

の氷染染料を與えるベースが得られる。フェニルフルフラールは水と混じない b.p. 90~92°C/30 mmHg の油で發色すると不溶性の黒色色素を得る。1-スルフォフェニルフルフラールは水溶性の無色の結晶で融點は明瞭でなく、發色すると青黒色の水溶性酸性染料が得られ絹羊毛を黒色に染色する。1-デメチルアミノフェニルフルフラールは水溶性で酸處理に依り水溶性褐色の鹽基性染料が得られ、絹及びタンニン媒染の木綿を褐色に染色する。β-アンスラキノンフルフラールは黄色の水に不溶の結晶で酸處理に依り黄色の建築染料が得られる。2-オキシ-4-スルフォナフチルフルフラールは水溶性結晶で酸處理に依り赤褐色の酸性染料を得た。これは媒染性は持たない。1-トルイルフルフラールは b.p. 90~95°C/15mmHg の水と混じない油で酸處理に依り黒色の水に不溶の色素を與える。p-p'-デフルフリルスチルベンジスルホン酸は水溶性黄色の結晶で酸處理に依り黄緑色の直接染料が得られる。p-アニシルフルフラールは b.p. 100~105°C/50mmHg の水と混じない油で酸處理に依り黒色の不溶性色素を得る。ブリムリンフルフラールは水に不溶の黄色結晶で酸處理に依り黒褐色の水に不溶の色素を得るが、發煙硫酸で發色と同時にスルホン化すると黄色の直接染料が得られた。これはブリムリンスルホン酸とフルフラールとを反應せしめても同様の結果を得る。

以上今迄合成した十數種のアリルフルフラールの性質並に發色物の性質、染色實驗について極く簡単に述べた。

- 1) Meerwein, J. prakt. Chem. **152** 237 (1939).
- 2) Marcusson, Z. angew. Chem. **32** 113 (1919), **34** 437 (1921).
- 3) Marcusson, Ber. **54** 542 (1921).

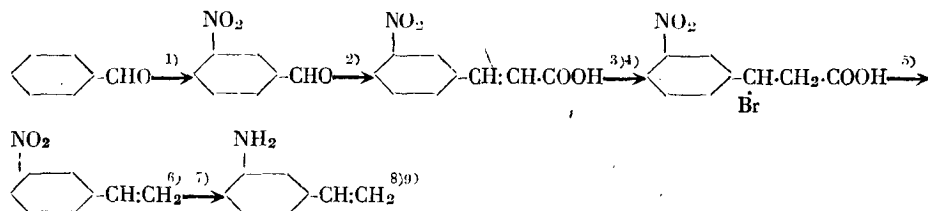
(昭和 24 年 6 月 30 日 受 理)

## 47. メタアミノスチロールの合成並に染料への應用

小 田 良 平, 浦 田 清 久

メタアミノスチロールを合成し、これを單量體のまま或は重合させた後ジアゾ化しカツブルさせて新染料を得た。以下其結果を御報告する。

### メタアミノスチロールの合成



此處に得たメタアミノスチロール 1 滴を取り、臭素に依る脱色試験を行つた結果直ちに脱色し、二重結合の存在を示す。

〔メタアミノスチロール單量體のジアゾ化及びカツプリング〕

{ メタアミノステロール 0.2g  
濃鹽酸(32%) 0.5g + H<sub>2</sub>O 1.5g

の混合液を常法に従いジアゾ化し, これを以下11種のバツシブコンポーネントとカツプルさせた。

- |                                  |                                               |                        |
|----------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------|
| No. 1. $\beta$ -Naphthol         | No. 2. Naphthol A·S                           | No. 3. Phenol          |
| No. 4. G-Säure                   | No. 5. H-Säure                                | No. 6. R-Säure         |
| No. 7. Schöffersche Salz         | No. 8. Schöllkopfsche Säure                   | No. 9. Chromatropsäure |
| No. 10. Chromatropsäure (Disazo) | No. 11. Amidonaphthol-Disulphonsäure(1:8:4:6) |                        |

No. 1, 2, 3 は不溶性アゾ染料で, これを綿布上にカツプルさせ, No. 4 以下は稀硫酸々性染浴にて絹布を染色した。全く同様の處法にてア=リン染料をつくり, 染色して比較して見ると

1. 色調は兩者の間に大差なし。
2. 染着速度は新染料の方が大きい。
3. 煮沸脱色試験の結果兩者共に脱色は著るしいが新染料は比較的脱色せず。
4. 日光照射40時間の結果兩者共に優秀なる日光堅牢度を有する。

