と併せて明かであり、図1における該当位置の小吸収は $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ の錠剤調製中の分解^{※3} によると考えられる。図9における 2060 cm^{-1} が NCS、図8における $1717, 1245\text{ cm}^{-1}$ がそれぞれ C=O, C-O- に基づくことも明瞭であり、また後者における 1365 cm^{-1} は CH_3CO 中の CH_3 によるもので、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ における 1380 cm^{-1} ¹⁷⁾ に相当するものとする。また 925 cm^{-1} の強い吸収の帰属は明らかでないが、ジアセトキシ、トリアセトキシ誘導体中の 940 cm^{-1} に相当すると思われ、フェニルアセトキシシランに特有の吸収と考える。図3における Si-O は $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}$ と重なるため、 $1080\sim 1120\text{ cm}^{-1}$ に極めて強い吸収帯としてあらわれる。また全部に共通にみとめられる $3020\sim 3080\text{ cm}^{-1}$ はフェニル基の ν_{CH} と考えられる。図4~7のアルコキシシランについては $2860\sim 2960\text{ cm}^{-1}$ のアルカン部の ν_{CH} 以外に、RO-(Si) の特性吸収とみとめられるものとしては、 $765\sim 777\text{ cm}^{-1}$, $1075\sim 1082\text{ cm}^{-1}$ が $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-$ に共通にみとめられ、またいずれも帰属は明らかでないが、エトキシシランにおける 945 cm^{-1} ^{※4}, プトキシシ

ランにおける $880, 980, 1035\text{ cm}^{-1}$ が共にそれぞれの特性吸収と考えられる。イソプロポキシシランについては、多くの $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ について確認されている $1135, 1168\text{ cm}^{-1}$ の他に $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ による $1365, 1377\text{ cm}^{-1}$ が鋭くあらわれる。また帰属は明瞭でないが、 $877, 1010\text{ cm}^{-1}$ の強い吸収は共に $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ においても同位置にみとめられ、いずれも $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}-(\text{Si})$ の特性吸収と考える。

3.2 X線粉末回折図について

表1~9は試料の Cu/Ni を用いた特性X線による回折図を面間隔値, $d(\text{\AA})$ と相対強度, I/I_1 について示したものである。シラノール、ジシロキサン以外はいずれも相対湿度 10% のドライボックス中で粉碎して試料を調製した。表示した数値はいずれも十分な再現性をもつ資料からえらんだ。ただし $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ は再結晶の条件により、しばしば $d, I/I_1$ をやや異なるものがあるが、また $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}]_2\text{O}$ は一度溶融後固化すると mp は不変であるが、異なる回折図を与える。これらの物質の多象形存在については現在検討中である。

実験試料を提供された信越化学工業株式会社、資料の整理に協力された本学片所朝子、黒崎勝利、森村幸雄の諸氏に深謝する。

※4 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ では 950 cm^{-1} に強くあらはれる。

※3 保存中分解のすすんだアルコキシシラン、アセトキシシラン、イソチオシアナトシランはすべてこの位置に強い吸収を示す。

アルキル基を有する *p*-ジスアゾベンゼン誘導体に関する研究†

(昭和 39 年 10 月 8 日 受理)

永井 芳男・松尾 昌季・谷川 恭一*

ポリプロピレン用染料を目的として、*m*-位にアルキル基（メチル、エチル、*t*-ブチル基）を有する *p*-ジスアゾベンゼンおよびナフタリンジスアゾベンゼン誘導体を合成した。

ポリプロピレンの染色を非イオン活性剤を含む水分散液で行ない、淡および濃色の黄～橙色を得た。染色性には、次の序列があった。メチル体>エチル体>*t*-ブチル体>ナフタリン体

染色繊維について、耐光、洗タク、およびドライ・クリーニング堅ロウ度試験を行なった。

諸種堅ロウ度のうち、耐光堅ロウ度は特に高く 0.1% o. w. f. の極淡色においても、優れた結果を得た。0.1% o. w. f. で、エチル体は 6~7 級、*t*-ブチル体は 6<級、ナフタリン体は 6 級であった。

