(昭和40年9月20日受理)

2-クロルエタンスルホニル基を有する ハロベンゼン型反応性染料[†]

松井 弘次*・黒田 敏男*
若林 孝一郎*・太田 黒国彦*

Halobenzene-type Reactive Dyes Containing 2-Chloroethane
Sulfonyl Group.

Koji MATSUI*, Toshio KURODA*,
Koichiro WAKABAYASHI* and Kunihiro OTAGURO*

Azo-, anthraquinone-, and phthalocyanine-type acid dyes containing an amino group were condensed with (1) or (2) in order to obtain new reactive dyes of general formula (3) and (4).

These dyes contain two types of reactive groups; one, the 2-chloroethane sulfonyl group, and the other, the active halogen on the benzene ring.

They dyed cotton in the presence of alkali by chemical combination, and the dyes of (3) type combined with cellulosic fibers through both of the reactive groups under mild dyeing conditions. Dyed fabrics thus obtained were very fast against acid and alkali.

I. 緒 言

著者の一人松井らは、すでにハロベンゼン核を有する反応性染料の一種として 2-フルオル-5-メチルスルホニルベンゼンスルホン酸塩化物 (1) とアシル化可能なアミノ基を有する染料との縮合により、一般式 (2) で示され

る染料を合成した¹⁾。

(2) 型染料において、フッ素原子の活性化原子団として染料アミンと反応基成分との結合をかねる $-\text{SO}_2\text{NHD}$ は別として、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ のような基を用いたのは、活性化原子団として最も一般的であるニトロ基を用いた場合、得られる染色物の耐光堅牢度が十分でなく²⁾、これが

[†] 本報をハロベンゼン核を有する反応性染料(第9報)とする。第8報は松井ら、本誌投稿中

* 群馬大学工学部(桐生市天神町一丁目)

* Faculty of Technology, University of Gunma (211, 1-Chome, Tenjin-Cho, Kiryu, Gunma-ken)

活性化原子団として存在するニトロ基に起因するのではなからうかと考えられ、この欠点を補うために他の活性化原子団を探す必要があったからである。

(2) 型染料の反応性は高くはないが、得られた染色物の耐光堅ロウ度は $-\text{SO}_2\text{NHD}$ と $-\text{NO}_2$ を活性化原子団とする染料の場合にくらべて良好であった。

(2) 型染料の場合には、活性化原子団として $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ を用いたのであるが、 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ の代りに一般式 $-\text{SO}_2\text{R}$ (R =アルキル基あるいはアリール基)で示される基もまた同様に有効に用いることができるはずで、本報ではその一種として、それ自身が染料用の反応基である $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ³⁾を用いた二反応基性反応性染料の場合について述べる。

もともと、多反応基性反応性染料を合成するのは、染料分子中に異種の反応基を適宜組み合わせて導入し、それにより一種の反応基を有する場合にくらべ、染色条件の許容範囲の拡大、繊維への固着率の向上、得られる染色布の湿潤堅ロウ度の増大などをはかるのが主な目的であって、その際導入する反応基は互に他の反応基の欠点を補い、できるなら、異種反応基を組み合わせることにより新たな利点が生ずるように配慮して反応基を選択、組み合わせなければ意味をなさない。

すでに知られているように、ビニルスルホン型の反応基はジクロール-S-トリアジン型の反応基について反応性が高く、この型の染料によるセルロース繊維染色布は酸に対しては堅ロウであるが、アルカリに対しては弱く、アルカリ浴中で加温すると染料繊維間の結合は容易に加水分解をうけて、染料は繊維から脱落する。

一方、(2) 型染料の活性ハロゲンの反応性は低く、ビニルスルホン型反応基にくらべて反応性は劣るが、この型の染料でセルロース繊維を染色した場合、染色布は酸に対してもアルカリに対しても堅ロウであった¹⁾。

このような知見から、染色条件の許容範囲の広い、得られる染色物の湿潤堅ロウ度の大きな染料を目標として、ベンゼン系活性ハロゲンと $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ を組み合わせた二反応基性染料の合成を企てたのである。

