(昭和46年8月18日受理)

4,4'-ビス(2-アニリノ-4-モノエタノールアミノ-1,3,5-トリアジン-6-イルアミノ)-スチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウム水溶液の光化学反応†

山下 芳 男*

Photochemical Reaction of Aqueous Solution of Sodium 4,4'-bis(2-anilino-4-monoethanolamino-1,3,5-triazin-6-ylamino)-2,2'-Stilbene Disulfonate

Studies of Fluorescent Whitening Agents Part IV.

Yoshio YAMASHITA*

A 1.5×10^{-4} M solution of *trans*-sodium 4,4'-bis(2-anilino-4-monoethanolamino-1,3,5-triazin-6-ylamino)-2,2'-stilbene disulfonate (2) was irradiated at $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ with UV light ($360\text{ m}\mu$), and the changes of the UV absorption spectra, fluorescence intensity, and TLC were examined. After a solution of (2) reached a photostationary state, cotton fabrics were dyed repeatedly, and a photochemical product was obtained from the residual solution. A solution of *trans*-4,4'-diaminostilbene-2,2'-di-sulfonate (1) was irradiated with UV light ($360\text{ m}\mu$), and a photochemical product was separated by fractional precipitation. NMR spectra proved that this product was *cis*-(1). *Cis*-(2), which was synthesized from *cis*-(1), was proved to be identical with the product of irradiation of *trans*-(2), by comparing their UV, IR, NMR spectra and TLC. When irradiated with UV light under the same conditions, the photochemical product of *trans*-(2) reached a photostationary state with the same composition as in the case of *trans*-(2): *cis* 88%, *trans* 12%. The composition of the photostationary state was dependent on the wavelength of the light irradiated. It is to be presumed, from the NMR and UV spectra, that the photochemical product of *trans*-(2) was not a dimerization or cyclization product.

It was concluded from the processes described above that solutions of (2) undergo *cis-trans* isomerization upon irradiation.

† ケイ光増白剤に関する研究 (第4報)

* 高知大学文理学部化学教室()

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

概 要

首題のトランス体染料(2)の $1.5 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ の水溶液に紫外線 ($360\text{ m}\mu$) を $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ で照射し, UV 吸収スペクトル, ケイ光強度および TLC の変化をしらべ

た。光定常状態に達した(2)の溶液中でモメン布をくりかえし染色し、染色残液から光化学反応生成物を得た。トランス-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)の溶液に紫外線(360m μ)を照射し、光化学反応生成物を分別沈殿により分離しこのものがシス-(1)であることをNMRスペクトルから確認した。シス-(1)から合成したシス-(2)とトランス-(2)の光反応生成物とをUV, IR, NMRスペクトルおよびTLCによって同定した。トランス-(2)の光化学反応生成物の溶液を前と同じ条件で紫外線照射すると、トランス-(2)のときと同じ組成(シス88%, トランス12%)の光定常状態に達した。光定常状態の組成は照射光の波長に依存した。NMRおよびUVスペクトルからトランス-(2)の光化学反応生成物は二量化またに環化反応生成物とは考えられない。

以上の結果から、(2)の水溶液の光化学反応はシス-トランス異性化であることを確認した。

I. 緒 言

前報¹⁾で4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウム(DAS)(1)のビス置換誘導体の水溶液のケイ光性と光安定性について報告し、光安定性のきわめて悪いグループの存在することについて述べた。これらはいずれも紫外線照射によりUV吸収スペクトルにおいて、それぞれ等吸収点(isp)を持ちながら長波長部($\lambda_{\max}$ 329~349m μ)の吸収が減少し、新たに短波長部の吸収が増大しやがて光定常状態に達した。またこの変化に応じてケイ光強度も減少した。DASおよびこれらの数種に関してはすでに増尾ら²⁾の研究があり、その変化はシス-トランス光異性化反応によるものであると報告されている。

