生じたXIIはジアゾアミノ化合物のように、ジアゾ交換反応が起

きて次のようになり、遊離したフェニルヒドラジンは、シアノグ

リオキサール酸エチル (XIII) と反応してそのヒドラゾンIVとなる。

このような反応機構の実験的証明は別の機会に行なってみたいと考えている。

7) H. Hauptmann, A. C. de M. Périssé, *Chem. Ber.*, 89, 1081 (1956).

ナイロン用クマリン型ケイ光増白染料^{*1}

(昭和43年11月18日受理)

阪上 俊夫・内田 昌宏^{*2}

ナイロン用増白染料を得る目的で3位にスルホフェニル基を7位にメトキシ基またはアゾール環(ベンゾオキサゾール, ナフトトリアゾール, 3,5-ジメチルピラゾール)を有するクマリン誘導体を合成した。これらの化合物について紫外吸収スペクトル, ナイロン染色布のケイ光極大波長および相対強度, 耐光強度について測定し現在市販されている Leucohor WS と比較検討した。ジメチルホルムアミド中の吸収スペクトル $\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ について比較すれば, 7位の置換基がトリアゾル>オキサゾル>ピラゾル>メトキシの順となり, ナイロン染色布のケイ光相対強度はメトキシ>トリアゾル>オキサゾル>ピラゾルの順となる。また耐光強度の試験結果はメトキシ基を有するものが最も優れた成績を示した。なお各増白剤について3位のフェニルにスルホン基を有しない化合物を合成しそれぞれの測定値を比較したところ, 吸収スペクトル $\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$, ナイロン染色布のケイ光相対強度, 耐光強度ともにスルホン基を有する化合物の方が優秀な成績を収め, その効果は顕著なものがあつた。

1 緒 言

クマリン核を有するケイ光増白剤は1929年 Krais¹⁾が発見して以来種々の誘導体が合成されているが, 実用化されたものは数少ない。Wheelock²⁾によれば, クマリン誘導体のケイ光強度は3位に電子吸引基を, 4, 6または7位に電子供給基を導入すれば増大すると報告されている。著者らは合成繊維中未解決の分野として残されているナイロン用耐光性ケイ光増白剤を得る目的で3位に4-スルホフェニル基を7位に種々のアゾール環およびメトキシ基を有する化合物(A)を合成した。その吸収スペクトル, ケイ光極大波長, 相対強度, および耐光強度を現在ナイロン用として最も多く市販されているといわれる Leucohor-WS (4-メチル-7-ジエチルアミノクマリン)³⁾(B)と比較検討した。

なお7位にメトキシ基⁴⁾, トリアゾル基⁵⁾, ピラゾル基⁶⁾を有する3-フェニルクマリン誘導体は特許に見られるが, 3位のフェニルの4位にスルホン基を付してナイロン用ケイ光増白剤として報告されたものはない。これらスルホン基を有しない化合物も同時に合成し, それぞれを比較してスルホン基の吸収スペクトル, 増白効果, 耐光強度等への影響を調べスルホン基の効果について検討した。

2 結果および考察

2.1 ケイ光増白剤の合成および性質

次の経路によって合成した。なお, スルホン基を有しないものもこの方法に準じてスルホフェニル酢酸ナトリウム(2-置換体と4-置換体の混合物。以下SPAと略記する)のかわりにフェニル酢酸を用いて合成した。

*1 この論文を「合成繊維用ケイ光増白剤に関する研究(第1報)」とする。

*2 Toshio SAKAUE, Masahiro UCHIDA 和歌山県工業試験場化学部: 和歌山市小倉。

1) P. Krais, *Melliand Textilber*, 10, 468 (1929).

2) C. E. Wheelock, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1348 (1959).

3) 小西謙三, 丸山雄士, 染料と薬品, 12, 301 (1967).

4) 日特公, 昭39-3325.

5) Neth. Pat., 6, 611, 085(1967); *Chem. Abst.*, 67, 65435(1967).

6) Fr. Pat., 1, 320, 597(1963); *Chem. Abst.*, 59, 14144 (1963).

