(昭和41年6月25日受理)

アルキルアントラキノンの分散染料 (第3報)

森 禎 良*・黒 木 宣 彦*・小 西 謙 三*

Disperse Dyes from Alkylanthraquinones. III.

Sadayoshi MORI*, Nobuhiko KUROKI* and Kenzo KONISHI*

6-Methylquinizarin was synthesized through the Diels-Alder reaction of naphthazarin or 5,8-diacetoxy-1,4-naphthoquinone with isoprene. Disperse dyes were prepared from 6-methyl-quinizarin, and their dyeing properties on acetate and Tetoron examined. The $\lambda_{\max}$ of these dyes in ethyl alcohol shifts to shorter wave length than that of the corresponding 1,4-disubstituted anthraquinones. The colors of dyed cloth vary from violet to greenish blue. Their dyeabilities on Tetoron were as good as that of the corresponding 1,4-disubstituted anthraquinones. The light fastness on acetate was better but that on Tetoron was worse than that of the corresponding 1,4-disubstituted anthraquinones. Their wash fastness on acetate was good. The dyes which have bulky substituents or hydrophilic groups showed good sublimation fastness on Tetoron.

I. 緒 言

アントラキノ系分散染料の中でβ位にメチル基を持った化合物は多数合成されているが、これらのほとんどが1-アミノ-2-メチルアントラキノン (C. I. Disperse Orange 11) のようにアミノ基とメチル基がアントラキノンの同じベンゼン環に入った化合物である。一方アミノ基とメチル基がアントラキノンの別々のベンゼン環に入った化合物の合成例は少なく分散染料としてはわずかな著者らが報告¹⁾した1,4-ジ置換-6,7-ジメチルアントラキノンがあるのみである。これら1,4-ジ置換-6,7-ジメチルアントラキノ系染料のアセテート、テトロンに対

する染色性は1,4-ジ置換アントラキノ系染料にくらべより日光堅ロウ (アセテート上で)、せんたく堅ロウ (アセテート上で)、昇華堅ロウ (テトロン上で) あった。そこで本研究では一連の1,4-ジ置換-6-メチルアントラキノ系分散染料を合成してそれらのアセテート、テトロンに対する染色性を検討した。染料中間体の一つである6-メチルキノザリン (5) は Niementonski²⁾ が4-メチル無水フタル酸とヒドロキノンを縮合して合成しているが、もう一つの方法として考えられるナフタザリンとイソプレンのDiels-Alder反応からの合成例はみあたらない。ただ Dielerle³⁾ はジアセトキシナフトキノンとイソプレンのDiels-Alder反応で1,4-ジアセトキシ-5,8,9',10'-テトラヒドロ-6-メチルアントラキノン (1) を合成し、これを加水分解して5,6,7,8-テトラヒドロ-6-メチルキノザリン (2) をえたと報告している。そこで著者らは先ず Dielerle の文献に従ってジアセトキシナフトキノンにイソプレンを付加させ (1) を合成しついで加

* 大阪府立大学工学部応用化学科 (大阪府堺市百舌鳥梅町)

* Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture; (Mozu, Ume-machi, Sakai-shi, Osaka.)

水分解して (2) を合成した。

次に著者らは、化合物 (2) を前報¹⁾の 6,7-ジメチルキニザリンの合成法にならって、まずアセチル化して 1,4-ジアセトキシ-5,6,7,8-テトラヒドロ-6-メチルアントラキノン (3) を合成した。この化合物 (3) を無水クロム酸で酸化して 1,4-ジアセトキシ-6-メチルアントラキノン (4) をえ、ついで加水分解して 目的の 6-メチルキニザリン (5) を合成した。

また著者らは、ナフタザリンにイソプレンを Diels-Alder 反応させて、5,8,9',10'-テトラヒドロ-6-メチルキニザリン (6) を合成した。この化合物 (6) を水酸化ナトリウム水溶液中で、しばらくかきまぜると青色溶液がえられるが、この溶液を塩酸性にすると赤色沈殿が析出した。この赤色沈殿が化合物 (1) の加水分解でえた化合物 (2) と同じものであることを混融試験ならびに IR スペクトルから知ったので、水酸化ナトリウム水溶液中で化合物 (6) の 9',10' 位の水素原子は 6,7 位へ転位することがわかった。また化合物 (6) を 5% 水酸化ナトリウム水溶液中で空気を吹き込みながら煮沸すると 6-メチルキニザリン (5) を一段階で合成することができた。

