

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

o-Acetoxybenzoyl derivatives of melamine, (M), were synthesized from M and acetylsalicylic anhydride, (ASA), by the following process. M $\xrightarrow{\text{ASA}}$ mono-*o*-acetoxybenzoylmelamine, (1), mp. 216-7°C, $\xrightarrow{\text{ASA}}$ di-*o*-acetoxybenzoylmelamine, (4), mp. 190-1°C, $\xrightarrow{\text{ASA}}$ tri-*o*-acetoxybenzoylmelamine, (6), mp. 172-4°C (decomp.)

By hydrolysis of (1), (4) and (6), corresponding *o*-hydroxybenzoyl derivatives, namely, mono-*o*-hydroxybenzoylmelamine, (2), mp. 263°C (decomp.), di-*o*-hydroxybenzoylmelamine, (3), mp. 304°C (decomp.), and tri-*o*-hydroxybenzoylmelamine, (5), mp. 246-8°C (decomp.), were obtained, respectively. These M derivatives ((1)-(6)) are new compounds.

The following azo dyes ((I)-(V)) were synthesized, using (2) as the azo component. sulphanilic acid $\xrightarrow{\text{alkali}}$ (2), (I); *p*-nitroaniline-*o*-sulphonic acid $\xrightarrow{\text{alkali}}$ (2), (II); orthanilic acid $\xrightarrow{\text{alkali}}$ J-acid $\xrightarrow{\text{alkali}}$ (2), (III); orthanilic acid $\xrightarrow{\text{alkali}}$ γ -acid $\xrightarrow{\text{alkali}}$ (2), (IV); 2-aminophenol-4-sulphonic acid $\xrightarrow{\text{alkali}}$ J-acid $\xrightarrow{\text{alkali}}$ (2), (V)

The dyeing properties of the methylol compounds of these dyes for cotton and rayon were 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。

1. *o*-オキシベンゾイルメラミン類

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(A S A)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*-オキシベンゾイル誘導体を得る方法をとった。

図1に示すような経路によって新化合物(1)~(6)を合成した。

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A S A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30min煮沸して反応時間とした。そのためMとA S Aの同一モル比(1:2)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

* 助手 ** 教授 *** 卒論学生 (繊維染学科)

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

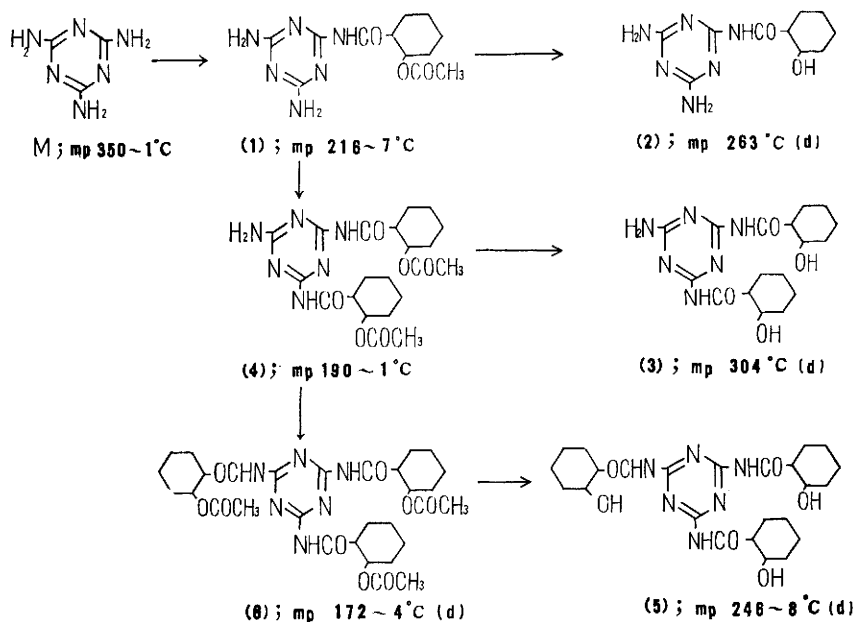


図 1

量の水分が含まれ (ガスクロマトグラフィーにより確認), 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 *o*-アセトキシ基が *o*-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 (pH 8) 中で15 min煮沸して, 収率91%で (2) を得た。このような条件で *o*-アセトキシ基が比較的簡単に加水分解を受けるのは intramolecular nucleophilic catalysis²⁾ によると考えた。すなわち図2に示すようにまずアセチル基が酸素原子より窒素原子に転位した [A] を形成し, このものは3個の酸基と結合した窒素原子を含んでいるため不安定で酸基中最も反応性に富むアセチル基が加水分解によって離脱すると推定した。

