

ジフェニレンオキシド誘導体に関する研究 (第10報)

2-(または3-)アミノ-7-ハロゲンジフェニレンオキシドを
ジアゾ成分とする分散染料大島好文^{*}・近藤孝典^{**}大関嘉夫^{***}・宮川豊行^{****}

Studies on Derivatives of Diphenylene oxide (X)

Disperse Dyes from 2-(or 3-) Amino-7- halogenodiphenylene
oxide as Diazo-component.

Yoshibumi OSHIMA, Takanori KONDO, Yoshio OZEKI, Toyoyuki MIYAGAWA.

(Received 27 September, 1967)

2-Amino-7-chlorodiphenylene oxide (2-ACD), mp 141~2°C was prepared by reduction of 2-nitro-7-chlorodiphenylene oxide, mp 207~8°C which was obtained from 3-amino-8-nitrodiphenylene oxide by Sandmeyer & Gattermann reaction.

3-Nitro-7-chlorodiphenylene oxide, mp 252~3°C which was obtained by nitration of 3-chlorodiphenylene oxide, mp 100.5~1.5°C gave 3-amino-7-chlorodiphenylene oxide (3-ACD), mp 154°C by reduction with iron and hydrochloric acid.

3-Amino-7-bromodiphenylene oxide (3-ABD), mp 166.5°C was prepared by reduction of 3-bromo-7-nitrodiphenylene oxide, mp 256.5~7°C with iron and hydrochloric acid.

Disperse dyes were synthesized by coupling diazotized 2-ACD, 3-ACD or 3-ABD with various couplers. The following results have been obtained: 2-ACD→β-Oxyethyl-aniline (III), λ_{max} 410 mμ, mp 150~2°C (d); 2-ACD→β-Oxyethyl-m-toluidine (IV), λ_{max} 414 mμ, mp 168~9°C; 3-ACD→Monomethyl-aniline (I), λ_{max} 366 mμ, mp 167~8°C; 3-ACD→Monoethyl-aniline (II), λ_{max} 374 mμ, mp 124~5°C; 3-ACD→III, λ_{max} 429 mμ, mp 142~3°C; 3-ACD→IV, λ_{max} 432 mμ, mp 187°C; 3-ABD→I, λ_{max} 366 mμ, mp 151~2°C; 3-ABD→II, λ_{max} 369 mμ, mp 139~140°C; 3-ABD→III, λ_{max} 434 mμ, mp 146~7°C; 3-ABD→IV, λ_{max} 428 mμ, mp 163~5°C.

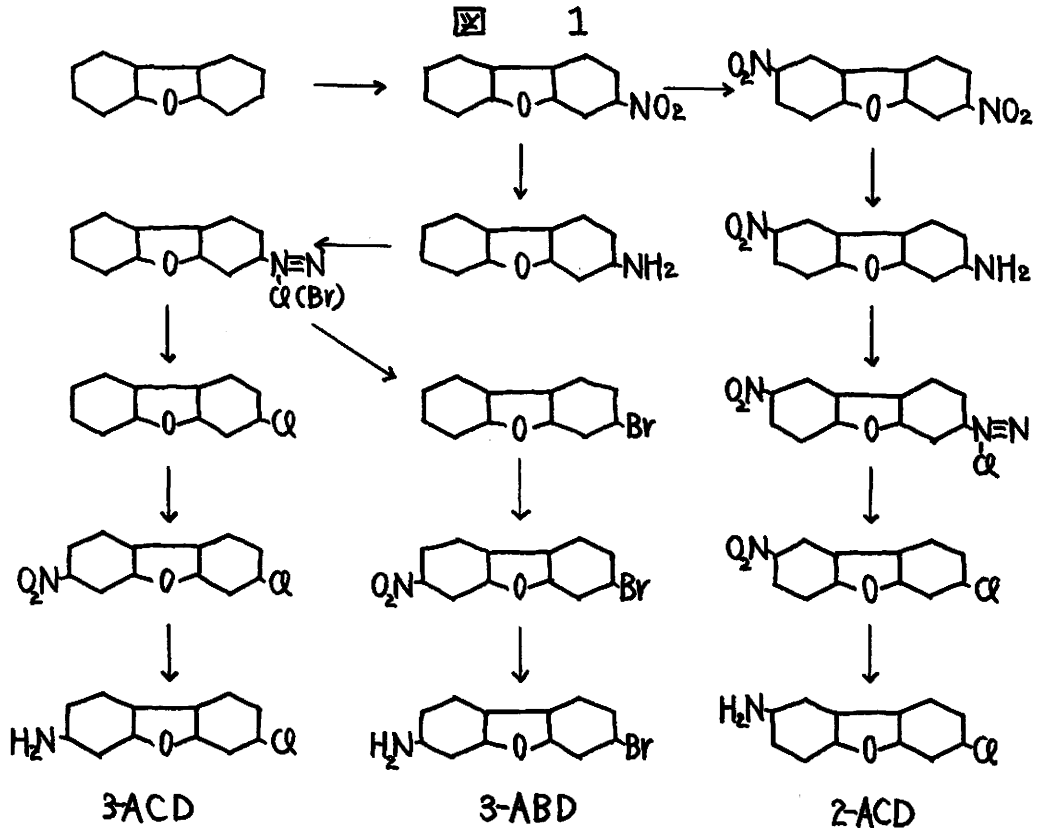
The fastness properties of these disperse dyes on diacetate and polyester fiber were examined.

