を示し、水表面にコンパクトにつまて表面エネルギーを低下させるものと思われる。またこのような配向性を考えるならば、Kanner ら⁷⁾の合成したポリシロキサン系非イオン活性剤が比較的小さなミセルを形成するという実験結果もうまく説明がつく。つまり $(\text{CH}_3)_3\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_4(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16.5}\text{CH}_3$ がミセルを形成する場合の会合数は 3.4, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{7.2}\text{CH}_3$ の場合 4.7 であり、通常非イオン活性剤の場合よりかなり小さくなっているのは、シロキサンの配向性に大いに影響されるからである。

一方、前報で著者らが合成したシルメチレン系²⁾、およびシラ

ン系非イオン界面活性剤¹⁾の水溶液の表面張力低下能が末端トリメチルシリル化物^{3,4)}のそれと大差なく、シルメチレン鎖長、シラン鎖長は表面張力低下能に大きな影響を与えないことより、これらの水表面への配向性は、通常の炭化水素系活性剤と同じように、CMC 付近では疎水基が水表面で直立しているものと考えられる。

最後に本研究の物性測定に御協力いただきました第一工業製薬株式会社中央研究所小西 亮所長はじめ研究部の方々に謝意を表します。

増白剤としてのクマリン誘導体のケイ光性^{*1}

(昭和 44 年 10 月 17 日 受理)

梅 本 弘 俊・北 尾 悌 次 郎・小 西 謙 三^{*2}

ポリアミド繊維用ケイ光増白染料の研究に関連して、クマリン誘導体のケイ光性ならびに光安定性(耐光性)におよぼす化学構造の影響を調べた。4-メチル-7-置換アミノクマリン類(I)のケイ光性は7位の置換アミノ基の塩基度によって大きく左右されるけれども、ポリアミド繊維上における耐光性にはこの塩基度の影響は認められない。また、4-メチル-7-ジエチルアミノクマリンの3位に置換フェニル基を導入した場合には、3位未置換化合物(I)に比べて、著しく耐光性を向上することができる。これらの事実と以前の結果から、これらクマリン型ケイ光増白染料の光退色反応は光二量化機構で進むことを示唆した。

1 緒 言

クマリン誘導体のケイ光性については Wheelock の報告から、4,5,6-特に7位に電子供与性基を、また3位に電子吸引性基を導入すればケイ光波長は長波長側に移り、ケイ光強度も増大するといわれている¹⁾。事実、市販クマリン型ケイ光増白染料の化学構造をみるといずれも Wheelock の説に矛盾していないようである。しかし、これら化合物の耐光性と化学構造の関係についてはまったくわかっていない。たとえば、ポリアミド用増白染料である Leucophor WS (I) は非常にすぐれたケイ光性を示すものの耐光性はきわめて低く、Tinopal ET (II) は (I) に比べて耐光性にはすぐれるがケイ光性は劣る。一方、Blankophor ACF (III)

も耐光性にはすぐれるがケイ光性は劣り、しかもこの染料はアクリル用増白剤であってポリアミドの増白には適さないとされている³⁾。本研究はポリアミド用ケイ光増白染料の合成知見に関連して、クマリン誘導体のケイ光の光退色機構についての一考察を試みたものである。

7-置換アミノクマリン類の光退色における化学変化を化合物 (I), (II), および (III) の耐光性に基づいて推測すると次の3つの可能性が挙げられる。すなわち、第一の可能性は光酸化にとも

*1 本研究を「合成繊維用ケイ光増白染料に関する研究(第13報)」とする。第12報は T. Maruyama, N. Kuroki, K. Konishi, *Bull. Univ. Osaka. Pref.*, A, 13, 135 (1964)。

*2 Hirotooshi, UMEMOTO, Teijiro KITA, Kenzo KONISHI 大阪府立大学工学部応用化学教室：堺市百舌鳥梅町。

1) C. E. Wheelock, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1348 (1959)。