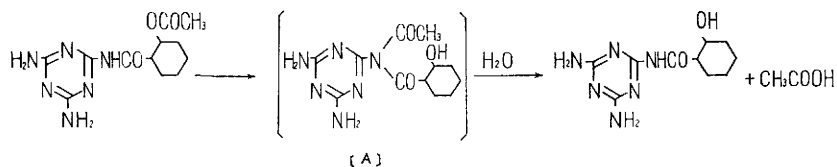


図 2

第1³⁾, 3⁴⁾ 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熔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熔融反応すると, 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⁵⁾ によってDAMがアセチル化されたと推定した。そこで熔融反応温度を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于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。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⁶⁾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。

(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%ピリジン水溶液では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は熱に不安定なのでその温度範囲を検べた。図3はASAを所定の温度に1 hr 保ち、熱分解による重量減率を各温度に対してプロットしたものである。

この結果よりASAは温度の上昇とともにかなり熱分解することが認められたので比較的安定な140°Cで主に比較のために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。

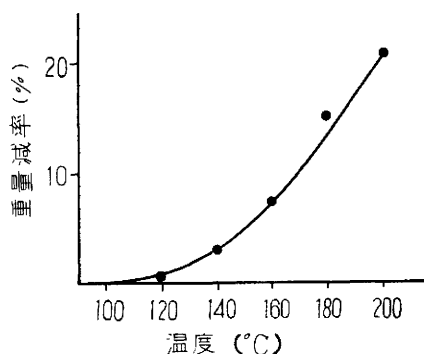


図 3

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 収率 (g) (%)	mp (°C)	収量 収率 (g) (%)	
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

2. 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染料

iv. 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 にして塩析しつぎの5種のアゾ染料を合成した。スルファニル酸→(2), (I); *p*-ニトロアニリン-*o*-スルホン酸→(2), (II); オルタニル酸^{アルカリ}→J酸→(2), (III); オルタニル酸^{アルカリ}→γ酸(2), (IV); 2-アミノフェノール-4-スルホン酸^{アルカリ}→J酸→(2), (V)。

酸沈をくりかえして精製した染料 I~V の水溶液 (約 1.5×10^{-5} mol/l) の最大吸収波長および色調を表2に示す。

v. 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⁷⁾ によってメチロール基を定量した

染料番号	染料構造	λ_{max} (m μ)	色調
I		396	赤味黄
II		448	赤味だいだい
III		510	紫味赤
IV		501	にぶ赤
V		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 ETU-2A 型にて測定した。
b) 日本色彩研究所「色の標準」による。

表 3

メチロール化染料番号	原料染料番号 (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

結果を表3に示す。

vi. 染色方法の検討

染料 I-M を用いてロ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2リン酸アンモニウムを添加, スポットし, 140~50°C で10 min 熱処理したもの。

C. I-M の水溶液に第2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 種の染法で木綿布を染色し、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, 20min), 更に 20% ビリジン水溶液洗い (浴比 1:30, 常温一夜浸漬) し、水洗, 乾燥して染布の反射率を測定し、染法を比較した。反射率の測定結果は表 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, 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で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(%)	(ρ-ρ ₂)/(ρ-ρ ₁)	染料	反射率(%)	(ρ-ρ ₂)/(ρ-ρ ₁)
			λ=410 mμ			λ=470 mμ	
ρ	原布	—	86.0	—	—	88.4	—
ρ ₁	染法 A	I-M	79.0	—	II-M	74.0	—
	染法 B	I-M	9.0	11.0	II-M	12.0	5.5
ρ ₂	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 ETU-2A 型にて測定した。)

