(昭和42年8月16日受理)

ジメチルアミノメチル基を有する染料

松井 弘 次*・大田 黒 国 彦*
浅 海 瑛 二*・藤 村 孝 道*

Dyes Containing Dimethylaminomethyl Group.

Kohji MATSUI*, Kunihiko OTAGURO*
Eiji ASAUMI* and Takamichi FUJIMURA*

Several azo- and anthraquinone-dyes containing dimethylaminomethyl group were synthesized, and their dyeing properties were tested using several kinds of fibers.

Azo dyes were obtained by coupling 2-dimethylaminomethyl-1-naphthol (obtained by the reaction of α -naphthol with N,N,N',N'-tetramethyldiaminomethane) with diazonium or tetrazonium salts derived from aromatic primary amines.

Anthraquinone dyes were synthesized by the reaction of substituted or unsubstituted 1-amino-4-hydroxyanthraquinones with N,N,N',N'-tetramethyldiaminomethane in acetic acid in the presence of hydrochloric acid.

The dyes containing no sulfonic group readily dissolve in diluted acetic acid and dye acrylic fibers of Orlon type, and the dyes containing sulfonic group dye cotton in the presence of alkali by chemical combination.

概 要

ジメチルアミノメチル基を有するアゾおよびアントラキノン染料を合成し、それら染料の数種の繊維に対する染色性を調べた。

アゾ染料は 2-ジメチルアミノメチル-1-ナフトール (α -ナフトールと N,N,N',N'-テトラメチルジアミノメタンとの反応によって得られた) と芳香族第一アミンから誘導されたジアゾニウムあるいはテトラゾニウム塩のカップリングによって得た。

アントラキノン染料は置換あるいは未置換の 1-アミノ-4-オキシアントラキノンと N,N,N',N'-テトラメチルジアミノメタンの塩酸の存在における酢酸中での反応によって合成した。

スルホン基を含まない染料は希酢酸に容易に溶解し、

オーロン型のアクリル繊維を染色し、スルホン酸基を含む染料はアルカリの存在で化学結合によってモメンを染色する。

I. 緒 言

オーロン型アクリル繊維用染料としてすでに多くのカチオン染料があり、その中にカチオン基として第三アミノ基あるいはアンモニウム基がいわゆる絶縁基を介して色素に結合している型のものがある。

一方、反応性染料についても多くの研究があるが、カチオン染料と反応性染料との間には構造的に多くの共通点を有し、場合によっては同一の基がカチオン基としてもまた反応基としても利用可能である。

このような二様性の基としては、たとえば S-トリアジン、ピリミジン¹⁾ などの複素環炭素にアンモニウム基を有するものや、 $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR}_3^+$ ²⁾、 $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{NR}_3^+$ ³⁾ のような基をあげることができるが、そのような基の一つとして $-\text{CH}_2\text{NR}_3^+$ をあげることができる (R=アル

* 群馬大学工学部 ( )

* Faculty of Technology, Gunma University ( )

キル基)。

この基を有する染料としてはすでにアゾ-, アントラキノ系などのカチオン染料⁴⁾, フタロシアニン系の反応性染料⁵⁾ などの特許があり, なお, この他カチオン染料や反応性染料を目的としてはいないが類似な基を有するフタロシアニン系や多環性染料の記載もある⁶⁾。しかし, 上記のようにこれらの特許は色素成分としてフタロシアニンや多環性色素を対象としたものが多く, その合成はいずれも色素自身にマンニッヒ反応を適用するか, 色素をクロルメチル化後アミノ化する方法が行なわれている。このため, 色素はマンニッヒ反応やクロルメチル化反応に適したものでなければならぬので, 適用可能な色素の種類は多くない。

このように, その合成に制限があり, またその染色性は明らかでないにしても $-\text{CH}_2\text{NR}_3^+$ 型の基を有するカチオン染料や反応性染料には二, 三の特許があるのであるが, 一方, アンモニウム型の $-\text{CH}_2\text{NR}_3^+$ のような基ではなく, N, N'-二置換あるいは N-置換型アミノメチル基を有するフェノールの誘導体は, アルカリの存在で加熱によりアミンを失ない, 式〔1〕に示すような縮合生成物を与える^{7, 8)}。

