

ジフェニレンオキシド誘導体に関する研究 (第5報)

3-アミノ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^{*}・奥山英雄^{**}・山口幸一^{***}

Studies on Derivatives of Diphenylene oxide. (V)

Disperse Dyes from 3-Aminodiphenylene oxide as Diazo-component.

Yoshibumi OSHIMA, Hideo OKUYAMA, Koichi YAMAGUCHI.

(Received 22 May 1965)

Disperse dyes were synthesized by coupling diazotized 3-Aminodiphenylene oxide with couplers. The following results were obtained:

3-Aminodiphenylene oxide (I) → Aniline λ_{max}^{al} 412m μ , mp 206~8°C ; I → Monoacetyl aniline, λ_{max}^{al} 376 m μ , mp 245~6°C ; I → Monomethylaniline, λ_{max}^{al} 364m μ , mp 103°C ; I → Dimethylaniline, λ_{max}^{al} 430m μ , mp 234.5~5°C ; I → Monoethylaniline, λ_{max}^{al} 370 m μ , mp 98.5~9°C ; I → Diethylaniline, λ_{max}^{al} 443 m μ , mp 158 ~ 8.5°C ; I → β -Oxyethylaniline, λ_{max}^{al} 424m μ , mp 164.5~5°C ; I → β -Oxyethylmethylaniline, λ_{max}^{al} 433m μ , mp 179.5~80°C ; I → β -Oxyethylethylaniline, λ_{max}^{al} 438 m μ , mp 155~6°C ; I → Oxyethyl-m-toluidine, λ_{max}^{al} 431m μ , mp 164.5~5°C ; I → m-chloro- β , β' -dioxyethylaniline, λ_{max}^{al} 438m μ , mp 161~1.5°C.

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

3-アミノジフェニレンオキシド (3-AD) も2-AD¹⁾と同様に染料に應用された例は少なく、2, 3-オキシナフトエ酸と縮合してナフトール染料のカップリング成分に利用したもの、3-ADをジアゾ成分とし、フェノールとカップリングしたもの²⁾などがある。著者らは前報³⁾において合成した3-ADをジアゾ成分としアニリン(I)、モノアセチルアニリン(II)、モノメチルアニリン(III)、ジメチルアニリン(IV)、モノエチルアニリン(V)、ジエチルアニリン(VI)、 β -オキシエチルアニリン(VII)、 β -オキシエチルメチルアニリン(VIII)、 β -オキシエチルエチルアニリン(IX)、 β -オキシエチル-m-トルイジン(X)およびm-クロロ- β , β' -ジオキシエチルアニリン(XI)などをカップリング成分とする分散性アゾ染料を合成し、ジアセテートおよび合成繊維に対する染色性をしらべたので報告する。

1 染料の合成

前記の組合せから生成した染料の融点、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1のとおりである。

* 教授 ** (現在, 福井精練加工K.K) *** (現在, オリヴィエ商会)

表 1

| 染料 番号 | 染料構造 | R =  | mp °C | N % | | a) λ_{max} m μ |
|----------|--|---|----------|-------|-------|-------------------------------|
| | | | | 実験値 | 計算値 | |
| 1 | R-N=N-  -NH ₂ | | 206-8 | 14.18 | 14.68 | 412 |
| 2 | R-N=N-  -NHCOCH ₃ | | 245-6 | 12.45 | 12.76 | 376 |
| 3 | R-N=N-  -NHCH ₃ | | 103 | 13.59 | 13.95 | 364 |
| 4 | R-N=N-  -N(CH ₃) ₂ | | 234.5-5 | 12.70 | 13.33 | 430 |
| 5 | R-N=N-  -NHC ₂ H ₅ | | 98.5-9 | 13.62 | 13.33 | 370 |
| 6 | R-N=N-  -N(C ₂ H ₅) ₂ | | 158-8.5 | 11.70 | 12.27 | 443 |
| 7 | R-N=N-  -NHCH ₂ CH ₂ OH | | 164.5-5 | 11.80 | 12.69 | 424 |
| 8 | R-N=N-  -N $\begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$ | | 179.5-80 | 11.56 | 12.17 | 433 |
| 9 | R-N=N-  -N $\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$ | | 155-6 | 11.26 | 11.70 | 438 |
| 10 | R-N=N-  -NHCH ₂ CH ₂ OH | | 164.5-5 | 11.63 | 12.17 | 431 |
| 11 | R-N=N-  -N $\begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$ | | 161-1.5 | 10.01 | 10.24 | 438 |

