2-メチルイミダゾールをカップリング成分とするアゾ染料^{*1}

(昭和44年10月2日受理)

小松紀陸^{*2}・長沢啓作^{*3}・小西謙三^{*2}・黒木宣彦^{*2}

2-メチルイミダゾールに種々の芳香族アミンのジアゾ化合物をアルカリ中でカップリングすることによりアゾ染料を合成し、金属塩改質ポリプロピレン繊維および未改質繊維に染色した。イミダゾール環を含んだアゾ化合物は Fargher と Pyman によって合成されたが、染料として繊維の染色に用いられなかった。ニッケルおよび亜鉛塩改質繊維は濃色に、黄味茶、オリブ、黄味赤、茶紫に染色され、特にニッケル塩改質繊維は耐光性、洗たく、ドライクリーニングおよびまさつ堅ろう度がすぐれていた。しかし未改質繊維は染色されなかった。亜鉛塩改質繊維はニッケル塩改質繊維よりも鮮明に染色されたが、耐光性は非常に劣っていた。このように3種類の繊維はそれぞれ染色物の色調、堅ろう度および染料の染着性が異なっていた。これらの事実は金属塩改質ポリプロピレン中でそれらの染料が金属とキレートを生じていることを示している。

イミダゾール環は塩基性窒素原子を持っているため、それらの染料はカチオン染料としてカンミロンFに染色できる。モノアゾ染料は染着性は劣るが、ジスアゾ染料のなかには染着性がよく、耐光性およびその他の堅ろう度のすぐれたものがあつた。

1 緒 言

イミダゾール類はアルカリ溶液中でジアゾニウム塩の攻撃を受けて、アゾ化合物を生ずることは、古くから知られていた¹⁾が、Pauly²⁾ および Pyman³⁾ によってそれらのアゾ化合物はC-アゾ体であり、アリアルアゾ基の導入位置が調べられた。すなわち、2-位がアルキルあるいはアリル基で置換されたイミダゾールは4あるいは5-位にカップリングが起こり、モノアゾおよびジスアゾ化合物を生ずると報告されている。しかし今日までそれらのアゾ化合物は染料として繊維の染色に用いられておらず、染料としての性質はまったく知られていない。

またイミダゾール類は遷移金属イオンと錯体を生ずることが知られており、Ni²⁺とはpH13.39ではNi(Im)₂ (Im =)、pH 7.5~9.75では[Ni(Im)₆]Cl₂・4H₂Oが生成し⁴⁾、Zn²⁺とは2:1型錯体⁵⁾を生成することが報告されている。イミダゾール環にアゾ基を導入した2-アルキル-4(5)アリアルアゾイミダゾール類も金属とキレートを生ずると考えられるので、金属塩改質ポリプロピレン繊維の染色に用いて、染料としての適用性を検討した。ニッケルおよび亜鉛塩改質ポリプロピレン繊維に染色した結果、濃色に染色され、堅ろう度のすぐれた染色物がえられた。一方、金属塩を含まない未改質繊維には、ほとんど染色されなかった。

イミダゾール環は塩基性窒素原子を持っており、そのpK_bは6.9であり、2-メチルイミダゾールは7.8⁶⁾である。合成した染

料の塩基度は2-メチルイミダゾールよりも小さいが、1%酢酸中ではプロトン化されている(染料のpH滴定の結果から、染料(II)の70wt%ジオキサン水溶液中でlog K_b=5.15である⁷⁾)ので、カチオン染料として用いることができと思われる。カンミロンFに酸性染色をおこない、染色性および堅ろう度を検討した。

2 実験方法

2.1 染料の合成

芳香族アミン5種類をそれぞれ常法によりジアゾ化し、アルカリ水溶液中で2-メチルイミダゾールとカップリングせしめ、アルコール、ベンゼンなどから再結晶してモノアゾ染料(I)~(V)をえた。

p-メチルアニリン、p-クロルアニリンからは対称型のジスアゾ染料(VI)、(VII)、非対称型の(VIII)をえた。

これらの染料の収率、精製溶媒および性質を表1に示した。

染料(VI)はR.G.Fargher⁸⁾らによって合成されており、無水エノタールから再結晶すると融点(分解)200°Cであり、含水アルコールからは真空中60°Cの乾燥によって2.2%の水を失い、急に熱すると135°Cで融け、ゆっくり熱すると135°Cで軟

7) 小松紀陸, 安藤虎彦, 片山 明, 黒木宣彦, 日本化学会第22年会(1969)発表。

*1 この報文を「イミダゾール環を含むアゾ染料に関する研究(第1報)」とする。

*2 Kiroku KOMATSU, Kenzo KONISHI, Nobuhiko KUROKI 大阪府立大学工学部応用化学教室：堺市百舌鳥梅町。

*3 Keisaku NAGASAWA 旭化成工業株式会社：静岡県富士市鮫島。

1) O. Wallach, *Ann.*, 235, 233 (1886).

