

(서울대학교 工科大学 化學工學科) (4290. 5. 受理)

4, 5-Diphenyl-Imidazolone의 合成及 螢光效果에 關한 研究

田 豊 鎭 金 亨 淑

Synthesis of 4, 5-Diphenyl Imidazolone and Studies on its Fluorescent Effect

4, 5-Diphenyl Imidazolone is synthesized from Benzoin, Urea, and Acetic acid catalyser. Nowadays, it is being used as an optical bleaching agent for wool and nylon textiles. Up to now, only one process of synthesis has been known.

In order to find out the best conditions governing the yield were examined under various catalysers and conditions. In this experiment, the summary of results were as follows.

a. On Acetic acid catalyser.

The maximum yield conditions were mol ratio (Benzoin: Urea: Acetic acid) 1 : 2 : 14, Acetic acid concentration 99.9%. Reaction temperature 115°C. Under reaction time of 2 hours, above yield was 96.4 %.

b. On Mineral acid Catalyser.

In using of Sulfonic acid, the color of solution was changed dark purlish black. With other mineral acid catalysers, in spite of increasing of temperature, it was proved that Benzoin floats on the solution, so that this reaction could not be continue.

c. On Phosphoric acid catalyser.

It was made clear that it can not be used for this reaction.

d. On Sodium hydroxide catalyser.

As one of Alkali catalyser, Sodium hydroxide was examined but this was unsuitable substance for this reaction.

e. On Formic acid catalysers.

The maixmum yield conditions were mol ratio (Benzoin: Urea:Formic acid) 1: 2: 30. Formic acid concentration 85%. Reaction temperature 150~110°C. Under reaction time of 90 minutes, the best yield was 87%.

Hereby, it was proved that organic acids such as Acetic acid and Formic acid can be used. When using Acetic acid, the yield was better than Formic acid, but it takes longer reaction time than Formic acid.

About the fluorescent effect, the temperature of dye-bath must not be over 90°C. and the ratio of 4, 5 Diphenyl Imidazolone and water should be from 1:50000. to 1:10000. It proved that the best effect on textiles, and the best condition were dye-temperature near 70°C. and dye-time 15 minutes.

College of Eng, Seoul National University

Poong Jin Jeon

Hyung Sook Kim

1. 緒 言

螢光漂白劑中 比較的 優秀하다고 認定되는 4, 5-Diphenyl-Imidazolone의 合成에 關하여 Benzoin 과 尿素를 原料로 할 때의 最適한 諸條件 及 그 螢光效果에 對하여 研究한바를 報告코자 한다.

II. 實驗方法及 裝置

1) 實驗方法及 裝置

本物質 合成實驗에는 日本의 國產化學製의 Benzoin 과 其他 試藥은 美國의 J.B. Baker. 社 製를 使用하였다.

Table 1.

Exp. No.	Benzoin (g)	Urea (g)	CH ₃ COOH 99.9% (g)	Mol Ratio	Temp. (°C)	Time (min.)	Yield (g)	Yield (%)
A 1	5.3	1.4	14	1:1:10	115	120	4.50	76.3
A 2	5.3	1.4	21	1:1:14	115	120	4.67	79.2
A 3	5.3	1.4	42	1:1:28	115	120	4.54	77.0
A 4	5.3	1.4	63	1:1:42	115	120	4.45	75.5
A 5	5.3	2.8	14	1:2:10	115	120	4.98	84.5
A 6	5.3	2.8	21	1:2:14	115	120	5.69	96.4
A 7	5.3	2.8	42	1:2:28	115	120	5.42	91.8
A 8	5.3	2.8	63	1:2:42	115	120	5.20	88.1
A 9	5.3	4.2	14	1:3:10	115	120	5.34	90.5
A 10	5.3	4.2	21	1:3:14	115	120	5.51	93.4
A 11	5.3	4.2	42	1:3:28	115	120	5.49	93.0
A 12	5.3	4.2	63	1:3:42	115	120	5.26	89.2
A 13	5.3	5.6	14	1:4:10	115	120	4.27	72.4
A 14	5.3	5.6	21	1:4:14	115	120	4.46	75.6
A 15	5.3	5.6	42	1:4:28	115	120	4.82	81.8
A 16	5.3	5.6	63	1:4:42	115	120	4.74	80.3

