(昭和42年4月24日受理)

メラミン誘導体に関する研究(第12報**)

N-(3-オキシ-2-ナフトイル)メラミンの合成およびそのアゾイック染料への応用。

北 島 英 彦*・永 田 敏 雄*
小 嶋 武*・大 島 好 文*

Studies on Melamine Derivatives. XII.

Synthesis of N-(3-Hydroxy-2-naphthoyl)melamine and its Use as Azoic Dyes.

Hidehiko KITAJIMA, Toshio NAGATA*,
Takeshi KOJIMA* and Yoshibumi OSHIMA*

3-Acetoxy-2-naphthoic anhydride (ANA) was synthesized in good yield from 3-acetoxy-2-naphthoic acid and thionyl chloride in the presence of pyridine. A mixture of melamine and ANA dissolved in dioxane (D) was heated to reflux to obtain N-(3-acetoxy-2-naphthoyl)melamine (1), which was identified in the form of a solvation product, (1)·1/2 D. In this reaction, N,N'-disubstituted melamine was also formed as by-product and identified in the form of its hydroxy derivative, N,N'-di-(3-hydroxy-2-naphthoyl) melamine.

Upon hydrolysis with 10% aqueous pyridine, (1)·1/2 D gave N-(3-hydroxy-2-naphthoyl) melamine (2).

A possible use of (2) as grounder in azoic dyeing was studied.

概 要

ピリジン存在下で 3-アセトキシ-2-ナフトエ酸と塩化チオニルより 3-アセトキシ-2-ナフトエ酸無水物(ANA)を好収率で合成した。メラミンと ANA をジオキサン(D)中で煮沸反応させて N-(3-アセトキシ-2-ナフトイル)メラミン (1) (溶媒和物 (1)·1/2 D として確認)を得た。この反応においてジ置換体 (オキシ体 N,N'-ジ-(3-オキシ-2-ナフトイル)メラミン, (3) として確認)

が副生した。(1)·1/2 D を 10% ピリジン水溶液で煮沸、加水分解して N-(3-オキシ-2-ナフトイル)メラミン, (2)を合成した。(2)のアゾイック染色における下漬剤としての利用を検討した。

I. 緒 言

著者らは先に N-オキシベンゾイルメラミン類を合成し、このものをカップリング成分とするアゾ染料のセルロース繊維に対する染色性を検討した結果、そのメチロール化物が熱処理によって固着され、比較的堅ロウな染色布を与えることを知った¹⁾。

本報においては前報とほぼ同様の方法でメラミン(M)に 3-アセトキシ-2-ナフトエ酸無水物 (ANA) を反応させて N-(3-アセトキシ-2-ナフトイル)メラミン (1) を得、これを部分ケン化して N-(3-オキシ-2-ナフトイル)

* 福井大学工学部繊維染料学科 (福井市牧島町)

* Department of Fiber and Dyestuff, Faculty of Engineering, Fukui University (Makinoshima-cho, Fukui)

** 第 11 報, 北島英彦, 大島好文, 黒川良成, 山田豊志, 有合化 25 161 (1967)

メラミン(2)を合成し、このもののアゾイック染色における下漬剤としての利用を検討した。

- (1) $\text{R}_1=3\text{-CH}_3\text{COO-2-C}_{10}\text{H}_6\text{CO-}$, $\text{R}_2=\text{H-}$; mp 187~93°C(d)
(ただし 1/2 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array}$ 溶媒和物)
(2) $\text{R}_1=3\text{-OH-2-C}_{10}\text{H}_6\text{CO-}$, $\text{R}_2=\text{H-}$; mp 293°C(d)
(3) $\text{R}_1=\text{R}_2=3\text{-OH-2-C}_{10}\text{H}_6\text{CO-}$; mp 317~8°C(d)

原料である ANA の合成法に関しては文献に記載がなく、ただ塩化 3-アセトキシ-2-ナフトイルを還元して 3-アセトキシ-2-ナフトアルデヒドを合成したさいの副生成物として ANA, mp 156°C が得られたと T. Boehm ら²⁾ が報告しているのみである。そこで著者らはアセトキシ安息香酸無水物類の合成法^{1,3,4)}を参考にして塩化チオニル法および無水酢酸法で 3-アセトキシ-2-ナフトエ酸 (AN) より ANA, mp 155~6°C を合成した。