いま、(2) 型染料の $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ の代りに $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ を導入すると(3)を得、さらに(3)のフッ素原子の代りに塩素原子を導入すると(3')となる。

ここに得られる(3)あるいは(3')型染料の反応基(A)は $\text{D-NHO}_2\text{S-}$ と $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ を活性化原子団

とするベンゼン系活性ハロゲンと、ビニルスルホン型反応基 $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ の二種を有する二反応基性の基で、染料分子中に別々に独立して二種の反応基が存在する既存の二反応基性染料の場合とは異なり、二種の反応基が融合、組み合わせられてでき、一方の反応基が他方の反応基の化学的性質に大きな影響をおよぼす特殊な二反応基性反応基の一例である。

II. 結果と考察

(3) および (3') 型の染料はアシル化可能なアミノ基を有する色素成分と(4), (5)で示されるスルホン酸塩化物との縮合によって得た。

また、アシル成分(4), (5)はそれぞれつぎに述べる経路にしたがって合成した。

すなわち、(4)は

-フルオルベンゼンスルホン酸塩化物を亜硫酸ナトリウムで還元して対応したスルフィン酸とし、これをエタノール中エチレンクロロヒドリンにより2-オキシエチルスルホンに変え、ついで五塩化リンにより2-クロルエチルスルホンとした。

このようにして得た

-フルオルフェニル2-クロルエチルスルホンをクロルスルホン酸と加熱して(4)を得た。(5)は

-クロルベンゼンスルホン酸塩化物を原料として、(4)の場合と同様にして得ることができた。

色素成分として用いたアシル化可能なアミノ基を有する染料は表1に示したアゾー、アントラキノーン、フタロシアニン系の6種で、(4), (5)による色素成分のアシル化は既述の方法^{1,2)}により、色素成分の水溶液に(4)あるいは(5)のトルエン溶液を加え炭酸カルシウムの存在でカキマゼることによって行った。

表 1 色素成分

染料記号	構 造 式
B	
C	
D	
E	
F	
G	

ただし、S = -SO₃H

表 2

番号	色素成分	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	収率 (%)	再結溶媒
1	B	40	22	96	アセトン+水 (HCl)
2	C	40	50	74	アセトン+水 (HCl)
3	D	40	5	74	水 (HCl)
4	E	40	18	53	水 (HCl)
5	F	40	59	60	水 (HCl)
6	G	40	55	51	水 (洗浄)

表 3

番号	色素成分	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	収率 (%)	再結溶媒
7	B	40	41	79	アセトン+水 (HCl)
8	C	40	55	97	アセトン+水 (HCl)
9	D	40	9	74	水 (HCl)
10	E	40	32	38	水 (HCl)
11	F	40	54	52	水 (HCl)
12	G	40	70	27	水 (洗浄)

表 2, 3 に簡単な合成条件, 得られた染料の収率, 再結晶溶媒などをまとめて記した。

得られた染料は炭酸水素ナトリウム, 炭酸ナトリウム, 水酸化ナトリウム, リン酸ナトリウムなどの存在で処理することにより, セロース繊維をはじめ絹, ナイロンなどを洗たくに堅ロウに染めることができ, しかもこのようにして得られた染色布の色調は鮮明で, 染色性も一般に良好であった。染色には必ずしも加熱を必要とせず, たとえば, 浸染法によりアルカリを含有する浴中で 20~30°C での処理によりモメン布を染色することができる。

表 4, 5 に (3) のフッ素型染料を用い, それぞれ 2 浴パジング法と浸染法により 1.2% 染めしたモメン布の色調, 染色性, 各種堅ロウ度の試験結果を示し, また表 6, 7 には (3') の塩素型染料を用いて同様に 2 浴パジ

表 4 (3) 型染料によるモメンの反応性染色の染色および堅ロウ度試験結果

番号	色 調	染色性	耐光	洗たく	酸	アルカリ	ピリジン
1	紫 味 赤	3	4	4~5	4~5	3	5
2	紫	2	2	4~5	5	2	5
3	赤 味 黄	3~4	6	5	5	2	5
4	黄味だいだい	3~4	5	4~5	4	2~3	4~5
5	青	2~3	6	4~5	4~5	2~3	4~5
6	緑 味 青	3'	3~4	3	4	1~2	3~4

