

## 芳香族ジアゾニウム塩の光分解

菊池 真一・鋤柄 光則

芳香族ジアゾニウム塩の光分解反応を利用して種々の複写方式が実用化されているが、この光化学反応における分子構造と反応性の相関、反応機構等に関するこれまでの知見を総説し、さらにジアゾニウム塩の電子状態等の考察をした。

多くのジアゾニウム塩が、光により  $N_2$  を放出して分解することは、すでに古くから知られており<sup>1)</sup>、この光分解物が、もはやフェノール類とのカップリング反応を示さなくなることを利用した、いわゆるジアゾタイププロセスなる複写方式も、Feer の特許<sup>2)</sup> 以来、すでに 75 年の歴史を持つに至っている。また、近年は生成する  $N_2$  の気泡を固定することにより像を記録する Kalvar 法<sup>3)</sup> も現われ、マイクロフィルムなどに利用されている。

ジアゾニウム塩の光分解反応を光化学的に見たとき、これが光を吸収して後、いかにして C-N 結合の開裂まで進むものか、その反応機構に関しては、現在のところ、必ずしも判明しているとはいえない状態である。第二次大戦以前の諸研究は、Saunders の著書<sup>4)</sup> によくまとめられているが、これも合わせて、光分解反応に関する現在までの知見をまとめてみたいと思う。

## 定性的な光分解感度に関する研究

定性的な感度に関する研究は、主としてジアゾタイプ感光紙への利用の見地から行なわれてきたようである。Ruff と Stein<sup>5)</sup> は、ジアゾ化合物を紙に塗布し、太陽光にさらした後、未分解物をカップリングさせることにより、露光時間と反応量との関係を調べて、カルバゾール-3-ジアゾニウムクロライドの強感光性について報告している。

Spencer<sup>6)</sup> は、Ruff らと同じ方法により、種々のジアゾ化合物が太陽光により完全に分解される時間を比較している。p-ジアゾフェノールの 100% 分解に必要な時間を 100 とすれば、たとえば、p-および o-メチルベンゼンジアゾニウム塩では 200、p-ニトロベンゼンジアゾニウム塩では 125 等である。これらの結果を第 1 表にまとめて示す。

第 1 表 太陽光によるジアゾ化合物の分解

ジアゾ化したアミン	分解に要した時間*
p-トルイジン	200
o-トルイジン	200
p-クロロアニリン	175
p-アミノ安息香酸	150
m-トルイジン	125
p-ニトロアニリン	125
p-アミノフェノール	100
ベンジジン	75
ジアミノカルバゾール	32
ジアミノフルオレン	29

\* p-アミノフェノールの完全分解に要する時間を 100 とする

Ljaschenko と Kirzner<sup>7)</sup> は、ジアゾ化合物の溶液を、0°C で水銀灯で 3 時間照射し、光分解により生ずる  $N_2$  ガスを定量することによって、この時間内に分解したジアゾ化合物のモル % を求めた。たとえば、石英容器で反応を行なった場合、ベンゼンジアゾニウム塩では 22.0%、m-ニトロベンゼンジアゾニウム塩 23.5%、o-ニトロベンゼンジアゾニウム塩 40.5% 等である。また彼らは、石英容器内とガラス容器内における、分解のモル % の差が、種々のジアゾ化合物について、13~14% になると報告している。この結果は、第 2 表に示した。

第 2 表 ガラスおよび石英容器中での水銀灯 3 時間照射によるジアゾ化合物の分解

ジアゾ化したアミン	I. ガラス (分解モル%)		II. 石英 (分解モル%)	II-I
	(分解モル%)			
o-アミノ安息香酸	3.7	17.0	13.3	13.3
アニリン	9.0	22.0	13.0	13.0
m-ニトロアニリン	9.5	23.5	14.0	14.0
m-アミノ安息香酸	9.7	24.0	14.3	14.3
m-アミノベンゼンスルホン酸	13.0	27.0	14.0	14.0
m-トルイジン	15.0	29.0	14.0	14.0
o-トルイジン	19.0	33.5	14.5	14.5
o-クロロアニリン	21.0	34.0	13.0	13.0
o-ニトロアニリン	26.8	40.5	13.7	13.7
o-アニジン	27.0	41.0	14.0	14.0
m-アミノフェノール	30.4	44.0	13.6	13.6

