3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2 H-1,3-ベンゾキサジンおよびその二、三の誘導体の合成

(昭和 45 年 12 月 18 日 受理)

矢 作 宣 男^{*1}

オルトクレゾール、ヘキサメチレンテトラミンおよびパラホルムアルデヒドからイソamilアルコールを溶媒に用いて反応を行なった後、塩酸ヒドロキシルアミンとアンモニア水で処理して、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチル-1,1'-ジベンジルアミン (I) を合成し、(I) とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンおよびヘキサジェーテロアセトンとをそれぞれ反応させて、3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2 H-1,3-ベンゾキサジン (II), 2-メチル-3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2 H-1,3-ベンゾキサジン (III), 2,2-ジメチル-3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2 H-1,3-ベンゾキサジン (IV), 2,2-ヘキサジェーテロジメチル-3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2 H-1,3-ベンゾキサジン (V) を合成した。(I) は融点 161°C, (II) は 94~95°C, (III), (IV) および (V) は無色粘稠な液体であった。

(II) IR: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1225 cm^{-1} (vs), 1205 cm^{-1} (vs), 1120 cm^{-1} (s), 1085 cm^{-1} (s), 995 cm^{-1} (m), 963 cm^{-1} (vs)。NMR: τ 5.20 (s, 2 H, O-CH₂-N)。

3,4-ジヒドロ-2 H-1,3-ベンゾキサジン化合物 (2 H-未置換) は約 960 cm^{-1} (KBr 錠剤法) に強い特性吸収を示す。

構造の確認は核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、元素分析、融点および化学的反応性から行なった。

1 緒 言

フェノールノボラックのヘキサメチレンテトラミン (以下ヘキサと略す) による硬化反応機構およびアンモニアレゾールの硬化反応機構と関連して窒素を含むフェノール誘導体はそれらの硬化反応過程の興味ある中間生成物と考えられ、硬化反応機構の解明の点からその反応性の究明と共に単離確認は重要な課題である。

庄野¹⁾ はアンモニアを触媒として用いたフェノールとホルマリンの反応生成物から窒素を含む化合物を単離し、井本²⁾ はそれを 3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシベンジル)-2 H-1,3-ベンゾキサジン (N-ヒドロキシベンジル型ベンゾキサジンと略す) として構造を決定し、新しい合成法を見出した。Holly³⁾ らは 2-ヒドロキシベンジルアミンとホルマリからの生成物にメチレン-ビス-(3,4-ジヒドロ-1,3,2-ベンゾキサジン) の構造を与え、高橋⁴⁾ は 3,4-ジヒドロ-2 H-1,3-ベンゾキサジン (N-H 型ベンゾキサジンと略す) の構造を推定し、瀬戸⁵⁾ はアンモニアレゾール中に N-H 型ベンゾキサジンの生成を予想した。しかし McDonagh⁶⁾ は高橋らの推定した N-H 型ベンゾキサジン構造の固体モノマーの存在を否定した。

一方、Zinke⁷⁾ および Hultzscht⁸⁾ はフェノールのモデル化合物を用いてヘキサとの反応を研究し、前者はジヒドロキシベンジルアミン型の化合物を単離確認し、後者はジベンジルアミン型の他にトリヒドロキントリベンジルアミン型の化合物を単離確

認した。しかしながら両者が同一構造のジヒドロキシベンジルアミン型化合物に若干異なった融点を記載し、著者⁹⁾ もまた両者と非常に似た融点を与えた。

著者^{10,11)} はフェノールのモデル化合物として 2,4-ジメチルフェノール、カルダノール、*p*-ニルフェノールなどの各種アルキル置換フェノール類とヘキサとの反応を行ない、N-ヒドロキシベンジル型ベンゾキサジン化合物の生成を確認した。これらの中で 2,4-ジメチルフェノールとヘキサからは 3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルベンジル)-6,8-ジメチル-2 H-1,3-ベンゾキサジンを単離確認した⁹⁾。

著者はベンゾキサジン化合物がフェノールノボラックのヘキサによる硬化反応やアンモニアレゾールの硬化反応の過程に重要な役割を演じていると考え、ベンゾキサジン化合物の単離および構造の確認とその化学的、物理的性質の究明と共に赤外吸収スペクトルの特性吸収帯、核磁気共鳴スペクトルの共鳴位置を見出すために種々の置換基を有するフェノール誘導体から N-ヒドロキシベンジル型ベンゾキサジン化合物の合成を試みている。これらの一連の実験の中でパラ置換フェノール類からのベンゾキサジン化合物の合成についてはすでにその一部を述べた¹²⁾。

