とエーテル洗液より無色の結晶を得たり。而して精査の上後者は正蟻酸エステル及アニリンの作用によりて得らるゝメチンヂアニル(II)なること及び前者は此メチンヂアニルが例へばキナルチル沃度エチラドを用ふるときには之と作用して生ずるフェニルアミノエチニルキノリン沃度エチラト(III)なることを知りたり。(III)の物質に更にキナルデン沃度エチラトの作用するときはトリメチンキノ



イルミノールU)

シアニン色素(IV)を生ず。(理研イルミノールR)
 即ちメチンデアニル(II)を用ふることにより(III)の中間體を経て階段的に(IV)の二核シアニン色素を合成し得る方法を發見するに至りたるものなり。之は實に重要な意義を有す、何となれば適當に反應物質を撰定することによりて殆ど任意の二核シアニン色素を合成し得らるゝを以てなり。例へばメチンデアニルに對してレピデン沃度エテラトを二段に作用せしむるときは(V)のシアニン色素を生ず。(クリプトシアニン、理研

又キナルデン或はレピデン沃度エテラトの他に左の如き環狀アムモニウム鹽をメチンデアニルに作用せし



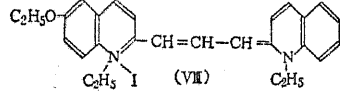
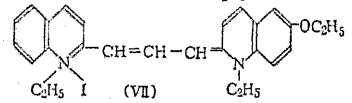
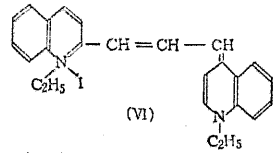
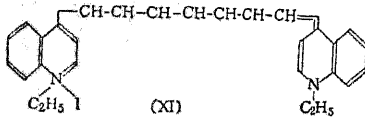
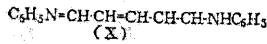
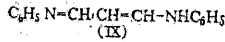
むるときは此等の核を兩端に有するトリメチンシアニン色素を得られたり。

更にデアニル法の應用及擴張を記すれば左の如

し

(イ)異種二核シアニン色素の合成
 メチンデアニルを先づ一種の環狀アムモニウム鹽一分子と作用せしめて

其アニル基の一を置換せしめ生じたる中間體を更に異種の環狀アムモニウム鹽と作用せしめて他の一のアニ



ル基を置換して異種二核シアニン色素を合成しうるに至れり。此の如くして先づキナルデン沃度エチラト次にレピデン沃度エチラトを作用せしめ尾形君はデシアニンAの母體色素(VI)を造り其構造を明確ならしめたり。

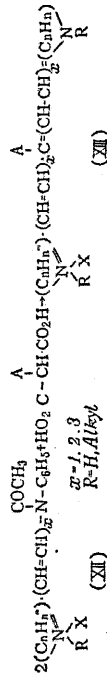
又二種の環狀アンモニウム鹽をメチンデアニルに作用せしむる順序を取り代へることにより上に示す(VII)及び(VIII)の如き異性體を製し其性質を比較したるに同一にして殆ど差異を認めず從て(VII)及び(VIII)は互變異性體なることを見出したたり。

(ロ) 二核ポリメチンシアニン色素の合成 以上述べるところは二核を結ぶものはメチン基三ヶより成れるトリメチンなるがメチン基の連鎖五ヶ又は七ヶのペンタ又はヘプタメチンシアニン色素即ちポリメチンシアニン色素と稱すべきものはメチンデアニルの高級同族體トリメチンデアニル(IX)及びペンタメチンデアニル(X)を用うることによりて合成せらるゝに至れり。此等の内上の構造を有するヘプタメチンキノシアニン(XI)は感光極大、一〇〇uに達したり。(ゼノシアニン)

