$C_{20}H_{18}N_4$ としての計算値 C 76.41%, H 5.77%

5 対称 *p*-ジスアゾベンゼン誘導体 (X) の合成

i) *o,o'*-ジメチル-*p*-ジスアゾベンゼン *o*-トルイジン 772 mg (7.2 mmol), *p*-ジニトロベンゼン (K)¹⁶⁾ 408 mg (3.0 mmol), 氷酢酸 6 ml の混合物を油浴上で 95~100°C に 2 時間加熱する。

後、熱口過して未反応の K を除き、一夜放置して析出した生成物を口過する。

ついで、生成物をアルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトグラフィーで精製し、橙色帯の *o,o'*-ジメチル-*p*-ジスアゾベンゼン (X, R: Me-) を分離する。

収量 41.0 mg, 収率 4.3%, mp 129.5~130.5°C (補正)。

エタノールで再結晶して、mp 131.0~132.0°C (補正) のものを得る。橙赤色針状結晶。新化合物。

分析値 C 76.35%, H 5.71%

$C_{20}H_{18}N_4$ としての計算値 C 76.41%, H 5.77%

ii) *o,o'*-ジエチル-*p*-ジスアゾベンゼン *o*-エチルアニリン

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

303 mg (2.5 mmol), K 169 mg (1.2 mmol), 氷酢酸 6 ml の混合物を油浴上で 100~110°C に 2 時間加熱する。

後、i) と同様に処理して、生成物をアルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトグラフィーで精製し、橙色帯の *o,o'*-ジエチル-*p*-ジスアゾベンゼン (X, R: Et-) を分離する。

収量 13.5 mg, 収率 1.6%, mp 79.0~84.0°C (補正)。

氷酢酸で、再結晶して、mp 92.5~93.5°C (補正) のものを得る。赤色微針状結晶。新化合物。

分析値 C 77.10%, H 6.51%

$C_{22}H_{22}N_4$ としての計算値 C 77.16%, H 6.48%

iii) *o,o'*-ジ-*t*-ブチル-*p*-ジスアゾベンゼン *o*-*t*-ブチルアニリン 300 mg (2.0 mmol), K 136 mg (1.0 mmol), 氷酢酸 6 ml の混合物を油浴上で 105~110°C に 2 時間加熱する。

後、i) と同様に処理したが、アルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトグラムに橙色系の帯が現われず、縮合は行なわれていない。

この研究の遂行に当たり、協力を頂いた後藤信行助教授ならびに実験の一部を担当した綾部好雄氏に深謝する。

フェロセニル基を有するモノアゾ染料^{*1}

(昭和 40 年 8 月 9 日 受理)

木村光雄・福井真弥・黒木宣彦・小西謙三^{*2}

フェロセンが芳香族ジアゾニウム塩によって容易にアリール化されることに着目し、フェロセニル基を有するモノアゾ染料としてアリールアゾ基を有するアリールフェロセン類を合成し、アミラン (6-ナイロン)、カシミロン F、ビニロン、絹などの繊維を染色し、その染色性、色調、堅牢度を検討した。まずアゾ化合物 4- (または 3-) $R-C_6H_4N=NC_{10}H_6NH_2-4'$ [(I) $R=4-COOH$, (II) $R=3-COOH$, (III) $R=4-NO_2$, (IV) $R=4-SO_2NH_2$] を合成し、これらをさらにニトロシル硫酸法によってジアゾ化し窒素気流中で濃硫酸に溶かしたフェロセンと反応せしめアリールフェロセンを合成した (収率 40~50%)。この際ジアリール化物と思われるものが少量副生した (収率 5~10%)。これらは活性アルミナカラムクロマトグラフィーにより分離した。染色は中性染浴から分散染色法によって行なったが、染色布の色調はカシミロン F においてはいずれも赤紫色系であり、その他の繊維においてはだいたい赤色または紫色系であった。染色性はいずれも良好であり、特にカシミロン F に対してすぐれた結果を示すものが多かった。これはアリール化によってフェロセン環中の Fe がカチオン化されるため、これがカシミロン F 繊維への染色に寄与しているのであろうと思われる。堅牢度試験結果は、カシミロン F における場合が最もすぐれ、いずれも日光 5~6 級、洗たく (変退色、汚染共) 4~5 級、摩擦 4~5 級であった。その他の繊維においては $COOH$ 基を有する染料の場合の洗たく堅牢度が悪かった他はカシミロン F 繊維に対する場合より若干劣る程度であった。

1 緒 言

1951 年 Kealy ら¹⁾ および Miller ら²⁾ によって発見されたフェロセンは、その特異な構造と芳香族性の故に各方面に研究が進められている。しかしながらフェロセン誘導体を合成繊維用染料として用いる試みは未だ一、二の例を見るのみである³⁾。