染色法: 2 浴パジング法 (1.2% 染め)
アルカリとして 1% NaOH (食塩飽和) 溶液を用い 5 min 100°C に乾燥して固着処理を行った。

表 5

番号	色 調	染色性	耐光	洗たく	酸	アルカリ	ピリジン
1	紫 味 赤	3	—	4~5	5	2	5
2	紫	3	—	5	4	2	5
3	赤 味 黄	3~4	—	4	5	1	4
4	黄味だいだい	3~4	—	4~5	4~5	1	5
5	青	3	—	4~5	4~5	1	5
6	緑 味 青	2~3	—	3~4	3~4	1	4

染色法: 浸染法 (1.2% 染め)
アルカリとして NaOH 1.0 g/l (Na₂SO₄ 100 g/l を含む) を用い, 30°C 90 min で染色した。

グ法と浸染法で 1.2% 染めしたモメン染色布の場合の試験結果を示した。

表で明らかなように, 染色布は洗たくに堅ロウ, ピリジンのような溶剤処理によって脱落せず, またロ紙クロマトグラフ法によりロ紙をアルカリの存在で染料溶液を以って処理すると, 溶剤で脱着展開されないスポットを原点に与えた。これらの事実から染料-繊維が共有結合によって結び付いていることは明らかである。

耐光堅ロウ度は色素成分によって異なるが一般に高く, 反応基が耐光性に悪影響をおよぼしているとは考えられない。

表6 (3')型染料によるモメンの反応性染色の染色
および堅ロウ度試験結果

番号	色	調	染着性	耐光	洗たく	酸	アルカリ	ビリン
7	紫	味赤	2~3	3~4	4~5	4~5	2	5
8	紫		3	2~3	5	5	1	5
9	にぶ	黄	2~3	6	4	4~5	1>	5
10	黄味だいだい		3~4	3~4	4~5	4~5	1>	5
11	青		2~3	6	4~5	4~5	1>	5
12	緑	味青	2~3	4	3	3~4	1>	3

染色法：2浴バジグ法 (1.2% 染め)
アルカリとして 1% NaOH (食塩飽和) 溶液を用い 5 min
100°C に乾熱して固着処理を行った。

表7

7	紫	味赤	3	—	4~5	4~5	1	5
8	紫		2	—	4	5	1	5
9	赤	味黄	3	—	4	5	1>	5
10	黄味だいだい		3	—	4~5	4~5	1>	4~5
11	青		2~3	—	4~5	4	1	5
12	緑	味青	2~3	—	3~4	3~4	1>	4

染色法：浸染法 (1.2% 染め)
アルカリとして NaOH 1.0 g/l (Na₂SO₄ 100g/l を含む) を用い
30°C, 90 min で染色した。

染色物はクエン酸 0.5% 溶液による煮沸処理にはよく耐えるが、炭酸ナトリウム 0.5% 溶液による場合は染料が布からかなり脱落した。このさいの脱落量は染色条件によって異なるが、同条件での染色物を比較すると、(3)型染料による場合の方が(3')型染料による場合よりもいちじるしく堅ロウであった。

(3), (3')型染料の分子中には、前述のように求核試薬に対し比較的反応性の高いビニルスルホン型の反応基と、比較的反応性の低いベンゼン系活性ハロゲンの二種類が存在し、前者によって 20~30°C 程度の低温においても染料が高い固着率でモメンに染着するのは当然であるが、(3), (3')型染料の場合、染色にさいして反応性の低いベンゼン系ハロゲンが果たしてどの程度繊維との反応に参与するか、またこのことによって、二種の反応基が存在することが染着性や得られる染色布の各種堅ロウ度にどのような利点を与えるか、ということが重要な点となる。もし、低反応性のベンゼン系ハロゲンが繊維との反応に参与しないのであれば、二反応基性染料としての意味をなさないわけで、染色法としては染料の両反応基が共に繊維との反応に参与するような条件を選ばなければならぬのは当然である。

よって、ベンゼン系活性ハロゲンがどの程度繊維との反応に参与しているかを明らかにするため、(3), (3')型染料と市販のビニルスルホン型反応性染料である“Remazol 染料”を用い、種々の染色条件（たとえば、浸染

