(昭和45年12月21日受理)

ビス置換 4, 4'-ジアミノスチルベン-2, 2'-ジスルホン 酸ナトリウム誘導体水溶液のケイ光性と光安定性[†]

山下 芳 男*

Fluorescence and Photostability of Aqueous Solution of Bis-substituted
Derivatives of Sodium 4, 4'-diaminostilbene-2, 2'-disulfonate.

Studies of Fluorescent Whitening Agents. (Part III.)

Yoshio YAMASHITA*

Among bis-substituted derivatives of sodium 4, 4'-diaminostilbene 2, 2'-disulfonate (1), the following types of fluorescent whitening agents were synthesized: acylamide type (3; with an unconjugated substituent group adjacent to the carbonyl group, (3)-a; with a conjugated substituent group, (3)-b), ureide type (5), triazinylamino-type (8), and naphthotriazole type (10).

Solution of each derivative of 1.00×10^{-5} mol/l was irradiated at $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ for one hour under UV light (360 m μ). The UV absorption and fluorescence spectra of the solutions were also examined before and after the irradiation.

Results: In view of fluorescence intensity and stability to light in solution, these derivatives were classified into three types.

1. Derivatives whose fluorescence intensity increases with the value of $\epsilon_{\max}$, but with poor photostability... (3)-a, (5), (8).
2. Derivatives whose fluorescence intensity and the value of $\epsilon_{\max}$ are both large, and with good photostability... (10).
3. Derivatives whose fluorescence intensity is very poor considering the value of $\epsilon_{\max}$, but with good photostability... (3)-b.

概 要

4, 4'-ジアミノスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸ナトリウム (1) を基本体とするビス置換ケイ光増白剤において、アシルアミド型 (3) (カルボニル基に隣接して非共役系置換基をもつものを (3)-a, 共役系置換基をもつものを (3)-b とする), ウレイド型 (5), トリアジニルア

ミノ型 (8) およびナフトトリアゾール型 (10) をそれぞれ合成した。各試料の 1.00×10^{-5} mol/l の水溶液に $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ でブラックライト (360 m μ) を1時間照射し、照射前後の溶液の紫外吸収およびケイ光スペクトルを測定した。

その結果、これらの試料をケイ光性と光安定性の観点から次の三つの型に分類した。

1. $\epsilon_{\max}$ の値の増加とともにケイ光強度が増加するが、光安定が悪いもの... (3)-a, (5), (8).
2. 1. と同様にケイ光強度が増加し、光安定性も良いもの... (10).

[†] ケイ光増白剤に関する研究 (第3報)

* 高知大学文理学部化学教室 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Literature and Science, Kōchi University, ()

3. 照射光の吸収に対してケイ光強度が著しく小さいが、光安定性は良いもの…(3)-b。

I. 緒 言

4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウム (1) (以下 DAS) は、黄色直接染料の原料として既に 19 世紀の終りには製造されていたが、1940 年頃からケイ光増白剤の基本体として使用されはじめて以来、現在でもセルロース繊維を対象とするほとんどすべてのものがこの型に属し、生産量も多く、工業的に重要な地位にある¹⁻²⁾。

スチルベンのエタノール溶液が紫外線を吸収して光変化するが 1940 年に G.N. Lewis ら³⁾ によって報告されて以来、これに関する多くの研究がある⁴⁾。DAS を基本体とするスチルベン系ケイ光増白剤の水溶液においても類似の光変化が予想される。事実、これらの増白剤水溶液を暗所に保存すれば安定であるが室内の散光下に放置したものは紫外線吸収スペクトルが変化しケイ光性と染着性が減少することがわかった。増尾ら⁵⁾ は基本体および数種の増白剤について、野口ら⁶⁾ は一種の増白剤についてこのことに関して報告し、増尾らはその原因は基本体のスチルベンの紫外線によるトランス-シス光異性化によるものであるとしている。また、H. Theidel ら^{7,8)} は多くの増白剤についてクロマトグラフィーを主とする研究でこれに関して報告している。

