5,8-ジクロル-4-メトキシ-1-ナフトールをカップリング成分とする

1:2 型金属錯塩アゾ染料の合成†

(昭和 39 年 10 月 10 日 受理)

鈴木博信*・円岡文夫**・師岡敏夫***・飯田弘忠*

青ないし緑色の新しい 1:2 型金属錯塩アゾ染料を創出するのを目的として、文献未記載の化合物 5,8-ジクロル-4-メトキシ-1-ナフトールをカップリング成分とする 5 種類の *o,o'*-ジオキシアゾ色素を合成し、これをクロムまたはコバルトの 1:2 型錯塩染料として、その染色特性を検討した。結果はつぎのとおりである。

1) 5,8-ジクロル-4-メトキシ-1-ナフトールは 5,8-ジクロル-1,4-ナフトキノンを経由してメタノール中で塩化スズ(II)、酸化リチウムと処理して合成した。mp 101~102°C 無色針状結晶。

2) ここで得られたクロムおよびコバルトの 1:2 型錯塩染料で羊毛を染色するといずれも青ないし青緑色であった。これらの染料は色も美しく、諸種の堅牢度度も一般的には良好であった。

3) ジアゾ成分として用いたアミノフェノール類の置換基が染料の色に及ぼす影響は一般につぎの順に深色的であった。

(置換基の前の数字はアミノフェノール類の OH に対する置換位置をあらわす)

1 緒 言

著者らは青ないし緑色で染色特性のすぐれた新しい 1:2 型金属錯塩染料の合成を目的とした研究を行なっているが、この目的のためには 4-メトキシ-1-ナフトール誘導体を *o,o'*-ジオキシアゾ色素のカップリング成分とするのが適当であろうと推定した。前報¹⁾では、新化合物の 8-アセチルアミノ-4-メトキシ-1-ナフトールを合成し、そしてこのものをカップリング成分としたクロムあるいはコバルトの 1:2 型金属錯塩染料が、羊毛を青ないし緑色に染色し、諸種の堅牢度にもすぐれていることを見出した。本報では、文献未記載の化合物 5,8-ジクロル-4-メトキシ-1-ナフトールの合成ならびに、これをカップリング成分とする数種の *o,o'*-ジオキシアゾ色素の 1:2 型金属錯塩染料の合成を試み、いずれもその目的を達することができた。ここで得られた一群の染料は羊毛を美しい青ないし青緑色に染色した。また染色布の日光堅牢度は一般的には良好であったが、8-アセチルアミノ-4-メトキシ-1-ナフトールをカップリング成分とした 1:2 型金属錯塩染料よりは 1~2 級程度劣ることがわかった。

2 実験および結果

2.1 5,8-ジクロル-4-メトキシ-1-ナフトール (D) の合成

5,8-ジクロル-4-メトキシ-1-ナフトールの合成は、ナフチオン酸ナトリウムを原料としてつぎのような過程を経て合成した。

† 本報を「金属錯塩染料に関する研究 (第 4 報)」とする。

* Hironobu SUZUKI, Hirotada IIDA 工業技術院東京工業試験所: 東京都渋谷区本町。

** Takeo TUBURAOKA 東海大学学生。

*** Toshio MOROOKA 東京理科大学学生。

1) 鈴木, 三吉, 佐野, 飯田, 工化 67, 124 (1964)。

2) W. Beattie, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 1546 (1933)。

文献では、1-クロルナフタリン-4-スルホン酸ナトリウム (A) より 1,4-ジクロルナフタリン (B) の合成の際、五塩化リン処理で一度 1-クロルナフタリン-4-スルホニルクロリドを取り出し、これを再度五塩化リンで処理して (B) を合成している。著者らはこの反応を一段階でしかも収率よく合成することができた。

5,8-ジクロル-1,4-ナフトキノン (C) から 5,8-ジクロル-4-メトキシ-1-ナフトール (D) の合成法は U. S. P.⁵⁾ 記載のナフトキノンのモノメチルエーテル化を参考にした。

