ノート

(昭和50年2月13日受理)

ビス(イソシアナートメチル)ジスルフィドの合成^{*1}

東京工業大学工学部有機材料工学科

坂本 宗仙・顔 婉 梅・崔 錫 哲^{*2}長沢 則夫^{*3}・手代木琢磨・今井 淑夫^{*4}

PREPARATION OF BIS-ISOCYANATOMETHYL DISULFIDE^{*1}

By Munenori Sakamoto, Ngan Yuen Mui, Suk-Chul Choi^{*2},
Norio Nagasawa^{*3}, Takuma Teshirogi, and Yoshio Imai^{*4}

(Department of Textile and Polymeric Materials,
Tokyo Institute of Technology, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan)

A new crosslinking agent for cellulose, bis-isocyanatomethyl disulfide (BIMD), was synthesized from dithiodiacetyl dihydrazide. Both O-methyl and ethyl urethanes produced by the reaction of BIMD with methanol and ethanol showed a C-H absorption peak at unusually high wave length (3060 cm⁻¹) in their infrared spectra.

(Received February 13, 1975)

我々は、ジスルフィド基を鎖中に有するジイソシアナートとしてビス(β-イソシアナートエチル)ジスルフィド(BIED)¹⁾およびビス(γ-イソシアナートプロピル)ジスルフィド(BIPD)²⁾を合成し、これらとセルロースとの架橋化反応性¹⁻³⁾について検討してきた。これらのジイソシアナートは、二つのイソシアナート基間の鎖長が6ないし8原子分という比較的長い架橋剤である。今回我々は、この種のジイソシアナートとして最も鎖長の短いものであるビス(イソシアナートメチル)ジスルフィド(BIMD)を合成したので、以下このことを簡単に報告する。

BIMDの合成経路は次の通りである。

ジチオジ酢酸より常法でジエチルエステル(I)⁴⁾を合成し、これをヒドラジンヒドラートと反応させてジヒドラジド(II)⁵⁾を合成した。このジヒドラジドはジチオジプロピオン酸およびジチオジ酪酸ジヒドラジドよりも明らかに熱に不安定で、メタノールで再結晶できるが、沸点のわずかに高いエタノールで再結晶を試みると橙色を帯びて分解する。また、ヒドラジンヒドラートとの反応を、室温あるいはそれ以上の温度で試みると反応中硫化水素の発生がみられ、生成物はしばしば油状物となり、ジヒドラジドの純品を得ることはできない。アルカリ存在下のジチオジ酢酸ジエステルの分解⁶⁾と類似の分解が起るものと

^{*1}この報文を「セルロースの可逆加橋(第10報), Reversible Crosslinking in Cellulose (Part X)」とする。

^{*2}韓国釜山市 釜山大学校工科大学
Pusan University, Pusan, South Korea

^{*3}一宮市 日本毛織株式会社一宮工場
Ichinomiya Mill, The Nippon Wool Textile Co. Ltd.,
Ichinomiya, Japan

^{*4}米沢市 山形大学工学部高分子化学科
Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering,
Yamagata University, Yonezawa, Japan

考えられる。

ジヒドラジドを常法により亜硝酸と処理し、生成する酸アジドをベンゼンで抽出し、クルチウス転位させるとBIMDが得られた。BIMDの構造は、赤外吸収におけるイソシアナート基の強い特性吸収ならびに後述のように結晶性のウレタン誘導体に導き確認した。BIMDの合成の際に、抽出溶媒不溶部が多く生成し、BIMDの合成収率が低くなる。この不溶部はジメチルアセトアミド(DMAC)に可溶で、低分子量のもので、この段階ですでに一部で生成しているBIMDより下に示す機構で生成するポリ尿素(Ⅲ)であると考えられるが、元素

分析の結果では、CおよびSがポリ尿素としての計算値より2%強高い値を示している。また赤外吸収を調べたところ、尿素結合に基づく吸収の他に、 $2150\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ に鋭い吸収が認められ、チオシアナート基の存在を示すものと考えられる。