No. 1 をリグロインより再結晶の結果, m. p. 156°Cの美麗なる鮮紅透明の針狀結晶を得た。反射光では綠黄色を呈する。

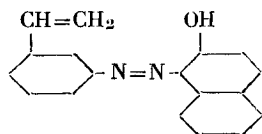
#### 分析の結果

|                |                     |                  |
|----------------|---------------------|------------------|
| 試料             | CO <sub>2</sub>     | H <sub>2</sub> O |
| C, H : 3.550mg | 10.180mg            | 1.940mg          |
| 試料             | N <sub>2</sub>      |                  |
| N : 3.514mg    | 0.306mg (11°/761mm) |                  |

これより計算すれば

|     |       |      |       |
|-----|-------|------|-------|
|     | C%    | H%   | N%    |
| 分析値 | 78.21 | 6.11 | 10.54 |
| 理論値 | 78.79 | 5.07 | 10.22 |

となり略一致する。ジアゾ化及びカツプリングの爲にヴィニル基の消失は考えられないから, 此物質の構造は



と推定される。

**メタアミノステロールの重合** メタアミノステロール 0.7gづつを小封管に取り, これを油浴にて 160°C に加熱し, 次の如き各種の重合物を得た。

| 封管  | 減 壓<br>mmHg | 油浴 (160°C)<br>加熱時間 | 重 合 状 態             |
|-----|-------------|--------------------|---------------------|
| I   | 5           | 21                 | 淡黄色透明堅くもろし          |
| II  | 5           | 常溫放置 5 日           | 漸く流動せざる程度, 單量體の芳香あり |
| III | 5           | 3                  | 弾力性あるもろい樹脂          |
| IV  | 5           | 5                  | I, III の中間状態        |
| V   | 常壓          | 18.5               | 飴狀褐色樹脂              |

封管 I, II, III, V 共に管を開いた際に強いアンモニヤ臭を發する。この事實より樹脂の三次元結合の發達にはアンモニヤの脱離が關係あるものと推定される。

**メタアミノステロール重合體のチアゾ化及びカツプリング** 前記の封管 I, II, III, V の内容物を取り出し、先ず溶解性を調べたが通常の有機溶劑に不溶である。濃鹽酸に溶解しようと試みたが膨潤するのみで溶解しない。濃硫酸約 5 cc に樹脂の細粉 0.1g を加へ水浴で少し温めると均一に溶解して褐色の液體となる。この液を寒劑を用い 0°C ~ 5°C に保ち、攪拌しながら固體の亞硝酸ソーダを投入して行くと液は粘調になつて來る。これに氷を加えてうすめ、濃厚アルカリにてよく冷却しながら徐々に中和して弱酸性とし、これを常法通りカツプルさせると發色する。上記の方法にて封管 I の樹脂を R-Säure 及び Chromotropsäure とカツプルさせて着色粉末を得た。このものはスルホン基を有するにも抱らず、高分子量の爲に水に溶解しない。封管 II 及び III の樹脂を同様に處理すると、着色固體及び比較的低分子量物と推定される水溶性染料を得る。Naphthol AS 等と木綿上にカツプルさせると、日光堅牢度の優秀な色調の美しい染色が出来る。重合體に依る染料は日光堅牢度は優秀であるが、色調は單量體の場合と大差なく、期待していた深い色の染料を得る事は出来なかつた。

1) Friedlaender, Hensrgues, B. 14, 2302 (1881).

2) Gilman, Org. Syn., 5, 83.

3) Prausnitz, B., 17, 595 (1884).

4) Houben, Die Meth. der Org. chem. III, 865.

5) Prausnitz, B., 17, 597 (1884).

6) 松井悦造, 工化, 昭和17, 45, 1191.

7) " , 化評, 昭和18, 10, 421.

8) " , 工化, 昭和17, 45, 1192.

9) Komppa. B., 26, Ref., 677 (1893).

(昭和 24 年 6 月 30 日 受 理)

## 48. ケ ト ン 樹 脂 應 用 の 研 究 (第 5 報)

アセトン—ホルマリン樹脂の接着劑への應用 (其の 4)

香 西 保 明

著者は前報(第3報)<sup>1)</sup>に於て既にアセトン—ホルマリン樹脂の耐水に於ける各種の接着條件を報告したのであるが、本報には本接着劑に各種の添加劑を加えて接着力が如何に變化するかを極く簡単に記載する。

使用した樹脂、硬化劑、試験片、加壓機、試験機は總て前報のものと全く同じである。樹脂 1 部(重量)と硬化劑 0.5 部(重量)とを冷却下に於てよく混和し、この混合劑を試験片の接着兩面に塗布後加壓加熱によつて接着せしめた。耐水試験は接着終了後直ちに浸水し48時間經過後引き上げ(常溫 28° ~ 30°C)で30分間放置風乾さして後剪斷試験を行つた。加熱溫度は 80° ~ 90°C。