ジフェニレンオキシドのベンゾイル化^{*1,2}

(昭和44年7月28日受理)

毛 海 敬・北 川 潔・大 島 好 文^{*3}

ジフェニレンオキシド (I) と塩化ベンゾイルまたは無水安息香酸のフリーデル・クラフツベンゾイル化反応を行なった。(I), 塩化ベンゾイル, 無水塩化アルミニウムをモル比 1:1.5:1.5, ニトロベンゼン溶媒中 15~20°C で5時間反応させ, 2-ベンゾイルジフェニレンオキシド (II) (mp 137~138°C) を 64.8%, 3-ベンゾイルジフェニレンオキシド (mp 141~142°C) を 0.4% の収率で得た。後者の構造は 3-アミノジフェニレンオキシドのサンドマイヤー反応によるニトリル化, 加水分解, ベンゼンとのフリーデル・クラフツ反応を経て合成した構造既知の 3-ベンゾイルジフェニレンオキシドと比較して同定した。さらに (II), 塩化ベンゾイル, 無水塩化アルミニウムをモル比 1:1.5:2.6, ニトロベンゼン溶媒, 80~90°C で5時間反応させ, 2,8-ジベンゾイルジフェニレンオキシド (mp 167~168°C) を収率 69.6% で得た。

1 緒 言

ジフェニレンオキシド (I) は, コールタール中のアントラセン, フルオレンなどから分離される含酸素成分の一つで, 親電子試薬に対し比較的反応性に富むため, このものを原料として, 多くの誘導体がこれまでに合成されている。しかし, それにもかかわらず, 利用研究の方はあまり進んでいない。染料への応用ではナフトール AS-KN, AS-BT, AS-S などの名で市販されている一連のナフトール染料と, アゾ染料のカップリング成分としてのヒドロキシル誘導体でいどである。著者らは (I) の利用開発としてアロイルジフェニレンオキシド類から有用な染料, または顔料を導く目的で本研究をはじめた。その基礎研究の一つとして, (I) のフリーデル・クラフツベンゾイル化を行なった。(I) のベンゾイル化に関しては過去に2報告^{1,2)}がある。Borsche¹⁾ らは (I) を塩化ベンゾイルによりベンゾイル化し, mp 167~168°C のベンゾイルジフェニレンオキシドを得たと報告しているが詳細な点は不明である。一方, Gilman²⁾ らは収率 39.8% で mp 136~138°C の 2-ベンゾイルジフェニレンオキシド (II) と, さらに副生成物として少量の Borsche らの得たものと同融点の物質を得, 後者はジベンゾイルジフェニレンオキシド (III) であろうと報告している。そして (II) の構造はつぎの方法で構造既知のジフェニレンオキシド-2-カルボン酸を得ることから決定している。

*1 この報文を「ジフェニレンオキシド誘導体に関する研究 (第12報)」とする。

*2 前報 (第11報), 大島好文, 毛海 敬, 宮田勝保, 山口忠男, 沢 富蔵, 福井大学工学部研究報告, 16, 237~342 (1968)。

*3 Takashi KEUMI, Kiyoshi KITAGAWA, Yoshibumi OSHIMA 福井大学工学部繊維染料学科: 福井市文京3丁目。

1) W. Borsche and W. Bothe, *Ber.*, 41, 1940 (1908)。

2) Robert G. Johnson, H. B. Willis, H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 6407 (1954)。

著者らは, いろいろな反応条件のもとで (I) のベンゾイル化反応を再検討し, Borsche や Gilman らの報告とは異なる新しい事実を見いだした。また, Gilman らの報告した mp 167~168°C の物質が (III) であるかどうかを調べるために, (II) をさらにベンゾイル化し, ジベンゾイルジフェニレンオキシドを合成した。