著者は前報⁹⁾ で DAS のビス置換アシルアミド型ケイ光増白剤において、その水溶液のケイ光強度と光安定性とが置換基の種類により著しく変化することを報告した。本報ではさらに、DAS を基本体とする代表的ビス置換型ケイ光増白剤としてウレイド型、トリアジニルアミノ型およびナフトトリアゾール型のそれぞれ数種の試料を合成し、その水溶液の紫外線照射前後の吸収およびケイ光スペクトルを測定した結果ケイ光性と光安定性に関するいくつかの知見を得たので報告する。

II. 実験方法

合成実験は直射日光を避け、着色合成樹脂板で囲んだ場所で行ない、溶液の調製その他の実験はすべて暗室で試料に対して光化学的に安全な光源のもとで行なった。また試料水溶液 (pH≒6.4) はすべて 1.00×10^{-5} mol/l の濃度とした。

1. 合成 DAS は供試品 (日本化薬株式会社) を食塩で 3 回塩析し、約 10% の水溶液として 0.01 モルの実験規模で用い、それぞれの型の標準合成法に準じて合成を行なった。主要試薬の使用量は DAS に対するモル比で示した。また未反応 DAS の検出は反応液の一部をジアゾ化し R 酸とカップリングさせて発色させる方法によった。塩析は反応液の 10~20 w/v% の食塩で 2 回以上行ない最終口塊は飽和食塩水で洗浄、50~60°C で約 17 時間減圧乾燥後粉碎した。

i. アシルアミド型 前報⁹⁾ による。すなわち、炭酸ナトリウムの存在下、10°C の DAS 水溶液に酸塩化物 (2) を滴下し微アルカリ性で反応後、塩析または水から再結晶して目的物 (3) を得る。

ii. ウレイド型 文献¹⁰⁾ を参考にして下記の標準合成法にしたがった。

40°C の DAS 水溶液にイソシアヌ酸 (4) 2.5 モル比を約 30 分で滴下し、同温度で DAS が検出されなくなるまでかきまぜ (内容物が粘稠なときは適量の水を追加) 0°C に冷却、口過、口塊は少量のエーテルで洗浄後適量の熱湯に溶解、80°C で熱口過して不溶解物を除き、塩析、乾燥、粉碎して目的物 (5) を得る。

iii. トリアジニルアミノ型 既報¹¹⁾ を参考にして下記の標準合成法にしたがった。

iv. ナフトトリアゾール型 文献¹²⁾を参考にして下記の標準合成法にしたがった。

常法によって DAS をテトラゾ化し、2-アミノナフタリンスルホン酸 (No. 24 では 5,7-ジスルホン酸, No. 25 では 6-スルホン酸) ナトリウムとカップリングして得たビスアゾ化合物 (9) の口塊を、水 350 ml に溶解、40°C で 28% アンモニア水 17 ml (25 モル比) を、70°C で結晶硫酸銅 12.6 g (5 モル比) を水 30 ml に溶かしたものをそれぞれ滴下、95°C で約 8 時間還流、80°C で熱口過、塩酸で中和 (pH≒6.5)、塩析、口過、乾燥し

2. 紫外線照射 前報⁹⁾と同様の方法によった。すなわち、内容 700 ml の光化学実験用フラスコに 1.00×10^{-5} mol/l の試料溶液 500 ml を入れてかきまぜながら $\pm 0.2^\circ\text{C}$ に保ち、光量を調節したブラックライト (310~400 m μ , エネルギー極大 360 m μ) で内部照射し、一定時間ごとに試料溶液 4 ml を取り出して測定した。前報の実験で、晴天下室内散光で外部照射したときも吸収スペクトルの変化はブラックライトの場合とほぼ同様であったので本報では照射光源はブラックライトのみによった。

i. 吸収スペクトル 日立自記分光光度計 EPS 3 T を用いた。測定用光源紫外線による影響は光安定性の悪い試料においても認められなかった。

ii. ケイ光スペクトル ケイ光強度の測定には日立分光ケイ光光度計 204 を用いた。光源にはキセノンランプを分光せずに一次フィルター UVD-25 (東芝) を通して使い、二次フィルターとして UV-39 (東芝) を用いて全ケイ光量を測定した。測定用光源紫外線による試料溶液の光変化を防ぐため直径 6 mm の穴を中心に持つ絞り板を一次フィルターに重ねて用いた。標準溶液には試料中の光安定性の良い No. 25 を用いた。極大ケイ光波長の測定には日立分光ケイ光光度計 MPF 2 A を用いた。