上記のケイ光増白剤のうち 3-スルホフェニル-7-メトキシクマリンはそのナトリウム塩を水より再結晶し、その他のものはジメ

チルホルムアミド (以下 DMF と略記する) より再結晶して精製し、C, H および N の元素分析により確認した。これら化合物のスルホン基の位置は次の方法によって決定した。すなわち 2-オキシ-4-メトキシベンズアルデヒドと酢酸ナトリウムおよび無水酢酸より Perkin 反応によって 7-メトキシクマリン (mp 106~110°C) を製し、これにスルファニル酸のジアゾ化物を作用して (Meerwein 反応) 3-(4-スルホフェニル)-7-メトキシクマリンを得た。このものと前記の方法で得た 3-スルホフェニル-7-メトキシクマリンとの赤外吸収スペクトルおよび紫外吸収スペクトルを比較したところまったく同一のスペクトルを得た。さらに 7-メトキシクマリンとオルタニル酸とを同一条件で反応させたがケイ光体は得られなかった。このことより 3-スルホフェニル-7-メトキシクマリンのスルホン基の位置は、4 位であることが確認された。その他の化合物についても同様のことが考えられる。なお、3-(4-スルホフェニル)-7-(1-ベンゾオキサゾリル) クマリンおよび 3-(4-スルホフェニル)-7-(2-ナフト[1.2 d]トリアゾリル) クマリンの DMF よりの再結晶物の N 分析値はそれぞれ 5.57% および 10.24% であった。この値はスルホン基に DMF が 1 個結合した場合の理論値 5.69% および 10.33% とよく一致する。この結合状態を調べる目的で両者をそれぞれ水に溶解させた後加熱濃縮し冷却して析出させた。この結晶について再び N の元素分析を行なったところ、3-(4-スルホフェニル)-7-(1-ベンゾオキサゾリル) クマリンの N 値は 5.64% を、3-(4-スルホフェニル)-

表 1 ケイ光増白剤の性質

化合物 No.	構 造 式 (分子量)	融 点 (補正) C (再結晶 溶媒)	元素分析値	
			実測値 (%)	計算値 (%)
1		122~123 (DMF)	C: 76.10 H: 4.95	C: 76.17 H: 4.79
2		(H ₂ O)	—	—
3		269.5 ~271.5 (DMF)	N: 4.13	4.14
4		— (DMF)	N: 5.57	5.69
5		245~247 (DMF)	N: 10.82	10.78
6		— (DMF)	N: 10.24	10.33
7		201.5 ~202 (DMF)	N: 9.01	8.86
8		— (DMF)	N: 7.07	7.07
B		72.8 ~73.8	N: 5.87	6.05

7-(2-ナフト [1,2 d] トリアゾリル) クマリンのN値は 10.43% を示し処理前の分析値とよく一致した。このことはスルホン基に対して DMF が強い結合をした塩となっていることを示すものである。なお 3-(4-スルホフェニル)-7-(3,5-ジメチルピラゾリル-1-イル) クマリンは DMF 塩を形成しなかったことがNの分析値よりわかった。これはピラゾール基とスルホン基の間に分子内塩を形成したためと考えられる。

表1にこれら化合物およびそれらに対応するスルホン基を有しない化合物、さらに標準ケイ光増白剤として比較した 4-メチル-7-ジエチルアミノクマリンの融点、元素分析値を示す。

これら化合物について DMF 溶液の紫外吸収スペクトルを測定した。 $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$ および $\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ を表2に示す。なお極大波長は各化合物それぞれに1個のみであった。

表2 吸収スペクトル

化合物 No.	$\lambda_{\max}$ ($\text{m}\mu$)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$	化合物 No.	$\lambda_{\max}$ ($\text{m}\mu$)	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$
1	340	2.07	6	375	4.79
2	345	2.39	7	345	2.61
3	360	4.28	8	350	2.79
4	365	4.33	B	370	2.47
5	373	4.87			

吸収スペクトルの $\lambda_{\max}$, $\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ を7位の置換基について比較するとともに、ナフトトリアゾリル>ベンゾオキサゾリル>3,5-ジメチルピラゾリル>メトキシの順に長波長側および高値を示しており、Bは $\lambda_{\max}$ においてナフトトリアゾリルとベンゾオキサゾリルの中間に、 $\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ においてベンゾオキサゾリルとジメチルピラゾリルの中間にあることが知られた。なお、スルホン基を有しない化合物 (1, 3, 5, 7) を 3-フェニルクマリン ($\lambda_{\max}$, 330 $\text{m}\mu$, $\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ 1.51)⁷⁾ と比較すれば、 $\lambda_{\max}$ は長波長側に、 $\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ はより高い値を示しており、7位の置換基の効果を示している。また $\lambda_{\max}$ および $\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ をそれぞれの基本構造におけるスルホン基の有無について比較すれば、 $\lambda_{\max}$ はスルホン基を有する化合物の方が 2~5 $\text{m}\mu$ 長波長側にあり $\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$ も6の化合物を除いてすべてスルホン基を有するものの方が高い値を示している。これにより3位のフェニルにスルホン基を導入することにより増白剤としての性質が増強されたことが知られた。

