(昭和 37 年 7 月 5 日受理)

メラミン誘導体に関する研究 (第 6 報)

o-オキシベンゾイルメラミン類の合成とその染料への応用

北 島 英 彦*・大 島 好 文*・高 橋 和 徳*
中 村 幸 雄*・田 原 英 雄*

Studies on Melamine Derivatives. VI

Synthesis of *o*-Hydroxybenzoylmelamines and Application
of Mono-*o*-hydroxybenzoylmelamine for Dyes.

Hidehiko KITAJIMA, Yoshibumi OSHIMA, Kazunori TAKAHASHI,
Yukio NAKAMURA, Hideo TAWARA.

By refluxing the mixture (molar ratio 1:2) of melamine (M) and acetylsalicylic anhydride (A) for 3.4 hrs. in dioxane was yielded mono-*o*-acetoxybenzoyl-M (1), mp 216~7°C. Saponification by refluxing (1) in a 10% aqueous solution of pyridine (P) for 15 mins. gave mono-*o*-hydroxybenzoyl-M (2), mp 263°C (d). Crude di-*o*-acetoxybenzoyl-M (4), obtained by refluxing the mixture of (1) and (A) (molar ratio 1:2) in dioxane for 15 hrs., was saponified by refluxing for 15 mins. in (P) to give di-*o*-hydroxybenzoyl-M (3), mp 304°C (d). Crude tri-*o*-acetoxybenzoyl-M (6), obtained by refluxing a mixture of (4) and (A) in a molar ratio of 1:2 for 30 hrs. in dioxane, was saponified by heating for 10 mins. in 5% aq. ammonia to give tri-*o*-hydroxybenzoyl-M (5), mp 246~8°C (d). A pure (4), (mp 190~1°C) and a pure (6), (mp 172~4°C (d)) were obtained by acetylation of (3) and (5) with acetic anhydride, respectively. The products (1)~(6) are new compounds. The following azo dyes were synthesized from (2); sulfanilic acid→(2), *p*-nitroaniline-*o*-sulfonic acid→(2), orthanilic acid $\xrightarrow{\text{alkali}}$ J acid→(2), orthanilic acid $\xrightarrow{\text{alkali}}$ *r* acid→(2) and 2-aminopheno1-4-sulfonic acid $\xrightarrow{\text{alkali}}$ J acid→(2), and the dyeing abilities of their methylol compounds for cotton and rayon investigated.

前報¹⁾につづき、メラミン(M)の*o*-オキシベンゾイル化についてその生成物を明らかにし、モノ-*o*-オキシベンゾイルメラミンをカップリング成分とするアゾ染料のメチロール化ならびにそのメチロール化物の染色性をしらべることを目的にしてこの研究を行なった。この場合、アシル化剤と考えられるサリチル酸無水物の合成はなかなか困難であるから、たやすく合成されるアセチル

サリチル酸無水物(ASA)を用い、Mとの反応生成物からアセチル基だけをケン化してMの*o*-オキシベンゾイル置換体を得る方法をとった。つぎの新化合物(1)~(6)を合成した。

(1) $R = o\text{-CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{CO}$, $R' = R'' = \text{H}$, mp 216~7°C

* 福井大学工学部繊維染料学科(福井県福井市牧島町)

- (2) $R=O-HOC_6H_4CO$, $R'=R''=H$, mp 263°C (d)
 (3) $R=R'=O-HOC_6H_4CO$, $R''=H$, mp 364°C (d)
 (4) $R=R'=O-CH_3COOC_6H_4CO$, $R''=H$, mp 190~1°C
 (5) $R=R'=R''=O-HOC_6H_4CO$, mp 246~8°C (d)
 (6) $R=R'=R''=O-CH_3COOC_6H_4CO$, mp 172~4°C (d)