また、次の序列があった。

t-ブチル体>エチル体>ナフタリン体>メチル体

洗タク堅ロウ度には、次の序列があった。

t-ブチル体>メチル体~エチル体>ナフタリン体

ドライ・クリーニング堅ロウ度には、次の序列があった。

メチル体~*t*-ブチル体>エチル体>ナフタリン体

先に、著者らは *t*-ブチル基を有する *p*-ジスアゾベンゼン誘導体を合成し、これらがポリプロピレン用染料として優れたものであることを報告した^{1,2)}。

特に、これらの染料が構造中に光分解の「きっかけ」を与えるアミノ基や水酸基を有していないため、一般に日光に対して非常

に堅ロウであり、中でも *m*-体が相当する *p*-体よりはるかに優れ、非対称誘導体が相当する対称誘導体より優れているという化学構造上興味ある事実を得た。

非対称で *m*-体の代表である *m-t*-ブチル-*p*-ジスアゾベンゼンなどは染色濃度 1.0% o. w. f. で最高値 8 級を示した。

そこで、著者らは耐光堅ロウ度の高い構造は非対称で *m*-体型であると結論し、進んで、この型のアルキル（メチル、エチル、*t*-ブチル基）誘導体ならびにナフタリン誘導体を合成して、アルキル基やナフタリン核の影響を検討した。

また、これら誘導体の洗タクおよびドライ・クリーニング堅ロウ度試験を行ない、アルキル基やナフタリン核の影響を検討した。

† 本報を「ポリオレフィン用染料に関する研究(第3報)」とする。

* Yoshio NAGAI, Masatoshi MATSUO, Kyoichi TANI-KAWA 東京大学生産技術研究所：東京都港区麻布新竜土町。

1) 永井, 松尾, 工化 67, 88 (1964).

2) 永井, 松尾, 工化 67, 1248 (1964).

p-ジスアゾベンゼン誘導体(Ⅲ)の合成は、前報¹⁻⁴⁾, K. Ueno⁵⁾, P. Ruggli ら⁶⁾ にしたがって行なった。

m'-メチル-*p*-ニトロアゾベンゼン (I) の合成は、アミンとニトロソ化合物の反応であるため、円滑に進行し、収率もかなり良好であった。I は生成するにつれ反応液から析出し、純度の高い生成物が得られた。例えば、粗生成物の融点は、エタノール再結晶で得た純品と比べて、ほとんど同じか、1~2°C 低い程度であった。I のニトロ基を結晶硫化ナトリウムで還元してアミノ基 (*m*'-メチル-*p*-アミノアゾベンゼン (II)) にかえる次の段階の反応も良好な収率で進行した。*m*-メチル-*p*-ジスアゾベンゼン (III) も I の合成と同様に、アミンとニトロソ化合物の反応であるため、収率が良く、純度も高かった。

ナフタリンジスアゾベンゼン誘導体(V)^{※1} は、Nietzki ら⁷⁾ にしたがって、前記方法で得た *m*'-*t*-ブチル-*p*-アミノアゾベンゼンをジアゾ化し、塩酸酸性下で α -ナフチルアミンとカップリングして、*m*-*t*-ブチル- α -アミノナフタリンジスアゾベンゼン(IV)^{※2} とし、これをエタノール中でジアゾ化して脱アミノ化反応を行ない合成した。

この過程で、*p*-アミノアゾベンゼン誘導体をジアゾ化し、 α -ナフチルアミンとカップリングする反応は、ほとんど定量的 (99.5

%) に進行したが、次の“エタノール脱アミノ化”反応は、40% の低い収率でしか進行しなかった。V は種々の副生成物からカラム・クロマトで分離し、エタノールで再結晶して得た。