2) 岡崎光雄, 八木 昇, 脇坂芳文, 有機合成化学, 26, 155 (1968)。

3) 小西謙三, 丸山雄士, 平野正俊, 染色工業, 16, 577 (1968)。

なり退色過程である。Giles によると染料の光退色は一般に酸化反応に起因して起こり、還元反応に基づく退色は基質が染料より酸化され易い場合とか、酸素欠如の条件下に限定される⁴⁾。したがって電子供与性基である 7-位置換アミノ基がたとえば酸化されて *N*-オキンドになると仮定すると逆に電子吸引性基として働き、増白効果の減少をもたらすことになる。第二の可能性としてはラクトン環の光解離⁵⁾にともなうクマリン骨格の開裂による退色過程である。第3の可能性はこれらクマリン誘導体が光励起によって3-4位において、2分子が結合してシクロブタン環を形成する、いわゆる二量化⁶⁾によって共役系の減少を来とし、ケイ光を失う過程である。実際、クマリン型ケイ光増白染料の光退色過程においてこれらの可能性のうちいずれの因子が主として寄与しているかを知るのに、著者らはここで3つのアプローチを考えた。第1のアプローチは光酸化に関するものである。もし光酸化にともなう退色が主要因であるならば、7-位アミノ基の塩基度が増大すればそれに応じてアミノ基の酸化反応が促進され、したがって対応化合物の耐光性がそれだけ低下するはずである。また逆にこの可能性が大きな因子となっていないならば、塩基度の異なるこれら化合物間における耐光性の差異が認められないはずである。また第二のアプローチは光解離に関するものである。この場合にはクマリン誘導体の光退色に対応するチオクマリン誘導体やカルボスチリル誘導体のそれと比較すれば、光解離に対する反応様式の相違や難易性にともなう耐光性の差異が認められるかもしれない。そして第三のアプローチは光二量化に対する妥当性の検討である。クマリンやイソクマリン類の光二量化反応は光化学の分野ではよく知られており、光二量体の化学構造や立体化学なども詳細に研究されている⁶⁾。溶液中と繊維上の反応は同一ではないにしても、ここではクマリン型ケイ光増白染料の光二量化を妨げるような構造改変によってもとの化合物より耐光性が向上するかどうかを調べればよいわけである。もしこのような構造改変にともなう耐光性の改良が得られなければ、光二量化反応が退色過程における光化学変化の主たる要因ではないと思われる。

2 結果および考察

2.1 4-メチル-7-置換アミノクマリンのケイ光性と耐光性（アプローチ1）

光酸化にともなう退色機構の妥当性を検討する一方法として、7-置換アミノクマリンのアミノ基の塩基度に着目して関連化合物を合成し、これら誘導体のケイ光性と耐光性について考察した。

4-メチル-7-置換アミノクマリンは次のようにして合成した。すなわち、レゾルシンに種々のアミンを作用させて、*m*-置換アミノフェノールとし、ついで Pechmann 反応によってクマリン誘導体を得る方法である。なお反応に供したアミンとしてはアニリン、モルホリン、ベンジルアミン、*n*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、*iso*-ブチルアミン、モノエチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジエチルアミン、ピロリジンおよびピペリジンである。

- 4) C. H. Giles, 第 11 回染色化学討論会 (1969); 小西謙三, 北尾梯次郎, 染色工業, 17, 394 (1969).
- 5) たとえば, J. G. Calvert, J. N. Pitts, Jr., "Photochemistry", John Wiley & Sons Inc. (1967) p. 440.
- 6) たとえば, A. Schönberg, "Preparative Organic Photochemistry", Springer-Verlag, New York Inc. (1968) p. 85.

表 1 7-置換アミノ-4-メチルクマリンの吸収およびケイ光スペクトル

Dye No.	X	融点 (°C)	吸収スペクトル		ケイ光スペクトル	
			$\lambda_{\max}$ (m μ)	ϵ ($\times 10^{-4}$)	$F_{\max}$ (m μ)	RI
1-1	-H	83~84	{ 274 310	{ 1.2 1.1	404	1.5
1-2	-OH	185~186	324	1.4	{ 445 471	{ 6.0 6.4
1-3	-OCH ₃	157~159	322	1.5	449	1.5
1-4	-NH ₂	221~222	355	1.8	430	132
1-5	-NH-	175~176	{ 271 374	{ 1.4 2.8	449	0.5
1-6	-N-	126~128	354	1.7	454	85
1-7	-NHCH ₂ -	170~172	365	2.2	440	112
1-8	-NH(CH ₂) ₃ CH ₃	121~123	368	2.4	443	143
1-9	-NHC(CH ₃) ₃	264~267	394	2.2	465	57
1-10	-NHCH ₂ CH(CH ₃) ₂	144~145	370	2.3	443	122
1-11	-NHC ₂ H ₅	150~152	368	2.3	440	118
1-12	-NH-	175~177	373	2.2	445	122
1-13	-N(C ₂ H ₅) ₂	70~72	376	2.6	456	100
1-14	-N-	183~184	376	2.5	453	141
1-15	HCl-N-	198~200	366	2.1	457	102

このようにして合成した誘導体は再結晶あるいはアルミナカラムクロマトグラフ法によって精製し、元素分析によって確認した。これらの化合物は固体状態でブラックライト照射下、淡紫〜黄色のケイ光を有しており、エタノール溶液中の吸収およびケイ光スペクトル測定結果を表1に示した。なお測定試料の濃度は $1/(5 \times 10^4)$ mol/l とし、励起光には 365 m μ の光を用い、ケイ光強度は化合物 (1-13; Leucophor WS 相当化合物) の強度を 100 とした時の相対値で表わした。合成した 4-メチル-7-置換アミノクマリン類は 350~380 m μ の間に吸収極大波長を有し、ケイ光極大波長が 340~465 m μ の領域に存在するところから、ケイ光増白染料としての必要条件を満足している。そしてケイ光強度の大きい化合物、たとえば (1-8), (1-14), (1-12), (1-11) ではケイ光極大波長と吸収極大波長の差異がそれだけ小さくなっており、吸収したエネルギーを光エネルギーへ変換する確率が高いものと解釈される。なおケイ光増白染料の酸およびアルカリ堅ろう性に関連して、これら化合物のケイ光強度におよぼす pH の影響を示すと図1のようになる。これによると 7-オキシクマリン (1-2) は pH 変化にともなうイオン化によってケイ光が著しく左右される

