

재사용이 가능한 MFB로부터 Aromatic Ester가 도입된 4,4'-Di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl의 골격을 갖는 새로운 Fluorescent Whitening Agent의 개발 연구

Alkhalaf Norah. S. · 김석찬[†]

국민대학교 응용화학과
(2018년 1월 22일 접수, 2018년 2월 17일 심사, 2018년 2월 25일 채택)

Development of New Fluorescent Whitening Agent with 4,4'-Di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl Skeleton Attached with Aromatic Ester from Recyclable Source MFB

Alkhalaf Norah. S. and Seok Chan Kim[†]

Department of Applied Chemistry, Kookmin University, 77 Jeongneung-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02707, Republic of Korea
(Received January 22, 2018; Revised February 17, 2018; Accepted February 25, 2018)

초 록

DMT 생산과정의 부산물로서 폐기 처리되어 왔던 methyl 4-formylbenzoate (MFB)를 출발 물질로 하여 고급 형광 증백제 family와 동일한 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 기본 골격을 갖고 aromatic ester가 도입된 새로운 형광 증백제 (fluorescent whitening agent) 후보 물질 6종을 합성하였다. 후보 물질 6종은 MFB 및 그의 유도체와 tetraethyl biphenyl-4,4'-diylbis(methylene)diphosphonate와 Wittig-Horner 반응을 이용하여 합성하였다. 합성된 6종에 대하여 형광 증백제의 가능성을 확인하기 위하여 UV 스펙트럼을 기록하여 흡광 계수를 얻었으며, 6종 모두 전반적으로 기존 상용 제품(log ϵ 4.85)과 유사한 물 흡광 계수(log ϵ 4.59~5.00)를 보여주고 있다. 특별히 화합물 디메톡시 페닐그룹을 갖는 **16**, **17**은 기존 상용 제품보다 우수한 물흡광 계수를 나타내고 있어 상용화를 위한 현장 테스트를 진행할 예정이다.

Abstract

Methyl 4-formylbenzoate (MFB), a by-product of the DMT production process, which has been disposed, was used as a starting material for the synthesis of six new fluorescent whitening agent's candidates with 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl skeleton attached with an aromatic ester, the same as that of the commercial product family. All candidates were synthesized by the reaction of MFB, and its derivatives with tetraethyl biphenyl-4,4'-diylbis(methylene)diphosphonate using Wittig-Horner reaction. UV spectra for all candidates were recorded and the data were used for calculating the molar absorptivity in order to confirm the usability as a fluorescent whitening agent. All of them showed overall molar extinction coefficients (log ϵ 4.59~5.00) similar to those of conventional commercial products (log ϵ 4.85). In particular, compounds **16** and **17** having a dimethoxyphenyl group exhibited a molar extinction coefficient superior to those of conventional commercial products, and thus a field testing for commercialization will be conducted.

Keywords: methyl 4-formylbenzoate, recyclable source, DMT, fluorescent whitening agent, 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl skeleton

1. 서 론

화학 산업에서 발생하는 폐기물의 소각 처리는 환경 규제에 인하여 더 이상 허용되지 않게 됨에 따라 폐기물의 자원화 기술은 지속 가능한 발전을 위한 매우 시급한 현안이다. 폐기처리 되었던 폐기물들을

재사용할 수 있는 폐기물의 자원화 기술은 고부가 자원화의 청정기반 생산의 중요한 분야이다[1].

Polyethylene terephthalate (PET)의 단량체인 dimethyl terephthalate (DMT)의 생산공정에서 미 반응 중간체로 발생하는 methyl 4-formylbenzoate, **1** (MFB)는 활용 방안이 개발되지 않아 상당량이 매년 소각처리 되고 있다. 본 실험실에서는 이런 문제점을 해결하고자 crude MFB를 친환경적으로 분리, 정제하는 공정을 개발하였으며[2], 나아가 정제된 고순도의 MFB를 다양한 용도의 정밀화학 제품의 출발 물질로 사용하기 위한 연구를 진행하여 p-aminobenzoic acid (PABA), 4,4'-bis(2-benzoxazolyl)stilbene, 4-(aminomethyl)cyclohexanecarboxylic