図 1 に化合物 (2)、化合物 (5)、ナフタザリン、キニザリンのエタノール溶液での紫外線吸収スペクトルを示したが化合物 (2) がナフタザリン環を、また化合物 (5)

図 1

がキニザリン環を持っていることがわかる。

以上合成した中間体から染料を合成するのであるが、1,4-ジアミノ置換-6-メチルアントラキノンの合成には 6-メチルキニザリン (5) のロイコ体 (7) にアミンを反応させるのが常法と考えられる。

しかし著者らは、ナフタザリンとイソプレンの付加物 (6) にアルキルアミンを反応させると、簡単に 1,4-ジアルキルアミノ置換-6-メチルアントラキノンが生成することを知ったので、この方法によっても染料を合成した。しかしアニリンは反応しなかった。

前報¹⁾で報告したように、ナフタザリンと 2,3-ジメチルプタジエンの付加物にアルキルアミンを反応させた時も同様に 1,4-ジアルキルアミノ置換-6,7-ジメチルアントラキノンを合成することができたが、このことか

ら考えてもこれら付加物にアミンが反応するのは、付加物が次のような共鳴構造をとるためと考えられる。

それぞれの染料の合成については以下に述べる。合成した染料 (1')~(9') は表 1 にまとめた。

表 1 一般式

染料	(1')	(2')	(3')	(4')	(5')	(6')	(7')	(8')	(9')
R	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₆ H ₇ -u	C ₄ H ₉ -u	C ₆ H ₁₃ -u			C ₂ H ₄ OH

染料 (1'), (8'), (9') は 6-メチルキニザリン (5) のロイコ体 (7) にそれぞれアンモニア水溶液, アニリン, エタノールアミンを反応させ, ついでニトロベンゼン-ピペリジンで酸化して合成した。染料 (2') も常法通りにロイコ体 (7) にメチルアミン水溶液を反応させ, ついで酸化して合成したがまた別に付加物 (6) にメチルアミン水溶液を反応させると, アセトンに赤紫色に溶解する黒色沈殿がえられたので, この沈殿をアルカリ水溶液中で空気酸化したところ, 常法で合成した染料 (2') と同一の化合物 (混融試験ならびに IR スペクトルから確認) をえた。すなわち染料 (2') は付加物 (6) から合成できることがわかった。この方法によって付加物 (6) にエチルアミン水溶液を反応させて染料 (3') を合成した。染料 (5') は常法通りにロイコ体 (7) に *n*-ブチルアミンを反応させ, ついで酸化して合成したが一方付加物 (6) に *n*-ブチルアミンを反応させると溶媒中に青色針状結晶が析出したが, この結晶は常法で合成した染料 (5') と融点, IR スペクトルが一致したので染料 (5') は付加物 (6) から直接合成できることがわかった。この反応によって染料 (4'), (6'), (7') を付加物 (6) と *n*-プロピルアミン, *n*-ヘキシルアミン, シクロヘキシルアミンから合成した。これらの染料 (1')~(8') の精製にはベンゼン溶出アルミナカラムクロマト法⁷⁾を用いた。染料 (9') はクロルベンゼンから再結晶した。

II. 実 験

1. 1,4-ジアセトキシナフトキノンの合成 ナフタザリン 10g を無水酢酸 80g に分散した中へ濃硫酸 1g を加え 80°C で 30 min かきまぜた。冷後析出結晶をろ過して黄色結晶 (mp 174~182°C) 10.1g をえた。酢酸から再結晶した。mp 186~190°C (文献値³⁾ mp 189~

190°C)。

2. 1,4-ジアセトキシ-5,8,9',10'-テトラヒドロ-6-メチルアントラキノン (1) の合成 文献³⁾にしたがって 1,4-ジアセトキシナフトキノ 8.7g, イソブレン 25g, エタノール 200ml をオートクレーブに入れ 100°C で 8 hr 振とうした。冷後ろ過して白色結晶 (mp 151~152°C) 8.2g をえた。