2-アミノ-7-クロルジフェニレンオキシド (2-ACD), 3-アミノ-7-クロルジフェニレンオキシド (3-ACD), または3-アミノ-7-ブロムジフェニレンオキシド (3-ABD) をジアゾ成分とするモノアゾ染料は文献に見あたらない。著者らは、これらの2-(または3-)アミノ-7-ハロゲンジフェニレンオキシドをジアゾ成分とし、モノメチルアニリン(I), モノエチルアニリン

(II), β-オキシエチルアニリン(III), およびβ-オキシエチル-m-トルイジン(IV)をそれぞれカップリング成分とするモノアゾ染料を合成し、これらを分散染料としてジアセテートおよびテロンに應用し、その染色性を調べたので報告する。

ジフェニレンオキシド(D)から2-ACD, 3-ACD および3-ABDにいたる経路を示すと図1のとおりで

* 教授 ** 学生(現在,大栄化工KK) *** 学生(現在,井上ゴム工業KK) **** 学生(現在,住友化学工業KK)



ある。このうち、Dから2-ACDを合成する場合の中間体3-アミノ-8-ニトロジフェニレンオキシド¹⁾、3-ACDの場合の中間体3-アミノジフェニレンオキシド²⁾、3-ABDの場合の中間体3-ブロム-7-ニトロジフェニレンオキシド³⁾などについてはすでに報告した。ここでは、それぞれの中間体から最終製品にいたる経路について述べることにする。

1 2-アミノ-7-クロルジフェニレンオキシド (2-ACD)

Shibata ら⁴⁾は希塩酸に懸濁させた3-アミノ-8-

ニトロジフェニレンオキシドにサンドマイヤー反応を行ないmp207°Cの2-ニトロ-7-クロルジフェニレンオキシド(V)を低い収率で得ている。著者らは多量の希塩酸と3-アミノ-8-ニトロジフェニレンオキシドを加熱し、十分に塩酸塩を生成させてから同様にサンドマイヤー反応を行ないmp 206~8°CのVをかなりの収率(64.5%)で得た。

Vを鉄と塩酸で還元して2-ACDを合成する文献は見あたらないので、3-ニトロジフェニレンオキシドを還元して3-アミノ体を合成する文献⁵⁾を参考にした。二、三反応条件を変えて行なった実験結果は表1のと

表 1

実験 No.	V g	鉄 粉		塩 酸 ml	水 ml	反応温度 °C	反応時間 hr	2-ACD 塩酸塩			2-ACD mp, °C
		g	理論倍数					mp, °C	g	%	
1	2	2.3	1.4	0.55	8	boil	4	286~92	—	—	—
2	2	2.3	1.4	0.55	8	〃	4	285~8	0.8	39.0	—
3	2	2.3	1.4	0.55	15	〃	10	284~7	0.8	39.0	—
4	2	3.2	2.0	0.55	15	〃	4	282~4	1.1	53.7	141~2