[†] Corresponding Author: Kookmin University,
Department of Applied Chemistry, 77 Jeongneung-ro, Seongbuk-gu, Seoul
02707, Republic of Korea
Tel: +82-2-910-4766 e-mail: sckim@kookmin.ac.kr

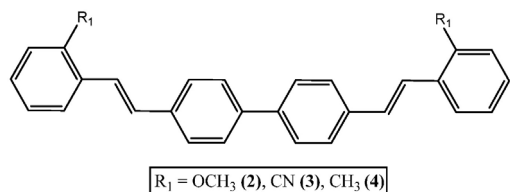


Figure 1. Various Commercial Fluorescent Whitening Agents with 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl Skeleton.

acid (AMCA)[3] 및 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl의 기본 골격을 갖고 말단에 aromatic amide가 도입된 새로운 형광 증백제(fluorescent whitening agent) 제품들을 탐구하였다[4]. 이러한 선행 연구의 연속으로 재활용된 MFB를 출발 물질로 하여 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 골격에 aromatic amide 대신 ester가 도입된 새로운 형광 증백제를 개발하고자 하였다.

4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 골격을 가지고 있는 형광 증백제 family들은 매우 우수한 whitening 효과를 보이며 녹는점이 높고 내열성이 우수하여 고온을 요구하는 공정에 주로 사용되는데, 특히 폴리에스테르 섬유, 폴리아실, 나일론, 기타 다양한 플라스틱 제품의 형광 증백에 사용된다(Figure 1). 또한, 일반적인 형광증백제는 빛에 다소 민감하나 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 골격을 가지고 있는 형광 증백제 family들은 장시간 빛에 노출되어도 큰 영향을 받지 않아 널리 사용되는 물질이다[5].

따라서 본 논문에서는 재사용이 가능한 MFB를 출발 물질로 하여 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 기본 골격에 aromatic ester가 도입된 우수한 성능을 갖는 새로운 정밀화학 제품인 형광 증백제들의 후보 물질을 개발하여 형광 증백제로의 가능성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

반응에 사용된 triethyl phosphite (97.5%), thionyl chloride (97%), sodium methoxide (25% in methanol), tetramethylurea (98%) 및 사용된 aromatic phenol (99.5%)류는 Sigma Aldrich사의 제품을 DMF (98%), H₂SO₄ (97%), NMP (99.5%), toluene (99%), sodium hydroxide (98%), ethyl acetate (99.5%), methanol (99.5%), chloroform (99.5%) 등 용매류는 삼전화학에서 구매하여 정제 없이 사용하였다.

합성된 화합물의 구조분석을 위해 ¹H-NMR (400 MHz, Bruker), ¹³C-NMR (100 MHz, Bruker), FT-IR spectrometer (FTS165, Bio-Rad)를 사용하였고 원소분석은 한국 고분자시험연구원에 의뢰하여 C, H은 elemental analyzer (EA2000, Thermofinnigan)를 O는 elemental analyzer (EA1112, Thermofinnigan)를 사용하여 분석하였다. 합성된 화합물의 흡광도 측정을 위해 UV-Vis spectrophotometer (Optizen POP)를 사용하였다.

반응의 진행 정도를 check 하기 위하여 HPLC 분석을 행하였으며 분석조건은 다음과 같다(Waters 2487 UV detector : 254 nm, Column : SunFire C18, 5 μm, 4.6 × 250 mm, Flow Rate : 1.0 mL/min, Mobile phase : Methanol, Temp. : 35 °C).

2.2. 합성

2.2.1. Phenyl 4-formylbenzoate (6)의 합성

상온에서 4-formylbenzoyl chloride (1.1 g, 6.52 mmole)을 CH₂Cl₂

(10.0 mL)에 녹인 후, ice bath로 0 °C로 냉각 후 triethylamine (0.79 g, 7.83 mmole)을 10 min간 천천히 적가한다. 적가 후 연속으로 phenol (0.614 g, 6.52 mmole)을 10 min간 천천히 적가한다. Phenol을 적가하면 바로 노란색 고체가 생성된다. 적가 후 30 min간 상온에서 교반 한다. 반응이 완료되면, 상온에서 0.38 M HCl 용액(1.0 mL)을 넣고 30 min간 교반한 후, 층 분리하여 CH₂Cl₂ 층을 brine (5.0 mL), 물 (5.0 mL)로 세척 후 MgSO₄로 건조시킨 후, 감압 여과, 증류하여 생성된 phenyl 4-formylbenzoate (1.40 g, 95%)를 얻는다.