BIMDの結晶性誘導体として、メタノールとの反応

でメチルウレタン(Ⅳ)を合成し、元素分析によりその確認を行った。このものの赤外吸収を調べたところ、約 $3060\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ に、他のBIEDやBIPDのメチルあるいはエチルウレタン誘導体^{1,2)}に認められなかった吸収が認められた。ふつう 3000 cm^{-1} 以上のこの領域の吸収は、エチレンや芳香核などの不飽和 $\text{C}=\text{H}$ によるものであり、ハロゲン化アルキルなど若干のものが例外的にこの領域に飽和 $\text{C}-\text{H}$ の吸収を示すことがあるといわれる⁷⁾。BIMDのメチルウレタンのこの吸収に疑問をもち、その同族体のBIMDのエチルウレタン(Ⅴ)を合成しその赤外吸収を調べてみたところ、この場合も約 $3060\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ に吸収が認められた。したがってこの吸収は次の構造をもつ化合物に一般的に現われる吸収であると考えられる。

なお、エチルウレタンの構造は、元素分析およびnmrで確認した。

BIMDのセルロースとの架橋化反応性をBIEDおよびBIPDと比較検討した結果は別に報告の予定である。

実 験

ジチオジ酢酸ジエチル(Ⅰ) 常法²⁾によりジチオジ酢酸より合成した。収率86%；bp 123°C (1.5mm)〔文献値⁹⁾ 164°C (14mm)〕；ir(液膜, cm^{-1}) $1740(\text{vs})(\text{C}=\text{O})$ ； $1290(\text{s})$, $1270(\text{sh})$, $1180(\text{m})$, $1160(\text{m})$

および $1130(\text{m})(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ ；nmr(CCl_4 , TMS, δ , ppm) $1.3(t, \text{CH}_3-)$, $3.6(s, -\text{COCH}_2\text{S}-)$, $4.2(q, \text{CH}_3\text{CH}_2-)$, 強度比 6:4:4。

ジチオジ酢酸ジヒドラジド(Ⅱ) Ⅰとヒドラジンヒドラートをn-プロパノール中 $0-5^\circ\text{C}$ で反応させて合成した⁵⁾。メタノールから再結晶：収率59%；mp $103-107^\circ\text{C}$ 〔文献値⁵⁾ $104-105^\circ\text{C}$ 〕；ir(KBr, cm^{-1}) $3450(\text{sh})$ および $3200(\text{vs})(\text{N}-\text{H})$ ； 1640 および $1625(\text{vs})(\text{アミドⅠ})$ ； $1520(\text{s})(\text{アミドⅡ})$ 。

ビス(イソシアナートメチル)ジスルフィド(BIMD) 水150mlにⅡ28gを分散させ、かきまぜながら濃塩酸30gを加えると溶解する。 5°C 以下に保ち、亜硝酸ナトリウム19gと水30mlからなる溶液を徐々に滴下する。途中約1/3を滴下したときベンゼン150mlを加えさらに滴下をつづける。滴下を終えたのち吸引ろ別して沈澱を除き、ベンゼン層を分取し、塩化カルシウムで乾燥する。このベンゼン溶液を、かきまぜながら徐々に加熱し、窒素ガスの発生が止んだのちさらに30分、加熱沸騰させる。ベンゼンを留去し、減圧蒸留すると無色透明のBIMDが34%の収率で得られた。bp $88-89^\circ\text{C}$ (2mm)；ir(液膜, cm^{-1}) $3650(\text{w})(\text{結合音?})$ ； $2250(\text{vs})(-\text{N}=\text{C}=\text{O})$ 。

酸アジドのベンゼン抽出の際の不溶部をDMACに溶かしメタノールで再沈澱させ、これをくり返し精製したものは黄色粉末として得られる。PMT 約 180°C ；元素分析値(%) C, 26.23；H, 3.20；N, 19.24；S, 45.39 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$)_n(Ⅲ)としての計算値(%) C, 23.99；H, 4.03；N, 18.65；S, 42.68。ir(KBr, cm^{-1}) $3440(\text{sh})$ および $3220(\text{s})(\text{N}-\text{H})$ ； $2150(\text{w})(-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}?)$ ； $1660(\text{vs})(\text{アミドⅠ})$ ； $1520(\text{アミドⅡ})$ 。DMAC中 30°C で測定した η_{inh} (C, 0.5g/dl)は0.08であった。