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及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液中でメチロール化し、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。

vii. 染色性および染色堅牢度

表 6

染料番号	木綿					レーヨン				
	λ (mμ)	反射率(%)			(ρ-ρ ₂)/(ρ-ρ ₁)	λ (mμ)	反射率(%)			(ρ-ρ ₂)/(ρ-ρ ₁)
		原布 ρ	染法 A ρ ₁	染法 C ρ ₂			原布 ρ	染法 A ρ ₁	染法 C ρ ₂	
I-M	410	86.0	79.0	8.8	11.0	420	80.8	60.4	4.9	3.7
II-M	470	88.4	74.0	8.3	5.7	470	81.2	58.2	5.4	3.3
III-M	520	89.2	68.0	15.5	3.5	520	82.0	59.0	9.6	3.1
IV-M	520	84.6	72.0	16.0	5.4	520	82.0	68.0	13.5	4.9
V-M	535	89.3	49.7	15.7	1.9	540	82.0	44.0	13.0	1.8

一応染法 C を用いて、染料 I-M ~ V-M により木綿およびレーヨンを染色し、染布の反射率を測定した。比較のために染法 A による染布の反射率も測定し結果を表 6 に示す。

また染法 C による染布の耐光堅牢度 (JIS 10L44 (1959)) および耐洗たく堅牢度 (JIS 1045

MC-3 法およびTC法 (1959) 試験を行なった。結果を表7に示す。

表 7

染料番号	木						綿						レヨン								
	耐ロウ堅度	強洗たく試験			弱洗たく試験			耐ロウ堅度	強洗たく試験			弱洗たく試験			耐ロウ堅度	強洗たく試験			弱洗たく試験		
		変退色	汚絹	染木綿	変退色	汚絹	染木綿		変退色	汚絹	染レーヨン	変退色	汚絹	染レーヨン		変退色	汚絹	染レーヨン			
I-M	2~3	3~4	5	4	4~5	5	4~5	3~4	4~5	5	4	5	5	5	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	4	5	4	5	3~4	4	4	4	5	5							

* CuSO_4 3% (o. w. f.), 酢酸 (6°Bé) 3% (o. w. f.), 浴比 1:20 で60°C, 30min 銅処理したもの。

表6からわかるようにメチロール化染料は熱処理によって木綿およびレーヨンに染着した。

セルロース繊維にほとんど直接性のないこれらの染料が熱処理によって染着するのは繊維内部に拡散したメチロール化染料がセルロースの水酸基と反応するか、または繊維内部でメチロール化染料が重縮合してより大きい染料分子を形成し、繊維内部から離脱しにくくなるかの二つが考えられる。この場合おそらく上の両者の機構が関与しているものと思われる。

耐光堅ロウ度は一般に低かったが染料 II-M のレーヨン染布、銅処理した染料 V-M の木綿およびレーヨ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で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。これは染料分子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 350~1°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 100.0~100.5°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。これをろ過して 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⁹⁾ mp 85°C) 27.1g 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、ろ過して (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 を更に約 20 cc まで減圧濃縮しろ過して 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) 0.08g (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 20cc を加え、15 min 煮沸ケン化した。煮沸と同

時に (1) は完全に溶解し、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) で収率は 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出た。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¹⁰ 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) およびジオキサソ 150 cc を 15 hr 煮沸反応させた。ついで減圧にてジオキサソを約 40 cc まで濃縮し未反応 (1) (mp 211~2°C) 0.25 g を口別し、ロ液を更に 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 1.5 g, ASA 2.3 g (モル比 1:2) およびジオキサソ 20 cc を 30 hr 煮沸反応させた。ついで減圧にてジオキサソを除き、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 回結晶して mp 246~8°C (d) (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. ASA の熱分解試験

ASA 200 g を試験管にとり、所定の温度の油浴中に 1 hr 保ち、後真空デシケーター中に一夜放置して秤量した。結果を表 8 に示す。

表 8

番号	加熱温度 (°C)	減量 (g)	重量減率 (%)
1	200±5	0.42	21
2	180±3	0.30	15
3	160±3	0.15	7.5
4	140±1	0.06	3
5	120±3	0.01	0.5
6	100±3	0	0

