(日本化学会誌, 1972, p. 641~644)

ジメチル(5-ニトロ-1-ナフチルメチル)アルキルアンモニウム クロリドの合成とその界面活性, 抗菌性および防カビ性

(1971 年 10 月 21 日 受理)

根来 健二*・斎田 健一**

ジメチル(5-ニトロ-1-ナフチルメチル)アルキルアンモニウムクロリドのうちアルキル基としてドデシル, ヘキサデシルおよびオクタデシル基を有するものを合成した。得られた各試料水溶液の表面張力, 粘度, 電気伝導度, 染料可溶化量および流動パラフィン乳化力および濡れ力などの界面活性を主とする物理化学的性質ならびに抗菌性と防カビ力の研究を行なった結果, 試料のうち, 長鎖アルキル基を有するものの方が界面活性に富み, それぞれオクタデシル基のもの 0.01; ヘキサデシルのもの 0.017 g/100 ml の CMC を有していた。一方, 抗細菌と防カビ力の点から見ると試料のうち最短鎖のドデシル基のものがすぐれており, 従来のベンザルコニウムクロリドと同程度の性能を示した。

1 緒 言

N,N-ジメチルアルキルアミンとアラルキルハライドとの第四級塩系カチオン界面活性剤のうちナフタレン核を有するものは従来著者ら¹⁾が報告した以外には知られていない。著者らはさらにアラルキルハライドとして 1-クロロメチルナフタレンのかわりに 1-クロロメチル-5-ニトロナフタレンを用い, また第三級塩基構成成分のアルキル基としてドデシル, ヘキサデシルおよびオクタデシル基をもったカチオン界面活性剤を合成した。ついで, これら 3 種の試料の水溶液の界面化学的諸性質および抗菌性および防カビ性を検討した。

2 実 験

2.1 原料の合成

N,N-ジメチルドデシルアミンと *N,N*-ジメチルヘキサデシルアミンおよび *N,N*-ジメチルオクタデシルアミンは既報²⁾どおり合成した。1-クロロメチル-5-ニトロナフタレンも文献³⁾どおり合成し, 四塩化炭素で再結晶した。mp 97~98°C (文献値, 97~98°C) のものを収率 42.8% (文献値, 54%) で得た。

2.2 第四級アミン塩の合成^{4,5)}

2.2.1 ジメチル(5-ニトロ-1-ナフチルメチル)ドデシルアンモニウムクロリド (試料番号 1) の合成: カキマゼ機, 温度計と還流冷却器を装着した内容 300 ml の三口フラスコに, *N,N*-ジメチルドデシルアミン, 46.2 g, 5-ニトロ-1-クロロメチルナフタレン 51 g, エタノール 30 ml を入れかきまぜながら温度を 80°C にたもち, 3 時間反応させる。反応終了後固化する前にエーテル 500 ml を加えて沈殿する。別してこの結晶を水から 3 回再結晶し五酸化リン上 100°C で 10 時間かわかすと, mp 107~

108°C のものを収量 74 g (収率 76.2%) で得た。

分析値 N 6.42%, Cl 8.14%

 $C_{28}H_{39}O_2N_2Cl$ としての計算値 N 6.44%, Cl 8.15%

2.2.2 ジメチル(5-ニトロ-1-ナフチルメチル)ヘキサデシルアンモニウムクロリド (試料番号 2) の合成: 同様に合成できた。このものは水からの再結晶はむずかしいのでエタノールに溶かしエーテルを加えて沈殿させる方法で精製した。収率 85%, mp 85~87°C。

分析値 N 5.69%, Cl 7.24%

 $C_{28}H_{47}O_2N_2Cl$ としての計算値 N 5.70%, Cl 7.22%

2.2.3 ジメチル(5-ニトロ-1-ナフチルメチル)オクタデシルアンモニウムクロリド (試料番号 3) の合成: 同様に合成した。葉状結晶で mp 74~76°C のものを収率 81% で得た。再沈法で精製した。

分析値 N 5.40%, Cl 6.85%

 $C_{31}H_{51}O_2N_2Cl$ としての計算値 N 5.40%, Cl 6.83%

2.3 各試料の薄層クロマトグラフィー (TLC) による分析

TLC の方法は既報と同様に行なった^{2,6)}。25°C における R_f 値を示すと, 試料 1 は 0.16, 2 は 0.20, 3 は 0.16 の 1 スポットとして得られた。

