ナイトレン中間体を経る反応性染料

(昭和46年7月19日受理)

小松 紀陸^{*1}・田村 修二^{*2}・黒木 宣彦^{*1}

スルホンジアジド類は熱あるいは光により分解し、ナイトレン中間体を経てCH結合への挿入、環状付加、溶媒からの水素引き抜きなどを起すことはよく知られている。このような反応性のあるスルホンジアジド基を持った反応性染料を合成し、ポリプロピレン繊維およびポリエステル繊維への適用性を検討した。

これらのアゾ染料をポリプロピレンのモデルとしてのイソオクタン中で熱分解し、イソオクタンとの反応生成物1-4'-N-イソオクチルスルホンアミドフェニルアゾ-2-ナフトールを得た。

これらの染料の熱固着には、150°C、2時間または160°C、1時間が必要であった。この条件はポリプロピレン繊維には酷であるので、ポリプロピレンへの適用は困難であった。しかし、この新しい染色法はポリエステル繊維には適用でき、この方法による染色物は非常に高い昇華堅ろう度を示した。

1 緒 言

アジド類は熱あるいは光によって分解してナイトレン中間体を生じ、溶媒から水素を引き抜いたり、挿入、付加反応および分子内転位を起こすことは古くから知られている¹⁾。

芳香族化合物のCHへのスルホンナイトレンの挿入反応がCurtius²⁾によりはじめて報告されて以来、種々のスルホンジアジドと芳香族化合物との反応が報告されており³⁾、モノ置換ベンゼンとの反応の配向性も調べられている⁴⁾。

脂肪族炭化水素との反応性も調べられており、*p*-トルエンスルホンジアジドと2-メチルプタンとの反応では、末端の炭素よりも分枝した炭素の方が反応しやすいと報告されている^{5,6)}。

著者らは、このような反応性を持ったスルホンジアジド基を反応性染料の反応基として考え、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維への適用性を検討した。

既存の反応性染料はアミノ基、水酸基などの極性基を持った繊維に対してイオンの反応する染料であるため、これらの極性基

を持たないポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維のような疎水性繊維に適用できる反応性染料は存在しなかった。スルホンジアジド基を持った反応性染料はすでに真鍋⁷⁾により報告されているが、その反応染色の機構はイオン反応であり、したがって対象とする繊維もモメン、絹、ナイロンなど極性基を有するものであった。

著者らはポリプロピレン繊維およびポリエステル繊維に分散染色した後、熱処理または光照射することによって、それらの繊維と染料が反応することを見出した。すなわち、これらの染料はナイトレンを経てつぎのような反応機構で反応しているものと考えた。

ポリエステル繊維に対しては耐昇華性の高い染色物を得ることができ、本方法がまったく新しい染色法として可能であることを確認した。

2 実験方法

2.1 染料の合成

染料はいずれも *p*-アミノベンゼンスルホン酸ヒドラジドおよびその誘導体を亜硝酸ナトリウムと塩酸により、ジアゾ化とアジド化を行ない、各種カップリング成分とカップリングさせて合成した^{7,8)}。

7) 真鍋, 山本, 浦畑, 亀尾, 檜山, 有機合成化学, 20, 940 (1962).

8) T. Curtius, W. Stoll, *J. Prakt. Chem.*, [2], 112, 117 (1926).

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

*2 Shuji TAMURA 旭化成工業株式会社：延岡市旭町 6。

1) T. L. Gilchrist, C. W. Rees, "Carbenes, Nitrenes and Arynes", Nelson (1969).

2) T. Curtius, *Z. Angew. Chem.*, 26, 134 (1913).

3) W. Lwowski, "Nitrenes", Interscience Publishers, New York (1970).

4) J. F. Heacock, M. T. Edmison, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 3460 (1960).

5) D. S. Breslow, M. F. Sloan, N. R. Newburg, W. B. Renfrow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 2273 (1969).

6) M. F. Sloan, T. J. Prosser, N. R. Newburg, D. S. Breslow, *Tetrahedron Letters*, 1964, 2945.