a) 染料の99%アルコール溶液を日立製光電分光光度計EPB-U型で測定

表1から、染料のアルコール溶液の吸収スペクトル極大波長に対する置換基の影響として、アセチル基、モノメチルおよびモノエチル基は浅色的効果を示し、オキシエチル基を含めてアルキル基の深色的効果は $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} < (\text{CH}_3)_2 < \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} < (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ の順に大きいことがわかる。またメチル基は核にあっても側鎖にあっても効果の差はわずかである。さらに染料(4), (6)~(11)の吸収極大波長を、それぞれ相当する2-ADから得られた染料¹⁾のそれと比較すると、いずれも長波長側に移っている。

染料の合成にあたって、常法により3-ADのジアゾ化を行なった。すなわち、3-AD (mp 98.5~9°C) に水と濃塩酸を加え、約80°Cに加熱して一たん溶解させ、10°Cに冷却したのち、この温度付近で予め標定されたN/10亜硝酸ソーダ水溶液によりジアゾ化した。はじめに存在した塩酸塩の白い沈殿はだんだんに溶けてジアゾ化の終りには少量の茶カッ色不溶物が浮遊する状態になった。これをろ過し、このろ液にカップリング成分のアルコール溶液をよくカキマゼながら室温で滴下した。のち酢酸ソーダの水溶液を2~3 hr で加えた。カップリング成分の量は消費された亜硝

酸ソーダ水溶液の ml 数から計算により出された2-ADの実量に相当するようきめられた。

染料(1)の場合はカップリング成分にアニリン- ω -メタンスルホン酸ソーダ(XII)を用いたので、水を溶媒にしたが、そのほかのカップリング成分(III~XI)の場合はアルコールを溶媒にした。カップリングの終点はジアゾ化 p-ニトロアニリンでカップリング成分を、 β -ナフトールのアルカリ水溶液でジアゾ成分をそれぞれ判定してきめられた。

染料(1)は3-ADのジアゾ化物とXIIとのカップリング生成物をアルカリ性加水分解して、また染料(2)は染料(1)を無水酢酸または塩化アセチルでアセチル化して、それぞれ合成された。染料(1)の無水酢酸によるアセチル化物のN分析値はモノアセチル体のN%に一致したが、さらにこれを確かめるために染料(1)と塩化アセチルとの等モル反応をピリジン中で試みた。この反応におけるアセチル化物と無水酢酸によるアセチル化物との混融試験が一致したことから、後者のアセチル化物はモノアセチル体であると認められる。

染料(3)の場合、カップリング反応をpH 3~5で行なったときは、mp103°Cのモノアゾ染料だけが生成したが、pH 6で行なったときは、染料(3)のほかに mp 205~7°C(d)の染料が少量副生した。そこでジアゾ化3-ADと染料(3)との酸性カップリングによる別途合成によってジスアゾ染料(2) mp 205~6°C(d)を合成し、これと前記の副生物との混融試験の結果、融点降下のないことから、副生物はジスアゾ染料であることを認めた。さらに副生物のN分析値がジスアゾ染料のN%に一致することや、アルコール溶液の吸収スペクトルの極大波長が染料(3)は364 m μ 、染料(2)は437 m μ 、副生物は437 m μ で、後二者のそれが一致することおよび長波長側にずれていることは副生物がジスアゾ染料であることを裏書きしている。また染料(3)および副生物を分散染色法でアセテート布に应用したとき、前者は濃色に、後者は淡色に染着することもアセテート繊維が大きい分子の染料をうけつけがたいことを考え合せると、副生物がジスアゾ染料であることを示唆しているといえる。

