

P-アミノ第三ブチルベンゼンより誘導 された染料について

遠藤 恒久・島田 和美

Tsunehisa ENDO, Kazumi SHIMADA: Studies on the Dyestuffs
derived from p-amino-tert. Butyl benzene.

(1958年9月20日受理)

緒 言

ピニロンは従来の天然繊維や再生繊維などと比べると高い疎水性を有する繊維である。これらの疎水性繊維に

対し染料の染着性を高める為には染料分子中に疎水性の部分が必要となる。そこで染料分子中に第三ブチル基を導入し繊維への染着性を高める一方他方にスルホン基を一ケ乃至二ケ有する染料を合成するとピニロンに直接性がある染料が考えられる。前報に於て p-ter-ブチルフ

構 造 式	色	構 造 式	色
<p>No. 1</p>	オレンジ色	<p>No. 2</p>	赤紫色
<p>No. 3</p>	青 色	<p>No. 4</p>	うす茶色
<p>No. 5</p>	黄 色	<p>No. 6</p>	茶紫色
<p>No. 7</p>	茶紫色	<p>No. 8</p>	赤紫色
<p>No. 9</p>	紫 色		

エノールについて報告したが第三ブチル基がパラの位置にある p-アミノ第三ブチルベンゼンより誘導された染料は p-アミノ第三ブチルベンゼンのアミノ基をジアゾ化するし又 o-の位置にカップリングせしめうるので色々の染料が考えられうる。かかる考察のもとに前表の如き染料を合成しそのビニロン及びナイロンへの染着性をしらべた。

II 実 験

(A) パラアミノ第三ブチルベンゼンの合成

1 第三ブチルアルコール→第三ブチルクロライド
内容 300cc の分液 ロートに 第三ブチルアルコール

60cc (0.8モル) と濃塩酸 (比重1.17) 170cc (2.4モル) を入れ、よく振とうかきまぜた後約20分放置する。反応液は二層に分離するから上層を分ち取り5%の重曹水で余分の塩酸を除き次に湿潤リトマス紙に中和反応を呈する迄水洗する。次に塩化カルシウムを以て、水分を除き蒸留して第三ブチルクロライドを得る。沸点52° 比重0.843

2 第三ブチルベンゼン⁽²⁾

ベンゼン 34.5cc 中に無水塩化アルミニウム 30g を加え、0° C に保つ。ここへ 12cc の第三ブチルクロライドを徐々に加えて、反応を行わしめる。この際かきまぜを続け、反応時間は凡そ24時間である。反応終了後塩化アルミニウムを分離し、液はよく水洗する。然る後蒸留により、未反応のベンゼンと分離する。沸点168° C

3 第三ブチルベンゼンのニトロ化⁽³⁾

第三ブチルベンゼン 20cc を常温にて激しくかきまぜ比重1.5の発煙硝酸 11.6cc を徐々に添加する。約2時間かきまぜを続けた後反応混合物を水中へ注ぎ込む。ここに得られた黄色油状物を水でよく洗い、脱水乾燥して蒸留する。沸点265~7° C/75mm

4 p-ニトロ第三ブチルベンゼンの還元⁽³⁾

水 15cc 中に鉄粉 12g を入れ、静かにかきまぜて氷醋酸 1cc と 0.3cc のニトロ化物を加え、徐々に加熱する。温度が90° C になつたならばニトロ化物 10g を3時間の間に徐々に添加する。更に2時間加熱かきまぜて反応を完結させ、生成せるアミノ化合物を水蒸気蒸溜により分離する。沸点238~40° C/766mm 黄色の液体空気中にて赤変する。

(B) 染料の合成

(1) p-アミノ第三ブチルベンゼン→J酸

p-アミノ第三ブチルベンゼン 1g を 1 : 1 塩酸 3cc と

水10ccとに溶かし、氷水にて0° C に冷却し、これに 1N-亜硝酸ソーダ溶液の 6.7cc を加えジアゾ化を行い、これに J 酸 1.6g のアルカリ溶液を加える。この際ジアゾ化液は醋酸ソーダにて中和しておく、混合液は0° C にて一昼夜かきまぜカップリングさせる。反応終了後しばらく静置し後分離する。