表 1

染料	融点 (°C)	メタノール中		元素分析値(カッコ内は計算値)		
		$\lambda_{\max}$ (m μ)	$\epsilon \times 10^{-4}$	C	H	N
I	87~88	487	3.78	55.09 (54.84)	5.57 (5.38)	22.76 (22.58)
II	154~155 (分解)	460	3.45	51.29 (50.91)	4.12 (4.24)	25.04 (25.45)
III	127~129	442	2.88	50.44 (50.00)	4.55 (4.44)	23.04 (23.33)
IV	136~137	479	3.42	46.54 (46.09)	3.57 (3.56)	22.39 (23.09)
V	127~128	414	0.90	48.37 (49.21)	3.45 (3.47)	21.60 (22.08)
VI	165~166	478	2.36	—	—	—

(II) X=H (IV) X=Cl

(III)

(V)

(VI)

合成した染料の融点, スペクトル, 元素分析値を表1に示した。

2・2 繊維との反応の確認方法

ポリプロピレンのモデルとしてイソオクタンを選び, 染料(VI)をイソオクタン中で熱分解させ, イソオクタンとの反応生成物を単離し, 赤外吸収スペクトル, NMR スペクトル, 元素分析により確認した。

また, 熱処理したポリプロピレンの染色フィルムは, 溶剤抽出により染料は除去されなかったし, テトラクロルエチレンからのポリプロピレンの再結晶によっても染料の色はポリプロピレンの結晶から除去されなかった。

以上の諸事実により染料がポリプロピレンと反応しているものと考えた。

2・3 ポリプロピレンおよびポリエステルフィルム中での熱処理および紫外線処理

チッソ製ポリプロピレンフィルム (0.04 mm 厚) および東レ製ポリエステルフィルム (0.025 mm 厚) をこれらの染料により適当な濃度に分散染色し, 熱処理および紫外線処理を種々の処理温度, 時間で行ない, 反応の最適条件を調べた。処理したフィルムはベンゼン, ピリジン, トリクロルエチレンなどで未固着染料を抽出し, フィルムの可視スペクトルを測定することにより固着率を計算した。

2・4 ポリエステル布の反応染色

前記6種類の染料をもちい, 浴比 1 : 38, 3.75% 染め, 120°C, 60 分染色し, 160°C, 30 分熱処理した後 DMF で抽出し, ソーピングを行ない, 堅牢度を調べた。

3 結 果

3・1 イソオクタンと染料 (VI) との反応

イソオクタンと染料 (VI) をオートクレープ中 140°C, 2 時間加熱し, シリカゲルのカラムクロマトグラフィーで分離し, メタノールから再結晶して得た融点 189~190°C の赤色結晶について IR スペクトル, NMR スペクトル, 元素分析値を表2に示した。

染料 (VI) が窒素分子を失なってイソオクタンに挿入した化合物の元素分析の計算値は表2に示した。

以上の結果から染料 (VI) はイソオクタンと反応していると断定した。

3・2 フィルム中での各染料の熱分解および光分解

熱処理および紫外線処理に用いた染色フィルムの染色条件およびそのフィルムのスペクトルの最大吸収波長およびその波長における吸光度を表3に示した。熱処理後溶剤抽出したフィルムの $\lambda_{\max}$ も同時に示した。

未処理染色フィルムと処理後溶剤抽出した染色フィルムの $\lambda_{\max}$ における吸光度の比を固着率とし, 各染色フィルムの染料の固着率を計算した。ただし, 未処理染色フィルムと処理後溶剤抽出した染色フィルムの $\lambda_{\max}$ での分子吸光係数は同じであるとした。

図1に染料 (1) のポリプロピレン染色フィルム (フィルム番号1) を未処理, 熱処理および熱処理後溶剤抽出したフィルムの可視スペクトルを示した。

熱処理条件による固着率の変化は図2~図8に示した。

図2, 図3においてみられるように染着量が高くなると, どの温度においても固着率が減少した。

図4, 図5においても染着量が高くなると 120, 130°C での固

表 2

	染料 (IV)	イソオクタン	反応生成物
IR	ν_{N_3} 2115 cm^{-1}	—	—
	$\nu_{\text{SO}_2\text{NH}}$ 1185 cm^{-1}	—	1322 cm^{-1} 1146 cm^{-1}
	ν_{CH_3} —	2950 cm^{-1}	2950 cm^{-1}
NMR	σ 8.1 (トリフルオ ル酢酸)	0.90, 0.97 1.10, 1.19	0.89, 0.97 1.08, 8.1 (トリフルオ ル酢酸)
	元素分析値 (%)		
	C 54.39	—	65.11(65.60)*
	H 3.09	—	6.58(6.60)
	N 19.83	—	8.89(9.58)