3. 5,8,9',10'-テトラヒドロ-6-メチルキニザリン (6) の合成 ナフタザリン 10g, イソブレン 25g, エタノール 100ml をオートクレーブに入れ 110°C で 8 hr 振とうした。冷後ろ過して淡黄色針状結晶 (mp 126~130°C) 9.5g をえた。エタノールから二回再結晶して淡黄色針状結晶 (mp 131~133°C) 5.2g をえた。元素分析結果; found C: 69.38% H: 5.21%, cal. C: 69.77% H: 5.43%。

4. 5,6,7,8-テトラヒドロ-6-メチルキニザリン (2) の合成 文献³⁾にしたがって付加物 (1) 2g を 10% 水酸化ナトリウム水溶液 50ml に入れ室温で 3 hr かきまぜた。生じた青色反応溶液を塩酸酸性にして赤味紫色沈殿 (mp 144~147°C) 1.6g をえた。ベンゼン-メタノール混合溶媒から再結晶して赤色結晶 (mp 149~149.5°C) 1.3g をえた (文献値³⁾ mp 151°C)。

別法 付加物 (6) 2g を 5% 水酸化ナトリウム水溶液 50ml に入れ 40~50°C で 3 hr かきまぜた。生じた青色反応溶液を塩酸酸性にして赤味紫色沈殿 (mp 145~155°C) 1.5g をえた。ベンゼン-メタノール混合溶媒から再結晶して赤カッ色結晶 (mp 150~151°C) 1.1g をえた。この結晶は付加物 (1) の加水分解でえた化合物 (2) と同一化合物であることを混融試験, IR スペクトルから確認した。IR 吸収スペクトル (KBr 法) >C=O 1615 cm⁻¹。

5. 1,4-ジアセトキシ-5,6,7,8-テトラヒドロ-6-メチルアントラキノン (3) の合成 化合物 (2) 2g を無水酢酸 14ml に入れ濃硫酸 5滴を加えて 50°C で 2 hr かきまぜた。冷後ろ過して析出淡黄色結晶 (mp 184~185°C) 2.4g をえた。元素分析結果; found C: 66.49% H: 5.15%, cal. C: 66.67% H: 5.26%。

6. 1,4-ジアセトキシ-6-メチルアントラキノン (4) の合成 化合物 (3) 2g を氷酢酸 16ml に入れ無水クロム酸 0.9g を加えて 40°C で 5 hr かきまぜた。冷後ろ過して淡黄色結晶 (mp 185~186°C) 1.7g をえた。

7. 6-メチルキニザリン (5) の合成 化合物 (4) 1.5g を 10% 水酸化ナトリウム水溶液 50ml に入れ 30°C で 4 hr かきまぜた。塩酸酸性にしてからろ過してだいたい色沈殿 (mp 164~165°C) 1g をえた (文献値³⁾

mp 165°C)。

別法 付加物 (6) 2 g を 5% 水酸化ナトリウム水溶液 50 ml 中に分散させ空気を吹き込みながら 24 hr 煮沸還流した。冷後反応液を塩酸酸性にしてからろ過してだいたい色沈殿 (mp 150~157°C) 1.5 g をえた。ベンゼン-メタノール混合溶媒から再結晶してだいたい色結晶 (mp 160~162°C) をえた。この結晶が化合物 (4) の加水分解でえた化合物 (5) と同一化合物であることを混融試験ならびに IR スペクトルより確認した。元素分析結果; found C: 70.99% H: 3.81%, cal. C: 70.87% H: 3.94%。IR 吸収スペクトル (KBr 法) >C=O 1615 cm^{-1} 。

8. 6-メチルキニザリンのロイコ体 (7) の合成 6-メチルキニザリン (5) (mp 164~165°C) 1 g を水 20 ml, 無水炭酸ナトリウム 1 g の溶液に分散させ 80°C に加熱してハイドロサルファイト 2 g を加えた。1 hr 80°C でかきまぜてから熱時ろ過した。黄色沈殿 (mp 130~132°C) 1 g をえた。

9. 1,4-ジアミノ-6-メチルアントラキノン (1') の合成 ロイコ体 (7) 1 g を 28% アンモニア水溶液 15 ml に入れオートクレーブ中で 110°C で 7 hr 振とうした。冷後ろ過して黄カッ色結晶 (mp 232~234°C) 0.7 g をえた。この結晶 0.7 g をニトロベンゼン 2 ml に入れピリジン 3 滴を加えて 150°C で 15 min かきまぜた。冷後ろ過して紫色結晶 (mp 230~232°C) 0.4 g をえた。カラムクロマトで精製して紫色針状結晶 (mp 232~233°C) をえた。N 分析結果; found 10.8%, cal. 11.0%。