1. *o*-オキシベンゾイルメラミン類

i. モノ-*o*-アセトキシベンゾイルメラミン (1) およびモノ-*o*-オキシベンゾイルメラミン (2) ジオキサン溶媒中における M と ASA との煮沸反応において, M は煮沸時完全に溶けていないが, 反応が進むにつれて一部不溶の M は溶けて行く。その溶け終わった点から 30 min 煮沸して反応時間とした。そのため M と ASA の同一モル比において M の 400 倍量のジオキサンを使用したときは 3.4 hr かかり, 200 倍量を使用したときは 4.5 hr かかり, 収率はそれぞれ 44%, 48% であった。反応時間はすこし長くなるがジオキサンは M の 200 倍量でよい。ピリジンを溶媒にした場合著量の M のサリチル酸塩 mp 243°C (d) が生成し (別に合成した M のサリチル酸塩の mp は 248°C (d)), 目的物は得られなかった。これはカセイソーダで乾燥し蒸留精製した程度のピリジンにはなお微量の水分が含まれ, これにより ASA がサリチル酸に加水分解されたためと考えられる。上記の結果よりピリジン触媒でアセトキシ基がオキシ基に加水分解されることを知ったので, (1) を 10% ピリジン水溶液中で 15 min 煮沸して収率 91% で (2) を得た。このような条件ではアミド結合は作用を受けずエステル結合が選択的に加水分解された。第 1²⁾, 3³⁾ および 4 報¹⁾ に示したようにジアセチルメラミン (DAM) と芳香族酸無水物を溶融反応させてモノ-置換ベンゾイルジアセチルメラミンを合成しつつで部分ケン化する経路によってもモノ-置換ベンゾイルメラミンは合成される。しかるに DAM と ASA を 190~200°C で 1 hr 溶融反応するとトリアセチルメラミン mp 281~2°C (d) が収率 52% で得られ, モノ-*o*-アセトキシベンゾイルジアセチルメラミンは得られなかった。これは ASA の熱分解で生成した無水酢酸⁴⁾によって DAM がアセチル化されたと推定

した。そこで溶融反応温度を 150~60°C にしてみたが DAM が 90% 回収され目的物は得られなかった。

ii. ジ-*o*-オキシベンゾイルメラミン (3) およびジ-*o*-アセトキシベンゾイルメラミン (4) (1) のジオキサン溶液に ASA を加えて反応させた。前報までの知見から第 2 のアミノ基のベンゾイル化は一層困難と考えられるので煮沸時間を長くし, 15 hr 反応させた。反応液を減圧で濃縮し, エーテルを加えて得られた沈殿は mp 97°C (d) のものであった。このものを種々の有機溶媒で精製を試みたが (4) の純品を得るに至らなかった。そこで精製せずに 10% ピリジン水溶液で 15 min 煮沸ケン化して (3) を収率 39% で得た。また未反応の (1) がケン化された (2) 少量を回収した。(3) はジメチルホルムアミドに易溶で水および普通の有機溶媒には熱時でも不溶である。

(4) の純品は (3) をアセチル化する方法によって合成した。(3) をピリジンに懸濁させ無水酢酸を加えて 60~70°C で 45 min 反応せしめ (4) を収率 45% で得た。

(4) を前述と同様の条件でケン化すると (3) が収率 89% で得られた。

iii. トリ-*o*-オキシベンゾイルメラミン (5) およびトリ-*o*-アセトキシベンゾイルメラミン (6) (4) のジオキサン溶液に ASA を加えて煮沸反応させた。第 3 のアミノ基はさらに反応性が低下すると予想されるので反応時間を 30 hr とした。反応後溶媒を減圧にて除きエーテルを加えて得られた沈殿は mp 70~90°C (d) のものであった。このものは置換体の場合と同様溶媒による精製が困難なので, ただちに 5% アンモニア水を加え 65~75°C で 10 min 加温, ケン化して (5) を収率 37% で得た。定性的な予備試験の結果では 10% ピリジン水溶液で上記のケン化は進まなかった。

置換体の場合と同様 (6) の純品は (5) を無水酢酸でアセチル化して収率 57% で得た。

前報までの結果によるとトリ置換体は M と酸無水物

表 1

実験番号	溶 融 反 応					ケ ン 化 反 応			(5)			(3)		
	M (g)	ASA (g)	モル比	温度 (°C)	時間 (hr)	5% アンモニア水 (cc)	温度 (°C)	時間 (min)	mp (°C)	収量 (g)	収率 (%)	mp (°C)	収量 (g)	収率 (%)
1	0.50	6.1	1 : 4.5	140±2	5	60	60~100	10	243~6 (d)	0.09	5	292(d) 287(d)	0.05 0.22	19
2	0.50	6.1	1 : 4.5	140±2	10	120	60~100	10	246~8 (d)	0.11	6	301(d) 294(d)	0.15 0.04	13
3	0.50	6.1	1 : 4.5	180	1	120	60~100	10	242~7 (d)	微量	—	287(d)	0.22	15