2.1.1 1-クロルナフタリン-4-スルホン酸ナトリウム (A) の合成 ナフチオン酸ナトリウム (市販 1 級品) 24.5 g (0.1 mol) へ水 100 ml を加え、40~50°C に温めてとかした溶液へ 20% 塩酸 100 ml を加え、0~5°C に急冷する。この溶液をかきまぜながら亜硝酸ナトリウム 6.9 g (0.1 mol) で 8 時間かけてジアゾ化する。

あらかじめ塩化銅 (I) 9.9 g (0.1 mol) を濃塩酸 50 ml でとかした溶液中へ上記のジアゾニウム塩溶液を室温でかきまぜながら加える。その後直火で 1 時間 60~70°C に加熱かきまぜる。この間に溶液は盛んに窒素ガスを放出しながら反応する。反応溶液へ食塩を加えて塩析し、冷却後析出した 1-クロルナフタリン-4-スルホン酸ナトリウムをろ過し、熱湯から 2 回精製する。収量 16.3 g, 収率 61.7%。

2.1.2 1,4-ジクロルナフタリン (B) の合成 1-クロルナフタリン-4-スルホン酸ナトリウム 26.4 g (0.1 mol) を五塩化リン 104 g (0.5 mol) とよく混合し、油浴上で 160~170°C にて 5 時間加熱する。冷却後混合物を約 1 kg の氷の中へ注ぎ放冷する。はじめ茶色の油状のものが次第に固化する。これを細かくしてろ過乾燥する。エタノールから再結晶、収量 13.4 g, 収率 68.1%。

3) "Organic Syntheses" 33, 50 (1953)。

4) Meyer, *Monatsh.* 36, 728 (1915)。

5) U. S. P. 2,572,882; *Chem. Abst.* 46, 3571 (1952)。

mp 63~64°C (文献値²⁾ 67~68°C), 無色針状結晶。

2・1・3 5,8-ジクロル-1,4-ナフトキノ
ン(C)の合成 1,4-ジクロルナフタリン
19.7 g (0.1 mol) を氷酢酸 300 ml にと
かし, 別に 無水クロム酸 69.0 g (0.69
mol) を 700 ml の氷酢酸 にとした溶
液中へ上記の溶液を 20~30°C でかきま
ぜながら加える。室温で 4 時間かきま
ぜてから約 10 倍量の水中に注ぎ一夜放置
すると黄色のキノンが析出するからこれをろ過乾燥する。エタノ
ールから再結晶, 収量 4.9 g, 収率 21.5%, mp 173~174°C (文
献値⁴⁾ 174°C), 黄色針状結晶。

2・1・4 5,8-ジクロル-4-メトキシ-1-ナフトール(D)の合成
U. S. P.⁵⁾ 記載の方法を参考にしてつぎのように行なった。メタ
ノール 160 ml に酸塩化リン 37 g (0.24 mol) を冷却しながら加
える。室温にまで冷却したのち, 塩化スズ (II) (SnCl₂・2H₂O)
28 g (0.12 mol), 5,8-ジクロル-1,4-ナフトキノ 22.7 g (0.1
mol) を加えて 2 時間加熱かきまぜる。反応終了後濃塩酸 150 ml
を含む水 1 l の中へ注ぎ析出した茶色の沈殿をろ過乾燥する。エ
タノール水 (1:1) から再結晶する。収量 23.1 g, 収率 95.0%,
mp 101~102°C, 無色針状結晶。

分析値 C 54.27%, H 3.54%, Cl 29.10%

計算値 C 54.34%, H 3.31%, Cl 29.17%

2・2 o,o'-ジオキシモノアゾ色素の合成

2-アミノフェノール-4-スルホンアミド (mp 196~197°C), 2-
アミノフェノール-5-スルホンアミド (mp 163~164°C), 2-アミ
ノ-4-クロルフェノール (mp 134~136°C), 2-アミノ-4-ニトロフ
ェノール (mp 145~148°C) および 2-アミノ-5-ニトロフェノール
(mp 200~203°C) をそれぞれジアゾ化し 5,8-ジクロル-4-メ
トキシ-1-ナフトールとそれぞれカップリングしてモノアゾ色素
(I)~(V) (表1) を合成した。