1. 合成 II. 1 の標準合成法によって合成して得た試料の合成結果を表 1 に示す。

表 1 合 成 結 果

試料			収率 ^{*1} (%)	元素分析値 (計算値 ^{*2} ×染料分/100)			組成 (%)		
No.	型	置換基		C(%)	H(%) ^{*6}	N(%)	染料分 ^{*3}	食塩分 ^{*4}	水分 ^{*5}
14	ウ	X: -C ₂ H ₅	66	31.05 (31.1)	2.96 (2.86)	7.13 (7.24)	71.9	21.4	9.1
15	レ	<i>m</i> -C ₄ H ₉	88	28.03 (28.0)	2.92 (2.94)	5.33 (5.45)	59.6	37.0	3.4
16	イ		77	43.29 (43.3)	2.77 (2.85)	7.15 (7.21)	84.0	9.4	6.6
17	ド (5)		74	32.45 (32.5)	1.92 (1.94)	5.59 (5.41)	69.6	25.4	5.0
18	ト	$\left\{ \begin{array}{l} \text{X: } -\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Y: } -\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} \right.$	86	28.59 (28.6)	2.42 (2.27)	11.17 (11.11)	57.7	39.1	3.2
19	リ	$\left\{ \begin{array}{l} \text{X: } -\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Y: } -\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 \end{array} \right.$	80	29.57 (29.6)	2.66 (2.60)	10.46 (10.35)	59.2	27.6	13.2
20	ジ ニ	$\left\{ \begin{array}{l} \text{X: } -\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Y: } -\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{Na}^{(m)} \end{array} \right.$	80	28.60 (28.6)	2.03 (1.99)	9.22 (9.10)	61.7	25.0	13.3

No.	試料		収率 ^{*1} (%)	元素分析値 (計算値 ^{**} ×染料分/100)			組成 (%)		
	型	置換基		C(%)	H(%)	N(%) ^{**6}	染料分 ^{*3}	食塩分 ^{*4}	水分 ^{*5}
21	ル	X: $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}(\text{m})$ Y: $-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$	79	18.61 (18.6)	1.43 (1.39)	7.32 (7.24)	46.4	42.3	11.3
22	ミ	X: $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}(\text{m})$ Y: $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	84	23.77 (23.8)	2.02 (1.99)	8.36 (8.32)	57.6	36.7	5.7
23	ノ (8)	X: $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}_2(\text{p})$ Y: $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	82	34.37 (34.4)	3.15 (3.17)	14.02 (14.02)	82.3	12.9	4.8
24	ナフト 10	X: $-(\text{SO}_3\text{Na})_2(5, 7)$	40	24.13 (24.1)	0.96 (0.95)	4.83 (4.96)	66.6	19.7	13.7
25	トリ (10)	X: $-\text{SO}_3\text{Na}(6)$	61	28.70 (28.7)	1.39 (1.25)	5.94 (5.78)	63.4	20.6	16.0

*1 DAS 基準

*2 それぞれの型の誘導体としての計算値

*3 炭素基準: (炭素の分析値/炭素の計算値)×100

*4 モール氏法による測定値

*5 100-(染料分+食塩分)

*6 上段の値は分析値から水分中の水素を差引いた値

2. ケイ光性と光安定性 表1 (アシルアミド型 (3) では前報⁹⁾) の染料分に基いて調製した 1.00×10^{-5} mol/l の DAS (純度はジアゾ分析値による) および染

料水溶液 (以下原液) に $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ で II.2 の方法で紫外線を1時間照射した。照射前後の吸収およびケイ光スペクトルの測定結果を表2に示す。