2.2 増白効果

これらの化合物によるナイロンの増白効果について調べた。染色濃度はすべて 0.1% o. w. f. とした。スルホン基を有するものについては水溶液で、有しないものについては分散状態で両者とも酢酸酸性で染色した。染色布のケイ光極大波長およびケイ光相対強度 (Bを100%とした) は日立分光光度計にセノンランプ

表3 増白効果

化合物 No.	ケイ光極大波長 ($\text{m}\mu$)	ケイ光相対強度 (%)	視覚判定
1	430	93	4
2	430	98	4
3	435	66	2
4	440	91	4
5	445	62	1
6	445	92	4
7	440	81	4
8	450	89	2
B	435	100	5

7) 丸山雄二, 阪本晋輔, 黒木宣彦, 小西謙三, 工化, 68, 1919 (1965).

を付しケイ光反射装置により測定した。さらに標準白色光源下で視覚判定を行ない (優秀), 4 (良好), 3 (効果あり), 2 (ややあり), 1 (なし) の記号で表わした。結果を表3に示す。

以上の結果を7位の置換基について比較すればメトキシ基を有するもの (1, 2) が最も増白効果があり、Bに近い値を示している。トリアゾリル (5, 6), オキサゾリル (3, 4), ピラゾリル (7, 8) 基を有するものはやや低い値を示している。またスルホン基の有無について比較すれば、ケイ光極大波長は化合物4および8において 5~10 $\text{m}\mu$ 長波長側に移行しており、ケイ光相対強度はスルホン基の導入によって 5~30% 増加していることが知られる。化合物8のケイ光相対強度が 89% であるのに視覚判定が2となっているのは、ケイ光相対強度/波長のグラフを画いてみると 450 $\text{m}\mu$ 付近で急上昇しその前後で低い値を示しているためであることがわかった。

2.3 耐光強度

増白効果の視覚判定が 5, 4 のもののみにについてカーボンアーク灯フェードメーターにより照射を行ない、そのケイ光強度の低下率を測定した (照射前のケイ光強度を 100 とした)。なお視覚判定を行ない + (変色せず), $\pm$ (わずかに変色), - (変色する) の記号で表わした。表4にその結果を記す。

表4 耐光強度

化合物 No.	照 射 時 間 (hr)					
	0	1	3	5	10	15
1	100	91.5(+)	85.8(+)	80.2($\pm$)	79.4(-)	78.3(-)
2	100	87.5(+)	83.6(+)	81.9(+)	77.7($\pm$)	76.5(-)
4	100	79.4($\pm$)	73.4(-)	70.8(-)	68.9(-)	67.0(-)
6	100	88.5($\pm$)	85.8(-)	82.0(-)	77.7(-)	72.4(-)
7	100	90.3(+)	85.8(+)	84.6($\pm$)	83.6($\pm$)	83.3(-)
B	100	70.2(-)	62.7(-)	60.7(-)	—	—

表中ケイ光相対強度の値と視覚による変色の判定が必ずしも一致しないのは、ケイ光強度の低下は必ずしも変色を意味しないためである。この結果より化合物 1, 2, 7 が優秀なる耐光強度を示し特に2は5時間照射後も変色せず 10 時間の照射によりわずかに変色を認める程度であり、Bに比して極めて大きな耐光強度を有することが知られた。

2.4 結果の総括

2.4.1 スルホン基の効果

- (1) 紫外外部吸収極大波長が 2~5 $\text{m}\mu$ 長波長側に移行する。
- (2) ケイ光相対強度が 5~30% 増加する。
- (3) 耐光強度におよぼす影響は顕著なものが認められなかった。

2.4.2 7位の置換基の影響 (スルホン基を有する化合物について)

- (1) ケイ光相対強度を高い順に配列すれば、メトキシ>ナフトトリアゾリル>ベンゾオキサゾリル>3,5-ジメチルピラゾリル
- (2) 耐光強度については、メトキシ基を有する化合物が最も高い値を示した (10 時間でわずかに変色)。