녹색을 띤 노란색 고체; m.p. 100-102 °C, ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) 10.16 (s, 1H), 8.33 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.12 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.49 (m, 3H), 7.33 (d, J = 8.1 Hz, 2H), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 193.07, 163.95, 150.53, 139.57, 130.53, 129.79, 129.40, 126.28, 121.89, 115.32.

2.2.2. 4-Methoxyphenyl 4-formylbenzoate (7)

붉은색을 띤 노란색 고체; m.p. 106-108 °C. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) 10.15 (s, 1H), 8.31 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.11 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.24 (d, J = 9.2 Hz 2H), 7.01 (d, J = 8.8 Hz 2H), 3.78 (s, 3H), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 193.11, 164.27, 157.18, 143.88, 139.52, 133.84, 130.50, 129.80, 122.71, 114.57, 55.50.

2.2.3. p-Tolyl 4-formylbenzoate (8)

붉은색을 띤 노란색 고체; m.p. 110-112 °C, ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) 10.15 (s, 1H), 8.31 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.11 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 9.6 Hz, 2H), 2.34 (s, 1H), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 193.10, 164.09, 148.33, 139.54, 135.94, 133.80, 130.52, 130.03, 129.81, 121.57, 20.50.

2.2.4. 2,5-Dimethylphenyl 4-formylbenzoate (9)

붉은색을 띤 노란색 고체; m.p. 130-132 °C, ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) 10.16 (s, 1H), 8.33 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.12 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.22 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.06 (s, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 193.06, 163.65, 148.93, 139.63, 136.73, 133.52, 130.87, 129.89, 127.02, 126.52, 122.48, 20.45, 13.36.

2.2.5. 2,6-Dimethoxyphenyl 4-formylbenzoate (10)

붉은색을 띤 노란색 고체; m.p. 110-112 °C, ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) 10.16 (s, 1H), 8.31 (d, J = 8 Hz, 2H), 8.11 (d, J = 12 Hz, 2H), 7.25 (m, 1H), 6.81 (d, J = 8 Hz, 2H), 3.76 (s, 6H), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 193.09, 163.03, 151.91, 139.66, 133.12, 130.57, 129.95, 127.78, 126.89, 105.13, 55.07.

2.2.6. 3,5-Dimethoxyphenyl 4-formylbenzoate (11)

노란색 고체; m.p. 138-140 °C, ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) 10.15 (s, 1H), 8.30 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.11 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.54 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 6.46 (m, 1H), 3.76 (s, 6H), ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 193.11, 163.74, 160.90, 152.16, 139.56, 133.73, 130.55, 129.80, 100.50, 98.33, 55.59.

2.2.7. Diphenyl 4,4'-((1E,1'E)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(ethene-2,1-diyl))dibenzoate (12)의 합성

N₂ purge하에서 3구 둥근 플라스크에 tetraethyl biphenyl-4,4'-diylbis

(methylene)diphosphonate (1.0 g, 2.21 mmole)과 phenyl 4-formylbenzoate (6) (1.0 g, 4.42 mmole)을 상온에서 투입 후 N,N-dimethylformamide (10.0 mL)를 적가하여 녹인다. 녹인 후 승온하여 반응 온도를 45 °C로 유지시킨다. N,N-dimethylformamide (50 mL)에 sodium methoxide (25% in methanol, 0.88 g, 4.86 mmole)을 녹인 후, dropping funnel을 이용하여 10 min간 적가한다. 적가 후 반응 온도는 45 °C로 일정하게 유지시켜 주면서 2 h 교반한다. 반응이 완료되면 methanol (10.0 mL)를 가하여 생성된 결정을 여과하고 액성이 중화될 때까지 증류수로 세척 후 toluene (10.0 mL), methanol (10.0 mL), acetone (10.0 mL)로 연속 세척 후 건조하여 화합물 12 (1.2 g, 90%)을 얻었다. 얻어진 화합물 12은 기존의 용매에 대한 용해도가 거의 없어 elemental analysis 및 FT-IR로 분석하였다.