DASの母体であるスチルベンの溶液のシス-トランス光異性化反応に関しては相当古くから多くの研究がある³⁾。さらに、シス体からは環化反応によりジヒドロフェナントレンを経て酸素またはヨウ素により脱水素されてフェナントレンを生成すること⁴⁾、およびトランス体から二量化反応によりテトラフェニルシクロブタンを生成すること⁵⁾が知られている。

近年、スチルベン系ケイ光増白剤と同様に分子中にエチレン結合を持つベンズオキサゾリルエチレン系ケイ光増白剤の溶液の光化学変化がシス-トランス異性化であると報告され⁶⁾、さらに溶液および高分子膜中の光退色過程の速度論的研究が続けられている⁷⁻¹⁰⁾が、大久保ら¹¹⁾は同系統のものの溶液の光化学変化が二量化反応であると報告している。また梅本ら^{12,13)}はクマリン系ケイ

光増白剤の溶液が光二量化反応することを認め、それが光退色の原因であると報告している。

前報¹⁾の光安定性の悪いグループにおいて、その原因は増尾ら²⁾の研究結果から推察して、紫外線によるトランス $\rightarrow$ シス光異性化によるものと思われ、H. Theidelら^{14,15)}もクロマトグラフィーを主とする研究においてこのことを支持している。しかし、上で述べたようにスチルベンにおいて異性化以外の反応が認められ、またスチルベン系ではないが同じくエチレン結合を持つ数種のケイ光増白剤において二量化反応が認められているので、前記グループの光安定性の悪い原因の追究と今後の研究の必要上からその確認を行なった。代表物質として、現在モメン用に最も重要なビストリアジニル型のうち先に野口ら¹⁶⁾の研究で用いられたものと同じ構造(2)の精製品¹⁷⁾を用いた。

II. 実験結果と考察

1. シス-DASの分別と確認 増尾ら²⁾とほぼ同様の方法でシス-DASを分別した。すなわち、精製DAS(供試品の水溶液を活性炭で精製、食塩およびエタノールでそれぞれ数回塩析後、減圧乾燥。純度85.5%少量の水および食塩を含む)30gを200mlの水に溶かし、フラスコに入れ、3cmの距離から室温でブラックライト(東芝製20ワット, 360m μ)で16日間照射して得た光定常状態溶液を活性炭処理後、濃塩酸を加えて分別沈殿し、ペーパークロマトグラフィー(円形法, 溶媒水)においてクロマトグラム上に紫外線を照射して非ケイ光性(ただしろ紙上で検出用紫外線によりトランス体となりケイ光を発する)部分を集めて水に溶解後、エタノールで塩析、ろ過、減圧乾燥してシス-DASと思われる粉末7.9gを得た。収率26%。

元素分析結果	C	H	N
分析値(%)	34.74	2.75(2.53 ^{*2)})	5.80
補正計算値 ^{*1)} (%)	34.74	2.56	5.79

^{*1)} (1)としての値(III.4参照, 以下同様)

^{*2)} 試料中の水分の元素を差引いた値(III.4参照以下同様)

純度85.5%, 食塩分12.5%, 水分2.0%。

IR スペクトルの測定 (KBr) において原料 DAS では 975 cm^{-1} にトランス体 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ の δ_{CH} (面外) と考えられる中程度の, 分別 DAS では 1395 cm^{-1} に $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ の δ_{CH} (面外) と考えられる弱いそれぞれの特性吸収が見られた。

原料 DAS および分別 DAS の NMR スペクトルを図 1 の (c) および (b) に示す。(a) は比較物質として選んだ 4-アミノトルエン-2-スルホン酸 (ATS, 純度