* 相当する *m*- および *p*-オキシベンゾイル体のアセチル化による知見¹⁰⁾からこのような条件では (3) のアミノ基はアセチル化されないと考えた。

を 200°C 付近で熔融して高収率で得られる。i. で述べたように ASA は熱に不安定であるからその温度範囲をしらべて 140°C 以下では比較的安定であることを知ったので主に 140°C で、また比較のために 180°C で反応させた。M と ASA を所定の温度、時間に熔融反応させ、この場合もアセトキシ体では分離が困難なので 5% アンモニア水でケン化しオキシ体として生成物を確認した。結果を表 1 に示す。いずれの場合も (3) はかなり生成しているが (5) はきわめて低収率であった。実験 1 および 2 では反応温度が低いため、また実験 3 では ASA の熱分解との競争反応になるためと考えられる。

2. モノ- α -オキシベンゾイルメラミンをカップリング成分とする染料

i. アゾ染料の合成 常法によりジアゾ成分を亜硝酸ソーダでジアゾ化し、(2) を 2.5% 炭酸ソーダ溶液に溶かしたものにカップリングし、反応後 pH 8 にして塩析してつぎのアゾ染料 5 種を合成した。

スルファニル酸 $\rightarrow$ (2), (I); α -ニトロアニリン- α -スルホン酸 $\xrightarrow{\text{アルカリ}}$ (2), (II); オルタニル酸 $\xrightarrow{\text{アルカリ}}$ J 酸 $\rightarrow$ (2), (III); オルタニル酸 $\xrightarrow{\text{アルカリ}}$ γ 酸 $\rightarrow$ (2), (IV); 2-アミノフェノール-4-スルホン酸 $\xrightarrow{\text{アルカリ}}$ J 酸 $\rightarrow$ (2), (V)。

表 2

染料番号	染料構造 $R = \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{NH}_2$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{a)}$ ($\text{m}\mu$)	色調 ^{b)}
I	$R = \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	396	赤 味 黄
II	$R = \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{Na}$	448	赤 味 だいだい
III	$R = \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})$	510	紫 味 赤
IV	$R = \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})$	501	に ぶ 赤
V	$R = \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{Na})$	526	赤 紫 染色物を 銅処理する とにぶ 紫

a) 日立光電分光光度計 EPU-2A 型にて測定した。

b) 日本色彩研究所「色の標準」によった。

酸沈をくりかえして精製した染料 I ~ V の水溶液 (約

$1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) の最大吸収波長および色調を表 2 に示す。

ii. アゾ染料のメチロール化 染料 I ~ V を水に溶かし、市販 37% ホルマリン (重炭酸ソーダで pH 8 に調製) をホルマリン濃度が 5~6% になるように加え、50~60°C で 40~60 min, 昇温して 90°C で 15 min 加熱, 放冷, 塩析し相当するメチロール化染料 I-M ~ V-M を得た。門脇の方法⁵⁾ によってメチロール基を定量した。結果を表 3 に示す。

表 3

メチロール化染料番号	原料染料番号	染料 (g)	水 (cc)	37%ホルマリン (cc)	反応温度 (°C)	反応時間 (min)	メチロール化染料			
							収量 (g)	収率 (%)	メチロール基 (%)	メチロール基数
I-M	I	1.51	15	3.1	50~60 60~90	40 20	1.27	70	17.1	3.0
II-M	II	1.0	20	3.2	50~60 60~90	60 20	0.97	82	16.1	3.1
III-M	III	2.0	18	3.0	45~60 60~90	50 25	1.27	57	9.7	2.5
IV-M	IV	2.0	27	5.0	45~60 60~90	40 20	1.41	64	9.8	2.5
V-M	V	2.0	35	6.6	40~60 60~90	50 25	1.09	46	15.4	4.3

iii. 染色方法の検討 染料 I-M を用いてろ紙クロマトグラフィーによる固着試験をつぎの 3 つの条件で行なった。

A. I-M の水溶液をスポットし、風乾したもの。

B. I-M の水溶液に 第二リン酸アンモニウムを添加、スポットし、140°C~50°C で 10 min 熱処理したもの。

C. I-M の水溶液に 第二リン酸アンモニウム およびホルマリンを添加、スポットし、140~50°C で 10 min 熱処理したもの。

上記三者を 20% ピリジン水溶液で展開した結果、A の場合染料はほとんど展開され原点に残らず、B の場合原点にかなり固着され、C の場合原点にほとんど固着した。

このことからメチロール化染料は熱処理によってセルロース繊維に固着されることを知ったので、染料 I, I-M, II および II-M を用い、表 4 に示す 4 種の染法でモメン布を染色し、熱処理後ソーピング (2% マルセルセッケン, 浴比 1:30, 70~80°C, 20 min), さらに 20% ピリジン水溶液洗い (浴比 1:30, 常温一夜浸漬) し、水洗, 乾燥して染色布の反射率を測定し染法を比較した。反射率測定結果は表 5 のとおりである。