II. 結果および考察

1. ANA の合成

i. 塩化チオニル法 氷冷のもと AN のピリジン-ベンゼン溶液に塩化チオニルのベンゼン溶液を徐々に滴加した。この場合 AN がベンゼンに難溶性であるため、脱塩酸剤であるピリジンを過剰に用いて AN を溶解させた (AN に対するモル比 1:3)。塩化チオニルおよびベンゼンの量をかえて行なった結果を表 1 に示した。

予備実験で ANA は 10°C で約 30 倍量の純ベンゼンに溶解することがわかったので、まずベンゼン 30 倍量で塩化チオニルのモル比をかえて行った (理論モル比 1:0.5)。No. 1 において未反応 AN が 35% 回収されたので塩化チオニルの量を増した結果 (No. 2 および 3), モル比 1:1 では定量的収率で ANA が得られた。このように塩化チオニルが理論量の 2 倍近くを必要とするのは吸湿性のピリジンを比較的多く用いたため、その中に含まれる水分によって塩化チオニルが消費されるためであ

表 1

実験番号	AN/塩化チオニル (モル比)	ベンゼンの量 (AN に対する倍数)	粗 ANA 収率 (%)	備考
1	1/0.55	30	65	AN 35% 回収
2	1/0.75	30	96	—
3	1/1	30	100	—
4	1/1	20	98	—
5	1/1	7.5	74	副生成物あり
6	1/1	4	59	副生成物あり

る。ついでベンゼンの量を減らした場合 (No. 4, 5 および 6), 20 倍量では反応中生成した ANA は析出せず、収率も 30 倍量の場合と大差なかったが、7.5 倍量および 4 倍量の場合は反応中生成した ANA が析出してかゆ状となり、かきまぜが困難であった。その結果、ANA の収率は減少し構造不明の物質が副生した。したがってこの方法においては生成した ANA を完全に溶かす量のベンゼンが必要であることを知った。

ii. 無水酢酸法 AN と過剰の無水酢酸を 6 hr 煮沸した。この場合収率は 71% で塩化チオニル法 (表 1, No. 3) に劣り、また粗製品を酢酸エチルから再結晶したとき、塩化チオニル法表 1, No. 5 および 6 で生成したものと同一の副生成物を分離した。

副生成物は精製が困難であったので構造の確認は行わなかったが、ANA を無水酢酸中で煮沸すると合成時の副生成物質が生成したことから、副生成物は一たん生成した ANA がさらに変化したものと考えられる。

2. M 誘導体 ((1), (2) および (3)) の合成

M と ANA をジオキサン中で煮沸反応させて (1) を得た。

(1) をジオキサンより再結晶したものはジオキサンとの

溶媒和物 (1)·1/2 D (D: $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array}$) であった。このものよりジオキサンを除くために減圧下 (3 mmHg), 165°C で乾燥した結果、乾燥減量はほぼ理論量に近い値

(0.6 D に相当) を示し、乾燥試料, mp 276~7°C (d) の窒素分析値は (1) に一致した。しかしこのものはジオキサンで再結晶できなかった (1) とはことなる物質になったと考えられる。そこで IR スペクトル測定の結果, (1)·1/2 D において存在したアセトキシ基にもとづく 1775 cm⁻¹ の吸収が乾燥試料においては完全に消失し、あらたにアセトアミド基にもとづく 1730 cm⁻¹ および 1710 cm⁻¹ の吸収が認められ (N-アセチルメラミンおよび N, N'-ジアセチルメラミンの IR スペクトルにおいても 1730 cm⁻¹ および 1710 cm⁻¹ に吸収があることから、この吸収はアセトアミド基にもとづくものと考えられる。), また冷時 5% カセイソーダ水溶液に溶解し、ジアゾ化スルファニル酸で発色した。以上のことから (1)·1/2 D は乾燥によってジオキサンが除かれると同時にアセチル基が転位して N-アセチル-N'-(3-オキシ-2-ナフトイル)メラミン (4) になるものと推定した。

(1)·1/2 D を 10% ピリジン水溶液中で 15 分間煮沸、部分ケン化して (2) を得た。

ジオキサン中における M と ANA の反応を二、三条件をかえて行なった。この場合 (1) の粗製品 (ジオキサン溶媒和物) を 10% ピリジン水溶液中で部分ケン化し、

表 2

実験番号	M/ANA (モル比)	ジオキサン (Mに対する 倍数)	反応時間 (hr : min)	粗 (1) mp (°C)	粗 (2)		粗 (3)	
					mp (°C)	収 率 (%)	mp (°C)	収 率 (%)
1	1/2	400	3 : 30	143~ 65(d)	288~90(d)	43	302~4(d)	2
2	1/2	400	9 : 00	150~220(d)	288~ 9(d)	34	304~5(d)	10
3	1/2	200	5 : 30	179~ 81(d)	287~ 9(d)	34	306~8(d)	11
4	1/1.5	400	5 : 25	153~ 7(d)	288~ 9(d)	44	301~3(d)	3