99.8%) のナトリウム塩のスペクトルである。

図 1 の (a) において $\delta: 2.48(\text{ppm}, \text{以下略})(3\text{H}, \text{s})$ にメチル基の水素, $\delta: 6.81(1\text{H}, \text{d}, \text{d}, \text{J}: 8.5\text{ cps (以下略)}, 2.5)$ に Hb, $\delta: 7.13(1\text{H}, \text{d}, \text{J}: 8.5)$ に Ha, $\delta: 7.26(1\text{H}, \text{d}, \text{J}: 2.5)$ に Hc の, (b) において $\delta: 6.37(1\text{H}, \text{d}, \text{d}, \text{J}: 8.5, 2.5)$ に Hb, $\delta: 6.82(1\text{H}, \text{J}: 8.5)$ に Ha, $\delta: 7.02(1\text{H}, \text{s}, \text{Hc}=\text{c シス})$ に Hd, $\delta: 7.29(1\text{H}, \text{d}, \text{J}: 2.5)$ に Hc, (c) において $\delta: 6.95(1\text{H}, \text{d}, \text{d}, \text{J}: 8.5, 2.5)$ に Hb, $\delta: 7.33(1\text{H}, \text{d}, \text{J}: 2.5)$ に Hc, $\delta: 7.70(1\text{H}, \text{d}, \text{J}: 8.5)$ に Ha, $\delta: 7.73(1\text{H}, \text{s}, \text{Hc}=\text{c トランス})$ に Hd の, それぞれ相当するプロトンシグナルが測定された。 $\delta: 4.63(\text{s})$ のシグナルはいずれも水によるものである。

Hc はシャヘイ効果の変化を受けにくい位置にありいずれの場合もほぼ同じ δ 値を示すが, Ha のシグナルは (b) の分別 DAS がシス体であるとすれば両フェニル基のオルト水素同志の立体障害のため両ベンゼン核は平面構造が取れないから, そのシャヘイ効果のため (a) の場合よりも高磁場にシフトし, (c) のトランス体では平面構造を取り得るため低磁場にシフトしたものと考えられる。Hb のシグナルも (b) では (a) より高磁場に, (c) では (a) よりわずかに低磁場にシフトしている。Hd はそれぞれ鋭いシングレットシグナルとして観察されるが, Ha の場合と同様に (b) では (c) よりも $\Delta\delta=0.71$ だけ高磁場にシフトしたものと考えられる。

これらの測定結果は各分子の立体構造の特徴をよく示したものと理解できる。したがって IR および NMR スペクトルの測定結果から, 原料 DAS はトランス体で, 分別 DAS はシス体であることが確認された。

2. 染料の光化学変化

i. 紫外線照射 (2) の精製染料(トランス体)の $1.5 \times 10^{-4}\text{ mol/l}$ の水溶液 2 l に $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ で紫外線 (ブラックライト, $360\text{ m}\mu$, 既報¹⁷⁾ 参照) を内部照射した (III. 1)。照射時間による試料溶液の UV スペクトル, 濃度, ケイ光強度および TLC の変化をそれぞれ図 2, 3, 4 および 5 に示す。UV スペクトルの測定には試料溶液はそのまま (1 cm のセル中 9 mm のスペーサーを用いて), TLC では濃縮して (III. 5), ケイ光強度の測定には水で 100 倍にうすめて (未照射試料を 100 とする比ケイ光強度 (FI) で示す) 用いた。

図 2 において UV スペクトルの変化は野口ら¹⁸⁾ の結果とほぼ同様であった。すなわち, 照射時間とともに 298, 250 および $237\text{ m}\mu$ 付近に isp を持ちながら長波長側 ($\lambda_{\text{max}} 348\text{ m}\mu$) の吸光度が減少し, 短波長側 ($260 \sim 270\text{ m}\mu$) に新たな山を生じながら 2 時間照射後にはほぼ光定常状態に達した。続けて 100 時間照射してもスペ

図 1 NMR スペクトル (溶媒 D_2O , 標準 DSS)
 (a) ATS (ナトリウム塩) (42mg/0.3 ml, 35°C)
 (b) 分別 DAS (シス体)
 (c) 原料 DAS (トランス体)