おりである。

この表から、反応時間を長くしても収率はあがらない(No. 2, 3)こと、鉄粉の量を増加すると収率はあがる(No. 2, 4)ことなどがわかる。実験No. 4において原料Ⅴが20%も回収されたことから、反応を完結させるには鉄粉の量をさらに増加させることが考えられる。

2 3-アミノ-7-クロルジフェニレンオキシド (3-ACD)

Cullinane⁶⁾は3-アミノジフェニレンオキシド(3-AD)を希塩酸性下でジアゾ化し、10%塩化第一銅溶液(4.45当量)を作用させ、水蒸気蒸留で3-クロルジフェニレンオキシド(Ⅵ)を取り出し、アルコールから再結晶してmp 101°CのⅥを50%収率で得ている。著者らも同様に操作してⅥを得ようとしたが、水蒸気蒸留のさいⅥが晶出し操作が困難であった。粗製品をただちにアルコールから再結晶しても、水蒸気蒸留にかけた場合と同様の融点を示し、かつ収率よくⅥが得られることを知った。二、三条件を変えて行なった実験結果は表2のとおりである。

表2においてNo.22は塩素化の終点を窒素ガスが発生しなくなる点としたもので、そのため反応時間が長くなったが、収率がやや向上した程度であった。No.23は塩化第一銅の使用量を理論量の1.5倍と少なくした場合で収率にほとんど影響を認めなかった。

No.24ではスケールを大きくし、ジアゾニウム塩が高

温で分解しやすいことを考慮してジアゾニウム塩溶液の滴下に長時間をかけた。その結果は収率の向上を見た。

Cullinane⁶⁾はⅥを氷酢酸中で発煙硝酸によりニトロ化し、mp253°Cの3-ニトロ-7-クロルジフェニレンオキシド(Ⅶ)と思われるものを収率83.3%で得たと報告している。著者らも同様に行なって精製品を66.9%収率で得た。このニトロ化においてⅥの氷酢酸溶液に発煙硝酸を滴下するとき、黄色沈殿が生じ、90°Cに昇温したとき一たん溶解したかに見えたが、急激に細かい針晶が析出し、しばらくするとかくはんが円滑になるのが見られた。発煙硝酸の滴下温度を7~13°Cにすると氷酢酸がかたまり操作が困難となって、22~3°Cの場合より収率が低下した。37~38°CにするとⅥが氷酢酸にとけ、均一に滴下できるが、収率にはあまり影響がなかった。

Ⅶを還元して3-ACDを得る文献は見あたらない。著者らは3-ADの合成²⁾にならって鉄と塩酸によりⅦを還元した。結果は表3のとおりである。

実験No.31の鉄粉の純度は33.4%であったため、理論倍数が0.58となり、未反応Ⅶが46%回収される結果となった。No.32~33の鉄粉の純度は60.1%で、理論倍数は1.4である。この場合反応時間が短いNo.32では未反応Ⅶが38%回収され、収率も54.5%と低かったが、No.33では反応時間を長くして収率93.2%で3-ACDを得ることができた。

表 2

実験No.	3-AD g	NaNO ₂ g	HCl g	Cu ₂ Cl ₂		ジアゾ化		塩素化		粗生成物			精製品		
				g	理論 倍数	温 度 °C	時間 min	温 度 °C	時間 min	mp, °C	g	%	mp, °C	g	%
21	10	3.8	5.0	24	4.45	16~18	120	93~97	27	94~7	10.2	91.1	100.5~1.5	6.7	59.9
22	10	3.8	5.0	24	4.45	14~18	102	95~98	59	95~8	9.9	88.4	〃	7.0	62.5
23	10	3.8	5.0	8.1	1.5	16~18	103	95~98	22	95~8	10.1	90.2	〃	6.9	61.6
24	45	17.6	22.6	36.7	1.5	16~18	180	98~100	180	96~7	50	100	〃	33.5	67.5

表 3

実験No.	Ⅶ g	鉄粉		塩酸 g	反応温度 °C	反応時間 hr	生成物			未反応Ⅶ		
		g	理論 倍数				mp, °C	g	%	mp, °C	g	%
31	5	2	0.58	0.53	97~99	4.5	154	2.1	47.7	251~3	2.3	46
32	5	4.8	1.4	0.53	97~99	4.5	154	2.4	54.5	251~3	1.9	38
33	5	4.8	1.4	0.53	95~99	8.0	154	4.1	93.2	—	—	—