表 4

染色方法	染 液 組 成				染 色 条 件	熱 処 理 条 件
	染料 % (o.w.f.)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ % (o.w.f.)	NaCl % (o.w.f.)	浴 比		
A	F-M, 5	—	500	1:50 ^{a)}	常温 20 min 浸漬, ピックアップ 150%	—
B	F-M, 5	10	500	1:50 ^{a)}	同 上	70~80°C で乾燥, 140~50°C, 10 min
C	F-M, 5	10	500	1:50 ^{b)}	同 上	同 上
D	F, 5	10	500	1:50 ^{b)}	50~80°C 20 min 浸漬, ピックアップ 150%	同 上

F-M: メチロール化染料, F: アゾ染料 a) 水, b) 2% ホルマリン

表 5

	試料布	染料	反射率 % $\lambda=410$ m μ	$(\rho-\rho_2)/$ $(\rho-\rho_1)$	染料	反射率 % $\lambda=470$ m μ	$(\rho-\rho_2)/$ $(\rho-\rho_1)$
ρ	原布	—	86.0	—	—	88.4	—
ρ_1	染法A	I-M	79.0	—	II-M	74.0	—
ρ_2	染法B	I-M	9.0	11.0	II-M	12.0	5.5
	染法C	I-M	8.8	11.0	II-M	8.3	5.7
	染法D	I	7.0	11.3	II	9.4	5.6

反射率は日立光電分光光度計 EPU-2A 型で測定した。

原布と熱処理しない染法Aによる染布との反射率の差と原布と熱処理した染法B, C およびDによる染布との反射率の差を比べて熱処理効果を表わす数字とした。

染法Aでは染料はほとんど脱落しており, 染法Bではかなり固着した。染法Cでは染液にホルマリンを加えてその固着におよぼす影響をみたが染法Bより若干固着がよかった。染法Dではメチロール化しない染料を用い, ホルマリンを加えた染浴中でメチロー化し, 後熱処理を行なったが染法BおよびCと同程度固着した。以上の結果では染法B, C およびDの間の優劣をきめかねた。

iv. 染色堅ロウ度

一応染法Cを用いて, 染料 I-M~V-M によりモメンおよびレーオンを染色し, 染布の耐光堅ロウ度 (JIS L 1044 (1959)) および耐洗たく堅ロウ度 (JIS 1045 MC-3 法および TC 法 (1959)) 試験を行なった。結果を表 6 に示す。

耐光堅ロウ度は一般に低かったが染料 II-M のレーオン染布, 銅処理した染料 V-M のモメンおよびレーオン染布では良好であった。耐洗たく堅ロウ度は弱洗たく試験において一般に良好であったが強洗たく試験においては若干劣っていた。これは染料のアミド結合がアルカリに弱いためと考えられる。

実験の部

メラミン(M)は工業製品を水より再結晶して得た mp 350~51°C のものを用いた。ジオキサンは市販品を金属ナトリウムで加熱脱水し蒸留したものを用いた。bp 100.0~0.5°C。アセチルサリチル酸 (AS) はサリチル酸を文献⁹⁾によりアセチル化して合成した。mp 136~7°C。

1. アセチルサリチル酸無水物(ASA)の合成 AS 50.0 g と無水酢酸 (bp 137~8°C) 212.3 g (理論量の 15

表 6

染料番号	モ メ ン							レ ー ヨ ン								
	耐光堅 ロウ度	強洗たく試験				弱洗たく試験			耐光堅 ロウ度	強洗たく試験				弱洗たく試験		
		変退色	汚 染			変退色	汚 染			変退色	汚 染			変退色	汚 染	
			絹	モ	メン		絹	モ			メン	絹	レー ヨン		絹	レー ヨン
I-M	2~3	3~4	5	4	4~5	5	4~5	3~4	4~5	5	4	5	5	5		
II-M	3~4	3~4	5	4	4	5	5	5	4	5	4	5	5	5		
III-M	2	3	4~5	3	4	4	3	2~3	4	4~5	4	5	5	5		
IV-M	2	3~4	4	3~4	4~5	5	4~5	3	3~4	4	4	4	5	4~5		
V-M	3	3	4	3~4	4	5	5	2	2	4	5	4~5	5	5		
V-M*	6	3~4	4	3	4	5	4	5	3~4	4	4	4	5	5		

