反応性染料における反応性基と着色成分とに介在する屈曲性鎖の役割^{*1,2}

(昭和45年7月2日受理)

小西謙三・山瀬威郎・丸山雄士・高木靖弘・横山直樹・北尾悌次郎^{*3}

反応性染料における反応性基と着色成分とに介在する屈曲性鎖の役割について検討した。2,6-ジクロロピリミジン-5-メチルアミノ基 (I) あるいは 2-クロロ-6-ニトロキノリン-4-カルボンアミド基 (II) を有する二、三の水溶性反応性染料を合成し、木綿、ビスコースレーヨン、6-ナイロンおよび絹に適用を試みた。そしてこれらの染料の固着率や堅牢性におよぼす屈曲性鎖介在の効果について考察した。染料 (I) はクロロピリミジン環と着色系とに介在するメチレン鎖の寄与のため、これらすべての繊維上において非常によく固着される。染料 (II) の場合には、ナイロンの固着に対して繊維特異性がみられる。これはナイロンのクロロニトロキノリン環への特異的な相互作用に帰することができると思われる。

1 緒 言

新しい反応性染料の開発研究が依然として続けられており、毎年膨大な数の特許文献が発表されている。これら反応性基の検索には実に多くの反応性化合物の反応性の検討がなされており、そのうち適用性が試みられている反応性基は主としてアザ複素環系からなっており、色素部分と直接結びつけられている¹⁾。このようにしてでき上った反応性染料の価値評価は、その経済性、効果、貯蔵安定性、合成と適用の容易性、結合安定性などの因子²⁾を考慮しなければならないので、簡単にはできないけれども、反応性に関しては一応の目安としてその加水分解速度と染色条件の比較が便宜上用いられている³⁾。ところがこのような目安にはかからないけれども、反応性染料として具備すべきより望ましい性質があるように思われる。その一つは、貯蔵中は極めて安定であって、染色時にセルロース系繊維のみでなく、羊毛、絹、ナイロンなどの繊維基質とも同程度によく反応するものであり、他はセルロース以外のある特定繊維とよく反応する繊維特異性をもつ反応性基の開発である。もしこのような優位性をもつ反応性染料が得られれば、経済性などさきの評価因子の不利な点をかなり補うことができるように思われる。

セルロース上の反応性染料の染色機構は、本質的には、セルロースの内部表面での染料イオンの吸着と、アンヒドログルコース単位の水酸基との共有結合生成からなっているとされている。Zollinger⁴⁾ はつぎのような仮説 (Whip Hypothesis) をたてその立証を試みている。すなわち、セルロースの内部表面での染料アニオンの吸着には染料の色素部分が働くので、もし反応性基が染料アニオンの色素部分に直接つかないで、屈曲性の脂肪族鎖を介して、しかもこれが適当な長さであるのなら、反応性基がセルロースの求核的攻撃に都合のよい位置にゆく機会が多いはずであろう。そして彼は染料の色素部分と反応性基を2個のメチレン基

を介している場合に最高の固着率が得られること、しかもこの場合にもっとも単分子層として染料が吸着されやすいことを見出した。このことはこのような染料構造の改変によって、染料の貯蔵中の安定性には影響させないで、繊維との反応性を大きく増大することができることを示している。たとえば、(A) のごとき構造を有する Primazine P 染料^{5a)} は上記の考えにある程度適合する染料と考えられる。また (B) の反応性染料はセルロース系繊維のみならず、皮革、ナイロン、アクリルともよく反応するという^{5b)}。つまりこの場合には、屈曲性基の介在のため繊維特異性がなくなった例であるように思われる。

図1 屈曲性基を介在する反応性染料

一方、セルロース系繊維以外の繊維特異性をもつ反応性基については、さきのアプローチとは逆に、繊維極性基と染料との反応に先行しておこる繊維構成成分と反応性基との何らかの相互作用に関係するものである。たとえば生体成分と発ガン物質との相互作用⁶⁾と同様に、繊維の酸アミド結合やタンパク質のアミノ酸残基などから色素部分にではなくて反応性基への電荷移動にともなう相互作用の寄与を期待するものである。もし特定繊維上でのみこのような相互作用が働らくならば、この場合の反応染色では屈曲性基介在の寄与がかなり減少するかまったく認められなくなる筈である。

本研究は前者のモデルとして 2,6-ジクロロ-5-クロロメチルピリミジンから誘導した反応性染料を、そして後者のモデルとして 2-クロロ-6-ニトロキノリン-4-カルボンアミド基を有する反応性染料を合成し、反応性基と色素部分とに介在する屈曲性基の役割と、反応性基の繊維特異性の効果などを検討、考察した。