노란색 고체; m.p. > 300 °C, Elemental Analysis : Calcd. for C₄₂H₃₀O₄; C, 84.26; H, 5.05; O, 10.69. Found : C, 84.10; H, 5.09; O, 10.70. FT-IR (KBr) (ν_{max} cm⁻¹) : 1180, 1435, 1705, 3080.

2.2.8. Bis(4-methoxyphenyl) 4,4'-((1E,1'E)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(ethene-2,1-diyl)dibenzoate (13)

노란색 고체; m.p. > 300 °C, Elemental Analysis : Calcd. for C₄₄H₃₄O₆; C, 80.23; H, 5.20; O, 14.57. Found : C, 80.26; H, 5.20; O, 14.28. FT-IR (KBr) (ν_{max} cm⁻¹) : 1180, 1437, 1710, 3070.

2.2.9. Di-p-tolyl 4,4'-((1E,1'E)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(ethene-2,1-diyl)dibenzoate (14)

노란색 고체; m.p. > 300 °C, Elemental Analysis : Calcd. for C₄₄H₃₄O₄; C, 84.32; H, 5.47; O, 10.21. Found : C, 84.16; H, 5.49; O, 10.78. FT-IR (KBr) (ν_{max} cm⁻¹) : 1190, 1425, 1710, 3100.

2.2.10. Bis(2,5-dimethylphenyl) 4,4'-((1E,1'E)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(ethene-2,1-diyl)dibenzoate (15)

노란색 고체; m.p. > 300 °C, Elemental Analysis : Calcd. for C₄₆H₃₈O₄; C, 84.38; H, 5.85; O, 9.77. Found : C, 84.75; H, 5.86; O, 9.85. FT-IR (KBr) (ν_{max} cm⁻¹) : 1190, 1435, 1705, 3090.

2.2.11. Bis(2,6-dimethoxyphenyl) 4,4'-((1E,1'E)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(ethene-2,1-diyl)dibenzoate (16)

노란색 고체; m.p. > 300 °C, Elemental Analysis : Calcd. for C₄₆H₃₈O₈; C, 76.86; H, 5.33; O, 17.81. Found : C, 76.75; H, 5.45; O, 17.84. FT-IR (KBr) (ν_{max} cm⁻¹) : 1100, 1435, 1710, 3100.

2.2.12. Bis(3,5-dimethoxyphenyl) 4,4'-((1E,1'E)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diylbis(ethene-2,1-diyl)dibenzoate (17)

노란색 고체; m.p. > 300 °C, Elemental Analysis : Calcd. for C₄₆H₃₈O₈; C, 76.86; H, 5.33; O, 17.81. Found : C, 76.85; H, 5.36; O, 17.90. FT-IR (KBr) (ν_{max} cm⁻¹) : 1100, 1430, 1705, 3080.

2.3. UV 측정

상용화 제품인 2, 3, 4 및 합성된 형광 증백제 후보 물질 12, 13, 14, 15, 16, 17 등 총 6종에 대하여 흡광도를 측정하였다. 6종 모두 기존의 일반적인 유기 용매에 대한 용해도가 거의 없기 때문에 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)를 사용하였다. Sample 0.001 g에 200 mL의 NMP 용매를 가한 후 sonication을 이용하여 완전히 녹인 후, 이를 다시 2배

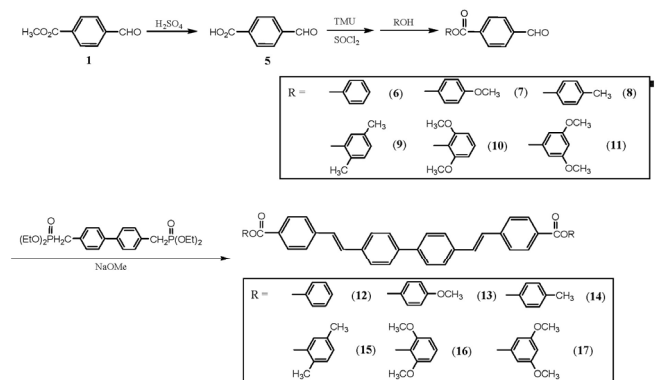


Figure 2. MFB derivatives and new fluorescent whitening agent's candidate synthetic scheme.