表1 アゾ色素合成結果

構造	アゾ染料番号	X ₁	X ₂	色	収率 (%)
I	SO ₂ NH ₂	H	紫黒	82.5
	II	H	SO ₂ NH ₂	紫黒	90.0
	III	Cl	H	赤紫	96.4
	IV	NO ₂	H	紫黒	93.6
	V	H	NO ₂	紫黒	85.0

たとえば I は 2-アミノフェノール-4-スルホンアミド 18.8 g
(0.1 mol) を濃塩酸 15 ml と水 150 ml にとかして, 0~5°C に
冷却し, 亜硝酸ナトリウム 6.9 g (0.1 mol) を水 15 ml にとか
したものを加えて, ジアゾ化し, 炭酸水素ナトリウムで酸性度を
落し, あらかじめ 5,8-ジクロル-4-メトキシ-1-ナフトール 24.3
g (0.1 mol) をカセイソーダ 4 g, 炭酸ナトリウム 12 g と水 400
ml にとかして, 0~5°C に冷却しておいた溶液に, 上記ジアゾ
ニウム塩水溶液を加えてカップリングさせる。約 2 時間かきまぜた
後, 食塩を加えて塩析し口過乾燥する。アルコールから再結晶す
る。

2・3 1:2 型金属錯塩染料の合成

1:2 型クロム錯塩染料の合成: 文献⁶⁾記載の方法を参照してア

表2 1:2 型金属錯塩染料の元素分析結果

錯塩染料	分子式	炭素(%)		水素(%)		窒素(%)		金属(%)		融点 (°C)
		実測値	計算値	実測値	計算値	実測値	計算値	実測値	計算値	
I-Cr	C ₃₄ H ₂₂ N ₆ O ₁₀ Cl ₄ S ₂ NaCr	39.62	42.72	2.65	2.32	7.54	8.80	5.63	5.44	>300
II-Cr	C ₃₄ H ₂₂ N ₆ O ₁₀ Cl ₄ S ₂ NaCr	40.09	42.72	2.30	2.32	7.83	8.80	5.70	5.44	"
III-Cr	C ₃₄ H ₁₈ N ₆ O ₁₀ Cl ₆ NaCr	47.58	47.14	2.90	2.10	5.28	6.46	5.65	6.00	"
IV-Cr	C ₃₄ H ₁₈ N ₆ O ₁₀ Cl ₄ NaCr	44.59	46.02	2.65	2.04	9.19	9.48	6.18	5.86	"
V-Cr	C ₃₄ H ₁₈ N ₆ O ₁₀ Cl ₄ NaCr	46.56	46.02	2.31	2.04	8.46	9.48	5.57	5.86	"
I-Co	C ₃₄ H ₂₂ N ₆ O ₁₀ Cl ₄ S ₂ NaCo	42.96	42.42	2.46	2.30	8.25	8.74	6.08	6.12	"
II-Co	C ₃₄ H ₂₂ N ₆ O ₁₀ Cl ₄ S ₂ NaCo	41.04	42.42	2.32	2.30	7.26	8.74	5.97	6.12	"
III-Co	C ₃₄ H ₁₈ N ₆ O ₁₀ Cl ₆ NaCo	45.67	46.76	2.50	2.08	5.28	6.42	6.22	6.74	"
IV-Co	C ₃₄ H ₁₈ N ₆ O ₁₀ Cl ₄ NaCo	44.16	45.66	2.16	2.02	9.31	9.40	6.29	6.59	"
V-Co	C ₃₄ H ₁₈ N ₆ O ₁₀ Cl ₄ NaCo	44.71	45.66	2.29	2.02	8.93	9.40	5.97	6.59	"