Schmidt と Maier<sup>8)</sup> は、ナフタレン-1, 2-ジアゾオキサイド-4-スルホン酸の種々の塩および、p-(N, N-置換) アミノベンゼンジアゾニウムクロライドの  $HgCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $CdCl_2$ ,  $ZnCl_2$  複塩を合成し、これらの溶液を日光に露光して、発生する  $N_2$  ガスを定量した。これらの化合物のうち、ナフタレン-1, 2-ジアゾオキサイド-4-スルホン酸および p-ジアゾジフェニルアミンの  $ZnCl_2$ ,  $HgCl_2$  複塩では、 $N_2$  ガスの理論値に近い量を得ている。

Brown<sup>9)</sup> は、Ruff らと同じ方法で、50 種のジアゾニウム塩について、白色、赤、黄、青および紫外光によって、 $\beta$ -ナフトールとのカップリング反応の起こらなくなる最小時間を調べている。赤と黄色光はジアゾニウム塩の反応に、なんらの効果ももたないが、その他は光分解反応を起こすことが可能であり、ベンゼンジアゾニウム塩の光分解に対する置換基の効果は、第 3 表に示すように o- および p-置換体では、置換基の電子供与性または電子吸引力が増せば感度は増し、その中間のもので感度は最小になっている。この結果から、Brown は、o-

または p-位に電子供与性基を持つものが、感度が高く貯蔵が効くゆえに、感光紙に適するジアゾ化合物であるとしている。

第 3 表 置換基の極性と感度の関係

置換基	青色光照射による完全光分解時間 (分)		
	パラ	メタ	オルト
NEt <sub>2</sub>	2	1	3
OH	10	—	—
OMe	120	25	13
Me	60	60	40
Br および Cl	110	75	40
CO <sub>2</sub> H	35	35	40
SO <sub>3</sub> H	20	20	18
NO <sub>2</sub>	10	—	—

Eder<sup>10)</sup>は、ジアゾニウム塩の相対感度は、青、緑、赤色光に対して 90, 0.6, 0 であり、また色素により、銀塩の増感のようにジアゾニウム塩の感光性を赤色光の領域まで広げようとする現象は見られずと報じている。

ジアゾニウム塩の光分解反応の増感は、Poser ら<sup>11)</sup>によれば、ジアゾ乳剤層にケトン類を加えることにより可能であり、たとえば、4-ジアゾフェネトール-3-スルホン酸を含むフィルムは、アンスラキノン-2, 7-ジスルホン酸のナトリウム塩が存在すると、感度が 50 倍増し、また感度の低いジアゾフェノール類は、330~340 mμ に強い吸収を持つ化合物、たとえば多核芳香環炭化水素によって感度を上げることができ、また、スペクトル増感は無色のジアゾ化合物ではアンスラキノンスルホン酸により、350~410 mμ に、色素を用いると 370~460 mμ に増感でき、o- または p-アミノ基を持つ黄色のジアゾ化合物は、チオピロニオンおよびセレノピロニオン類で増感できることになる。

以上の諸研究は、非常に定性的なものであり、N<sub>2</sub> 以外の光分解生成物も不明ならば、ジアゾ化合物の吸収波長と入射光強度の関連も考慮していない。つまり、先にも述べたように、これらの研究はその多くが実用的見地からなされたものであった。

光分解生成物に関する研究

さて、ジアゾニウム塩が光分解する際、N<sub>2</sub> を放出することは、すべての報告に一致したところであるが、N<sub>2</sub> 以外の生成物の種類については、必ずしも明確ではない。N<sub>2</sub> 以外の生成物は、試料が固体および溶液の場合で一般に異なるようであり、また溶液でも、使用する溶媒の種類その他の条件により異なっており、類似の溶媒を使用した場合でも研究者により異なった結果を得ているものがある。N<sub>2</sub> 以外の生成物に関する最初の報告は、Anderson<sup>12)</sup>のものであり、彼は、α- および β-ジアゾナフタレンが、光により、熱分解と同じ反応をしてナフトールを生成するといっている。

Orton ら<sup>13)</sup>は、2, 4, 6-トリプロモベンゼンジアゾニウム塩を、ガラス容器中で太陽光に露光することにより、水溶液では定量的に 2, 4, 6-トリプロモフェノールを、

