選択率がエチレン濃度に比例し、水素圧の増加により減少する。しかし、コバルトカルボニル濃度、一酸化炭素圧は影響しない傾向を表わす。

図 4~10 の実験は一定反応時間中 (60 分) の生成量を比較したものであるが、図 1 においてエチレンの反応量が 60 分までは時間にほぼ比例していることから、60 分の反応生成量は初速度にほぼ比例しているものと見做すと、図 4~10 の水素圧、エチレン濃度、低濃度範囲のコバルトカルボニル濃度の効果は式 (8)、(9) および (10) から期待される効果と傾向としては一致している。図 7 のコバルトカルボニル濃度の高い領域において、選択率はコバルトカルボニル濃度とともに増し式 (10) から期待される傾向と異なる。Bertrand ら⁹⁾の述べているようにアルキルコバルトカルボニルとアシルコバルトカルボニルの反応によってケトンが生成すると仮定すれば、コバルトカルボニル濃度の増加によるケトン生成の選択率の増加が期待される。しかしコバルトカルボニル濃度の高い場合に、アルドール縮合等による高沸点物の生成量がほとんど認められないのにもかかわらず、アルデヒド生成が減少する傾向があり、触媒濃度の高い場合の反応様式については未だ明らかになし得ない。

ヒドロホルミル化反応¹⁰⁾やヒドロエステル化反応^{11,12)}が適量の

10) R. Iwanaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35, 865 (1962).

ピリジン塩基の添加により促進され、多量の添加により抑制されることはすでに明らかにされている。エチレンのオキシ反応においては図 9 に示されるように、少量のピリジン添加によりアルデヒド、ケトン生成ともに促進されるが、ピリジン量が増すとアルデヒド生成は減少するが、ケトン生成は減少せずほぼ一定に保たれ、ケトン生成の選択率はピリジン添加により向上する。ケトン生成の選択率向上は、アルデヒド、ケトン生成への分れ路である式 (3) と (4) の反応に対するピリジンの効果の差によるのではないかと想像される。すなわちピリジンを加えるとこれがプロピオニルコバルトトリカルボニル (I) に配位して、配位座を満たし (I) に対する水素の配位と活性化を妨げて k_3 を小さくする。他方 π -結合性の強いエチレンの (I) に対する π -配位には妨害が少なく、(I) に π -配位したエチレンが 2-プロピオニルエチルコバルトトリカルボニルに移る段階では、一配位炭素の挿入がピリジンにより促進¹²⁾されるのと類似の原因で、むしろ早くなり k_4 が大きくなるものと想像される。プロトン親和力の強い塩基を加えるとアルデヒド、ケトン生成ともに抑制されるのは、岩永¹⁰⁾の説くようにヒドロコバルトカルボニルが塩基と安定な塩を作った両反応に共通な (1) の反応を妨げるためと考えられる。

11) A. Matsuda, H. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38, 700 (1965).

12) A. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 135 (1967).

ナフタル酸誘導体の合成的研究

—3,4-(3,6-ビスアリールアミノフタロイル)ナフタル酸アルキルイミド類—

(昭和 43 年 8 月 6 日 受理)

笠井 俊保・安藤 浩人・鶴岡 信三^{*1}

3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸無水物とアルキルアミン類を縮合させ、文献に記載のない 3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸アルキルイミド類を得た。ついでこれらを色素中間体として、種々のアリールアミン類と縮合させ 3,4-(3,6-ビスアリールアミノフタロイル)ナフタル酸アルキルイミド類を得た。これらの化合物はいずれも濃緑色針状結晶で、アルコール類、氷酢酸等にはきわめて難溶である。ジオキサン溶液における可視吸収スペクトルの測定結果、1,4-ビス置換アミノアントラキノンの吸収曲線に見られるようなダブルピークを示し、かつ深色であった。なお色調は緑色であった。

顔料試験の結果、融点 300°C 以上のものは多少ブリードするが、日光堅牢性がきわめて良く、緑色顔料としてこの種の誘導体が有望に思われた。

1 緒 言

1,4-ビス置換アミノアントラキノンは色調がきわめて鮮明であり、かつアセテートや合成繊維への染着性、および堅牢性等にすぐれた性質を有している。一方、ナフタル酸イミド類も合成繊維用染料として最近注目されてきた。著者らはこれらの縮合体とも考えられる 3,4-(3,6-ビスアリールアミノフタロイル)ナフタル酸アルキルイミド類を合成し、これら誘導体の化学構造と色調、染着性および堅牢性等を調べ、またインキ化して顔料としての諸性質を検討し、深色かつ濃色な染料または顔料を合成する