法、2浴バジグ-乾熱法により、それぞれ使用アルカリ加熱温度などを変え)のもとで染色したモメン布を炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウム溶液中で煮沸処理して染料の脱落の状態を観察した。

その結果の一例として、表 8, 9, 10 に 1% 水酸化ナトリウム溶液中で 1 hr 煮沸した場合の結果を洗たく堅ロウ度の表示法に準じて示した。

表8 モメン染色布の耐アルカリ堅ロウ度
(1% NaOH 溶液と 1 hr 煮沸)

色素成分	F 型	Cl 型	Remazol
B	2~3	1>	1>
C	2	1>	(Yellow G)
D	1~2	1>	1>
E	2	1>	(Red B)
F	2	1>	1>
G	1~2	1>	(Brill. Blue R)

染色法：浸染法 ((1.2% 染め)

表9

B	3	2	1>
C	3	1~2	(Yellow G)
D	2	1	1>
E	2	2	(Red B)
F	3	1~2	1>
G	2~3	1~2	(Brill. Blue R)

染色法：2浴バジグ法 (1.2% 染め)
アルカリとして 5% NaOH (食塩飽和) 溶液を用い 5 min,
120°C 乾熱

表10

B	4	2	1>
C	3	2~3	(Yellow G)
D	3	2	1>
E	4	3	(Red B)
F	3~4	3	1>
G	2~3	2	(Brill. Blue R)

染色法：2浴バジグ法 (1.2% 染め)
アルカリとして 5% NaOH (食塩飽和) 溶液を用い 10 min,
150°C 乾熱

表で明らかなように、アルカリ処理を行うと Remazol 染料による染色布の場合はほとんど白生地に等しい程度にまで染料は脱落し、いずれも堅ロウ度表示の一級以下となるが、これに反し、(3), (3')型染料の場合は染色条件によってその量に相違はあるが繊維に染料が残留した。ことに、フッ素型(3)の染料の場合に残留量が多く、

また染色法として固着処理の条件が強く（アルカリの濃度が高く、固着温度が高いなど）になると、残留する染料の量は条件に応じて増加することが認められた。

ちなみに、(3) 型染料中のベンゼン系活性ハロゲンに類似の(2) 型の染料を用いての染色布は、同様な条件ではほとんど脱色されず、その堅牢度は色素成分によって多少異なるが概して4~5級であった。

以上の知見から、(3) 型染料による染色布のアルカリ処理後の上記残留色素は、ビニルスルホン型の反応基によって染着していたものではなく、主としてベンゼン系活性ハロゲンと繊維との反応によって染着した色着に基づくものであることは明らかである。

以上のことから、たとえば(3) 型染料の場合、30°Cでの浸染のように温和な条件での染色によっても、相当量の染料がベンゼン系活性ハロゲンによる反応で繊維と結合していることが表8からわかる。また、表8,9,10の比較により、反応性のより低い塩素型染料(3')の場合には、固着の条件が強くなってはじめてベンゼン系の活性塩素が繊維との反応に参与するようになることがわかる。

このように、(3), (3') 型染料はセルロース繊維の染色にさいし、ベンゼン系活性ハロゲンの種類により、また染色条件によってその程度に相違はあるが、ビニルスルホン型反応基のみならず、ベンゼン系活性ハロゲンによっても繊維との反応に参与し、二種類の反応基によって架橋的に染料が繊維に結合するとみられるのであるが、このような架橋結合の生成は、染色したモメン繊維の銅安溶液(15 g cu/l)への溶解し難さ⁴⁾によっても確かめることができた。

すなわち、(2) 型の染料や市販品 Remazol Red B などにより染色されたセルロース繊維は染色条件のいかににかかわらず10 min 以内に銅安溶液に溶解してしまうが、(3) 型染料で1.2% 染めしたセルロース繊維は染色条件によっては膨潤するが溶解せず、染料が繊維とこの意味において架橋的に結合していると推定される場合が認められた。