2 実 験

2.1 試 料

(I) は東京化成製品, mp 83~84°C のものを使用した。無水安息香酸は Smalley³⁾ の方法にしたがって安息香酸と塩化ベンゾイルより合成した。mp 41~42°C。3-アミノジフェニレンオキシド (IV) は大島の報告⁴⁾ にもとづき合成した。mp 99.5~100°C。フリーデル・クラフツ反応の溶媒であるニトロベンゼンおよびテトラクロルエタンは脱水, 蒸留後, ガスクロマトグラフィーにより含水率 0.03% 以下であることを確かめ, 使用した。触媒の無水塩化アルミニウムは市販品を反応直前に乳ばちでよくくき用いた。

2.2 (I) のベンゾイル化

2.2.1 塩化ベンゾイルによるベンゾイル化 (I) 30.0 g (0.178 mol), 無水塩化アルミニウム 35.7 g (0.268 mol) のニトロベンゼン 180 ml 溶液に塩化ベンゾイル 37.6 g (0.267 mol) をかきまぜながら加える。さらに 15~20°C で5時間かきまぜ後, 1 N 塩酸 120 ml を加えて加水分解し, 水蒸気蒸留でニトロベンゼンおよび未反応の (I) を留去する。蒸留残分をろ過し, アルカリ洗浄, 水洗後, 粗製品 (mp 118~132°C) 45.7 g を得る。これを熱アルコール 180 ml で処理, 熱ろ過し, ろ過残分として粗製の (II) (mp 132~135°C) 37.2 g (粗製品収率 76.5%) を得る。これをアルコールから再結晶して, 精製品 (mp 136~138°C) 31.5 g (精製品収率 64.8%) を得た。さらにアルコールから再結晶して無色針状結晶 (mp 137~138°C) を得た。

分 析 値 C: 83.51%, H: 4.57%

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2$ としての計算値 C: 83.81%, H: 4.44%

IR: $\nu_{\text{C=O}}$, 1661 cm^{-1} (KBr)

粗製の (II) を得た口液を濃縮後 mp 105~116°C の物質 5.2

3) R. K. Smalley, H. Suschitzky, *J. Chem. Soc.*, 1964, 755~757。

4) 大島好文, 高垣行雄, 福井大学工学部研究報告, 13, 201~205 (1965)。

g を得る。これをアルコールから 5 回再結晶をくりかえし、mp 133~138°C の物質 0.2 g を得る。さらにアルコールから再結晶して無色線状の結晶 (mp 141~142°C) を得た。このものは IR および混融試験から、明らかに (II) とは異なり、2・3・3 で合成した 3-ベンゾイルジフェニレンオキシド (VI) と同一物であることを確認した。

分析値 C: 83.55%, H: 4.42%
 $C_{19}H_{12}O_2$ としての計算値 C: 83.81%, H: 4.44%
 IR: $\nu_{C=O}$, 1650 cm^{-1} (KBr)

2・2・2 無水安息香酸によるベンゾイル化 (I) 5.0 g (0.030 mol), 無水塩化アルミニウム 8.8 g (0.066 mol) のニトロベンゼン 30 ml 溶液へ無水安息香酸 8.1 g (0.036 mol) のニトロベンゼン 20 ml 溶液をかきまぜながら加える。さらに 50~60°C で 5 時間かきまぜ後、2・2・1 とほぼ同様に処理して得た粗製品をアルコール・ベンゼン混合溶媒 (容量比 1:1) 30 ml とともに加熱、熱口過し、口過残分として、(II) (mp 132.5~136°C) 6.1 g (収率 75.3%) を得、アルコールから再結晶して精製した。(II) (混融試験により同定) を得た。

2・3 (II) の塩化ベンゾイルによるベンゾイル化

(II) 5.0 g (0.018 mol), 無水塩化アルミニウム 6.4 g (0.048 mol) のニトロベンゼン 50 ml 溶液へ 80~90°C でかきまぜながら塩化ベンゾイル 3.9 g (0.028 mol) を加える。さらに 5 時間かきまぜ後、2・2・1 とほぼ同様に処理し、粗製の (III) (mp 152~158°C) 5.9 g (粗製品収率 85.4%) を得た。これをアルコールから再結晶して無色針状結晶 (mp 167~168°C) を得た。