ことを目的とした。

2 結果と考察

目的とする色素を図 1 のような経路を経て合成した。

すなわち、アセナフテンと 3,6-ジクロルフタル酸無水物を塩化アルミニウムを用いて縮合して 5-(2-カルボキシ-3,6-ジクロルベンゾイル)アセナフテン¹⁾を得、ついで重クロム酸ナトリウムを用いて酸化し 4-(2-カルボキシ-3,6-ジクロルベンゾイル)ナフタル酸無水物¹⁾を得た。これを濃硫酸で閉環して 3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸無水物 (mp 348~349°C) を得た。収率 35%。さらにアルキルアミン類と反応させて 3,4-(3,6-ジ

1) U. S. P., 1804870.

*1 Toshiyasu KASAI, Hirohito ANDŌ, Shinzō TSURUOKA
東京工業大学工学部合成化学科：東京都目黒区大岡山。

図 1 3,4-(3,6-ビスアニリノフタロイル)ナフタル酸-*N*-アルキルイミドの合成

クロルフタロイル) ナフタル酸-*N*-アルキルイミド類を得た。さらに銅触媒下種々のアリールアミン類と縮合させ、3,4-(3,6-ビスアリールアミノフタロイル)ナフタル酸-*N*-アルキルイミド類を合成した。

表1について、上段はベンゾイル体の脱水閉環によるフタロイルナフタル酸無水物、中段はその無水物とアルキルアミン類との縮合によるアルキルイミド類、下段は参考までに記したもので、無水物と *o*-フェニレンジアミンとの縮合によるイミダゾール化合物である。上段、中段上位二つについて見るとクロル体の方がクロルのついていない化合物よりも融点が高い。アントラキノンの場合と比較して逆の現象であった。

ついで、中段下位三つのジクロル体を見ると置換基Rの炭素数が増加するにしたがって融点が低下することがわかった。これはナフタル酸-*N*-アルキルイミド類のそれとよく類似している。

下段のイミダゾール化合物は二つの異性体が考えられるが、構造は未決定である。

表2について、ビスアリールアミノ体はいずれも緑色針状結晶で、それらの融点は表1のアルキルイミド類と同様、*N*-アルキル基の炭素数が増加するにしたがって低下する傾向にある。一方、アルキル基が一定のとき、アリールアミノ基の変化による融点への規則的影響はみられ

化合物構造式	R	X	表 1 粗 生 成 物			精 製 物	
			色・結晶形	融点 (°C)	粗収率 (%)	色・結晶形	融点 (°C)
	—	H	黄色・沈殿	301.5 ~303.0	86.7	淡黄色・針状	314~315
	—	Cl	赤茶色・沈殿	314~325	86.6	黄色・粒状	348~349
	Me	H	黄かっ色・沈殿	272~275	86.5	淡黄色・針状	280~281
	Me	Cl	淡緑色・沈殿	324~326	98.0	黄色・針状	327.5 ~328.0
	Et	Cl	緑味茶色・沈殿	303~308	82.3	黄色・針状	309~310
	<i>n</i> -Pr	Cl	黄緑色・沈殿	256~263	88.8	黄色・針状	262~263

化合物構造式	R	Ar	表 2 粗 生 成 物			精 製 物	
			色・結晶形	融点 (°C)	粗収率 (%)	色・結晶形	融点 (°C)
	Me		黒緑色・沈殿	325~328	67.0	緑色・針状	354~355
	Me		黒緑色・沈殿	342~352	114.0	黒緑色・針状	341~342
	Me		濃緑色・沈殿	344~348	74.5	緑色・針状	354~355
	Et		濃緑色・沈殿	160~285	78.7	緑色・針状	264~265
	Et		黒緑色・沈殿	326~329	99.0	緑色・針状	329~330
	Et		緑色・沈殿	326~327	97.0	緑色・針状	330~331
	<i>n</i> -Pr		黒緑色・沈殿	158~240	78.8	緑色・針状	247~248
	<i>n</i> -Pr		暗緑色・沈殿	294~297	100.0	暗緑色・針状	300~301
	<i>n</i> -Pr		暗緑色・沈殿	280~285	103.0	暗緑色・針状	292~293
	<i>n</i> -Pr		暗緑色・沈殿	317~322	99.7	緑色・針状	325~326

