

# Uvitex ERN conc. (Ciba) の構造の確認

山下 芳 男

(文理学部 化学教室)

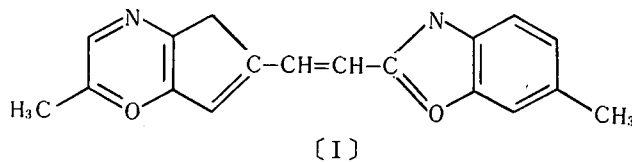
## Confirmation of the structure of Uvitex ERN conc. (Ciba)

By

Yoshio YAMASHITA

### 1. 緒 言

Ciba 社がポリエステル繊維用ケイ光増白染料として市販している Uvitex ER および ERN conc. は、きわめて優秀な耐光堅ロウ度を有するものであるが分散剤の種類が異なるのみで主染料分はいずれも  $\alpha, \beta$ -ビス [5-メチルベンゾオキサゾリル-(2)] -エチレン [I] であることが知られている<sup>1)</sup>。



[I] はその構造中心に  $-\text{CH}=\text{CH}-$  を有するためトランスおよびシス幾何異性体の存在が考えられるが、矢部<sup>2)</sup> は [I] のベンゼン・エタノール溶媒中での光化学変化が光異性化によるトランス体からシス体への可逆的変化であることを述べ、さらにこのもののジアセテート膜中の退色過程が、溶液中と全く同じ傾向の異性化反応によるものであるという興味ある報告<sup>3)</sup> をしようとしている。

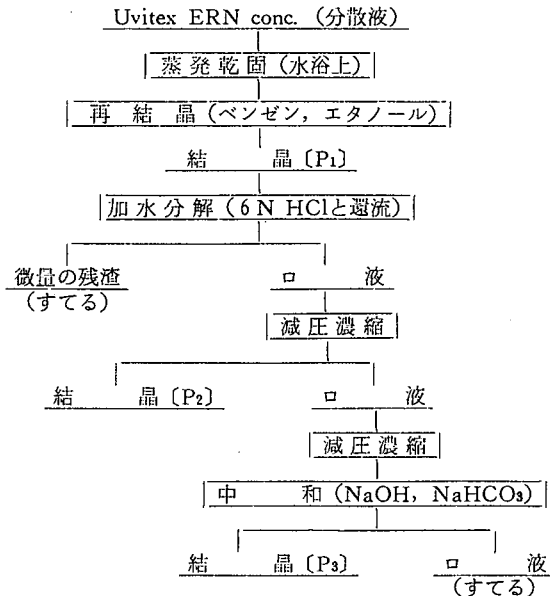


図1. 抽出および分解

筆者は、構造中心に  $-\text{CH}=\text{CH}-$  を有するものうちビストリアジニルスチルベン系ケイ光増白染料溶液の光異性化の研究を行なっている<sup>4), 5)</sup>が、きわめて優秀な耐光堅ロウ度をもつといわれる〔I〕の光化学変化についても研究をすすめるために、まず〔I〕の所要量を得ることを目的として、入手した Uvitex ERN conc. (分散液) から〔I〕の抽出を試みその構造の確認を行なった。

抽出および分解の経路を図1に略記する。

## 2. 主染料分の抽出

Uvitex ERN conc. (分散液240g) を水浴上で蒸発乾固して得られた固形物 32.2g を粉碎したのち、減圧乾燥 ( $80^{\circ}\text{C}$ , 24mmHg で 10hr) して 31.6g の粉末を得た。

このものを  $70^{\circ}\text{C}$  のベンゼン 1.5L に溶解し、熱口過後冷却して黄かっ色針状結晶と白色結晶との混合物 16.2g を得た。これをエタノールから2回再結晶を行なって黄色針状結晶 8.3g ( $\text{mp } 185\sim 6^{\circ}\text{C}$ ) [P<sub>1</sub>] を得た。[P<sub>1</sub>] の元素分析値を表1に示す。