この外、IV を水溶液中でジアゾ化し、次亜リン酸 (H_3PO_2) により脱アミノ化する方法も試みたが、ジアゾ化が不完全なためか、収率は良好ではなかった。

なお、ナフチルアミン類とニトロソ化合物、またはニトロソナフタリン類とアミン類の縮合反応によりアゾ化合物を作る方法は成功しないとする文献⁸⁾ が多いため、用いなかった。

表 1 各誘導体の融点

アルキル基 (I)	融点 (°C)
H	134~135 ⁹⁾
Me	102.5~103.5
Et	81.5~82.5 ^{1, 3)}
<i>t</i> -Bu	132.0~132.5 ^{1, 3)}
アルキル基 (II)	融点 (°C)
H	127 ¹⁰⁾
Me	95.5~96.5
Et	—(液状) ^{1, 3)}
<i>t</i> -Bu	—(液状) ^{1, 3)}

おな、比較のために、

表 1, 表 2 に, I, II, および III の他のアルキル誘導体ならびにナフタリン誘導体の性質をかかげたが、アルキル基やナフタリン核の影響が著しくみうけられた。

表 2 各誘導体の性質

アルキル基 (III)	融点 (°C)	$\lambda_{\text{max}}(\text{m}\mu)(\epsilon_{\text{max}})^*$	溶解性** (°C)
H	168.5~169.5	455 (2700)	0.40(19) ^{1, 4, 11)}
Me	126.5~127.5	453 (2800)	0.55(15) ⁴⁾
Et	111.5~112.5	453 (2800)	1.1(15) ^{1, 4)}
<i>t</i> -Bu	93.0~93.5	455 (3100)	2.0(15) ^{1, 4)}
アルキル基 (V)	融点 (°C)	$\lambda_{\text{max}}(\text{m}\mu)(\epsilon_{\text{max}})^*$	溶解性** (°C)
<i>t</i> -Bu	154.0~155.0	396 (19800)	0.57(15)

* アセトン中

** アセトン 100 ml に対する溶解グラム数

例えば、II の系列では、融点は、

とアルキル基が大きくなるにつれて著しく低下し、エチル体と *t*-ブチル体は常温では粘性ある液状であった。

III の系列においても、II と

同様に、

の順に融点の低下がみられた。また、ベンゼン核がナフタリン核で置換されると、融点は相当するベンゼン体より約 60°C も高くなり、母体とメチル体の間に位置した。

I の系列では、やや不規則な変化がみられた。すなわち、アルキル基の H $\rightarrow$ Me $\rightarrow$ Et の変化に対しては、II, III と同様融点が低下したが、*t*-ブチル基に至って不規則な高い値となった。

誘導体 III および V のアセト

図 1 溶解性と無機性/有機性値

3) 永井, 松尾, 生産研究 15, 369 (1963).

4) 永井, 松尾, 生産研究 16, 27 (1964).

5) K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4508 (1952).

6) P. Ruggli, et al., *Helv. Chim. Acta* 27, 1371 (1944).

※1 *m*-*t*-ブチル- α -ナフタリンジスアゾベンゼン (R. Nietzki ら⁷⁾ による略称)。Chem. Abstr. にしたがえば 1-[*p*-(*m*-*t*-ブチルフェニルアゾ)フェニルアゾ]ナフタリンとなる。

7) R. Nietzki, et al., *Ber.* 21, 2143 (1888).

※2 R. Nietzki ら⁷⁾ による略称。Chem. Abstr. にしたがえば、4-[*p*-(*m*-*t*-ブチルフェニルアゾ)フェニルアゾ]-1-ナフチルアミンとなる。

8) H. Zollinger, "Azo & Diazo Chem." (1961) p. 193.

9) E. Bamberger, et al., *Ber.* 36, 3811 (1903).

10) G. Charrier, et al., *Gazz. Chim. Ital.* 54, 982 (1924).

11) P. Ruggli, et al., *Helv. Chim. Acta* 21, 720 (1938).