図1 1:2 型金属錯塩染料の構造式

ゾ色素 (I~V) をサリチル酸クロムで処理して 1:2 型クロム
錯塩染料 (I-Cr)~(V-Cr) とした。たとえば (I-Cr) はアゾ
色素 (I) 4.4 g (0.01 mol) をカセイソーダ 0.4 g, 水 200 ml
にとかし, これにクロムサリチル酸ナトリウム溶液 20 ml (Cr≡
0.32 g) (0.006 mol) を加え 8 時間加熱した。食塩を加えて塩析
し, 析出した沈殿をろ過乾燥する。いずれの錯塩染料もエタノ
ールから再結晶した。収率はいずれも 85~90% であった。

1:2 型コバルト錯塩染料の合成: 文献⁷⁾記載の方法を参照して
アゾ色素 I~V を酒石酸コバルトで処理し, (I-Co)~(V-Co)
とした。たとえば (I-Co) はアゾ色素 (I) 4.4 g (0.01 mol)
をカセイソーダ 0.4 g, 水 100 ml にとかし, これに硫酸コバル

表3 染色物の色調および堅牢度

錯塩染料	色	日光			縮充(級) ポットティング(級)	
		0.5%	1%		1%	1%
I-Cr	緑青	5	6	退毛	5	5
				綿	2~3	4
				綿	4~5	5
II-Cr	緑青	4	5	退毛	—	—
				綿	—	—
				綿	—	—
III-Cr	青	2	3	退毛	4~5	4~5B
				綿	3	3~4
				綿	5	5
IV-Cr	緑	5	5~6	退毛	5	3
				綿	3~4	4~5
				綿	5	5
V-Cr	緑	5	5~6	退毛	—	—
				綿	—	—
				綿	—	—
I-Co	青	4	5~6	退毛	3VV	5
				綿	2~3	4
				綿	5	5
II-Co	青	3~4	5	退毛	—	—
				綿	—	—
				綿	—	—
III-Co	青	1	1	退毛	3~4G	3~4G
				綿	3	3~4
				綿	5	5
IV-Co	青黒	4	5	退毛	5	5
				綿	3~4	4~5
				綿	5	5
V-Co	緑青	3~4	5	退毛	—	—
				綿	—	—
				綿	—	—

注) 退: 変退色, 毛: 毛汚染, 綿: 綿汚染

6) U. S. P. 2,610,175 (1952); U. S. P. 2,551,056 (1951).

7) Brit. P. 820,158; Chem. Abst. 54, 6142 (1960).

ト ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 1.4 g (0.005 mol), カセイソーダ 0.56 g, 3% 酒石酸水溶液 12.6 g の混合溶液を加えて 1.5 時間加熱した。食塩を加えて塩析し, 析出した沈殿をろ過乾燥する。いずれの錯塩染料もエタノールから再結晶した。収率はいずれも 70~75% であった。

以上のように合成したクロムおよびコバルト錯塩染料はさらにカラムクロマトグラフィー (アルミナを吸着剤とし, エタノールを溶媒とした⁸⁾) で精製し, 元素分析を行なった。結果は表 2 に示す。これらの分析結果から, 各錯塩染料の構造は図 1 に示したように金属 1 原子にモノアゾ色素 2 分子が結合した 1:2 型の構造をもつものと推定された。

2.4 染料としての性質

2.4.1 羊毛染色 および 堅口度測定 2.3 のようにしてつく

図 2 I-Cr, I-Co の透過率曲線
(2×10^{-5} mol/l アルコール溶液)

図 3 II-Cr, II-Co の透過率曲線
(2×10^{-5} mol/l アルコール溶液)

った 1:2 型クロムおよびコバルト錯塩染料を用いて, つぎのようにして羊毛染色と, その堅口度測定を行ない, 表 3 のような結果を得た。

染色条件: 0.5 および 1% 染め, 浴比 1:40, 分散剤ポリオキシエチレンラウリルエーテル (エチレンオキッド 30 mol), 30 分で 100°C まで昇温, 沸騰状態で 20 分染色