染料(5)の場合にも、染料(3)と全く同様な現象が見られた。pHの低いときはモノアゾ染料(5)が、pHの高いときは染料(5)のほかにジスアゾ染料が副生した。

個々の染料を合成した反応条件および結果をまとめると表2のとおりである。

表 2

| 染料番号 | ジ ア ゾ 化 反 応 | | | | | | カ ッ プ リ ン グ 反 応 | | | | | | 粗 製 品 | | 精 製 品 | | |
|------|-------------|---------------------------------|------------------------|-------------------|----------|----------|--------------------------------------|------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------|--------------|---------------|-------------|-------------|----------|-----------------------|
| | 3-AD g | NaNO ₂ N/10 ml | H ₂ O ml | conc HCl ml | 温度 °C | 時間 hr | カ ン グ リ ン グ 成 分 | 使 用 量 g | ア ル コ ホ ル ml | 酢 酸 濃 度 g | 温 度 °C | 時 間 hr | mp C° | 収 量 g | 収 率 % | mp °C | 再 溶 結 晶 剤 |
| 1 | 10 | 485 ^a | 800 | 12 | 7-12 | 2¾ | I | 12.1 | 80 ^e | 13.5 | 8-12 | 5¼ | 170-8 | 11.1 | 170.8 | 206~8 | ベゼン |
| 2 | — | — | — | — | — | — | II | — | — | — | — | — | 185-223 | 1.1 | 96 | 245~6 | ク |
| 3 | 2 | 107 ^b | 160 | 2.4 | 4-10 | 1¾ | III | 1.2 | 6 | 3.0 | 4-11 | 8½ | 101-2 | 3.0 | 90.9 | 103 | アコ ル ル |
| 4 | 1 | 53 ^c | 80 | 1.2 | 6-9 | 1½ | IV | 0.66 | 2.0 ^f | 0.6 | 6-9 | 15 | 232-4.5 | 1.3 | 75.6 | 234.5~5 | トエ ル ン |
| 5 | 2 | 107 ^b | 160 | 2.4 | 8-10 | 3 | V | 1.32 | 6 | 4.3 | 8-10 | 3½ | 96.5-7 | 2.02 | 58.7 | 98.5~9 | メノ ル タ ー |
| 6 | 1 | 53 ^c | 80 | 1.4 | 2-4 | 3¼ | VI | 0.82 | 1.5 ^f (50) | 0.9 | 3-6 | 20 | 155.5- 8.5 | 1.3 | 69.8 | 158~8.5 | トエ ル ン |
| 7 | 1 | 53 ^c | 80 | 1.4 | 0-1 | 2¾ | VII | 0.7 | 15 | 0.9 | 8-9 | 21 | 162-3 | 1.0 | 52.7 | 164.5~5 | ク |
| 8 | 2 | 105 ^c | 160 | 2.8 | 1-3 | 3 | VIII | 1.65 | 1.0 ^f (30) | 1.8 | 9-12 | 20 | 161-3 | 2.7 | 72.0 | 179.5~80 | ク |
| 9 | 2 | 107 ^d | 160 | 2.4 | 5-11 | 2¾ | IX | 1.8 | 10 | 3.0 | 6-10 | 5¼ | 149-51 | 3.5 | 89.3 | 155~6 | ベゼ ン |
| 10 | 2 | 105 ^c | 160 | 2.8 | 1-2 | 2¾ | X | 1.65 | 10 | 1.8 | 12-3 | 20 | 161-5 | 3.3 | 88.0 | 164.5~5 | トエ ル ン |
| 11 | 5 | 268 ^d | 400 | 6 | 7-9 | 2¾ | XI | 5.88 | 30 | 7.5 | 9-11 | 6 | 158.5 ~9.5 | 10.6 | 94.6 | 161~1.5 | ベゼ ン |

a) f = 1.1214, b) f = 1.0006, c) f = 1.0318, d) f = 1.0229, e) 水の ml, f) 濃塩酸の ml, () 内は水の ml

2 染色および堅ロウ度試験

融点の比較的低い染料(5)をのぞき、(1)~(4)および(6)~(11)染料(表1)に、それぞれ2倍量のタモールを加え、メノウ乳鉢でよくねりませ、デシケーター中で乾燥したのち、細かい粉末にすりつぶした。このようにして調製した染料を用い、前報¹⁾と同様にしてジアセテート、アクリロニトリル系繊維およびポリエステル系繊維を染色し、それら染色物の堅ロウ度をしらべた。結果は表3のとおりである。