表 3

顔 色 剤	耐光堅ロウ度 ^{a)}		摩 擦 堅 ロウ 度 ^{a)}			洗 た く 堅 ロウ 度 ^{b)}						ピリジン抽出 ^{a)}	
	(2)-A ^{a)}		(2)-A	(2)-B ^{a)}	AS-A	(2)-A		(2)-B		AS-A		(2)-A	(2)-B
		AS-A ^{b)}				変退色	汚 染	変退色	汚 染	変退色	汚 染		
Blue B	2~3	3	4	4~5	4	4	4	4~5	4~5	4	4	2	4
Fast Scarlet G	3	2~3	3~4	4	3~4	3~4	3	4	4	4	3	1	3
Garnet GBC	5	3~4	4	4	4	4	4	4~5	4	4	4	2	4

(2) にして収量を決めた。また副生ジ置換体も同様に部分ケン化し(3)として確認した。結果を表 2 に示した。

前報¹⁾と同様、M が溶解してからさらに 30 分間煮沸して反応時間とした。なお No. 2 の場合はとくに煮沸時間を延長した。

M と ANA のモル比 1 : 2 で反応時間を延長するか (No. 2)、ジオキサンの量を減らすと (No. 3) モノ置換体の収率は減少し、ジ置換体の副生が増加した。ジオキサンが M の 400 倍量の場合、モル比を 1 : 1.5 に減らしても 1 : 2 の場合と大差なかった。

この反応において副生したジ置換体 (3) を確認するために (1)・1/2 D と ANA をジオキサン中で 20 時間煮沸反応させた。この場合もアセトキシ体 mp 155~215°C (d) は精製が困難であったので 20% ピリジン水溶液中で部分ケン化し、(3) を収率 50% で得た。混融試験によりこのものは副生 (3) と同一物であることを確認した。

3. (2) の下漬剤としての利用 (2) はその化学構造からナフトール AS 型下漬剤の一種と考えられるのでその染色性を検討した。

まずモメンに対する吸尽度を測定した。測定法は簡便な酸沈法で行なった。下漬剤濃度 1 g/l の下漬浴を用い、浴比 1 : 20 で 20°C、30 分間浸漬した場合の (2) の吸尽度は 24% であった。比較のためにナフトール AS について同一条件で行ない、吸尽度は 16% であった。モメンに対する (2) の直接性がナフトール AS に比べてわずかに大きかった。I. で述べたように M 誘導体のメチロール化物は熱処理によってモメンに固着されるという著者らの知見から、(2) の染色方法としては通常のアゾイッ

ク染色すなわち下漬→顕色→ソーピング→水洗、乾燥 (染法 A) のほかに下漬→顕色→ホルマリン処理→第 2 リン酸アンモニウム処理→熱処理→ソーピング→水洗、乾燥 (染法 B) が考えられる。顕色剤として Blue B, Fast Scarlet G および Garnet GBC を用い、モメンを染法 A および染法 B で染色した。比較のためのナフトール AS は染法 A で行なった。染布の各種染色堅ロウ度試験結果を表 3 に示した。

染法 A の染布の各種堅ロウ度はナフトール AS のそれと大差ないが、染法 B の染布は染法 A の染布に比べてわずかに堅ロウ度が向上した。またピリジン抽出をみると染法 A では染料が相当脱落するのに反し、染法 B では良好であった。このことは明かに染法 B では染料分子のメチロール化およびメチロール化染料の縮合しないしはセルロース繊維との反応が起っていることを示している。

なおジ置換体 (3) はアルカリにきわめて難溶であったので下漬剤としては不適當であった。

a) (2) の染法 A による染布; b) ナフトール AS の染法 A による染布; c) (2) の染法 B による染布; d) JIS L 1044 (1959); e) JIS L 1048 (1959); f) JIS L 1045 MC-3 法 (1959); g) ソックスレー抽出器で約 2 時間抽出後、洗たく堅ロウ度に準じて等級を決めた。