2.4.3 ナイロンに対する増白効果 3-(4-スルホ)フェニルクマリンの7位にメトキシ、ナフトトリアゾリル、ベンゾオキサゾリル基を有しているものは良好なる白度を有するが、4-メチル-7-ジメチルアミノクマリンにはいま一步およばなかった。

3 実 験

合成法については化合物 2, 4, 6, 8 について述べる。化合物

1, 3, 5, 7 についてはそれぞれ 2, 4, 6, 8 に準じた。すなわちスルホフェニル酢酸ナトリウム (SPA) のかわりにフェニル酢酸を用いて合成した。

3・1 3-(4-スルホフェニル)-7-メトキシクマリンの合成

3・1・1 2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド (I) Bisagni⁸⁾ の方法により, レゾルシンとジメチルホルムアミドよりオキシン塩化リンの作用によって得た。収率 25.2% 水より再結晶した。mp 135°C (文献値 135°C)。

3・1・2 2-オキシ-4-メトキシベンズアルデヒド (II) I にヨードメチルを作用して得た。収率 19.4%, mp 39~42°C (文献値 41°C)。

3・1・3 2-スルホフェニル酢酸ナトリウムと 4-スルホフェニル酢酸ナトリウム混合物 (SPA) フェニル酢酸 100 g を濃硫酸 300 g に溶解させ 95°C で 1.5 時間加熱かきまぜる。反応後 700 ml の水中に注入し以下ライシグソーディション法によりナトリウム塩として析出させた。このものは 2-スルホフェニル酢酸と 4-スルホフェニル酢酸の混合物⁹⁾ である。

3・1・4 3-(4-スルホフェニル)-7-メトキシクマリン (化合物 2) II 4.6 g (0.03 mol) と SPA 7.8 g (0.03 mol), 無水酢酸 39 g にトリエチルアミン 8 g を加え 200 ml 三角フラスコに入れ還流冷却器を付して 5 時間還流させる (130~140°C)。反応後冷却して沈殿を口取りし冷メチルアルコール 50 ml で処理して口過, メチルアルコールにより, 洗浄後乾燥する。粗製品の得量 3.9 g (収率 36.8%) 水より再結晶して精製品 (ナトリウム塩) 2 g を得る。淡黄色針状結晶。λ_{max} 345 mμ (表 2) 赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。

3・1・5 Meerwein の反応による 3-(4-スルホフェニル)-7-メトキシクマリンの製法 スルファニル酸 3.5 g (0.02 mol) を 1.2 g の炭酸ナトリウムを含む水に溶解し 4N の亜硝酸ナトリウム 5 ml を加える。これを塩酸 4.3 ml を氷水で冷却したものにかきまぜながら加えてジアゾ化する。別に II と酢酸ナトリウムおよび無水酢酸とより Perkin 反応によって得た 7-メトキシクマリン (mp 106~110°C) 3.5 g (0.02 mol) をアセトン 70 ml に溶解し酢酸ナトリウム 5 g を加えた液をつくり, これに塩化第 2 銅

図 1 3-(4-スルホフェニル)-7-メトキシクマリンの赤外吸収スペクトル

1 g, 塩酸 4 ml, 酢酸ナトリウム 16 g をかきまぜながら加える。次に上記ジアゾ液を徐々に加えて反応させる。塩酸で酸析して得られる析出物を口過しメチルアルコールおよびアセトンで洗浄する。さらに 5% 水酸化ナトリウムに溶解し口過する。口液を塩酸で酸析して口過水洗乾燥する。粗製品 0.4 g を得た。DMF より再結晶して精製した。このものの λ_{max} は 345 mμ であり赤外吸収スペクトルは化合物 2 のスペクトル (図 1) とよく一致した。

3・2 3-(4-スルホフェニル)-7-(1-ベンゾオキサゾリル)クマリンの合成

3・2・1 2-オキシ-4-カルボキシトルエン (III) Weinreich¹⁰⁾ の方法にしたがい 4-トルイル酸をスルホン化して 2-スルホ-4-カルボキシトルエンとし, アルカリ融解によって得た。収率 65.8 %, mp 206~207°C (文献値 206~207°C)。