表 3

| 染料 番号 | アセテート染色布の堅ロウ度 | | | | | | | テトロン染色布の堅ロウ度 | | | | アクリラン染色布の堅ロウ度 | | | |
|----------|---------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-------------------|-------------|-----------|-----------|---------------|-------------|-----------|-----------|
| | 日 光 | 甲法 C-3 | | | 乙法 H-2 | | | 日 光 | 甲法 C-3 | | | 日 光 | 乙法 H-2 | | |
| | | 変 退 色 | 汚 染 | | 変 退 色 | 汚 染 | | | 変 退 色 | 汚 染 | | | 変 退 色 | 汚 染 | |
| | | | アセ テート | ビス コース | | アセ テート | ビス コース | | | アセ テート | ビス コース | | | アセ テート | ビス コース |
| 1 | 4 | 3 | 1-2 | 4 | 4 | 2 | 4 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2 | 4 | 1 | 3-4 | 5 | 4 | 4 | 5 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 3 | 2 | 3 | 4 | 5 | 4 | 4-5 | 5 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 4 | 2 | 2 | 4 | 5 | 3 | 4 | 5 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 6 | 1 | 3 | 4 | 5 | 2 | 4 | 5 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 7 | 4 | 2 | 2 | 4-5 | 4 | 2-3 | 4-5 | $\frac{4}{(2)}$ | 4-5 | 5 | 5 | 2 | 4 | 4-5 | 5 |
| 8 | 3 | 2-3 | 2-3 | 4 | 3 | 3 | 4 | $\frac{3}{(1-2)}$ | 5 | 5 | 5 | 1 | 4 | 4-5 | 5 |
| 9 | 3 | 3 | 3-4 | 5 | 4 | 3-4 | 4-5 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | 4 | 2-3 | 2-3 | 4 | 3 | 2 | 4 | $\frac{5}{(8)}$ | 4-5 | 5 | 5 | 2 | 3-4 | 4-5 | 4-5 |
| 11 | 3 | 3 | 3-4 | 4-5 | 3 | 4 | 4-5 | $\frac{3}{(2)}$ | 5 | 5 | 5 | 1 | 4 | 4-5 | 5 |

a) ()内は2-ADをジアゾ成分とし、同一カップリング成分とから得られた染料の染色堅ロウ度

表3から、各染料の各染色布について、日光堅ロウ度は良好とはいえないが、アセテート染色布上4級(1), (2), (7), (10)があり、テトロン染色布上5級(10)のものがある。一般にテトロン染色布上の日光堅ロウ度は相当する2-ADをジアゾ成分とする染料に比べ1~2級高く、洗たく堅ロウ度は同等である結果を得た。染料(10)はテトロンに実用される可能性が強いと考えられる。

実 験 の 部

1 原 料

モノメチルアニリン(III), ジメチルアニリン(IV), モノエチルアニリン(V)およびジエチルアニリン(VI)は市販品で、それをそのまま用いた。 β -オキシエチルアニリン(VII), β -オキシエチルメチルアニリン(VIII), β -オキシエチルエチルアニリン(IX), β -オキシエチル-m-トルイジン(X), m-クロロ- β , β' -ジオキシエチルアニリン(XI), およびアニリン- ω -メタンスルホン酸ソーダ(XII)は前報¹⁾と同じものである。

2 染料の合成

2・1 染料(1)の合成

3-A D (mp 98.5~9°C) 10gを2,000mlの磁製ビーカーにとり、水800mlと濃塩酸12mlを加えて75°Cに加熱、一たん溶解させた。冷却し、7~12°CでN/10亜硝酸ソーダ水溶液 ($f=1.1214$) 485mlを2hr45minにわたって滴下、ジアゾ化した。微量の浮遊物をろ過し、ろ液に8~12°CでXII 12.1gの水80ml溶液を3hr5minで加え、その間に酢酸ソーダ(15.5g)を加えてpHを約6に調節した。5hr15minでジアゾ成分がなくなったのでろ過、水洗、乾燥後、さらに水100mlと加熱、熱ろ過し、残留物として14.2g(定性試験で硫黄を検出)のカップリング生成物を得た。これを10%カ性ソーダ水溶液142ml中に分散、40min煮沸、加水分解した。冷却、ろ過、よく水洗し、さらに沸水で3回洗浄、乾燥してmp 170~8°Cの粗染料(1)、11.1g(収率70.8%)を得た。このものを5gをトルエンから4回再結晶、さらにベンゼンから3回再結晶してmp 206~8°Cの(1)(N, 実験値14.18%, 計算値14.63%)を得た。