* 硫酸銅 3% (o.w.f.), 酢酸 (6° Bè) 3% (o.w.f.) 浴比 1:20 で 60°C, 30 min 銅処理したもの。

倍)を煮沸,生成する酢酸および無水酢酸を徐々に留出させながら 6 hr 反応させた。つぎに減圧にて過剰の無水酢酸を十分に除き,得られた粘稠残留物にアルコール 60 cc を加えて氷冷すると結晶が析出した。これを口過して mp 77~81°C の粗製品 32.5 g (収率 68%)を得た。このものをアルコールより再結晶して mp 82~3°C の ASA (文献⁷⁾ mp 85°C) 27.1 g を得た。

2. モノ-*o*-アセトキシベンゾイルメラミン (1) の合成
M 1.00 g とジオキサン 400 cc を約 30 min 煮沸,放冷し約 95°C に冷えてから ASA 5.40 g (モル比 1:2)を加え,3.4 hr 煮沸反応させた。M は約 3 hr で完全に溶解した。ついで減圧にてジオキサンを約 70 cc まで濃縮し,放冷,口過して(ロ液 A)沈殿を集め,mp 215~6°C の粗 (1) 0.93 g (B)を得た。このものを約 20 倍量のジオキサンより 3 回再結晶して mp 216~7°C の (1) (N 実験値 28.70%, 計算値 29.17%; トルエン上 1 mmHg, 3 hr 乾燥)を得た。ロ液 A をさらに約 20 cc まで減圧濃縮し口過して mp 208~11°C のもの 0.27 g を得,これをジオキサンより再結晶して mp 212~3°C の粗 (1) 0.08 g (C) ((1)の標品と混融試験により一致)を得た。(1)の合計収量は 1.01 g (B+C)で収率は 44%であった。

3. モノ-*o*-オキシベンゾイルメラミン (2) の合成

(1) mp 215~6°C 0.40 g に 10% ピリジン水溶液 20 cc を加え,15 min 煮沸ケン化した。煮沸と同時に (1) は完全に溶け,約 4 min で再び沈殿が析出し始めた。放冷,口過して(ロ液 D) mp 258°C (d) の粗 (2) 0.29 g (E)を得た。このものを約 700 倍量の水より 2 回再結晶して mp 263°C (d) の (2) (N 実験値 33.92%, 計算値 34.15%; キシレン上 1 mmHg, 2 hr 乾燥)を得た。ロ液 D を約 8 cc まで濃縮,口過して mp 254°C (d) の粗 (2) 0.02 g (F) ((2)の標品と混融試験により一致)を得, (2)の合計収量は 0.31 g (E+F)で収率 91%であった。

4. ジアセチルメラミン (DAM) と ASA の反応

DAM mp 299~300°C 5.0 g と ASA 16.3 g (モル比 1:2)を 190~200°C で 1 hr 溶融反応させた。反応中無水酢酸様のおいがした。冷却後約 10 倍量の熱アセトンで 2 回処理し mp 276~80°C (d) の粗トリアセチルメラミン (TAM) 3.1 g (収率 52%)を得,このものを約 100 倍量のアルコールより 2 回再結晶して mp 281~2°C (d) の TAM (N 実験値 33.59%, 計算値 33.33%; キシレン上 1 mmHg, 2 hr 乾燥) (文献⁸⁾ mp 289~91°C (d))を得た。

5. ジ-*o*-オキシベンゾイルメラミン (3) の合成

(1) mp 215~6°C 1.50 g, ASA 3.60 g (モル比 1:2)およびジオキサン 150 cc を 15 hr 煮沸反応させた。ついで減圧にてジオキサンを約 40 cc まで濃縮し未反応 (1) (mp 211~2°C) 0.25 g を口別し,ロ液をさらに 10 cc まで濃縮し,これにエーテル 60 cc を加えて析出した沈殿を口過して mp 97°C (d) のもの 1.50 g (G)を得た。このものは不純な (4)と考えられるが精製が困難なのでそのままケン化した。すなわち G に 10% ピリジン水溶液 60 cc を加え,15 min 煮沸した。最初 G は油状となり一部沈殿が析出し始め次第に油状物質はなくなり沈殿の量が増加した。ケン化後熱口過して(ロ液 H) mp 302°C (d) の粗 (3) 0.75 g (収率 39%)を得,このものをジメチルホルムアミド-水 (1:1)の混合溶媒約 200 倍量より 2 回再結晶して mp 304°C (d) の (3) (N 実験値 22.76%, 計算値 22.95%; キシレン上 1 mmHg, 5 hr 乾燥)を得た。ロ液 H を放冷,口過して mp 249~50°C (d) の粗 (2) 0.18 g ((2)の標品と混融試験により一致)を得た。