ビス(メトキシカルボアミノメチル)ジスルフィド(Ⅳ) BIMD 4gをメタノール10mlと4時間加熱沸騰させたのち反応液を濃縮して得られるⅣ粗生成物をベンゼンから再結晶した。mp $75-78^\circ\text{C}$ ；元素分析値(%) C, 30.27；H, 4.75；N, 11.84；S, 26.44 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$)としての計算値(%) C, 29.99；H, 5.04；N, 11.66；S, 26.68。ir(KBr, cm^{-1}) $3390(\text{s})$ および $3300(\text{vs})(\text{N}-\text{H})$ ； $1723(\text{vs})$, $1700(\text{s})$ および $1677(\text{vs})(\text{アミドⅠ})$ ； 1525 , 1550 および $1567(\text{vs})(\text{アミドⅡ})$ ； $1293(\text{s})$, $1254-1220(\text{vs})$ および $1050(\text{s})(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 。

ビス(エトキシカルボアミノメチル)ジスルフィド(Ⅴ) BIMD 1gをエタノール20mlと4時間加熱沸騰させたのち反応液を濃縮して得られるⅤ粗結晶をベンゼンへ

キサンで再結晶した。mp 40-41°C; 元素分析値(%)
C, 35.63; H, 6.19; N, 10.44; S, 23.88 $C_8H_{18}N_2O_4S_2$
としての計算値(%) C, 35.82; H, 5.97; N, 10.45; S
23.88. ir(KBr, cm^{-1}) 3320(s)(N-H); 1700(vs)
(アミド I); 1555(vs)(アミド II); 1292(s),
1250(vs) および 1035(s)(C-O-C); nmr($CDCl_3$,
TMS, δ , ppm) 1.3(t, CH_3 -); 4.2(q, CH_2CH_2 -);
4.5(d, -NH CH_2 S-); 6.1(t, -NH-); 強度比
6:4:4:2。 $CDCl_3 + D_2O$ 中で測定すると 6.1の吸
収が消え, 4.5のdがsに変わる。

赤外吸収スペクトル 主として日立赤外分光光度計E
PI-G3を用いて測定した。

核磁気共鳴スペクトル バリアンT60核磁気共鳴装
置を用いて測定した。

付記: 本研究に関する予備的検討は武田淳一氏(現在
昭和電工)により行われた。本研究について東京工業大

学磯波宏明教授より有益なるご助言をいただいた。あわ
せて感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. Sakamoto, J. Takeda, Y. Yamada and H. Tonami; *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 865 (1970)
- 2) 坂本宗仙, 崔錫哲, 村上二郎, 佐藤敏雄, 手代木琢磨; 織学誌, **30**, T286 (1974)
- 3) M. Sakamoto, H. Cho, Y. Yamada and H. Tonami; *Colourage Annual*, 1971, 90
- 4) T.S. Price and D.F. Twiss; *J. Chem. Soc.*, **93**, 1645 (1908)
- 5) F.L. Rose and A.L. Walpole; *Intern. Symp. Radiosensitizers Radioprotect. Drugs*, 1st, Milan, 1964, 1, 432 (1965); *Chem. Abstr.*, **64**, 179956 (1966)
- 6) 大饗茂; 「有機イオウ化合物の化学 上」, 化学同人, p. 149 (1968)
- 7) 中西香爾; 「赤外線吸収スペクトル 定性と演習 定性編」, 南江堂, p. 30 (1961)

(昭和50年4月2日受理)

タンニン酸と吐酒石の相互作用

奈良女子大学 吉川清兵衛
林学園短期大学 土井 栄子

INTERACTION BETWEEN TANNIC ACID AND ANTIMONY POTASSIUM TARTRATE

By Seibe Yoshikawa* and Eiko Doi**

* (Department of clothing science, Nara Women's University, Nara City, Japan)

** (Hayashi Junior College, Konan City, Aichi Prefecture, Japan)

In order to improve the wet fastness of nylon dyed with acid dyes, after-treatment by tannic acid (T.acid) and antimony potassium tartrate (APT) have often been carried out. The mechanism of fixation of T.acid with APT is still unknown.

In this paper the interaction between T.acid and APT in aqueous solution was investigated spectrophotometrically.

Results obtained are as follows:

- (1) Two isosbestic points (254 nm, 290 nm) were found in absorption spectra of aqueous solution of T.acid and APT mixture.
- (2) It was found that 1:1 complex was formed by reaction of two components in aqueous solution.
- (3) The values of free energy (ΔF°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) change for the complex formation were respectively -8.1 ~ -8.4 kcal/mol (5 ~ 40°C), -13.3 kcal/mol and -17.4 e.u.

(Received April 2, 1975)