(2) p-アミノ第三ブチルベンゼン→H酸

(1)と同様に p-アミノ第三ブチルベンゼンをジアゾ化し、これを醋酸ソーダにて中和後 H酸2.1g のアルカリ溶液を加え0° C にて一昼夜かきまぜてカップリングする。

(3) p-アミノ第三ブチルベンゼン→H酸←2,5-ジクロロールアニリン

2,5-ジクロロールアニリン 1g を 1 : 1 塩酸 2.7cc 及び水 10cc に溶かし、これに 1 N 亜硝酸ソーダ溶液6.2cc を加えてジアゾ化を行い、酢酸ソーダにて酸性を弱めたる後 H酸 2g の酸性溶液を加えて0° C にてカップリングさせる。沈澱を分離し、次にp-アミノ第三ブチルベンゼン 1g を (1)と同様にジアゾ化し醋酸ソーダにて中和し、H酸と 2,5-ジクロロールアニリンとのカップリング生成物 3.3g をアルカリに溶かした溶液を加えて更にカップリングさせる。

(4) H酸→p-アミノ第三ブチルベンゼン

H酸 1.1g を 1 : 1 塩酸 1.6cc 及び水約5cc と共によく混合し、氷水にて0° C に冷却する。これに 1N-亜硝酸ソーダ 3.4cc を加えジアゾ化を行う。ジアゾ化が終つたら、酢酸ソーダにて中和する。一方p-アミノ第三ブチルベンゼン 0.5g を 1 : 1 塩酸 0.5cc と水 5cc とに溶解せしめておき、これを上のジアゾ化液中に加え0° C にて一昼夜かきまぜてカップリングさせる。

(5) 1-アミノ2-ナフトール4スルホン酸→p-アミノ第三ブチルベンゼン

1-アミノ2-ナフトール4スルホン酸 1g を 5cc の水でペースト状にしておき0° C に冷却する。次いで1N-亜硝酸ソーダ2.5cc を加え、これを濾過して、濾液に 1 : 1 塩酸 1.1cc を加えてジアゾ化を行う。ジアゾ化液は醋酸ソーダにて中和し p-アミノ第三ブチルベンゼン 0.6g を 1 : 1 塩酸 0.7cc, 水 7cc に溶解せしめた液を加えて0° C に一昼夜かきまぜる。

(6) 3,3-ジオキシベンジジン0.3gに少量の硫酸銅と1:1の塩酸 1.8ccと 2.1ccの水を加え加熱溶解せしめる。これを氷水にて冷却し、これに 1N 亜硝酸ソーダ 3cc を加えてテトラゾ化する。テトラゾ化終了後醋酸ソーダにて中和しておき、次に p-アミノ第三ブチルベンゼン

0.2g を 1 : 1 塩酸 0.3cc, 水 3cc に溶解したものを上のテトラゾ化液に加え, 約一昼夜 0°C にてかきまぜる。ここに第一段のカップリングが終つたなら, 醋酸ソーダにて微アルカリ性にする。続いて H 酸 0.22g を炭酸ソーダ溶液に溶解し, これを上の溶液に加え, カップリングをさせて所要のものを得る。

(7) (6)と同様に 3,3 ジオキシベンジジン 0.3g をテトラゾ化し, これを中和し, p-アミノ第三ブチルベンゼン 0.2g をカップリングせしめたる後微アルカリ性とする。(8)に於て生成した染料を粉末にし 0.3g をとり, 炭酸ソーダ溶液に溶解しこれを上の液に加えて, カップリングせしめる。