6. ジ-*o*-アセトキシベンゾイルメラミン (4) の合成

(3) mp 298°C (d) 0.60 g, 無水酢酸 0.50 g (モル比 1:3)およびピリジン 10 cc を 60~70°C で 45 min 加熱アセチル化した。(3)は 30 min で完全に溶解した。ついで減圧にてピリジンをほとんど追い出し,樹脂状残留物を得た。このものにエーテル 20 cc を加え析出した沈殿を口過して mp 184~5°C のもの 0.50 g を得,熱ベンゼン 10 cc にて処理し,熱口過して mp 190~1°C の粗 (4) 0.33 g (収率 45%)を得た。このものをアセトン-ベンゼン (1:9)の混合溶媒 100 倍量より再結晶して mp 190~1°C の (4) (N 実験値 18.78%, 計算値 18.67%; 水上 3 mmHg, 2 hr 乾燥)を得た。

7. トリ-*o*-オキシベンゾイルメラミン (5) の合成

(4) mp 190~1°C 1.5g, ASA 2.3 g (モル比 1:2)およびジオキサン 20 cc を 30 hr 煮沸反応させた。ついで減圧にてジオキサンを除き,残留物にエーテル 50 cc を加え,析出した沈殿を口過して mp 70~90°C (d) のもの 2.0 g (I)を得た。I は不純な (6)と考えられるが精製が困難なのでそのままケン化した。すなわち I に 5% アンモニア水 15 cc を加え,65~75°C で 10 min ケン化し,熱口過して(ロ液 J) mp 242~6°C (d) の粗 (5) 0.6 g (収率 37%)を得た。このものを 40 倍量の *n*-ブチルアルコールより 2 回再結晶して mp 246~8°C (d) の (5) (N 実験値 17.45%, 計算値 17.28%; 水上 3 mmHg, 3.5 hr 乾燥)を得た。ロ液 J より mp 285~6°C (d) の粗 (3) 0.15 g ((3)の標品と混融試験により一致)を得た。

8. M と ASA の溶融反応 M 0.50 g, ASA 6.10 g (モル比 1:4.5) を $140 \pm 2^\circ\text{C}$ で 10 hr 溶融反応させた。M は 15 min でほとんど溶けた。放冷すると内容物は樹脂状となり、このものに 5% アンモニア水 120 cc を加え $60 \sim 100^\circ\text{C}$ で 10 min 加熱ケン化した。放冷後口過して (口液 K) mp $160 \sim 265^\circ\text{C}$ のもの 0.1 g を得、*n*-ブチルアルコールより再結晶して mp $246 \sim 8^\circ\text{C}$ (d) の (5) (5) の標品と混融試験により一致) 0.05 g (L_1) を得た。口液 K を濃塩酸 13 cc で中和し mp $200 \sim 79^\circ\text{C}$ のもの 0.7 g を得、このものを熱 *n*-ブチルアルコールで処理、熱口過 (残留物 N) 口液より mp $246 \sim 8^\circ\text{C}$ (d) の (5) 0.06 g (L_2) を得た。残留物 N (mp $275 \sim 278^\circ\text{C}$ (d), 0.5 g) をジメチルホルムアミド-水より再結晶して第1結晶 (3) ((3) の標品と混融試験により一致) mp 301°C (d), 0.15 g (O_1) および第2結晶 (3) mp 294°C (d), 0.04 g (O_2) をそれぞれ得た。(5) の収量は 0.11 g ($L_1 + L_2$) で収率は 6% であった。(3) の収量は 0.19 g ($O_1 + O_2$) で収率は 13% であった。

9. トリ-*o*-アセトキシベンゾイルメラミン (6) の合成 (5) mp $242 \sim 7^\circ\text{C}$ (d) 0.60 g と無水酢酸 3.00 g (モル比 1:23) を 80°C 無水酢酸の bp で 30 min 加熱、アセチル化した。(5) は約 10 min でほとんど溶解した。放冷後エーテル 50 cc を加え、析出した沈殿を口過して mp $145 \sim 55^\circ\text{C}$ (d) の粗 (6) 0.43 g (収率 57%) を得た。このものを 10 倍量のアルコールより 1 回、ついで 50 倍量のベンゼンより 1 回再結晶して mp $172 \sim 4^\circ\text{C}$ (d) の (6) (N 実験値 13.96%, 計算値 13.73%; トルエン上 3 mmHg, 4 hr 乾燥) を得た。