(ハ) ポリメチンシアニン色素合成の別法 尾形君はデアニル法によるポリメチンシ

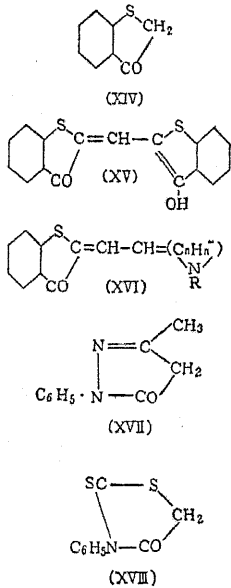
アミン色素合成の中間體のアセチル誘導體 (XII) が反應しやすき性質あることを觀察し之にマロン酸、アルキルマロン酸又は有機酸鹽を作用せしめてペンタ、ヘプタ又はノナメチンシアニン色素及其メソ置換體 (XIII) を合成せり。チクロペンタジエンも亦よくアセチル誘導體に作用して同様の色素を與へたり。

一例を擧ぐれば左の如し



(ニ) ケトメチレン系シアニン色素の合成 尾形君はまたケトメチレン基を有する化合物より誘導せられたる

感光色素の世に出づるや直に三オキシチオナフテン (XIV) を用ひ同君のデアニル法によりて (XV) (XVI) の如き色素を合



成せり、而てオキシチオナフテン以外に N フェニル・三メチルピラゾロン (XVII) 及 N フェニルロダニシ (XVIII) に就きても之を試み諸種の感光色素を合成せり。

の第一級及第二級アミンの検出法の發見等數多の研究あれども皆之を略す。此他ペンタメチンアミン色素の一合成法、微量

〔總括〕 今や尾形君は更に進んで優秀なる感光色素を得んとしてトリデカメチンシアニン色素の合成並に天然色寫眞に應用せらるべき優良なる新ケトメチレン化合物の合成に精進せりと雖同君は今日迄已に十八年間感光色素全般に亘りて其製法性質及應用に關して多數の研究を行ひ屢優れたる新合成法を發見して多數の新色素を合成し平時は勿論時變下に於ても能く一般市場及軍の求めに應ずることを得たり。又研究の報告、特許の出願により外國の妨害を防止せり即ち同君の感光色素合成の研究は色素化學上並に我邦の寫眞工業の發達上並に國防上に貢獻せるところ甚だ大なるものあるを認むるものなり。

尾形氏研究報告等の目次

研究報告

- 理化学研究所彙報 大正 13 年 頁 77, 413.
大正 14 年 頁 123, 133, 407.
大正 15 年 頁 237, 447.
昭和 9 年 頁 475, 379, 483, 486, 488, 491, 497, 501,
511, 519, 525, 537, 549, 556, 558.
昭和 12 年 頁 579, 583, 592, 597, 606, 614, 628, 631,
1479, 619.
昭昭 13 年 頁 480.
昭和 14 年 頁 416.
- 日本化学會誌 昭和 9 年 頁 394.
- 日本寫眞學會誌 昭和 11 年 頁 35, 67. 昭和 12 年 頁 289.
昭和 13 年 頁 2. 昭和 14 年 頁 27.
- Proceedings of the Imperial Academy.
昭和 2 年 頁 334, 336. 昭和 7 年 頁 119, 421, 503.
昭和 8 年 頁 602. 昭和 9 年 頁 272.
- Bulletin of the Chem. Soc. of Japan. 昭和 11 年 頁 572.
- Scientific Papers of the Institute of Physical & Chem. Research.
昭和 13 年 頁 1197.

- 特許番號 No. 65703, 65706 (大正 14 年) No. 77887 (昭和 3 年)
No. 92547 (昭和 6 年) No. 94262, 96810, 96811 (昭和 7 年)
No. 100637 (昭和 8 年) No. 104874 (昭和 9 年)
No. 112492 (昭和 10 年) No. 116683 (昭和 11 年)
No. 120573 (昭和 12 年) No. 126033 (昭和 13 年)
No. 130706, 132527 (昭和 14 年)

- 著 書 感光色素(山海堂), 感光性色素(共立社), 感光性色素(理研).
商 品 赤外乾板, イルミノールR, イルミノールG, イルミノールU, イル
ミノールUII, 顯微鏡色素用イルミノールR溶液.