10. 1,4-ジメチルアミノ-6-メチルアントラキノン (2') の合成 ロイコ体 (7) 1 g を 30% メチルアミン水溶液 20 ml に入れ封管中 85°C で 8 hr かきまぜた。冷後析出した黒色沈殿 (mp 176~180°C) 1 g をニトロベンゼン-ピペリジンで酸化した後水蒸気蒸留で溶媒を除いて青色沈殿 (mp 174~180°C) 1 g をえた。カラムクロマトで精製して青色結晶 (mp 213~215°C) をえた。N 分析結果; found 9.78%, cal. 10.0%。

別法 付加物 (6) 1 g, 30% メチルアミン水溶液 15 ml, ピリジン 3 ml を 60~70°C で 10 hr かきまぜた。冷後水を加えてからろ過して黒色沈殿 (mp 194~197°C) 0.9 g をえた。この沈殿はアセトンに赤紫色に溶解したので染料の酸化体とロイコ体の混合と考えられる。そこでこの沈殿 0.9 g を 5% 水酸化カリウム水溶液 20 ml 中に分散させ空気を吹き込みながら 5 hr 煮沸還流した。冷後ろ過して黒色沈殿 (mp 197~202°C) 0.9 g をえた。カラムクロマトで精製して青色結晶 (mp 214~216°C) をえた。この結晶はロイコ体 (7) から合成した

(2') と混融試験ならびに IR スペクトルの結果から同一化合物であることを知った。IR 吸収スペクトル (KBr 法) >NH 3450, >C=O 1640 cm^{-1} 。

11. 1,4-ジエチルアミノ-6-メチルアントラキノン (3') の合成 付加物 (6) 1 g, 70% エチルアミン水溶液 15 ml, ピリジン 3 ml を 50°C で 7 hr かきまぜた。冷後析出した黒色針状結晶 0.7 g を 5% 水酸化カリウム水溶液 20 ml 中に分散させ空気を吹き込みながら 5 hr 煮沸還流した。冷後ろ過して青味黒色沈殿 (mp 197~205°C) 0.7 g をえた。カラムクロマトで精製して青色針状結晶 (mp 207~208°C) をえた。N 分析結果; found 8.92%, cal. 9.09%。

12. 1,4-ジ-n-プロピルアミノ-6-メチルアントラキノン (4') の合成 付加物 (6) 1.2 g, n-プロピルアミン 10 ml, ピリジン 5 ml を 50°C で 8 hr さらに 70°C で 1 hr かきまぜた。冷後析出した青色針状結晶 (mp 148~150°C) 0.6 g をカラムクロマトで精製した。mp 150~152°C。N 分析結果; found 8.53%, cal. 8.34%。

13. 1,4-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチルアントラキノン (5') の合成 ロイコ体 (7) 1 g, n-ブチルアミン 5 ml を空気を窒素ガスとおきかえた封管中に入れ 85°C で 8 hr かきまぜた。冷後希塩酸を加えた後ろ過して黒色沈殿 (mp 135~137°C) 1.1 g をえた。ニトロベンゼン-ピペリジンで酸化した後水蒸気蒸留で溶媒を除いて青色沈殿 (mp 70~85°C) 1.1 g をえた。カラムクロマトで精製して青色針状結晶 (mp 97~98°C) をえた。N 分析結果; found 7.66%, cal. 7.69%。

別法 付加物 (6) 1.5 g, n-ブチルアミン 15 ml, ピリジン 3 ml を 85°C で 5 hr かきまぜた。冷後希塩酸を加えてからろ過して青色沈殿 (mp 60~80°C) 1.9 g をえた。カラムクロマトで精製して青色針状結晶 (mp 97~98°C) をえた。この結晶はロイコ体 (7) からえた染料 (5') と同一化合物であることを混融試験, IR スペクトルから確認した。IR 吸収スペクトル (KBr 法) >NH 3450, >C=O 1640 cm^{-1} 。

14. 1,4-ジ-n-ヘキシルアミノ-6-メチルアントラキノン (6') の合成 付加物 (6) 1.5 g, n-ヘキシルアミン 10 ml, ピリジン 1 ml を 100°C で 7 hr かきまぜた。冷後析出結晶をろ過して青色針状結晶 (mp 98~102°C) 1.6 g をえた。カラムクロマトで精製して青色針状結晶 (mp 104~105°C) をえた。N 分析結果; found 6.51%, cal 6.67%。