なかった。これらの化合物はいずれも新規化合物である。

表3はジオキサン溶液中における紫外・可視スペクトルである。ジクロル体はいずれも 260 m μ 付近に吸収があり、一方、アルキルイミド誘導体はいずれも 278 m μ に吸収のあることがわかった。また、ジクロル体のジオキサン溶液の色はいずれも淡黄色で、370 m μ 付近に吸収がある。クロルのない化合物は多少深色的であり、分子吸光係数は小さくなっている。

イミダゾール化合物のジオキサン溶液の色は黄橙色で、435 m μ に吸収がある。

表4はジオキサン溶液中における紫外・可視スペクトルである。いずれも 290~295 m μ に幅の広い一つの吸収がある。また可視部には三つの吸収が、すなわち、400 m μ 付近、700 m μ および 730 m μ 付近にある。400 m μ 付近の吸収については、*N*-アルキル基の影響はあまりないが、アリールアミノ基の影響、すなわちアニリノ、トルイジノ、アニシジノ基の順に深色移動している。また、730 m μ 付近の吸収については、*N*-アルキル基の炭素数が増加するにしたがって浅色移動していることがわかった。

図2は表4の代表的化合物であるメチルイミド誘導体の可視吸収スペクトル図である。エチル-, *n*-プロピルイミド誘導体についても同様な吸収曲線を描く。これらはいずれも 1,4-ビスアミ

図2 XI, XII, XIII および 1,4-ビスアニリノアントラキノンの可視吸収スペクトル

ノアントラキノ誘導体の特徴であるダブルヘッドを有することがわかった。またアニシジン縮合体の場合は、ダブルヘッドがより近接した台地状をなしており、これはエチル-, および *n*-プロピルイミド誘導体の場合も同様である。これらのダブルヘッドは 1,4-ビスアニリノアントラキノンのそれよりも 100 m μ ほど長波長側にあることがわかった。

表 3

化合物構造式	R	X	紫外吸収スペクトル $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)(\epsilon \times 10^{-4})$	可視吸収スペクトル $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)(\epsilon \times 10^{-4})$
	—	H	239 (3.28) 282 (2.86)	377 (0.593)
	—	Cl	260 (4.24) 304 (2.72)	372 (1.320)
	Me	H	278 (3.13)	390 (0.643)
	Me	Cl	261 (3.90) 278 (3.44)	375 (1.005)
	Et	Cl	262 (3.47) 278 (3.35)	370 (0.845)
	<i>n</i> -Pr	Cl	261 (3.24) 278 (3.11)	370 (0.829)
	—	—	263 (4.22)	435 (1.500)

表 4

化合物構造式	R	Ar	紫外吸収スペクトル $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)(\epsilon \times 10^{-4})$	可視吸収スペクトル $\lambda_{\max}(\text{m}\mu)(\epsilon \times 10^{-4})$
	Me		295 (4.34)	385(1.03) 680(1.70) 730(1.71)
	Me		290 (4.16)	395(0.81) 700(1.72) 730(1.76)
	Me		297 (4.38)	390(0.93) 700(1.73) 745(1.75)
	Et		290 (4.38)	387(1.07) 680(1.74) 725(1.75)
	Et		292 (4.36)	400(0.81) 700(1.74) 730(1.79)
	Et		295 (4.66)	390(0.98) 700(1.83) 740(1.88)
	<i>n</i> -Pr		295 (4.46)	387(1.09) 680(1.76) 715(1.77)
	<i>n</i> -Pr		290 (4.75)	400(0.84) 690(1.79) 725(1.83)
	<i>n</i> -Pr		296 (4.56)	390(0.94) 690(1.78) 730(1.80)
			296 (4.42)	395(1.00) 700(1.89) 740(1.94)

表 5

化合物構造式	R	Ar	融点 (°C)	耐候試験 (hr) ^{a)}
	Me		354~355	600~ ^{b)}
	Me		341~342	600~
	Me		354~355	600~
	Et		266~267	— ^{c)}
	Et		329~330	600~
	Et		330~331	600~
	<i>n</i> -Pr		247~248	—
	<i>n</i> -Pr		300~301	600~
	<i>n</i> -Pr		292~293	—
			325~326	300d)~

a) 耐候試験機東京理化学工業(株)製 Sunshine Weather Meter (WE-SUN-HC)

b) 600~: 600 時間暴露するも変色せず, 300~ も同じ意。

c) 耐溶剤性不良のため試験せず。

d) 変色しなかったが 300 時間で中止した。

合成した色素体をアセテート用分散染料として、2.0% 染めの染色試験を行なったが、いずれも分子の大きさから予測したように、汚染程度で実用性は期待できなかった。また一方、顔料試験は、この色素体をインキ化し、アルミ板に展色して、展色試料として耐候試験を行なった。表5はその結果で、融点が 300°C 以下のものは多少ブリードするが、ウェザーメーターで 600 時間経過しても変化なく、堅牢性がきわめて良く、緑色顔料としてこの種の誘導体が有望に思われた。