図 1 7-置換アミノ-4-メチルクマリンのケイ光におよぼす pH の影響

●: (1-2), ○: (1-8), ●: (1-13), ●: (1-14), ○: (1-11)

のに対して、7-置換アミノクマリン誘導体はかなり広い pH 範囲で安定であるのみならず、2, 3 の化合物は Leucophor WS 相当化合物 (1-13) より全領域にわたって強いケイ光強度を示すことがわかる。

次に、これらの化合物を用いてアミランなどを増白処理した結果を表 2 に示す。染色濃度は 0.4% owf, 励起光は 365 mμ, そしてケイ光強度は化合物 (1-13) を用いてアミランを pH 4 で増白処理したものの強度を 100 とした時の相対値で表わした。ここでは各化合物の基質に対する染色性の因子が関与するにもかかわらず画一的取扱いのため溶液スペクトルの結果と比べて、また染色条件によってかなり増白染色結果に差異が認められる。ちなみに他の基質上におけるこれら化合物の増白効果を調べると、アセテート上ではかなり良好な結果 (表 2) が得られたが、ビニロンとカシミア上での増白には適さなかった。

表 2 7-置換アミノ-4-メチルクマリンのアミランおよびアセテート上の増白効果

Dye No.	アミラン (pH 6.5)		アミラン (pH 4.0)		アセテート (pH 6.5)	
	$F_{\max}$ (mμ)	RI	$F_{\max}$ (mμ)	RI	$F_{\max}$ (mμ)	RI
1-5	457	48	456	47(59)	445	49
1-6	430	40	432	65	438	29
1-7	432	78	433	83	432	54
1-8	437	82	438	61(73)	436	80
1-9	459	21	457	24	460	8
1-10	438	61	438	60	436	94
1-11	436	68	436	83	434	87
1-12	440	57	437	76	439	24
1-13	442	70	440	100	446	76
1-14	443	88	445	85	448	64
1-15	442	77	442	74	447	66

() は染色濃度 0.2% owf, 他は 0.4% owf.

そして、以上のようにして得られた増白布について、カーボンアーク灯退色試験機中で照射を行ない、そのケイ光極大波長におけるケイ光強度の低下を測定し、これら化合物の耐光性を比較した。すなわち、照射前のケイ光強度をおのおの 100 とし、0.5, 1 および 2 時間照射後のケイ光強度の相対値を評価の対象として表 3 に示す。これによると、アセテート上では化合物 (1-6) がかなり良好な耐光性を示したのに対し、アミラン上での耐光性はすべて化合物 (1-13) の結果と同程度であり、ほとんど大差は認められない。ここでこれら化合物の塩基度のデータが必要となる。しかし残念ながらこれらのデータは入手できないので、便宜上置換アニリン誘導体の pK_a 値⁷⁾ に化合物の塩基度が近似すると考えて、再整理すると表 4 のようになる。なお、耐光性は表 3 のアミラン上における 2 時間照射後のケイ光強度の平均値である。これによると、塩基度にはかなりの差異が認められ、これらの化合物のケイ光強度にはたしかに塩基度の最適範囲があり、増白効果にも差異があるにもかかわらず、増白アミラン布の耐光性には塩基度の影響はほとんど認められていない。したがって光酸化にともなう退色機構の妥当性は一応除外することができる。

7) D. D. Perrin, "Dissociation Consts. of Org. Bases in aq. Solns", Butterworths, London (1965).

表 3 7-置換アミノ-4-メチルクマリンのアミランおよびアセテート上における耐光性

Dye No.	アミラン (pH 6.5) 照射時間後における RI				アミラン (pH 4) 照射時間後における RI				アセテート (pH 6.5) 照射時間後における RI			
	0 (hr)	0.5	1	2	0	0.5	1	2	0	0.5	1	2
1-5	100	29	18	10	100	30	19	10	100	46	23	12
1-6	100	56	38	15	100	87	58	22	100	100	93	81
1-7	100	40	27	12	100	43	29	14	100	67	43	25
1-8	100	57	45	25	100	59	46	25	100	86	62	45
1-9	100	78	54	27	100	75	56	27	100	36	41	36
1-10	100	60	47	25	100	61	47	23	100	81	60	42
1-11	100	63	49	28	100	63	48	26	100	89	63	44
1-12	100	69	54	27	100	59	45	24	100	83	64	50
1-13	100	61	45	25	100	62	49	22	100	88	62	52
1-14	100	56	46	22	100	58	45	21	100	81	60	45
1-15	100	71	52	28	100	68	47	24	100	93	73	63