メタノール中およびエタノール中では、それぞれ 2, 4, 6-トリプロモアニソール, 2, 4, 6-トリプロモフェネトールと、少量のトリプロモベンゼンを、酢酸中では 2, 4, 6-トリプロモフェノールアセテートを、また、酢酸中ではトリプロモベンゼンを得ている。2, 4, 5, 6-テトラプロモ-, 2, 6-ジプロモ-, 2, 4, 6-トリプロモ-3-ニトロベンゼンジアゾニウム塩も同様な反応をすると報告している。

乾燥したジアゾニウム塩固体の光分解に関して、Hantzsch<sup>14)</sup>は、2, 4, 6-トリクロロベンゼンジアゾニウムクロライドを、デシケータ中で 2 日間日光にさらして、1, 2, 4, 6-テトラクロロベンゼンを得ている。通常、ジアゾニウム塩固体は光分解により、N<sub>2</sub> がアニオンで置換されるであろう。

Horner と Stöhr<sup>15)</sup>は、メタノール中およびイソプロパノール中で、種々の置換基を持つベンゼンジアゾニウム塩の光分解および熱分解生成物を比較した。この結果を第 4 表~第 6 表に示す。メタノール中での熱分解と光

第 4 表 [R · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> のメタノール中の光分解生成物

R	% 還元生成物	% エーテル
p-NO <sub>2</sub>	60	0
p-Cl	60	0
p-CH <sub>3</sub>	40~50	20~30
p-OCH <sub>3</sub>	40~50	20~25

第 5 表 [R · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>SO<sub>4</sub>H<sup>-</sup> のメタノール中での熱分解生成物

R	% 還元生成物	% エーテル
p-NO <sub>2</sub>	60	9
p-H	4	50
p-CH <sub>3</sub>	0	62
p-OCH <sub>3</sub>	23	0

第 6 表 [R · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> のイソプロパノール中での光分解 (還元生成物 %)

R	NO <sub>2</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
p-	40	60	70	70
m-	50	60	45	—
o-	75	90	50	60

分解を比べると、光分解では水素置換反応が優先しているが、熱分解ではエーテルの生成が主であり、また、熱分解および光分解反応の結果の間には、置換基効果の類似性は無きに等しいと結論している。イソプロパノール中でも同様な結果を得、光分解に対する置換基効果としては、p-置換体では、置換基の電子供与性が大となるほど水素置換反応に有利であるが、o- および m-置換体では規則性がないとしている。ジアゾニウム塩の還元的分解はラジカル機構<sup>16)</sup>によるといわれ、また彼らは、光分解の際にはラジカル機構とイオン機構の両方が起こっていると考えている。Orton らの結果と Stöhr らの結果とは、いくぶん差異のあるように見えるが、光分解における置換基および溶媒の効果を、さらに明確にする研究が望まれる。

反応生成物を詳細に検討した例として、Lee<sup>17)</sup>は、*p*-ニトロベンゼンジアゾニウムクロライドの光分解を行ない、反応混合物をカラムクロマトグラフで分離し、その反応生成物から機構を推定している。結果の1例を第7表に示す。

第7表  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2\text{Cl} \cdot \frac{1}{2}\text{SnCl}_4$  のエタノール中

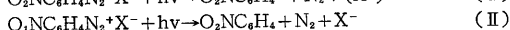
およびエタノール  $\text{I}_2$  中における光分解生成物

温度 °C	0		0
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{I}_2^a$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	76.6	83.5	17.7
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$	5.4	5.2	4.5
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHOHCH}_3$	3.6	5.3	b
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2.3	2.8	b
$\text{CH}_3\text{CHO}$	74.1	b	b
$(\text{CH}_3\text{CHOH})_2$	1.54	b	b
$(p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2$	0.0	0.0	0.0
$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{I}$	—	—	65.5
$\Sigma(\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4 \cdot)$	82.5	—	83.2