図2 UVスペクトルの変化

図3 濃度の変化

クトルの変化は認められなかった。図3において Ct (348 mμ における吸光度から求めたトランス体染料濃度) の値は照射時間とともに減少しやがて一定値に達した。図4における FI の変化も Ct と類似の変化を示した。図5において未照射試料ではケイ光性スポット (a) (トランス体) のみであるが紫外線照射によりスポット (b) (はじめ非ケイ光性であるがクロマトグラム上で検出用紫外線の照射により変化してケイ光性となる) を生じ、(a) の減少とともに (b) が増大し 20 分照射後には (b) が (a) より多くなりやがて両スポットのケイ光強

図4 FI の変化

図5 TLC の変化 (a) トランス体 (b) シス体 ※ 光化学反応生成物

(ケイ光の強弱はスポット内の黒点の多少で示す)

度の相対関係はほぼ一定となる。光定常状態に達した溶液を暗室で、室温で長時間放置、または 90℃ で 3 時間かきまぜても UV スペクトルの変化が認められず、この反応は明らかに光化学反応である。

図2の長波長側の吸収は共役エチレン結合の $\pi-\pi^*$ 遷移に対応するものであるから、トランス体染料が紫外線照射によってシス体に変化すればシス体分子は両フェニル基のオルト水素同志の立体障害のため平面構造が取れず共役が阻害され長波長側の吸収はいちぢるしく減少するはずである。また一般に環状共役電子系有機化合物に

において共役系が短くなるとケイ光性が減少することが知られている。したがって染料水溶液がトランス→シス光異性化したとすれば図2~5の結果はよく説明できる。

しかし先にスチルベンの場合述べたように、トランス体染料の二量化反応や、シス体に異性化後速い速度で環化反応がおこった場合にもやはり isp を軸とする UV スペクトルの変化と FI の減少が観察され得るであろうから上の実験結果のみから光異性化反応と判断するにはなお不十分である。ただしシス体から環化、脱水素されてフェナントレン誘導体を生成する可能性については 1) 脱気した状態および空気を通じながらの状態における紫外線照射による UV スペクトルの変化は図2と同様であったこと 2) フェナントレン環が生成された場合環状共役 π 電子系構造が保持されるため図2および4ほどのいちぢるしい UV スペクトルおよび FI の変化はおこらないであろうこと、から否定されてよい。

ii. 光化学反応生成物の分別 染料の光定常状態溶液中でモメン布を染色して染着性の大きいトランス体を除去した (III. 1.)。染色は、染色布上のケイ光および染色残浴の TLC によるクロマトグラム上のトランス体のケイ光がほとんど認められなくなるまで新たなモメン布を用いくりかえして行なった。トランス体染料の除去は、はじめセルロースパウダーを用いるカラムクロマトグラフィーによったがセルロース中の不純物の除去操作も含めて染色法による方が操作が容易である。染色残浴は濃縮後塩酸で酸析し、口過して染色助剤の食塩の大部分を除き、口塊は水酸化ナトリウムで中和、水に溶解後再び口過、濃縮、減圧乾燥して光化学反応生成物 213mg を得た。収率 63%。

元素分析結果	C	H	N
分析値 (%)	39.31	3.36(3.02)	15.24
補正計算値* (%)	39.31	3.12	15.29

* (2) としての値

染料分 79.4%, 食塩分 17.6%, 水分 3.0%

iii. シス-染料の合成と光化学反応生成物の同定 光化学反応生成物がシス体であると推定し、それと同定するため (2) のシス-染料を合成した (III. 2. i)。II. 1 で得たシス-DAS 3.4 g を原料として既報¹⁷⁾の標準合成法に準じて合成し湿潤口塊 8.3 g を得た。その TLC においてシス体スポットのほかにわずかなトランス体スポットが観察された。シス-DAS 水溶液がトランス体に熱異性化 (還流, 数時間) することが増尾ら²⁾により報告されているが, (2) の合成における初期反応温度は比較的低温 (0°C , 30°C) またシス-染料溶液は熱異性化しないことから考えて、湿潤口塊中のわずかなトランス体スポ

