3-置換フタル酸無水物と 1,8-ナフチレンジアミンの縮合反応^{*1}

(昭和 43 年 10 月 9 日 受理)

山崎 康男・中西 晃^{*2}

置換フタル酸無水物と 1,8-ナフチレンジアミンの縮合により生成する, 12-フタロペリノン類は合成樹脂着色剤として有用である。

著者らは前報において, 4-置換フタル酸無水物と 1,8-ナフチレンジアミンの縮合生成物の異性体生成比率について検討し, 反応機構を明らかにした。

本報においては, 3-ニトロ, クロル, またはブロムフタル酸無水物と 1,8-ナフチレンジアミンの縮合生成物の異性体生成比率について研究した。

3-ニトロフタル酸無水物から合成されるニトロ-12-フタロペリノン類の構造はニトロ基の対称伸縮振動による赤外吸収スペクトルのシフトを比較することにより決定した。この様にして決定された 8-ニトロ-12-フタロペリノンを対応するクロルおよびブロム体に誘導し, すべての縮合生成物の構造を決定した。

3-ニトロ体を除いて, 3-置換フタル酸無水物と 1,8-ナフチレンジアミンの縮合における異性体生成比率は, 3-置換フタル酸無水物の二つのカルボニル基に基づく解離定数の比にほぼ等しかった。

1 緒 言

著者らは前報¹⁾において 4-置換フタル酸無水物と 1,8-ナフチレンジアミン (2) の縮合により得られる置換 12-フタロペリノンの構造および異性体生成比率を検討し, 反応経路を明らかにした。

本報においては, 3-置換フタル酸無水物 (1) と (2) の縮合により得られる 12-フタロペリノン (3) 類の構造を決定し, 異性体生成比率に影響を及ぼす因子を検討した結果を報告する。

2 実 験^{*3}

2・1 試 薬

試薬はすべて 1 級を使用した。

2・2 3-置換フタル酸無水物 (1) の合成

2・2・1 3-ニトロフタル酸無水物[ニトロ-(1)] Culhane²⁾ の方法によって合成した。mp 154~158°C 白色針状結晶。文献値²⁾ mp 163~164°C。

2・2・2 3-クロルフタル酸無水物[クロル-(1)] Guarresch³⁾ の方法によって合成した。mp 124~125°C の無色針状結晶。文献値³⁾ mp 122~123°C。

2・2・3 3-ブロムフタル酸無水物[ブロム-(1)] Bogert⁴⁾ の方

法により合成した 3-アミノフタル酸塩塩より Bergann⁵⁾ の方法に準じて合成した。mp 126~130°C の淡黄色針状結晶。文献値⁵⁾ mp 128~130°C。

2・3 3-置換フタル酸無水物 (1) と 1,8-ナフチレンジアミン (2) の縮合反応

前報¹⁾と同様に反応させ, 生成物を抽出した。

2・4 縮合生成物の分離定量

前報¹⁾と同様に液体クロマトグラフィーにより分離定量した。

2・5 3-置換フタル酸無水物 (1) と 1,8-ナフチレンジアミン (2) の縮合生成物の構造の相関

(1) と (2) の縮合によって得られる一連の (3) の置換基の相対的な位置を明らかにするため, ニトロ-(1) と (2) の縮合生成物のクロマトグラム第 2 溶出成分 (N₃₂, mp 276~277°C) を対応するクロル体およびブロム体に誘導した。

2・5・1 N₃₂ のクロル体への誘導 N₃₂ 0.5 g をエチルアルコール 20 ml および水 20 ml の混合液に入れ, 湯浴上で還流させながらハイドロサルファイト 2 g を加えた。2 時間還流した後エチルアルコールを除き, 熱時ろ過洗浄して対応するアミノ-(3) (mp 269°C) 0.25 g を得た。

