

氏名(本籍)	北 嶋 英 彦(福井県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 第 7 5 号
学位授与年月日	昭和44年3月5日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和26年3月 福井工業専門学校繊維染料科卒業
学位論文題目	メラミン誘導体の合成およびその染料への応用
審査委員	(主査) 教授 天笠 正孝 教授 徳久 寛 教授 山口 格 教授 三井生喜雄

論 文 内 容 要 旨

本論文は序論、第1部アロイルメラミン類の合成、第2部アロイルメラミン類の染料への応用および本研究の総括よりなる。

序 論

メラミンは反応性が比較的小なく、かつ適当な容媒がないためにメラミンより直接合成された化合物は少なく工業的用途としてはメチロールメラミンのみに過ぎない。メラミンは量産し得る原料なのでその有効利用が望まれる。本研究はメラミンの利用に関する研究の一環として、メラミンの芳香族酸無水物類によるアシル化について検討し、合成されているアロイルメラミン類の利用の一つとして染料への応用を試みた。

メラミンのアシル化についてはA・OstrogorichおよびW・S・Emersonの

研究があるがいずれも溶媒を用いずにメラミンと酸無水物を直接溶融反応させて相当する N, N', N'' -トリアシルメラミンを得ている。アロイルメラミンとしてはこの方法により得られた N, N', N'' -トリベンゾイルメラミンが知られているのみである。

第1部第1章は緒論であって、メラミンと酸無水物を直接溶融反応させるとトリ置換体を与えるのでより温和な条件すなわち溶媒中で反応を行えばメラミン $\longrightarrow N$ -アロイルメラミン $\longrightarrow N, N'$ -ジアロイルメラミン $\longrightarrow N, N', N''$ -トリアロイルメラミンと逐次的に進むと考え、適当な反応条件を選択することによりこれまで合成されていない低置換体が得られるであろうと推論した。第2章はメラミンの直接アシル化による N -アロイルメラミン類の合成である。溶媒としてはメラミンをわずかに溶解するピリジンおよびジオキサンをを用いた。メラミンと芳香族酸無水物(モル比1:2)をメラミンに対して360倍量のピリジンあるいは400倍量のジオキサン中でメラミンの溶解時間を反応の目安として煮沸反応させると N -アロイルメラミンが容易にかつ好収率で得られることを知った。アシル化剤として安息香酸無水物、クロル安息香酸無水物類、トロ安息香酸無水物類、アセトキシ安息香酸無水物類、アニス酸無水物、アセチルクロソチン酸無水物類、3-アセトキシ-2-ナフトール酸無水物およびメトキシ-ニトロ安息香酸無水物類を用いた。合成された N -アロイルメラミン類のうち、アセトキシ誘導体は部分ケン化してオキシ誘導体に導いた。アセトキシ基がカルボニル基に対して o -位にある場合は10%ピリジン水溶液で、 m および p -位にある場合は5%アンモニア水で暫時煮沸することにより容易にかつ撰択的に部分ケン化された。この方法により24種の新化合物を合成した。ピリジン、ジオキサン中での反応におけるメラミン溶解時間が酸無水物の反応性の目安になることを見出し、この溶解時間よりみると置換基によって反応性が著しくことなり、電子吸引基はメラミンのアシル化を強く促進していることがわかった。

第3章では N, N' -ジアセチルメラミンを経る N -アロイルメラミン類の合成について述べた。メラミンと無水酢酸を煮沸するだけで容易に得られる N, N' -ジアセチルメラミンと安息香酸無水物、そのクロル、ニトロ、アセトキシおよび p -メトキシ誘導体を200°Cで溶融反応させてそれぞれ相当する N -アロイル- N' 、 N'' -ジアセチルメラミン類を得た。この場合アセチルサリチル酸無水物を用いたときはそのアセトキシ基にもとづくトランスアシル化によって N, N', N'' -トリアセチルメラミンが得られたのみであった。

こゝで得られた10種類の N -アロイル- N' 、 N'' -ジアセチルメラミン類を5%カセイソーダ水溶液中、50°Cで部分ケン化して N -アロイルメラミン類を得た。メラミンからの通算収率において第2章の方法に劣っており、熱によって副反応を伴う酸無水物には適用できないが、第2章の方法のように大量の溶媒を用いなくてもよいこと、またメラミンの2つのアミド基がアセ