分析値 C: 82.58%, H: 4.15%
 $C_{26}H_{16}O_3$ としての計算値 C: 82.96%, H: 4.28%
 IR: $\nu_{C=O}$, 1665 cm^{-1} (KBr)

2・4 (VII) の合成

2・4・1 3-シアノジフェニレンオキシド (V) の合成 シアン化カリウム 3.8 g (0.058 mol) の水 10 ml 溶液に 95°C でかきまぜながら結晶硫酸銅 3.3 g (0.013 mol), 水 10 ml の溶液を加える。ついでそこへ (IV) 2.0 g (0.011 mol), 濃塩酸 2.7 ml, 水 10 ml, 1 N 亜硝酸ナトリウム水溶液 13.1 ml (0.013 mol) から調製した (IV) のジアゾニウム溶液を、95~100°C ではげしくかきまぜながら 20 分間で滴下し、さらに 5 分間保つ。冷却、口過、水洗、アルカリ洗浄、水洗後、得た粗製品 (mp 112~119°C) 2.3 g をメタノール 100 ml, 70 ml, 45 ml で 3 回熱抽出を行ない、各注出液に水を加え結晶を出し、口過後、粗製の (V) (mp 116~123°C) 1.2 g (粗製品収率 56.9%) を得る。メタノール・水混合溶媒 (容量比 2:1) から再結晶して淡黄色針状結晶 (mp 126~127.5°C) を得た。文献値⁵⁾, 120°C。

分析値 C: 80.91%, H: 3.60%, N: 7.22%
 $C_{13}H_7NO$ としての計算値 C: 80.82%, H: 3.65%, N: 7.25%
 IR: $\nu_{C=N}$, 2210 cm^{-1} (KBr)

2・4・2 ジフェニレンオキシド-3-カルボン酸 (VI) の合成 (V)

5.0 g (0.026 mol), アルコール 135 ml, 水 15 ml, 水酸化カリウム 15.0 g からなる溶液を 15 時間煮沸する。その後アルコールを留去し、水 150 ml を加え、加熱、熱口過。口液に濃塩酸 50 ml を加え、口過、水洗後、粗製の (VI) (mp 265~267°C) 5.4 g (粗製品収率 98.2%) を得る。アルコールから再結晶して無色針状結晶 (mp 269~270°C) を得た。文献値⁵⁾, mp 266°C。

分析値 C: 73.81%, H: 3.99%
 $C_{13}H_8O_3$ としての計算値 C: 73.58%, H: 3.80%
 IR: $\nu_{C=O}$, 1705 cm^{-1} (KBr)

2・4・3 (VII) の合成 (VI) 4.0 g (0.019 mol), 五塩化リン 4.3 g (0.021 mol), ベンゼン 20 ml の溶液をかきまぜながら 60°C で 1 時間 45 分保つ。その後ベンゼンおよび生成したオキシ塩化リンを留去し、あらたにベンゼン 50 ml と無水塩化アルミニウム 3.8 g (0.029 mol) を加え室温で 6 時間、50~60°C で 9 時間 30 分かきまぜる。その後、ベンゼンを留去し、生成した黒色油状物質に 1 N 塩酸 30 ml を加え、加水分解し、口過、アルカリ洗浄、水洗後、粗製の (VII) (mp 134~137°C), 4.8 g (粗製品収率 94.1%) を得る。アルコールから再結晶して無色線状の結晶 (mp 141~142°C) を得た。

分析値 C: 83.49%, H: 4.58%
 $C_{19}H_{12}O_2$ としての計算値 C: 83.81%, H: 4.44%
 IR: $\nu_{C=O}$, 1650 cm^{-1} (KBr)