* 1-4'-N-イソオクチルスルホンアミドフェニルアゾ-2-ナフトールの計算値。

表 3

フィルム 番号	染料	浴 比	染料/ フィルム (%)	温 度 (℃)	時 間 (hr)	染色フィルム		熱処理 後抽出 $\lambda_{\max}$	
						$\lambda_{\max}$ (μ)	吸光度		
ポリプロ ピレン	1	I	1:210	1.5	75	2	464	0.84	444
	2	〃	1:210	1.5	75	2	464	0.90	〃
	3	II	1:210	1.5	93	2	424	0.13	426
	4	〃	1:175	3.0	100~110	1.5	430	0.21	〃
	5	III	1:210	1.5	93	2	434	0.14	419
	6	IV	1:210	1.5	93	2	464	0.31	442
	7	〃	1:175	3.0	100~110	1.5	463	0.65	〃
	8	〃	1:210	3.0	110	1.5	464	0.94	〃
	9	V	1:210	1.5	93	2	432	0.29	420
ポリエ ステル	10	II	1:380	0.5	120	1	472	0.58	459
	11	〃	1:380	2.6	120	1	472	1.51	〃

図 1 染料 (I) によるポリプロピレン染色フィルムの可視スペクトル

—: 未処理, ---: 熱処理 (140°C, 1 時間)
- · - : 熱処理後ベンゼン, トリクロロエチレン抽出

図 2 染料 (II) によるポリプロピレン染色フィルム (フィルム番号 3) の熱処理

○: 140°C, ●: 130°C, △: 120°C

図 3 染料 (II) によるポリプロピレン染色フィルム (フィルム番号 4) の熱処理

○: 140°C, ●: 130°C, △: 120°C

着率は少し増加するが、140°C での固着率は大きく減少した。しかし、いずれの場合も、140°C での熱処理の方が固着率が高いため、他の染料の場合は 140°C での熱処理を行なった。図 6 には 140°C での染料 (I), (III), (V) の染色フィルムの結果を示した。

図 6 においては染色量の増加による固着率の減少は図示されていないが、これらの染料においても染料 (II) の場合と同様に、染色量を高くすると 140°C での固着率が下がるという同じような傾向を示した。

これは染料のポリプロピレンへの親和性が小さいため染料の昇華によるものと考えた。また、ポリプロピレンフィルムは 140°C

図 4 染料 (IV) によるポリプロピレン染色フィルム (フィルム番号 6) の熱処理

○: 140°C, ●: 130°C, △: 120°C

図 5 染料 (IV) によるポリプロピレン染色フィルム (フィルム番号 7) の熱処理

○: 140°C, ●: 130°C, △: 120°C

図 6 ポリプロピレン染色フィルムの 140°C での熱処理

○: フィルム番号 1, ●: フィルム番号 5, △: フィルム番号 9

では劣化していることが観察された。したがって、ポリプロピレン繊維に用いるためには、処理温度を低温に、また親和性の大きい、昇華性の小さな染料でなければならない。

図 7, 図 8 に染料 (II) によるポリエステル染色フィルムの種々の温度における固着率を示した。図 8 の試料は図 7 に用いた試料より染色量が約 3 倍であった。

染色量による固着率の変化はポリプロピレンフィルムの場合ほどいじむしくないのは、染料のポリエステルに対する親和性が大きく、染料の昇華の度が小さいためと考えられる。

150°C では 1 時間で固着率は約 0.5 となり、ほぼ飽和値に達し、160°C では 0.5 時間熱処理を行なえば、アジド基の分解はほぼ完全に終わっているものと思われる。ポリエステルの場合は熱処理による固着が新しい染色法として可能であると思われる。

図 9 は染料 (I) および (IV) によるポリプロピレン染色フィ

図 7 染料 (II) によるポリエステル染色フィルム (フィルム番号 10) の熱処理

○: 160°C, ●: 150°C, △: 140°C, ▲: 130°C

図 8 染料 (II) によるポリエステル染色フィルム (フィルム番号 11) の熱処理

○: 160°C, ●: 150°C, △: 140°C, ▲: 130°C

図 9 ポリプロピレン染色フィルムの紫外線照射

○: フィルム番号 2, ●: フィルム番号 8

ルムの低圧水銀燈照射による結果である。

熱処理の場合にみられたフィルムの劣化および染色量の増加による固着率の低下は観察されなかったが、固着率はいずれの染料の場合も低く、長く紫外線照射を行なうと染料母体の光分解が起るため、溶剤抽出後のフィルムの色相が変化した。ポリエステルの場合、溶剤によって染料は完全に抽出されたので、ポリプロピレンの場合とは異なり結合は起こっていないものと思われる。