3・2・2 2-オキシ-4-(1-ベンゾオキサゾリル)トルエン (IV) III 45.6 g (0.3 mol) と 2-オキシアミノベンゼン 32.7 g (0.3 mol) にホウ酸 37.1 g (0.6 mol) およびエチレングリコール少量を加え 200~210°C で 3 時間融解し脱水縮合させる。冷却後粉砕して 5% 炭酸ナトリウム 300 ml を加え加熱かきまぜて口過する (3 回繰り返す)。水洗後 5% 塩酸 200 ml を加え加熱口過水洗を 2 回繰り返す。乾燥して 51 g の粗製品を得る。収率 75.6 %, mp 231~233°C。エチルアルコールより再結晶したものは, mp 238.5~239.5°C (補正) であった。

3・2・3 2-オキシ-4-(1-ベンゾオキサゾリル)ベンズアルデヒド (V) IV 18 g, 氷酢酸 132 g, 無水酢酸 133 g をかきまぜ機, 温度計付 500 ml 三つ口フラスコに入れ寒剤で外冷して 5~10°C で濃硫酸 31.4 g を滴下する。15 分を要する。次に三酸化クロム 22 g を強かきまぜ下に少量ずつ添加し温度を 3~10°C に保つ。添加に要する時間は 30 分である。添加後 10 分間かきまぜを続け氷水中に注入する。口過水洗後粉砕する。粗製のトリアセート化合物として 9 g を得る。このトリアセート化合物 21.5 g にエチルアルコール 500 ml を加え加熱還流 30 分後熱口過により不溶分を除去する。口液を 1 l の水中に注入し析出物を口過水洗する。これにエチルアルコール 200 ml, 水 100 ml, 濃硫酸 15 ml を加え 3.5 時間還流させて加水分解する。反応後 1 l の水中に注入し 2-オキシアルデヒド化合物を析出させ口過水洗乾燥する。得量 9.5 g (収率 20.9%), mp 235~237°C (補正)。

3・2・4 3-(4-スルホフェニル)-7-(1-ベンゾオキサゾリル)クマリン (化合物 4) V 4.5 g (0.02 mol) SPA のカリ塩 5.9 g (0.02 mol) を無水酢酸 39 g とトリエチルアミン 5 g とともに 12 時間かきまぜながら還流させる。冷却後 150 ml の水中に注入し無水酢酸を分解する。口過水洗後, メチルアルコール 10 ml で処理洗浄する。さらにエチルアルコール 100 ml を加え還流後熱口過により可溶分を除去する。不溶分 0.7 g を得る。これに水 100 ml, 塩酸 15 ml を加えて 10 分間加熱かきまぜ後口過水洗乾燥して粗製品を得る。DMF 10 ml より再結晶して 0.3 g の精製品を得た。このものはスルホン酸の DMF 塩であった (2・1 参照)。収率 3%, 元素分析値 N : 5.57% (表 1)。(計算値 5.69 %)。

3・3 3-(4-スルホフェニル)-7-(2-ナフト [1,2 d] トリアゾリル)クマリンの合成

3・3・1 3-(4-スルホフェニル)-7-ニトロクマリン (VI) 2-オ

10) S. Weinreich, *Ber.*, 20, 981 (1887)。

8) M. Bisagni, *J. Chem. Soc.*, 1955, 3695.

9) Hausmann, D. R. P., 289028; *Frdl.*, 12, 251~2.

キシ-4-ニトロベンゾアルデヒド 12 g と SPA のカリ塩 20.5 g, 無水酢酸 29.5 ml およびトリエチルアミン 19 ml をかきまぜ機, 温度計還流コンデンサー付 200 ml 三つ口フラスコに入れ 130~140°C でかきまぜ還流させる。15 時間反応後冷却して水中に注入し無水酢酸を分解する。塩酸 10 ml を加えて pH を 1.5 とする。結晶が析出するから口過水洗してメチルアルコールでさらに洗浄する。乾燥して黄褐色微細結晶 7.0 g を得る。粗収率 28%。

3・3・2 3-(4-スルホフェニル)-7-アミノクマリン (VII) 500 ml の磁製ビーカーに水 50 ml, 鉄粉 10 g, 塩酸 10 ml を入れ直火で加熱して 98~100°C に保ち VI 7 g を少量ずつ加える。激しく発泡して還元する。還元に 4 時間を要する。反応後炭酸ナトリウムでアルカリ性とし鉄を口過分離後, 口液を酸析して黄緑色微細結晶を得る。