9. M と ASA の溶融反応

M0.50 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。

10. 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。

11. 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、更に 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¹¹⁾ によって求め、これより染料 I の収量を決定した。以下食塩で塩析した染料の収量は同様に決定した。) 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、更に 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、更に 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 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、更に 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7.2gを炭酸ソーダ2.2gと水30ccに溶かし濃塩酸11.9ccを加えて5°Cに冷却, 20%亜硝酸ソーダ溶液12.7ccを滴下ジアゾ化した。r酸10.9gを20%カセイソーダ溶液10ccと水90ccに溶かし, 更に炭酸ソーダ5.0gを加えたものに0~8°Cで1.3hr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9.3g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5.7gを得た。このもの3.80gを水50ccに溶かし, 濃塩酸2.5ccおよび臭化カリ3.8gを加え6°Cに冷却した。これに20%亜硝酸ソーダ溶液2.4ccを6.5hrにわたって加えジアゾ化した。(2) 2.00g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1hrにわたって加え, 更に1hrかくはんを続けた。後2-N塩酸8.5ccでpH8にし食塩38gで塩析し, 染料IV 3.59g(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4.5gを炭酸ソーダ1.1gと水40ccに溶かし濃塩酸6.3ccを加えて5°Cに冷却, 20%亜硝酸ソーダ溶液7.1ccを滴下ジアゾ化した。J酸5.7gを20%カセイソーダ溶液5.7ccと水60ccに溶かし, 更に炭酸ソーダ5.0gを加えたものに3~10°Cで3hr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11.2g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8.3gを得た。このもの3.55gを水50ccに溶かし濃塩酸2.2ccおよび臭化カリ3.6gを加え3°Cに冷却, 20%亜硝酸ソーダ溶液2.4ccを6hrにわたって滴下ジアゾ化した。(2) 2.00gを2.5%炭酸ソーダ溶液150ccに溶かし3°Cに冷却, かくはんしながらジアゾ化液を1hrにわたって加え, 更に30minかくはんを続けた。後2-N塩酸10ccでpH8にし食塩38gで塩析し, 染料V 3.46g(収率58%)を得た。

12. 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 1.51gを水15ccに溶かし37%ホルマリン(重炭酸ソーダでpH8に調製したもの, 以下同様) 3.1ccを加え50~60°Cで40min, 更に昇温して90°Cで15min反応させた。放冷後食塩3.5gを加えて塩析し染料I-M 1.27g(食塩含量はFr. Mohrの方法¹¹⁾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 1.0gを水20ccに溶かし37%ホルマリン3.2ccを加え50~60°Cで1hr, 更に90°Cで15min反応させた。放冷後食塩5.0gで塩析し染料II-M 0.97gを得た。

iii. 染料 III-M

染料III 2.0gを水18ccに溶かし37%ホルマリン3.0ccを加え45~60°Cで50min, 更に90°Cで15min反応させた。放冷後食塩3.7gで塩析し染料III-M 1.29gを得た。

iv. 染料 IV-M

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

v. 染料 V-M

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

付記 本稿は有機合成化学協会誌 20, 1113 (1962) にされた掲載ものに加筆して転載したものである。染料中間体は菅井化学工業 K. K. の御厚意によった。

文 献

- 1) 大島北島ら, 福井大学工学部研究報告 **9**, 1-2, 1 (1960)
- 2) Myron L. Bender, *Chem. Review* **60**, 53 (1960)
- 3) 大島, 北島, 福井大学工学部研究報告 **2**, -2, 78 (1953)
- 4) 大島, 北島ら, 同上 **7**, 1-2, 1 (1958)
- 5) Anschütz, *Ber.* **52**, 1895 (1919)
- 6) 北島, 大島, 未発表
- 7) 門脇, 大工試報告 17回 No.3 49 (昭11)
- 8) Vanino, *Handbuch der Präparativen Chemie* 582 (1937)
- 9) *D.R.P.* 201,325 (1907); *Frdl.* **9**, 933 (1911)
- 10) A. Ostrogovich, *Gazz. chim. ital.* **65**, 566 (1935)
- 11) Treadwell, *Analytical Chemistry* vol. II 652 (1951)

(受理年月日 昭和37年9月3日)