Fig. 1-1

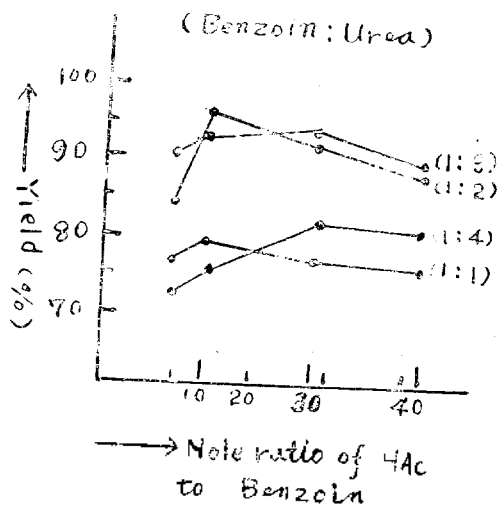
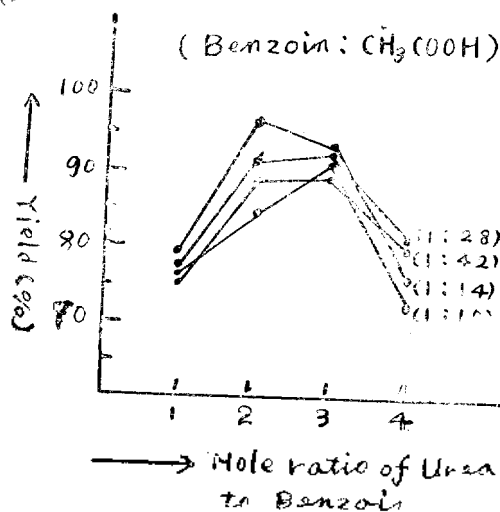


Fig. 1-2



上記實驗한 混合比 以外로 縮合劑없이 本反應을, 進行시켜 보았으나 溫度 100°C 程度上昇하던 完全히 溶解되나 同時에 白煙이 후라스크內에 充滿하고 直時溶液은 固化되어 反應은 全然進行되지 않음을 알았다.

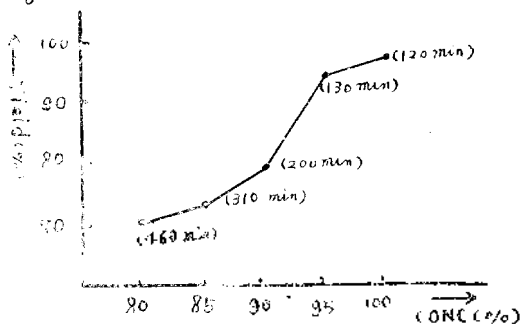
ii) 縮合劑의 濃度와 生成量과의 關係

反應物의 混合比를 1:2:14 (Benzoin, 尿素, 水醋酸)로 하고 水醋酸의 濃度を 99.9%~80%로 變化시켜 反應시킨 結果 第2表 第2圖와 같다. 但 反應時間은 溶液의 反應速度의 遲速에 따라 一定하게 하지 못한다.

Table 2.

Exp. No.	Benzoin (g)	Urea (g)	CH ₃ COOH (%)	CH ₃ COOH (g)	Ratio	Temp. (°C)	Time (min)	Yield (g)	Yield (%)
A 17	5.3	2.8	99.9	21.0	1:2:14	115	120	5.69	96.4
A 18	5.3	2.8	95	22.1	1:2:14	120	130	5.58	94.7
A 19	5.3	2.8	90	23.3	1:2:14	115	200	4.67	79.2
A 20	5.3	2.8	85	24.7	1:2:14	110	310	4.31	73.4
A 21	5.3	2.8	80	26.3	1:2:14	110	460	4.14	70.1

Fig. 2



本實驗을 考察하건대 濃度가 稀薄하면 反應이 極히 不振하고 生成率도 低下됨을 알수있고 또한 反應에 注意하여 全體적으로 99.9%에 보다 溫度 10°C 程度 低下시켜 長時間 反應을 시켜야 하며 萬一에 그대로 反應을 繼續하면 固化되어 버림으로 濃度의 稀薄은 反應時間이나 收率에 惡影響을 미칠 따름이다.