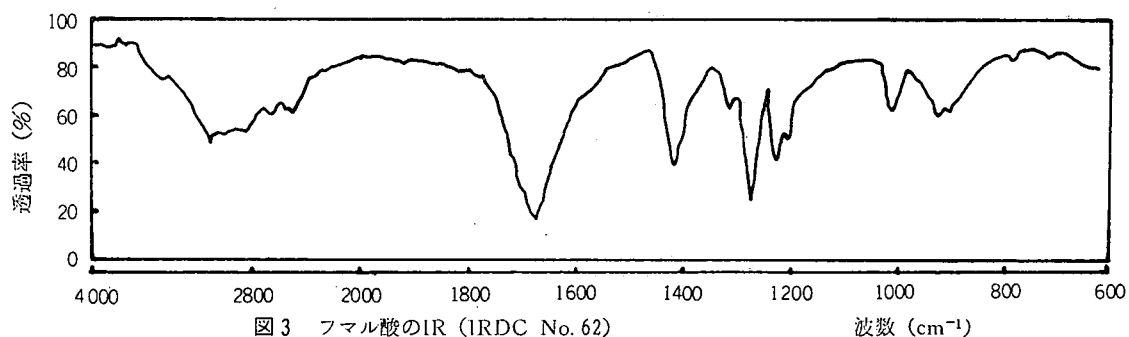
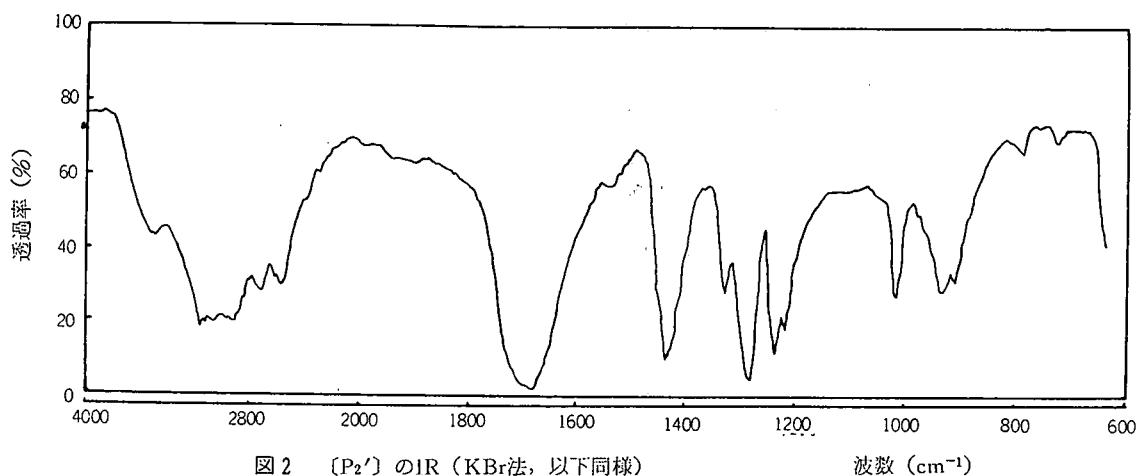
表1 [P<sub>1</sub>] の元素分析値

	C	H	N	O <sup>a)</sup>
分析値 %	74.45	5.08	9.76	10.74
計算値 <sup>b)</sup> %	74.47	4.86	9.65	11.02

a) :  $100 - (\text{各元素の値の総和}) \cdots$  以下同様

b) : [I] すなわち  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$

すなわち、分析値は〔I〕の計算とほぼ一致している。



## 3. 抽出物の分解

2. で得られた抽出染料分〔P<sub>1</sub>〕の構成成分を知るために塩酸を用いて加水分解を行なった。

すなわち、〔P<sub>1</sub>〕 2.0g を 6 N 塩酸 200ml と 8 hr 加熱還流し、熱口過後口液を 100ml まで減圧濃縮 (38°C, 35mmHg) し、冷却後口過して白色結晶 0.2g〔P<sub>2</sub>〕を得た。

口液をさらに 50ml まで減圧濃縮 (38°C, 35mmHg) し、カセイソーダおよび炭酸水素ナトリウムを用いて中和 (pH≒7) したのち冷却、口過して淡緑色結晶とかつ色結晶との混合物 1.2g〔P<sub>3</sub>〕を得た。

