

ジフエニレンオキシド誘導体に関する研究(第9報)
3-7ミノールニトロジフエニレンオキシドをジアツ成分とする分散染料

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2012-01-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 大島, 好文, 立岡, 良夫, 宮川, 豊行, OSHIMA, Yoshibumi, TATEOKA, Yoshio, MIYAGAWA, Toyoyuki メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10098/4864

ジフェニレンオキシド誘導体に関する研究 (第9報)

3-アミノ-7-ニトロ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*・立岡良夫**・宮川豊行***

Studies on Derivatives of Diphenylene oxide. Part IX.

Disperse Dye from 7-Nitro-3-aminodiphenylene oxide as Diazo-component.

Yoshibumi OSHIMA Yoshio TATEOKA Toyoyuki MIYAGAMA

(Received 4 Sept. 1967)

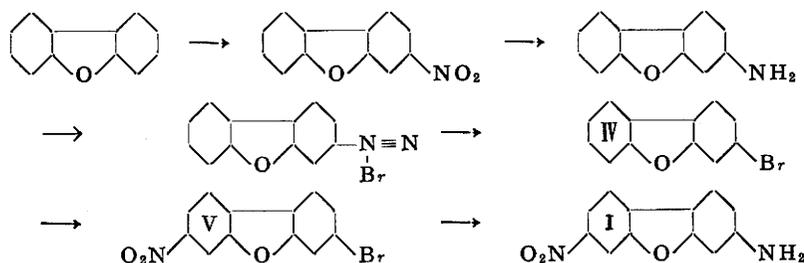
Disperse dye was synthesized by coupling diazotised 7-nitro-3-aminodiphenylene oxide with β -oxyethyl-m-toluidine. 7-Nitro-3-(2'-methyl-4'-N- β -oxyethylamino) phenylazodiphenylene oxide, mp 207~210°C was obtained.

The fastness properties of this dye on diacetate and polyester fiber were examined and compared with dyeing properties of disperse dye from diazotised 2-nitro- or 8-nitro-3-aminodiphenylene oxide and same coupler.

3-アミノ-7-ニトロジフェニレンオキシド (I) 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 I をジアゾ成分とし、3-アミノ-2-ニトロ (II)¹⁾ および3-アミノ-8-ニトロジフェニレンオキシド (III)²⁾ の場合に比較的良好な染色性を与えたカップリング成分、 β -オキシエチル-m-トルイジン(K) を用いてモノアゾ染料を合成し、これを分散染料としてジアセテートおよびポリエステル繊維に応用し、その染色性を調べ、かつ II または III と K から得られた分散染料 VII または VIII の染色性と比較し、ニトロ基の位置の影響を検討したので報告する。

1 3-アミノ-7-ニトロジフェニレンオキシド (I)

I をジフェニレンオキシド (D) から、つぎの経路によって合成した。



Dから3-アミノジフェニレンオキシド (AD) までの経路についてはすでに報告した³⁾

1.1 3-ブロムジフェニレンオキシド (IV)

山城⁴⁾ は3-ADからサンドマイヤー反応によってIVを収率56%で得ている。また Nölting ら⁵⁾ はIVのmpを120°Cと報じている。著者らはサンドマイヤー反応における臭化第1銅の使用量について調べ、1.5当量と3当量では収率にほとんど影響のないこと、1.2当量では収率がやや減少することなどを知った。後者の原因としては、硫酸銅と臭化ソーダとから臭化第1銅溶液を調製するときの損失および反応中にいくらかの第2銅への酸化などがあげられ、そのため1.2当量使用しても当量を割るのではないかと考えられる。

3-ADのジアゾニウム塩は相当安定である⁶⁾ ことがわかっていたので、ジアゾ化後30°Cに加温してとか

*教授 **学生 (現在 東洋レーヨンKK) ***学生 (現在 住友化学KK)

し、微量の不溶物をろ過し、黄色の口液をつぎの臭化第1銅との反応に用いた。このようにすると粗生成物の着色が少なくなった。

1・2 3-ブロム-7-ニトロジフェニレンオキシド (V)

Gilman ら¹⁾はIVを硝酸(s. g. 1.5)と氷酢酸の混酸でニトロ化し、生成物をクロロホルムから再結晶してmp 251°CのVを34%収率で得ている。著者らはIVが氷酢酸にとけがたいことを考慮して氷酢酸を多量に使用し、精製溶剤に氷酢酸を採用してmpのいくらか高いVを61.7%の高い収率で得た。

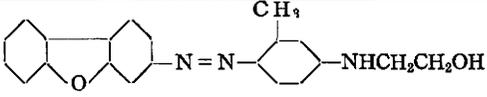
1・3 3-アミノ-7-ニトロジフェニレンオキシド (I)