ットはおそらく合成中の熱異性化によるものではなく、シス-DAS 中にわずかに残っていたトランス体がケイ光性の大きいトランス-染料となったため観察されたものと考えている。

このわずかなトランス体染料を除くため湿潤口塊の水溶液を、精製したセルロースパウダーのカラムを通したのち口過、濃縮、減圧乾燥してトランス体スポットのほとんどない精製シス-染料 4.2 g を得た。収率 57%。

元素分析結果	C	H	N
分析値 (%)	40.54	3.68(3.19)	15.69
補正計算値* (%)	40.54	3.22	15.78

* (2) としての値

染料分, 81.9%, 食塩分 13.7%, 水分 4.4%

光化学反応生成物を合成シス-染料と同定するために UV, IR および NMR スペクトルの測定および TLC を行なったところ両者の測定結果はよく一致した。図 6, 7 および 8 に光化学反応生成物のみの結果を示す。

図 6 光化学反応生成物の UV スペクトル

図 7 光化学反応生成物の IR スペクトル (KBr)

図 8 光化学反応生成物のNMRスペクトル
(溶媒 D_2O , 標準 DSS)
(88mg/0.3ml, 90°C)

上の実験結果から光化学反応生成物はシス体染料であることが確認された。

3. 光異性化反応の確認 この光化学反応が可逆的なトランス $\rightleftharpoons$ シス異性化であることを確認するため以下の実験を行なった。

i. 光化学反応生成物の紫外線照射 光化学反応生成物の $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の水溶液を II. 2.1 と同じ方法で紫外線照射し各照射時間ごとの試料の濃度変化を図 3 の点線で示した。照射時間とともに C_t の値が増しトランス体からの場合と同じ濃度の一定値となった。FI の値も図 4 の点線で示したように濃度変化と類似の変化を示した。TLC において、はじめはシス体スポットのみであるが照射時間が長くなるとともにトランス体スポットが増し図 5 とほぼ同様の最終状態となった。すなわち光化学反応生成物の光化学変化はシス $\rightarrow$ トランス異性化反応でトランス体からの場合と同じ光定常状態に達することを示している。

ii. 照射波長と光定常状態の組成 以上の実験結果からこの光化学反応はトランス $\rightleftharpoons$ シス異性化で、一定の紫外線照射条件のもとでは一定組成の光定常状態に達するものと考えられる。II. 2. i の実験結果において 348 m μ における吸光度の測定値から次式を用いてトランス-染料濃度を求め、組成を計算した。

$$C_t = \frac{D - \epsilon_c \cdot C}{\epsilon_t - \epsilon_c}$$

ただし、 C_t : トランス体濃度 (mol/l), D : 混合溶液の吸光度, C : 全濃度 $1.5 \times 10^{-4} \text{ (mol/l, } *1 \text{ cm セル中 } 9 \text{ mm スペーサー使用)}$, ϵ_t : トランス-染料の分子吸光係数 5.72×10^4 , ϵ_c : シス-染料の分子吸光係数 6.67×10^3 。この場合の測定結果 D : 0.193 を用いて定常状態の組成はトランス体 12%, シス体 88% となった。

つぎに波長を変えて照射したときの組成の変化を調べた。 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ のトランス-染料水溶液を厚さ 1 cm の石英セルに入れ、水分の蒸発を防ぐためセルの上面を封じ、ケイ光分光光度計の試料室に入れ分光した光 (キセノンランプ。フィルターおよび絞りは使用せず) で定常状態に達するまで照射し、そのまま UV スペクトルを測定した。図 9 にスペクトルを、表 1 に組成を示す。

図 9 照射波長と光定常状態のUVスペクトル
() 内の数字は照射波長 (mμ)
(---) トランス-(2)
(---) シス-(2)