3 3-アミノ-7-ブロムジフェニレンオキシド (3-ABD)

3-ニトロ-7-ブロムジフェニレンオキシド(VIII)⁸⁾を還元して3-ABDを得る文献も見あたらない。著者らは3-ACDの場合とほとんど同様に鉄と塩酸で還元してmp 166.5°Cの3-ABDを88.9%の高収率で得た。

4 染料の合成

2-ACD, 3-ACDまたは3-ABDをそれぞれジアゾ成分とし, I~IVをそれぞれカップリング成分とするモノアゾ染料を合成した。各染料の融点, 窒素分析値およびアルコール溶液の吸収スペクトル極大波長をまとめると, 表4のとおりである。

表4において染料XIとXV, XIIとXVIをそれぞれ比較すると, ジアゾ成分に3-ACD(3-アミノ体)を用いたものの方が2-ACD(2-アミノ体)を用いたものより深色である。また染料XVII(7-クロル体)およびXX(7-ブロム体)を7-ニトロ-3-アミノジフェニレンオキシドとIVとから得られる染料(λ_{max} 488 m μ)⁹⁾と比較すると7-クロルあるいは7-ブロム体の方が7-ニトロ体より浅色である。そして融点は7-ニトロ体(mp 207~210°C)⁹⁾の方が高い。

染料XIおよびXIIの合成にあたって, 2-ACDのジアゾ化にはその塩酸塩を充分生成させてから行ない, pH調節には酢酸ソーダの水溶液を加えた。染料XIII,

XIVおよびXVの合成にあたって, 3-ACDのジアゾ化には少量の臭化カリウムを添加すると, ジアゾ化時間が短縮され, pH調節には酢酸ソーダを固体のまま加えた。これは反応液量の増加をさけたためである。染料XVIIの合成にあたって, 塩酸が少なく塩酸塩を充分生成させないでジアゾ化したときは, ジアゾ化が不完全で染料の収率は18%にとどまったが, 塩酸塩を充分生成させたときは収率が約90%に向上した。すべてのカップリング反応においてジアゾ成分を β -ナフトールのアルカリ水溶液により, カップリング成分をジアゾ化p-ニトロアニリン水溶液により, それぞれ判定して反応の終点をきめた。

5 染色および堅ロウ度試験

染料XI~XX(表4)に, それぞれ2倍量のタモールを加え, 既報¹⁾のようにして調製した染料を用い, 既報¹⁾のようにして染色し, 堅ロウ度試験した結果は表5のとおりである。

アセテート布の場合, いずれの染料の染色残浴にもかなりの染料が残っていた。特にXIII, XIV, XVIIおよびXVIIIはほとんど染まらなかったので堅ロウ度試験は省略した。これらの染料はカップリング成分に水酸基をもたず, 分散不良のためであると考えられる。これに反し, テトロン布の場合には, いずれの染料の残浴にもほとんど染料が残らず, 吸尽された。

表 4

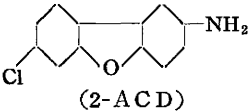
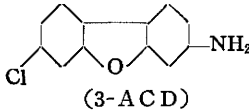
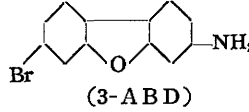
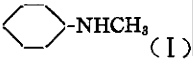
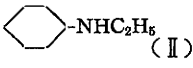
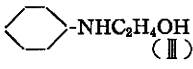
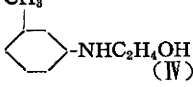
ジアゾ成分 カ ッ プ リ ン グ 成 分	 (2-ACD)					 (3-ACD)					 (3-ABD)				
	染料 番号	mp °C	N%		λ_{max} m μ	染料 番号	mp °C	N%		λ_{max} m μ	染料 番号	mp °C	N%		λ_{max} m μ
			Nf	Nc				Nf	Nc				Nf	Nc	
 (I)	—	—	—	—	XIII	167~8	12.73	12.52	366	XVII	151~2	11.56	11.05	366	
 (II)	—	—	—	—	XIV	124~5	11.77	12.01	374	XVIII	139~ 40	11.20	10.63	369	
 (III)	XI	150~ 2(d)	11.15	11.49	410	XV	142~3	11.83	11.49	429	XIX	146~7	10.20	10.24	434
 (IV)	XII	168~9	11.01	11.07	414	XVI	187	10.93	11.03	432	XX	163~5	10.83	9.91	428