*1 この報文を「反応性染料に関する研究 (第21報)」とする。

*2 前報 (第20報), 山瀬威郎, 阿部康夫, 下条政尋, 黒木宣彦, 小西謙三, 工化, 69, 1310 (1966)。

*3 Kenzo KONISHI, Iroh YAMASE, Takehito MARUYAMA, Yasuhiro TAKAGI, Naoki YOKOYAMA, Teijiro KITAO 大阪府立大学工学部応用化学教室: 堺市百舌鳥梅町。

1) たとえば, 松井弘次, 工化, 68, 17 (1964)。

2) I. D. Rattee, *J. Soc. Dyers Col.*, 85, 23 (1969)。

3) たとえば, 黒木宣彦, “染色理論化学”, 榎書店, 東京 (1966), p. 257。

4) H. Zollinger, 第10回染色化学討論会要旨集, 東京 (1968); 北尾悌次郎, 染色工業, 16, 554 (1968)。

5) a) H. R. Hensel, G. Lützel, *Angew. Chem.*, 76, 427 (1964); b) Sandoz, B. P. 1, 132, 655。

6) 永田親義, “腫瘍生化学”, 朝倉書店, 東京 (1965), p. 78。

2 結果および考察

2.1 2,6-ジクロル-5-クロルメチルピリミジンから誘導した反応性染料

複素環型反応性染料のうち、ピリミジン環を有するものは多数知られているが、2,4,5,6-テトラクロルピリミジンおよび2,4,6-トリクロルピリミジンがとくに広く研究されており、Reactone 染料 (Geigy), あるいは Drimarene 染料 (Sandoz) として市販されている。これらは環内の2個のアザ基のために、2,4 および 6-位の炭素原子が陽性となり、この位置についた塩素原子が求核試剤と S_N2 機構によって容易に置換されるのに、5-位の炭素原子はほとんど陽性にはならないため、この位置での塩素原子は不活性であるとされている。ところが、Brossmer ら⁷⁾によると、5-位をクロルメチル化した 2,6-ジクロル-5-クロルメチルピリミジンの各塩素原子の反応性が、5-位- $\text{CH}_2\text{Cl} \gg$ 6-位- $\text{Cl} >$ 2-位- Cl の順であり、5-位- Cl が非常に反応性に富むことを報告している。しかもこれら塩素原子はいずれも求核試剤と段階的に反応するという。したがって 2,6-ジクロル-5-クロルメチルピリミジンから誘導した反応性染料では、5-位クロルメチル基が母体染料との連結に働くわけで、必然的に屈曲性のメチレン基を介して反応性基が存在することになる。この屈曲性の介在にともなう反応性基の自由度の寄与が繊維基質との反応に有効に働くならば、本染料は反応性基が母体染料と直結している反応性染料に比し安定性は同程度であるにもかかわらず、高い固着率が期待できようし、また基質間における固着率の差異が少ないように思われる。

そこで、本基を有する各種染料を合成して、これらの 6-ナイロン(アミラン)、絹、木綿およびビスコースレーヨンに対する適用性を検討するとともに、色調、染色性、固着度、堅牢度などを調べた。

図2 ピリミジン型染料の合成過程

これらの染料の合成過程を図2に示す。まず尿素とリンゴ酸とを閉環することによってウラシル (I)⁸⁾ を得、これを水酸化カリウム水溶液中でパラホルムアルデヒドを加えて 5-ヒドロキシメチルウラシル (II)⁹⁾ とし、さらに五塩化リンおよびオキシ塩化リンと還流させて化合物 (III) のトリクロル体⁷⁾ を得た。この 2,6-ジクロル-5-クロルメチルピリミジンのジオキサン溶液をアミノ基を有する母体染料の水溶液に加え、30°C で縮合を行な

った。この際、脱塩酸剤としてピリジンあるいは炭酸ナトリウムを用いたが、ピリジンを使用した場合、トリクロル体 (III) は母体染料と反応するほかに、一部ピリジンとも反応し、ピリジニウム塩が副生した。炭酸ナトリウムを用いた場合はこのような副反応は認められず、以下本報告では炭酸ナトリウムを用いたものの結果のみを示す。

合成した染料を図3 ((1)~(6)) に示す。

図3 合成したピリミジン型染料の構造

またこれらの染料の収率、性質を表1に示す。収率は母体染料とクロルピリミジンとを縮合させた際のものである。吸収スペクトルは (1) および (6) については、これらの化合物の 2×10^{-5} mol/l エチルアルコール溶液、(2)~(5) については 2×10^{-5}

表1 合成したピリミジン型染料の収率、性質

染料 番号	収率 (%)	染料の色	窒素分析値(%)		吸収極大値	
			計算	測定	λ_{max} (mμ)	ϵ_{max} $\times 10^{-4}$
1	68	暗い赤味だいだい	13.23	13.21	405*	1.58*
2	82	暗い赤味だいだい	13.31	13.10	458	2.87
3	65	赤茶	11.15	10.98	480	3.56
4	65	紫味黒	11.14	11.03	548	2.65
5	69	紫味黒	9.59	9.51	540	3.16
6	66	青味黒	11.82	11.70	630*	0.48*