3・3・3 3-(4-スルホフェニル)-7-(1-ナフト [1.2 d] トリアゾリル) クマリン (化合物 6) 丸山ら⁷⁾の方法に準じて合成した。すなわち VII 1.3 g を氷酢酸 16.6 ml に加熱溶解させる。さらに濃塩酸 1.7 ml と水 16.6 ml を加え懸濁させて外部より氷冷して 5°C に保ちかきまぜながら 7% 亜硝酸ナトリウムを徐々に加えてジアゾ化する(3 時間を要する)。過剰の亜硝酸ナトリウムを尿素で分解しさらに 1 時間かきまぜる。別に 300 ml の三角フラスコに β -ナフチルアミン 0.5 g を 89 ml のメチアルコールに溶解し 0~5°C に保ち上記のジアゾ液をすばやく滴下したのち 3.5 時間かきまぜを続ける。一夜放置したのち, 口過水洗する。3-(4-スルホフェニル)-7-(2-ナフチルアミン-1-アゾ)クマリン 1 g を得る。このアミノアゾ化合物 1.1 g を 200 ml の三つ口フラスコ入れピリジン 25 ml, 酢酸銅 ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1.5 g を加え温度計, かきまぜ機, 還流コンデンサーを付してサンドパス上 3.5 時間還流させる。反応後反応混合物を濃塩酸 32 ml, 水 80 ml の混液中に注入すると黄褐色の結晶が析出する。口過し希塩酸で洗浄して乾燥した。DMF より再結晶してスルホン酸の DMF 塩 (2・1 参照) 0.3 g を得た。収率 13.5%, 元素分析 N : 10.24% (表 1), (計算値 10.33%)。

3・4 3-(4-スルホフェニル)-7-(3.5 ジメチルピラゾリル-1-イル) クマリンの合成

3・4・1 3-(4-スルホフェニル)-7-ヒドラジノクマリン (VIII)

VII 3.5 g を 3・3・3 に記した方法によりジアゾ化しこれに亜硫酸ナトリウム 3.6 g を水 12 ml に溶解した液を 5~10°C で加え, 20 分間かきまぜる。還元が完了したことを口紙上 H 酸とのカップリングがもはや行なわれないことによって確かめた後, さらに 30 分間かきまぜを続ける。室温にもどした後口過し口液に塩酸 10 ml を加え濃縮して 100 ml として冷却すれば結晶が析出する。口過水洗乾燥して 1.2 g の VIII を得る。収率 29.5%。

3・4・2 3-(4-スルホフェニル)-7-(3.5 ジメチルピラゾリル-1-イル)クマリン(化合物 8) 200 ml の四つ口フラスコに VIII 1.1 g, 水 10 ml, 2.5% 炭酸ナトリウム 20 ml を加え, かきまぜ機, 還流コンデンサー, 滴下漏斗, 温度計を取り付け水浴上 50~70°C でかきまぜつつアセチルアセトン 2 g を 5 分間を要して滴下し, 徐々に加温して 70~80°C で 2.5 時間還流する。黄色結晶が析出して来る。放冷後 300 ml のビーカーに移し氷酢酸 2 ml を加えて pH を 4 とする。一夜放置して口過水洗乾燥する。粗結晶 0.4 g を得る。DMF より再結晶して精製品 0.15 g (収率 12.7%) を得た。元素分析値 N : 7.07% (表 1), (計算値 7.07%)。

3・5 増白処理

これら染料各 5 mg を精秤し, 乳鉢上少量のエチルアルコールでよく練り合せ水を加えて 250 ml とする。スルホン基を有しない化合物については, 分散剤としてスコアロール 10 mg を加えてよく練り合わせて, 水中に分散させた。これに氷酢酸 50 mg EDTA-2 Na 250 mg を加えて 70°C に加温してナイロン布 5 g を浸漬し 30 分間, 70°C でかきまぜて染色する。染色後 1% マルセル石鹼でソーピングし水洗風乾する。

3・6 スペクトルの測定および耐光強度試験

吸収スペクトルは日立分光光度計改良型 (139 型) F を用い, ケイ光スペクトルはこれにクセノンランプ付 139-0680 ケイ光反射付層装置を付けて測定した。相対ケイ光強度は化合物 B を 100% として算出した。耐光強度測定機は島津製フェードメーター (カーボンアーク灯式) を用いた。

本研究にあたり, 種々の御協力を賜った株式会社日本化学工業所ならびに元素分析を御担当願った前田竜一技師および三原英子技師に深謝の意を表します。