表 5

染料 番号	テトロン布				アセテート布			
	日 光	洗 た く			日 光	洗 た く		
		変 退 色	汚 染	テ ト ロ ン		変 退 色	汚 染	ア セ テ ー ト
XI	3	4-5	5	5	2	3	4	5
XII	3-4	4-5	5	5	2-3	3	3-4	5
XIII	1	5	5	5	—	—	—	—
XIV	1	5	5	5	—	—	—	—
XV	1	5	5	5	3	3-4	3	5
XVI	3	4	2	5	1	2	4	5
XVII	1	5	5	5	—	—	—	—
XVIII	1	5	5	5	—	—	—	—
XIX	1	5	5	5	2-1	3	3	5
XX	3	4	5	5	1	1	3	4

表5から各染料の各染色布について、日光堅ロウ度は一般に良くないが、IVをカップリング成分にするものではXII, XVI およびXXが比較的良く、IIIをカップリング成分にするものでは2-ACDをジアゾ成分とするXIが比較的良いといえる。

洗たく堅ロウ度については、一般にテトロン布の方がアセテート布より良い。

全体として、アセテートよりテトロン用の染料である。

実 験 之 部

1 2-アミノ-7-クロルジフェニレンオキシド

1・1 2-ニトロ-7-クロルジフェニレンオキシド (V)

3-アミノ-8-ニトロジフェニレンオキシド (mp 264°C¹⁾) 2gをN-塩酸700mlに熱時溶解させ、冷却(塩酸塩が析出し、0~3°Cで0.1N亜硝酸ソーダ水溶液(f=1.045) 83.3mlを約4hrで滴下、ジアゾ化した。

別に結晶硫酸銅12.5gおよび食塩3.25gを水40mlに溶解させ、これに亜硫酸水素ナトリウム2.65gおよびカセイソーダ1.75gの水20ml溶液をカキマゼながら5~10minで加え、冷却、傾瀉、36%塩酸20gを加えて塩化第一銅(5g生成の計算になる)の溶液をつくる。これを80~90°Cに加熱し、前記のジアゾニウム塩溶液を約1hrで滴下し、20min煮沸後冷却、口過、水洗、乾燥してmp196~204°Cの粗V、2.0g(収率

92.2%)を得た。ブタノールから2回再結晶してmp207~8°CのV(N, 実験値5.79%, 計算値5.66%)を得た。

1・2 2-アミノ-7-クロルジフェニレンオキシド (2-ACD)

50mlの共栓すり合わせの三口フラスコに鉄粉(純度84.1%) 3.2g(理論量の2倍)、濃塩酸0.55mlおよび水15mlを入れ、沸点においてV、2gを2回にわけて1hrで添加し、3hr煮沸反応させた。濃塩酸16mlを加え、15min同温度に保ち、冷却、口過した。残留物を熱0.1N塩酸100ml、100mlついで50mlで3回抽出し、濃塩酸を加えて冷却、粗2-ACDの塩酸塩mp282~4°C、1.1g(収率53.7%)を得た。この塩酸塩の一部(0.4g)を0.1N塩酸60mlにとかし、アンモニア水で中和し、mp140.5~1°Cの2-ACD 0.3gを得、エタノールから再結晶してmp141~2°Cの2-ACD(N, 実験値6.36%, 計算値6.44%)を得た。

0.1N塩酸が抽出したさいの残留物をブタノール30mlと煮沸、熱口過、冷却、口過してmp206~8°CのV 0.4g(回収率20%)を得た。

2 3-アミノ-7-クロルジフェニレンオキシド

2・1 3-クロルジフェニレンオキシド (VI)

3-アミノジフェニレンオキシド(3-AD)(mp98~9°C)²⁾ 45gを2ℓ磁製ビーカーに入れ、濃塩酸52.7mlと水675mlを加え、90°Cに加熱、冷却して3-ADの塩酸塩の懸濁を得た。16~18°CにおいてN-亜硝酸ソーダ水溶液(f=0.991) 258mlを3hrで滴下、ジアゾ化し、微量の黒カッ色浮遊物を口過し、ジアゾニウム塩溶液を得た。