iii) 反應時間 及 溫度가 生成量에 미치는 影響
Benzoin, 尿素, 水醋酸의 混合 mol 比 1:2:14 水醋酸의 濃度 99.9%로 一定케 하고 反應溫度

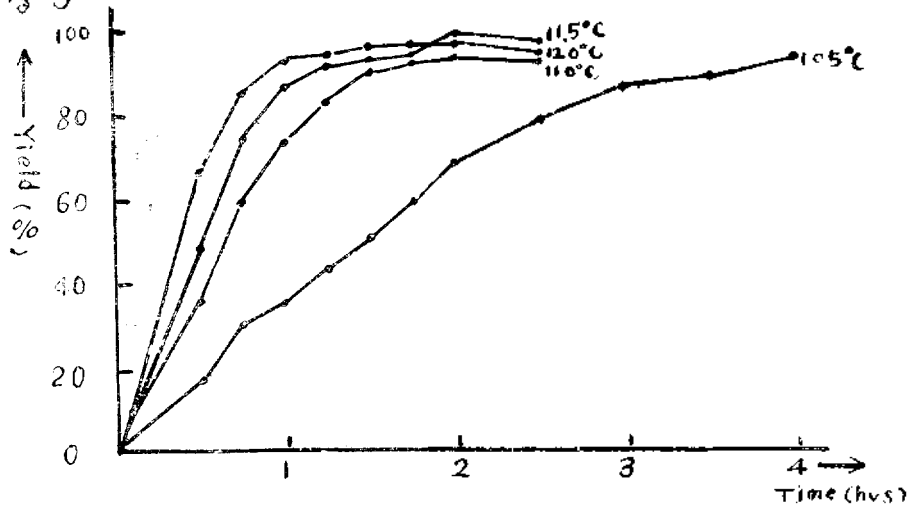
105°C~120°C 內에서 反應時間 0.5~4 時間으로 變化시킨 結果는 第3表 第3圖와 같다.

Table 3.

Temp. 120°C		Temp. 115°C	
Time (hr)	Yield (%)	Time (hr)	Yield (%)
0.5	65.8	0.5	49.8
0.75	83.3	0.75	73.3
1.0	91.1	1.0	85.0
1.25	93.2	1.25	90.4
1.5	94.6	1.5	92.6
1.75	95.1	1.75	93.5
2.0	95.8	2.0	95.1
2.5	94.4	2.5	95.1

temp. 110°C		temp. 105°C	
Time (hrs)	Yield(%)	Time (hrs)	Yield (%)
0.5	35.1	0.5	18.2
0.75	58.9	0.75	30.0
1.0	71.8	1.0	36.2
1.25	82.4	1.25	43.3
1.5	89.4	1.5	50.7
1.75	91.3	1.75	58.9
2.0	92.5	2.0	67.7
2.2	91.8	2.5	78.4
		3.0	85.1
		3.5	88.2
		4.0	90.1

Fig. 3



本圖表에 나타난바와 같이 溫度가 120°C에서 110°C와 같이 10°C 低下에 따라 生成率도 顯著히 低下되는 한편 高溫에 보다 同等收率을 生成하려면 長時間을 要하게 됨을 알수있고 反應最適溫度는 115°C~120°C임을 알수있다.

B. 縮合劑로 硫酸, 使用時

硫酸縮合劑의 使用適否를 아래와 같은 混合比에서 硫酸濃度를 擇한結果는 다음과 같다.

Benzoin	:	尿素	:	硫酸
1	:	2	:	5
1	:	2	:	10
1	:	2	:	15

- i) 95 % 硫酸……Benzoin 及 尿素의 混合物에 濃硫酸을 注入하면 即時로 激甚한 脫水作用으로 黑紫色으로 變質되어버린다.
 - ii) 90 % 硫酸……95 % 硫酸使用時와 恰似
 - iii) 85 % 硫酸……90 % 때보다 淡黑色을 나타냄
 - iv) 80 % 硫酸……最初溶液의 色은 淡黃色이나 加熱치 않아도 漸次黑紫色으로 變色함
 - v) 75 % 硫酸……溶液의 色調는 始初 淡黃色이나 加熱함에 따라 黑色固形物을 生成한다.
 - vi) 70 % 硫酸……無色の溶液이나 加熱함에 따라 尿素가 反應器壁에 附着하고 Benzoin 은 溶液上部에 浮上하여 反應이 進行치 않는다.
- 以上實驗으로 硫酸使用時는 反應이 進行되지 않음을 알았다.