〔P<sub>2</sub>〕 0.2g を水から 3 回再結晶して白色針状結晶約 50mg (mp 266~8°C)〔P<sub>2</sub>'〕を得た。

また〔P<sub>3</sub>〕 1.2g を水から 2 回再結して淡黄色結晶 0.5g (mp 134~6°C)〔P<sub>3</sub>'〕を得た。

〔P<sub>2</sub>'〕およびフマル酸のIR吸収スペクトル (IRDCNo. 62) を図 2 および 3 に示す。

また〔P<sub>2</sub>'〕をフマル酸 (mp 286~7°C) と混融して融点の降下がみとめられなかった。

〔P<sub>3</sub>'〕および 2-アミノ-p-クレゾール (供試品を水から 2 回再結晶. mp 135~6°C) の IR 吸収スペクトルを図 4 および 5 に示す。

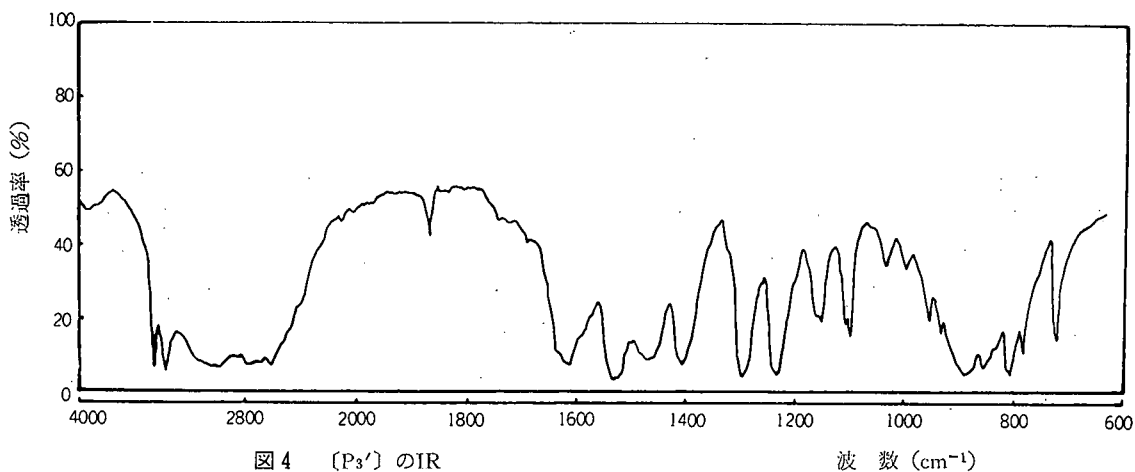


図 4 〔P<sub>3</sub>'〕のIR

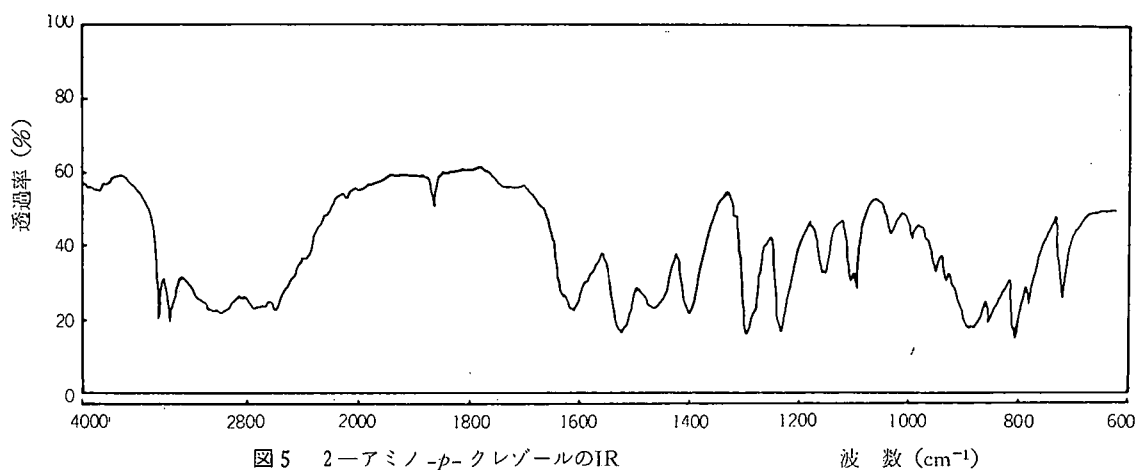


図 5 2-アミノ-p-クレゾールのIR

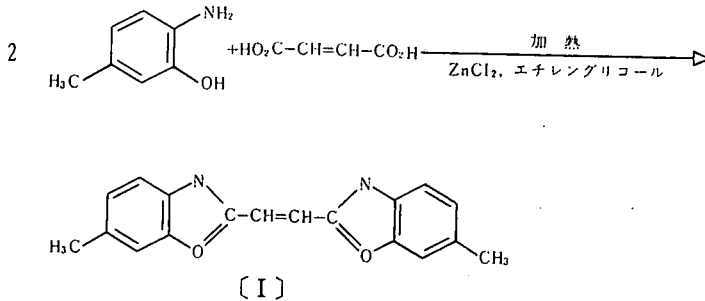
また〔P<sub>3</sub>'〕を 2-アミノ-p-クレゾールと混融して融点の降下はみとめられなかった。

以上の実験結果から、抽出染料分〔P<sub>1</sub>〕の加水分解生成物〔P<sub>2</sub>'〕および〔P<sub>3</sub>'〕はそれぞれフマル酸および 2-アミノ-p-クレゾールであることを確認した。