別に結晶硫酸銅92.7gおよび食塩37.8gを1ℓのビーカーに採り、水300mlを加え、加熱溶解させた。これを、亜硫酸水素ナトリウム30.2g、カセイソーダ14.4gおよび水180mlの溶液と混ぜ、生じた白沈の上澄液を傾瀉で除き、蒸留水で洗浄し、傾瀉で洗浄水を除き、濃塩酸230mlおよび水60mlを加えて溶液をつくった。この約10%の塩化第一銅溶液にカキマゼながら98~100°Cにおいて前記3-ADのジアゾニウム塩溶液を3hrかかって徐々に滴下、熱口過してmp96~7°Cの粗VI 50g(収率約100%)を得た。エタノール700mlから再結晶してmp100~100.5°C(文献値³⁾ mp 10₁°C)のVI 25.5gを得、口液からmp100.5~1.5°Cの

Ⅶ 7.95gを得た。Ⅶの合計 33.45g (収率67.5%)であった。

2・2 3-ニトロ-7-クロルジフェニレンオキシド (Ⅶ)

200mlの四口フラスコにⅥ(mp100.5~1.5°C) 10gを入れ、氷酢酸100mlを加え、60°Cに加熱溶解させ、カキマゼながら22~25°Cに冷却して発煙硝酸(s.g. 1.5)30mlを15minで滴下した。25~28°Cに2hr保ったのち90°Cで2hr反応させ、冷却、ろ過し、淡黄色針晶mp242.5~5.5°Cの粗Ⅶ9.8g(収率81.7%)を得た。氷酢酸から2回再結晶してmp252~3°CのⅦ 8g(収率66.9%)を得た。

2・3 3-アミノ-7-クロルジフェニレンオキシド (3-ACD)

300mlの四口フラスコに鉄粉(純度60.1%) 7.9g濃塩酸1.24mlおよび水100mlを入れ、湯浴上で5min煮沸し、Ⅶ(mp 252~3°C) 2.5gを加え、30min後にⅦ2.5gを追加し、7.5hr煮沸させた。放冷し、75°Cになったとき、濃塩酸40mlを4回にわけ10minで加えた。沈殿をろ過し0.1N塩酸1.7ℓと加熱、熱ろ過し、ろ液に濃塩酸500mlを加えて塩酸塩を沈殿させてろ過し、0.05N塩酸にとかしアンモニアで中和、ろ過、乾燥してmp154°Cの3-ACD 4.1g(収率93.2%)を得た。これをメタノールから再結晶したのもmp 154°Cの3-ACD(N, 実験値6.58%, 計算値6.44%)であった。

3 3-アミノ-7-ブロムジフェニレンオキシド (3-ABD)

500mlの四口フラスコに鉄粉(純度60.1%) 6.8g, 濃塩酸1.1mlおよび水100mlを入れ、湯浴上で5min煮沸し、3-ニトロ-7-ブロムジフェニレンオキシド(Ⅷ)^{a)}(mp256.5~7°C) 2.5gを加え、30min後Ⅷ, 2.5gを追加し、7hr煮沸反応させた。放冷し、75°Cで濃塩酸40mlを4回にわけ、10minで加えた。沈殿をろ過し0.1N塩酸2.2ℓと加熱、熱ろ過し、ろ液に濃塩酸700mlを加えて3-ABDの塩酸塩を沈殿させてろ過し、0.05N塩酸にとかしアンモニア水で中和、ろ過、乾燥してmp 166.5°Cの3-ABD 4g(収率88.9%)を得た。これをエタノールから再結晶したのもmp 166.5°Cの3-ABD(N, 実験値5.29%, 計算値5.34%)であった。

4 染料の合成

モノメチルアニリン(I), モノエチルアニリン(II)