C. 縮合劑로 鹽酸使用時

鹽酸의 縮合劑 使用可否를 硫酸時와 같이하여 實驗한結果는 다음과 같다.

Benzoin	:	混合比 尿素	:	鹽酸
1	:	2	:	20
1	:	2	:	30

- i) 12N-鹽酸……Benzoin 이 溶液의 表面에 浮遊하여 加熱하여도 完全溶解되지않음 反應時間 3時間을 經過하여도 反應치 않는다.
- ii) 6N-鹽酸……濃度의 稀薄에 따라 尿素가 反應器內에 析出 附着하여 反應은 進行치 않는다.
- iii) 1N-鹽酸……6N-鹽酸 使用時와 恰似함 鹽酸 亦是 反應에는 無價値한것이다.

D. 縮合劑로 磷酸 使用時

磷酸縮合劑의 使用適否實驗結果는 다음과 같다

Benzoin	:	尿素	:	磷酸
1	:	2	:	10
1	:	2	:	15

- i) 85 % 磷酸……mol 比에는 無關하고 Benzoin 及 尿素가 反應器壁에 附着하며 100°C 2時間 加熱하면 溶液의 色은 乳白色으로 變하고 冷却後에는 固化되어버린다.
 - ii) 80 % 磷酸……2時間以上 120°C로 加熱하여도 反應이 없다.
 - iii) 75 % 磷酸……反應開始 1時間後에도 Benzoin 과 尿素를 그대로 觀察할수 있다.
- 以上實驗으로 本反應은 鍍銀觸媒下에서는 進行되지 않음을 알았다.

E. 縮合劑로 苛性소오다 使用時

알카리性에 있어서의 縮合反應을 酸性時와 같이하여 實驗한 結果는 다음과 같다.

Benzoin	:	尿素	:	苛性소오다
1	:	2	:	15
1	:	2	:	30

- i) 6N-苛性소오다……100°C 附近에 이르러 多量의 氣泡가 生成하며 溫度上昇에 따라 黑黃色 氣泡로 變하며 反應進行이 困難하여진다.
- ii) 1N-苛性소오다……溫度 120°C 反應時間 4時間을 要하여도 淡黃色 氣泡生成과 反應器內에 尿素 附着하여 Benzoin을 그대로 發見할수 있다.

亦是 알카리性 縮合劑에서도 本反應은 進行치 않는다.

F. 縮合劑로 蟻酸 使用時

本反應은 以上結果로서 縮合劑없이 또는 알카리性 縮合劑下에서는 進行되지 않음을 確認한 著者는 有機酸中 蟻酸을 使用하여 反應狀態를 觀察하여 다음과 같은 事實들이 明白히 되었다.

i) 混合比와 生成量과의 關係

前例에 따라 各其 다른 條件下에서 實驗을 하여 第4表와 같은 結果를 얻었다.

第4表中橫線을 그은 部分은 72時間以上 放置하여도 沈澱이 生成치 않고 反應液은 마지 水

Table 4.

Exp. No.	Benzoin (g)	Urea (g)	HCOOH 88% (g)	Mol Ratio	Temp. (°C)	Time (min)	Yield (g)	Yield (%)
H 1	5.3	1.4	26	1:2:20	100	120	0.80	15.4
H 2	5.3	2.8	26	1:2:20	105	120	1.66	24.8
H 3	5.3	4.2	26	1:3:20	110	120	—	—
H 4	5.3	2.8	13	1:2:10	110	130	—	—
H 5	5.3	2.8	39	1:2:30	105	90	5.02	85.1

분과 油分과 같이 嚴然히 兩分되어 完全히 油狀 物質이 形成되었다. 이는 尿酸가 一鹽基로서 酸과 附加化合物을 만드는 性質에 起用한 것으로 보아

本反應의 反應時間을 90 分으로 短縮하여 再次 混合比關係의 實驗을 하여 第5表 第4圖 第5圖 와 같은 結果를 얻었다.