Gilman ら¹⁾はVを臭化第1銅とアンモニア水とともにオートクレーブに入れ、200°Cに22hr反応させ、含水アルコールから再結晶してmp 133°CのIを21%収率で得ている。著者らも同様に反応させて14.4%収率でIを得た。反応条件を変化させる試みにおいて、反応時間を8hrに短縮してもほぼ同様の収率でIが得られること、反応温度を190°Cに下げるとIの収率が低下することなどを知ったが、収率を向上させる条件を見いだせなかった。なお、この反応において未反応物および副生成物について精査したが、確認できる物質は得られなかった。

2 7-ニトロ-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 (VI)

Iのジアゾ化は常法によるよりも臭化カリウムを添加した方が明らかに促進されることを認めた。Iのジアゾニウム塩は3-ADのジアゾニウム塩より水に対する溶解度が小さいので、反応には多量の水を用いた。その他は前報^{1),2)}におけるカップリングとはほぼ同様に進行した。

表 1

染料番号	D : 	mp °C	N %		λ _{max} , ^{a)} mμ
			実験値	計算値	
VI	7-NO ₂ -D	207~210	14.09	14.35	488
VII	2-NO ₂ -D	199~201	14.31	14.35	468
VIII	8-NO ₂ -D	191~191.5	14.12	14.35	439

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

染料VIのmp、窒素分析値および99%アルコール溶液の吸収スペクトル極大波長を、IとIIまたはIIIとから得られた染料VIIまたはVIIIのそれら^{1),2)}とあわせて表示すると表1のとおりである。

この表からニトロ基の置換位置が深色的影響をおよぼす大きさの順序は7->2->8-であることがわかる。またVI~VIII染料は相当するニトロ基をもたない染料やニトロ基の代りにハロゲンを置換基とする染料より高いmpを示し、ニトロ基が入ると化合物のmpは高くなるという一般説に一致している。

3 染色および堅ロウ度試験

染料VIに2倍量のタモールを加え、実験の部に述べたようにして調製した分散染料でアセテート布(100%, 平織)およびテロン布(100%, 平織)をそれぞれ染色した。テロン布の加圧染色においては、残浴に染料がほとんど認められない程度に吸尽された。

これらの染色布の堅ロウ度試験の結果を、染料VIおよびVIIIの場合の結果とあわせて表示すると、表2のとおりである。

表 2

染料番号	テロン布				アセテート布			
	日	強洗たく			日	強洗たく		
		変退色	汚染	光		変退色	汚染	光
VI	1	4	3	5	1	2	3-4	4
VII	3	5	4	4-5	1	4	3	4
VIII	3	5	5	5	1	2	4	5

この表から、7-位にニトロ基のある染料VIは2-位または8-位にニトロ基をもつ染料VIIまたはVIIIにくらべて一般に堅ロウ度が良くないことがわかる。したがって7-位のニトロ基は深色的に大きい効果を示すが、染色

堅ロウ度に良くない影響を与えるといえる。

実験の部

1 3-アミノ-7-ニトロジフェニレンオキシド

1・1 3-ブロムジフェニレンオキシド(Ⅳ)の合成

3-AD (mp 98~99°C) 10gに47%臭化水素酸(s.g. 1.48) 15.8mlおよび水 145mlを加えて加熱し、白色の臭化水素酸塩をつくり、氷水浴にて15~18°Cに保ちつつ、1N亜硝酸ソーダ水溶液($f=0.9685$) 57mlを2hr 30minで滴下した。黄色の懸濁液に水100mlを加え、30°Cに加熱してジアゾニウム塩を溶解し、微量のカツ色沈殿をろ過し、黄色のロ液(F)をつぎの反応に用いた。

別に結晶硫酸銅20.6gおよび臭化ソーダ23.7gの水66.9ml溶液に、亜硫酸水素ナトリウム6.7gおよびカセイソーダ3.2gの水40ml溶液を加え、生じた沈殿を水で青味なくなるまで傾瀉洗浄し、47%臭化水素酸69.6mlを加えて溶解し、臭化第1銅溶液(1.5当量に相当する)を調製した。

この臭化第1銅溶液を湯浴上で加熱し、煮沸下に前記ロ液F、すなわちジアゾニウム塩溶液を1hr20minで滴下した。滴下と同時に茶色の油状に広がり、激しく気泡を発生して白色の沈殿に変化してゆくのが見られた。滴下後さらに20min煮沸反応させ、熱ろ過し黄カツ色、mp117.5~119.5°Cの粗Ⅳ12.4g(収率91.9%)を得た。活性炭を含むアルコール250mlから再結晶してmp120~120.5°CのⅣ8.0g(収率59.3%)を得、再結晶ロ液からmp119.5~120.5°CのⅣ1.7gを得た。合計Ⅳの収率は71.9%(9.7g)であった。