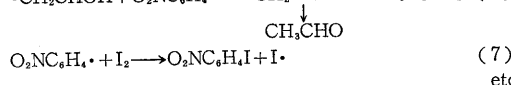
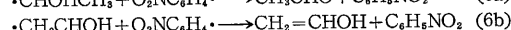
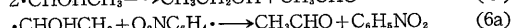
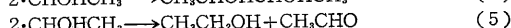
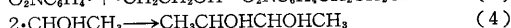
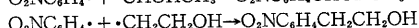
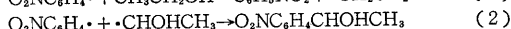
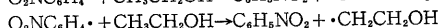
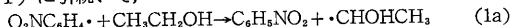
a  $\text{I}_2$  対ジアゾニウム塩のモル比; 1.2 : 1

b 存在は認められたが、分析は行わなかった。

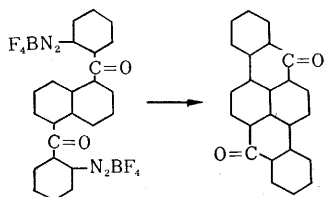
この結果から、次のような機構を推定し、このものの光分解では C-N 結合のラジカル的な開裂が支配的であるとしている。この結果もまた、Stöhr らのものとは異なっていることに注意を要する。



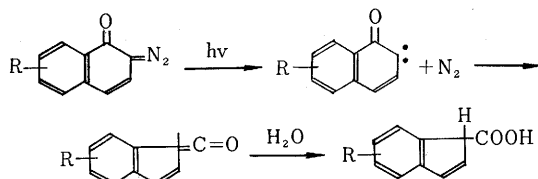
(I) に引続いて、



ジアゾニウム基が特殊な位置にあると、光照射によって開環反応を行なう場合がある。たとえば、1,5-ジ(オ-アミノベンゾイル)ナフタレンのテトラゾ化物は、水に分散した状態で光照射により、double Pschorr reaction が起こり、1, 2, 6, 7-ジベンツピレン-3, 8-キノンを与える<sup>18)</sup>。つまり、よく知られた Pschorr phenanthrene synthesis と結果的には同じことである。



通常のジアゾニウム塩と異なり、*o*-ジアゾフェノール類は特異な光分解生成物を与える。これに関して、Süs<sup>19)</sup>は次のような機構を提出している。



### 光分解の量子収率および速度論的研究

ジアゾニウム塩の分解量の測定は、発生する  $\text{N}_2$  ガスの定量<sup>20)</sup>、生成する銩酸の定量<sup>21)</sup>、残余のジアゾニウム塩をアゾ色素にして、比色法による定量<sup>22)</sup>、ポーラログラフによる定量<sup>23)</sup>、残余ジアゾニウム塩の可視紫外吸収による定量<sup>24)</sup>があり、このうち、銩酸による定量はあまり正確でないといわれている<sup>25)</sup>。光分解反応速度を測定するには、反応生成物と残余のジアゾニウム塩との反応、熱分解等の副反応の無視できる条件で行なう必要があることはもちろんである。

ジアゾニウム塩の光分解について、最初に定量的な研究を行なったのは Schröter<sup>26)</sup>であり、ナフタレン-1, 2-ジアゾオキサイド-4-スルホン酸水溶液を、436 m $\mu$  の光で照射することにより、量子収率  $\phi = 0.40$  (光吸収法)、または  $\phi = 0.35$  ( $\text{N}_2$  の定量) を得ている。また、反応速度は零次式に従うと報告している。

福島と堀尾<sup>27)</sup>によれば、ナフタレン-1, 2-ジアゾオキサイド-4-スルホン酸およびジアゾベンゼン-p-スルホン酸の 1/200M 水溶液の、366 m $\mu$  の光による光分解において、ジアゾベンゼン-p-スルホン酸の量子収率 (光吸収法) は、 $\phi = 0.16$  であり、両者ともに光分解反応速度は零次式に従うことは、Schröter の報告と一致している。零次式であるという意味は、福島らに従えば次のようなものである。すなわち、反応速度が吸収光量に比例するとすれば、反応物の最大吸収波長における反応物および生成物の吸光係数、濃度をそれぞれ、 $\epsilon_1, c_1; \epsilon_2, c_2$  として、

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = K \cdot \frac{I_0}{l} \cdot \frac{\epsilon_1(a-x)}{\epsilon_1(a-x) + \epsilon_2x} \times [1 - e^{-\epsilon_1(a-x)l - \epsilon_2xl}] \quad (1)$$