3 結果および考察

3・1 (I) のベンゾイル化

(I) の塩化ベンゾイルおよび無水安息香酸によるベンゾイル化の条件と結果を表 1 に示す。

3・1・1 (II) の合成 (I) をベンゾイル化し (II) を収率よく得るためにはベンゾイル化剤として塩化ベンゾイル、無水安息香酸両者で収率に差異はみられない。反応溶媒は明らかにテトラクロルエタンよりニトロベンゼンの方が良好である。Gilman らの結果と比較すると、反応時間は 14 時間という長時間は必要なく、1~5 時間で、62.0~64.8% の高収率で Gilman らの得たと同純度の (II) を得た。

3・1・2 異性体の生成 Gilman らは副生成物として (III) を得たと報告しているが、著者らの行なった実験では (III) は得られず、異性体を単離した。表 1 の実験 2 で反応後得られる粗製品 (mp 118~132°C) の赤外吸収スペクトルをしらべたところ (III) の混在は認められず、一方、そのものを処理することにより (II) を

表 1 (I) のベンゾイル化の条件と結果

(I)	ベンゾ イル化 剤	塩化アル ミニウム (g)	モ ル 比	溶 媒 (ml)	反応 温度 (℃)	反応 時間 (hr)	粗 製 (Ⅱ)**		精 製 (Ⅱ)***			
							(g)	収率(%)	(g)	収率(%)		
1	10.0	12.6 ^{a)}	11.8	1 : 1.5 : 1.5	ニトロベンゼン	60	15~20	1	12.9	79.6	10.1	62.3
2	30.0	37.6 ^{a)}	35.7	〃	〃	180	〃	5	37.2	76.5	31.5	64.8
3	10.0	12.6 ^{a)}	11.8	〃	〃	60	〃	14	13.2	81.5	10.4	64.2
4	〃	〃 ^{a)}	〃	〃	テトラクロルエタン	60	〃	〃	12.8	79.0	9.5	58.6
5	5.0	8.1 ^{b)}	8.8	1 : 1.2 : 2.4	〃	45	50~60	5	5.2	64.2	—	—
6	〃	〃 ^{b)}	〃	〃	〃	45	〃	10	5.0	61.7	—	—
7	〃	〃 ^{b)}	〃	〃	ニトロベンゼン	30	〃	5	6.1	75.4	—	—
8	〃	〃 ^{b)}	〃	〃	〃	30	〃	10	6.3	77.8	—	—

a): 塩化ベンゾイル, b): 無水安息香酸 * : (VII) 0.4% 単離, ** : mp 130~134°C の範囲内の (II), *** : mp 136~138°C の範囲内の (II)。

5) W. Borsche, W. Bothe, *Ber.*, 41, 1943 (1908)。

64.8% と、(VII) 0.4% を単離した。また、異性体を単離したと同じ反応条件で (II) を塩化ベンゾイルと反応させ (III) が得られるかをしらべたが、99.0% で (II) が回収され (表 2, 実験 1), 反応の前後で融点, 赤外吸収スペクトルに変化は認められなかった。このことから著者らの反応条件ではジベンゾイル体はほとんど生じないものといえる。また求核性の高い芳香族化合物のフリーデル・クラフツアシル化反応では、試薬の添加順序が反応生成物の種類に影響をおよぼすことが知られている⁶⁾。著者らの採用した添加方法は (I) へアシル化剤を滴下していく Bouveault⁷⁾ の方法で、反応の初期では [(I)]/[アシル化剤]= Q の値がつねに 1 より大きい。そのためジアシル化物を生じるよりむしろ異性体を生じやすい添加方法である。(I) のハロゲン化⁸⁾, スルホン化⁹⁾, フリーデル・クラフツアシル化^{10,11)}などの親電子置換反応では主生成物として 2-置換体, 副生成物として 2,8-ジ置換体を生じ, 異性体を得たという報告はみあたらない。著者らが非常に選択性の高いフリーデル・クラフツベンゾイル化反応で異性体を単離したことから, 上記ハロゲン化等の反応でも異性体が生じているものと推察される。

3.1.3 異性体の構造決定 (I) のベンゾイル化で生じた異性体の構造は次に示す反応経路で決定した。

- 6) P. H. Gore, *Chem. Rev.*, **55**, 241 (1955).
 7) L. Bouveault, *Bull. Soc. Chim. France.*, [3], **17**, 1014 (1897).
 8) Mayer, Krieger, *Ber.*, **55**, 1659 (1922).
 9) H. Gilman, E. W. Smith, H. J. Oatfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1412 (1934).