これを 28% 塩酸 10 ml 中で 0~5°C に保ち, 亜硝酸ナトリウム 0.7 g をとかけた水溶液 10 ml を加えてジアゾ化した。これを塩化第一銅 1 g をとかけた 28% 塩酸 10 ml 溶液に加え, 湯浴上徐々に加熱し 60°C で反応させた。窒素の発生が終わった後, 放冷, ろ過, 水洗乾燥して黒色粉末を得た。これをベンゼンで抽出しクロマトグラフィーにより分離した。主溶出成分 (第 2 溶出成分) から mp 247~248°C の赤色針状結晶 35 mg を得た。これはクロル-(1) と (2) の縮合生成物のクロマトグラム第 2 溶出成分と同一物であった。

2・5・2 N₃₂ のブロム体への誘導 2・5・1 と同様にして得られたアミノ-(3) 0.25 g を 40% 臭化水素酸溶液中で 0~5°C においてジアゾ化した。これと臭化第一銅溶液を反応させて臭素置換した。

生成物のベンゼン溶液をクロマトグラフィーで分離し, 主成分 (第 2 溶出成分) として mp 265~267°C の赤色針状結晶を得た。

^{*1} 前報, 山崎康男, 中西 晃, 工化, 72, 1314 (1969)。

^{*2} Yasuo YAMAZAKI, Akira NAKANISHI 東京都立大学工学部: 東京都世田谷区深沢。

^{*3} 融点はすべて未補正である。

1) 山崎康男, 中西 晃, 工化, 72, 1314 (1969)。

2) P. J. Culhane, "Organic Syntheses", Coll. Vol. I, p. 408, 410。

3) J. Guarresch, *Chem. Ber.*, 19, 135 (1886)。

4) M. T. Bogert, *J. Am. Chem. Soc.*, 31, 485 (1909)。

5) E. D. Bergann, *Soc. Chim. F.*, 19, 68 (1952)。

これはブロム-(1) と (2) の縮合生成物のクロマトグラム第 2 溶出成分と同一物であった。

2・6 2-フェニルペリミジンの合成

Sachs⁶⁾ の方法で合成した。mp 183~186°C の黄色針状結晶。文献値⁶⁾ mp 187°C。

2・7 N-(8-ニトロ-1-ナフチル)フタルイミドの合成

Wanag⁷⁾ の方法に準じて、フタル酸無水物と 8-ニトロ-1-ナフチルアミンを水酢酸中で還流して合成した。mp 230~232°C の無色板状結晶。文献値⁸⁾ 239.5°C。

これをエチルアルコール、水 (1:1) 混合溶液中でハイドロサルファイトとともに還流し、得られた生成物をベンゼンより再結晶して mp 229°C の赤色針状結晶が得られた。これはフタル酸無水物と (2) の縮合により得られる 12-フタロペリノンと同一物であった。

3 結果および考察

3・1 縮合生成物の構造

(1) と (2) の縮合により得られる生成物は (3) の 8-および 11-置換体である。前報¹⁾ と同様に別途合成による構造の決定をこころみだが、ピリジン中では 2-(2-ブロム-3-ニトロフェニル)ペリミジンとシアン化第一銅の反応でニトロ-(3) の二つの異性体をいずれも生成しなかった。そこで前報¹⁾ で報告した 9-および 10-ニトロ-(3)、および本報で合成した、3-ニトロ-(1) と (2) の縮合反応生成物の 2 異性体のニトロ基の対称伸縮振動に基づく赤外吸収スペクトルのシフトを比較して、構造を決定した。

表 1 にニトロ-(3) 類のニトロ基の対称伸縮振動による吸収波数を示す。

衣笠⁹⁾ らの報告によると、ニトロ基とベンゼン環とのねじれが大きくなるにつれて、ニトロ基で置換されたベンゼン環のニトロ基の対称伸縮振動による吸収波数は、高波数へシフトする。

8-ニトロ-(3) と 11-ニトロ-(3) のニトロ基の立体障害について考えてみると、

あきらかに 11-ニトロ-(3) のカルボニル酸素とニトロ基酸素の立体障害は、8-ニトロ-(3) のそれらの立体障害よりも大きい。したがって 11-ニトロ-(3) のニトロ基の対称伸縮振動は、より高波数にシフトするはずである。