III. 実 験

M およびジオキサンは前報¹⁾と同じものである。

AN, mp 188~9°C は市販 3-オキシ-2-ナフトエ酸, m.p. 216~7°C を硫酸触媒のもと無水酢酸でアセチル化して合成したものである。

1. ANA の合成

i. 塩化チオニル法 AN, 20.0 g をピリジン 20.7 g (モル比 1:3) およびベンゼン 350 ml に溶かし, かきまぜながらこれに塩化チオニル 10.4 g (モル比 1:1) のベンゼン 50 ml 溶液を 4~8°C で 15 分間にわたって滴加し, さらに 10 分間かきまぜた。反応後ベンゼン 100 ml および 2*N* 塩酸 300 ml を加え, 分液ロートでよくふり, ついで分離した。ベンゼン溶液を中性になるまで水洗し, 塩化カルシウムで乾燥後減圧にてベンゼンを留去し, 粗 ANA, mp 152.5~153.5°C, 18.8 g (収率 98%) を得た。このものを酢酸エチルより再結晶して精製品, mp 155~6°C (分析値 C 70.88%, H 3.65%; $C_{10}H_{10}O_2$ としての計算値 C 70.58%, H 4.10%) を得た。

ii. 無水酢酸法 AN, 10.0 g と無水酢酸 (bp 137~9°C) 33.6 g (モル比 1:7.5) を徐々に蒸留しながら (留出量 23 g) 6 時間煮沸した。反応後減圧にて過剰の無水酢酸を除き, 粘稠残留物を得た。これにエーテル 30 ml を加えて析出した沈殿をろ過し, 粗 ANA, mp 149~50°C, 6.8 g (収率 71%) を得た。これを酢酸エチルより再結晶して精製 ANA, mp 152.5~3.5°C (標品と混融試験により一致) を得た (酢酸エチルで再結晶したさい, 酢酸エチル不溶物, mp 182~3°C, 0.3 g を得た)。

2. (1) の合成 M, 1.0 g をジオキサン 400 ml 中で 30 分間煮沸, これに ANA, 7.0 g (モル比 1:2) を加え, 3 時間 30 分煮沸反応させた。M は約 3 時間で完全に溶解した。反応後約 35 ml まで減圧濃縮し, mp 133~45°C (d) のもの 2.1 g を得, これを熱ベンゼン 23 ml で処理して未反応 ANA を除き, 残留物として粗 (1), mp 144~57°C (d), 1.7 g を得た。このものをジオキサンより再結晶して精製品, mp 187~93°C (d) (分析値 N 21.61%; $C_{18}H_{18}N_6O_4$ としての計算値 N 21.99%) を得た。このものは (1)・1/2 D に一致する。

(1)・1/2 D, 1.4 g を 165°C, 3 mmHg で 3 時間 30 分加熱し, mp 269~73°C (d) のもの 1.2 g を得た。このものをニトロベンゼンより再結晶して (4), mp 276~7°C (d) (分析値 N 24.66%; $C_{16}H_{14}N_6O_3$ としての計算値 N 24.85%) を得た。

3. (2) の合成 (1)・1/2 D, 0.9 g を 10% ピリジン水溶液 36 ml 中で 15 分間煮沸, 熱口過して粗 (2), mp 286~7°C (d), 0.6 g (収率 87%) を得た。このものを 20% ピリジン水溶液より再結晶して精製品, mp 293°C (d) (分析値 N 28.53%; $C_{14}H_{12}N_6O_2$ としての計算値 N 28.38%) を得た。

4. (2) の合成 (表 2, No. 4) M, 4.0 g と ANA, 21.1 g (モル比 1:1.5) をジオキサン 1.6 l 中で 5 時間

25 分煮沸反応させ, ついで 2 項と同様に処理して粗 (1), mp 153~7°C (d), 7.0 g を得た。このものを 10% ピリジン水溶液 280 ml 中で 15 分間煮沸, 熱口過して粗 (2), mp 288~9°C (d), 4.1 g (収率 4.4%) (3 項で得た標品と混融試験により一致) を得た。粗 (1) を取得したロ液を減圧濃縮, ほぼ完全にジオキサンを留去し, 粘稠残留物を得た。このものにエーテル 300 ml を加え, 析出した沈殿をろ過し, ついでこのものを熱ベンゼン 330 ml で処理し, 残留物として mp 130~180°C (d), 4.5 g を得た。このものを 10% ピリジン水溶液 180 ml 中で 15 分間煮沸, 熱口過して mp 285~95°C (d) のもの 1.1 g を得, これを熱 20% ピリジン水溶液 220 ml で処理して, 残留物粗 (3), mp 301~3°C (d), 0.5 g (収率 3%) (5 項で得た標品と混融試験により一致) を得た。