ンに対する溶解性にも、アルキル基やナフタリン核の影響が著しく、次の序列があった。

t-ブチル体>エチル体>ナフタリン体>メチル体>母

体

また、溶解性と無機性/有機性値との間に図1(表3)に示す関係がみられた。

この図から、無機性/有機性値が増加すると溶解性は減少し、染料母体で極小となっていることがわかる。

ナフタリン体は無機性/有機性値が0.34とかなり大きい、溶解性は0.28のメチル体とほぼ等しい値を示している。

なお、ナフタリン核の導入は、融点や溶解性のほかに、吸収スペクトル($\lambda_{\max}$, $\epsilon_{\max}$)や硫酸呈色にまで変化を与え、例えば、硫酸呈色は赤紫色(ベンゼン体)から緑色(ナフタリン体)に変わった。

ポリプロピレンの染色は、非イオン活性剤を含む水分散浴の沸点で行ない(120分間)、また、各誘導体の染色性は後述の方法により定量的に試験した。

その結果、染色性には次の序列があった。

メチル体>エチル体>母体>*t*-ブチル体>ナフタリン体

また、各誘導体の染色率と無機性/有機性値との間に興味ある関係がみられた(表4)。

すなわち、染色率を縦軸に、無機性/有機性値を横軸に、これらの関係を描いて、図2に示すグラフを得た。

この図から、無機性/有機性値が0.28のメチル体で染色率は頂点に達し、これに満たないもの、および大きいものでは、染色率は著しく低くなっていることがわかる。

このことは、ポリプロピレンに対する染色性に最適の値が存在することを示していると考えられる。この系列では、この値が0.28のメチル体であった。

無機性/有機性値が0.34とかなり大きいナフタリン体は、染色率はわずか25%にとどまり、後述べる洗タクおよびドライ・クリーニング堅牢度も低く、ナフタリン核の導入は必ずしも良好な結果を与えていない。

また、この系列全体として染色率が最高43%と概して低いのは染料分散液の調製に当って、D.M.F.を使用したこと(約2.5%の濃度)、および浴比が1:100とかなり大きいことなどのためであると考えられる。

表3 溶解性と無機性/有機性値

アルキル基 (III)	溶解性	無機性/ 有機性値
H	0.40*	0.29
Me	0.55	0.28
Et	1.1	0.26
<i>t</i> -Bu	2.0	0.24

アルキル基 (V)

(V)	無機性	有機性値
<i>t</i> -Bu	0.57	0.34

* 19℃の値を用いた。

表4 染色率と無機性/有機性値

アルキル基 (III)	染色率 (%)	無機性/ 有機性値
H	38	0.29
Me	43	0.28
Et	39	0.26
<i>t</i> -Bu	29	0.24

アルキル基 (V)	染色率 (%)	無機性/ 有機性値
<i>t</i> -Bu	25	0.34

図2 染色率と無機性/有機性値

耐光堅牢度試験に関しては、一般に *m*-体型が優れているという結論は前報¹⁾で得たが、

ここでは、*m*-位に位置するアルキル基の種類やナフタリン核の影響を検討した。

染色濃度 1.0% o. w. f. で比較すると、次の序列がみられた。

t-ブチル体>エチル体>ナフタリン体>メチル体

この系列から、耐光堅牢なアルキル基は *t*-ブチル基であり、ついでエチル基であることがわかる。メチル基の導入は堅牢度を染料母体(6級)よりやや低下させた。また、ナフタリン体は、相当するベンゼン体より2級堅牢度が低かった。

染色濃度を0.1% o. w. f. の極淡色に下げて行なった試験においても、1.0%で堅牢であった *t*-ブチル体、エチル体、およびナフタリン体は非常に堅牢であり、濃度減少に伴う堅牢度の低下が、ほとんど認められなかった。この事実は、濃度を低くしても依然として日光に抵抗を示すことを意味し、従来の染料で希薄濃度にすると極度に堅牢度が低下する場合と少し異なっている。