モノオルト置換フェノール誘導体からの N-ヒドロキシベンジル型ベンゾキサジン化合物の合成については未だ報告はない。そこでその合成を井本²⁾ の方法に準じて試みた。パラ置換フェノール類からのベンゾキサジン化合物の合成と同様に容易に合成できた。しかしながら N-ヒドロキシベンジル型ベンゾキサジン化合物の構造はそれから一分子のホルムアルデヒドが除かれたジヒドロキシベンジルアミン型化合物に比べて対称性が悪くなるため融点は低くなり、エーテル結合が生成するために溶媒への溶解性は良くなる。置換基の位置と種類によっては反応混合物からの結

*1 Nobuo YAHAGI 東京大学工学部附属総合試験所：東京都文京区弥生 2 丁目 11 番 16 号。

1) 庄野唯衛, 工化, 32, 700 (1929)。

2) 井本英二, 工化, 52, 185 (1949)。

3) F. W. Holly, A. C. Cope, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1875 (1944)。

4) 高橋秋水, 瀬戸正二, 工化, 58, 943 (1955)。

5) 瀬戸正二, “大阪市立工業研究所報告第 24 回”, p. 64 (1960)。

6) A. F. McDonagh, H. E. Smith, *J. Org. Chem.*, 33, 1 (1968)。

7) A. Zinke, St. Pucher, *Monatsh.*, 79, 26 (1948)。

8) K. Hultzscht, *Ber.*, 82, 16 (1949)。

9) 矢作, 第 14 回高分子学会年次大会講演要旨, p. 96 (1965)。

10) 矢作, 第 14 回熱硬化性樹脂講演討論会講演要旨, p. 198 (1964)。

11) 矢作, 第 16 回熱硬化性樹脂講演討論会講演要旨, p. 23 (1966)。

12) 矢作, 第 19 回熱硬化性樹脂講演討論会講演要旨, p. 54 (1969)。

晶析出が容易でなく、またベンゾキサジン化合物が室温で液状である場合は結晶としての捕集法が困難になる傾向が生じる。そこで捕集法として溶媒に比較の難溶性でありベンゾキサジン化合物に比べて融点が高いと考えられるジヒドロキシジベンジルアミン型として取り出し、これにホルマリンを作用させて求めるベンゾキサジン化合物を合成する方法¹³⁾を試みた。この方法に従ってオルトクレゾールから N-ヒドロキシベンジル型ベンゾキサジン化合物の合成を行ない一応所期の目的を達成できたので報告する。

ベンゾキサジン化合物およびその関係化合物の構造の確認については従来の報告に若干の相違がみられるので本報告では構造の確認に特に意を用い、二、三のベンゾキサジン化合物の誘導体の合成、核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、元素分析、融点および化学的性質から構造について検討を加えた。合成したいずれのベンゾキサジン化合物も新物質である。

2 合 成 法

オルトクレゾール、ヘキサおよびパラホルムアルデヒド（以下パラホルムと略す）からイソアミルアルコールを溶媒に用いて反応を行なった場合、反応混合物からのベンゾキサジン化合物の結晶析出には、多くの日時を要し、収量も少なく、精製も困難である。そこで捕集法の改良として種々の手段方法が考えられるが、それらの中の一つとして溶媒への難溶性の形として目的物を取り出す方法がある。簡単な方法としてジヒドロキシジベンジルアミン型として捕集する方法が考えられる。ベンゾキサジン化合物は酸性で比較的容易に加水分解してホルムアルデヒドを遊離し、ジベンジルアミン型化合物になるものもあるが、用いる酸と核の

13) W. J. Burke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 609 (1949).