表 4 7-置換アミノ-4-メチルクマリンの塩基度とアミラン上における耐光性

Dye No.	X	pK _a ⁷⁾		RI		耐光性
		X-H	X-	Soln	Fibre	
1-5	-NH-C ₆ H ₅	4.62	0.79	0.5	47	10
1-6		8.36	—	85	65	19
1-7	-NHCH ₂ C ₆ H ₅	9.34	—	112	83	13
1-8	-NH(CH ₂) ₃ CH ₃	10.43	5.12	143	82	25
1-9	-NHC(CH ₃) ₃	10.45	7.00	57	24	27
1-10	-NHCH ₂ CH(CH ₃) ₂	10.56	4.43	122	60	24
1-11	-NHC ₂ H ₅	10.63	5.12	118	83	27
1-12	-NH-C ₆ H ₁₁	10.64	5.60	122	76	26
1-13	-N(C ₂ H ₅) ₂	10.98	6.61	100	100	24
1-14	-NC ₄ H ₈	11.11	—	141	85	22
1-15	-NC ₅ H ₁₀	11.22	—	102	74	26

2.2 アプローチ 2

光解離にともなう退色機構に対する妥当性の検討は 7-置換アミノクマリン誘導体の耐光性を対応するチオクマリン誘導体やカルボスチリル誘導体のそれと比較するのも一方法であると思われる。チオクマリン誘導体については目下検討中であるけれども、著者らはさきに⁸⁾アゾール環やピラゾリン環を 7-位に有するクマリンおよびカルボスチリル誘導体を合成して、アミラン上におけるケイ光性と耐光性を検討している。これによると、これら化合物の耐光性はいずれも化合物 (1-13) の耐光性と同程度であり、両系列における差異は認められていない。したがって光解離の可能性は対象化学変化においてあまり重要な役割をはたしていないように思われる。もちろんラクトン環の加水分解にともなうクマリン骨格の開裂過程の可能性も同様に考えられる。

2.3 3-(4'-置換フェニル)-4-メチル-7-ジエチルアミノクマリンのケイ光性と耐光性 (アプローチ 3)

光二量化にともなう退色機構の妥当性を検討する一方法として、3-(4'-置換フェニル)-4-メチル-7-ジエチルアミノクマリン誘導体を合成し、これらのケイ光性と耐光性について考察した。

クマリン二量体では 4 種の立体異性体がよく知られている⁹⁾の、3-クロルクマリン二量体⁹⁾や 3-フェニルクマリン二量体¹⁰⁾、さらに 3-フェニルクマリン二量体^{9,10)}ではただ 1 種の生成物のみしか得られていない事実がある。これは 3-位置換基がこれらの二量体化反応の際、ある立体的制約を加え、trans head-to-tail

8) 丸山雄士, 梅本弘俊, 小西謙三, 日化第 20 年会 (1967).

9) J. W. Hanifin, E. Cohen, *J. Org. Chem.*, 33, 2811 (1968).

10) A. Schönberg, N. Latif, R. Moubasher, W. I. Awad, *J. Chem. Soc.*, 1950, 374.

二量体のみを生成するものと思われる。4-メチル-7-置換アミノクマリン類も同じ範囲の化合物と思われる。著者らの予備的実験¹¹⁾では化合物 (1-13) のベンゼン溶液に光を照射すると無ケイ光物質を得るが、精製を目的としてこれをエタノールに溶解し活性炭を加えて加熱したところ、ただちに化合物 (1-13) を再生した。このことはクマリンやイソクマリンの二量体では加熱により可逆的に単量体にもどることがよく知られているので、光二量体の生成を示唆しているように思われる。また 4-メチルクマリンと 4-メチル-7-メトキシクマリンの場合には、ベンゼン溶液の光照射によって双方とも二量体生成物を分離確認することができたけれども、3-フェニル-4-メチルクマリンの場合には二量体生成物を取りだし得なかった¹¹⁾。したがって、たとえば化合物 (1-13) の3位に置換基を導入したものは光二量化の際に加わるかもしれないさらに大きな立体制約のため、生成物の立体構造の限定だけにとどまらず反応速度が著しく低下するものと思われる。もしそうであるなら、このような構造改変、つまり 3, 4 両位に置換基を有する化合物によって著しく耐光性が向上するはずである。

3-(4'-置換フェニル)-4-メチル-7-ジエチルアミノクマリン誘導体は化合物 (1-13) に *p*-置換ベンゼンジアゾニウム塩を作用させ Meerwein 反応によって合成した¹²⁾。合成した誘導体は再結晶あるいはアルミナカラムクロマトグラフ法によって精製し、元素分析によって確認した。そしてこれらの化合物のエタノール溶液中の吸収およびケイ光スペクトル測定結果を表5に示す。なお測定条件は表1の結果と同じである。これによると、これら化合物のケイ光波長は化合物 (1-13) よりかなり長波長側に移っており、4'-置換基、つまりクマリン骨格の3位は電子吸引性基よりむしろ電子供与性基の方がケイ光性に有利であることがわかる。このことは Wheelock の理論に矛盾するけれども多官能性基置換クマ