2) H. Pauly, *Z. phys. Chem.*, 42, 508 (1904).

3) R.G. Fargher, F.L. Pyman, *J. Chem. Soc.*, 115, 217 (1919); F.L. Pyman, G.M. Timmis, *ibid.*, 123, 494 (1923).

4) G. Weitzel, *Angew. Chem.*, 68, 566 (1956).

5) J. Brigando, *Chem. Abst.*, 59, 7148 (1963).

6) D.D. Perrin, "Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solutions", Butterworths, London, 1961.

表 1 合成した染料の収率, 性質

染料 番号	収率 (%)	精製溶媒	融点℃ (未補正)	メタノール中		窒素分析値 %	
				$\lambda_{\max} m\mu$	$\epsilon \times 10^{-4}$	N _{cal}	N _{obs}
I	78	エタノール	310 以上	370	2.69	30.53	30.30
II	100	ベンゼン	177~177.5(分解)	348	2.75	28.00	27.70
III	100	メタノール	189~190(分解)	349	2.59	23.40	25.62
IV	100	ベンゼン	183~183.5(分解)	350	2.64	21.13	21.05
V	52	エタノール	193(分解)	363 486	1.56 0.90	27.7	27.7
VI	69 ^a	ベンゼン ^b	122~123	417	2.68	26.42	26.31 ^c
VII	74 ^a	ベンゼン ^b	75~120	419	2.45	24.82	24.49 ^d
VIII	75 ^a	ベンゼン ^b	98~105	—	—	23.40	21.90

a) モノアゾ染料からの収率.

b) アルミナのカラムクロマトグラフを用いて精製.

c) 計算値 C 67.30%, H 5.66%; 分析値 C 67.69%, H 5.43%.

d) 計算値 C 60.27%, H 4.43%; 分析値 C 60.47%, H 4.20%.

化し, 190°C で融けると報告されている。われわれはベンゼンから再結晶して融点 (分解) 183~183.5°C (未補正) をえた。

ジスアゾ染料 (VI)~(VIII) は, モノアゾ染料 (II), (III) を NaOH 性メタノール水溶液中で *p*-メチルベンゼンジアゾニウム塩, あるいは *p*-クロルベンゼンジアゾニウム塩とカップリングすることにより合成し, アルミナのカラムクロマトグラフを用いて精製した。しかし (VIII) は満足な窒素分析値をうるまで精製できなかった。

2.2 染色法

合成した染料 (I)~(VIII) をそれぞれ未改質, ニッケル塩改質および亜鉛塩改質ポリプロピレン繊維に対し 4% 濃度で, 染料と等量の Demol N (花王) を用いて浴比 50:1 で, 100°C, 90 分間分散染色をおこない, 1% 石けん液で浴比 50:1, 30 分間, 80°C でソーピングをおこなった。

カシミロンFに対しては 4% 染めで, 1% 酢酸中浴比 50:1, 95°C, 30 分間染色しポリプロピレン繊維と同様にソーピングをおこなった。

2.3 染色試験法

色調: 「色の標準」(販団法人・日本色彩研究所) にもとづいて肉眼で判定した。

染色性: 染色量を肉眼で判定したもので, 濃く染色しているものを 5 とし, 5 段階にわけて表示した。

耐光堅ろう度: 東洋理化学工業 KK 製 FA-1 型フェードオメーターをもちい, 標準青色染布の変退色との比較により級数を判定した。

洗たく堅ろう度: 透付布としてもめんとポリプロピレン布を用い, 石けん 0.5%, 炭酸ソーダ 0.2% を含む洗たく液中で浴比 50:1, 95±2°C で 30 分間洗たくする。カシミロンFの場合は透付布としてもめんおよびカシミロンFを用い, 他はポリプロピレンと同じ条件でおこなった。

ドライクリーニング堅ろう度: 洗たく堅ろう度試験片と同じ試験片を用い, トリクロルエチレン中, 浴比 40:1 で温度 25±2°C で 30 分間処理し, 60±2°C の乾燥器中で乾燥した。

まさつ堅ろう度: 染色した糸を直径 1.5 cm, 長さ 20 cm のガラス棒の先端に巻きつけ, 白もめん 5 cm の間を 5 回往復まさつし, もめん上の汚れを標準灰色色標 2 と比較して級数を判定した。