この反応は複雑でその機構の詳細は明らかではない。しかし, 反応のいずれかの段階でアミンが脱離し, 陽性なベンジル型炭素を持った誘導体と求核試薬の結合が行なわれるような反応の関与があったことは否定できない。このようなことから, たとえばジアルキルアミノメチル基を有する染料をセルローズとアルカリの存在で加熱すると, セルローズと染料の縮合によってたとえば

式〔2〕で示されるように両者が結合すると期待される。

すなわち, ジアルキルアミノメチル基, モノアルキルアミノメチル基などは塩基性の基で, カチオン染料用の基として利用できるばかりでなく, そのまま四級化しなくとも反応性染料の反応基として利用の可能性があると考えられ, これらの基もすでにあげた二, 三の基と同様に二様性の基としてあげることができよう。

このようなことから, ここではジアルキルアミノメチル基を有する染料についてカチオン染料, 反応性染料としての可能性と適性を調べた。

II. 結果と考察

染料の合成は二つの方法によった。すなわち, アゾ染料の場合は色素にアミノメチル基を導入する方法をさけ, 中間体をアミノメチル化する方法の一つとして α -ナフトールから得られるマンニッヒ塩基をアゾ成分とする一連のアゾ染料を合成し, またアントラキノ系染料の場合は色素にマンニッヒ反応を適用したが, いずれの場合も N, N, N', N'-テトラメチルジアミノメタンを用いてアミノメチル化し, 好結果を得ることができた。なお, この結果を発表 (1967. 4月) の後同様な α -ナフトールから得られるマンニッヒ塩基をアゾ成分とする染料合成の報告のあることを知った⁹⁾, が同報告は染色性には触れず, 合成法も異なり, またスルホン基を有する染料についての記載はない。

1. 原料の合成 α -ナフトールから得られるマンニッヒ塩基として 2-ジメチルアミノメチル-1-ナフトールを選んだ。

α -ナフトールから 2-ジメチルアミノメチル-1-ナフトールを得るにはいくつかの方法があるが, ここでは次に示す方法について検討し, N, N, N', N'-テトラメチルジアミノメタン (2) を用いることにより定量的に目的物を得ることができた。

i. N, N, N', N'-テトラメチルジアミノメタンを用いる方法 α -ナフトール (1) と N, N, N', N'-テトラメチルジアミノメタン (2) は非常に容易に反応し, 両者をベンゼン中で放置するだけで定量的な収率でマンニッヒ塩基が得られた。生成物の分析値はジメチルアミノメチルナフトールに一致するが, 導入置換基の位置は次のことから 2-位であることがわかる。すなわち, アミンとしてピペリジンを用いての α -ナフトールのマンニッヒ反応で置換が 2 位に起こること¹⁰⁾, また本報で得られた生成物が希水酸化ナトリウムに難溶で, これは導入されたジメチルアミノメチル基がナフトールの水酸基と相互作用の大きなその隣接位置に入り, 生成物が (3) で示されるような分子内水素結合を作っているためと考えられ, こ

のようなことが置換位置推定の理由としてあげられる。

ii. (1) と (2) をエチルアルコール中で加熱しても (3) は得られたが、収率はベンゼンを溶媒とした場合に比べてやや低く、また ii, (2) の代りにジメチルアミンとホルマリンを用いても (3) を得ることができたが (i) に比べて収率は低かった。

2. 染料の合成

i. アゾ染料の合成 (3) をアゾ成分とし、スルホン酸基を持った、あるいは持たない芳香族第一アミンをジアゾ成分とし、両者の組み合わせによって一連のアゾ染料を合成した。

スルホン基のないジアゾ成分としては二、三のベース類、 α -ナフチルアミン、ベンジジンなどのモノアミン、およびジアミンを用いた。カップリングは常法によりアルカリの存在で行なったが、(3) が希水酸化ナトリウムに難溶のため (3) をアセトンを含む希水酸化ナトリウムに溶解してカップリングに用い、アゾ成分の分解をさけ