*印は 2×10^{-5} mol/l エチルアルコール溶液より、その他は 2×10^{-5} mol/l 水溶液より測定。

- 7) R. Brossmer, E. Röhm, *Ann. Chem.*, 692, 119 (1966).
 8) D. Davidson, O. Baudisch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 2379 (1926).
 9) R. E. Cline, R. M. Fink, K. Fink, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 2521 (1959).

mol/l 水溶液における可視部吸収スペクトルを, 日立分光光度計 EPS-2 U 型で常温で測定した際の吸収極大を示す波長, およびその波長における分子吸光係数を示した。

これらの染料を用いて, 100%-アミランつやけし平織布, 100%-絹デシンを酢酸水溶液中で 90°C で 1 時間酸性染色し, のちにリン酸第三ナトリウム-硫酸ナトリウム混合溶液で 30 分アルカリ処理を行ない固着させた。また, 100%-モメン平織布, 100%-ビスコースレーヨン平織布および 100%-絹デシンを中性で, 硫酸ナトリウム添加によって 100°C で 1 時間染色し, のちに炭酸ナトリウムを加えて 30 分アルカリ処理を行なった。なお繊維と未結合の染料は染色後ソーピングによって除去し, さらにビリジンを抽出によって完全な除去を試みた。

□: 染料母体, H₂N-繊維: 絹, 6-ナイロン

HO-繊維: 木綿, ビスコースレーヨン

図 4 ビリジン型染料の各繊維との反応形式

また, これらの染料と繊維とが共有結合していることは既報¹⁰⁾と同様の方法によって確かめた。この結果から, 本染料は各繊維と図 4 のような反応を行なうものと思われる。

これらの染料による各繊維の染色結果を表 2 に示す。色調はだいたい, 赤, 紫, 青色系の範囲のものであり, その表示は「色の標準」¹¹⁾によった。染色性は既報¹⁰⁾と同様, アルカリ固着後水洗したサンプル布の濃度を 5~1 級であらわした。いずれもすぐれた染色性が得られている。固着度は「繊維に吸着された染料」に対する「固着された染料」の割合であるけれども, ここでは便宜上ビリジンを抽出の処理前の染色布 (さきの染色性の判定に用いた布) と, 処理後の染色布の各反射率から求めた。すなわち既報¹⁰⁾と同様可視部反射率曲線から Kubelka-Munk 式¹²⁾により K/S 値を求め, 溶媒抽出の処理前の染色布の K/S と処理後の染色布の K/S との比を固着率として算出した。したがってここに求めた固着率は真の意味での固着率でなく, どの程度の反応性であるかというおおよその目安であることになる。そこでこの目安の比較のため, 二, 三のジクロロトリアジン系染料の場合についても同じような取扱いで求めた固着率の結果^{10,13)}を併記した。

これによると, 染料 (6) の中性染色による場合を除いて, いずれの繊維に対しても, またいずれの染色法によっても, 本染料による反応染色の結果は非常にすぐれていることがわかる。これは染料母体と反応性基との間に介在する屈曲性基の役割の大きさを物語るので本染料の特徴の一つである。

また各繊維についてのこれらの染料の堅ロウ度試験結果を表 3

に示す。日光, 洗タク, 摩擦の各堅ロウ度とも既報と同じ方法によって判定を行なった。

表 2 ビリジン型染料の各繊維への染色結果

染料番号	色調	染色性(級)	固着率(%)	色調	染色性(級)	固着率(%)
6-ナイロン						
1	だいたい	5	96	だいたい	5	100
2	だいたい	5	100	だいたい	5	97
3	黄味だいたい	5	100	だいたい	5	100
4	こい赤紫	5	100	こい赤紫	5	99
5	こい赤紫	5	100	赤紫	5	97
6	暗い青緑	5	94	緑味青	5	92
a*	赤	5	85	赤	5	70
b*	黄味赤	5	100	黄味赤	5	94
c*	にぶ紫	4	68	にぶ紫	5	98
ビスコースレーヨン						
1	だいたい	5	90	赤味だいたい	5	97
2	だいたい	5	88	だいたい	5	97
3	黄味だいたい	5	90	だいたい	5	100
4	こい赤紫	5	97	赤味紫	5	94
5	こい赤紫	5	97	こい赤紫	5	96
6	にぶ青緑	4	68	緑味青	4	75
a*	—	—	—	紫味赤	5	88
b*	—	—	—	赤味だいたい	5	92
c*	—	—	—	うす紫	5	60
絹(酸性染色後アルカリ処理)						
1	だいたい	5	92	だいたい	5	92
2	だいたい	5	100	だいたい	5	100
3	だいたい	5	95	だいたい	5	95
4	こい赤紫	5	95	こい赤紫	5	95
5	こい赤紫	5	97	こい赤紫	5	97
6	緑味青	5	77	緑味青	5	77
a*	紫味赤	5	93	紫味赤	5	93
b*	明るい黄味赤	5	72	明るい黄味赤	5	72
c*	にぶ紫	5	70	にぶ紫	5	70
絹(中性染色後アルカリ処理)						
1	だいたい	5	92	だいたい	5	92
2	だいたい	5	100	だいたい	5	100
3	だいたい	5	95	だいたい	5	95
4	こい赤紫	5	95	こい赤紫	5	95
5	こい赤紫	5	97	こい赤紫	5	97
6	緑味青	5	77	緑味青	5	77
a*	紫味赤	5	93	紫味赤	5	93
b*	明るい黄味赤	5	72	明るい黄味赤	5	72
c*	にぶ紫	5	70	にぶ紫	5	70