また、堅牢度が、>6級、6~7級、および6級と実用上十分な数値であるから、これらの誘導体は極淡色用の染料としても用いることができよう¹²⁾。

報文にみられるポリプロピレン用染料で、耐光堅牢度の優れたものは、例えば4.0% 染めで6級^{※3)}であるが、この数値は既に0.1% o. w. f. の極淡色において *t*-ブチル体、エチル体、およびナフタリン体に表われているから、これらは前記ポリプロピレン用染料に比べて、40~80倍耐光堅牢であるといえよう¹³⁾。

このように日光に対して強く抵抗を示す事実は、これらの染料が光分解に対して「きっかけ」を与えるアミノ基や水酸基を有していないためであると考えられる。

この傾向は既に2, 3の報文にみられるように、アミノ基や水酸基が全く存在しない化合物や¹⁴⁾、その占める割合が小さい化合物が¹⁵⁾強く日光に対して抵抗するという事実とも一致している。

また、染色濃度を2.0%に増加すると、エチル体は7~8級に上昇し、*t*-ブチル体の1.0%の値に近づいてくるが、*t*-ブチル体は既に1.0%で8級に達しているの、*t*-ブチル体はエチル体より2~4倍耐光堅牢であるといえよう。

この説明として、著者らは、*t*-ブチル基がエチル基より酸化分解に対して強いという一般的な事実を挙げたい¹⁶⁾。

洗タク堅牢度試験に関しては、アルキル基やナフタリン核の影響は次のようであった。

変退色：*t*-ブチル体>メチル体~エチル体>ナフタリン体

汚染：*t*-ブチル体>メチル体~エチル体~ナフタリン体

この系列からわかるように、*t*-ブチル体は変退色、汚染ともに

12) 永井, 松尾, 高分子 13, 799 (1964).

※3) フェードオメーターによる値。日光曝露法では1~2級高い値となる。

13) 永井, 松尾, 化繊月報 17(4), 3 (1964).

14) S. V. Sunthakar, "Recent Progress in the Chem. of Natural & Syn. Colouring Matters & Related Fields" (1962) p. 517.

15) 関戸, 有機合成化学 14, 228 (1956).

16) 永井, 松尾, 有機合成化学 23, 2 (1965).

他の誘導体より堅ロウであり、ついで、メチル体およびエチル体、ナフタリン体の順であった。

メチル体およびエチル体の優劣はつけられなかったが、ナフタリン核の存在は明らかに堅ロウ度を低下させた。

ナフタリン体は染色の項でも述べたが、染色性があまり良好でなく、洗タク堅ロウ度試験においてもかなり染料の脱落が観測された。

ナフタリン核の存在がマイナスの効果を与える原因として、既述の無機性/有機性値のほかに、繊維内部への染料の拡散が、その分子の大きさの故に十分でないことも挙げることができよう。

なお、各誘導体は、一般に変退色よりわずかに (1 級程度) 汚染堅ロウであった。

トリクレン (ドライ・クリーニング堅ロウ度試験) に対する堅ロウ性に関しては、次のようであった。

変退色: メチル体 $\sim$ *t*-ブチル体 $\geq$ エチル体 $>$ ナフタリン体

汚 染: *t*-ブチル体 $\sim$ ナフタリン体 $>$ メチル体 $\sim$ エチル体

変退色では、メチル体、*t*-ブチル体が優れ、ついでエチル体、ナフタリン体の順であった。

ナフタリン体はトリクレンに対しても抵抗を示さず、かなりの染料の脱落が観測され、2 級であった。

汚染では、*t*-ブチル体およびナフタリン体が優れ、添付白布はほとんど汚染されず、5 級を示した。メチル体、エチル体の汚染は 4 級の程度であった。

また、各誘導体は、一般に変退色より 1~3 級汚染堅ロウであった。

実 験 の 部

1 化合物の合成

1.1 *p*-ニトロアゾベンゼン誘導体 (I) の合成

(i) *m'*-メチル-*p*-ニトロアゾベンゼン:

m-トルイジン 400 mg (3.7 mmol), *p*-ニトロニトロソベンゼン 461 mg (3.0 mmol), 氷酢酸 2 ml, エタノール 5 ml の混合物を温浴上で 80~85°C に 1 時間加熱する¹⁻⁴⁾。後、溶剤を減圧で除き (約 3 ml), 一夜放置して、析出した結晶をろ過し、メタノールで洗い乾燥する。橙色結晶性粉末の *m'*-メチル-*p*-ニトロアゾベンゼン (アルキル基: Me) を得る。収量 509 mg, 収率 69.6%, mp 102.0~103.5°C (補正)。エタノールで再結晶して mp 102.5~103.5°C (補正) のものを得る。新化合物。

分析値 N 17.31%

$C_{13}H_{11}N_3O_2$ としての計算値 N 17.42%

(ii) *m'*-エチル-*p*-ニトロアゾベンゼン:

前報^{1,3)}にしたがって合成した。収率 79.1%, mp 81.5~82.5°C (補正)。橙赤色針状結晶。

(iii) *m'*-*t*-ブチル-*p*-ニトロアゾベンゼン:

前報^{1,3)}にしたがって合成した。収率 94.3%, mp 132.0~132.5°C (補正)。橙赤色板状結晶。

1.2 *p*-アミノアゾベンゼン誘導体 (II) の合成

(i) *m'*-メチル-*p*-アミノアゾベンゼン:

m'-メチル-*p*-ニトロアゾベンゼン 120 mg (0.50 mmol) を煮沸下にエタノール 10 ml にとかし、激しくかきまぜながら、これに結晶硫化ナトリウム 0.18 g (0.75 mmol) の 4 ml 水溶液を加える。激しい反応の後 (約 10 分), さらに 30 分間かきまぜ、温

溶液に水 20 ml を加えて、一夜放置する。析出した結晶をろ過し、エタノール 8 ml に溶解してイオウを除き、温溶液に水 8 ml を加えて一夜放置する。析出した橙黄色うろこ状結晶の *m'*-メチル-*p*-アミノアゾベンゼン (アルキル基: Me) をろ過する¹⁻⁴⁾。収量 87.5 mg, 収率 83.2%, mp 91.5~94.0°C (補正)。

アルミナ-エタノール系のカラム・クロマトで精製後、含水エタノールで再結晶して、mp 95.5~96.5°C (補正) のものを得る。

分析値 N 19.75%

$C_{13}H_{13}N_3$ としての計算値 N 19.89%

(ii) *m'*-エチル-*p*-アミノアゾベンゼン:

前報^{1,3)}にしたがって合成した。塩酸塩の収率 88.6%。かつ紫色柱状結晶。

(iii) *m'*-*t*-ブチル-*p*-アミノアゾベンゼン:

前報^{1,3)}にしたがって合成した。塩酸塩の収率 62.0%。紫色針状結晶。

1.3 *p*-ジスアゾベンゼン誘導体 (III) の合成

(i) *m*-メチル-*p*-ジスアゾベンゼン:

m'-メチル-*p*-アミノアゾベンゼン 872 mg (4.1 mmol), ニトロソベンゼン 560 mg (5.2 mmol), 氷酢酸 3 ml, エタノール 3 ml の混合物を、温浴上で 80~85°C に 1 時間加熱する¹⁻⁶⁾。

後、一夜放置して、析出した結晶をろ過し、エタノールで洗い乾燥する。橙色微針状結晶の *m*-メチル-*p*-ジスアゾベンゼン (アルキル基: Me) を得る。収量 1055 mg, 収率 85.1%, mp 126.5~127.5°C (補正)。アルミナ-ベンゼン系のカラム・クロマトで精製後、エタノールで再結晶しても、融点は変わらない。硫酸呈色、赤紫色。新化合物。