3 実 験

3.1 3,4-フタロイルナフタル酸-*N*-アルキルイミドの合成

3.1.1 5-(2-カルボキシベンゾイル)アセナフテン(I) 文献^{2,3)}を参照して、アセナフテン (mp 92~94°C) 29.6 g (0.20 mol) と無水フタル酸 (mp 130.5~131.5°C) 77.2 g (0.50 mol) をベンゼン 1000 ml に溶解し、30°C に保ちながら、無水塩化アルミニウム 53.3 g (2 モル比) を約 1 時間かけて徐々に加え、同温度で 2 時間かきまぜ、一夜放置後氷水と塩酸で加水分解し、水蒸気蒸留によりベンゼンを除去した。蒸留残分を口過して、黄味茶色沈殿 (mp 193~196°C) を得た。これを 10% 炭酸ナトリウム水溶液 1000 ml に溶かし、熱時口過して、口液を塩酸性にして淡黄色沈殿 (mp 195~197°C) を得た。収量 58.5 g, 粗製対理論収率 95.4%。これを氷酢酸より再結晶して淡黄色粒状結晶 (mp 201~202°C) を得た。文献³⁾ mp 201~202°C。

3.1.2 4-(2-カルボキシベンゾイル)ナフタル酸無水物(II) 文献^{2,3)}を参照して、5-(2-カルボキシベンゾイル)アセナフテン(I) (mp 199~200°C) 60.0 g (0.20 mol) を氷酢酸 540 ml にとかし、90°C に保ちながら、結晶重クロム酸ナトリウム 258 g (約 5 モル比) を約 2 時間かけて徐々に加えた後、3 時間還流下かきまぜた。反応後、氷酢酸を一部留去し、蒸留残分を温水 1600 ml に注ぎ一夜放置した。緑味白色沈殿を口別し、口液を塩酸性にして淡黄色沈殿 (mp 226~230°C) を得た。収量 52.0 g, 粗製対理論収率 72.0%。これを氷酢酸より再結晶して淡黄色粒状結晶 (mp 237~238°C) を得た。文献²⁾ mp 237°C。

3.1.3 3,4-フタロイルナフタル酸無水物(III) 文献^{2,3)}を参照して、4-(2-カルボキシベンゾイル)ナフタル酸無水物(II) (mp 237~238°C) 15.0 g (0.043 mol) を濃硫酸 150 ml にとかし、190~195°C で 2.5 時間かきまぜ、温度が 110°C まで下がった後、水 225 ml を徐々に加えた。反応液を口過し、黄色沈殿 (mp 301.5~303.0°C) を得た。収量 13.0 g, 粗製対理論収率 86.7%。これを無水酢酸より再結晶して黄色針状結晶 (mp 314~315°C) を得た。文献^{2,3)} mp 315°C。

3.1.4 3,4-フタロイルナフタル酸-*N*-メチルイミド(IV) 常法により、3,4-フタロイルナフタル酸無水物(III) (mp 296~300°C) 10.0 g を 33% メチルアミン水溶液 40 ml に懸濁し、1 時間還流下にかきまぜた。反応液を口過し黄味茶色沈殿 (mp 272~275°C) を得た。収量 9.0 g, 粗製対理論収率 86.5%。これを氷酢酸より再結晶して黄色針状結晶 (mp 280~281°C) を得た。文献³⁾ mp 277°C。

分析値 C 73.86%, H 3.42%, N 4.12%

$C_{21}H_{11}O_4N_1$ としての計算値

C 73.89%, H 3.25%, N 4.10%

3.2 3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸-*N*-アルキルイミドの合成

3.2.1 5-(3,6-ジクロル-2-カルボキシベンゾイル)アセナフテン(V) 文献¹⁾を参照して、アセナフテン (mp 92~94°C) 15.4 g (0.10 mol) と 3,6-ジクロル無水フタル酸 (mp 190~192°C) 21.7 g (0.10 mol) をベンゼン 300 ml にとかし、液温を 30°C に保ちながら無水塩化アルミニウム 26.7 g (0.20 mol) を約 1 時間