チル基で保護されているので確実にN-アロイルメラミンが得られることからNアロイルメラミン類の合成法の一つとして有用であろうと示唆した。

第4章ではN-アロイルメラミン類のアシル化によるN, N'-ジアロイルメラミン類の合成について述べた。N-アロイルメラミン類とそれに相当する酸無水物類、安息香酸無水物、そのクロル、ニトロ、アセトキシおよびp-メトキシ誘導体、アセチル-o-クレゾチン酸無水物および3-アセトキシ-2-ナフトール酸無水物をN-アロイルメラミンに対して100倍量のピリジンあるいはジオキサン中で酸無水物の反応性を考慮して長時間反応させて、それぞれ相当するN, N'-ジアロイルメラミン類を得た。アセトキシ基をもつ場合、粗製品を部分ケン化してオキシ誘導体として分離する方が容易であった。一般に原料モノ置換体および副生より置換体が混在し、その分離が容易でなかったが一応N, N'-ジアロイルメラミンを主生成物として得ることができた。N, N'-ジ-アセトキシベンゾイルメラミン類の純品はオキシ誘導体をアセチル化して得た。これらの方法で18種類の新化合物N, N'-ジアロイルメラミン類を合成した。

第5章では第3章と類似の方法であるN-アセチルメラミンを経るN, N'-ジアロイルメラミン類の合成について述べた。メラミンと無水酢酸をピリジンあるいはジオキサン中で煮沸反応させてメラミンのアミド基1つをアセチル基で保護したN-アセチルメラミンを合成し、このものと酸無水物、安息香酸無水物、そのクロル、ニトロ、p-メトキシおよびm-アセトキシ誘導体を溶融により、またジオキサン中で煮沸反応させてN, N'-ジアロイル-N''-アセチルメラミン類の7種類を得た。この反応においてN-アセチルメラミンと酸無水物(モル1:3)を200°Cで溶融反応させると完全に溶融状態にある場合生成した目的物が過剰の酸無水物によってアシル基交換反応を受け、N, N', N''-トリアロイルメラミンが副生するかもしれないのみを確認した。N, N'-ジ-アロイル-N''-アセチルメラミン類を3%カセイソーダ水溶液中5.0°Cで部分ケン化したが一般にN, N'-ジアロイルメラミン類は低収率であった。

第6章においてはN, N', N''-トリアロイルメラミン類の合成について述べた。多くの場合メラミン酸無水物(モル比1:4.5)(安息香酸無水物、そのクロル、ニトロおよびp-メトキシ誘導体)を200°Cで溶融反応させる方法が良好であったが、熱によって副反応を伴うアセトキシ安息香酸無水物をアシル化剤とするときはN, N'-ジ-アセトキシベンゾイルメラミン類をジオキサン中で煮沸、アシル化する方法が良好であった。これらの方法で11種類の新化合物を得た。

第7章はニトロベンゾイルメラミン類の環元によるアミノベンゾイルメラミン類の合成について述べた。N-ニトロベンゾイルメラミン類、N, N'-ジ-ニトロベンゾイルメラミン類、N, N', N''-トリアミノベンゾイルメラミン類およびN-(メトキシ-ニトロベンゾイル)メラ

ミン類を環元して相当するアミノ誘導体8種類を得た。この場合加水分解を受けやすい物質に適用されている亜鉛塩化アンモニウム水素、鉄-酢酸-水素および5%パラジウム炭素を触媒とする接触環元を行ない、比較した結果、鉄-酢酸-水素による環元がもっとも良好であった。第8章は実験の部、第9章は第1部の総括である。

第2部第1章は緒論であってオキシベンゾイルメラミン類およびアミノベンゾイルメラミン類より導かれる染料はホルマリンによって容易にメチロール化し得るアミド基をもっているのに、このメチロール化染料はアミノ系樹脂初期縮合物によるレーヨンの樹脂加工と同様の原理で酸性触媒のもと熱処理することによりセルロース系繊維に染着されるであろうと述べた。第2章は染料の合成について述べた。すなわちN-0(またはm-p)-オキシベンゾイル)メラミン類、N-(2-オキシ-3(または4,5)-メチルベンゾイル)メラミン類およびN, N'-ジ(2-オキシ-3(または4,5)-メチルベンゾイル)メラミンをカップリング成分とする、またN-m(またはp)-アミノベンゾイルメラミン類およびN-(アミノ-メトキシベンゾイル)メラミン類をジアゾ成分とする簡単な構造の酸性染料を合成した。水酸基に対してo-位にカップリングする場合はビリジン触媒を必要としたが他はいずれも常法により容易に染料が得られた。第2章ではこれらの染料によるセルロース系繊維の染色について述べた。