*1 本報を「金属錯塩染料に関する研究 (第 10 報)」とする。前報は木村、醍醐、黒木、小西、工化、68, 1815 (1965)。

*2 Mitsuo KIMURA, Shinya FUKUI, Nobuhiko KUROKI, Kenzo KONISHI 大阪府立大学工学部：堺市百舌鳥梅町。

1) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, 168, 1039 (1951)。

2) S. A. Miller, et al., *J. Chem. Soc.*, 1952, 632。

3) たとえば、I. K. Ushenk, et al., *J. General Chem. U. S. S. R.*, 33, 785 (1963)。

著者らは、フェロセンが芳香族のジアゾニウム塩と容易に縮合し、アリールフェロセンを生ずる⁴⁾ ことに着目し、二、三のアゾアリールフェロセンを合成し、モノアゾ染料としてアミラン (6-ナイロン)、カシミロン F、ビニロン、絹などの繊維を中性染浴から分散染色し、その染色性、堅牢度などを調べることにによってその染料としての適用性を検討した。

2 方法および結果

フェロセンの合成法には種々の方法があるが、著者らは *Organic Syntheses* 記載の方法⁵⁾ に従って次式によって合成した。

4) たとえば、V. Weinmyanov, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3012 (1955); G. D. Broadhead, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* 1955, 367 など。

5) “*Organic Syntheses*” 36, 34 (1956)。

表 1 アゾ化合物およびアゾアリアルフェロセン

No.	色 調	溶融分解点 (°C)	吸収スペクトル		実測値 (%)	窒 素 分 析 値 分 子 式	計算値 (%)
			$\lambda_{\max}$ (m μ)	ϵ ($\times 10^{-4}$)			
アゾ化合物	I	赤味茶 230~232 ^{a)}	289 485	1.065 1.365	13.93	C ₁₇ H ₁₃ N ₃ O ₂	14.43
	II	赤味茶 253~254 ^{b)}	274 468	3.265* 2.205	13.75	C ₁₇ H ₁₃ H ₃ O ₂	14.43
	III	茶 251~252 ^{c)}	299 535	1.515 2.990	—	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₂	19.18
	IV	だいだい 230~233	266 438	0.970 2.265	16.97	C ₁₆ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	17.18
アゾアリアルフェロセン	I-F	赤味茶 238~240	286 490	1.535 1.730	5.85	C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O ₂ Fe	6.03
	II-F	赤味茶 239~241	279 458	2.655 2.090	6.37	C ₂₇ H ₂₀ N ₂ O ₂ Fe	6.03
	III-F	こい茶 247~250	296 530	2.335 2.685	9.48	C ₂₆ H ₁₉ N ₃ O ₂ Fe	9.09
	IV-F	暗い茶 203~205	465	0.695	8.25	C ₂₆ H ₂₁ N ₃ O ₂ SFe	8.62

吸収スペクトルの測定は濃度 1/50000 mol/l, 溶媒エタノール (10% の DMSO を含む), 日立分光光度計 EPS-2 V 型を使用した。* 印は ϵ が大きいので 1/500000 mol/l で測定した。
 a) 文献値 223.5°C, "Beilstein", 16, I 327. b) 文献値 190°C, "Beilstein", 16, I 326.
 c) 文献値 252°C, "Beilstein", 16, 362, I 324, II 187.

次に *p*- および *m*-アミノ安息香酸, *p*-ニトロアニリン, *p*-アミノベンゼンスルホンアミドをそれぞれジアゾ化し, α -ナフチルアミンにカップリングせしめてアゾ化合物 (I)~(IV) を合成した (図 1)。

図 1

さらにこれらのアゾ化合物をニトロシル硫酸法によって, それぞれジアゾ化し, 窒素気流中で濃硫酸に溶かしたフェロセンと縮合せしめ, 活性アルミナクロマトグラフィーでアリアル化物を分離し, 収率 40~50% のアゾアリアルフェロセン (I-F)~(IV-F) および 5~10% のジアリアル化物と思われるものを得た。

図 2

アゾ化合物および得られたアゾアリアルフェロセン (I-F)~(IV-F) の色調, 溶融分解点, 紫外および可視吸収スペクトル測定結果 (極大波長 $\lambda_{\max}$ およびその波長での分子吸光係数 ϵ), 窒素分析結果は表 1 のとおりである。なお, 鉄の分析も試みたが試料の昇華性のため, いずれも, 満足な結果は得られなかった。