かかって徐々に加え、同温度で 2 時間反応させ、一夜放置後、氷水と塩酸で塩化アルミニウムを加水分解し、水蒸気蒸留によりベンゼンを除去した。蒸留残液を口過して得た淡黄色沈殿 (mp 235~245°C) を 10% 炭酸ナトリウム水溶液 1000 ml に加熱溶解し、熱時口過して、口液を塩酸性にして淡黄色沈殿 (mp 242~246°C) を得た。収量 34.3 g, 粗製対理論収率 92.4%。これを氷酢酸より再結晶して淡黄色柱状結晶 (mp 258~259°C) を得た。文献¹⁾ mp 258~259°C。

3.2.2 4-(3,6-ジクロル-2-カルボキシベンゾイル)ナフタル酸無水物(VI) 文献¹⁾を参照して、5-(3,6-ジクロル-2-カルボキシベンゾイル)アセナフテン(V) (mp 258~259°C) 9.3 g (0.025 mol) を氷酢酸 300 ml に溶解し、液温を 90°C に保ちながら結晶重クロム酸ナトリウム 37.3 g (約 5 モル比) を、約 1 時間かけて徐々に加えた後、3 時間、還流下にかきまぜた。つぎにこれを温水中に注ぎこみ、緑味白色沈殿 (mp 249~260°C) を 8.3 g 得た。これを 10% 炭酸ナトリウム水溶液に溶解し、熱時口過して、口液を塩酸性にし、淡黄色沈殿 (mp 258~266°C) を得た。収量 6.3 g, 粗製対理論収率 60.6%。これを氷酢酸より再結晶して淡黄色粒状結晶 (mp 273.0~274.5°C) を得た。文献¹⁾ mp 274°C。

3.2.3 3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸無水物(VII) 文献¹⁾を参考にして、4-(3,6-ジクロル-2-カルボキシベンゾイル)ナフタル酸無水物(VI) (mp 273.0~274.5°C) 3.50 g (0.0084 mol) を 60 ml にとかし、190~195°C で 1.5 時間かきまぜた後、氷水中に注ぎ、赤茶色沈殿 (mp 314~322°C) を得た。収量 2.90 g, 粗製対理論収率 86.6%。これを無水酢酸より再結晶して、黄色粒状結晶 (mp 348~349°C) を得た。文献融点未載。

分析値 C 60.70%, H 1.64%, Cl 17.81%

$C_{20}H_6O_5Cl_2$ としての計算値

C 60.48%, H 1.52%, Cl 17.85%

3.2.4 3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸-*N*-メチルイミド(VIII) 常法により、3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸無水物(VI) (mp 348~350°C) 1.99 g (0.005 mol) を 10% メチルアミン水溶液 200 ml に懸濁させ、1 時間、還流下にかきまぜた。反応液を口過し、緑味白色物質 (mp 324~326°C) を得た。収量 2.10 g, 粗製対理論収率 98.0%。これを無水酢酸より再結晶して黄色針状結晶 (mp 327.0~328.5°C) を得た。

分析値 C 61.04%, H 2.25%, N 3.56%, Cl 17.18%

$C_{21}H_9O_4N_1Cl_2$ としての計算値

C 61.49%, H 2.21%, N 3.42%, Cl 17.29%

3.2.5 3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸-*N*-エチルイミド(IX) 常法により、3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸無水物(VI) (mp 347.5~349.0°C) 5.00 g (0.013 mol) を 10% エチルアミン水溶液 500 ml に懸濁させ、1 時間還流下にかきまぜた。反応液を口過し、緑味茶色沈殿 (mp 303~308°C) を得た。収量 4.40 g, 粗製対理論収率 82.3%。これを無水酢酸より再結晶して黄色針状結晶 (mp 310~311°C) を得た。

分析値 C 61.93%, H 2.72%, N 3.48%, Cl 16.07%

$C_{22}H_{11}O_4N_1Cl_2$ としての計算値

C 62.28%, H 2.61%, N 3.30%, Cl 16.70%

3.2.6 3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸-*N*-*n*-プロピルイミド(X) 常法により、3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナ

2) A. T. Peters, R. M. Rowe, J. S. D. C., 59, 52 (1943).

3) 柘植 乙彦ら, 工化, 455 (1956).