表 5 3-(4'-置換フェニル)-4-メチル-7-ジエチルアミノクマリンの吸収およびケイ光スペクトル

Dye No.	X	融点 (°C)	吸収スペクトル		ケイ光スペクトル	
			$\lambda_{\max}$ (m μ)	ϵ ($\times 10^4$)	$F_{\max}$ (m μ)	RI
3-1	-H	133~134	382	2.90	470	113
3-2	-Cl	151~153	385	3.15	473	106
3-3	-CH ₃	145~146	382	2.95	470	112
3-4	-COOH	255~257	386	2.90	480	94
3-5	-COOC ₂ H ₅	139~140	390	3.20	485	94
3-6	-OCH ₃	143~145	382	2.90	470	107

表 6 3,7-二置換クマリンのケイ光性 (Goodwin)¹⁴⁾

X \ Y		Y			
		-H	O ⁻	-OCH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂
-H	<0.006	380	—	1.26	242
-COOH	0.82	376 (-COO ⁻)	—	166	—
-COOC ₂ H ₅	0.17	334	—	118	—
-C ₆ H ₅	—	398	—	202	273
-CH ₂ COOH	—	406 (-CH ₂ COO ⁻)	—	3.4	—
-CH ₂ C ₆ H ₅	—	366	—	—	—

11) 梅本弘俊, 北尾悌次郎, 小西謙三, 未発表.

12) Am. Cyanamid. Co, U. S. P. 2844594 (1958), 平野正俊氏, 私信.

リン誘導体の特長かも知れない^{*3}。二官能置換クマリンのケイ光性については Goodwin の報告¹⁴⁾から、関連データを整理すると表6に示される。すなわち、7-位が -OCH₃ のように電子供与性の小さい置換基の場合には未置換の場合と同様、3-位に電子吸引性の大きい基を導入する方がケイ光強度は大きくなり Wheelock の理論に一致する。しかしながら、7-位置換基が -O⁻ のような電子供与性の大きい場合には 3-位置換基はむしろ電子吸引性の小さな方が大きい電子吸引性基の場合よりすぐれたケイ光強度を示していることになる。著者らの結果はこの Goodwin の結果と一致している。ちなみに表5の相対強度を Hammett の置換基定数に対してプロットすれば図2に示す直線関係が得られる。このことはクマリン骨格の 3-位炭素原子上の電子密度がクマリン誘導体のケイ光強度に直接大きな影響をおよぼしていることを示すのみならず、多官能置換クマリン誘導体のケイ光性について Wheelock の理論の拡張ともいふべき知見を与えている。

次に、これら化合物を用いてアミランを増白処理し、この増白布の耐光堅ろう性をアプローチ1と同様にして調べた。この結果を表7に示す。これによると、これら化合物はその吸収極大波長が 380~390 m μ の可視部領域にあるため、増白布が淡黄色~黄緑色に着色し、また染色性も低く、アミランの増白には適さないことになる。それにもかかわらずこれらの耐光性はアプローチ1および2における化合物に比し著しく向上している。すなわち、アプローチ3の目標が的中されたことになる。

図 2 3-(4'-置換フェニル)-4-メチル-7-ジエチルアミノクマリンのケイ光性と Hammett の置換基定数の関係

*3 3-フェニルクマリン誘導体においてはそのケイ光性はクマリン骨格に加えてトランススチルベン構造の寄与が考えられる。しかしながら松井ら¹³⁾によると、トランススチルベン骨格よりもクマリンの 7-位アミノ基とカルボニル基との相互作用がケイ光性には重要であり、クマリンの 3-位に結合するフェニル基はケイ光を発する機構には重要な意味をもたないとされている。また岡崎ら²⁾によると 3-フェニルイソクマリン誘導体のケイ光性はトランススチルベン構造の共役位置である 7-位よりも 8-位アミノ置換体の方が大きいことが見出されている。このことはこの場合にもトランススチルベン構造の寄与より、イソクマリンの 8-位アミノ基とカルボニル基との相互作用が重要であることを示すものと思われる。したがって 3-(4'-置換フェニル)-4-メチル-7-置換アミノクマリンの場合、そのケイ光性はトランススチルベン構造の寄与を全く無視できないだろうけれども、3-位置換基効果から考察してもよいであろう。この見解については審査委員会の方に深く感謝いたします。

13) 岡 和吉, 日野原忠男, 松井弘次, 工化, 71, 1010(1968).

14) R. H. Goodwin, F. Kavangh, Arch. Biochem. Biophys., 27, 152 (1950); 36, 442 (1952).