残りの6.1gをトルエンから2回再結晶してmp 197~202°Cの粗(1)1.84gを得て、染料(2)の合成原料にした。

2・2 染料(2)の合成

2・2・1 無水酢酸を使用した場合

染料(1)1gを100mlのフラスコ中で無水酢酸(bp137.5~8°C)10gと30min煮沸還流させ、100mlの水に注ぎ、冷却、ろ過、水洗、乾燥してmp185~223°Cの粗染料(2)、1.1g(収率96%)を得た。ベンゼンから2回再結晶してmp245~6°Cの(2)(N, 実験値12.45%, 計算値12.76%)を得た。

2・2・2 塩化アセチルを使用した場合

染料(1)0.82gを100mlのフラスコにとり、ピリジン(bp114~4.5°C)10mlを加え、加熱溶解させた。つぎに塩化アセチル0.34gを滴下、1hr煮沸、還流させた。冷却し、微量の沈殿をろ過、ろ液を2mlまで減圧濃縮、生じた沈殿を集め、mp 209~16°Cの粗製品0.79g(収率84%)を得た。酢酸から3回再結晶してmp238~9°Cの染料(2)(前記標品と混融試験で一致)を得た。

2・3 染料(3)の合成

2・3・1 モノアゾ染料(3)の合成

3-A D 2gを同様にしてN/10亜硝酸ソーダ水溶液($f=1.0006$)107mlにより、4~10°Cで1hr40minを要してジアゾ化した。微量の不溶物をろ過し、ろ液に4~11°Cで、III 1.2gのアルコール6ml溶液を2hr55minで滴下、その間酢酸ソーダ3gを加え、pH 3~5に調節した。8hr30min後にジアゾ成分がなくなったことを認めたので、ろ過、水洗、乾燥してmp 101~2°Cの粗染料(3)、3.0g(収率90.9%)を得た。アルコールから2回再結晶してmp103°Cの染料(3)(N, 実験値13.59%, 計算値13.95%)を得た。

3-A Dを全く同様にしてジアゾ化し、このジアゾ化液にIII 1.2gのアルコール6ml溶液を、酢酸ソーダでpH 6位に調節しながら滴下カップリングしたときは、1hr30minでジアゾ成分のなくなったことを認めた。ろ過、水洗、乾燥してmp 100~2°Cの粗染料2.8gを得た。これをアルコール90mlと煮沸、熱ろ過し、不溶残留物としてmp198~201°C(d)の染料0.06gとろ液の冷却によって生じた黄色結晶を集め、mp 102.5~3°Cの染料(3)2.2g(前記標品と混融試験して一致)を得た。熱アルコールに不溶残留物をベンゼンから2回再結晶してmp205~7°C(d)のジスアゾ染料(N, 実験値14.19%, 計算値14.14%, 次記染料(2)の標品と混融試験で一致)0.01gを得た。

2・3・2 ジスアゾ染料(2)の合成

3-A D, 0.3gを同様にしてN/10亜硝酸ソーダ水溶液($f=1.0147$)16mlにより、2~4°Cで

1 hr 45min を要してジアゾ化した。このジアゾ化液に、酢酸ソーダを加えてpH 4 に調節し、15~6°C で染料(3)0.5g のアルコール 100ml 溶液を滴下した。滴下開始後 4 hr で酢酸ソーダを追加して pH 6 にし、さらに 6 hr にわたって滴下した。20hr カキマゼ、口過、水洗、乾燥して mp94~6°C の染料0.63g を得た。これをアルコール 20ml と煮沸、熱口過し、不溶残留物として mp183~5°C (d) の染料0.06g を得、ペンゼンから 2 回再結晶して mp205~6°C (d) の染料(2) (N 実験値 13.82%, 計算値 14.14%) を得た。熱アルコール溶液を冷却、口過、水洗、乾燥して未反応染料(3)0.41g が回収された。

2・4 染料(4)の合成

同様にして、3-AD 1g を N/10 亜硝酸ソーダ水溶液 ($f=1.0318$) 53ml により、6~9°C で 1 hr 30min を要してジアゾ化した溶液に、IV (bp 194°C) 0.66g の濃塩酸 2 ml 溶液を 6~9°C で滴下、15hr カップリングさせた。その間酢酸ソーダ 0.6g を加え、最後に pH を 6 程度にまで調節した。口過、水洗、乾燥して mp 232~4.5°C の粗染料(4) 1.3g (収率 75.6%) を得た。トルエンから再結晶して mp234.5~5°C の染料(4) (N 実験値 12.70%, 計算値 13.20%) を得た。