表 3 ビリジン型染料の堅ロウ度試験結果

染料番号	日光(級)	洗タク(90°C, 級)	摩擦(級)	日光(級)	洗タク(90°C, 級)	摩擦(級)
6-ナイロン						
1	5	5	5	5	5	5
2	5	5	5	6	5	5
3	5	5	5	5	5	5
4	6	5	5	6	5	5
5	6	5	5	6	5	5
6	6<	5	5	6<	5	5
ビスコースレーヨン						
1	5	5	5	6	5	5
2	5	5	5	5	5	5
3	5	5	5	6	5	5
4	6	5	5	6<	5	5
5	6	5	5	6<	5	5
6	6<	5	5	6<	5	5
絹(中性染色後アルカリ処理)						
1	5	5	5	5	5	5
2	5	5	5	5	5	5
3	5	5	5	6	5	5
4	6	5	5	6<	5	5
5	6	5	5	6<	5	5
6	6<	5	5	6<	5	5

10) たとえば山瀬威郎, 阿部康夫, 下条政尋, 黒木宣彦, 小西謙三, 工化, 69, 1310 (1966).

11) 日本色彩研究所, “色の標準” (1954) 東京.

12) P. Kubelka, F. Munk, Z. tech. Phys., 12, 593 (1931).

13) 山瀬威郎, 田中健彦, 黒木宣彦, 小西謙三, 工化, 67, 114 (1964).

表3に示すように、日光堅牢度は5ないし6級、とくに(6)のアントラキノン型のはいずれの繊維にも6級以上のすぐれた結果が得られている。洗たくおよび摩擦堅牢度はすべて5級ですぐれていた。

なお、繊維-染料結合の安定性を検討するため、反応染色物の加水分解反応を Zollinger らの方法^{14a)}に準じて調べた。すなわち、供試化合物には染料(4)と市販染料 Reactone Red 2B-Fを用い、試料調製をかねて、まず木綿染色布の染着率と固着率を求めた(表4)。つぎに各 pH における沸とう温度での加水分解速度を測定した結果を Zollinger らのトリアジン系染料のデータ^{14b)}とともに図5に示す。このような複素環系反応性染料における繊維-染料結合の安定性については、繊維-複素環結合と染料-複素環結合が関係する筈である。セルロース系繊維においては、図5からわかるようにこの結合安定性は複素環の種類によって大きく影響されるのに、著者らの一人(山瀬)によると羊毛においては複素環間の差異は極めて小さい^{14b)}という。つまりこの安定性は主として繊維-複素環結合に依存するものと考えられる。ところが染料(4)は酸性側、すなわち pH 2 付近で Reactone

表4 ビリミジン型染料で反応染色したモメン上における染着率と固着率

染料	染着率 (吸尽) (%)	固着率 (%) ^{*1}			
		第1回抽出	第2回抽出	第3回抽出	第4回抽出
染料(4)	62.3	95.3	94.6	94.2	93.9
Reactone Red 2B-F ^{*2}	67.0	85.5	85.3	85.1	84.9

^{*1} 固着率は、100 mg 染め染色布をビリジン：水：塩酸 (49.9:49.9:0.2)、pH 7 溶液 200 ml で30分、95℃で抽出しこれを比色定量することによって求めた。この操作はそれぞれ新しい溶液で4回くりかえした。

図5 各 pH における反応染色物の加水分解速度

Red 2B-F より安定であるという事実は、前者ではビリミジン環がメチレン基を介して染料母体のアミノ基と結合しているためであると思われる。というのは Reactone 染料では染料母体のアミノ基とビリミジン環が直接結合しており、この結合アミノ基が酸性条件下でプロトン化を受けると電子吸引性として働らくので、これに隣接している環炭素原子がより陽性となり、加水分解を受けやすくなる可能性の寄与があるからである。本染料は少なくともこのような可能性がなく、これがもう一つの特徴といえるようである。