このことから N₃₁ は 11-ニトロ-(3) であり、N₃₂ は 8-ニ

表 1 ニトロ-12-フタロペリノン類 (3) のニトロ基の対称伸縮振動による赤外吸収波数^{a)}

ニトロ-12-フタロペリノン	-NO ₂ ν _s cm ⁻¹
9-ニトロ-(3) ^{b)}	1345
10-ニトロ-(3) ^{b)}	1340
N ₃₁ ^{c)}	1355
N ₃₂ ^{c)}	1345

a) KBr 錠剤法による、吸収波数は未補正。

b) 前報¹⁾ 参照。

c) N₃₁、N₃₂ は縮合生成物の第 1、および第 2 溶出成分 (図 1a および 1b 参照)。

表 2 3-置換フタル酸無水物と 1,8-ナフチレンジアミンの縮合反応生成物

3-置換フタル酸無水物		第一段階縮合生成物 (g)	縮合物のベンゼン抽出物		クロマトグラフィーによる分離成分			元素分析結果(%) ^{a)}	置換位置
種類	g		融点(℃)	g	形 状	融点(℃)	R_{f11}/R_{f8}		
NO ₂	1.11	1.90	210~220	1.2	赤色針状結晶	259~260	3.0	{ N : 13.47 N : 13.69	11- 8-
					赤色針状結晶	276~277			
Cl	1.26	2.16	180~190	1.7	鮮紅色針状結晶	235~237	2.1	{ N : 9.17 N : 9.16	Cl : 11.58 Cl : 12.16
					赤色針状結晶	247~248			
Br	1.55	2.47	185~195	2.0	赤色針状結晶	240~242	2.3	{ N : 7.94 N : 7.69	Br : 23.08 Br : 21.31
					赤色針状結晶	266~267			
a) 計算値		3-ニトロ置換体 N : 13.33%		3-クロル置換体 N : 9.19%, Cl : 11.63%.					
		3-ブロム置換体 N : 8.02%, Br : 22.88%.							

ロ-(3) であることが結論される。

この結果を利用して 8-ニトロ-(3) より次の過程で対応するクロル体およびブロム体を合成し、すべての縮合反応生成物の構造を決定した。

このようにして得られた 8-クロル-(3) (mp 247~248°C) および 8-ブロム-(3) (mp 265~267°C) は、いずれもクロル-(1) およびブロム-(1) をそれぞれ (2) と縮合させた生成物をクロマトグラフィーにより分離して得られる、第 2 溶出成分と同一物であることが混融試験および赤外吸収スペクトルの比較によりあきらかになった。

3・2 3-置換フタル酸無水物 (1) と 1,8-ナフチレンジアミンの縮合生成物の異性体生成比

前報¹⁾ と同様にして縮合させ、生成物をクロマトグラフィーに

6) F. Sachs, *Ann.*, 365, 94 (1909).

7) G. Wanag, *Chem. Zentr.*, 1939, II, 3815 (1939).

8) E. R. Ward, L. A. Day, *J. Chem. Soc.*, 1951, 782 (1951).

9) 衣笠, 日本化学会第 13 年会講演 (1960).

図 1 a ニトロ-12-フタロペリノン類の紫外および可視吸収スペクトル

溶媒：エチルアルコール，——：11-ニトロ-(3)，----：8-ニトロ-(3)

図 1 c ブロム-12-フタロペリノン類の紫外および可視吸収スペクトル

溶媒：エチルアルコール，——：11-ブロム-(3)，----：8-ブロム-(3)

図 1 b クロル-12-フタロペリノン類の紫外および可視吸収スペクトル

溶媒：エチルアルコール，——：11-クロル-(3)，----：8-クロル-(3)