Table 5.

Exp. No.	Benzoin (g)	Urea (g)	HCOOH 88%	Mol Ratio	Temp. (°C)	Time (min)	Yield (g)	Yield (%)
H 6	5.3	1.4	13	1:1:10	105	90	4.03	68.3
H 7	5.3	1.4	26	1:1:20	105	90	4.10	69.5
H 8	5.3	1.4	39	1:1:37	105	90	4.07	69.0
H 9	5.3	1.4	52	1:1:40	105	90	4.18	70.8
H 10	5.3	2.8	13	1:2:10	105	90	4.86	82.3
H 11	5.3	2.8	26	1:2:20	105	90	4.96	84.2
H 12	5.3	2.8	39	1:2:30	105	90	5.02	85.1
H 13	5.3	2.8	52	1:2:40	105	90	4.99	84.6
H 14	5.3	4.2	13	1:3:10	105	90	4.34	73.6
H 15	5.3	4.2	26	1:3:20	105	90	4.48	75.9
H 16	5.3	4.2	39	1:3:30	105	90	4.67	79.2
H 17	5.3	4.2	52	1:3:40	105	90	4.83	81.8
H 18	5.3	5.6	13	1:4:10	105	90	4.29	72.7
H 19	5.3	5.6	26	1:4:20	105	90	4.30	73.0
H 20	5.3	5.6	39	1:4:30	105	90	4.35	73.8
H 21	5.3	5.6	52	1:4:40	105	90	4.45	75.4

Fig. 4

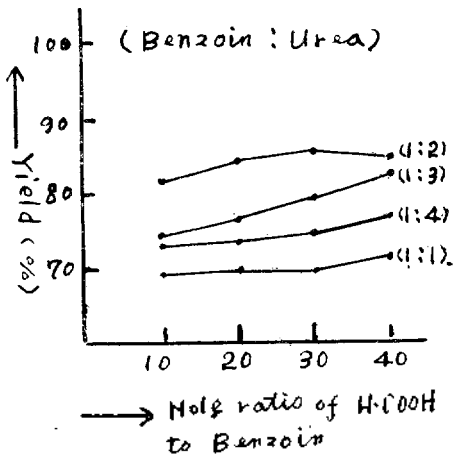
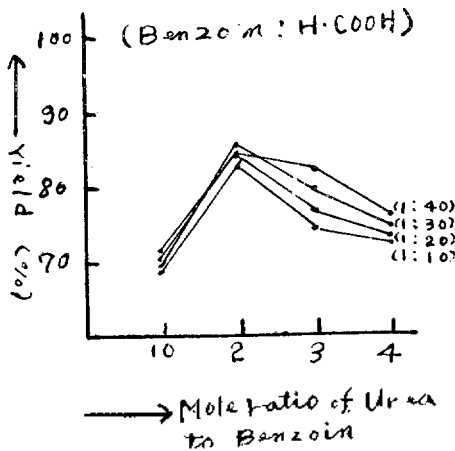


Fig. 5



88% 蟻酸 使用時 Benzoin, 尿素, 蟻酸의 混合比는 1:2:30 일때 85.1%의 收率로 最高를 表示하고있다. 特히 本實驗에서는 Benzoin 에 對한 尿素의 mol比가 1:2인 境過에 全體적으로 良好한 結果를 나타내고있는 事實이 特異하다.

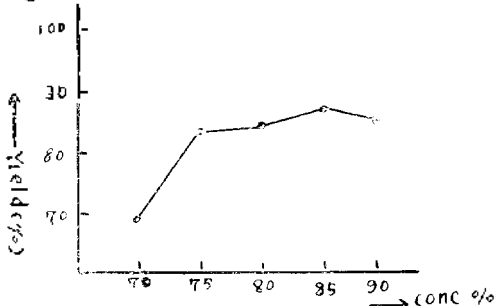
ii) 縮合劑의 濃度와 生成量과의 關係

反應物混合比를 前實驗에서 良好하다고 認定되 는 1:2:30 (Benzoin: 尿素: 蟻酸)으로 定하고 蟻酸의 濃度를 88%~70%로 變化시켜 實驗한 結果 第6表 第6圖와 같다.

Table 6.