3 染色結果

染色結果を表 2 に示す。

ポリプロピレン繊維に対して, モノアゾ染料は未改質繊維には

表 2 染色結果

染料	繊維	色調	染色性	耐光	堅ろう度			
					洗たく		ドライクリーニング	
					変退色	汚染	変退色	汚染
I	未改質	灰味赤	1	—	—	—	—	—
	Ni	黄茶	4	5	5	5	5	5
	Zn	黄緑	3	2	5	5	5	5
II	カシミロンF	黄茶	2~3	2	4	4	5	5
	未改質	黄味灰	1>	—	—	—	—	—
	Ni	うすいオリブ	3	6>	5	5	5	5
III	Zn	うす黄緑	3	1	5	5	5	5
	カシミロンF	うす黄	2~3	2	5	5	5	5
	未改質	ピンク灰	1	—	—	—	—	—
IV	Ni	明るいオリブ	4	5	5	5	5	5
	Zn	黄緑	3	1	5	5	5	5
	カシミロンF	うす黄茶	2~3	2	4	4	5	5
V	未改質	ピンク白	1>	—	—	—	—	—
	Ni	明るいオリブ	4	5	5	5	5	5
	Zn	黄緑	3	2	5	5	5	5
VI	カシミロンF	うす黄茶	2~3	2	5	5	5	5
	未改質	黄味灰	1	—	—	—	—	—
	Ni	黄味赤	4~5	6	5	5	5	5
VII	Zn	黄味赤	3~4	3~4	5	5	5	5
	カシミロンF	黄	2~3	2	4	4	5	5
	未改質	ピンク	1>	—	—	—	—	—
VIII	Ni	茶紫	5	6<	5	4	5	3
	Zn	黄味赤	4	3	5	5	5	3
	カシミロンF	だいたい色	4	4~5	5	4	5	4
IX	未改質	にぶ赤味だいたい	3	1	4	4	3	3
	Ni	茶紫	5	6<	5	5	5	3
	Zn	黄味赤	4~5	3	5	4	5	4
X	カシミロンF	だいたい色	4~5	5~6	5	5	5	5
	Ni	茶紫	5	6<	5	5	5	4
	Zn	黄味赤	4~5	3	5	4	5	4

未改質, Ni, Zn はそれぞれ未改質ポリプロピレン繊維, ニッケル塩, 亜鉛塩改質ポリプロピレン繊維を表す。

— は染色性が悪いので堅ろう度試験をおこなわなかった。

汚染程度しか染色されないが, ニッケル塩改質繊維に濃色に染まり, 亜鉛塩改質繊維はニッケル改質繊維より少し劣っている。色調は黄系の茶, みどり, オリブ色で, ニッケル改質繊維は亜鉛改質繊維よりも深い色調である。アゾ基のオルソ位に水酸基を持つ染料 (V) は他の染料と異なる色調を示し, 赤色である。耐光性はニッケル改質繊維に対してすぐれており, 染料 (II) は 6 級以上である。しかし亜鉛改質繊維には弱く 1~2 級で, 耐光性の強い染料である (V) で 3~4 級である。洗たく, ドライクリーニング堅ろう度はすべて 5 級と非常にすぐれている。

ジスアゾ染料はモノアゾ染料より濃色に染まり, 色調も深くなっている。耐光性はすぐれているが, 洗たく, ドライクリーニング堅ろう度およびまさつ堅ろう度に 3 級, 4 級のものがあり, モノアゾ染料より劣っている。

カシミロンFに対してモノアゾ染料は染色性, 耐光性ともに悪いが, ジスアゾ染料の (VI) は濃いだいたい色に染まり, 耐光性は 5~6 級であり, 他の堅ろう度もすべて 5 級と非常にすぐれている。

4 実験

2-メチル-4(or 5)-4'-ニトロフェニルアゾイミダゾール (I) の合成 2-メチルイミダゾール 1g を水 50 ml にとかし, 常法によりジアゾ化した *p*-ニトロベンゼンジアゾニウム塩を加え, アンモニア水を少しずつ滴下していくと赤紫色の沈殿を生ずる。収量 1.8g, エタノールから再結晶して精製物 0.9g を得た。

2-メチル-4(or 5)-4'-ブロムフェニルアゾイミダゾール (IV) の合成 2-メチルイミダゾール 1g を炭酸ナトリウム 15g を含

んだ水 100 ml にとかし、*p*-ブロムベンゼンジアゾニウム塩を滴下し、一夜放置する。粗製物 2.7 g を得た。ベンゼンから再結晶して 1.1 g の黄茶色針状結晶を得た。(II), (III) も (IV) と同様にして合成した。

2-メチル-4(or 5)-2'-オキシフェニルアゾイミダゾール (V) の合成 2-メチルイミダゾール 6.5 g (0.075 mol) と水酸化ナトリウム 12 g を、水 150 ml に溶解し、*o*-アミノフェノール 5.5 g (0.05 mol) を常法によりジアゾ化した液を 10°C 以下で加え、1 時間後酢酸で中和し、ろ過、水洗し、乾燥する。赤茶色沈殿 5.2 g を得た。この沈殿を 2.5% 塩酸で氷冷下に抽出し、抽出後すみやかに炭酸ナトリウムで中和して赤橙色沈殿 2.2 g を得た。エタノールから再結晶して赤橙色針状結晶 1.3 g を得た。