フタル酸無水物 (VII) (mp 348~350°C) 5.00 g (0.013 mol) を 10% *n*-プロピルアミン水溶液 770 ml に懸濁させ、1 時間還流下にかきまぜた。反応液をろ過し、黄緑色沈殿 (mp 256~264°C) を得た。収量 4.90 g, 粗製対理論収率 88.8%。これを *n*-ブタノールより再結晶して、黄色針状結晶 (mp 264.0~264.5°C) を得た。

分析値 C 62.62%, H 3.00%, N 3.49%, Cl 15.94%

$C_{23}H_{13}O_4N_1Cl_2$ としての計算値

C 63.03%, H 3.00%, N 3.19%, Cl 16.18%

3.3 色素の合成

3.3.1 3,4-(3,6-ビスアリアルアミノフタロイル)ナフタル酸-*N*-メチルイミドの合成

3.3.1.1 3,4-(3,6-ビスアニリノフタロイル)ナフタル酸-*N*-メチルイミド (XI) 3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)-*N*-メチルイミド (VIII) (mp 326.5~328.0°C) 500 mg (0.0012 mol) をアニリン (bp 184~186°C) 10 ml に懸濁させ、酢酸銅、酢酸カリウムの存在下で 5 時間 150~160°C でかきまぜた。反応液をろ過し、生成物を希塩酸およびメタノールで洗浄して黒緑色物質 (mp 325~328°C) を得た。収量 426 mg, 粗製対理論収率 67.0%。これを無水酢酸より再結晶して、緑色針状結晶 (mp 354~355°C) を得た。

分析値 C 75.98%, H 4.17%, N 7.86%

$C_{33}H_{21}O_4N_3$ としての計算値

C 75.71%, H 4.04%, N 8.03%

3.3.1.2 3,4-(3,6-ビス-*p*-アニシジノフタロイル)ナフタル酸-*N*-メチルイミド (XII) 2.7.1 と同様にして、3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸-*N*-メチルイミド (VIII) (mp 327~328.5°C) 1.00 g (0.0024 mol) を *p*-アニシジン (mp 57°C) 30 g と反応させ、反応生成物を希塩酸、およびメタノールで洗って、黒緑色沈殿 (mp 342~352°C) を得た。収量 1.50 g, 粗製対理論収率 114%。これを無水酢酸より再結晶して暗緑色針状結晶 (mp 341~342°C) を得た。

分析値 C 71.15%, H 4.33%, N 7.18%

$C_{35}H_{25}O_6N_3$ としての計算値

C 72.02%, H 4.32%, N 7.20%

3.3.1.3 3,4-(3,6-ビス-*p*-トルイジノフタロイル)ナフタル酸-*N*-メチルイミド (XIII) 2.7.1 と同様にして、3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸-*N*-メチルイミド (VIII) (mp 327~328.5°C) 1.00 g (0.0024 mol) を *p*-トルイジン (mp 44~45°C) 26 g と反応させ、反応生成物を希塩酸およびメタノールで洗浄し濃緑色物質 (mp 344~348°C) を得た。収量 1.00 g, 粗製対理論収率 74.5%。これを無水酢酸より再結晶して緑色針状結晶 (mp 354~355°C) を得た。

分析値 C 75.71%, H 4.52%, N 7.84%

$C_{35}H_{25}O_4N_3$ としての計算値

C 76.22%, H 4.57%, N 7.62%

3.3.2 3,4-(3,6-ビスアリアルアミノフタロイル)ナフタル酸-*N*-エチルイミド

3.3.2.1 3,4-(3,6-ビスアニリノフタロイル)ナフタル酸-*N*-エチルイミド (XI) 3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸エチルイミド (IX) (mp 309~310°C) 1.00 g をアニリン (bp 184~186°C) 21.5 g に懸濁させ、酢酸銅、酢酸カリウムの存在下で

5 時間、150~160°C でかきまぜた。反応生成物をろ別し、希塩酸およびメタノールで洗浄し、深緑色沈殿 (mp 160~285°C) を得た。収量 1.00 g, 粗製対理論収率 78.7%。これを無水酢酸より再結晶して緑色針状結晶 (mp 266~267°C) を得た。

分析値 C 75.40%, H 5.23%, N 7.23%

$C_{34}H_{23}N_3O_4$ としての計算値

C 75.96%, H 4.31%, N 7.82%

3.3.2.2 3,4-(3,6-ビス-*p*-アニシジノフタロイル)ナフタル酸-*N*-エチルイミド (XV) 2.8.1 と同様にして、3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸-*N*-エチルイミド (mp 309~310°C) 1.00 g を *p*-アニシジン (mp 57°C) 30 g と反応させ、生成物を希塩酸およびメタノールで洗浄し黒緑色物質 (mp 326~329°C) を得た。収量 1.42 g, 粗製対理論収率 99.0%。これを無水酢酸より再結晶して緑色針状結晶 (mp 330~331°C) を得た。