表2 紫外線照射結果

No.	試料		吸収スペクトル					ケイ光スペクトル			光安 ^{*5} 定性
	型	置換基	照射前		照射後			照射前		照射後	
			$A\lambda_{\text{max}}$ (m μ)	ϵ_{max} ($\times 10^{-4}$)	$A\lambda_{\text{max}}$ (m μ)	isp ^{*1} (m μ)	変化率 ^{*2} (%)	FI ^{*3}	$F\lambda_{\text{max}}$ ^{*4} (m μ)	FI ^{*3'}	
1	DAS	—	340	2.95	328	290	57	1.4	445	0.53	×
2	ア	X: $-\text{CH}_3$	329	3.95	312	286	73	2.4	408	0.29	×
3		$-n-\text{C}_7\text{H}_{15}$	330	"	"	"	68	3.3	"	0.34	×
4	シ	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	"	4.10	314	"	75	3.7	"	0.40	×
5	ル	$-\text{H}$	"	4.00	315	"	70	"	"	0.46	×
6	ア	$-\text{C}_6\text{H}_5$	338	4.89	338	—	2	0.07	416	0.07	○
7	ミ	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3(\text{o})$	"	4.95	"	—	3	0.15	418	0.16	○
8		$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3(\text{p})$	"	"	"	—	"	0.17	420	0.19	○
9	ド	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}(\text{o})$	333	4.80	333	—	4	0.10	413	0.12	○
10	(3)	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}(\text{m})$	338	5.05	338	—	$\div 0$	0.05	414	0.04	○
11		$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}(\text{p})$	"	4.79	"	—	"	0.04	417	0.04	○
12		$-\text{CH}=\text{CH}_2$	342	4.43	342	—	"	0.07	418	0.07	○
13		$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	355	6.12	355	—	"	0.08	419	0.08	○
14	ウ	X: $-\text{C}_2\text{H}_5$	335	3.80	320	289	72	3.5	418	0.45	×
15	レ	$-n-\text{C}_4\text{H}_9$	"	3.72	"	"	74	"	"	0.46	×

No.	試 料	置 換 基	吸 収 ス ペ ク ト ル					ケ イ 光 ス ペ ク ト ル			光安 ^{*5} 定性
			照 射 前		照 射 後			照 射 前		照 射 後	
			$A\lambda_{\max}$ (m μ)	$\epsilon_{\max}$ ($\times 10^{-4}$)	$A\lambda_{\max}$ (m μ)	isp ^{*1} (m μ)	変化率 ^{*2} (%)	FI ^{*3}	$F\lambda_{\max}$ ^{*4} (m μ)	FI ^{*3'}	
16	イ		337	4.74	320	296~8	65	6.0	418	1.1	×
17	(5)		"	4.77	"	"	70	6.2	"	1.2	×
18	ト	X: -NH- Y: -NHC ₂ H ₄ OH	348	5.70	330	296~8	74	28	433	5.4	×
19	リ	X: -NH- Y: -N(C ₂ H ₄ OH) ₂	"	5.22	"	299~301	69	26	"	5.6	×
20	ジ	X: -NH- Y: -NH-	"	5.40	"	302	72	34	"	5.2	×
21	ニ	X: -NH- Y: -NHC ₂ H ₄ OH	"	5.42	328	305	70	29	"	6.8	×
22	ル	X: -NH- Y: -N(C ₂ H ₄ OH) ₂	349	5.57	330	302	67	30	"	7.2	×
23	ア	X: -NH- Y: -N(C ₂ H ₄ OH) ₂	348	5.24	332	304	69	37	442	5.1	×
24	ミ	X: -NH-	377	8.62	377	—	3	117	457	92	○
25	ノ	X: -SO ₃ Na (6)	379	8.07	379	—	2	100	458	93	○
25	トル										
25	リ										
25	(10)										

*1 等吸収点波長

*2 (照射前後の吸光度の差/照射前の吸光度) $\times 100$ 。ただし吸光度は $A\lambda_{\max}$ における測定値。

*3 No. 25 のケイ光強度を 100 としたときの比ケイ光強度

*3' No. 6~13 では照射前の試料と比較した補正計算値

*4 未補正

*5 変化率 4% 以下を ○, 0.57% 以上を×

i. 吸収スペクトル 原液の極大吸収スペクトル $A\lambda_{\max}$ の値はおよそ

(3) の X が非共役系 (No. 2~5) < (3) の No. 9 < (5) の X が非共役系 (No. 14, 15) < (5) の X が共役系 (No. 16, 17) $\approx$ (3) の X がフェニル共役系 (No. 6~11, ただし No. 9 を除く) < DAS < (3) の No. 12 < (8) (No. 18~23) < (3) の No. 13 < (10) (No. 24, 25)