ここで、 $e^{-\epsilon_1(a-x)l - \epsilon_2xl} \ll 1$  すなわち、ほぼ完全吸収を仮定すると、(1)は積分した後、

$$\frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1} x + \frac{\epsilon_2 a l}{\epsilon_1} \frac{a}{a-x} = K \frac{I_0}{l} t \quad (2)$$

となる。ところで、ナフタレン-1, 2-ジアゾオキサイド-4-スルホン酸についての実測値は、 $\epsilon_1 - \epsilon_2 / \epsilon_1 = 0.99$ 、 $\epsilon_2 / \epsilon_1 = 0.023$  であり、(2)の左辺第2項は、第1項に比して無視できることになる。したがって、

$$x = K't \quad (3)$$

となり、零次反応に従うことになる。

Eggert<sup>28)</sup>は、p-(N-フェニル) アミノベンゼンジアゾニウム塩水溶液の光分解では、 $\phi=0.5$  であるとしており、また Goodeve と Wood<sup>29)</sup>は、365 m $\mu$  の光による同じ反応について、種々の pH での量子収率を測定し、 $\phi=0.34$  (pH=4.2~4.7 および pH=6.0) および  $\phi=1$  (pH=10) なる値を得ている。

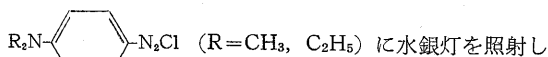
その後 Baril<sup>30)</sup>は、p-(N,N-ジメチル) アミノベンゼンジアゾニウム塩水溶液の、366 m $\mu$  の光照射による分解反応で、 $\phi\approx 0.97$  (N<sub>2</sub> 定量) なる値を報告している。

以上、ジアゾニウム塩の光分解反応の定性的な感度、反応生成物、反応速度および量子収率を見てきたが、反応機構を知るためには、反応の中間状態を直接観察することにこしたことはない。10 年ほど以前から、少数ではあるが、その方向の報告が見られるので、次にそれを紹介する。

### 反応機構に関する研究

Horner と Stöhr が、ジアゾニウム塩の光分解では、ラジカル的な機構とイオニックな機構の両方が起こっているであろうと考えたことは、すでに述べたが、反応の中間段階を直接観測しようとする実験は、Boudraux と Boulet による帯磁率の測定<sup>31)</sup>が最初のものであった。彼らは、p-(N,N-ジエチル) アミノベンゼンジアゾニウムクロライドの ZnCl<sub>2</sub> 複塩の 10% 水溶液を、水銀灯を照射しながら反磁性の変化を見ることにより、フリーラジカルの存在を推定した。また 0.01 M の p-ベンゾキノンと共存させると、反磁性の変化は現われないからこれは確かにフリーラジカルの生成を示すものであると考えている。この測定は、N<sub>2</sub> ガスの発生に影響されるが、その効果を見れば、フリーラジカル濃度は、 $7.3 \times 10^{-4} M$  (pH=1.7),  $1.1 \times 10^{-3} M$  (pH=3.5) であり、緩衝溶液を使わない場合には、pH=3.5 で、 $1.8 \times 10^{-3} M$  であった。ここで彼らは、ラジカル中間体として、 $ArN_2Cl \xrightarrow{h\nu} Ar\cdot + N_2 + Cl\cdot$  を考えている。しかし、彼らの観測したものが、実際にフリーラジカルであるか、フリーラジカルであるとしても、確かに上記のようなものであるか、また、これが果たして光化学的な一次過程で生成しているものであるか、については、まったく保証がない。なお、N<sub>2</sub> の発生速度は、照射後 11~14 分で最大であると報告していることに注意すべきであろう。

上と関連して、Zandstra と Eveleth<sup>32)</sup>は、



に水銀灯を照射しながら ESR スペクトルをとることによって、フェノキシラジカル ( $R_2N-\text{C}_6\text{H}_4-O\cdot$ ) の存在を結論し、Boud-

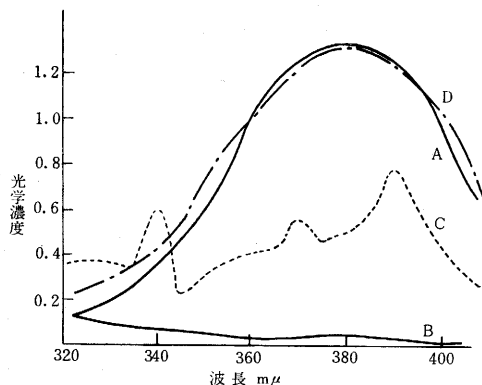
raux らのいうフリーラジカルはこれであろうと考えている。彼らは、ジアゾニウム塩水溶液 (pH 7.5) の光分