表 7 3-(4'-置換フェニル)-4-メチル-7-ジエチルアミノ
クマリンのアミラン上における増白効果と耐光性

Dye No.	増白効果		耐光堅牢性 (hr)			
	$F_{max}(m\mu)$	RI	0	0.5	1	2
3-1	458	55	100	78	70	59
3-2	463	53	100	82	73	62
3-3	460	41	100	86	82	68
3-4	467	63	100	74	74	61
3-5	474	45	100	77	71	63
3-6	462	51	100	87	87	70

なお、クマリン型ケイ光増白染料のアミラン上における光退色反応について、本研究で推測したもの以外の可能性の有無、たとえば、4-位メチル基の役割⁹⁾、さらには試みた3つのアプローチの適合性の程度など問題は残されているかも知れない。しかしながら、いずれにしても7-置換アミノクマリン誘導体は光二量化に基づく反応機構にしたがって光退色するものと考えるのが妥当なようである。

3 実 験

3.1 染料の合成

3.1.1 4-メチル-7-置換アミノクマリン誘導体の合成 4-メチル-7-*n*-ブチルアミノクマリン (1-8)

レゾルシン 11 g (0.1 mol)、*n*-ブチルアミン 22.3 g (0.3 mol)、無水塩化カルシウム 22.2 g (0.2 mol) をオートクレーブ中で 230~240°C に 8 時間加熱反応させた後、反応物をアセトンで抽出し、アセトンを留去後減圧蒸留する。bp 168~195°C/5 mmHg の留分を集めると赤褐色の *m*-(*n*-ブチルアミノ)-フェノール 12.7 g (77%) が得られる。得られた *m*-(*n*-ブチルアミノ)-フェノール 12.7 g (0.077 mol) をアセト酢酸エチルエステル 15.1 g (0.112 mol) と無水塩化亜鉛 21.1 g (0.155 mol) とともに 50 ml の無水エタノールに溶かし、還流下に 20 時間反応させた後、反応物を氷水中に注入し生じた沈殿物をろ別すれば mp 100~104°C の粗製物 13 g が得られた。これをメタノールから再結晶すれば mp 121~123°C の黄色結晶 1.3 g (5.6%) が得られた。

同様にして、アミンとして、アニリン、モルホリン、ベンジルアミン、*tert*-ブチルアミン、*iso*-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ピロリジン、およびピペリジンをを用いた。これらアミノフェノールの合成条件と結果を表 8 に示す。ただし *m*-エチルアミノフェノールは Leonhardt Co.¹⁵⁾ の方法により合成した。すなわち、レゾルシン 11 g (0.1 mol)、モノエチルアミン塩酸塩 5.9 g (0.0724 mol)、10% エチルアミン溶液 40 g をオートクレ

表 8 アミノフェノール類の合成条件と結果

アミ ン	アミン (mol)	レゾル シン (mol)	塩化カル シウム (mol)	反応温度 (°C)	反 応 時 間 (hr)	沸 点 (°C/ mmHg)	収 率 (%)
ア ニ リ ン	0.4	0.1	0.2	270~280	8	210~220/6 (bp 340) ¹⁶⁾	61
モ ル ホ リ ン	0.2	0.1	0.05	230~240	8	172~185/4	42
ベンジルアミン	0.11	0.1	0.05	200~210	5	172~218/4	100
<i>tert</i> -ブチルア ミン	0.5	0.1	0.1	270~280	8	131~134/4	39
<i>iso</i> -ブチルアミ ン	0.34	0.17	0.17	200~210	8	172~175/12	75
シクロヘキシル アミン	0.4	0.1	0.2	240~250	8	179~192/6	36
ピ ロ リ ジ ン	0.26	0.1	0.1	230~240	8	173~187/6	46
ピ ペ リ ジ ン	0.18	0.1	0.05	200~210	8	158~164/6	32

15) Leonhardt Co. in Muhlheim, *Frdl.*, 2, 14.

16) A. Calm, *Ber.*, 16, 2787 (1883).

表 9 7-置換アミノ-4-メチルクマリンの収率と元素分析結果

化合物 No.	融 点 (°C)	収 率 (%)	分 析 値					
			H%		C%		N%	
			obs	(calc)	obs	(calc)	obs	(calc)
1-5	175~176 ^{a)} (169~171)*	4.0(100)*	5.18	(5.18)	77.02	(77.49)	6.19	(5.58)
1-6	126~128 ^{a)} (122~140)*	5.4(25)*	6.37	(6.12)	68.73	(68.57)	5.22	(5.71)
1-7	170~172 ^{b)} (127~160)*	14(100)*	5.88	(5.66)	76.85	(76.98)	4.98	(5.28)
1-8	121~123 ^{b)} (100~104)*	5.6(73)*	7.48	(7.36)	73.13	(72.73)	5.99	(6.06)
1-9	264~267 ^{b)} (120~135)*	0.4(90)*	7.39	(7.36)	72.71	(72.73)	5.77	(6.06)
1-10	144~145 ^{b)} (140~142)*	7.1(100)*	7.74	(7.36)	72.17	(72.73)	5.79	(6.06)
1-11	150~152 ^{b)} (112~120)*	14(100)*	6.49	(6.40)	70.91	(70.91)	6.96	(6.89)
1-12	175~177 ^{a)} (165~172)*	10(51)*	7.79	(7.39)	74.65	(74.71)	5.23	(5.45)
1-14	183~184 ^{b)} (180~183)*	5.3(10)*	6.47	(6.55)	73.61	(73.36)	6.01	(6.11)
1-15	198~200 ^{c)} (195~200)*	3.6(20)*	7.02	(6.44)	64.54	(64.40)	4.61	(5.01)