(8) o-ジアニシジン 0.5g を 1 : 1 塩酸 1.9cc と水 4cc に溶解し, 氷水にて 0°C に冷却する。これに 1N-亜硝酸ソーダ 4.3cc を加えてテトラゾ化を行い, 溶液は醋酸ソーダにて中和する。次いで p-アミノ第三ブチルベンゼン 0.3g を 1 : 1 塩酸 0.4cc, 水 4cc に溶解せしめ, 前のテトラゾ化液に加え, 第一段のカップリングを行う。反応終了後醋酸ソーダにて微アルカリ性とする。次に J 酸 0.5g を, 炭酸ソーダ液に溶解せしめたものを加えて, カップリングさせる。

(9) (8)と同様に o-ジアニシジン 0.5g をテトラゾ化し p-アミノ第三ブチルベンゼン 0.3g を先ずカップリングさせ, 液を微アルカリ性とする。一方アニリン 0.2g を 1 : 1 塩酸 0.5cc と水約 5cc とに溶解し, 0°C に保ち, 1N 亜硝酸ソーダ 2cc を加えてジアゾ化を行い, H 酸 0.5g を炭酸ソーダ溶液に溶かしたものを加えて, アニリンと H 酸の結合したものを生成しておく。これをアルカリ性として先の o-ジアニシジン → p-アミノ第三ブチルベンゼンの液に加えて, カップリングせしめる。

(C) 染色試験

(1) ビニロン糸, ナイロンの精練

マルセル石鹼	3g/l	溶比 1 : 40	温度 70°C
エマール 40	2g/l	時間 90分	
結晶炭酸ソーダ	1g/l		

この条件に依つて精練し, 後水洗乾燥する。

(2) 染色

ビニロン総糸	1g	溶比 1 : 30
染料濃度	5%	温度 80°
助剤 芒硝	50%	時間 90分
ロート油	3g/l	

この条件で染色し温湯にて洗い, 後水洗乾燥する。

ナイロンの場合には時間は約 1 時間である。

結 論

染色結果を調べるとビニロンとナイロンに就てはナイロンがはるかに染着性が大きくビニロンはやや鮮明度に欠ける点が見られるがそれは繊維自身の性質によるものである。然しビニロンには直接性があることが観察せられた。次に堅牢度の問題であるが No. 4~9 は金属錯塩を作り易い構造を有している故媒染等の処理で充分に好結果を期待しうるものである。以上の結果より見て p-アミノ第三ブチルベンゼンより誘導される染料はビニロン, ナイロンによく染着しうる事が分つた。

文 献

- (1) 遠藤恒久・池内鼎: 信大繊維, 6, 140 (1956)
- (2) Organic reactions VIII 17 (1946)
- (3) J. B. SHOESMITH; A. MACKIE, J. chem. soc., 2336 (1928)

Summary

We synthesized the dyestuffs derived from p-amino-tert. butyl benzene. The monoazo dyes p-amino-tert. butyl benzene $\xrightarrow{\text{alkali}}$ J acid, p-amino-tert-butyl benzene $\xrightarrow{\text{alkali}}$ H acid, H acid \rightarrow p-amino-tert butyl benzene, 1 amino-2 naphthol 4 sulfonic acid $\xrightarrow{\text{acid}}$ p-amino-tert-butyl benzene are orange, reddish violet, light brown, yellow colours respectively. The disazo dyes p-amino-tert-butyl benzene $\xrightarrow{\text{alkali}}$ H acid \rightarrow 2,5 dichloro-aniline, p-amino-tert butyl benzene $\xrightarrow{\text{acid}}$ 3/3-dioxy benzidine $\xrightarrow{\text{alkali}}$ H acid, p-amino-tert butyl benzene $\xrightarrow{\text{alkali}}$ o-dianisidine \leftarrow J acid, are blue, brownish violet, reddish violet colours respectively. The tris azo dyes p-amino tert butyl benzene $\xrightarrow{\text{acid}}$ 3,3-diôxy benzidine \leftarrow H acid \leftarrow 2,5 dichloro-aniline, p-amino-tert butyl benzene $\xrightarrow{\text{alkali}}$ o-dianisidine \leftarrow H acid \leftarrow aniline are brownish violet, violet colours respectively.

It was found that these dyestuffs have substantivity to vinylon or nylon.