*2 構造式中の (a), (b), (c), (d) および (e) の付号は核磁気共鳴スペクトルのプロトンの帰属に用いた。

置換基の位置と種類によっては比較的安定なベンゾキサジン化合物の酸性塩として存在するものもあり、分解、縮合することもある。これに反して塩酸ヒドロキシルアミンと処理する方法²⁾は副反応を伴わずジベンジルアミンを収率よく得ることができる。そこでこの方法を用いて 2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチル-1,1'-ジベンジルアミン (I) を合成し、これとホルマリンとを反応させて-3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2H-1,3-ベンゾキサジンを合成した。また (I) とアセトアルデヒド、アセトンおよびヘキサジューテロアセトン (d_6) とをそれぞれ反応させて相当するベンゾキサジン化合物を合成した。

反応過程、生成物および生成が予想される化合物の構造式をつぎに示す。

3 実 験

3.1 測定装置

核磁気共鳴スペクトルの測定は日本電子製 JNM-C60 型および 4H-100 M 型、赤外吸収スペクトルは日本分光製 IR-S 型、元素分析は、柳本製 CHN コーダー MT-1 型のそれぞれの測定装置を使用した。融点の測定は柳本製微量融点測定装置 MP-S 2 を用いてガラス板上で偏光フィルターを用いて行なった。混融試験にはガラス製毛细管を用い、硫酸浴中に行なった。

3.2 試 薬

核磁気共鳴スペクトルの測定に用いた四塩化炭素はスペクトル用純度、ヘキサジューテロジメチルスルホキシド (d_6)、ペンタジューテロピリジン (d_5)、重クロロホルムなどの重水素化合物は 99% 純度のドイツメルク社製のものをそのまま用いた。赤外吸収スペクトルの測定に用いた溶媒の四塩化炭素、二硫化炭素はそれぞれ特級、1 級品をそのまま用いた。オルトクレゾール、ヘキサ、アセトン、塩酸ヒドロキシルアミンは特級、パラホルム、アセトアルデヒド (81 wt% 水溶液)、石油エーテル (90 vol%, 30~70°C 留分)、石油ベンジン (90 vol%, 50~90°C 留分)、イソアミルアルコール、アンモニア水、ホルマリン (約 37 wt%) は市販 1 級品をそのまま、パラホルムは適当に粉碎してそれぞれ用いた。

3.3 実 験

3.3.1 2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチル-1,1'-ジベンジルアミン (I) の合成 オルトクレゾール 33 g、ヘキサ 6 g、パラホルム 8 g およびイソアミルアルコール 40 ml を 300 ml の丸底四つ口フラスコに採取し、かきまぜながらあらかじめ加熱した湯浴中に浸して急速に加温し、約 90°C で 1 時間保った。最初の混合物は室温で溶媒に不溶であるが、加温するとしばらくして不溶物の全部は溶解し均一相となった。反応終了後、直ちに冷却し、反応混合物に塩酸ヒドロキシルアミン 18 g を少量ずつ投入して溶解させた後、アンモニア水 20 ml を添加した。生成した析出物をガラスフィルター (G 3) を用いてろ別して捕集し、油状物がロ

液からなくなるまで水洗を繰り返した後、エタノールで洗浄した。水およびエタノール洗浄による損失はほとんど認められなかった。粗収量 9.0 g。エタノールから 2 回再結晶した。1 回目はエタノールへの溶解度が小さいのでソックスレー抽出機を用いて抽出した。白色粉末状として得られ、融点 161~162°C (文献値¹⁴⁾ 150~155°C)。赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) を図 1 に示した。

元素分析値 C 74.15%, H 7.69%, N 5.44%

C₁₆H₁₉O₂N としての計算値

C 74.68%, H 7.44%, N 5.44%

3・3・2 3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2H-1,3-ベンゾキサジン (II) の合成

(I) 2.0 g にエタノール 20 ml を加え、37 wt% ホルマリン 1 ml を添加し、5 分間煮沸還流すると完全に溶解した。いったん口別した後、冷却し、析出した結晶を口別して捕集した。収量 1.61 g。母液からさらに 0.37 g を回収した。エタノールから再結晶し融点 94~95°C の無色針状結晶を得た。赤外吸収スペクトル (四塩化炭素溶液) を図 2 に示した。