2.4 試料水溶液の界面活性などの物性測定

既報⁶⁾と同じ方法で測定した。各試料濃度水溶液の比重および還元粘度を図 1 に, また表面張力と $\log c$ (c : 濃度) との関係を図 2 に, 比伝導度と試料濃度との関係を図 3 に, 流動パラフィンの乳化テストのうち試料 2 によるものを図 4 に, 試料 3 によるものを図 5 に, ならびに Orange OT の可溶化量と試料濃度との関係を図 6 に示した。

ただし本試料は水に対する溶解度が小であるため, 各測定とも 0.1 g/ml 以上の濃度での測定ができなかった。

比重: 各試料水溶液の比重は各試料についてほぼ等しいが, アルキル基としてドデシル系 (以後 D 系と略記する) のものは濃度が大となっても比重変化が小で, ついでオクタデシル系 (以後 O 系と略記する), ついでヘキサデシル系 (以後 H 系と略記する) の変化が大となった。

6) 根来健二, 斎田健一, 工化, 74, 224(1971)。

* 広島大学工学部応用化学科, 広島市千田町

** 日立製作所日立研究所, 日立市久慈町

1) 根来健二, 南井邦美, コールタール, 16, 459(1964)。

2) H. J. Clarke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 4571(1933)。3) W. F. Short, H. Wang, *J. Chem. Soc.*, 1950, 991。4) C. A. Lawrence, C. E. Kwartler, *J. Amer. Pharm. Assoc.*, 36, 353(1947)。5) S. Ross, C. E. Kwartler, *J. Colloid. Sci.*, 8, 385(1953)。

Fig. 1 Specific gravity (d_{40}^{20}) and reduced viscosity at 30°C
○: for 1, △: for 2 and □: for 3 throughout the Figures.

Fig. 2 Surface tension vs. concentration (30°C)

Fig. 3 Specific conductivity vs. concentration (30°C)

粘度: O系が粘度が大でついでH系, D系の順に粘度が小となった。低濃度における還元粘度の増大はO系が最大で, ついでH系, D系の順であった。

表面張力: 低濃度での表面張力の減少はH系が最大で, ついでO系, D系の順であった。 $\gamma \sim \log(c \times 10^3)$ 関係での屈曲点の $\log$

Fig. 4 Test of emulsification of liquid paraffin by sample 2 (96°C)

Sign of concentration;
—: 0.1 g/100 ml, - - -: 0.05 g/100 ml

Fig. 5 Test of emulsification of liquid paraffin by sample 3 (96°C)

Sign of concentration; 0.01 (g/100 ml)
0.1 and 0.05 (g/100 ml) are the same as Fig. 4

Fig. 6 Solubilization test of Orange OT (30°C)

($c \times 10^3$) 値は, H系, 0.24 で, D系は 0.08 である。D系には屈曲点がない。

比伝導度: 比伝導度と濃度の関係は直線となり, Dが最大で, ついでH系, O系の順となった。なおD系には屈曲点がなく, H系は 0.35, O系は 0.20 (mmol/l) で屈曲する。

Table 1 Test of wettability (30°C)

Sample number	Concentration of sample		
	0.1 g/100 ml	0.05 g/100 ml	0.01 g/100 ml
1	13.1	124.9	>1800
2	154.3	452.1	1799.2
3	502.9	>1800	>1800

Table 2 CMC estimated from the two method

Sample number	Surface tension		Electroconductivity	
	$\log(c \times 10^2)$	c (g/100 ml)	(mmol/l)	(g/100 ml)
2	0.24	0.017	0.35	0.017
3	0.08	0.012	0.20	0.010

流動パラフィン乳化力: D系では 0.1 g/100 ml の濃度で乳化層は 7 分で消失しほとんど乳化力はないと考えられる。図 4 と 5 とから, 60 分後の乳化層の体積は (96°C) O系が 0.05 g/100 ml の濃度で 1.7 ml, 0.1 g/100 ml で 1.3 ml であり, H系では 0.05 g/100 ml で 0, 0.1 g/100 ml で 1.6 ml であることから, O系にはかなり乳化力があるが, H系では高濃度側 (0.1 g/100 ml) で乳化力が認められる。