分析値 C 73.14%, H 4.74%, N 7.06%

$C_{36}H_{27}O_6N_3$ としての計算値

C 72.35%, H 4.55%, N 7.03%

3.3.2.3 3,4-(3,6-ビス-*p*-トルイジノフタロイル)ナフタル酸-*N*-エチルイミド (XVI) 2.8.1 と同様にして、3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸-*N*-エチルイミド (IX) (mp 309~310°C) 1.00 g を *p*-トルイジン (mp 44~45°C) 25 g と反応させ、生成物を希塩酸およびメタノールで洗浄し緑色沈殿 (mp 326~327°C) を得た。収量 1.30 g, 粗製対理論収率 97.0%。これを無水酢酸より再結晶して、緑色針状結晶 (mp 331.5~332.5°C) を得た。

分析値 C 76.79%, H 4.92%, N 7.23%

$C_{36}H_{27}O_4N_3$ としての計算値

C 76.44%, H 4.81%, N 7.43%

3.3.3 3,4-(3,6-ビスアリアルアミノフタロイル)ナフタル酸-*N*-*n*-プロピルイミド

3.3.3.1 3,4-(3,6-ビスアニリノフタロイル)ナフタル酸-*N*-*n*-プロピルイミド (XVII) 3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸-*N*-*n*-プロピルイミド (X) をアニリン (bp 184~186°C) 22 g に懸濁させ、酢酸銅、酢酸カリウムの存在下で 5 時間、150~160°C でかきまぜた。反応生成物をろ別し、希塩酸およびメタノールで洗って緑色沈殿 (mp 158~240°C) を得た。収量 0.90 g, 粗製対理論収率 78.8%。これを *n*-ブタノールより再結晶して、緑色針状結晶 (mp 247~248°C) を得た。

分析値 C 75.49%, H 4.73%, N 7.33%

$C_{35}H_{25}O_4N_3$ としての計算値

C 76.21%, H 4.57%, N 7.62%

3.3.3.2 3,4-(3,6-ビス-*p*-アニシジノフタロイル)ナフタル酸-*N*-*n*-プロピルイミド (XVIII) 2.9.1 と同様にして、3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸-*N*-*n*-プロピルイミド (X) (mp 262~263°C) 1.00 g を *p*-アニシジン (mp 57°C) 28 g と反応させ、反応生成物を希塩酸およびメタノールで洗って黒緑色沈殿 (mp 294~297°C) を得た。収量 1.40 g, 粗製対理論収率 100%。これを氷酢酸より再結晶して、暗緑色針状結晶 (mp 301~302°C) を得た。

分析値 C 71.98%, H 4.86%, N 6.77%

$C_{37}H_{29}N_3O_6$ としての計算値

C 72.65%, H 4.78%, N 6.87%

3・3・3 3,4-(3,6-ビス-*p*-トルイジノフタロイル)ナフタル酸-*N*-*n*-プロピルイミド (XIX) 2.9・1 と同様にして, 3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸-*N*-*n*-プロピルイミド (X) (mp 262~263°C) 1.00 g を *p*-トルイジン (mp 54~55°C) 25 g と反応させ, 反応生成物を希塩酸およびメタノールで洗浄し, 緑色沈殿 (mp 280~285°C) を得た。収量 1.37 g, 粗製対理論収率 103%。これを氷酢酸より再結晶して暗緑色針状結晶 (mp 293~294°C) を得た。

分析値 C 75.25%, H 5.01%, N 7.21%

$C_{37}H_{29}N_3O_4$ としての計算値

C 76.66%, H 5.04%, N 7.25%

3・3・4 3,4-(3,6-ビス-*p*-トルイジノフタロイル)ナフタル酸-*N*-*p*-メチルフェニルイミド (XX) 3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸無水物 (VI) (mp 348~350°C) 800 mg を *p*-トルイジン (mp 54~55°C) 10 g に懸濁させ, まず 100~110°C で 1 時間かきまぜた後, 酢酸銅, 酢酸カリウムを触媒量加え, 150~160°C で 5 時間かきまぜた。反応生成物をろ別し, 希塩酸およびメタノールで洗浄し, 暗緑色沈殿 (mp 317~322°C) を得た。収量 1.26 g, 粗製対理論収率 99.7%。これをトルエンより再結晶して, 緑色針状結晶 (mp 325~326°C) を得た。