したがって、ポリエステルフィルムの熱処理によって固着率のよい結果が得られたので、つぎにポリエステル布について検討した。

3.3 ポリエステル布の反応染色

染料 (I)~(VI) についてポリエステル布の反応染色の結果を表 4 に示した。

固着率の測定はおこなっていないが、布は濃色に染まり、昇華堅ろう度は非常にすぐれていたが、完全に 5 級を示さなかったの

表 4 ポリエステル布の反応染色結果

染料	色 調		耐 光 堅 牢 度	昇華堅ろう度 (200°C/60 sec)	
	熱 処 理 前	熱 処 理 後		変 退 色	汚 染
I	にぶい赤	だいたい	1	4~5	4~5
II	だいたい	黄味だいたい	1	4~5	4~5
III	うす黄	うす黄	2	4~5	4~5
IV	黄だいたい	にぶい黄	3	4~5	4~5
V	赤	赤だいたい	2	4~5	4~5
VI	黄だいたい	にぶい赤	1	4~5	4~5

は、溶剤抽出が不十分であったか、または反応した染料が熱分解したためであると思われる。

しかし、いずれにしても、このような簡単な構造の低分子量の染料により昇華堅ろう度がすぐれている染色布が得られるということは、これらの場合染料が繊維と共有結合していることを示している。一方、耐光堅ろう度は非常に劣っていた。

4 実 験

4.1 *p*-アミノベンゼンスルホン酸ヒドラジドの合成

アセトアニリドを文献⁹⁾にしたがってクロルスルホン化し、得られた *p*-アセトアミノベンゼンスルホン酸クロリド 70 g、氷 200 g を磁製ボールミルに入れ、かきまぜながら 40% ヒドラジンヒドラート 80 g をゆっくり加えた後、常温で 5 時間ボールミルを回転させた。収量 65 g, mp 173~174°C (分解温度 189°C)⁷⁾。

p-アセトアミノベンゼンスルホン酸ヒドラジド 59 g に水酸化ナトリウム 21 g を水 128 ml に溶解した液を加え、湯浴上 70°C で 30 分かきまぜると透明な溶液となった。酢酸で中和し、ろ過、水洗した。水から再結晶して分解点 125~126°C (127.5°C)⁷⁾ の白色結晶 36.3 g をえた。

o-アセトアニシジンを同様にクロルスルホン化、ヒドラジド化し、塩酸で加水分解し、水から再結晶して、3-アミノ-4-メトキシベンゼンスルホン酸ヒドラジドをえた。分解点 118~122°C (文献値 89~91°C)⁷⁾、元素分析値 C: 39.19%, H: 5.06%, N: 18.80%, 計算値 C: 38.70%, H: 5.07%, N: 19.35%。

また、*o*-クロルアセトアニリドも同様に反応せしめ、エタノールから再結晶して 4-アミノ-3-クロルベンゼンスルホン酸ヒドラジドを得た。分解点 124~126°C (文献値 116~119°C)⁷⁾。元素分析値 C: 32.45%, H: 3.68%, N: 18.40%, 計算値 C: 32.51%, H: 3.61%, N: 18.96%。

真鍋⁷⁾によると、*o*-アセトアニシジンのクロルスルホン化の場合、アセトアミノ基のパラ位にスルホクロリド基の導入された構造を示しているが、レッド ITR ベースの合成の場合、メトキシ基のパラ位にスルホクロリド基が導入された構造が示されている¹⁰⁾。したがって、真鍋らの示した構造は疑問であり、生成物は 3-アミノ-4-メトキシベンゼンスルホン酸ヒドラジドである。

4.2 2-メチル-4-*N,N*-ジエチルアミノアゾベンゼン-4'-スルホン酸アジド (I) の合成

p-アミノベンゼンスルホン酸ヒドラジド 19 g を濃塩酸 6 ml、水 20 ml にとかし、5°C 以下で亜硝酸ナトリウム 1.4 g の水溶液 5 ml を徐々に滴下し、1 時間かきまぜた。過剰の亜硝酸を尿

9) "Org. Synthesis", Coll. Vol.1, p. 8.

10) H. A. Lubs, "The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments", Reinhold, New York (1955), p. 11; I. G. Farbenindustrie, FIAT 1313, Vol.1, p. 18, PB 85172.