Orange OT 可溶化量: D系にはほとんど Orange OT の可溶化が認められないが, O系およびH系に認められる。0.05 と 0.1 g/100 ml の濃度でのO系とH系との可溶化量は低濃度 (0.05 g/100 ml) ではO系が大で高濃度 (0.1 g/100 ml) ではH系が大であることがわかった。

浸透力の測定: 30°C にたもった試料水溶液の表面に大きさ 3×3 cm 重量約 130 mg のフェルト片 (エーテルで 10 時間 Soxhlet 抽出処理後 40°C で減圧乾燥したもの) を浮かべ, これが液面から沈み始めるまでの時間をはかり 10 回の平均値を求めた。各試料の試験結果を表 1 に示した。

O系が沈み始めるまでに要する時間がもっともかかり (濡れにくい), ついでH系, D系となった。短鎖系のものが濡れやすいことがわかった。

2.5 CMC について

CMC の決定には従来表面張力および電気伝導度測定法がよいとされているが, それぞれ図 2 および図 3 に試料 2, 3 については屈曲点が存在し, これが CMC と考えられる。一括表示すると表 2 のようになる。

試料 1 については測定した濃度温度では CMC がないと考えられるが, もっと高濃度側にあるのであろう。

2.6 抗菌試験

細菌として *Staphylococcus aureus* FDA 209 P, *Escherichia coli* MIHJ を用いて既報⁷⁾と同様に抗細菌試験を行なった。対象試料としてペンタクロロフェノール, ベンザルコニウムクロリドおよびジメチル(1-ナフチルメチル)ドデシルアンモニウムクロリドを用いた。*Staphylococcus aureus* および *Escherichia coli* のどちらにもまったく同じ発育阻止濃度を示した。それぞれの

7) 根来健二, 金谷富士雄, 岡 智, 下川友浩, 工化, 74, 947(1971)。

Fig. 7 Relation between necessary time to get musty and concentration of samples.

Sign of sample: $\odot$: Pentachlorophenol, $\times$: Benzalkonium chloride, $\bullet$: Dimethyl(1-naphthylmethyl)dodecylammonium chloride

試料の発育阻止濃度を示すとペンタクロロフェノールは 0.051 mmol/l, ベンザルコニウムクロリドは 0.075, 試料 1 は 0.075 であった。試料 2, 3 は水に対する溶解度が低く, 培養温度の 37°C では試料 2 は 0.1 mmol/l, 3 は 0.3 しか溶けないのでそれ以上の濃度での測定ができなかったので試料 2, 3 の発育阻止濃度は不明である。

2.7 防カビ試験

従来カチオン界面活性剤の防カビ試験はあまり行なわれていない。そこで著者らはカビとして *Aspergillus oryzae* HUT 2061 を用いて既報と同様⁷⁾に試験した。まず 50% 発カビ阻止濃度を示すと, ペンタクロロフェノールは 0.41 mmol/l, ベンザルコニウムクロリドは 0.045, ジメチル(1-ナフチルメチル)ドデシルアンモニウムクロリドは 0.021, 試料 1 は 0.016, 2 は 3.3 および 3 は 5.3 であった。防カビ力の強い方からならべると, 試料 1, ジメチル(1-ナフチルメチル)ドデシルアンモニウムクロリド, ベンザルコニウムクロリド, ペンタクロロフェノール, 2, 3 の順であった。いま一つの防カビ力の尺度である発カビ時間を試料濃度に対してプロットすると図 7 のようになる。

図 7 から防カビ力の強いものから順にならべると, ペンタクロロフェノール, ベンザルコニウムクロリド, ジメチル(1-ナフチルメチル)ドデシルアンモニウムクロリド, 1, 2, 3 の順であった。これらの 50% 発カビ阻止濃度および発カビ時間の両実験から試料 1 は従来のカチオン界面活性剤に劣らない防カビ力をもっていると考えられる。またアミンのアルキル鎖長が長くなるにつれて防カビ力が低下していることが観察される。この結果を前節の物性測定において, 表面張力低下能, 乳化力および可溶力の点で長鎖の方が大である結果と比較し, 表面活性と抗細菌力などは本同族系では逆になっている。

以上の研究に終始御援助賜った日本学術振興会炭化水素化学委員会ならびに日本染工業株式会社に深甚の謝意を表する。

Preparation of Dimethyl (5-nitro-1-naphthylmethyl) alkylammonium Chlorides and Their Surfaceactive, Antibacterial and Antifungous Properties

Kenji NEGORO and Ken-ichi SAIDA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Hiroshima University; Hiroshima-shi, Japan

The following quaternary ammonium salts were synthesized.