解、 $R_2N-\text{C}_6\text{H}_4-OH$  の空気酸化、およびジアゾニウム塩とフェノールとの酸化還元反応により、まったく同じフェノキシラジカルの ESR スペクトルを得た。これらのラジカルの分離定数の値を第 8 表に示す。しかし、このラジカルは光分解の二次過程で生じたものであり、したがって、光分解の基本的な機構については、このことから、何もわからないとしている。

第 8 表  $R_2N-\text{C}_6\text{H}_4-O\cdot$  (水溶液) の分離定数 (ガウス)

	R=CH <sub>3</sub>	R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
N	7.45	N 7.45
CH	2.14	CH 2.08
CH <sub>3</sub>	7.08	CH <sub>2</sub> 4.16

可視紫外吸収スペクトルと反応生成物とから光分解反応をとらえようとしたのは、先に引用した Lee ら<sup>17)</sup> である。彼らは p-(N,N-ジメチル) アミノベンゼンジアゾニウムクロライドの ZnCl<sub>2</sub> 複塩に、EPA 中 -196°C で光照射した後電子スペクトルを測定し、現われた新しい吸収帯 (第 1 図の曲線 C) を、三重項間の遷移によるものとしている。そして Boudraux らの観測したものは、フリーラジカルではなくて三重項状態によるものであると考えた。しかし、低温でのスペクトルの明確な帰属は、まったく行なっておらず、また Boudraux らの測定は常温で行なわれたものであり、したがって Lee らの考えが正しいとすれば、三重項の寿命は常温でも相当長いことが要求される。



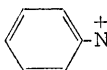
A: 照射前 (at -196°)  
B: 室温で照射後  
C: -196° で 15 分間照射後  
D: C を室温に戻した場合

第 1 図  $Me_2N-\text{C}_6\text{H}_4-N_2Cl \cdot \frac{1}{2} ZnCl_2$   
(in EPA. at の紫外スペクトル)

以上、ジアゾニウム塩の光分解について、現在までに

行なわれた研究を概観したが、その反応機構についてはまだ、不明のままであるといった方がよいように思われる。

最後に筆者ら<sup>33)</sup>が、ベンゼンジアゾニウムカチオンの電子状態を、+荷電の効果、三重結合の効果およびCIを考慮して計算した結果を述べると、38,000 cm<sup>-1</sup>の吸収帯は分子内電荷移動によるものであり、33,800 cm<sup>-1</sup>の吸収帯はベンゼンの吸収が移動したものである。また+荷電はベンゼン環と結合している窒素原子上にそのほ

とんどすべてがあり、のような構造が、

ジアゾニウムカチオンの状態を最も正確に表わしていることになる。また、吸収波長に対する置換基効果も予測され<sup>34)</sup>、たとえば電子供与性基の置換では、p-位のはCTスペクトルを、m-位ではCT、LEともに、o-位のはLEスペクトルをそれぞれ長波長にシフトさせる効果をもつ。

以上であるが、筆者の未熟と不勉強のために、あるいは見落とし、誤り等があるかも知れない。読者諸兄のご批判をこう次第である。また、本多健一博士の数々の有益なご教示と討論に対し、厚く感謝する。

(1965年10月21日受理)

#### 文 献

- 1) E. J. Bevan et al., I.S.C.I. 9, 1001 (1890), Ber., 23, 3131 (1890)
- 2) A. Feer D.R.P. 53,455 (1889)
- 3) A. Baril et al., U.S.P. 2,911,299 (1959)
- 4) K. H. Saunders, The Aromatic Diazo-Compounds, 2nd ed., E. Arnold & Co., London, 1949
- 5) O. Ruff and V. Stein, Ber. 34, 1668 (1901)
- 6) Spencer, Phot. J. 68, 490 (1928)
- 7) Ljaschenko and Kirzner, Anilinokras. Prom. 4, 272 (1934)
- 8) J. Schmidt and W. Maier, Ber. 64, 767, 778 (1931),