分析値^{※4} C 75.89%, H 5.37%, N 18.72%

$C_{19}H_{16}N_4$ としての計算値 C 75.97%, H 5.37%, N 18.66%

(ii) *m*-エチル-*p*-ジスアゾベンゼン:

前報^{1,4)}にしたがって合成した。収率 88.4%, mp 111.5~112.5°C (補正)。橙色微針状結晶。硫酸呈色、赤紫色。

(iii) *m*-*t*-ブチル-*p*-ジスアゾベンゼン:

前報^{1,4)}にしたがって合成した。収率 91.8%, mp 93.0~93.5°C (補正)。橙赤色微針状結晶。硫酸呈色、赤紫色。

1.4 *m*-*t*-ブチル- α -アミノナフタリンジスアゾベンゼン (IV) の合成⁷⁾

1.2 (iii) で得た *m'*-*t*-ブチル-*p*-アミノアゾベンゼン・塩酸塩 1.5 g (5.2 mmol) を濃塩酸 3 ml にかきまぜながら加え、分散し、ついで水 15 ml を加えて希釈する。後、10~15°C でかきまぜながら亜硝酸ナトリウム 0.5 g (7.2 mmol) の水 1 ml 溶液をゆっくり滴下する。滴下終了後、約 10 分間かきまぜを続け、0.1~0.2 g の尿素を加えて過剰の亜硝酸を分解する。ついで、上記ジアゾ化液を、 α -ナフチルアミン・塩酸塩 1.0 g (5.6 mmol) の 80 ml 水溶液に 10~15°C で加え、約 1 時間かきまぜて、一夜放置する。生成した帯緑黒色の N をろ過し、水洗して乾燥する。収量 2.1 g, 収率 99.5%, mp 180~190°C (補正)。氷酢酸で再結晶して、mp 197~198°C (補正) のものを得る。硫酸呈色、深青色。新化合物。

分析値 N 17.07%

$C_{26}H_{26}N_6$ としての計算値 N 17.19%

※4 C, H 分析は東京大学応用微生物研究所元素分析室にお願した。

1.5 *m*-*t*-ブチル- α -ナフタリンジスアゾベンゼン(V)の合成⁷⁾

N 200 mg (0.49 mmol), 濃硫酸 1 g, エタノール 20 ml の混合物をかきまぜながら, 序々に沸点まで加熱する。ついで, これに亜硝酸ナトリウム 0.2 g (2.9 mmol) の水 1 ml 溶液をゆっくりと滴下する。滴下終了後, さらに 3~4 時間還流下にかきまぜ, 一夜放置して, 反応液を氷水中に注ぐ。

後, 生成物を別, 乾燥し, アルミナ-ベンゼン系のカラム・クロマトで分離精製して, 赤色粉末状の V を得る。収量 57.0 mg, 収率 33.9%, mp 146.0~149.0°C (補正)。エタノールで再結晶して, 赤色針状結晶で mp 154.0~155.0°C (補正) のものを得る。硫酸呈色, 深緑色。新化合物。

分析値 C 78.76%, H 6.14%, N 14.45%

C₂₆H₂₄N₄ としての計算値 C 79.56%, H 6.16%, N 14.27%

2 染色および諸種堅ロウ度試験

2.1 染色

例: *m*-*t*-ブチル-*p*-ジスアゾベンゼン 6 mg を D. M. F. 0.5 ml にとかし, 分散剤 (エマゾール 110) 0.1 g を含む水 60 ml (100°C) に加えて分散する。これにポリプロピレン繊維 (パイレン・タフタ) 600 mg を入れ, 100°C で 120 分間染色する。

後, 繊維をうすい石けん水に移して 30 分間煮沸し, ついで純水中で 30 分間煮沸して, 最後に流水で洗い乾燥する。

こうして, 黄~橙色の染色物を得た。

2.2 染色性試験

染色性は, 次の方法により試験した。

まず, 所定濃度 (1.00% o. w. f.) の各誘導体の染料分散浴 (浴比 1:100) を調製し, これに所定量のポリプロピレン繊維を浸漬して, 100°C で還流下に 120 分間染色する。後, 染色布をうすい石けん水に移して, 30 分間煮沸ソーピングし, さらに純水中で 30 分間煮沸して, 脱水乾燥する。