表 1 照射波長と組成

波 長 (mμ)	組 成 (%)	
	ト ラ ンス	シ ス
268	80	20
298	58	42
348	14	86
ブラックライト	12	88

照射波長が 348 mμ の場合はブラックライト (300~400 mμ, 主波長 360 mμ) の場合とほぼ同様の組成となった。この照射波長におけるトランス体染料の吸光度はシス体より大きいから、トランス体の方が能率よく励起されトランス $\rightarrow$ シス異性化の方が生成シス体からトランス体への異性化より起りやすく、徐々にシス体の量が増加し定常状態における組成はシス体の方が多いものと考えられる。同じ理由で 268 mμ では逆にトランス体の方が多く、298 mμ (isp 波長) では両者の差は少ない。自然光照射 (晴天, 実験室北窓付近) の場合は野口ら¹⁰⁾の結果と同様にブラックライト照射とほぼ同じ組成であった。自然光中のエネルギー分布において 300 mμ 以下の

光が少ないことから考えて予想どおりの結果であるが、この種のケイ光増白剤の初期光化学変化を自然光と比較する目的にはブラックライトは適当な光源といえる。これらはいずれの場合も図2とほぼ同様のispを持ったスペクトルの変化を示し、これらの実験結果はこの反応が可逆的なトランス $\rightleftharpoons$ シス光異性化反応であることを示している。

iii. 光二量化および光環化反応の否定 すでに述べたようにスチルベン系の光化学反応から類推すると染料(2)においても光異性化反応以外に、1) 光二量化反応、2) 光環化反応が起こることも考えられる。ただし2)のうちフェナントレン誘導体の生成についてはすでにII.2.iで否定した。1)によりシクロブタン環が生成すれば共役エチレン結合は分子の中央で断たれ、UVスペクトルにおいて $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移に対応する長波長部の吸収はなくなり、NMRスペクトルにおいてメチンプロトンが観察され、2)によりジヒドロフェナントレン誘導体が生成したとすればUVスペクトルにおいて長波長部の吸収はブルーシフトし、NMRスペクトルにおいてメチンプロトンが観察されるはずである。

図8の光化学反応生成物のNMRスペクトルの各プロトン群の詳細な帰属は困難であるが、図中(a)はエタノールアミノ基のメチレンプロトン群((3)のエタノールアミノ基のメチレンプロトン群と類似のパターンで同じ δ 値を示す)の、(b)は水のプロトンの、(c)は不飽和プロトン群のシグナルに相当し、1)および2)の反応生成物に相当するメチンプロトンは認められないことから二量化および環化反応は否定されてよい。

さらに、染料(2)の二量体のUVスペクトルの推定とモノエタノールアミノ基にもとづくメチレンプロトンの確認(上述)のため4-(2-アニリノ-4'-モノエタノールアミノ-1,3,5-トリアジン-6-イルアミノ)-トルエン-2-スルホン酸(3)を合成した(III.2.ii)。収率95%。

(3)

元素分析結果	C	H	N
分析値(%)	49.94	4.68(4.42)	19.17
補正計算値*(%)	49.94	4.66	19.40

* (3) としての値

純度 96.2%, 食塩分 1.5%, 水分 2.3%

合成品を水酸化ナトリウム溶液で中和(pH $\approx$ 7.5), 水に溶解後, 濃縮, 減圧乾燥した(3)のナトリウム塩の

$1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の水溶液の UV スペクトルを図10に示す。

図10 (3)のナトリウム塩のUVスペクトル

図10において、(3)では $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移に対応する長波長部の吸収は全くなくなりシス-(2)と同じく268m μ に λ_{max} を持ち ϵ_{max} の値もシス-(2)のほぼ半分であった。シス-(2)において長波長部に残る吸収はねじれたエチレン結合間のP軌道のわずかな重なりによるものでシス-(2)の立体構造の特徴を示すものといえる。もし光化学反応生成物が二量体であると仮定すれば、そのUVスペクトルは(3)と同様に300m μ 以上の吸収はほとんどないであろうし、ブラックライト(300~400m μ , 主波長360m μ)の照射によるシクロブタン環の開裂は困難でII.3.iのような逆反応は起りにくいであろうから二量化生成物とは考えられない。