2・5 染料(5)の合成

同様にして、3-AD 2g を N/10 亜硝酸ソーダ水溶液 ($f=1.0229$) 107ml により、8~10°C で 3 hr を要してジアゾ化した液に、V 1.32g のアルコール 6 ml 溶液を 8~10°C で 1 hr にわたって滴下した。さらに 2 hr 30min カキマゼ、その間に酢酸ソーダ 4.3g を加え、pH 約 6 に調節した。樹脂状の生成物をデカンテーションで集め、アセトン 130ml と煮沸、熱口過し、熱アセトン溶液を冷却して mp189~90°C (d) の染料 0.13g を得た。アセトンから再結晶して mp193~4°C (d) の染料 (アセテート布に対する染色性と、アルコール溶液の吸収極大波長 434m μ とからジスアゾ染料と推定) を得た。ジスアゾ染料を口別した口液を 10ml に濃縮し、生じた沈殿を集め、mp96.5~7°C の粗染料(5) 2.02g (収率 58.7%) を得た。メタノールから 2 回再結晶して mp 98.5~9°C の染料(5) (N 実験値 13.62%, 計算値 13.33%) を得た。

2・6 染料(6)の合成

同様にして 3-AD 1g を N/10 亜硝酸ソーダ水溶液 ($f=1.0318$) 53ml により、2~4°C で 3 hr 15min を要してジアゾ化した液に、VI (bp 212°C) 0.82g の濃塩酸 1.5ml + 水 50ml の溶液を 3~6°C で滴下、酢酸ソーダ 0.9g を加えつつ pH を 5~6 に調節し、20hr カップリングさせた。口過、水洗、乾燥して mp 155~8.5°C の粗染料(6)、1.3g (収率 69.8%) を得た。トルエンから再結晶して mp 158~8.5°C の染料(6) (N 実験値 11.70%, 計算値 12.27%) を得た。

2・7 染料(7)の合成

同様にして 3-AD 1g を N/10 亜硝酸ソーダ水溶液 ($f=1.0318$) 53ml により、0~1°C で 2 hr 20min を要してジアゾ化した液に、VII (bp 160~6.5°C) 0.7g の 99% アルコール 15ml 溶液を 8~9°C で 21hr カップリングさせた。その間徐々に酢酸ソーダ 0.9g の水溶液を加え、カップリングの終点には pH 5~6 になるようにした。口過、水洗、乾燥して mp162~3°C の粗染料(7)、1.0g (収率 52.7%) を得た。トルエンから 3 回再結晶して mp164.5~5°C の染料(7) (N 実験値 11.80%, 計算値 12.69%) を得た。

2・8 染料(8)の合成

同様にして 3-AD 2g を N/10 亜硝酸ソーダ水溶液 ($f=1.0318$) 105ml により、1~3°C で 3 hr を要してジアゾ化した液に、VIII (bp 150~6°C / 15mm Hg) 1.65g の濃塩酸 1 ml + 水 30ml 溶液を 9~12°C で加え、20hr カップリングさせた。その間酢酸ソーダ 1.8g の水溶液を徐々に加え、カップリングの終点には pH 5~6 になるようにした。沈殿を口過し、水 350ml に分散させ、5% 炭酸ソー

ダ水溶液 5 ml を加えて pH 7 とし、口過、水洗、乾燥して mp 161~3°C の粗染料(8), 2.7g (収率 72%) を得た。トルエンから 2 回再結晶して mp 179.5~80°C の染料(8) (N 実験値 11.56%, 計算値 12.17%) を得た。

2・9 染料(9)の合成

同様にして 3-AD 2g を N/10 亜硝酸ソーダ水溶液 ($f=1.0229$) 107ml により, 5~11°C で 2 hr 45min を要してジアゾ化した液に IX , 1.8g のアルコール 10ml 溶液を 6~10°C で 3 hr 15min にわたって滴下した (pH 3.5~4)。酢酸ソーダ 3g を加えて pH 6~6.5 とし, 2 hr カキマゼた。ジアゾ成分のなくなったことをみとめたので, 口過, 水洗, 乾燥して mp 149~51°C の粗染料, 3.5g (収率 89.3%) を得た。ベンゼンから 3 回再結晶して mp 155~6°C の染料(9) (N 実験値 11.29%, 計算値 11.70%) を得た。