15. 1,4-ジシクロヘキシルアミノ-6-メチルアントラキノン (7') の合成 付加物 (6) 1.5 g, シクロヘキシルアミン 16 ml, ピリジン 3 ml を 100°C で 10 hr かき

まぜた。冷後析出結晶をろ過して青色葉状結晶 (mp 223~225°C) 1.6 g をえた。カラムクロマトで精製して青色針状結晶 (mp 224~225°C) をえた。N分析結果; found 6.70%, cal. 6.76%。

16. 1,4-ジアニリノ-6-メチルアントラキノン(8')の合成 ロイコ体 (7) 1 g, アニリン 15 ml, ホウ酸 0.5 g を 100~110°C で 5 hr かきまぜた。冷後希塩酸を加えしばらくかきまぜてからろ過して紺色沈殿 (mp 120~125°C) 1.5 g をえた。この沈殿をニトロベンゼン-ピペリジンで酸化した後水蒸気蒸留で溶媒を除いて青味黒色沈殿 1.5 g をえた。カラムクロマトで精製して緑味青色針状結晶 (mp 193~194°C) をえた。N分析結果; found 6.95%, cal. 6.93%。

17. 1,4-ジエタノールアミノ-6-メチルアントラキノン(9')の合成 ロイコ体 (7) 1.5 g, エタノールアミン 6 ml, *n*-ブタノール 10 ml を 85°C で 7 hr かきまぜた。冷後ろ過して析出した紺色結晶 (mp 190~195°C) 1 g をえた。クロルベンゼンから再結晶して青色結晶 (mp 199~202°C) をえた。N分析結果; found 8.10%, cal. 8.19%。

18. 染料(1')~(8')の精製法¹⁾ 染料 500 mg をベンゼン 200 ml にとかしてアルミナ (200 メッシュ) を高さ 15 cm につめた直径 2.5 cm のガラス管に流し込みさらに 200~300 ml のベンゼンを流してベンゼン溶液を流出させた。この溶液を 10~20 ml に濃縮して染料結晶を析出させた。

III. 染 色

染色はアセテートおよびテトロンについて行った。アセテートは 1% 染め、浴比 1:20, 分散剤としてデモールNを布に対して 1% 用いて 85°C で 1 hr 染色した。テトロンは高温染色機 (田葉井製作所) を用いて染色した。0.5% 染め、浴比 1:50, 分散剤にデモールNを 1%, 浸透剤ペレックス NB (花王石鹼) を 0.5% 用いて 130°C で 1 hr 染色した。染料の吸収極大値, 染色布の色調を表 2 に示した。吸収極大値は日立分光光度計 EPU-2U 型を用いて約 5×10^{-4} mol/l のエタノール溶液について室温で測定した。色調は日本色彩研究所“色の標準” (1954) にしたがった。染着性および各種堅牢度試験結果を表 3 に示した。染着性の判定は 1,4-ジアミノアントラキノンを標準にしてそれよりすぐれているものを 5, 同等のものを 4, やや悪いものを 3, あまり染着しないものを 2 として肉眼で視覚判定した。日光堅牢度はフェードテスター (東洋理化学工業 K.K.) を用いて JIS K 4004 (1956), まさつ堅牢度は学振型試験

表 2

染料	吸 収 極 大 値		染色布の色調	
	$\lambda_{\max}$ m μ	$\epsilon_{\max} \times 10^{-4}$	アセテート	テトロン
(1')	552・590	0.732・0.741	紫	紫
(2')	592・638	1.59・1.82	明るい青	青
(3')	592・638	1.60・1.84	明るい青	青
(4')	592・639	1.64・1.99	明るい青	青
(5')	592・639	1.77・2.23	明るい青	青
(6')	592・639	1.67・2.06	うす青	明るい青
(7')	592・639	1.75・2.19	うす青	うす青
(8')	595・635	1.14・1.23	うす緑味青	緑味青
(9')	590・635	1.24・1.14	こい青	にぶ青