10. 染料 (I~V) の合成

i. 染料 I スルファニル酸 3.40 g を炭酸ソーダ 0.9 g と水 20 cc に溶解しこれに濃塩酸 4.9 cc を加えて冷却、 $8 \sim 10^\circ\text{C}$ で 20% 亜硝酸ソーダ溶液 7.2 cc を徐々に滴下、ジアゾ化した。(2) (mp 263°C (d), 以下同じ試料を用いた。) 4.00 g を 2.5% 炭酸ソーダ溶液 250 cc に溶かし 5°C に冷却、かくはんしながら上記のジアゾ化液を 45 min にわたって加え、さらに 25 min かくはんを続けた。反応後 2-*N* 塩酸 10 cc で pH 8 にし食塩 13 g を加えて塩析、口過、飽和食塩水で洗浄して乾燥、染料 I 5.12 g (収率 70%) (食塩の含量を Fr. Mohr の方法⁹⁾ によって求め、これより染料 I の収量を決定した。) を得た。以下食塩で塩析した染料の収量は同様にして決定した。) を得た。

ii. 染料 II *p*-ニトロアニリン-*o*-スルホン酸 1.77 g を 2-*N* 塩酸 13.1 cc に加熱溶解させ、 5°C に冷却、これに 20% 亜硝酸ソーダ溶液 2.4 cc を加えてジアゾ化し

た。(2) 2.00 g を 2.5% 炭酸ソーダ溶液 150 cc に溶かし 8°C に冷却、かくはんしながらジアゾ化液を 50 min にわたって滴下、さらに 1 hr かくはんを続けた。後 2-*N* 塩酸 20 cc を加えて pH 8 にし食塩 7 g で塩析し、染料 II 2.60 g (収率 64%) を得た。

iii. 染料 III オルタニル酸 6.6 g を炭酸ソーダ 2.0 g と水 25 cc に溶かし濃塩酸 10.9 cc を加えて 5°C に冷却、20% 亜硝酸ソーダ溶液 11.9 cc を滴下、ジアゾ化した。J 酸 10.0 g を 20% カセイソーダ溶液 10 cc と水 90 cc に溶かし、さらに 5.0 g の炭酸ソーダを加えたものに $0 \sim 10^\circ\text{C}$ で 1 hr にわたってジアゾ化液を加え、カップリングした。塩析して得られた染料 13.1 g を水に溶かし酢酸ソーダで塩析、ついで熱アルコール処理して精製品 9.8 g を得た。このものを 3.80 g を水 50 cc に溶かし、濃塩酸 2.5 cc および臭化カリ 4.0 g を加え 5°C に冷却した。これに 20% 亜硝酸ソーダ溶液 2.4 cc を 3 hr にわたって滴下ジアゾ化した。(2) 2.00 g を 2.5% 炭酸ソーダ溶液 150 cc に溶かし 8°C に冷却、かくはんしながらジアゾ化液を 1 hr にわたって加え、さらに 30 min かくはんを続けた。後 2-*N* 塩酸 6 cc で pH 8 にし食塩 65 g で塩析し、染料 III 3.22 g (収率 55%) を得た。

iv. 染料 IV オルタニル酸 7.2 g を炭酸ソーダ 2.2 g と水 30 cc に溶かし濃塩酸 11.9 cc を加えて 5°C に冷却、20% 亜硝酸ソーダ溶液 12.7 cc を滴下ジアゾ化した。*r* 酸 10.9 g を 20% カセイソーダ溶液 10 cc と水 90 cc に溶かし、さらに炭酸ソーダ 5.0 g を加えたものに $0 \sim 8^\circ\text{C}$ で 1.3 hr にわたってジアゾ化液を加えカップリングした。塩析して得られた染料 9.3 g を水に溶かし酢酸ソーダで塩析、ついで熱アルコール処理して精製品 5.7 g を得た。このものを 3.80 g を水 50 cc に溶かし、濃塩酸 2.5 cc および臭化カリ 3.8 g を加え 6°C に冷却した。これに 20% 亜硝酸ソーダ溶液 2.4 cc を 6.5 hr にわたって加えジアゾ化した。(2) 2.00 g を 2.5% 炭酸ソーダ溶液に溶かし 3°C に冷却、かくはんしながらジアゾ化液を 1 hr にわたって加え、さらに 1 hr かくはんを続けた。後 2-*N* 塩酸 8.5 cc で pH 8 にし食塩 38 g で塩析し、染料 IV 3.59 g (収率 61%) を得た。