## 4. 合 成

3. で抽出染料分〔P<sub>1</sub>〕の構成成分がフマル酸および2-アミノ-*p*-クレゾールであることを知ったので、合成による確認を行なった。

〔I〕の製造法にかんする Ciba 社の日本特許のみで10を数え、さらに国内の染料製造会社からの製造特許の出願は7を数えているといわれている<sup>6)</sup>が、フマル酸および2-アミノ-*p*-クレゾールを用いる野口らの改良法<sup>7)</sup>に従って合成を行なった。合成経路を次に示す。



すなわち、2-アミノ-*p*-クレゾール（供試品、ジアゾ化値 92.0%）6.7g（0.05モル）、フマル酸（和光純薬工業試薬）0.3g（純度 97%として 0.025モル）および塩化亜鉛（和光純薬工業試薬を粉碎し 110°C で一夜常圧乾燥）6.8g を混合し、エチレングリコール 1.5ml を加えて 165~170°C で 4 hr 加熱融解する。105°C に冷却し、10ml の濃塩酸を加えてかきまぜながら内容物を 100ml の冷水中に注ぎ 55~60°C で 1 hr かきまぜたのちろ過する。ろ塊を水洗、乾燥したのちモノクロルベンゼンから再結晶して淡黄かっ色針状結晶 2.2g（mp 180~3.5°C）を得た。

この結晶をエタノールから 2 回再結晶して淡黄色針状結晶 1.5g（mp 185~6°C）〔P<sub>4</sub>〕を得た。収率 21%（文献値 43%）。〔P<sub>4</sub>〕の元素分析値を表 2 に示す。