素で分解した後少量の黄茶色の沈殿をロ別し、ロ液を酢酸ナトリウムで酢酸酸性とした。N,N-ジエチル-m-トルイジン 1.6 g をメタノール 100 ml にとかした溶液に、かきまぜながらジアゾ化液を滴下し、5時間かきまぜた。エタノールから再結晶して mp 87~88°C の黄色結晶 3.3 g (収率 89%) をえた。

同様な方法により染料 (II)~(IV) をえた。収率、精製溶媒をつぎに示す。

染料	収率(%)	精製方法
(II)	57.5	メタノール-アセトンで再結晶
(III)	93	メタノール-水で再結晶
(IV)	91	メタノールで再結晶後ベンゼンを展開液としてシリカゲルのカラムクロマトグラフィー

4.3 2-オキシ-5-メチルアゾベンゼン-4'-スルホン酸アジド (V) の合成

p-クレゾール 2.1 g を水 200 ml, 水酸化ナトリウム 4 g の水

溶液にとかし、(I) の合成の場合と同じ方法でえた p-スルホン酸アジドベンゼンジアゾニウム塩の冷溶液を加え、2時間かきまぜた。得られた粗製物をメタノール-水の混合溶媒から再結晶した。収量 2.5 g。

染料 (VI) も (V) と同様な方法により合成し、メタノールから再結晶した。

4.4 染料 (VI) とイソオクタンとの反応

染料 (VI) 0.5 g とイソオクタン 150 ml をオートクレーブに入れ、140°C, 2時間振とうした。減圧でイソオクタンを留去し、生成物を減圧乾燥した。粗製物 0.5 g をベンゼンに溶解し、シリカゲルのカラムクロマトグラフィーで分離した後、各成分をメタノールで抽出した。

A 成分 収量 0.25 g 分解点 183~186°C

B 成分 収量 0.20 g 融点 238°C 以上

A 成分をメタノールから再結晶して、融点 189~190°C の赤色結晶 0.1 g をえた。 $\lambda_{\max}$ 482 m μ , ϵ 2.19 $\times 10^4$ (メタノール中)。

N-メチルナフタルイミド環を含むベンゾアクリドンの合成^{*1,*2}

(昭和 46 年 6 月 24 日 受理)

西 久 夫・高 野 善太郎^{*3}

(A) ジベンゾ [b, h] アクリダン (N-メチル-4,5-ジカルボイミド)-7-オン (VI) をつぎの 2 段階で合成した。

i) 4-(2-カルボキシナフチルアミノ)-N-メチルナフタルイミド (V) は 4-ブロム-N-メチルナフタルイミド (N) と 3-アミノ-2-ナフトエ酸 (II) をシクロヘキサノール中還流温度で 2 時間縮合させ、約 50% の収率で調製された。

ii) V のポリリン酸中での閉環は定量的収率で VI を与えた。

(B) ジベンゾ [a, i] アクリダン (N-メチル-4,5-ジカルボイミド)-14-オン (IX) は 3-ブロム-N-メチルナフタルイミドと II をもちいて A のごとくにして合成された。VI は濃黄色針状結晶で紫外線照射下で蛍光をもち、約 450°C で黒化する。IX は赤色針状結晶で紫外線照射下で蛍光はなく約 440°C 付近で黒化する。VI と IX は新化合物である。

1 緒 言

第 1 報¹⁾でつぎの構造式をもつ N-メチルナフタルイミド環を含むアンギュラー型アクリドン (A), (B) 両化合物を合成したが、これらは 4-位に電子供与性置換基をもつ N-メチルナフタルイミドの蛍光性と、アクリドン環の耐熱性、昇華性を合わせもつ新しい色素化合物の創生を目的としたものであり、得られた A は淡黄色針状、B は橙色針状結晶で、両者とも有機溶媒に難溶で、分解点 400°C 以上の昇華性物質であった。A は粉体でも紫外線照射下に蛍光性を示した。本報ではさらに、深色の堅ろうな有機色素母体物質の合成を目的として A, B の ↑ 印の位置にベンゼン環を造環した構造の N-メチルナフタルイミド環を含む 2 種のベンゾアクリドンすなわち、ジベンゾ [b, h] アクリダン-(N-メチル-4,5-ジカルボイミド)-14-オン (VI) 並びにジベンゾ [a, i] アク

リダン-(N-メチル-4,5-ジカルボイミド)-14-オン (IX) を合成した。両者は予期のごとく A, B よりそれぞれ深色で、有機溶媒に難溶、不融、昇華性であり、VI が橙黄色、IX が赤色粉末結晶であった。VI は粉体でも紫外線照射下で蛍光を示すが、IX は蛍光を示さない。

2 種の化合物のうち黄色の VI についてインキ化して耐光試験を行なった結果、耐光性が低く、黄色の有機顔料としては予期した満足な成果が得られなかった。したがって、赤色の IX についても

*1 この報文を「アクリドン系化合物の合成研究 (第 3 報)」とする。

*2 前報 (第 2 報), 西 久夫, 市川 進, 永井芳男, 工化, 74, 314 (1971)。

*3 Hisao NISHI, Zentaro TAKANO 埼玉大学理工学部: 浦和市下大久保。

1) 西 久夫, 江橋重行, 工化, 73, 2425 (1970)。