(*) は粗製品の融点および収率。

a) ベンゼンから再結晶。

b) メタノールから再結晶。

c) ジオキサンから再結晶。

ープ中で 200~210°C に 12 時間加熱反応させた後、反応溶液を pH 9 とし、エーテル抽出し、無水ボウ硝で乾燥後減圧蒸留する。bp 138~140°C/5 mmHg の留分を集めると無色液体の *m*-エチルアミノフェノール 7.7 g (56%) が得られる。またクマリン誘導体の合成において、*m*-置換アミノフェノール：アセト酢酸エチルエステル：無水塩化亜鉛のモル比は 1:1.5:2 の条件で行なった。合成したクマリン化合物 (表 1 参照) の融点、再結晶溶媒、収率、C, H, N 分析値を表 9 に示す。

3.1.2 3-(4'-置換フェニル)-4-メチル-7-ジエチルアミノクマリン誘導体の合成 3-フェニル-4-メチル-7-ジエチルアミノクマリン (3-1)¹⁰⁾

4-メチル-7-ジエチルアミノクマリン 6.93 g (0.03 mol)、アセトン 180 ml、塩化第二銅 2.1 g を水 5 ml に溶解させ、あらかじめアニリン 2.8 g (0.03 mol) を常法によりジアゾ化し、過剰の亜硝酸をスルファミン酸で分解、また過剰の塩酸を酢酸ナトリウムで中和して酢酸酸性とし、室温で上記溶液に滴下し、滴下終了後、50°C で反応を完結させる。反応終了後アセトンを留去し、残ったオイル層を水洗し、フェノール成分は水酸化ナトリウム溶液で、未反応の 4-メチル-7-ジエチルアミノクマリンは 5% 硫酸溶液で除去すればオイル層は結晶化する。これをろ別乾燥後メタノールから再結晶すれば mp 133~134°C の黄色結晶 0.46 g (4.9%) が得られた。

同様にして、アミンとして *p*-クロルアニリン、*p*-トルイジン、*p*-アミノ安息香酸、*p*-アミノ安息香酸エチル、*p*-アニシジンをを用いて化合物 (3-2)~(3-6) を合成した。これらの融点、収率、C, H, N 分析値を表 10 に示す。

表 10 3-(4'-置換フェニル)-4-メチル-7-ジエチルア
ミノクマリンの収率と元素分析結果

Dye No.	融 点 (°C)	収 率 (%)	分 析 値					
			H%		C%		N%	
			obs	(calc)	obs	(calc)	obs	(calc)
3-1	133~134	4.9	7.72	(6.89)	78.57	(78.14)	4.01	(4.56)
3-2	151~153	22.4	6.76	(5.86)	70.47	(70.28)	4.95	(4.10)
3-3	145~146	5.2	8.10	(7.21)	79.09	(78.47)	4.81	(4.36)
3-4	255~257	14.2	6.82	(6.02)	71.91	(71.78)	3.99	(3.99)
3-5	139~140	5.3	7.53	(6.64)	72.87	(72.80)	4.28	(3.69)
3-6	143~145	3.9	8.31	(6.87)	74.72	(74.75)	4.20	(4.15)

3.2 吸収およびケイ光スペクトルの測定

溶媒として 99.5% エタノールを用い、それぞれ $1/(5 \times 10^4)$ mol/l の濃度を有する染料溶液を調製し、日立分光光度計 EPS-2 U 型を用いて紫外吸収スペクトルを測定し、極大波長および分子吸光係数を求めた。

ケイ光スペクトルは相対強度を得るために濃度を $1/(5 \times 10^4)$ mol/l とし、日立分光光度計 EPS-2 U 型に同社製ケイ光測定装置 L-3 型を付けて測定を行なった。ただし励起光は UV-D₁ フィルターで分光した主波長 365 mμ の光を用いた。すべての測定結果は 4-メチル-7-ジエチルアミノクマリン (1-13) のエタノール溶液 ($1/(5 \times 10^4)$ mol/l) のケイ光強度を 100 として相対強度で表示した。

3.3 増白処理

アミランとアセテートの増白処理には、各化合物 4 mg をそれぞれエマルゲン 909 (花王アトラス社製市販品) 0.3 ml でよくねり、蒸留水 40 ml を加えて分散浴とし、対繊維重量パーセント (%owf) 0.4、浴比 1:40 で 80°C、1 時間処理した後水洗、乾燥した。また酸性浴 (pH 4) は上記方法で調製した浴に水酢酸 1~2 滴を加えて調製した。