2-メチル-4,5-ビス-4'-メチルフェニルアゾイミダゾールの合

成 染料 (II) 4 g をメタノール 100 ml と水 40 ml に水酸化ナトリウム 3 g を含んだ液にとかし、*p*-トルイジン 0.02 mol のジアゾニウム塩を氷冷下に滴下する。赤色沈殿をろ過、水洗、乾燥して mp 125~140°C の粗製物をえた。収率 69%。このベンゼン溶液を活性アルミナのカラムクロマトグラフを通し、赤茶色部分をメタノールで抽出すると窒素分析値が 22.52% のものが得られた。この操作を 2 回くり返すことにより窒素分析値が 24.76% のもの 1.3 g を得た。メタノールから再結晶して、赤色結晶 0.2 g を得た。

(昭和 42 年 4 月、日本化学会第 20 年会講演)

イミダゾール化合物を御提供下さいました東邦レーヨン株式会社に厚く感謝します。

2,4-, 2,5-ジメチルイミダゾールをカップリング成分とするアゾ染料^{*1}

(昭和 44 年 10 月 2 日 受理)

小松 紀陸^{*2}・改森 道信^{*3}・小西 謙三^{*2}・黒木 宣彦^{*2}

2,4-, 2,5-ジメチルイミダゾールに種々の芳香族アミンのジアゾ化物をカップリングしてアゾ染料を合成し、金属塩改質ポリプロピレン繊維に染色した。未改質繊維には染まらず、ニッケルおよび亜鉛塩改質繊維には濃色に染まり、特にニッケル塩改質繊維は耐光性、洗たく、ドライクリーニングおよびまさつ堅ろう度がすぐれており、亜鉛塩改質繊維は耐光性が劣っていた。2-メチルイミダゾールからの染料と比べて色調が深くなり鮮明であった。

pH による吸収スペクトルの変化を測定した結果、アゾ基のオルト位の水酸基は解離しやすく、中性付近ではニッケルと 1:2 型錯体を生成し、また水酸基を持たない染料は 1:4 型を生成することが連続変化法により測定された。

カシミロン F に酸性染色した結果、2-メチルイミダゾールからの染料よりも染色性、耐光性ともに 1 級ほどよくなっているが、耐光性は 3 級であった。

1 緒 言

イミダゾール環を持つアゾ化合物は報告されている¹⁾が、今まで染料として染色には用いらなかった。われわれは、前報で 2-メチルイミダゾールをカップリング成分とするアゾ染料を合成し、初めて繊維の染色に用いて染色物の色調、堅ろう度などを検討した。金属塩改質ポリプロピレン繊維に染色した結果、すぐれた染色性を持ち、その堅ろう度も非常にすぐれていた。またそれらの染料が繊維中で金属とキレートを生じて固着されることがわかった。

2-メチルイミダゾールはカップリング位置を 2 個持っているため、ジスアゾ化合物を生じて、また *o*-アミノフェノール類とのカップリングの場合は生成量が少なく精製が困難であった。*o*-アミノフェノールとの染料だけが単離、精製が可能であった。2,4-ジメチルイミダゾールはカップリング位置が 1 つであり、電子供

給性であるメチル基のために、カップリング能力は大きくなり、種々の *o*-アミノフェノール類とのカップリングが可能であった。

イミダゾールの pK_b は 6.9 であり、メチル基の導入により 2-メチルイミダゾールの pK_b は 7.8、2,4-ジメチルイミダゾールは 8.4 となり塩基性は増大する²⁾。このようにイミダゾールの塩基性に与えるメチル基の効果は大きく、われわれは色調、染色性、堅ろう度と与えるメチル基の影響を検討した。

合成したアゾ染料が繊維中でニッケルおよび亜鉛とキレートを生成することは染色結果の色調、堅ろう度から確かめられたが、その金属キレートの構造は明らかでない。G. Schetty³⁾ は (A)

*1 この報文を「イミダゾール環を含むアゾ染料に関する研究-第 2 報」とする。

*2 Kiroku KOMATSU, Kenzo KONISHI, Nobuhiko KUROKI 大阪府立大学工学部応用化学教室：堺市百舌鳥梅町。

*3 Michinobu KAIMORI 鐘ヶ淵紡績株式会社：大垣市室村町。

1) R. G. Fargher, E. L. Pyman, *J. Chem. Soc.*, 115, 217~260 (1919).

2) D. D. Perkin, "Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solutions", Butterworths, London, 1961.

3) G. Schetty, *Helv. chim. Acta*, 51, 505~512 (1968).