2.2 2-クロル-6-ニトロキノリン-4-カルボンアミド基を有する反応性染料

クロルトリアジン、クロルビリミジン、クロルキノキサリン、クロルピリダゾンなどの複素環系反応性染料は、いずれも塩素の活性を高めるため環内に2~3個のアザ基を有している。アザ基1個の反応性基のものは、ビリジン、キノリンおよびキノリン-N-オキシドのハロゲン化合物あるいはメチルスルホン化合物¹⁵⁻¹⁷⁾が試みられているが、いずれも極めて低い反応性しか示していない。例えば、クロルアザ化合物のエトキシ化反応速度やビペリジノ化反応速度は、キノリンを1とした場合、キナゾリンおよびキノキサリンでは100から10000倍のオーダーである^{18,19)}。

ところが Illuminati ら^{20,21)}によると2-クロルキノリンのナトリウムメチラートとの反応で、6-位に電子吸引性のニトロ基を導入した2-クロル-6-ニトロキノリンは、未置換のものに比して約800倍も高い反応性を示している。この化合物は求核試剤と著しく反応するところから(図6)、クロルキナゾロンやクロルキノキサリンなどのジアザ化合物に匹敵する反応性を期待しうる。

図6 2-クロル-6-ニトロキノリンの求核試剤との反応過程

一方、永田ら⁶⁾によると4-ニトロキノリン-N-オキシド系化合物とDNA塩基(A-T対)との間の電荷移動量と発ガン性との間には密接な関係があり、6-ニトロキノリンの場合にもかなりの電荷移動があるとされている^{*4}。もしそうであるのなら、2-クロル-6-ニトロキノリン-4-カルボン酸アミド基はさらに有効な電荷移動の受容体となりうるものと思われる。それゆえ2-クロル-6-

- 15) Belg. P., 667,565; Pol. P., 47,071.
- 16) Belg. P., 673,573.
- 17) Belg. P., 637,526.
- 18) K. R. Brower, W. P. Samuels, J. W. Way, E. D. Amstutz, *J. Org. Chem.*, 18, 1648 (1953); 19, 1830 (1954).
- 19) N. B. Chapman, D. Q. Russel-Hill, *J. Chem. Soc.*, 1956, 1563.
- 20) M. L. Belli, G. Illuminati, G. Marino, *Tetrahedron*, 19, 345 (1963).
- 21) G. Illuminati, P. Linda, G. Marino, E. Zinato, *Ric. Sci.*, 33 (II-A), 533 (1963).

^{*4} 二、三の化合物の電荷移動量を示すと、6-クロル-4-ニトロキノリン-N-オキシド (0.420)、4-ニトロキノリン-N-オキシド (0.393)、6-ニトロキノリン (0.161)、4-ニトロビリジン-N-オキシド (0.066) のごとくである⁶⁾。

14) a) R. C. Senn, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta*, 46, 781 (1963); b) H. K. Rouette, J. F. K. Wilshire, I. Yamase, H. Zollinger, *J. Soc. Dyers Col.*, 投稿中。

ニトロキノリン化合物は反応性基の繊維基質特異性を検討するモデルの一つとして、適当であるように思われる。そこで、2-クロル-6-ニトロキノリン-4-カルボンアミド基を反応性基に選び、この基を有する各種染料を合成して、これらの6-ナイロン(アミラン)、絹、木綿およびビスコースレーヨンに対する適用性を検討するとともに、色調、染色性、固着度、堅牢度などを調べた。

図7 キノリン型染料の合成過程

これらの染料の合成過程を図7に示す。まずイサチン(V)を無水酢酸中で還流してN-アセチルイサチン(VI)²²⁾を得、これを水酸化ナトリウム水溶液中で加熱して2-オキシキノリン-4-カルボン酸(VII)²²⁾とし、続いて濃硫酸中、 $-5\sim-7^{\circ}\text{C}$ で硝酸カリウムを用いてニトロ化(VIII)²³⁾を行ない、さらに五塩化リンと反応させて化合物(K)のジクロル体²³⁾を得た。この2-クロル-6-ニトロキノリン-4-カルボン酸クロリドとアミノ基を有する染料との反応は、最初アセトン-トルエン溶媒中で行なったが反応性が低く、従って母体染料水溶液に酸クロリドのアセトン溶液を 0°C で滴下し、脱塩酸剤としてピリジンを加えて 0°C で反応を行なうと良好に縮合した(X)。

この反応性基の母体染料への導入は、この化合物自身のかさ高さのため、たとえば1-アミノアントラキノンやH酸のアミノ基とは反応しにくく、しかも屈曲性基介在の寄与を知るため、適当なアミノ基を有する母体染料を用いた。