元素分析値 C 75.81%, H 7.26%, N 5.17%

C₁₇H₁₉O₂N としての計算値

C 75.81%, H 7.11%, N 5.20%

3・3・3 3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2H-1,3-ベンゾキサジン (II) の合成 オルトクレゾール 33 g, パラホルム 8 g, ヘキサ 6 g およびイソアミルアルコール 40 ml を記載の順に 300 ml の丸底四つ口フラスコにより、かきまぜながらあらかじめ加熱した湯浴中に浸して急速に加熱し、約 90°C で 1 時間保った。反応後、冷却し、反応混合物は、別のフラスコに移し、反応に用いたフラスコはイソアミルアルコール 10 ml で洗浄し、洗浄液は反応混合物に加えて、冷蔵庫に放置した。8 日間後、析出した結晶を口別捕集し、イソアミルアルコール 10 ml, エタノール 10 ml を用いて洗浄した後、さらに充分に水洗した。収量 1.56 g。洗浄液から 0.93 g の粗結晶を回収した。最初に析出した結晶を口別した母液は水洗した。水洗を繰り返すと上層であった口液油状物の一部は下層の水層に沈殿するようになった。そこで所要量のエーテルを加えて抽出し、エーテル抽出液は水洗を繰り返した。エーテル層を分ち、室温で溶媒を減圧留去した。残留物を冷却すると直ちに結晶が析出した。口別して捕集し、水洗を繰り返して油状物を除去するにつとめた。得られた析出物はエタノール 10 ml から再結晶して 2.47 g の結晶を得た。したがって全部で結晶性物質を 4.95 g 得た。最初に得られた結晶はエタノールから 1 回再結晶した。融点 94~95°C。赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) および核磁気共鳴スペクトル (四塩化炭素溶液) は 3・3・2 の試料のそれと同一であった。

元素分析値 C 75.67%, H 7.17%, N 5.11%

C₁₇H₁₉O₂N としての計算値 C 75.81%, H 7.11%, N 5.20%

3・3・4 2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチル-1,1'-ジベンジルアミン (I) の合成 (II) (3・3・3 の試料) 0.268 g をエタノール 5 ml に加熱溶解した後、冷却し、塩酸ヒドロキシルアミン 0.083

図 1 2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジメチル-1,1'-ジベンジルアミンの赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

図 2 3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2H-1,3-ベンゾキサジンの赤外吸収スペクトル (四塩化炭素溶液)

図 3 2-メチル-3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2H-1,3-ベンゾキサジンの赤外吸収スペクトル (四塩化炭素溶液)

g を加えて振りまぜると溶解した。過剰のアンモニア水を加えて生じた析出物を口別し、充分に水洗した。収量 0.24 g。口液に水を加えて析出物 0.016 g を回収した。最初の析出物をエタノールから 2 回再結晶した。融点 161~162°C (文献値¹⁴⁾ 150~155°C)。赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) は 3・3・1 の試料のそれと一致し、融点も同一の値を示した。

元素分析値 C 74.18%, H 7.61%, N 5.42%

C₁₆H₁₉O₂N としての計算値 C 74.68%, H 7.44%, N 5.44%

3・3・5 2-メチル-3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2H-1,3-ベンゾキサジン (III) の合成

(I) (3・3・1 の試料) 0.51 g, 81 wt% アセトアルデヒド水溶液 0.2 g およびエタノール 5 ml を混合して湯浴中で加熱しながら振りまぜると溶解して一相となった。溶媒を減圧留去し、残留物 0.54 g を得た。石油エーテル 10 ml に溶解し、わずかに浮遊する不溶成分を口別して除去し、口液から溶媒を減圧留去した。残留物は無色透明粘稠な液状であった。赤外吸収スペクトル (四塩化炭素溶液) を図 3 に示した。

元素分析値 C 76.54%, H 7.68%, N 4.94%

C₁₈H₂₁O₂N としての計算値

C 76.30%, H 7.47%, N 4.94%

14) J. C. Duff, V. I. Furness, *J. Chem. Soc.*, 1951, 1512.

3・3・6 2,2-ジメチル-3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2H-1,3-ベンゾキサジン (IV) の合成 (I) (3・3・1 の試料) 1.00 g とアセトン 50 ml を3時間煮沸還流した後、アセトンを直ちに減圧留去した。残留物に石油エーテル 40 ml を添加し、不溶成分をろ別して除き、ろ液から溶媒を減圧下に留去した。残留物は無色透明で粘稠な液状であった。収量 0.79 g。赤外吸収スペクトル (四塩化炭素溶液) を図4に示した。これはそのまま、または溶媒に溶解しておいても分解し、析出物を生じた。析出物の赤外吸収スペクトルは (I) のそれと一致した。

元素分析値 C 76.52%, H 7.85%, N 4.81%

C₁₉H₂₃O₂N としての計算値 C 76.74%, H 7.80%, N 4.71%

3・3・7 2,2-ヘキサジェーテロジメチル-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2H-1,3-ベンゾキサジン (V) の合成 (I) (3・3・1 の試料) 0.21 g, ヘキサジェーテロアセトン 2 ml, 石油ベンジン 5 ml の混合物を4時間煮沸還流した。冷却後、不溶物をろ別し、ろ液から溶媒を減圧留去した。残留物は無色透明粘稠な液状であった。収量 0.124 g。