V. 染料 V 2-アミノフェノール-4-スルホン酸 4.5 g を炭酸ソーダ 1.1 g と水 40 cc に溶かし濃塩酸 6.3 cc を加えて 5°C に冷却、20% 亜硝酸ソーダ溶液 7.1 cc を滴下ジアゾ化した。J 酸 5.7 g を 20% カセイソーダ溶液 5.7 cc と水 60 cc に溶かし、さらに炭酸ソーダ 5.0 g を加えたものに $3 \sim 10^\circ\text{C}$ で 3 hr にわたって

ジアゾ化液を加えカップリングした。塩析して得られた染料 11.2 g を水に溶かし酢酸ソーダで塩析, ついで熱アルコール処理して精製品 8.3 g を得た。このもの 3.55 g を水 50 cc に溶かし, 濃塩酸 2.2 cc および臭化カリ 3.6 g を加え 3°C に冷却した。20% 亜硝酸ソーダ溶液 2.4 cc を 6 hr にわたって滴下ジアゾ化した。(2) 2.00 g を 2.5% 炭酸ソーダ溶液 150 cc に溶かし 3°C に冷却, かくはんしながらジアゾ化液を 1 hr にわたって加え, さらに 30 min かくはんを続けた。後 2-N 塩酸 10 cc で pH 8 にし食塩 38 g で塩析し, 染料 V 3.46 g (収率 58%) を得た。

11. 染料 (I~V) のメチロール化 原料染料 I ~ V は塩析したままのもので精製せずに用いた。

i. 染料 I-M 染料 I 15.1 g を水 15 cc に溶かし 37% ホルマリン (重炭酸ソーダで pH 8 に調製したもの, 以下同様) 3.1 cc を加え 50~60°C で 40 min, さらに昇温して 90°C で 15 min 反応させた。放冷後食塩 3.5 g を加えて塩析し染料 I-M 1.27 g (食塩含量は Fr. Mohr⁹⁾ の方法で求め, これより染料 I-M の収量を決定した。以下同様にして染料 II-M~V-M の収量を決定した。) を得た。

ii. 染料 II-M 染料 II 1.0 g を水 20 cc にとかし 37% ホルマリン 3.2 cc を加え 50~60°C で 1 hr, さらに 90°C で 15 min 反応させた。放冷後食塩 5.0 g で塩析し染料 II-M 0.97 g を得た。

iii. 染料 III-M 染料 III 2.0 g を水 18 cc にとかし

し 37% ホルマリン 3.0 cc を加え 45~60°C で 50 min, さらに 90°C で 15 min 反応させた。放冷後食塩 3.7 g で塩析し染料 III-M 1.27 g を得た。

iv. 染料 IV-M 染料 IV 2.0 g を水 27 cc にとかし 37% ホルマリン 5.0 cc を加え 45~60°C で 40 min, さらに 90°C で 15 min 反応させた。放冷後食塩 5.7 g で塩析し染料 IV-M 1.41 g を得た。

v. 染料 V-M 染料 V 2.0 g を水 35 cc にとかし 37% ホルマリン 6.6 cc を加え 40~60°C で 50 min, さらに 90°C で 15 min 反応させた。放冷後食塩 10.8 g で塩析し染料 V-M 1.09 g を得た。

付記 染料中間体を提供して下さいました菅井化学工業株式会社に感謝します。

(一部は日本化学会第 13 年会講演)

文 献

- 1) 大島, 北島, 有合化 **19** 403 (1961)
- 2) 大島, 北島, 有合化 **11** 352 (1953)
- 3) 大島, 北島, 有合化 **16** 139 (1958)
- 4) Anschutz, *Ber.* **52** 1895 (1919)
- 5) 門脇, 大工試報告 17 回 No. 3, 49 (昭 11)
- 6) Vanino, *Handbuch der Präparativen Chemie* 582 (1937)
- 7) *DRP* 201,325 (1907); *Frdl.* **9** 933 (1911)
- 8) A. Ostrogovich, *Gazz. chim. ital.* **65** 566 (1935)
- 9) Treadwell, *Analytical Chemistry* vol. II. 652 (1951)
- 10) 北島, 未発表

会 費 ご 送 金 上 の 注 意

会費ご送金の折は必ず, 住所, 氏名, 会員番号, および送金の内訳等を記入して下さい。せっかくご送金されても正会員で会社名のみ記入したり, 送金の内訳等が不明ですと未整理のまま再度請求致す結果になりますので是非共々協力下さい。なお新規入会の会員には受領書 (会員番号付記) を発行致しますがその後のご送金にはそのつど受領書は発行致しませんので送金控を保存して下さい。