耐光堅口度: Atlas 製 Fade-ometer 使用, ブルースケール (JIS L 1044) で等級を判定した。

ポッティング堅口度: ISO 法で等級を判定した。

アルカリ縮充堅口度: ISO 法で等級を判定した。

2.4.2 測色 GE 社製自記分光光度計を使用し, 各錯塩染料の 2×10^{-5} mol/l アルコール溶液の分光透過率を測定した。これらの結果は図 2~6 に示したとおりである。また 2.4.1 のようにして得た各錯塩染料の 1% 染色羊毛布の分光反射率を求め, これを CIE 系表色系で表示して表 4 のような結果を得た。

図 4 III-Cr, III-Co の透過率曲線
(2×10^{-5} mol/l アルコール溶液)

図 5 IV-Cr, IV-Co の透過率曲線
(2×10^{-5} mol/l アルコール溶液)

8) 浅岡, 鈴木, 飯田, 東工試報 56, 102 (1961).

図6 V-Cr, V-Coの透過率曲線
(2×10^{-5} mol/l アルコール溶液)

表4 羊毛染色布の測色結果

錯塩染料	λ_d (mμ)	P_e (%)	Y (%)
I-Cr	483.7	25.3	5.10
II-Cr	485.9	21.0	9.37
III-Cr	479.1	31.1	5.48
IV-Cr	485.6	12.3	7.10
V-Cr	489.1	20.7	5.18
I-Co	480.3	20.5	10.05
II-Co	477.8	31.9	5.50
III-Co	475.0	28.9	6.07
IV-Co	483.4	14.0	5.63
V-Co	482.8	31.3	5.15

3 考 察

(1) 5,8-ジクロル-4-メトキシ-1-ナフトール(D)の合成方法について

(D)は文献未記載の化合物であるから、本研究では確実なる合

成方法を選び、収率についてはあまり検討していない。たとえば、2・1・3に記載したように、1,4-ジクロルナフタリン(B)の直接ニトロ化では5,8-ジクロル-1,4-ナフトキノン(C)の生成が21.5%程度であるが、条件を選べばより好結果を得ることも可能であろうと考える。

本研究の結果(D)をカップリング成分とする1:2型金属錯塩染料が実用性あるものと思われるので、(D)の合成方法もより実際的な方法を別途検討すべきものと考ええる。

(2) 1:2型金属錯塩染料においては一般的にコバルト錯塩染料はクロム錯塩染料よりは浅色的であるとされているが、本実験においてもこのことが図2~6および表4にあらわされている。

(3) ジアゾ成分として用いたアミノフェノール類の置換基が染料の色に及ぼす影響は、いずれも $\text{Cl} < \text{SO}_2\text{NH}_2 < \text{NO}_2$ と深色的であった。また置換基の位置の違いによる変化は、 SO_2NH_2 基にはあまり変化は見られなかったが、 NO_2 基ではクロム錯塩が4置換より5置換のものが深色的であったが、コバルト錯塩ではこの反対の結果があらわれている。

染色性に及ぼす影響としては、 NO_2 基を含む錯塩染料が他のものと比較して若干低下するが一般的には良好であった。

耐光堅牢度性に及ぼす影響としては、前報と同様に4-クロル-2-アミノフェノールをジアゾ成分とした錯塩染料が他のものと比較してかなり劣ることがわかった。

(4) 以上の結果から5,8-ジクロル-4-メトキシ-1-ナフトールをカップリング成分とした1:2型金属錯塩染料のうち二、三のものを除いては、青色ないし緑青色染料として実用的価値があるものと考ええる。

(昭和39年4月、日本化学会第17年会発表)

本研究に要した試薬の一部を提供していただき、また染色布の堅牢度試験を行なっていただいた住友化学工業株式会社および元素分析を行なっていただいた東京工業試験所第一部杉田平助技官に感謝の意を表します。