表 2 (II) のベンゾイル化の条件と結果

	(II)	塩化ベン ゾイル (g)	塩化アル ミニウム (g)	モル比	溶媒 (ml)	反応温度 (°C)	反応 時間 (hr)	精製 (III) ^{a)} 収率(%)	回収(II) 回収率 (%)
1	5.0	3.9	6.4	1:1.5:2.6	ニトロベン ゼン 50	15~20	5	—	99.0
2	"	"	"	"	"	25~30	14	—	86.0
3	"	"	"	"	"	50~60	3	2.4	34.8
4	"	"	"	"	"	"	7	3.2	46.4
5	"	"	"	"	"	"	14	3.9	56.6
6	"	"	"	"	"	80~90	3	3.8	55.1
7	"	"	"	"	"	"	5	4.8	69.6
8	"	"	"	"	"	"	10	3.8	69.6
9	"	"	8.8	1:1.5:3.5	"	"	5	4.7	68.1

a) mp 165~167°C の範囲内の (III)

(V), (VI) に関しては Borsche⁵⁾ らの報告があるが, モル比, 反応時間, 収率は述べられていず不明な点が多い。著者らは実験の項で示したように, これらの不明な点を明らかにした。化合物 (VII) に関しては未だ報告がない。(VII), mp 141~142°C, $\lambda_{\text{max}} = 305.0 \text{ m}\mu$ ($\epsilon: 2.62 \times 10^4 \cdot \text{アルコール}$), $\nu_{\text{C=O}} = 1650 \text{ cm}^{-1}$ (KBr) の値は (I) のベンゾイル化で得られた異性体と同一値であり, さらに両者の混融試験で融点降下がないことから異性体は (VII) であると決定した。

3.2 (II) のベンゾイル化

(II) の塩化ベンゾイルによるベンゾイル化の条件と結果を表 2 に示す。

(II) のベンゾイル化の結果, Borsche や Gilman らが (I) をベンゾイル化して得た物質と同融点の (III) を得た。このことから明らかに, 彼らの報告する mp 167~168°C の物質はジベンゾイル化合物であることがわかった。(III) の赤外吸収スペクトルでは, (I), (II) のそれにみられる隣接 4 H 面外変角振動にもとづく 750 cm^{-1} の吸収が消えていることから, 第 2 のベンゾイル基は他方の核に位置しているといえる。また (I) は 2,8-位が最も反応性で, (I) の脂肪酸クロリドによるジアシル化^{10,11)}は 2,8-位に起こることから (III) の構造は 2,8-ジベンゾイルジフェニレンオキシドであると推定した。(II) をベンゾイル化し (III) を得るためには, 室温以下の反応温度では, ほとんど出発物質が回収されている。収率良く (III) を得るためには 80~90°C という高い反応温度を必要とした。これらのことから (II) の核に結合したベンゾイル基は他方の核も相当不活性化し, そのため (II) をベンゾイル化するには (I) の場合より反応条件を強くしなければならないことがわかる。

(昭和 42 年 4 月, 日本化学会第 20 年会で一部発表)

元素分析の一部を担当した福井大学工学部工業化学科の高岡道夫技官に感謝します。

- 10) H. Gilman, P. T. Parker, J. C. Bailie, G. E. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 2836 (1939).
 11) Buu-Hoi, René Royer, *Rec. trav. Chim.*, **67**, 175~190 (1948).