図 2 a 11-ニトロ-12-フタロペリノンの赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

図 2 b 8-ニトロ-12-フタロペリノンの赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

より分離して得た各異性体の性状は表2のとおりである。

それぞれの紫外、可視、および赤外吸収スペクトルは図1 a～c、および図2 a～f のとおりである。

これら一連の(3)は、1720, 1640, 1400, 1120, 830, 765, および 710 cm⁻¹ に共通の強い吸収を示す。

氷酢酸、キシレン、またはニトロベンゼン中で第2段階の反応を行なわせた結果、4-置換フタル酸無水物と(2)の縮合と同様

表 3 3-置換フタル酸無水物と1,8-ナフチレンジアミンの縮合反応生成物の異性体生成比率

置換位置	氷酢酸中で加熱	キシレン中で加熱	ニトロベンゼン中で加熱 ^{a)}
11-NO ₂ :8-NO ₂	41:59	61:39	38:62
11-Cl:8-Cl	9:91	26:74	12:88
11-Br:8-Br	—:—	—:—	10:90

a) 3 回の実験の平均値である。各実験の偏差はきわめて少ない。

に、ニトロベンゼン中の反応が最もすみやかに進行し、他の溶媒中では未変化物がきわめて多かった。

各反応条件における異性体生成比率は表3のとおりである。

いずれの反応においても8-置換-(3)の方が多く生成している。ニトロ-(1)と(2)の反応をキシレン中で反応させた結果がただ一つその例外であるが、これは生成したニトロ-(3)の抽出が不完全であったこともあり、その異状性を論じることはできない。

図 2 c 11-クロル-12-フタロペリノンの赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

図 2 d 8-クロル-12-フタロペリノンの赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

図 2 e 11-ブロム-12-フタロペリノンの赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

図 2 f 8-ブロム-12-フタロペリノンの赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

3.3 異性体生成比率と対応する置換安息香酸の解離定数比の相関

前報¹⁾において 4-置換フタル酸無水物と (2) の縮合反応生成物の異性体生成比率が、対応する置換安息香酸の解離定数比とよ

い一致を示すことを報告し、第 1 段階縮合生成物は 2-(2-カルボキシフェニル) ペリミジン類であることを明らかにした。

(1) と (2) の縮合反応についてこれを確認するために、ニトロ-(1) と (2) の第 1 段階縮合生成物 (A) を前報と同様に処理して赤外吸収スペクトルを測定し、2-フェニルペリミジンおよび *N*-(8-ニトロ-1-ナフチル) フタルイミドのそれらと比較した。吸収スペクトルを図 3~5 に示す。

図 3 3-ニトロフタル酸無水物と 1,8-ナフチレンジアミンの第 1 段階縮合生成物の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

図 4 2-フェニルペリミジンの赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

図 5 *N*-(8-ニトロ-1-ナフチル) フタルイミドの赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

その結果、(A) は 2-(ニトロ-2-カルボキシフェニル) ペリミジンであることが推測された。

ニトロベンゼン中で第 2 段階の反応を行ない、クロマトグラフィーにより分離して得られる異性体生成比率と対応する置換安息

表 4 異性体生成比率と置換安息香酸の解離定数比の比較

置換位	置換安息香酸の解離定数			異性体生成比率	
	<i>m</i> - $K_a \times 10^4$	<i>o</i> - $K_a \times 10^4$	解離定数比	1-置換体	8-置換体
NO ₂	3.54	67.8	5:95	38	62
Cl	1.48	11.5	11:89	12	88
Br	1.55	14.1	9:91	10	90

香酸の水溶液中における解離定数比^{10,11)}の関係は表4のとおりである。

ニトロ置換体をのぞき、異性体生成比率と置換安息香酸の解離定数比はかなりよく一致している。これらの結果は前報¹⁾と同様に、置換-(1)の二つのカルボニル基の分極の大きさの差が異性体生成比率を規定することを示している。

ニトロ置換体の場合には両比率にかなりの差があり、異性体生成比率は解離定数比より接近している。その理由は次のように考えられる。

ニトロ-(1)のニトロ基とそのオルト位にあるカルボニル基の間の支柱効果または電気的相互作用によって、第1段階縮合反応において、このカルボニル基への(2)の攻撃が妨害され、2-

(6-ニトロ-2-カルボキシフェニル)ペリミジン(4)の生成が抑制される。さらに第2段階の反応において(4)のニトロ基とペリミジン環のNHの間に水素結合が形成されて、第2段階の反応が妨害される。

これらの理由のいずれか、または両方により異性体生成比率が接近するものと考えられるが詳細は不明である。

(本研究は一部を昭和42年有機合成化学総合研究発表講演会講演)

10) J. F. J. Dippy, *Chem. Revs.*, 25, 151 (1939).