희석하여 UV 흡광도를 측정하였다. 측정 후 λ_{max}에서 Lambert-Beer 식을 이용하여 몰흡광 계수(ε)를 구하여 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

4,4'-Di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 골격에 aromatic ester를 도입하기 위하여 선행 연구에서 수행하였던 동일한 방법으로 MFB에 있는 -CO₂CH₃ group을 -COOH로 가수분해 거의 정량적으로 4-formylbenzoic acid (5)를 얻었다[4]. 이렇게 얻어진 acid를 thionyl chloride와의 반응으로 acid chloride로 변환 후 정제 과정 없이 다양한 phenol 유도체들과 반응으로 aromatic ester가 도입된 MFB 유도체 화합물 6, 7, 8, 9, 10, 11을 얻었다(Figure 2).

이 유도체 화합물들과 diphosphonate 화합물과의 Wittig-Horner 반응을[6] 통해 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 기본골격에 aromatic ester가 도입된 새로운 6종의 형광 증백제 후보 물질들 12, 13, 14, 15, 16, 17을 제조하였다.

형광 증백제는 350~400 nm의 자외선을 흡수한 후 그보다 파장이 긴 400~500 nm의 청자~청록계의 가시광선을 복사하는 일종의 염료로서, 황색을 띤 기저에 형광 증백제를 처리하면 저하되어 있는 청색계의 단파장 영역의 복사가 증강되어 스펙트럼이 평준화되고 동시에 전체적인 반사율이 증가되어 밝은 백색을 나타내게 된다. 즉 황색을 띤 기저에 형광 증백제로 처리하면 형광제가 자외선을 흡수하여 청색 계통의 가시광선을 복사하므로 청색 영역의 반사율이 증가되어 명도가 더 밝은 백색이 된다.

Field test 전에 후보 화합물의 형광 증백제로의 가능성 test 방법 중 primary test 방법은 UV spectrometer를 이용하여 얼마나 많은 UV 빛을 흡수하는 것을 기록하는 것이다. 즉 350~400 nm 범위에서 최대의 몰흡광 계수를 보여야 한다. 일반적으로 형광 증백제들의 몰흡광 계수(log ε)는 4.3 이상이다[7]. 참고로 Figure 1에 나타나 있는 상용 제품들의 몰흡광 계수는 4.6 이상이다[7]. 따라서 본 연구에서 합성된 형광 증백제의 후보 물질 6종의 UV spectrum을 기록하여 몰흡광 계수를 구하고 이를 현재 시판 중인 상용 제품과 비교하였다.

Table 1에 본 연구에서 MFB로부터 합성된 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 골격을 갖는 새로운 형광 증백제 6종의 UV spectrum의 최대 흡수 파장과 몰흡광 계수를 측정된 값을 나타내었다. 기존의 상용 제품 2, 3, 4의 몰흡광 계수(log ε)는 약 4.85로서 예상대로 매우 큰 몰흡광 계수를 보여주고 있다. 선행 연구에서 4,4'-di((E)-styryl)-

Table 1. New Fluorescent Whitening Agents Candidate's λ_{\max} , and Molar Absorptivity

Entry	Compound	λ_{\max} (nm)	log ϵ
1	(2)	375	4.85
2	(3)	370	4.85
3	(4)	375	4.80
4	(12)	365	4.69
5	(13)	369	4.75
6	(14)	368	4.59
7	(15)	354	4.64
8	(16)	369	4.89
9	(17)	370	5.00

1,1'-biphenyl 골격을 가지고 aromatic amide가 도입된 형광 증백제 후보 물질들은 기존의 형광 증백제 보다 매우 낮은 값의 몰흡광 계수를 보임으로서 적합하지 못한 것으로 판단되었다[4]. 그러나 본 연구에서 aromatic ester가 도입된 새로운 형광 증백제 후보 물질 6종 모두 전반적으로 기존 상용 제품과 유사한 몰흡광 계수를 보여 주고 있다. 특별히 화합물 **16**, **17**은 기존 상용 제품보다 우수한 몰흡광 계수를 나타내고 있다. 비록 기본 골격은 기존의 제품과 같은 구조를 가지고 있지만 치환체에 따라 흡광도가 큰 차이를 보임을 확인하였다.