1・2 3-ブロム-7-ニトロジフェニレンオキシド(Ⅴ)の合成

500mlの四口フラスコにⅣ(mp120~120.5°C)25gと氷酢酸(b_p 117~118°C)250mlを入れ、70°Cに昇温して一たん完全に溶解させ、冷却(55°Cで結晶が析出)して23~25°Cとなし、この温度で発煙硝酸(s.g. 1.5, 94.09%)71.5mlを17minで滴下(滴下とともに溶液は赤色を呈した)し、28~30°Cで2hr放置した。この放置中40minごろから黄白色の針晶が出はじめ、徐々に増加するのが見られた。つぎに90°Cで反応(一度溶解し、急激に淡黄色の針晶が析出)させ、冷却、ろ過して淡黄色針晶、mp239~246.5°Cの粗Ⅴ25.1g(収率85.1%)を得た。これを氷酢酸から3回再結晶してmp256.5~267°Cの淡黄色針晶のⅤ、16.6g(収率56.3%)を得、再結晶ロ液からmp255~

256°CのⅤ、1.6g(収率5.4%)を得た。

1・3 3-アミノ-7-ニトロジフェニレンオキシド(Ⅰ)の合成

Ⅴ(mp252~255°C)4g、臭化第1銅6gおよび24%アンモニア水50mlをオートクレーブに入れて泥状となし、ふたととして198~202°C($47\sim 50\text{kg/cm}^2$)に22hr反応させた。反応後アルコールで抽出し、水を加えて12.5%アルコールとなし、加熱、熱ろ過、冷却し、mp139~140°Cの淡カツ色針晶のⅠ(N, 実験値12.59%, 計算値12.28%)0.45g(収率14.4%)を得た。

同様にして207~213°C($50\sim 55\text{kg/cm}^2$)に8hr反応させ、同様にして含水アルコールから再結晶をくりかえし、mp151~152°CのⅠ(前記分析した標品と混融試験で一致)を得た。

2 7-ニトロ-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(Ⅵ)の合成

1ℓの磁製ビーカー中でⅠ、0.5g、濃塩酸0.5mlおよび水200mlを加熱し、冷却後水300mlと臭化カリウム0.1gを加え、カキマゼながら、これにN/10亜硝酸ソーダ水溶液($f=1.0965$)19.8mlを8~10°Cで44minを要して滴下した。ろ過して微量の黒カツ色不溶物を除き、ロ液にN-β-オキシエチル-m-トルイジン0.3gのエタノール10ml溶液をpH2.5~4、15~16°Cで15minを要して滴下した。滴下後pH4、15°Cで5min反応させた。ろ過、水洗、乾燥してmp190~199°Cの粗Ⅵ、0.8g(収率93%)を得た。90%エタノールから再結晶してmp207~210°CのⅥ(N, 実験値14.09%, 計算値14.35%)を得た。

3 染色および堅ロウ度試験

3・1 染料の調製

Ⅵ、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。

3・2 染色

3・2・1 アセテート布の染色

前記の調製染料(2% o. w. f.)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にあげ、この温度で20min染色し、水洗した

のち、マルセルセッケンの0.5%水溶液で、浴比1:40、60°C、10min ソービングし、水洗、乾燥した。

3・2・2 テトロン布の染色

ステンレスオートクレーブ（100ml容量）に染料0.022gおよび水44ml（浴比1:40）を入れ、よく分散させ、カキマゼ棒に巻きつけたテトロン布1.1gを入れ、ふたをとじ、30minで120°Cにあげ、120~122°Cで1hr加圧（約2 kg/cm²）染色し、冷却後ふたをあけ、水洗したのち、80°Cで0.5%モノゲン水溶液30mlで10min ソービングし、水洗、乾燥した。

3・3 堅ロウ度試験

洗たく堅ロウ度試験はJ I S L1045 (1959) MC-3法に、日光堅ロウ度試験はJ I S L1044 (1959)に、それぞれしたがって行われた。結果は表2に示し

てある。

付記 原料ジフェニレンオキッドを贈与された八幡化学工業KK社長吉田尚氏に厚くお礼申しあげる。染色堅ロウ度試験は福井県繊維工業試験場ならびに日華化学工業KK研究所のご厚意によった。記して深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 大島, 久保・沢, 福井大工報, 14 No. 2, 43 (1966)
- 2) 大島・二三四・大関, 同 上, 15 No. 1, 59 (1967)
- 3) 大島・高垣, 同 上, 13, 201 (1965)
- 4) Yamashiro, Bull. Chem. Soc. Japan, 16, 6 (1941)
- 5) E. Nölting et al, Ber. 34, 2253 (1901)
- 6) 大島, 福井大工報, 13, 206 (1965)
- 7) H. Gilman et al, J. Am. Chem. Soc. 56, 2473 (1934)

(昭和42年9月4日受理)