の順に大きくなった。

すなわち, DAS のアミノ基の水素の一つが隣接カルボニル基で置換された場合 $A\lambda_{\max}$ の値は DAS より概して小さくなったが, その浅色の効果はアシルアミド型 (3) の置換基 X が非共役系, ウレイド型 (5) の X が非共役系, (5) の X が共役系, (3) の X がフェニル共役系の順に小さくなった。No. 9 についてはカルボニル基に対する塩素原子のオルト効果が推測される。(3) の X にビニル基が共役した No. 12 では DAS よりわずかに深色

的になり, スチリル基の共役した No. 13 では $A\lambda_{\max}$ は大きく長波長側に移動した。

DAS のアミノ水素の一つが s-トリアジン誘導体で置換されたトリアジニルアミノ型 (8) ではいずれも深色的となり, $A\lambda_{\max}$ は DAS より 8~9 m μ 大きくなったが s-トリアジン核の置換基 X および Y の種類による差はほとんど認められなかった。

ナフトトリアゾール型 (10) では $A\lambda_{\max}$ は著しく大きく, DAS より 77~79 m μ も長波長側に移動した。この型は DAS のアミノ水素一つ of 置換型である他の三つの型と異なり, トリアゾール環がスチルベン核とナフタリン核との間における π 電子の非局在化に大きく働いているものと考えられ, 後で述べるようにケイ光性と光安定性の観点から特殊なグループをなすものと考えられる。

$\lambda_{\max}$ における分子吸光係数 $\epsilon_{\max}$ の値は, およそ DAS < (5) の X が非共役系 < (3) の X が非共役系 <

No. 12<(5)のXが共役系<(3)のXがフェニル共役系<(8)<No. 13<(10)

の順に大きくなった。 $\lambda_{\max}$ の大きさの順位と比較して、DASが最低となったことおよび $\epsilon_{\max}$ の小さいもので若干の順位の変化が見られるが、値の大きいものでは $\lambda_{\max}$ の場合と同じ順に増加した。

原液に紫外線を照射した場合、吸収スペクトルが著しく変化するものとほとんど変化しないものとがあった。前者の代表例としてNo. 14を図1に、後者の代表例としてNo. 6およびNo. 25をそれぞれ図2および3に示す。

図1 試料 No. 14 の水溶液の UV 吸収スペクトル
() 内の数字は紫外線照射時間(分)を示す(以下同様)。

図2 試料 No. 6 の水溶液の UV 吸収スペクトル

図3 試料 No. 25 の水溶液の UV 吸収スペクトル

図1において、紫外線照射時間と共に $\lambda_{\max}$ および吸光度の値を減じながらスペクトルが変化し、約1時間でほぼ平衡状態に達した。また、それぞれ等吸収点を持ち照射時間と共に短波長側に新たなピークが観察された。

紫外線照射により吸収スペクトルが著しく変化するもの(表2の変化率が57%以上)は

DAS, (3)のXが非共役系, (5)および(8)の各試料で、これらはいずれも図1と類似の変化を示し(DASおよびNo. 2については前報⁹⁾を参照)それぞれ、平衡状態における $\lambda_{\max}$ が312~332 mμの間に、等吸収点波長が286~304 mμの間に存在する。吸収スペクトルの変化が少ないもの(変化率が4%以下)は(3)のXが共役系および(10)の各試料であった。

ii. ケイ光スペクトル 原液の比ケイ光強度FIの値は、およそ

(3)のXが共役系<DAS<(3)のXが非共役系=(5)のXが非共役系<(5)のXが共役系<(8)<(10)

の順に大きくなった。

一般にこの種の有機化合物がケイ光性を持つためには環状 π 電子系における共役系 π 電子の移動性が重要視され、励起光を吸収しやすく吸収した励起エネルギーを能率よくケイ光輻射する必要がある。この実験に用いた試料の $\lambda_{\max}$ 330~379 mμにおける光の吸収は非局在化 π 電子の π - π^* 遷移に対応するもので、一般に共役系が長くなると π 電子は移動しやすく $\lambda_{\max}$ は大きくなり励起光を吸収しやすく $\epsilon_{\max}$ も大きくなる。DASおよびそのビス置換誘導体である各試料においてFIは、(3)のXが共役系のものを除き、およそ $\epsilon_{\max}$ の増加に応じ