- J. pr. Chem. 132 (ii), 153 (1932)
- 9) J. D. Brown, Chem. Ind. 1944, 146
- 10) J. M. Eder, Phot. Ind. 27, 271, 296, 484 (1929)
- 11) Kalle & Co., U.S.P. 2,322,982  
M. P. Schmidt and G. von Poser, U.S.P. 2,378,583  
G. von Poser, F.I.A.T. 813, Frames 882
- 12) Anderson, Phot. Corresp. 32, 284 (1895)
- 13) K. J. P. Orton et al., Pror. 21, 168 (1905), J.C.S. 1907, 35
- 14) A. Hantzsch, Ber. 28, 676 (1895)
- 15) L. Horner and H. Stöhr, Ber. 85, 993 (1952)
- 16) V. R. Huisgen and H. Nakaten, Ann. 573, 186 (1951)
- 17) W. E. Lee et al., J. Am. Chem. Soc. 83, 1928 (1961)
- 18) I. G., B. P. 364, 739 D.R.P. 546, 226
- 19) O. Süs Angew. Chem., 74, 985 (1962)
- 20) J. Hausser and P. T. Muller, Bull. soc. chim. France 7, 721 (1892)  
D. F. DeTar, J. Am. Chem. Soc. 78, 3911 (1956)  
鈴木、菊池研卒論 (昭 38)
- 21) H. von Euler, Ann. 325, 292 (1902)
- 22) E. S. Lewis et al., J. Am. Chem. Soc. 78, 4294 (1956)
- 23) R. M. Eloffson et al., J. Electrochem. Soc. 97, 166 (1950)  
本多、鈴木、望月、工化 67, 527 (1964), Bull. Soc. Sci. Phot. Japan No. 12, 15 (1962)  
本多、NHK 技研月報 6, 176 (1963), NHK 技術研究 17, (1) 73 (1965)
- 24) 久保木、菊池、分析化学 13, 66 (1964)
- 25) A. Hantzsch, Ber. 33, 2517 (1900)
- 26) W. Schröter, Z. wiss. Phot. 28, 1 (1930)
- 27) 福島、堀尾、工化 34, 978 (1931)
- 28) Eggert, Phot. J. 76, 17 (1936)
- 29) Goodeve and Wood, Proc. Roy. Soc. A 166, 342 (1938)
- 30) A. Baril Jr., J. Chem. Phys. 22, 1275 (1954)
- 31) E. A. Boudraux and E. Boulet, J. Am. Chem. Soc. 80, 1588 (1958)
- 32) P. J. Zandstra and E. M. Eveleth, J. Am. Chem. Soc. 86, 2664 (1964)
- 33) 鋤柄、菊池、日化第 18 年会講演 (昭 40)
- 34) 鋤柄、菊池、日本写真学会秋期講演会 (昭 40)

(17 ページよりつづく)

ールとして、16-オキシビオラントロン<sup>6)</sup>もピリジン溶媒の使用によって呈色を示した。ピリジンを用いることによって一般に多環縮合フェノールの検出が可能と考えられる。

参考として、若干の物質につき、アルコール溶媒の場合との対比を第 1 表にあげた。

なお、既報<sup>2)</sup>のビオラントロン合成のさい、カセイカリ融解物を水に加え、アルカリ洗、水洗してえられた紫黒色不溶分につき、上と同様のピリジン溶媒によるリンモリブデン酸アンモニウム呈色試験を行ない、上の確認限度の範囲で III が副生しないことを確かめた。

終わりに、実験に協力された岩山 統君に深謝する。

(1965年8月30日受理)

#### 文 献

- 1) D. R. P., 479, 231 (1929)
  - 2) 永井・長沢、生産研究, 16, 457 (1964)
  - 3) 永井・長沢、工化投稿予定
  - 4) W. Bradley, G. V. Jadhav, J. Chem. Soc., 1948, 1622
  - 5) V. M. Platokoskaya et al., C. A., 31, 4232 (1937); G. H. Stillson et al., J. Am. Chem. Soc., 67, 303 (1949)
  - 6) 永井・長沢、工化投稿中
- \*1) たとえば、H. A. Lubs ed., "The Chemistry of Synthetic Dyes & Pigments" Reinhold Pub. Corp N. Y. (1955), p-382