以上の実験結果から、(2)の水溶液の光化学変化はシス $\rightarrow$ トランス異性化反応であることが確認された。また、前報¹⁾のケイ光増白剤水溶液のうち光安定性の悪いグループは、そのUVスペクトルおよびFIの変化の様子から、いずれも光異性化反応がその原因であると考えられる。

III. 実験

DAS および染料の合成ならびに取り扱いは自然光を避け、暗室で光化学的に安全な光源のもとで行なった。

1. 染料の紫外線照射と光化学反応生成物の分別

前報¹⁾と同様にブラックライト(東芝 FL4 BL, 出力4ワット)を光源としたが、ランプの全長12cmのうち9cmを残して黒色ビニルテープを巻いて光量を少くして用いた。光源をパイレックス製光源保護管(外径3.5

cm) 中に入れたものを、ガラス製反応容器(外径 13.5 cm, 高さ 17 cm) に入れ容器の上端で共通すり合わせにより固定し、光源の中心が反応容器の中心部に位置するようにした。

(2) の精製染料の 1.5×10^{-4} mol/l の水溶液* 2 l を反応容器に入れ、マグネチックスターラーでよくかきまぜながら恒温水槽中 $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ で紫外線を照射し、一定時間ごとに試料溶液 5 ml を取り出して測定に供した。150 分照射して光定常状態に達した溶液中に 2.8 g の食塩を溶解し、ろり抜き、精練したモメンカナキン 28 g を入れて 40°C (pH $\approx$ 7.5) で 2 時間かきまぜて染色し、染布はよく絞って取り出す。新しいモメン布を用いて同様の染色操作を 4 回くりかえし、染色残液は 30 ml に減圧濃縮し微量の不溶物をろ別し、0.1 N 塩酸で酸析 (pH $\approx$ 3) ろ別した沈殿を少量の水で洗浄後 50 ml の水に懸だくし 0.2 N 水酸化ナトリウムで中和 (pH $\approx$ 7.5) して溶解後、ろ過(孔径 0.45 μ のミリポアフィルター使用)、濃縮、減圧乾燥して 213 mg の粉末を得た。

2. 合成

i. シス-(2) III.1.i で得たシス-DAS 3.4 g (0.007 モル) を用いトランス-(2) と同じ合成法¹⁷⁾ で合成しシス-(2) ロ塊 8.3 g を得た。これを 40°C の水 2 l に溶解し、セルロースパウダー**のカラム中を吸引しながら 18 時間で通し、流出液を濃縮後ろ過(孔径 0.45 μ のミリポアフィルター使用)、減圧濃縮して 4.2 g の粉末を得た。

ii. (3) (2) の合成において DAS の代りに ATS 4.34 g (0.02 モル, 2 モル比/DAS) を 37 ml の水中に懸だくし 1 N 水酸化ナトリウムで中和 (pH $\approx$ 6.5) した溶液を用い、他は染料と同様の方法で合成した。ただし最終生成物は食塩で塩析できなかったため塩酸で酸析、水洗、減圧乾燥して粉末 8.2 g を得た。

3. スペクトルの測定 UV は日立自記分光光度計 EPS-3T を(定量には島津 QV-50)、IR は KBr 錠剤法で日本分光 IR-S を、NMR は重水中 DSS を標準とし DAS および ATS では 35°C 、染料では 90°C で日立パーキンエルマー-R-20 を用いた。ケイ光強度は日立分光ケイ光光度計 204 を用い、励起光波長を 340 m μ とし、一次フィルター UVD-25 (東芝) を直径 2 mm の穴を中心に持つ絞り板と重ねて用い、二次フィルターに UVD-39 (東芝) を用いて全ケイ光量を測定した。その場合、標準溶液として光安定性のよいナフトリアゾール型ケイ光増白剤(前報¹⁾の試料 No. 25) を用いた。