合成した染料を図8((7)~(12))に示す。

これらの染料の収率、性質を表5に示す。収率は母体染料と酸クロリドとを縮合させた際のものである。吸収スペクトルは前記方法によって測定した。

これらの染料を用いて、前記方法により、アミラン(6-ナイロ

表5 合成したキノリン型染料の収率、性質

染料 番号	収率 (%)	染料の色	窒素分析値(%)		吸収極大値	
			計算	測定	λ_{max} (m μ)	ϵ_{max} $\times 10^{-4}$
7	66	赤味黄	16.13	15.93	420*	1.14*
8	76	茶	15.42	14.99	398*	0.94*
9	35	紫味黒	11.71	11.35	547	3.14
10	57	暗い茶紫	11.26	10.98	520	2.31
11	50	暗い茶紫	9.56	9.63	497	1.25
12	62	青味黒	10.87	9.96	632*	0.56*

* 印は 2×10^{-5} mol/l エチルアルコール溶液より、その他は 2×10^{-5} mol/l 水溶液より測定。

22) T.L. Jacobs, et. al., *Org. Syn.*, 28, 70.

23) J. Büchi, H. Hurni, R. Lieberherr, *Helv. Chim. Acta*, 33, 858 (1950).

ン)、絹を酸性染色、木綿およびビスコースレーヨンを中性染色し、いずれもアルカリ処理によって固着させた。繊維と未結合の

図8 合成したキノリン型染料の構造

図9 キノリン型染料の各繊維との反応形式

染料の除去も同方法によった。

これらの染料と繊維とが共有結合していることは既報¹⁰⁾と同方法によって確かめた。この結果から、本染料は各繊維と図9のような反応を行なうものと思われる。

これらの染料による各繊維の染色結果を表6に示す。色調、染色性、固着度の測定は前記と同方法によった。

表6 キノリン型染料の各繊維への染色結果

染料番号	色調	染色性(級)	固着率(%)	色調	染色性(級)	固着率(%)
6-ナイロン						
7	暗い黄	5	90	暗い黄	5	80
8	赤味黄	5	92	黄	5	83
9	暗い紫	5	97	こい赤味紫	5	71
10	こい赤味紫	5	97	紫味赤	5	84
11	だいたい	5	86	だいたい	5	56
12	暗い青緑	5	95	にぶい緑味青	5	44
絹						
7	黄	5	26	にぶ黄	5	34
8	赤味黄	5	57	黄	5	42
9	紫	4	43	明るい赤味紫	4	37
10	紫味赤	5	45	紫味赤	5	65
11	ピンク	4	30	明るい赤味だいたい	4	38
12	にぶ青緑	4	14	にぶ青緑	4	11
ビスコースレーヨン						
7	黄	5	26	にぶ黄	5	34
8	赤味黄	5	57	黄	5	42
9	紫	4	43	明るい赤味紫	4	37
10	紫味赤	5	45	紫味赤	5	65
11	ピンク	4	30	明るい赤味だいたい	4	38
12	にぶ青緑	4	14	にぶ青緑	4	11

表6から明らかなように、色調は黄、だいたい、赤、紫、青色系の範囲のものである。6-ナイロンおよび絹は非常に染色性がすぐれておりすべて5級、木綿およびビスコースレーヨンでは一部に4級のものがあるが大体においてすぐれていた。そして固着率の結果から、予期した繊維特異性がナイロン上において認められる。これが本染料の特徴であり、ナイロン用反応性染料というべきである。というのはナイロン上での固着率が他の繊維上に比し非常にすぐれているというだけでなく、ナイロン上でのみ屈曲性基介在の寄与がまったく認められないからである。一方、他の繊維上では一般に固着率は小さいけれども、屈曲性基の介在するもの((8)と(10))は介在しないもの((7)と(9))に比し、かなり固着率がすぐれており、ナイロン上の結果とは対照的である。なお、反応性が比較的低い反応性染料の場合、各基質に対する固着性は一般に、ナイロン>絹>ビスコースレーヨン>木綿の順になることが知られている¹³⁾。この点からいえば、表6の結果も同じように解釈出来る*5けれども、ただナイロン上の固着率においてのみ屈曲性基介在の寄与をまったくうけない事実の解釈が問題である。もしこの事実を重視すれば、ナイロンと反応性基との間に働らく特異的な何らかの作用、たとえば電荷移動にともな

表7 キノリン型染料の堅ロウ度試験結果

染料番号	日光(級)	洗タタ(90℃, 級)	摩擦(級)	日光(級)	洗タタ(90℃, 級)	摩擦(級)
6-ナイロン						
7	6<	5	5	6<	5	5
8	6	5	5	6	5	5
9	6	5	5	6	5	5
10	6	5	5	6	5	5
11	6	5	5	6	5	5
12	6<	5	5	6	5	5
絹						
7	5	5	5	6<	5	5
8	6<	5	5	6<	5	5
9	6	5	5	6<	5	5
10	6	5	5	6<	5	5
11	5	5	5	6	5	5
12	5	5	5	6	5	5
ビスコースレーヨン						
7	5	5	5	6<	5	5
8	6<	5	5	6<	5	5
9	6	5	5	6<	5	5
10	6	5	5	6<	5	5
11	5	5	5	6	5	5
12	5	5	5	6	5	5