表 3

染料	染 着 性		堅 牢 度 (級)				
			日 光		まさつ	せんたく	昇華
	アセテート	テトロン	アセテート	テトロン	アセテート	アセテート	テトロン
(1')	4	4	>6	3	3	3	3
(2')	4	4	6	2	3	3—4	2—3
(3')	3	4	5—6	2	3—4	5	2
(4')	2	4	5	2	4	5	2
(5')	2	3	5	2	4	5	3
(6')	2	2	4	2	5	5	4—5
(7')	2	2	3	3	3	5	5
(8')	2	2	3	3	3	5	4—5
(9')	5	3	5—6	2	3	4	5

機を用いて JIS K 4009 (1956), せんたく堅牢度は JIS K 4005 乙法 H-2 号 (1956), 昇華は 180°C×1 min でナイロン添布上の汚染を判定した。

IV. 結 果

1. 実験 4. および 7. に記述したように 5,8,9',10'-テトラヒドロ-6-メチルキニザリン (6) の 9',10' 位の水素原子はアルカリ水溶液中で 6,7 位へ転位することがわかった。またこれら 5,6,7,8 位の水素原子は熱アルカリ水溶液中で空気酸化することによって容易に脱水素することがわかった。

2. 1,4-ジアミノ置換-6-メチルアントラキノンの合成は 6-メチルキニザリンのロイコ体 (7) にアミンを反応させて行うのが常法であるが, アミンがアルキルアミンの場合にはナフタザリンとイソブレンの付加物 (6) にアミンを直接反応させて染料を合成することができた。この方法によって染料 (2'), (3'), (4'), (5'), (6'), (7') を収率よく合成した。

3. 融点を対応するメチル基のない 1,4-ジ置換アントラキノンとくらべるとほとんどの染料が低くなっていた。ただ R が *n*-C₃H₇, *n*-C₆H₁₃ のもの (4'), (6') は逆

に高くなっていた。

4. エタノール溶液の吸収スペクトルは 1,4-ジアミノ置換アントラキノン類特有の double-headed peak を示した。 $\lambda_{\max}$ は対応する染料よりすべて短波長側に移っていた。6 位にメチル基を導入すると浅色効果になることがわかった。R が CH_3 より長いアルキル基になっても $\lambda_{\max}$ の位置が変化しないのは 1,4-ジアミノ置換アントラキノンの場合と同じである。

5. 染色布の色調は紫から緑味青であった。アセテート、テトロンに対する染着性は対応する染料と同程度であった。アセテートに対しては R が C_2H_5 以上長くなると染着性が低下したがテトロンに対しては R が $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ でも標準程度の染着性を示した。 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ 基を持った (9') はアセテートを濃色に染色した。

6. アセテート上の日光堅牢度は対応する染料にくらべ若干堅牢になっていた。しかしテトロンに対しては 2~3 級であった。

7. アセテート上でのまさつ堅牢度はアルキル基が長くなるにしたがって若干堅牢になっていた。

8. アセテート上でのせんたく堅牢度は R が H, CH_3 のもの (1'), (2') を除けばすべて 5 級とすぐれてい

た。

9. テトロン上での昇華堅牢度は R が $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $\langle \text{H} \rangle$, $\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ のもの (6'), (7'), (8'), (9') は 4~5 級とすぐれていた。しかし対応するメチル基のない 1,4-ジアミノ置換アントラキノンとの差はみられなかった。

10. メチル基を 2 つ持った 1,4-ジアミノ置換-6,7-ジメチルアントラキノン¹⁾ の対応するものにくらべてみるとアセテート上での日光堅牢度はすぐれていたが逆にテトロン上では悪くなっていた。またアセテート上でのせんたく堅牢度およびテトロン上での昇華堅牢度も良くなかった。

後記 本研究にあたり多くの便宜をあたえられた三菱化成工業株式会社ならびに株式会社大東化学工業所に感謝の意を示します。

文 献

- 1) 森, 井上, 黒木, 小西, 有合化 **23** 263 (1965)
- 2) Diementonski, *Ber.* **33** 1634 (1900)
- 3) Dielerle, *Ber.* **64** 2086 (1931)
- 4) 森, 黒木, 小西, 有合化 **24** 683 (1966)
- 5) Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **39** 2465 (1917)

協会誌専用

フ ァ イ ル

協会誌専用の保存ファイルを準備しております。

ご希望の方は実費でお頒け致します故代金を添えてお申込み下さい。

定 価 1 部 150 円 (12 冊綴り)

送 料 1 部 70 円