るため過剰のアルカリをさけてカップリングを行なった。

一方、スルホン基を持ったジアゾ成分としては、オルタニル酸、ペリ酸、アミノ-J-酸、ベンジジンジスルホン酸、ジアミノスチルベンジスルホン酸などを用いた。

このようにして合成した染料中のスルホン基のない染料については収率、融点、分析値などをまとめて表 1 に示したが、スルホン基のある染料は精製が困難であったので粗生成物をそのまま染色に用いたので表には示さなかった。

ii. アントラキノン染料の合成 すでに一、二のアントラキノン系染料のアミノメチル化については特許⁴⁾があり、常法によってホルムアルデヒドとアミンを用いて目的物を得ているが詳細は明らかでない。著者らは (2) を用いる方法について検討しほぼ好結果を得ることができたが 1,4-ジオキシアントラキノンについては不成功に終わった。すなわち、水酸基を有する二、三のアントラキノン系染料、たとえば 1-アミノ-4-オキシアントラキノン、1-オキシ-4-*p*-トルイジノアントラキノン、1,4-ジオキシアントラキノンについて、マンニッヒ反応を (2) を用いる方法で、溶媒として酢酸、ジオキサン、ジメチルホルムアミドなどを用い、塩酸の存在であるいは塩酸の存在なしで調べたところ、酢酸中塩酸の存在で加熱するのが良い結果を与えた。結果を表 2 に示す。

表 1 型染料

No.	ジ ア ゾ 成 分 ¹	収 率 (%)	mp °C	(d) ²	N-分 析 値 (%)		再 結 晶 溶 媒
					f ³	c ⁴	
1	スカーレット RC	84.3	136	—8	14.91	14.73	ベ ン ゼ ン
2	レッド KL	92.6	216	—7.5	14.88	14.81	ベンゼン・ジオキサン
3	レッド ITR	100	141.5	—2.5	11.65	11.91	イソプロピルアルコール
4	バイオレット B	100	206.5	—8.0	11.60	11.96	ベ ン ゼ ン
5	ブルー BB	92.2	182	—3.5	7.68	7.52	<i>n</i> -ヘ キ サ ン
6	α -ナフチルアミン	93.0	180.5	—1.0	11.11	11.82	ベ ン ゼ ン
7	ベンジジン	85.0	>300		13.40	13.81	ベンゼン・ジオキサン

1 ジアゾ成分=ArNH₂

2 溶融下分解

3 f=実測値

4 c=計算値

表 2 型染料

No.	R	収 率 (%)	mp °C	(d) ³	N-分 析 値 (%)		再 結 晶 溶 媒
					f ¹	c ²	
15	H	100	180—1		9.46	9.45	アセトン・水
16		37.6	129—30		7.68	7.25	メチルアルコール・水

1 f=実測値; 2 c=計算値; 3 溶融下分解

なお、この場合の導入アミノメチル基の位置はピペリジンをういた場合⁴⁾からの類推で水酸基の隣接位として表示したが、これを確かめるための検討は行っていない。

一方、1,4-ジオキシアントラキノンについては(2)といろいろな条件で検討したが、実験の範囲で目的物の収率が非常に低く成功しなかったので表には載せなかった。

3. 染色結果

i. スルホン基を持たない染料の場合 得られた染料中のスルホン基を持たないものは希酢酸に溶解し、希酢酸溶液中で加熱処理することによりオーロン型のアクリル繊維を染色し、この他酢酸繊維素繊維、ナイロン、ビニロン、テビロン、絹なども染色する。

これらの繊維の中カシミロンFを染色した場合の色調、各種堅牢度などをまとめて表3、表4に示した。

表3 型染料によるカシミロンFの染色結果(2% 染め)

No.	ジアゾ成分 ¹	色調	吸尽性	堅牢度	
				耐光	洗たく
1	スカーレット RC	だいだい	5	1	5
2	レッド KL	赤茶	5	1	4
3	レッド ITR	黄味赤	5	1	4~5
4	バイオレット B	暗い赤紫	5	1	5
5	ブルー BB	紫味黒	5	1	4~5
6	α -ナフチルアミン	暗い茶紫	5	1	5
7	ベンジジン	暗い赤紫	5	1	5