分析値 C 79.07%, H 4.88%, N 6.86%

$C_{41}H_{29}N_3O_4$ としての計算値

C 78.45%, H 4.66%, N 6.69%

3・3・5 1,2-{3,4 (または 5,6)-(3,6-ジクロルフタロイル)-1,2-ナフトイレン}ベンツイミダゾール (XXI) 3,4-(3,6-ジクロルフタロイル)ナフタル酸無水物 (VI) (mp 348~350°C) 1.00 g を氷酢酸 100 ml に懸濁させ, *o*-フェニレンジアミン (mp 102~104°C) 0.33 g (1.2 モル比) を加えて, 1 時間還流下にかきまぜた。反応液をろ過して, 帯黄赤かっ色沈殿 (mp 312~322°C) 1.06 g を得た。これを 5% 炭酸ナトリウム水溶液 450 ml で処理し, 熱時ろ過して, かっ色物質 (mp 322~326°C) を得た。収量 0.98 g, 粗製対理論収率 84.1%。これを無水酢酸より再結晶してかっ色針状結晶 (mp 362~363°C) を得た。

分析値 C 66.16%, H 2.31%, N 6.03%, Cl 14.74%

$C_{26}H_{10}O_3N_2Cl_2$ としての計算値

C 66.54%, H 2.15%, N 5.97%, Cl 15.11%

(1968 年 4 月, 日本化学会第 21 年会発表)

耐候試験にあたり種々御便宜を頂きました大日精化工業株式会社に対し厚く御礼申し上げます。

ヒ ド ラ ジ ノ-*s*-ト リ ア ジ ン 類 の ア シ ル 化

(昭和 43 年 7 月 12 日 受理)

卯西 昭 信・岸 本 英 樹・長谷川元治・本 田 格^{*1}

無水カルボン酸, カルボン酸クロリドおよびエステルによるヒドラジノ-*s*-トリアジン類のアシル化について研究した。2,4-ジアミノ-6-アセチルヒドラジノ-*s*-トリアジン (I) (mp 235~236°C) は 2,4-ジアミノ-6-ヒドラジノ-*s*-トリアジンと無水酢酸, 塩化アセチルまたは酢酸フェニルより合成された。無水カルボン酸およびエステルによるアシル化は良好な結果を得た。(I) は 2,4-ジアミノ-6-クロル-*s*-トリアジンとアセトヒドラジドより合成された化合物と同一であった。(I) は 1 分子の結晶水を有している。エステルのアシル化においては, DMF, DMA, NMP (*N*-メチル-2-ピロリドン) は良い溶媒であった。

同様にして 2,4-ジアミノ-6-ベンゾイルヒドラジノ-*s*-トリアジン (mp 249~250°C), 2-アミノ-4,6-ジアセチルヒドラジノ-*s*-トリアジン (mp 280~281°C), 2-アミノ-4,6-ジベンゾイルヒドラジノ-*s*-トリアジン (mp 287~288°C) が得られた。

2-アミノ-4,6-ジヒドラジノ-*s*-トリアジンとジカルボン酸ジフェニルよりポリアミドの合成は失敗した。

1 緒 言

メラミンのアミノ基はトリアジン核のために通常のアミノ基よりもむしろアミド基のアミノ基に近い性質を示す。メラミンについては, 種々の無水カルボン酸によるアシル化が報告されている^{1,2)}。またメラミンの塩化ベンゾイルによるベンゾイル化は行なえないと報告されていたが³⁾, 最近, 北島らによりベンゾイル化が行なえることが報告された⁴⁾。メラミンのアミノ基をヒドラ

ジノ基に替えると末端のアミノ基は通常のアミノ基に近い性質を示すものと考えられる。このヒドラジノ-*s*-トリアジン類のアシル化については, 一, 二の特許文献に散見される^{5,6)} だけでその詳細については報告されていない。本報告は, ヒドラジノ-*s*-トリアジン類のアシル化反応について検討した。アシル化剤としては, 酸無水物, 酸クロリド, エステルを用いた。これらのアシル化剤のアシル化反応を比較検討し, さらにこの反応をもとにして高分子の合成を試みた。

*1 Terunobu UNISHI, Hideki KISHIMOTO, Motoharu HASEGAWA, Itaru HONDA 福井大学工学部工業化学科: 福井市文京三丁目。

- 1) E. M. Smolin, L. Rapoport, "s-Triazines and Derivatives", Interscience Pub. Inc. (1959) p. 333.
- 2) 大島好文, 北島英彦, 有機合成化学, 11, 352 (1953) など。
- 3) A. Ostrogovitch, Gazz. chim. ital., 65, 566 (1934); Chem. Abst., 30, 465 (1936).
- 4) 北島英彦, 酒井忠義, 大島好文, 日本化学会第 21 年会講演予稿集 4, p. 2545.

5) G. F. D'Alelio, U. S. P., 3053812 (1962).

6) A. Staehelin, A. Hüni, Brit. P., 942962 (1963); DAS, 1159458 (1963).