11) G. Briegleb, *Z. Elektrochem.*, 55, 250 (1951).

トルエンとアセトアルデヒドまたはアセチレンの反応による 1,1-ジトリルエタン類の生成

(昭和43年11月7日受理)

山崎 康男・増田 昭夫・清水 節夫^{*1}

硫酸存在下でのトルエンとアセトアルデヒド(Baeyer反応、以後B反応と略す)またはアセチレン(Reichert-Nieuwland反応、以後R-N反応と略す)の反応における生成物は、1-(*o*-トリル)-1-(*p*-トリル)エタン(OPD)および1,1-ジ(*p*-トリル)エタン(PPD)であるが、これらの生成比は両反応においてまったく逆になっている。すなわちB反応ではOPD:22%, PPD:78%であるのに対し、R-N反応ではOPD:73%, PPD:27%(反応温度はいずれも15°C)。そこで、この相違がいかなる反応段階にあるかを明らかにするために、反応の中間生成物がB反応ではメチルトリルカルビノール(MTC)類、またR-N反応ではビニルトルエン(VT)類であると考え、各段階にわけて、生成物の異性体組成を測定した。その結果、両反応におけるOPDとPPDの生成比の逆転はB反応ではMTC類、そしてR-N反応ではVT類が生成される段階にあることがわかった。これはR-N反応において、触媒として用いられる硫酸水銀が配向性に対して特異な影響を与えているために生じたものと考えられる。

1 緒 言

芳香族化合物とアセトアルデヒドまたはアセチレンの反応による1,1-ジアリルエタン類の合成は、それぞれBaeyer反応またはReichert-Nieuwland反応として知られている¹⁻¹⁰⁾。

トルエンとアセトアルデヒドまたはアセチレンの反応においては1-(*o*-トリル)-1-(*p*-トリル)エタン(OPD)および1,1-ジ(*p*-トリル)エタン(PPD)が生成するが、これらの生成比率は両反応において全く逆になっている¹¹⁾。

本研究は、この相違がいかなる反応段階にあるかを明らかにすることを目的として行なった。

2 実 験

2.1 試 薬

トルエンは市販1級品を常法により精製して使用した。bp 110~110.5°C。

アセトアルデヒドは市販1級品を50cmウイドマー精留管で

- *1 Yasuo YAMAZAKI, Akio MASUDA, Setsuo SHIMIZU
東京都立大学工学部工業化学教室：東京都世田谷区深沢。
- 1) A. Baeyer, *Ber.*, 5, 25, 280, 1094 (1872).
 - 2) O. Fischer, *ibid.*, 7, 1191 (1874).
 - 3) O. Fischer, L. Castner, *J. Prakt. Chem.*, 82, 280 (1910).
 - 4) K. Bodendorf, *ibid.*, 129, 337 (1931).
 - 5) J. S. Reichert, J. A. Nieuwland, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 3090 (1923).
 - 6) J. S. Reichert, J. A. Nieuwland, "Organic Syntheses," Coll. Vol. I, 229 (1956), John Wiley & Sons, Inc.
 - 7) J. K. Dixon, K. W. Saunders, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 652 (1954).

- 8) K. Matsuda, D. S. Hoffenberg, *J. Org. Chem.*, 27, 3256 (1962).
- 9) U. S. P., 2398483; U. S. P., 2439228; U. S. P., 2513180; U. S. P., 2555298; U. S. P., 2559818.
- 10) 福井行正, 高岡日出男, 石井重吉, 高橋敏郎, 工化, 67, 2058 (1964).
- 11) D. S. Hoffenberg, E. M. Smolin, K. Matsuda, *J. Chem. Eng. Data*, 9, 104 (1964).