1 ジアゾ成分 = ArNH_2

これらの染料は酸性浴からアクリル繊維によく吸尽され、色調は α -ナフトール型アゾ成分をもったものはいだいから赤の範囲であるが耐光堅牢度は一般に著しく低い。

表4 型染料によるカシミロンFの染色結果(2% 染め)

No.	R	色調	吸尽性	堅牢度	
				耐光	洗たく
15	H	赤紫	4	6~7	5
16		紫味青	4	5~6	5

一方、アントラキノン染料による染色物は色調鮮明であり、耐光堅牢度は低くはない。このようなことから、アゾ系染料の耐光性の低さはジメチルアミノメチル

基の存在によるというよりも、(すでに α -ナフトールからのアゾ染料の耐光性の低いことが一般に認められていることから)おもに α -ナフトールをアゾ成分とすることによって考えられよう。また、アゾ染料での染色物は希水酸化ナトリウム液によって変色することがなく、アクリル繊維に染色された状態でもこれらの染料は分子内水素結合を作っていることが推察されるが、以上の結果からは α -ナフトールをアゾ成分とする染料におけるこのような分子内水素結合の存在と耐光性との関係を述べることはできない。

ii. スルホン酸基を有する染料の場合 スルホン基を有する染料については反応性染料としての利用について調べた。

これらの染料は水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどの存在でセルローズ繊維と加熱すると繊維を染色する。得られた染色物では染料繊維は共有結合によって結び付き、このことは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もって加熱処理すると、原点にピリジン、DMFなどの溶媒で脱着されないスポットを与えることから明らかである。このように、この系統の染料は予期の反応性染料としての能力を持っているが、反応性は高くなく、アルカリの存在でセルローズ繊維への固着に120~150°C程度の加熱が必要である。

用いる酸結合剤としては上述のアルカリを用いることができるが、固着率を向上するためにはアルカリによる染料分解の副反応を少なくすることが重要で、この意味においてたとえばトリクロル酢酸ナトリウムを酸結合剤として用いると、加熱処理によってはじめてアルカリ性を呈し、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムを用いた場合に比して固着率の向上が認められた。

なお、スルホン基を持たない染料について同様な処理をモメンに行なったが、得られた染色布の堅牢度は悪く、溶剤処理によって大部分の染料は容易に脱落し、効果的に反応性染色を行なうことができなかった。

いうまでもなく、これはこの場合染料が水不溶性の分散状態にあって繊維と効果的に反応できないためと考えられる。

表5にトリクロル酢酸ナトリウムを含む染料溶液を用い、一浴パッティング法により1.2%染めしたモメン布の色調、染着性、堅牢度の試験結果を示した。

表で明らかなように、これらの染色布はピリジンによる抽出処理に耐えるが耐光性は非常に悪い。おそらく、色素母体の耐光性の悪さによるものと考えられる。なお、ここに得られた反応性染色布は希酸(0.5%クエン

型染料によるモメン布の染色結果 (1.2% 染め)

No.	ジ ア ゾ 成 分 ¹	色 調	染色性	堅 口 ウ 度		
				耐 光	洗たく	ビリジン ⁴
8	アミノ-J 酸	明るい黄味赤	2~3	1	4~5	3
9	ベリ 酸	にぶ赤紫	2	1	4	3~4
10	D. A. S. ²	暗い紫	3	1	4	3
11	B. D. S. ³	明るい赤	3	1	4~5	3
12	オルタニル酸	黄味だいたい	3~4	1	4	4
13	1-ナフチルアミン-3,7-ジスルホン酸	明るい紫味赤	2	1	4~5	4~5
14	2-ナフチルアミン-7-スルホン酸	うす赤紫	2	1	5	4

1. ジアゾ成分 = $\text{H}_2\text{NAr}(\text{SO}_3\text{H})_n$ $n=1\sim 2$
2. 4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸
3. ベンジン-3,3'-ジスルホン酸
4. ビリジン脱着試験