たとえば、色素成分Bを用いたフッ素型染料の場合、30°Cでの浸染法による染色物は Remazol Red B などによる染色物の場合と銅安溶液に対する溶解しやすさに明瞭な差は認められなかったが、2浴式パジング法でアルカリとして水酸化ナトリウム1% 溶液を用い、100°C、5 min 乾熱して得た染色布は銅安溶液中で、Dawsonら⁴⁾のいわゆる部分的に架橋結合の起った状態となり、2浴式パジング法でアルカリとして炭酸ナトリウム1.5% 溶液を用い、100°C、5 min 乾熱により得た染色布の場合

にも、一反応基性染料によって得られる染色布との間には銅安溶液に対する溶解性で明らかな相違が認められた。

塩素型染料(3')の場合には、これに反して架橋結合を起すためにははるかに強い染色条件を必要とし、たとえば、2浴式パジング法でアルカリとして5% 水酸化ナトリウムを用い、150°C、5 min 乾熱による染色で、一反応基性染料によって得られる染色繊維との間によく銅安溶液に対する溶解性の相違が認められるようになった。

この、銅安溶液に対する染色繊維の抵抗性はさきに述べた染色布のアルカリ煮沸堅牢度と平行した関係にあり、このような結果から、(3), (3') 型染料でセルロース繊維を染色すると、条件によっては染料はビニルスルホン型、ベンゼン系活性ハロゲンの両反応基でセルロース繊維に結合するようになることが明らかとなり、これらの染料の中とくにフッ素型(3)の染料が二反応基性染料として有用であることがわかった。

すでに、著者の一人松井らは(2) 型の染料について検討の結果、その活性フッ素の反応性は高くなく(2) 型染料は(3) 型染料についてさきに述べた浸染法によってはほとんど固着せず、アルカリとして高い濃度(たとえば5~10%)の水酸化ナトリウムを用い、120°C 程度の乾熱をしないうとセルロース繊維への染着が良好に行なわれないことを認めた¹⁾。

しかるに、すでに述べたように、(2) 型染料の場合とほぼ同様な反応性をもつと考えられる活性フッ素でありながら、これをビニルスルホン型反応基と組み合わせた(3) 型染料となると、(2)の場合にくらべてベンゼン系活性フッ素型反応基による固着率がいちじるしく高くなって、上に記した(2) 型染料に適当な固着条件にくらべてはるかに温和な条件でも、(3) 型染料はそのベンゼン系フッ素による反応でセルロース繊維と結合するようになる。

この理由は明らかではない。しかし、その一因として、まず、反応性の比較的高いビニルスルホン基によって染料分子と繊維が結合すると、その結果ベンゼン系の活性ハロゲンと繊維官能基が近接して存在できるようになり、これによって元来比較的反応性の低いベンゼン系活性ハロゲンも繊維との反応に参与しやすくなるのであろうということが考えられる。

III. 実 験

1. 反応基成分の合成

i. (4) の合成 *p*-フルオルベンゼンスルホン酸塩化

物を水酸化ナトリウムの存在で亜硫酸ナトリウムをもって還元して得た *p*-フルオルベンゼンスルフィン酸ナトリウム¹⁾の粗生成物にそれぞれその2倍量のエチレンクロルヒドリンおよびエタノールを加え、還流下 10 hr 加熱, エタノールと過剰のエチレンクロルヒドリンの大部分を留去した後残留物に水を加え、得られた淡黄色の油状物質をベンゼンで抽出, 乾燥し, ベンゼンを留去, 残留物に五塩化リンを加え 120°C に 3 hr 加熱, 反応混合物を氷水中にかけると *p*-フルオルフェニル 2-クロルエチルスルホンの粗生成物 (m.p. 68~73°C) を得た。(*p*-フルオルベンゼンスルホン酸塩化物からの通算収率 16.5%)

ベンゼン-リグロインから再結晶して, m.p. 74~75°C の無色結晶を得た。

分析値 C 43.19% $C_8H_5ClFO_2S$ とし C 43.15%
 の計算値
 H 3.92% H 3.62%

ここに得た *p*-フルオルフェニル 2-クロルエチルスルホンをその5倍量のクロルスルホン酸中に加え, 140°C で 6 hr カキマゼ, 冷後反応混合物を氷水中に注入, 析出した結晶をロ別して, m.p. 68~103°C の粗生成物 (収率 76%) を得た。