表 2 〔P<sub>4</sub>〕の元素分析値

	C	H	N	O
分 析 値 %	74.46	4.96	9.59	10.99
計 算 値 %	74.47	4.86	9.65	11.02

表 2 に示すごとく、分析値は計算値とほぼ一致している。

また、〔P<sub>1</sub>〕および〔P<sub>4</sub>〕の IR 吸収スペクトルを図 6 および 7 に示す。

図 6 および 7 はよく一致している。

また〔P<sub>4</sub>〕を抽出染料分〔P<sub>1</sub>〕と混融して融点の降下がみとめられなかった。

すなわち、合成品〔P<sub>4</sub>〕は〔I〕であり、また抽出主染料分〔P<sub>1</sub>〕とも同一のものであることを確認した。

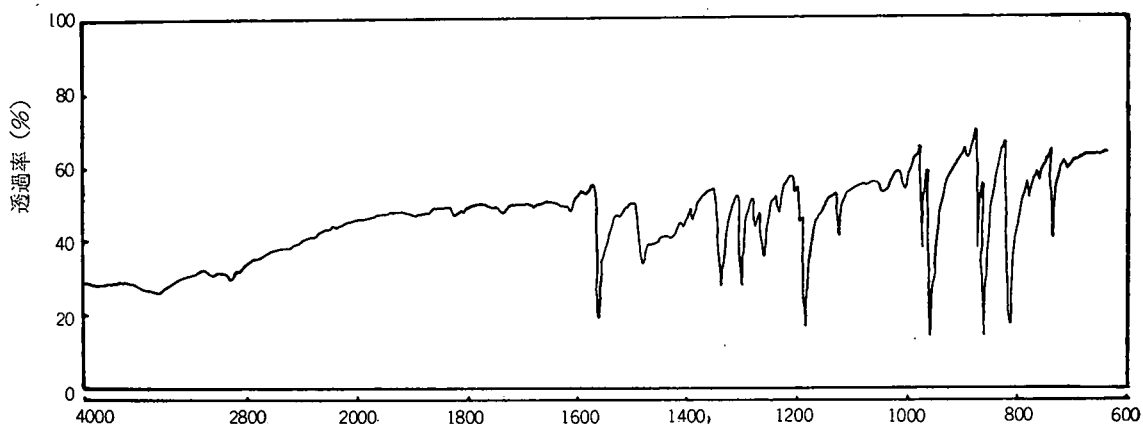


図6 [P<sub>1</sub>] (抽出染料分) の IR 波数 (cm<sup>-1</sup>)

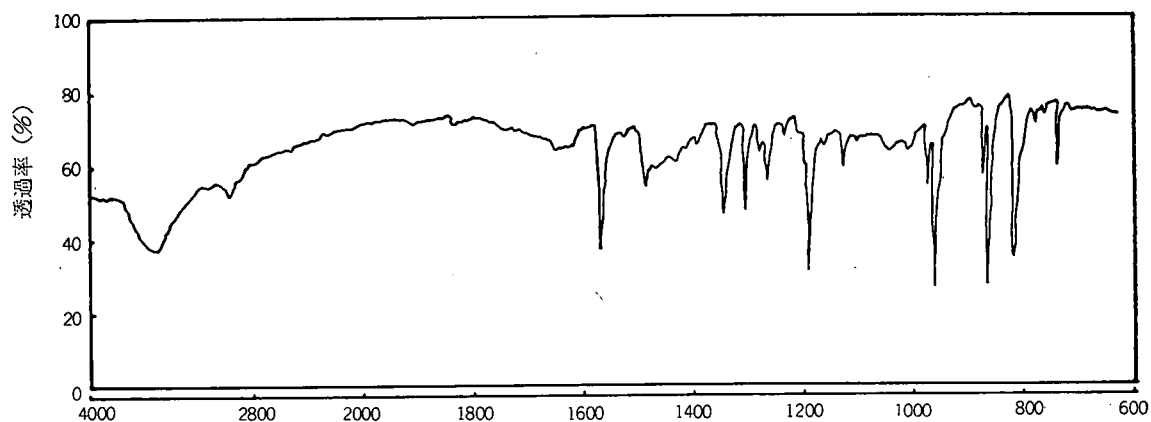


図7 [P<sub>4</sub>] (合成品) の IR 波数 (cm<sup>-1</sup>)

## 5. 結 言

以上の実験結果から、Uvitex ERN conc. (Ciba) (分散液) の抽出染料分は $\alpha$ 、 $\beta$ -ビス〔5-メチルベンゾオキサゾリル(2)]-エチレン〔I〕であることを確認し、〔I〕の所要量を得ることが出来た。

おわりに、本実験に協力していただいた浅野興三君に厚く感謝する。

## 文 献

- 1) 岡崎, 学振第116委業績報告, 12, 134 (1960)
- 2) 矢部, 染料と薬品, 12, 222 (1967)
- 3) 飛田, 矢部, 林, 工化誌投稿中
- 4) 山下, 高知大学学術研究報告, 15, 自然科学 I, No. 5 (1966)
- 5) 山下, 高知大学学術研究報告, 16, 自然科学 I, No. 2 (1967)
- 6) 大久保, 染色工業, 12, 570 (1964)
- 7) 野口, 有機合成化学誌, 20, 261 (1962)

(昭和42年9月16日受理)