表 2 ジアリアル化物と思われるもの

No.	色 調	溶融分解点 (°C)	吸収スペクトル		実測値 (%)	窒 素 分 析 値 分 子 式	計算値 (%)
			$\lambda_{\max}$ (m μ)	ϵ ($\times 10^{-4}$)			
I-FD	暗い茶	>300	480	1.530	7.22	C ₄₄ H ₃₀ N ₄ O ₄ Fe	7.55
III-FD	暗い茶	216~218	294 528	3.015 4.080	11.22	C ₄₂ H ₂₈ N ₆ O ₄ Fe	11.38

また, これらの結果と比較するため, ジアリアル化物と思われるもののうち, たとえば I および III についてのものをそれぞれ I-FD, III-FD として表わし, 色調その他を表 2 に示す。

次に I-F~IV-F をモノアゾ染料として分散染色法により, 中性浴からアミラン, カシミロン F, ビニロン, 絹を染色した。比較のため, アゾ化合物およびジアリアル化物と思われるものも同様の方法でアミランおよびカシミロン F を染色した。これらの染色布の色調, 堅牢度試験結果は表 3 のとおりである。

3 実 験

3-1 フェロセンの合成

Organic Syntheses 記載の方法⁵⁾に従い, 無水塩化鉄 (III) FeCl₃ 81.3 g をテトラヒドロフラン 300 ml に溶かし冷却下に鉄粉 14.1 g を投入し, よくかきまぜ塩化鉄 (II) FeCl₂ を合成した。次に, ジシクロペンタジエンを加熱し, 52°C に保ったコンデンサー中を通して, 留出するシクロペンタジエンをドライアイスで冷却しながら 126 ml を秤取した。これをジエチルアミン 300 ml と共に窒素気流中でさきに合成した塩化鉄 (II) に加え反応せしめた。反応後減圧下に溶媒を留去し, 残分を熱石油

表 3 (a) アゾアリアルフェロセンの染色結果

No.	繊 維	色 調	堅 牢 度 試 験 結 果			
			日光 (級)	汚染 (級)	変退 色(級)	摩擦 (級)
I-F	アミラン	黄 味 赤	5	2~3	1	4
	カシミロン F	暗い赤紫	6	4~5	4~5	4~5
	ビニロン	黄 味 赤	4~5	2	1	4
	絹	赤味だいだい	3	2	1	5
II-F	アミラン	だいだい	4~5	2	2	4~5
	カシミロン F	こい赤紫	6	4	3	5
	ビニロン	黄味だいだい	4	1	2	4~5
	絹	だいだい	3~4	2	2	4
III-F	アミラン	こい 紫	5	4	4~5	3
	カシミロン F	紫 味 赤	5	5	5	4~5
	ビニロン	にぶ赤紫	5	4	3~4	3~4
	絹	灰味赤紫	3~4	4	4~5	4
IV-F	アミラン	赤味だいだい	3	3~4	4	5
	カシミロン F	紫 味 赤	5	5	4~5	4~5
	ビニロン	だいだい	5	3~4	3	5
	絹	だいだい	3~4	3~4	3~4	5

(b) アゾ化合物の染色結果

I	アミラン	赤	3~4	2~3	1	4
	カシミロン F	こい赤紫	6	4~5	4~5	4
II	アミラン	だいだい	5	2	2	5
	カシミロン F	こい赤紫	5~6	4	3	5
III	アミラン	暗い 紫	4	3~4	4	3
	カシミロン F	にぶ赤紫	5	4	4~5	3
IV	アミラン	こい 赤	3	3	3	4
	カシミロン F	暗い赤紫	6	4	4~5	4

(c) ジアリアル化物と思われるものの染色結果

I-FD	アミラン	赤	5	2	1	5
	カシミロン F	こい赤紫	5~6	4~5	4~5	5
III-FD	アミラン	暗い 紫	4~5	3~4	4	4~5
	カシミロン F	暗い赤紫	5	5	5	4~5

染色布の色調は日本色彩研究所「色の標準」(1954)に従って判定した。堅牢度試験結果のうち, 日光堅牢度は東洋理化 KK, フェードテスターによりブルースケールを退色標準にして判定した。洗たく堅牢度は JIS-K 4005(1951) 乙法 H-3 号により 90°C で 30 分間行ないグレースケールを標準にして判定した。摩擦堅牢度は JIS-K 4009 (1951) により予備試験機を用いて行ないグレースケールを標準にして判定した。

エーテルで抽出した。石油エーテルによる抽出は完全ではないので残りを水蒸気蒸留し、溜出する粗フェロセンを集め、さきに抽出した分と共に、アルコールから再結晶した。黄味だいたい色結晶, mp 171~172°C [文献値 173~174°C]。収量 85 g, 収率 61 %。