3・3・8 (II) と塩酸ヒドロキシルアミンとの反応 (II) (3・3・2 の試料) 0.1 g にエタノール 2 ml を加えて加熱溶解し、冷却後、塩酸ヒドロキシルアミン 0.04 g を加えてから少量の水を添加して振りまぜた。溶解して均一相になった後、アンモニア水の過剰を加えて、生じた析出物を捕集した。粗収量 0.08 g。母液から 0.007 g をさらに回収した。エタノールから再結晶した。融点 162°C。赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) は (I) のそれと一致した。

3・3・9 (I), (II) およびホルマリンと 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンとの反応 (I) (3・3・1 の試料) 0.512 g, (II) (3・3・2 の試料) 0.497 g および約 37 wt% ホルマリン 0.51 g のそれぞれにエタノール 10 ml を加えた。(I) および (II) はエタノールに溶解しなかった。これらに 2,4-ジニトロフェニルヒドラジン溶液¹⁵⁾を加えると (I), (II) とともに溶解した。ホルマリン溶液からは直ちに黄色の析出物を生じ、(II) は1日後に黄赤色の大きな針状結晶が析出し、(I) からは1週間後にも析出物を生じなかった。析出物はヒドラジン溶液を加えてから2日後にろ別して捕集し、充分に水洗した。(II) およびホルマリンからの析出物はそれぞれ 0.312 g, 0.349 g であった。エタノール 30 ml から1回再結晶し、それぞれの融点は 166~167°C で同一の値を示し、混融しても、融点降下はなかった。赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法) も同一のスペクトルを示し、また IRDC カード (No. 383) とも一致した。

これらのことから (II) からの析出物は、ホルムアルデヒドの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンであることが確認された。

4 結果と考察

4・1 (I) の収量におよぼす水の影響

オルトクレゾール、ヘキサ、パラホルムおよび溶媒の量、反応温度、反応時間は変えないで反応を行なっても (I) の収量に多

図4 2,2-ジメチル-3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2H-1,3-ベンゾキサジンの赤外吸収スペクトル (四塩化炭素溶液)

少の増減があった。反応混合物に、塩酸ヒドロキシルアミンを加えた後、その溶解を助けるために不溶の塩酸ヒドロキシルアミンが溶解するまで水を添加した場合と水を用いないでアンモニア水を添加した場合を比較すると、水を添加した場合は一般に粗収量が僅かに少なかった。けれど水を添加しない場合、生成物をベンゼンと煮沸還流すると冷却管に析出物が沈積する場合があるが、水を添加して合成した場合はそのようなことはなかった。

4・2 (I) とアルデヒドおよびケトンとの反応

(I) とアルデヒド類とは容易に反応する。両者を混合して室温で振りまぜるだけで直ちに反応し、生成物は安定である。これに反してアセトンとは容易に反応せず、生成物は不安定で室温に放置しておくだけで加水分解し、元の第二アミンとアセトンに戻る。系の平衡がベンゾキサジン化合物に対して小さいとも考えられる。

4・3 (II) と塩酸ヒドロキシルアミンおよび 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンとの反応 (II) に塩酸ヒドロキシルアミンを作用させると容易に (I) を生成する。(I) は融点 161°C でホルマリンと反応して融点 94°C の化合物となり、ホルムアルデヒドが除去されて融点 161°C の化合物に戻る。

(II) からはホルムアルデヒドの 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンを生成するが、(I) からは生成しない。(II) は酸性で容易にホルムアルデヒドを遊離するが、(I) は遊離しない。

4・4 赤外吸収スペクトル

(II), (III) および (IV) は四塩化炭素および二硫化炭素を溶媒に用いて測定したスペクトルはそれぞれの化合物についていずれもほとんど差異のないスペクトルであった。このことはいずれの化合物も分子内の窒素原子は第三アミンの形で含まれていることを示唆している¹⁶⁾。

(I) から (V) までのスペクトルには約 3030, 1600, 1470, 760, 735~745 間¹⁷⁾, 1270~1200 cm⁻¹ 間および図 1, 2, 3 には 1380 cm⁻¹ 付近にいずれも吸収を示している。これらの吸収帯からいずれの化合物もフェノキシ基とメチル基を有し、1, 2, 3 置換体であることが推定される。図 2 の 2000~1600 cm⁻¹ 間の吸収形もまた 1, 2, 3 置換体を支持している。したがって反応生成物 (I), (II), (III), (IV) はいずれもオルトクレゾールのオルト位で置換反応していることが予想される。

フェノール類はオルト、パラ位共に活性であるので (VI),

15) R. L. Shriner, R. C. Fuson, D. Y. Curtin, "The Systematic Identification of Organic Compounds", 丸善 (1957) p. 219.