ついで, この布の所定量を精秤し, 染色した染料を熱ベンゼンで抽出, 抽出した染料を検量線を用いて測定する。

染色率は, こうして得た染色染料の重さを繊維の重さで割って 100 倍し, 求めた。この結果を表 5 に示す。

なお, 用いた検量線の 2, 3 例を図 3 に示した。

2.3 耐光堅ロウ度試験

JISL-1044-1959 にしたがって行なった。第 2 露光法, フェードオメーター使用。この結果を表 6 に示す。

2.4 洗タク堅ロウ度試験

JISL-1045-1959 にしたがって行なった。ピーカ法 BC-3 号, 95±2°C, 30 分。この結果を表 7 に示す。

表 5 各誘導体の染色性

アルキル基 (III)	染 色 浴				染 着 量				染色率 (%)
	繊維 (mg)	染料 (mg)	濃度 (o. w. f. %)	浴 比	繊維 (mg)	染料 (mg)	濃度 (o. w. f. %)		
H	235	2.35	1.00	1:100	84.4	0.32	0.38		38
Me	206	2.06	1.00	1:100	92.3	0.40	0.43		43
Et	239	2.39	1.00	1:100	95.6	0.37	0.39		39
<i>t</i> -Bu	237	2.37	1.00	1:100	102.2	0.30	0.29		29

アルキル基 (V)	染 色 浴				染 着 量				染色率 (%)
	繊維 (mg)	染料 (mg)	濃度 (o. w. f. %)	浴 比	繊維 (mg)	染料 (mg)	濃度 (o. w. f. %)		
<i>t</i> -Bu	276	2.76	1.00	1:100	78.0	0.20	0.25		25

図 3 2, 3 の誘導体の検量線

H: —, *t*-Bu: ---, : ---

表 6 各誘導体の耐光堅ロウ度 (級)

アルキル基 (III)	染色濃度 (%)		
	0.1	1.0	2.0
Me	—	5~6	—
Et	6~7	6~7	7~8
<i>t</i> -Bu	6<	8	8

アルキル基 (V)	染色濃度 (%)		
	0.1	1.0	2.0
<i>t</i> -Bu	6	6	—

表 7 各誘導体の洗タク堅ロウ度

アルキル基 (Ⅲ)	変退色 (級)	汚染 (級)*	染色濃度 (%)
Me	3	3	1.0
Et	3	3	1.0
<i>t</i> -Bu	3~4	4	1.0

アルキル基 (Ⅴ)	変退色 (級)	汚染 (級)*	染色濃度 (%)
<i>t</i> -Bu	2~3	3	1.0

* 添付白布はポリプロピレン繊維

2.5 ドライ・クリーニング堅ロウ度試験¹⁷⁾

ドイツ規格 (D. I. N. 53958) およびスイス規格 (S. N. V. 95-825) にしたがって行なった。トリクレン使用, 20±2°C, 30 分。この結果を表 8 に示す。

表 8 各誘導体のドライ・クリーニング堅ロウ度

アルキル基 (Ⅲ)	変退色 (級)	汚染 (級)*	染色濃度 (%)
Me	3	4	1.0
Et	2~3	4	1.0
<i>t</i> -Bu	3	5	1.0

アルキル基 (Ⅴ)	変退色 (級)	汚染 (級)*	染色濃度 (%)
<i>t</i> -Bu	2	5	1.0

* 添付白布はポリプロピレン繊維

この研究を遂行するにあたり, 協力を頂いた後藤信行助教授および耐光堅ロウ度の測定をして頂いた東京工業試験所番匠吉衛技官に深謝する。

(昭和 39 年, 日本化学会第 17 年会発表)

17) 有機合成化学協会編, “染料便覧” 丸善 (1959) p. 213.