3.4 増白効果の判定および耐光堅ロウ度試験

3.4.1 分光光度計による増白効果の判定 得られた増白布の一部を取り、これを三つ折りにして両端をケイ光のない台紙 (2×2 cm) にセロテープで固定し、この試料を日立分光光度計 EPS-2 U 型に日立ケイ光付属装置 L-3 型を付し、励起光にはフィルター分光した主波長 365 mμ の光を用いて測定を行なった。増白

効果の表示はケイ光極大波長とともに、その波長におけるケイ光強度を標準増白布のケイ光強度を 100 とした時の相対強度で記載した。標準増白布としては 4-メチル-7-ジエチルアミノクマリン (1-13) を pH 4、対繊維重量パーセント (%owf) 0.4 でポリアミドを分散処理した時の増白布を用いた。

3.4.2 耐光堅ロウ度試験 上記ケイ光スペクトル測定試料を東洋理化学製カーボンアーク灯退色試験機中で、それぞれ表に記載された時間露光し、各時間ごとにそのケイ光極大波長におけるケイ光強度を測定し、露光前のケイ光強度を 100 として表示した。

3.5 クマリン誘導体の pH 変化に対するケイ光スペクトルの測定

クマリン誘導体のおおのを 80% エタノール水溶液を用いて、 $1/(5 \times 10^4)$ mol/l の溶液とし、この 10 ml をとり、各 pH 値の 80% エタノール水溶液で希釈して、100 ml ($1/(5 \times 10^4)$ mol/l) とした。おのおの pH 値の 80% エタノール水溶液は pH 1, 2, 13 の緩衝液を用いて調製した。このようにして調製した試料を日立分光光度計 139 型で測定し、3.2 で述べた表示方法にしたがった。なお pH 測定は日立-堀場 pH メーター M-4 型を用いた。

(昭和 44 年 4 月、日本化学会第 22 年会発表)

本研究の遂行にあたり研究費の一部は文部省科学研究費によった。また種々の御協力を受けた株式会社大東化学工業所の丸山雄士および平野正俊両氏と卒業研究として実験の一部を担当してもらった藤井亮一氏に感謝します。

アントラキノン系高分子色素の合成

(昭和 44 年 10 月 4 日 受理)

内海 勇・伊田 忠夫・渡辺 利郎・高橋 省二・橋本 武之*

色素を高分子誘導体とした時、低分子量の単分子化合物と比較して、性質がどのように変化するかをしらべるため、4 種類の重合性成分を用いて、アミノアントラキノン類と結合して色素単量体を合成し、ラジカル重合により高分子化した。得られた色素は平均分子量 2000 以下の低重合体であったが、耐熱性については、単分子化合物と比較して性質の向上が認められた。さらに重合によりその溶解性が著しく低下することから、耐溶剤性の高い色素であることがわかった。また、高分子基材にブレンドした場合に、特にアントラキノン系色素に多く見られるブリーディング現象がまったく見られなくなることが知られた。

1 緒 言

染料の性質向上、特に耐熱性、耐光性に対する要求と、また一方では、反応性高分子の一分野としての研究から、色素を高分子化しようとする試みは数多くなされてきている¹⁻⁹⁾。その初期

におけるポリスチレンを中心としたアゾ色素の合成¹⁾をはじめとして、既知の高分子化合物を出発物質とするものは多く、アミノ基、水酸基、カルボキシル基といった官能基を持つものが好んで用いられてきた。またこれらとは別に、ジアミノ、ジカルボキシル等の 2 つの官能基を持った色素を骨格として、ポリアミド、ポリエステル、またはポリウレタン等の形で高分子化する方法もいくつか報告されている⁹⁻¹¹⁾。しかしながら、色素自体に重合性を持ったモノマーを合成し、これを重合することにより高分子化する例は、共重合体では散見するものの¹²⁻¹⁴⁾、単独重合体ではほ

*1 Isamu UTSUMI, Tadao IDA, Toshiro WATANABE, Shoji TAKAHASHI, Takeyuki HASHIMOTO 田辺製薬株式会社製剤研究所：大阪市東淀川区加島町。

1) Yu. S. Paikachef, *Plasticheskie Massy*, 1963(8), 11.
2) 谷本, 国友, 小田, 日化, 86, 947 (1965).
3) 町田, 天辰, 村田, 志村, 有機合成化学, 23, 336 (1965).
4) 増尾, 池田, 日特公, 40-18629.
5) 池田, 水口, 林, 小嶋, 日特公, 40-18630.
6) G. Manecke, G. Kossmehl, *Makromol. Chem.*, 80, 22 (1964).

7) CIBA, Brit., 900752 (1962).

8) CIBA, Belg., 610719 (1962).

9) N. Blake, U. S. P., 2994693 (1961).

10) H. Hoffman, *Angew. Chem.*, 74, 975 (1962).

11) Du Pont, U. S. P., 3027361 (1962).