4. 결 론

본 논문에서는 DMT 생산과정의 부산물로서 폐기 처리되어 왔던 MFB를 출발 물질로 하여 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl 골격을 갖고 aromatic ester가 도입된 새로운 형광 증백제 후보 물질 6종을 합성하였다. 후보 물질의 상업화 가능성을 UV 몰흡광 계수를 측정하여 확인하여 본 결과 기존의 형광 증백제와 거의 차이가 없는 것으로 판단되었다. 특히 화합물 **16**, **17**은 매우 우수한 몰흡광 계수를 보임으로서 새로운 fluorescent whitening agent로서의 가능성을 확인하였다.

다음 연구에서는 화합물 **16**, **17**에 대하여 상업화 가능성을 확인하기 위하여 field test를 계속 수행하여 폐기 처리되었던 MFB를 재사용할 수 있는 고부가 자원화에 기인한 청정기반 생산에 기여하고자 한다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 및 국민대학교의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. A. R. Mitchell, P. F. Pagoria, and R. D. Schmidt, A new synthesis of TATB using inexpensive starting materials and mild reaction conditions, *27th International Annual Conference ICT on Energetic Materials*, June 25-28, Karlsruhe, Germany (1996).
2. A. R. Mitchell, P. F. Pagoria, and R. D. Schmidt, New synthesis of TATB process development studies, *29th International Annual Conference ICT on Energetic Materials*. June 30-July 3, Karlsruhe, Germany (1998).
3. K. D. Kim, Y. Yu, H. J. Jeong, M. J. Ham, K. L. Kim, A. N. Kim, O. Davgajantsan, G. S. Park, and S. C. Kim, Development on recovery of MFB from industrial waste without second pollution, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**, 4275-4276 (2012).
4. S. H. Kim, Y. Ryu, J. C. Kim, and S. C. Kim, Recovery of MFB generated from dimethyl terephthalate production process, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 621-623 (2015).
5. K. D. Kim, Y. Ryu, and S. C. Kim, Facile one-pot synthesis of PABA from MFB, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 337-339 (2014).
6. Y. Ryu, J. C. Kim, M. J. Ham, and S. C. Kim, Process development of 4,4'-bis(2-benzoxazolyl)stilbene from recyclable source MFB, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 195-198 (2016).
7. J. C. Kim, Y. Ryu, and S. C. Kim, Practical process development of AMCA from recyclable source MFB, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 508-511 (2016).
8. H. J. Chung, Y. S. Yang, and S. C. Kim, Development of new fluorescent whitening agent with 4,4'-di((E)-styryl)-1,1'-biphenyl skeleton from recyclable source MFB, *Appl. Chem. Eng.*, **28**, 294-298 (2017).
9. K. Weber and C. Luethi, Styryl compounds, process for their manufacture and their use, *US Patent* 3,825,534 (1974).
10. A. E. Siegrist, P. Liechti, H. R. Meyer, and K. Weber, Aromatic compounds containing ethylene double bonds, processes for their manufacture and use, *US Patent* 3,991,049 (1976).
11. L. Guglielmetti, H. R. Meyer, D. Reinehr, and K. Weber, Mixtures of fluorescent whitening agents, *US Patent* 4,867,906 (1989).
12. R. J. Sundberg, P. A. Buckowork, and F. O. Holcombe, Preparation of esters of 4-alkyl-2,4-pentadienoic acids by the phosphonate modification of the Wittig reaction, *J. Org. Chem.*, **32**, 2938-2941 (1967).
13. H. Pommer, H. P. Siebel, R. Schwen, and W. Stilz, Macromolecular substances optically brightened with 1,4-bis-styryl-benzenes, *US Patent* 3,177,153 (1965).
14. W. Stilz, and H. Pommer, Production of compounds of the 1,4-divinylbenzene series, *US Patent* 3,177,208 (1965).