Exp. No.	Benzoin (g)	Urea (g)	HCOOH (g)	HCOOH (%)	Mol Ratio	Temp. (°C)	Time (min)	Yield (g)	Yield (%)
H 22	5.3	2.8	39.0	88	1:2:30	105	90	5.02	85.1
H 23	5.3	2.8	40.4	85	1:2:30	105	90	5.11	85.6
H 24	5.3	2.8	42.9	80	1:2:30	105	90	4.97	84.2
H 25	5.3	2.8	45.8	75	1:2:30	105	90	4.87	82.5
H 26	5.3	2.8	49.0	70	1:2:30	105	90	4.03	58.8

Fig. 6



本圖表에서 表示되어 있는바와 같이 蟻酸 85%에 가장 良好한 收率을 보여주고 70%에서는 反應時間이 짧은關係로 68% 收率을 表示하고있다.

iii) 反應時間 及 溫度가 生成量에 미치는 影響

Benzoin, 尿素, 蟻酸의 混合 mol比 1:2:30, 蟻酸의 濃度 85%로 一定케 하고 反應溫度 110~95°C

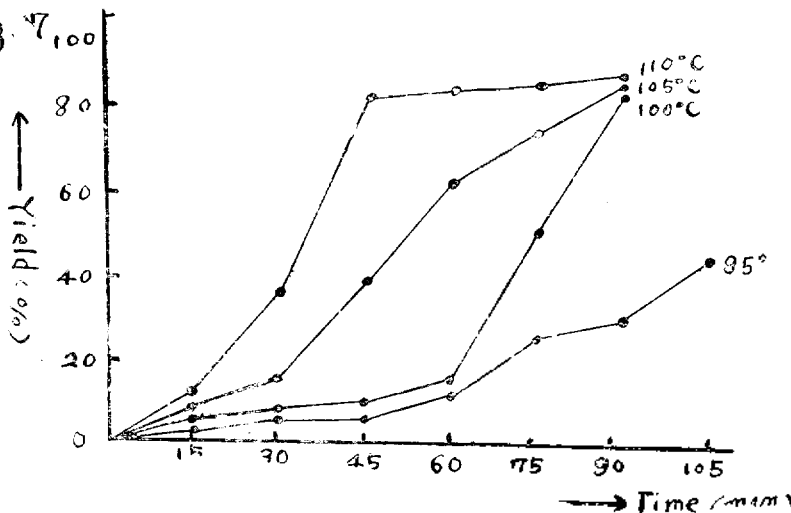
內에서 反應時間 15~105分으로 變化시킨 結果는 第7表 第7圖와 같다.

Table 7.

Reaction temp. 110°C		Reaction temp. 105°C	
Time (min)	Yield (%)	Time (min)	Yield (%)
15	12.4	15	8.7
30	36.2	30	15.4
45	80.5	45	39.2
60	84.1	60	61.8
75	85.3	75	74.2
90	87.1	90	86.5

Reaction temp. 100°C		Reaction temp. 95°C	
Time (min)	Yield (%)	Time (min)	Yield (%)
15	6.3	15	3.8
30	8.2	30	5.6
45	10.0	45	6.3
60	16.3	60	11.4
75	50.5	75	26.2
90	81.7	90	29.2
		105	44.3

Fig. 7



第7圖에 表示된바와 같이 反應溫度는 105~110°C가 가장 適當하고 95°C附近에서는 極히 不良함을 알수있다. 따라서 本反應은 低溫에서 長時間을 要하게되면 何等利點을 發見할수 없다.

G. 4,5-Diphenyl-Imidazolone의 螢光漂白劑로서의 Sulfonation

4.5-Diphenyl-Imidazolone 은 물에 불용으로 이를 直接 漂白劑로 使用할수 없으므로 一般的인 Sulfonation 에 依하여 Sulfon 基를 導入시켜 水溶性의 物質로 하기 爲하여 다음과 같은 方法을 取하였다. 濃硫酸(96%) 60 c.c. 中에 4.5-Diphenyl-Imidazolone 3g 를 投入하여 完全히 溶解한 赤色 透明液體를 湯浴上 60°C로 約 30 分間 加溫하여 Sulfonation 시킨다. 다음에 이 溶液을 約 200 c.c.의

Table 8.