ベンゼン-リグロインから再結晶して, m.p. 108~109°C

分析値 C 30.10% $C_8H_5Cl_2FO_2S_2$ とし C 29.93%
 の計算値
 H 2.45% H 2.20%

ii. (5) の合成 *p*-クロルベンゼンスルホン酸塩化物を用い, 上述の *p*-フルオルベンゼンスルホン酸塩化物の場合と全く同様にして *p*-クロルフェニル 2-クロルエチルスルホン m.p. 95.5~96.5°C³⁾ (文献値 m.p. 96°C) (*p*-クロルベンゼンスルホン酸塩化物からの通算収率 30.0%) を得, これをその5倍量のクロルスルホン酸と 140°C に 6 hr 加熱して, m.p. 78~88°C の (5) の粗生成物 (収率 74%) を得た。・

ベンゼン-リグロインから再結晶して m.p. 117~118°C

分析値 C 28.55% $C_8H_5Cl_2O_4S_2$ とし C 28.46%
 の計算値
 H 2.18% H 2.09%

2. 色素成分 第一報²⁾ で用いたものの中からえらんで用いた。

3. 染料の合成 1/200 mol の色素成分を 30~50 ml の温湯に溶解し, 2.0 g の沈降性炭酸カルシウムを加え表 2, 3 に示す温度でカキマゼながら, これに既報^{1,2)}で述べたのと同様な方法により (4) あるいは (5) の

トルエン溶液を加え, 反応液のロ紙クロマトグラムが原料色素がほとんど消失し, 生成染料によるほぼ単一なスポットを与えるまでカキマゼを続け (表に示した反応時間), 冷後水層を分け取り, 水層に塩酸を加えて酸性として染料を沈殿せしめ, ロ別, ついでベンゼンと希塩酸で洗い, 乾燥後表示の溶媒を用いて再結晶法により精製した。

なお, No. 6, No. 12 の染料は再結晶法による精製が困難であったので希塩酸, 水による洗浄をくりかえして染色に用いた。また, 表中 (HCl) とあるのは微量の塩酸を含むとの意である。

4. 染色法

i. 2 浴バジング法 (表 4, 6, 参照) 2% の染料水溶液にモメン布を浸漬し, しぼり率 60% (1.2% 染め) にしぼり, ついで食塩を飽和した水酸化ナトリウム 1.0% 溶液に浸漬し, 再びしぼり率 60% にしぼり, 100°C に 5 min 間乾熱後水洗, ソーピングした。

なお, この方法でアルカリとして食塩を飽和した 1.5% 炭酸ナトリウム溶液を用いても同程度の濃度の染色布を得ることができた。

また, 表 9, 10 に示したアルカリ堅ロウ度試験に用いたモメン布の染色は, いずれも上記 2 浴バジング法と同様に行ったのであるが, そのさい, 使用アルカリおよび乾熱時間とその温度をそれぞれ表に示したようにして染色を行った。

ii. 浸染法 (表 5, 7 参照) モメン布に対し 1.2% の染料をとり, 1.0 g/l の水酸化ナトリウムを含む浴中 (浴比は 1:20) に加え, さらにこれに硫酸ナトリウムを硫酸ナトリウムについて 100 g/l になるように加え, モメン布を浸漬, 30°C, 90 min かきまぜ, 後水洗, ソーピングした。なお, 表 8 に示したアルカリ堅ロウ度試験に用いた染色布はこの方法により染色した。

5. 染色結果の表示および各種堅ロウ度試験 すべて第1報²⁾と同様にした。

(昭和40年4月日本化学会第18年会講演)

文 献

- 1) 松井ら, 有化 21 713 (1963)
- 2) 松井ら, 有化 20 1100 (1962)
- 3) 北尾ら, 工化 62 825 (1959)
- 4) T.L. Dawson et, al., *J. Soc. Dyer. Col*; 76 210 (1960)
- 5) G. Baddeley, G.M. Bennett, *J. Chem. Soc.* 19 33 46 (1933)