酸溶液), ことに希アルカリ (0.5% 炭酸ナトリウム溶液) による煮沸試験で著しく染料が脱落し, 染色物が加水分解されやすいことがわかる。

また, これら染色布の色調は希水酸化ナトリウムによって変化し, これは反応性染色された状態では染料のフェノール性水酸基の保護的役割をしていたアミノ基が失われたことを示すものである。なお, この系統の染料とセルロース繊維との反応はすでに〔2〕式のように進むのではなからうかと述べたが, これを確かめるための検討は行っていない。

III. 実 験

1. 2-ジメチルアミノメチル-1-ナフトールの合成。

i. $\text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -テトラメチルジアミノメタン (2) を用いる方法 α -ナフトール (1) 72.0 g (1/2 mol) を 300 ml のベンゼンに溶解し, これに (2) 65.0 g (1.3/2 mol) を加え室温 (15~20°C) で一週間放置した。反応混合液を希塩酸 (6 N) 計 100 ml でくりかえし抽出し, 抽出液に同容量のエチルアルコールを加えた後炭酸ナトリウムで中和し, 析出した結晶をろ別, 水洗, 乾燥した。mp. 167~169°C (分解), 収率定量的。アセトンから再結晶して mp. 188.5~189°C (分解)

分析値 C 77.52%, H 7.40%, N 7.24%

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON}$ (3) としての計算値

C 77.58%, H 7.51%, N 6.96%

なお, 上記の溶媒をベンゼンの代りにエチルアルコールを用い, 還流下 2 時間加熱後エチルアルコールの大部分を蒸留し去り, ベンゼンを加えて後上記同様に処理すると収率 70% で (3) を得た。

ii. ジメチルアミンとホルマリンを用いる方法 α -ナ

フトール 3.6 g (1/40 mol), 40%ジメチルアミン水溶液 3.6 g (1.3/40 mol), 37%ホルマリン 2.6 g (1.3/40 mol), エチルアルコール 20 ml の混合物を一夜間放置, エチルアルコールを蒸留し去った後ベンゼンを加え, III・1・i 同様に処理した。収率 75%。

2. 染料の合成

i. アゾ染料 ジアゾ成分は市販品を再結晶あるいは蒸留により精製したものをを用いた。

あらかじめ 2-ジメチルアミノメチル-1-ナフトールを約 3 倍量のアセトンでよく練り, これに水酸化ナトリウム水溶液を加えて溶液とし水で希釈してアゾ成分の溶液とした。ジアゾ化, カップリングは常法により, カップリング終了時の pH を 8.0 に調節し, 析出した染料をろ別, 水洗, 乾燥後再結晶により精製した。

スルホン基を有するジアゾ成分を用いる場合も同様にを行ったが, カップリング終了後塩酸を加えて弱酸性とし, 析出した染料をろ別, 冷水あるいは希食塩水で洗い乾燥した。

ii. アントラキノン染料 1-アミノ-4-オキシアントラキノン 2.4 g (1/100 mol), (2) 1.1 g (1.1/100 mol) を酢酸 200 ml, 1 N 塩酸 11 ml (1.1/100 mol) と共に還流下 10 時間加熱し, 冷後水でうすめ微量の不溶性物質を除き, 大部分の溶媒を減圧で留去後炭酸ナトリウムで希アルカリ性とし, 析出した沈殿をろ別, 水洗乾燥した。収率定量的, mp. 179°C (分解), アセトン・水から再結晶して mp. 180~181°C (分解)。

1-オキシ-4-*p*-トルイジノアントラキノンの場合。mp. 190~191°C の 1-オキシ-4-*p*-トルイジノアントラキノン (文献値¹¹⁾, 190~192°C) を用い (2) と酢酸中塩酸の存在で 13 時間加熱し, 上と同様に処理して 37.6% の収率で mp. 126~129°C (分解) の粗生成物を得た。メチルアルコール・水から再結晶して mp. 129~130°C (分解)。

3. 染色法

i. スルホン基のない染料によるカシミロン F の染色

染料 20 mg を 2 ml の酢酸に溶解し水で希釈して 40 ml とし, これにカシミロン F, 48 番手双バレー糸 1.0 g を入れ (浴比 40 : 1, 2% 染め), 還流下 1 時間加熱染色した。

ii. スルホン酸基を有する染料によるモメンの染色

染料とトリクロル酢酸ナトリウムをそれぞれ2%含む水溶液に室温でモメンを浸漬, 絞り率60% (1.2% 染め) に絞った後150°Cに5分間乾熱後水洗, 20分間ソーピングした。