β-オキシエチルアニリン(III)およびβ-オキシエチル-m-トルイジン(IV)は既報⁷⁾と同じものである。

4・1 染料Ⅺの合成

2-ACD 0.86gを0.1N塩酸160mlで熱時溶解し、冷却すると塩酸塩が析出した。カキマゼながら6~8°Cで0.1N亜硝酸ソーダ水溶液49mlを3hrで滴下し、ジアゾ化しろ過した。このジアゾニウム塩溶液に、7~9°CでIII 0.54gのエタノール6ml溶液を15minで滴下した。20%酢酸ソーダ水溶液10mlでpH 5~6に調節し同温度で50minカップリングさせた。その後酢酸ソーダ水溶液10mlでpH 6~7にして30minカキマゼた。ろ過、乾燥して粗7-クロル-3-(4'-N-β-オキシエチルアミノ)フェニルアゾジフェニレンオキシド(Ⅺ), mp 60~9°C(d) 1.1g(収率76.4%)を得た。アセトンから再結晶してmp 150~2°C(d)のⅪ(N, 実験値11.15%, 計算値11.49%)を得た。

4・2 染料Ⅻの合成

2-ACD 0.86gを同様にしてジアゾ化し、ジアゾニウム塩溶液にIV 0.6gのエタノール6ml溶液を6~9°Cで30minを要して滴下した。20%酢酸ソーダ水溶液20mlでpH 6~7に調節し、30minカップリングさせた。ろ過、乾燥して粗7-クロル-3-(2'-メチル-4'-N-β-オキシエチルアミノ)フェニルアゾジフェニレンオキシド(Ⅻ), mp 70~4°C(d) 1.3g(収率86.7%)を得た。メタノールから再結晶してmp 168~9°CのⅫ(N, 実験値11.01%, 計算値11.07%)を得た。

4・3 染料Ⅼの合成

3-ACD 1.5gを濃塩酸1.5mlおよび水400mlと加熱分散させ、臭化カリウム0.1gを加え、5~9°Cで0.1N亜硝酸ソーダ水溶液(f=1.0096) 86.7mlをカキマゼながら4hrを要して滴下した。ろ過し、ろ液にI 0.74gのエタノール3ml溶液をpH 2.5, 10~13°Cで30minを要して滴下した。無水酢酸ソーダ1gを加えてpH 4.5に調節し、さらに30minカップリングさせた。ろ過、水洗、乾燥してmp 145~6°Cの粗7-クロル-3-(4'-N-モノメチルアミノ)フェニルアゾジフェニレンオキシド(XIII) 2g(収率87%)を得た。これをアセトンから4回再結晶してmp 167~8°CのⅬ(N, 実験値12.73%, 計算値12.52%)を得た。

4・4 染料Ⅽの合成

3-ACD 1.5gを同様にしてジアゾ化し、ジアゾニウム塩溶液に酢酸ソーダ25gを加えてpH 6とし、11~13°C

CでII 0.77gのエタノール4.8ml溶液を20minで滴下し、10minカップリングさせた。口過、水洗、乾燥してmp 115~25°Cの粗7-クロル-3-(4'-N-モノエチルアミノ)フェニルアゾジフェニレンオキシド(XIV)1.9g(収率80%)を得た。エタノールから4回再結晶してmp124~5°CのXIV(N, 実験値11.77%, 計算値12.01%)を得た。

4・5 染料 XV の合成

3-ACD 1.5gを同様にジアゾ化し、ジアゾニウム塩溶液に酢酸ソーダ9.5gを加え、pH 5.5においてIII 0.85gのエタノール5ml溶液を12~14°Cで30minを要して滴下し、10minカップリングさせた。口過、水洗、乾燥してmp113~7°Cの粗7-クロル-3-(4'-N-β-オキシエチルアミノ)フェニルアゾジフェニレンオキシド(XV)2g(収率80%)を得た。エタノールから5回再結晶してmp142~3°CのXV(N, 実験値11.83%, 計算値11.49%)を得た。

4・6 染料 XVI の合成

3-ACD 2gを同様にジアゾ化し、ジアゾニウム塩溶液にIV 1.4gのエタノール10ml溶液をpH 2~3, 12~14°Cで25minを要して滴下し、酢酸ソーダでpH 3~5に調節し、14~15°Cでさらに42minカップリングさせた。口過、水洗、乾燥してmp 173~9°Cの粗7-クロル-3-(2'-メチル-4'-N-β-オキシエチルアミノ)フェニルアゾジフェニレンオキシド(XVI)3.2g(収率91.4%)を得た。90%エタノールから3回再結晶してmp187°CのXVI(N, 実験値10.93%, 計算値11.03%)を得た。