Exp. No.	4.5-D.P.I (g)	H ₂ O (g)	Ratio	Dyed material	Dyeing temp. (°C)	Dyeing time (min)	Color	Remarks
D 1	1	1000	1:1000	wool nylon	70 70	15 15	○ light red ○	◎ excellent ○ good
D 2	0.33	1000	1:3000	wool nylon	70 70	15 15	○ ○	
D 3	0.2	1000	1:5000	wool nylon	70 70	15 15	◎ ◎	
D 4	0.1	1000	1:10000	wool nylon	70 70	15 15	◎ ◎	
D 5	0.06	1000	1:15000	wool nylon	70 70	15 15	○ ○	

本漂白劑는 植物性纖維에 對하여는 染着性이 없고 常溫에서는 毛織物이나 Nylon 에도 染着되지 않는다. 第8表와 같은 條件下에서 溫度를 90°C 以上으로 變化시킨 結果 도리어 逆效果를 나타내어 染着性이 低下되었다.

本實驗에서 最良의 螢光效果를 얻기 爲하여는 濃度 $\frac{1}{5000} \sim \frac{1}{10000}$ 染着溫度 70°C 內外, 染着時間 15 分程度로 함이 可하다.

IV. 結 論

螢光漂白劑 4.5-Diphenyl-Imidazolone 合成實驗에 있어 縮合劑로 醋酸, 鑷酸, 磷酸, 苛性소오다, 蟻酸等을 使用한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 縮合劑로 醋酸 使用時

Benzoin, 尿素, 醋酸의 混合 Mol 比 1:2:14, 醋酸濃度 99.9%, 反應溫度 115~120°C 反應時間 2 時間 일때 最高의 生成率 96.4% 를 表示함

2) 縮合劑로 鑷酸 使用時

濃硫酸에 依하여는 變質되고 稀硫酸, 其他 鹽酸等에 있어서는 Benzoin 이 浮遊하여 加熱하여도 反應이 進行되지 않으므로 本反應에서는 縮合劑로 使用할수 없다.

3) 縮合劑로 磷酸 使用時

飽和食鹽水中에 徐徐히 注入하여 鹽析된 白色沈澱物을 濾別하고 다시 飽和食鹽水로 洗滌하고 乾燥한後에 粉碎하여 所期의 目的物 3.8g 를 얻었다.

H. 本漂白劑의 使用量 및 螢光效果

本物質의 螢光效果를 檢討하기 爲하여 螢光漂白劑의 量과 螢光效果에 關해 定性的性質을 調査한 結果는 第8表와 같다.

長時間 加熱하여도 全然 反應이 進行치않음. 本縮合劑 亦是 使用할수 없다.

4) 縮合劑로 苛性소오다 使用時

알카리性 縮合劑 使用目的으로 苛性소오다를 使用하였으나 加熱함에 따라 黑黃色氣泡가 充滿하여 反應이 進行치안는다. 本 알카리性縮合劑도 使用할수 없다.

5) 縮合劑로 蟻酸 使用時

Benzoin, 尿素, 蟻酸의 混合 Mol 比 1:2:30 蟻酸의 濃度 85% 反應溫度 105~110°C 反應時間 90 分인 境遇에 最高生成率을 表示하게 된다.

6) 螢光效果는 染着浴의 溫度는 90°C 以下 漂白劑使用量은 $\frac{1}{5000}$ 乃至 $\frac{1}{10000}$ 染着溫度 70°C 內外 染着時間 15 分 으로 함이 가장 適當하다.

Literature Cited

- 1) 小泉正夫; 化學과 工業 Vol 7 190(1954)
- 2) R.R.Hentz, M.Burton.; J. Am. Chem. Soc. 73 532 (1951)
- 3) 小田良平 新有機化學反應
- 4) 小田良平; 應用有機合成化學
- 5) Org. Synth. 合本 I 302
- 6) 柴田雄次; 分光化學
- 7) 鶴田鎮二, 古川淳二; 工業化學雜誌 3018(1953) Apr.
- 8) 矢部, 林; 工業化學雜誌 3020(1953) April.
- 9) 小田, 吉田; 化學과 工業 Vol. 7 No.5 307(1954)
- 10) 上原; 化學實驗學, 物理化學 IV.