4. 染色結果の表示および各種堅口ウ度試験 カシミロンF染色の場合は既報のカチオン染料の場合¹²⁾同様にした。

スルホン基を有する染料によるモメン染めの場合は既報の反応性染料の場合¹³⁾同様にした。

(1967年4月日本化学会第20年会にて発表)

文 献

- 1) 岡崎光雄ら, 工化 **67** 129, 135 (1964); ICI 日特公, 昭 38-896 (1963); Ciba, 同, 昭 38-13935 (1963)
- 2) Hoechst, 日特公, 昭 39-13489 (1964)
- 3) BASF Ger. P. 1135589 (1962); BASF 同,

1124172 (1962)

- 4) Hoechst, 日特公, 昭 39-21751; 小西謙三, 若江匡夫, 同, 昭 36-9879
- 5) Hoechst, 日特公, 昭 40-20515; Hoechst, 同, 昭 39-13495
- 6) BASF, 日特公, 昭 41-1314; BASF, 同, 昭 40-28912
- 7) K. Auwers, A. Dombrowski, *Ann.* **344** 280 (1906)
- 8) J.R. Feldman, E.C. Wagner, *J. Org. Chem.* **7** 31 (1942)
- 9) W.E. Hahn, J. Weglewski, *Lodz. Tow. Nauk, Wydz. III. Acta Chim.* **11** 67 (1966); *C.A.* **66** 7232 (1967, 5.1)
- 10) W.T. Caldwell, T.R. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **61** 2354 (1939); J.H. Burckhalter et al., *J. Am. Chem. Soc.* **68** 1894 (1946)
- 11) A.Green, *J. Chem. Soc.* **128** 1434 (1926)
- 12) 松井弘次ら, 有合化 **20** 453 (1962)
- 13) 松井弘次, 添田美信, 有合化 **20** 354 (1962)

— 書 評 —

有機化学における分子化合物

アンドリュース, キーファー著
小林 道夫, 井口 洋夫 監訳
共立出版 196 ページ, 950 円

“分子化合物”についての有機化学者の理解は, 検出・確認の手段として特殊のものでしかなかったが, 最近, 反応の前段階としての“錯体”(分子化合物と同じ)の役割や, その物性の重要性が認識され, この方面の関心がいちじるしく高まってきた。しかし, この分野は進歩が急で, また物理化学と有機化学の境界にあるため, その全貌を統一的に解説することは困難であり, Pfeiffer, Briegleb と Keefer, Andrews の著書などが知られているに過ぎない。後者すなわち本書の原著は, この領域での最近の成果を, 有機化学者に対して平易に紹介するという立場で書かれたもので, すでに定評がある。

その内容は, 第1章 概論 (ドナー, アクセプターの型, 錯体成分間の結合など), 第2章 錯体のスペクトル

(可視, 紫外, 発光, 赤外スペクトル), 第3章 錯体の立体構造 (NMR スペクトル, 結晶構造など), 第4章 溶液中の錯体の安定度 (研究法, 錯体生成に対する平衡定数など), 第5章 錯体生成に関連した電気的磁気的現象 (双極子モーメント, 電導度, 常磁性), 第6章 有機化学における錯体の役割 (分離法への応用, 光学分割, 反応機構に対する錯体の関係など), 参考文献, 約600からなっており, 本文の説明はかなり明快で, 反応速度論, スペクトルなどの知識をもつ有機化学者ならば十分理解できるものである。

本書の訳は, 各方面を専攻する数人の方々によって分担され, 物理化学, 有機化学の両分野を表記の二人が分担・監訳し, さらに訳文を統一するため, 小林教授が書き改められている。原書の誤りやその後の進歩を脚註として補うなど念の入ったもので, 訳文も正確で読み易く, まことに良心的な訳書だと思う。

本書は, “錯体”についての最新の知識を伝えるのみでなく, 今日有機合成化学で話題となっている反応における溶媒の役割, 分子間相互作用などについても多くの示唆を与えるであろう。 (原 昭 二)