3.2 アゾ化合物 I~IV の合成

p-アミノ安息香酸および *m*-アミノ安息香酸についてはアルカリ水溶液中に亜硝酸ナトリウムと共に溶解し、これを酸水溶液中に氷冷下に滴下する方法により、また、*p*-ニトロアニリンおよび *p*-アミノベンゼンスルホンアミドについては、塩酸と亜硝酸ナトリウムを用いる常法によりそれぞれジアゾ化した。これを α -ナフチルアミンのエタノール溶液に加えてカップリングせしめ、生成したアゾ化合物をメタノールまたはアセトンから再結晶した。収率はいずれもほとんど定量的であったが、それぞれのアゾ化合物の色調その他は表1のとおりである。

3.3 アゾアリアルフェロセン I-F~IV-F の合成

Little らの報告⁶⁾ および Broadhead らの報告⁴⁾ を参照し、次のように行なった。すなわち、アゾ化合物それぞれ 1/50 mol [(I), (II), (III) いずれも 5.8 g, (IV) 6.5 g] を氷酢酸 60 g に溶かし氷冷下に亜硝酸ナトリウム 1.6 g を濃硫酸 15 g に溶かして作ったニトロシル硫酸を滴下し、ジアゾ化した。別にフェロセン 4 g (アゾ化合物に対する当量の 1.1 倍) を窒素気流中で濃硫酸 20 g に溶かした溶液へ上記ジアゾ化液を加え、氷冷下に 4~5 時間、さらに室温で 1 昼夜かきまぜ反応せしめた。反応後、生成物を水中に投入し過乾燥した (この際口液をアスコルビン酸で還元することにより未反応のフェロセンの大部分が回収される)。乾燥した沈殿を少量のジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解し、活性アルミナカラムに吸着せしめ、ベンゼンで展開すると、まず未反応のフェロセン (極微量) が、次いでフェロセンと縮合しなかったアゾ化合物が流出し、カラム中は 2 層に分かれるのでこれをそれぞれ取り出し、ソックスレー抽出器を用いてアセトンまたは氷酢酸で抽出し、カラムの下層部からアゾアリアルフェロセンを、また上層部からジアリアル化物と思われるものを得た。得られたアゾアリアルフェロセン I-F~IV-F の色調その他は表1記載のとおりである。

3.4 染色条件と使用した布

染色はいずれも 2% 染め、浴比 50:1、分散剤としてスコアロール No. 920 と数滴の DMSO を用い、中性浴でアミラン、

ビニロン、絹については 90°C, 1 時間、カシミロン F については 100°C, 1 時間行なった。

使用した布は東洋レーヨン (株) 100% アミラン平織布、旭化成工業 (株) 100% カシミロン F 平織布、倉敷レイヨン (株), 100% ビニロン平織布、市販 100% 絹デシン。

4 考 察

染色布の色調を繊維別にみると、カシミロン F に対してはいずれも赤紫色系であり、その他の繊維に対しては III-F が赤ないし紫色系であって、I-F, II-F, IV-F はいずれもだいたい赤いし赤色系であった。次に染着性は繊維別ではカシミロン F およびアミランの場合が良好であって、以下ビニロン、絹の順のものが多く、染料別ではアミラン、ビニロン、絹に対してはいずれも大差なく、僅かに III-F がすぐれていたが、カシミロン F に対しては I-F が最もすぐれ、以下 II-F, III-F, IV-F の順であった。このようにカシミロン F に対する結果が他の繊維に対する場合と異なっているのは、染着機構の違いによるものであらうと思われる。すなわち、アミラン、ビニロンなどの繊維に対しては分散染色による染着であるのに対し、

カシミロン F に対してはフェロセンがアリアル化されることによって生じたフェロセニル基中の Fe⁺ (図3) がカシミロン F 繊維中の酸性基とイオン結合

図 3

することによって染着するのであらうと思われる。

次に堅ロウ度試験結果はいずれも比較的良好であったが、I-F および II-F についての洗たく堅ロウ度はアミラン、ビニロン、絹の各繊維では 1~2 級と良くないのに反し、カシミロン F では非常に良好な結果 (4~5 級) を与えた。その他についても一般にカシミロン F に対する場合が良好であり、アミランに対する場合が同等またはこれに次ぎ以下ビニロン、絹の順のものが多かった。

また、これらの結果をアゾ化合物 I~IV の場合と比較してみると、染料 I-F~IV-F はフェロセニル基という大きな置換基を導入したにも拘らず、染着性、堅ロウ度共いづれも同程度であり、堅ロウ度についてはアゾ化合物の場合よりも改善されたものが多かった (例えば I-F, III-F のアミランに対する場合など)。

終りに試料の御提供を頂いた旭化成工業 (株)、東洋レーヨン (株)、倉敷レイヨン (株) に深い感謝の意を表する。

6) W. F. Little, A. K. Clark, *J. Org. Chem.*, 25, 1979 (1960).