5. (3) の合成 (1)・1/2 D, 1.0 g および ANA, 2.6 g (モル比 1:2) をジオキサン 100 ml 中で 20 時間煮沸反応させた。減圧にてジオキサンをほぼ完全に留去し, 粘稠残留物を得, このものにエーテル 70 ml を加えて析出した沈殿をベンゼン 38 ml で処理し, 残留物として粗 N,N'-ジ-(3-アセトキシ-2-ナフトイル) メラミン, mp 155~215°C (d) を得た。このものを 20% ピリジン水溶液 10 ml 中で 15 分間煮沸して熱口過, 残留物として粗 (3), mp 306~7°C (d), 0.6 g (収率 50%) を得た。このものを 80% ピリジン水溶液より再結晶して精製品, mp 317~8°C (d) (分析値 N 18.21%; $C_{22}H_{18}N_6O_4$ としての計算値 N 18.03%) を得た。

6. 吸尽度の測定 (2) または ナフトール AS を約 0.1 g 精秤し, これをメチルセロソルブ 1 ml でねって 5% カセイソーダ水溶液 2 ml に溶かし水で 100 ml に希釈して下漬剤溶液とした。

モメン糸約 2 g を精秤し, これを下漬剤溶液 40 ml (浴比 1:20) に 20°C で 30 分間浸漬後, 残浴 20 ml を 2*N* 塩酸 1 ml で酸性にし, 沈殿をガラスフィルターを用いてろ過, 100°C で 2 時間乾燥して精秤し, これより吸尽度を求めた。

7. 染色方法

下漬剤溶液の調整

下漬剤 ((2), ナフトール AS) 0.5 g をメチルセロソルブ 1 ml でよくねり, 32.5% カセイソーダ水溶液 2 ml を加えて溶かし, 水で全容 400 ml に希釈した。

顔色剤溶液の調整

顔色剤 (Blue B, Fast Scarlet G, Garnet GBC) 1 g に 18% 塩酸と水を加えて一たん加熱, ついで氷冷し, 10% 亜硝酸ソーダ水溶液でジアゾ化して後水で全容 80 ml に希釈した。これに酢酸ソーダを加えて酢酸性

にして顕色剤溶液とした。

染法A

モメン布を上記下漬剤溶液 (浴比 1 : 20) に 20°C で 1 時間浸漬後ピックアップ 100% に絞り、ついで上記顕色剤溶液 (浴比 1 : 20) に氷冷のもと 30 分間浸漬して顕色した。ソーピング (マルセルセッケン, 0.2% および炭酸ソーダ, 0.1% を含むソーピング液, 浴比 1 : 50, 煮沸, 30分間) し、水洗ついで乾燥して染布を得た。

染法B

モメン布を染法Aの場合と同様にして下漬および顕色した後、5%ホルマリン溶液 (浴比 1 : 50) に浸漬、75~80°C で 20分間処理し、ついで 0.2% 第 2 リン酸アンモニ

ウム水溶液 (浴比 1 : 50) に常温で 10 分間浸漬した。軽く絞ったあと 145~50°C で 10分間熱処理し、ついで染法Aと同様ソーピング、水洗、乾燥して染布を得た。

8. IR スペクトルは日本分光製赤外分光計 DS 301型 (KBr 錠剤法) で測定した。

文 献

- 1) 北島英彦, 大島好文ら, 有合化 **25** 161 (1967)
 - 2) T. Boehm et al., *Arch. Pharm.* **269** 25 (1931)
 - 3) 北島英彦, 大島好文ら, 有合化 **23** 1116 (1965)
 - 4) 北島英彦, 大島好文ら, 有合化 **24** 788 (1966)
- (日本化学会第17年会 (1964) で講演)

有機合成化学協会誌 バックナンバー在庫表

(昭和 42 年 8 月現在)

下記バックナンバーが在庫しておりますから、ご入用の方は巻・号明記の上代金・送料を添えてお申し込み下さい。なお第 3 巻~第 18 巻のバックナンバーも多少在庫致しておりますからご照会下さい。

Vol. 19 (昭和 36. '61) No.	5	6	10	11	
" 20 (" 37. '62) "	2	4	5	6	9 10 11 記
" 21 (" 38. '63) " 1				6	7 8 9 10 12
" 22 (" 39. '64) "	2	4		7	10 11 12
" 23 (" 40. '65) "				6	10 11*
" 24 (" 41. '66) " 2					11 12*
" 25 (" 42. '67) "				7	8

頒価: 1 冊 400 円・送料 12 円

記: 20 周年記念号 400 円・送料 24 円 * : 特集号 450 円・" 24 円

(注) 今年 (昭和 42 年) からバックナンバーの頒価が改訂され、すべて 400 円になりました。