R: dodecyl-(sample No. 1); hexadecyl-(No. 2); octadecyl-(No. 3).

The surface active properties of these samples such as surface tension, viscosity, electrolytic conductivity, solubilization emulsification and wetting as well as antibacterial and antimusty properties were studied to give the following results.

The results obtained were as follows.

- 1) Surface activities of these samples follow according to the order of sample 3>2>1.
- 2) Studies on the surface tension and electrolytic conductivity as a function of concentration of the samples indicated that CMC of samples 2 and 3 were 0.017 and 0.010 g/100 ml, respectively.
- 3) Sample 1 was excellent as the antibacterial and antifungous agents; sample 2 was less active and sample 3 was the least active of the three.

(日本化学会誌, 1972, p. 644~649)

3-(4'-アミノフェニル)-7-アミノクマリン誘導体のケイ光性¹⁾²⁾

(1971 年 7 月 1 日 受理)

梅本 弘俊・杉戸 善文・北尾 悌次郎・小西 謙三*

3-(4'-アミノフェニル)-7-アミノクマリンおよびその関連化合物の DMF 中におけるケイ光性とポリアミドフィルム上における光退色挙動が検討された。

trans-4,4'-ジアミノスチルベン [1], 3-フェニル-7-アミノクマリン [3], 3-(4'-アミノフェニル)-クマリン [5], 3-(4'-アミノフェニル)-7-アミノクマリン [7] および 3-(4'-アミノフェニル)-4-メチル-7-アミノクマリン [9] のケイ光強度はアセチル化によって, 約 1.7, 0.86, 133, 1.9 および 1.6 倍それぞれ増大する。そして退色に対する光安定性は [7]>[5]>[9]>[3]>[1] の順序になる。また, [1], [7] および [9] の光安定性についてはアセチルアミノ誘導体の方がアミノ誘導体よりすぐれているが, [3] と [5] の場合にはまったく逆の挙動が認められた。一方, [5], [7] および [9] の光退色速度はその基質上における染着濃度の増大とともに減少する。これに対し, [3] と 3-(4'-アセチルアミノフェニル)-クマリンの場合には, その染着濃度の増大につれて退色速度が増大する。これらの事実と以前の結果から, 3-(4'-アミノフェニル)-7-アミノクマリンにおけるクマリンと *trans*-ジアミノスチルベンのスーパーインポーズ構造の寄与について考察した。

1 緒 言

従来からよく知られているケイ光母体の基本骨格をみると, 二つの発ケイ光成分がスーパーインポーズしたとみられる構造をもつものがいくつかある。たとえば, クマリンの annellation 化

物のうち, 3,4-ベンゾクマリンと 5,6-ベンゾクマリンにおいては, クマリン成分にジフェニル成分やナフタリン成分の寄与が加わったものと考えられ, クマリン自身のケイ光性に比べ 3,4-ベンゾクマリンのそれは光照射に対して非常に安定であり, 5,6-ベンゾクマリンはきわめて強いケイ光性をもつことが知られている²⁾。このことはスーパーインポーズ構造の寄与による両ケイ光成分の相乗効果のあらわれとみることができ, 前者におけるジフェニル成分のクマリンによる分子平面性の保持の結果として, また後者ではクマリン成分の有効な共役系拡張の結果として理解される。

1) この報文を“合成繊維用ケイ光増白染料に関する研究 (第 19 報)”とする。

2) 前報 (第 18 報), 梅本弘俊, 森井昭二, 北尾悌次郎, 小西謙三, 工化, 74, 2123(1971)。

* 大阪府立大学工学部応用化学教室, 堺市百舌鳥梅町