4・7 染料 XVII の合成

3-ABD 0.8gを0.05N塩酸500mlおよび水800mlに加熱溶解させ、放冷後臭化カリウム0.1gを加え、7~11°Cで0.1N亜硝酸ソーダ水溶液(f=1.0096)35mlを1hr 40minで滴下、ジアゾ化した。口過し、口液に酢酸ソーダ20gを加え、pH 5に調節し、11~12°Cで15minかかってI 0.33gのエタノール5ml溶液を滴下10minカップリングさせた。口過、水洗、乾燥してmp140~5°Cの粗7-ブロム-3-(4'-N-モノメチルアミノ)フェニルアゾジフェニレンオキシド(XVII)1.05g(収率90.5%)を得た。メタノールから3回再結晶してmp 151~2°CのXVII(N, 実験値11.56%, 計算値11.05%)を得た。

4・8 染料 XVIII の合成

3-ABD 1.5gを同様にジアゾ化し、ジアゾニウム

塩溶液に酢酸ソーダ30gを加えてpH 6.5とし、11~15°CでII 0.64gのエタノール4ml溶液を20minで滴下し、10minカップリングさせた。口過、水洗、乾燥してmp130~6°Cの粗7-ブロム-3-(4'-N-モノエチルアミノ)フェニルアゾジフェニレンオキシド(XVIII)2g(収率88.9%)を得た。エタノールから4回再結晶してmp139~40°CのXVIII(N, 実験値11.20%, 計算値10.63%)を得た。

4・9 染料 XIX の合成

3-ABD 2gを同様にジアゾ化し、ジアゾニウム塩溶液に酢酸ソーダ15gを加えてpH 5とし、15~17°CでIII 0.86gのエタノール5ml溶液を30minで滴下し、カップリングさせた。口過、水洗、乾燥してmp130~6°Cの粗7-ブロム-3-(4'-N-β-オキシエチルアミノ)フェニルアゾジフェニレンオキシド(XIX)2.5g(収率79.6%)を得た。イソプロピルアルコールから1回、メタノールから3回再結晶してmp146~7°CのXIX(N, 実験値10.20%, 計算値10.24%)を得た。

4・10 染料 XX の合成

3-ABD 1gを同様にジアゾ化し、ジアゾニウム塩溶液に酢酸ソーダ5gを加えてpH 4~5とし、12~20°CでIV 0.6gのエタノール10ml溶液を1hrで滴下し、40minカップリングさせた。口過、水洗、乾燥してmp150~9°Cの粗7-ブロム-3-(2'-メチル-4'-N-β-オキシエチルアミノ)フェニルアゾジフェニレンオキシド(XX)1.2g(収率74.07%)を得た。エタノールから2回再結晶してmp 163~5°CのXX(N, 実験値10.83%, 計算値9.91%)を得た。

5 染色および堅ロウ度試験

5・1 染料の調製

染料XI~XX(表4)のおおの0.15gとタモール0.3gを少量の水とともにメノウ乳鉢でよくねりませ、デシケーター中でよく乾燥してから細かい粉末にして染色用試料とした。

5・2 染色

アセテート布は染色ポットで、テロン布はステンレスオートクレーブ(100ml容量)で上記染料(2% o. w. f.)を用い、既報¹⁾のようにして染色した。

5・3 堅ロウ度試験

洗たく堅ロウ度試験はJ I S L 1045 (1959) MC

—3法に、日光堅ロウ度試験は J I S L 1044(1959) によった。

以上の堅ロウ度試験の結果は表5に示してある。

付記 染色堅ロウ度試験を実施していただいた福井県繊維工業試験場ならびに日華化学工業KK研究所に厚くお礼申しあげる。

文 献

- 1) 大島・久保・沢, 福井大工報, 14 No. 2, 43 (1966)
- 2) 大島・高垣, 同上, 13, 201 (1965)
- 3) 大島・立岡・宮川, 同上, 16, 91 (1968)
- 4) Shibata et al, Pharm. Bull. (Japan) 2, 45 (1954)
- 5) N. M. Cullinane, J. Chem. Soc. 1930 2267.
- 6) N. M. Cullinane et al, ibid. 1935, 1131.
- 7) 大島・平野・泉, 福井大工報, 13, 359 (1965)

(昭和42年9月27日受理)