*5 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。

う相互作用などの存在を考慮に入れてもよいであろう。

各繊維についてのこれらの染料の堅ロウ度試験結果を表7に示す。各堅ロウ度とも既報と同方法で判定した。

表7に示すように、日光堅ロウ度はポリamid系繊維においては非常にすぐれており、すべて6級ないしそれ以上である。セルロース系繊維においては一部に5級のものがあるが、一般にすぐれていた。洗タタおよび摩擦堅ロウ度はいずれのものも5級であった。

3 実 験

3・1 2,6-ジクロル-5-クロルメチルピリミジンから誘導した反応性染料

3・1・1 2,6-ジクロル-5-クロルメチルピリミジンの合成

ウラシル(I) 文献記載の方法⁸⁾によって、発煙硫酸 400 ml 中に尿素 100 g およびリンゴ酸 100 g を 10°C 以下に加え、1 時間 50°C に加温することによって合成した。得られた化合物は水で再結晶した。白色。mp 330~332°C (分解)。収量 42 g。収率 50%。

5-ヒドロキシメチルウラシル(II)⁹⁾ 0.42 N-水酸化カリウム水溶液 500 ml 中にウラシル 36 g, パラホルムアルデヒド 12 g を加えて、50°C で 73 時間反応を行なった。これに 1400 ml の水を加え、132 g の Dowex 50 (H form, 50~100 メッシュ) で弱酸性 (pH 6~7) にした。このロ液を濃縮しうす緑味白色の結晶を得た。アセトン-水 (2:1) 混合溶媒で再結晶した。mp 270~300°C (分解) (文献値 260~300°C)。収量 18.5 g。収率 40.5 %。

2,6-ジクロル-5-クロルメチルピリミジン(III)⁷⁾ オキシン塩化リン 100 ml および五塩化リン 100 g の混合物中に、5-ヒドロキシメチルウラシル 10 g を加え 3 時間還流を行なった。五塩化リンの過剰を除去し、オキシン塩化リンの過剰を減圧留去すると黄色のシロップ状物質が得られ、これを氷上に注いだのち、エーテルで抽出した。酸性を示さなくなるまでこのエーテル層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで脱水後エーテルを除去した。冷却すると黄色光沢の結晶を得た。メチルアルコールで再結晶した。うす黄色。mp 57~57.5°C (文献値 57~59°C)。収量 5.5 g。収率 48.8 %。この結晶をジオキサン 20 ml 中に溶解させて保存する。

3・1・2 母体染料の合成

アゾ染料(染料1~5) 常法により *p*-フェニレンジアミン、アニリンおよび *o*-アミノベンゼンスルホン酸(オルタニル酸)をジアゾ化し、このジアゾ化合物と、それぞれ 1-(4'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン、3-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸(J酸)および 1-アミノ-8-ナフトール-3,6-ジスルホン酸(H酸)とのカップリングによって合成した。染料(1)は、メチルアルコールで再結晶し、染料(2)~(5)は、塩析ののち、Robinson-Mills の方法²⁴⁾によって精製した。

アントラキノ染料(染料6) 文献記載の方法^{25,26)}と類似の方法によって 1-アミノ-4-ブロムアントラキノ-2-スルホン酸(ブロムアミン酸)および *p*-フェニレンジアミンを反応させて合成した。のちエチルアルコールで再結晶、精製した。

24) Robinson, Mills, *Proc. Roy. Soc.*, A-131, 579(1931).

25) FIAT 1313.

26) BIOS 987.

3・1・3 母体染料と塩素化合物との縮合 各種母体染料 0.01 mol を水 100 ml 中に溶解させ、これに 2,6-ジクロル-5-クロルメチルピリミジン 0.013 mol を含むジオキサン溶液を加え、さらに当モルの炭酸ナトリウム水溶液を滴下しながら、30°C で 24 時間かきまぜ反応を続けた。得られた染料は前記各母体染料と同様の方法で精製した。

3・2 2-クロル-6-ニトロキノリン-4-カルボンアミド基を有する反応性染料

3・2・1 2-クロル-6-ニトロキノリン-4-カルボン酸クロリドの合成

N-アセチルイサチン (VI) 文献記載の方法²²⁾によって、イサチン 60 g を無水酢酸 139 g 中で 4 時間還流を行なって合成した。10°C に冷却後口過し、結晶をエチルエーテルで十分洗浄した。灰味オリーブ色。mp 142~143°C (文献値 142~143.5°C)。収量 62 g。収率 82%。