2・10 染料(10)の合成

同様にして 3-AD 2g を N/10 亜硝酸ソーダ水溶液 ($f=1.0318$) 105ml により 1~2°C で 2 hr 20min を要してジアゾ化した液に, X (bp 141~2°C/5 mmHg) 1.65g の 99% アルコール 10ml 溶液を 12~3°C で加え, 20hr カップリングさせた。その間酢酸ソーダ 1.8g の水溶液を徐々に加え, カップリング終了時まで pH 6 になるようにした。口過, 水洗, 乾燥して mp 161~5°C の粗染料(10) 3.3g (収率 88%) を得た。トルエンから 2 回再結晶して mp 164.5~5°C の染料(10) (N 実験値 11.63%, 計算値 12.17%) を得た。

2・11 染料(11)の合成

同様にして 3-AD 5g を N/10 亜硝酸ソーダ水溶液 ($f=1.0229$) 268ml により, 7~9°C で 2 hr 45min を要してジアゾ化した液に XI , 5.88g のアルコール 30ml 溶液を 9~11°C で 1 hr 35min にわたって滴下した。さらに 2 hr 25min カキマゼ, その間酢酸ソーダ 7.5g をときどき加えて pH を 4→5→6 に調節した。なお両成分が残っていたので, pH 6, 24°C で 2 hr カキマゼ, ジアゾ成分のなくなったことを見とどけて, 口過, 水洗, 乾燥し, mp 158.5~9°C の粗染料(11) 10.6g (収率 94.6%) を得た。ベンゼンから 2 回再結晶して mp 161~1.5°C の染料(11) (N 実験値 10.01%, 計算値 10.24%) を得た。

3 染色および堅牢度試験

3・1 染料の調製

融点の低い染料(5)をのぞき, (1)~(4)および(6)~(11)染料おのおの 0.06g とタモール 0.12g を少量の水とともに乳鉢でよくねりませ, デシケーターでよく乾燥してから細かい粉末にして染色用染料とした。

3・2 染色

調製した染料 (2%) を染色ポットに入れ, 水 120ml (浴比 1:40) を加えて染料をよく分散させ, 40°C でアセテート布 3g を入れ, 40min を要して 75°C にし, この温度で 20min 染色, 水洗したのち, マルセルセッケンの 0.5% 溶液にて, 浴比 1:40, 60°C, 10min ソーピングし, 水洗, 自然乾燥した。

アクリロニトリル系繊維の場合には浴比 1:30, 50°C で布を入れ, 40min で 90~4°C にし, この温度で 1 hr 染色, 水洗後浴比 1:30, 70°C, 10min で同様にソーピングした。

ポリエステル系繊維の場合にはステンレスオートクレーブ中で浴比 1:40, 30min で $120 \pm 2^\circ\text{C}$ に昇温, この温度で 1 hr 高压染色し, 冷却後布をとり出し, 水洗してから浴比 1:40, 80°C で 0.5% マルセルセッケン液により 10min ソーピングし, 水洗, 乾燥した。

3.3 堅ロウ度試験

3.3.1 洗たく堅ロウ度試験

J I S K 4005-1956により、洗たく試験甲法C-3をアセテート染色布およびテトロン染色布について行なった。添付布にはアセテートとビスコースおよびテトロンまたはアセテートとビスコースの組合せを用いた。洗たく試験乙法H-2をアセテート染色布およびアクリラン染色布について行なった。添付布にはアセテートとビスコースおよびアクリルランとビスコースの組合せを用いた。

3.3.2 日光堅ロウ度試験

J I S K 4004-1956によりフエードオメーターを用いて行なった。露光時間15hr、機内温度63°C、一夜放置後J I S規格により判定した。

以上堅ロウ度試験の結果は表3に示してある。

(日本化学会第14年会(昭36.4.1)において講演)

付記「原料ジフェニレンオキシドを贈与いただいた当時の八幡製鉄K.K. 化工部長 吉田尙氏に厚くお礼申し上げます。染色堅ロウ度試験は福井県繊維工業試験場のご厚志によって行なえた。なお研究費の一部は文部省科学研究費(総合研究)によった。ともに記して深甚な感謝の意を表する。」

文 献

- 1) 大島, 平野, 泉: 福井大工報 **13**, 359 (1965)
- 2) Borsche, Bothe: Ber, **41**, 1942 (1910)
- 3) 大島, 高垣: 福井大工報 **13**, 201 (1965)

(昭和40年5月22日受理)