て大きくなっており、これらの試料の励起エネルギーのケイ光輻射過程はほぼ類似したものと考えられる。

カルボニル基は発ケイ光性に対し一般に悪い影響を示す場合が多いが、アミド基は共役系の部分的連結に役立つので発ケイ光性になり得るとされている¹³⁾。(3)のXが非共役系のもの(No. 2~5)はDASよりFIが大きく、発ケイ光性として作用しているが、Xが共役系のもの(No. 6~13)は $\epsilon_{\max}$ の値に対してFIが著しく小さい。紫外線照射前後の吸収およびケイ光スペクトルの変化が少ないことも考えあわせて、後者の励起エネルギーの失活過程は他の型と異なり、無輻射失活の確率が著しく大きいものと考えられる。

ケイ光の極大吸収波長 $F\lambda_{\max}$ の値は、およそ

(3)のXが非共役系 < (3)のXが共役系 $\approx$ (5) < (8) < DAS < (10)

の順に大きくなった。

紫外線照射によりFIが著しく変化するものと変化しにくいものとのグループ別はiの吸収スペクトルの変化の場合と同じであった。

i および ii の、試料溶液の紫外線照射前後の吸収およびケイ光スペクトルの変化を総合して、これらの試料はケイ光性と光安定性との観点から次の三つの型に分けることができる。

1. $\epsilon_{\max}$ の値が増加するとケイ光強度も増加するが、光安定性が悪いもの…アシルアミド型(3)の置換基Xが非共役系のもの、ウレイド型(5)およびトリアジニルアミノ型(8)。

2. $\epsilon_{\max}$ の値およびケイ光強度とも大きく、光安定性も良いもの…ナフトリアゾール型(10)。

3. $\epsilon_{\max}$ の値の大きさの割にはケイ光強度が著しく小さいが、光安定性が良いもの…アシルアミド型(3)のXが共役系のもの。

1. および 2. の型に属するものは、 $\epsilon_{\max}$ の増加と共に

にFIが増加しており、励起光の吸収に応じたケイ光輻射を示すが、1. ではケイ光輻射と共にトランス-シス異性化と思われる光化学変化が比較的大きな速度で起り、紫外線照射時間の増加と共にケイ光強度が急激に減少するものと考えられる。2. では1. よりも光異性化が起りにくく良い光安定性を示し、トリアゾール環がそのために効果的に働いているものと推測される。3. は励起エネルギーの無輻射失活の確率が極めて大きく、相対的にケイ光輻射および光異性化の確率は小さく、FIが著しく小さいが光安定性は良いものと考えられる。

付記 本研究に対してご助言を賜った東京工業大学教授岡崎光雄博士、試薬の提供および元素分析をしていた日本化薬株式会社に深謝申し上げる。また実験の一部を担当された丸中照義および蒲原康裕の両君に謝意を表する。

文 献

- 1) 岡崎光雄, 有合化 **20** 1073 (1962)
- 2) 大久保一郎, 染色工業 **12** 505 (1964)
- 3) G.N. Lewis, D. Lipkin, T.T. Magel, *J. Am. Chem. Soc.* **62** 2973 (1940)
- 4) たとえば, 外山修, “光化学とその応用” p. 71 化学増刊 20, 化学同人 (1965)
- 5) 増尾富士雄, 木村善男, 工化 **62** 113 (1959)
- 6) 野口為彦, 前川清二, 有合化 **20** 120 (1962)
- 7) H. Theidel, *Melliand Textilber* **45** 514 (1964)
- 8) H. Theidel, G. Schmidt, *J. Chromatog.* **27** 413 (1967)
- 9) 山下芳男, 有合化 **28** 1025 (1970)
- 10) General Aniline & Film Corp., *USP* 2,676,982 (1954)
- 11) 山下芳男, 有合化 **28** 528 (1970)
- 12) Bayer, *BP* 683,895 (1952); Allied Chem. Corp., *USP* 2,867,617 (1959); Dobás, C. A. **53** 15502 (1959)
- 13) 吉田善一, 小田良平, 有合化 **9** 230 (1951)