2-オキシキノリン-4-カルボン酸 (VII)²²⁾ N-アセチルイサチン 31 g を水酸化ナトリウム 16 g を含む水 960 ml 中に加え 1 時間還流を行ない、さらに活性炭 5 g を加えて 30 分かきまぜを続けた。口過、一夜放置後、6 N-塩酸でコンゴーレッド中性にした。直ちに口過後水で十分洗浄し、氷酢酸で再結晶した。うす黄色。mp 350~352°C (文献値 352~353°C)。収量 20 g。収率 70%。

2-オキシ-6-ニトロキノリン-4-カルボン酸 (VIII)²³⁾ 2-オキシキノリン-4-カルボン酸 20 g を濃硫酸 200 ml 中に溶解させ、-5°C で硝酸カリウム 10 g を加え、1 時間かきまぜを続けてニトロ化を行なった。氷水中に注ぎ、口過、水洗し、続いて氷酢酸で再結晶した。うす黄色。mp 340~342°C (文献値 339~344°C)。収量 12 g。収率 62%。

2-クロル-6-ニトロキノリン-4-カルボン酸クロリド (IX)²³⁾

2-オキシ-6-ニトロキノリン-4-カルボン酸 16 g と五塩化リン 40 g をよく混合し、1 時間 160°C で反応させた。生じたオキシ塩化リンを減圧下に留去後、酸クロリドを得た。黄色。bp 190~195°C/5 mmHg。収量 15 g。収率 73%。酸クロリドはアセトン中で保存する。

3・2・2 母体染料の合成

アゾ染料 (染料 7~11) 染料 (1)~(5) とまったく同方法でジアゾ化、カップリングを行なって合成した。染料 (2) および (4) の合成はまず *p*-アミノ- β -フェニルエチルアミンを合成して、これを用いた。なお、合成した染料 (1) および (2) はメチルアルコールで再結晶し、染料 (3)~(5) は塩析ののち、

Robinson-Mills の方法²⁴⁾によって精製した。

アントラキノン染料 (染料 12) 母体染料 (6) と同一物質である^{25,26)}。

3・2・3 母体染料と酸クロリドとの縮合 各種母体染料 0.01 mol を水 100 ml 中に溶解させ、脱塩酸剤としてピリジン当モルを加え 0°C に冷却し、一方、2-クロル-6-ニトロキノリン-4-カルボン酸クロリド 0.015 mol を含むアセトン溶液を滴下した。0°C で 24 時間かきまぜ反応後、得られた染料は前記各母体染料と同様の方法で精製した。

3・3 染色

100%-アミランつやけし平織布、100%-絹デシン、100%-モメン平織布および 100%-ビスコースレーヨン平織布を用いて、既報¹⁰⁾と同様の方法で染色、各処理を行なった。

3・4 染着性、固着率、各堅口ウ度の判定

すべて既報¹⁰⁾と同様の方法で行なった。

3・5 加水分解速度の測定

染料 (4) および市販の Reactone Red 2B-F での染色木綿を、まず未結合染料除去のため、ピリジン:水:37%-塩酸 (49.9:49.9:0.2), pH 7 溶液で 30 分煮沸 (95°C) 抽出した。この操作はそれぞれ新しい溶液を用いて 4 回くりかえし行なった。これらの溶液を比色定量することによって固着率を求めた (表 4)。

続いて、この溶媒抽出した布を 6 種の異なった pH 溶液^{14a,14b)}中で煮沸 (98°C) 加水分解を行ない、その割合を求めた (表 8 と図 5)。この測定は、同様に溶液の比色定量によった^{14a,14b)}。

表 8 各 pH における反応染色物の加水分解 (98°C)

pH	染料 (4)		Reactone Red 2B-F		pH	染料 (4)		Reactone Red 2B-F	
	時間 (hr)	(%)	時間 (hr)	(%)		時間 (hr)	(%)	時間 (hr)	(%)
2.2	1	9.75	1	3.70	7.6	2	1.05	2	0.38
	2	11.15	2	6.74		4	1.65	4	0.61
	4	12.08	4	9.31		8	2.58	8	0.93
	8	12.54	8	16.65		12	3.08	12	1.07
	12	12.63	12	17.31					
4.0	1	1.92	1	1.81	8.3	2	1.04	2	0.62
	2	3.27	2	2.36		4	1.69	4	0.77
	4	4.81	4	3.61		8	2.65	8	1.01
	8	6.64	8	4.77		12	3.30	12	1.50
	12	7.97	12	6.96					
5.2	1	1.11	1	0.55	10.0	1	1.71	1	1.45
	2	1.72	2	0.58		2	2.11	2	1.95
	4	2.68	4	0.86		4	2.92	4	2.65
	8	3.86	8	1.10		8	3.82	8	3.67
	12	4.78	12	1.32		12	4.37	12	4.55

(昭和 42 年 4 月 2 日, 日本化学会第 20 年会 および昭和 43 年 4 月 3 日, 同第 21 年会で講演)