* 染料 367 mg (純度 71.2%, 食塩および水を含む。 3.0×10^{-4} モル) を 0.2 N 水酸化ナトリウム数滴を加えた少量の熱湯に溶解したのち水を加えて全容を 2 l とする (pH $\approx$ 7.5)

** 東洋口紙製 (100~200 メッシュ) 200 g を 3% 水酸化ナトリウム溶液中 80°C で加熱し、溶液が着色しなくなるまで抽出をくりかえし、熱湯で十分洗浄して使用。

4. 分析 元素分析は柳本 CHN コーダー MT-2 によった。分析試料は吸湿性があり食塩および水を含むため、各試料の元素分析結果において補正計算値(%)として、計算値(%) $\times a$ (ただし a =炭素の分析値/炭素の計算値)の値を示した。食塩分(%)は三田村製高周波滴定装置により求め、 $100 - (\text{試料純度} + \text{食塩分}) = \text{水分}(\%)$ とし、水素の元素分析値の隣()に分析値から水分中の水素を換算して差引いた値を示した。

5. TLC II.2.i および II.3.i の照射試料溶液の 1.0 ml を濃縮、乾固し 0.1 ml の水にとかしその 0.5 μ l を 1 回スポットした。その他の条件は既報¹⁷⁾に準じた。

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、元素分析および NMR スペクトルの測定をしていただ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三好秀康、丸中照義、田上拓および白江昭の諸君に謝意を表する。(昭和 46 年 11 月、日本化学会中国四国支部合同高知大会で主要部分を発表)

文 献

- 1) 山下芳男, 有合化 **29** 519 (1971)
- 2) 増尾富士雄, 木村善男, 工化 **62** 113 (1959)
- 3) 外山修, “光化学とその応用” p. 71 化学増刊 20 化学同人 (1965)
- 4) R.E. Buckles, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 1040 (1955); H. Stegemeyer, *Z. Naturforsch.* **17b** 153 (1962); F.B. Mallory, C.S. Wood, J.T. Gordon, L.C. Lindquist, M.L. Savity, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 4361 (1962); M.V. Sargent, C. T. Timmons, *ibid.* **85** 2186 (1963); W.M. Moore, D.D. Morgan, F.R. Stermit, *ibid.* **85** 829 (1963); F.B. Mallory, C.S. Wood, J.T. Gordon, *ibid.* **88** 3094 (1964); C.S. Wood, F.B. Mallory, *J. Org. Chem.* **29** 3373 (1964)
- 5) A. Mustafa, *Chem. Rev.* **51** 4 (1952); G. Montaudo, *Gazz. Chim. Ital.* **94** 127 (1964); H. Stegemeyer, *Chimia* **19** 535, 536 (1965)
- 6) 岡林倫子, 高橋裕子, 林雅子, 飛田満彦, 矢部章彦, 工化 **72** 262 (1969)
- 7) 飛田満彦, 岡林倫子, 矢部章彦, 工化 **72** 265 (1969)
- 8) 飛田満彦, 小平泰子, 山田裕子, 矢部章彦, 第12回染色化学討論会要旨集 p. 95 (1970)
- 9) 佐久間裕子, 飛田満彦, 矢部章彦, 工化 **73** 756 (1970)
- 10) 飛田満彦, 山田裕子, 矢部章彦, 第13回染色化学討論会要旨集 p. 65 (1971)
- 11) 大久保一郎, 松井秀夫, 永井真, 第11回染色化学討論会要旨集 p. 39 (1969)
- 12) 梅本弘俊, 北尾悌次郎, 小西謙三, 工化 **73** 1140 (1970)
- 13) 松本弘俊, 北尾悌次郎, 小西謙三, 工化 **73** 2200 (1970)
- 14) H. Theidel, *Melliand Textilber* **45** 514 (1964)
- 15) H. Theidel, G. Schmitz, *J. Chromatog.* **27** 413 (1967)
- 16) 野口為彦, 前川清二, 有合化 **20** 170 (1962)
- 17) 山下芳男, 有合化 **28** 526 (1970)