ペーパークロマトグラフィによる固着試験、モメンを染色して反射率を測定した結果、メチロール化染料は酸性触媒第2リン酸アンモニウムのもと140~50℃で10分間熱処理することにより染着することを知った。染色方法としてメチロール化染料の場合、2%ホルマリン溶液を浴として用いる方法が固着が良好であった。またメチロール化していない染料を用い、2%ホルマリン溶液中でメチロール化しながら染色する簡単な方法でも前者に比べて固着および染色堅牢度に大差なかった。前章で合成した染料でモメンおよびレーヨンを染色し、その染色性を検討した。N-0(またはm, p)-オキシベンゾイルメラミン類より導かれる染料のうち、o-体の場合が良好であったが耐洗タク性は3~4級程度であった。このもののカルボニル基に対して3-位に電子供給性のメチル基を導入したN-(2-オキシ-3-メチルベンゾイル)メラミンより導かれる染料のモノアゾ染料の場合5級に向上した。このことからこの種の染料においてはカップリング成分のアミド結合の加水分解が耐洗タク性に影響していることがわかった。同様の傾向はアミノ誘導体をジアゾ成分とする場合にも認められ、N-m(またはp)-アミノベンゾイルメラミン類より導かれる染料に比べて電子供給性のメトキシ基を導入したN-(アミノ-メトキシベンゾイル)メラミン類より導かれる染料の耐洗タク性は向上し、4~5級程度であった。また一般の反応型染料と同様、溶解度の小さいもの直接性の大きいものは耐洗タク性は劣っていた。耐光性は一般に低いものが多かったが、N-(2-オキシ-3-メチルベンゾイル)メラミン

より導かれるものうち、*p*-ニトロアニリン-ロースルホン酸をアゾ成分とする染料、*N*-
(*o*-アミノ-2-メトキシベンゾイル)メラミンより導かれるものは比較的良好であった。
N-*o*-(3-オキシ-*o*-ナフトイル)メラミンはナフトールA型の下漬剤として利用できる。こ
の場合下漬、顯色後繊維上に形成した不溶性アゾ染料をホルマリンでメチロール化し、ついで熱
処理したものは通常の方法でアゾイツ染色したものに比べて耐摩擦性、耐洗たく性が向上してい
る。第4章ではメチロール化染料の熱処理による固着について考察した。メチロール化染料は酸
性触媒のもと熱処理するとセルロース系繊維の水酸基と反応したり、また繊維内部で重縮合して
より大きい分子となり染着すると考えた。これらの反応はトリアジン環とアロイル基の電子吸引
性によって促進されていると推論した。第5章は実験の部であり、第6章は第2部の総括である。
本研究の総括においてはほとんど未開拓であったメラミンのアシル化について種々の知見を得
たこと、また合成されたアロイルメラミン類の利用の一つとしてその特性を活かした新しい型の
染料を得ることができたことを述べた。

審 査 結 果 の 要 旨

メラミン(M)はその製造法が尿素法に転換されはじめ安価に量産される傾向にあるが工業的利用はM樹脂のみに過ぎずその有効利用が望まれる。しかしMは反応性に乏しくMを原料とする研究はほとんど行なわれていない。著者はMの基礎的反応の一つとして芳香族酸無水物類(AA)によるアシル化を検討し、合成されるアロイルM類(AM)の工業的利用を企てた。本論文は第1部9章および第2部6章よりなる。

第1部はAMの合成的研究である。

第1章ではAMの合成方法の計画について述べた。

第2章はMのアシル化によるN-アロイルM類(N-AM)の合成で、MとAAをピリジンまたはジオキサン中で煮沸反応させてN-AMを好収率で得る条件を見出した。アセトキシ基をもつN-AMを選択的に部分ケン化してオキシ誘導体にする条件を確立した。

第3章ではN, N'-ジアセチルMとAAより得られるN-アロイル-N, N''-ジアセチルM類を経るN-AMの合成法を検討し、本法は溶媒を用いずしかも確実にN-AMが合成される有用な方法であることを見出した。

第4章では溶媒中N-AMをアシル化してN, N'-ジアロイルM類(DAM)を合成する方法を研究し、一般に低収率ながらDAMを合成することができた。

第5章では第3章と類似の方法でN-アセチルMを経るDAMの合成法について検討した。

第6章はN, N', N''-トリアロイルM類の合成の研究である。多くの場合MとAAを直接反応させる方法が良好であるが溶媒中DAMをアシル化する方法が確実であるいくつかの場合が見出された。

第7章はニトロ基をもつAMをアミノ誘導体に環元する研究であって鉄-酸素系による環元がもっとも良好であることを見出した。

第8章では以上の実験方法を詳述している。

第9章は第1部の総括である。

第2部はAMの染料への応用研究である。

第1章でAMより導かれる染料のメチロール化物をセルロース系繊維に適用する意図について述べた。

第2章ではAMをカップリング成分またはジアゾ成分とする35種の新酸性染料の合成に成功した。

第3章ではこれらの染料によるセルロース系繊維の染色を検討し、メチロール化染料は酸性熱

処理により反応的に染着し、電子供給基をもつ N-AM よりの染料が特に優れた耐洗たく性を与えることを明らかにした。

第 4 章でこの熱固着機構を考察した。

第 5 章では以上の実験方法を詳述している。

第 6 章は第 2 部の総括である。

以上要するに未開拓であった M のアシル化を広範囲に行ない種々の価値ある知見を与え、78 種の新化合物を合成し、これらの特徴を活かした新しい型の染料を合成した。これらの結果は学術上および工業上寄与するところ少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文としての合格と認める。