16) 中西香爾著, "赤外線吸収スペクトル定性篇", 南江堂 (1991) p. 47.

17) 田中誠之, 大場琢磨, 戸田昭三, "赤外吸収スペクトル法", 広川書店 (1964) 別冊, p. 9.

(VII), (VIII) のような 1, 2, 4 置換体の生成も考えられる。今述べてきたように 900 cm^{-1} 以下のフェニル基の水素の面外変角振動および $2000\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ 間の倍音および結合音吸収帯は 1, 2, 3 置換体であることを、強く示唆している。1, 2, 4 置換体の場合、 $940\sim 810\text{ cm}^{-1}$ ¹⁷⁾ 間にフェニル基の隣接 2 水素の強い吸収が現われることが予想されるが、(I), (II), (IV) にはこの間に顕著な吸収はない。恐らく 1, 2, 4 置換体は赤外吸収のスペクトルに現われる程には存在していないと考えられる。

図 4 には 1390 と 1380 cm^{-1} に同程度の強さの吸収があり、 $\text{CH}_3 > \text{C} <$ の存在¹⁷⁾を強く示唆している。図 1 と図 2~4 までのスペクトルを比べると、一見して明らかなように、後者には共に $1270\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ 間に 4~5 本の比較的強い吸収を示していることであり、図 1 では $1200\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ 間に特に強い吸収はない。 1250 cm^{-1} 付近の強い吸収は図 2 から 4 までに共通して存在し、前に帰属したように Ar-O に基づく吸収に帰属できよう。エーテル結合による第二の吸収帯は $1150\sim 1060\text{ cm}^{-1}$ ¹⁸⁾ に現われると述べられている。Burke¹⁹⁾ はオキサジン環のエーテル結合として $8\sim 9\mu$ 間の強い鋭い吸収をあげている。したがって 1200 cm^{-1} 以下の低波数の強い吸収帯の一部はエーテル結合に基づく吸収と考えられる。図 2 は 1118 と 1080 cm^{-1} 、図 3 は 1140 と 1080 cm^{-1} 、図 4 は 1130 と 1080 cm^{-1} にそれぞれ強い吸収を示している。パラ置換フェノール類から合成したベンゾキサジン化合物にも $1120\sim 1115\text{ cm}^{-1}$ 間 (試料数 4 個)¹²⁾にいずれも強い吸収を示している。したがって図 2 の 1120 cm^{-1} 付近の吸収はエーテル結合に基づく吸収に帰属できよう。図 3 および図 4 の 1140 および 1130 cm^{-1} もエーテル結合による吸収であろう。したがって (I) にはエーテル結合はなく、(II), (III), (IV) にはエーテル結合があると考えられる。 1080 cm^{-1} の吸収は図 2 から 4 までの 3 者に強弱の差はあるが共通に現われている。パラ置換フェノール類から合成したベンゾキサジン化合物¹²⁾にはないので恐らく、1, 2, 3 置換体の水素の面内変角振動に基づく吸収が酸素原子の置換により強められたのであろう。

図 2 から 4 までには 3200 cm^{-1} 付近に吸収を示し、(II) の場合、濃度を 20 mg/1 ml (四塩化炭素溶媒) に希釈しても吸収位置は変わらなかった。前に述べたように (II) から (IV) までの化合物の分子内の窒素原子は第三アミン型であると考えられるので 3200 cm^{-1} 付近の吸収帯は N-H の伸縮振動による吸収ではなく、窒素原子と強く分子内会合したフェノールの OH に帰属²⁰⁾できよう。

以上のことからわかったことは反応生成物はいずれもオルトクレーゾールがオルト位で置換反応し、(I) は OH がそのまま存在するであろうが、(II) から (IV) までは OH およびエーテル結合を共に有することである。オルト位に結合しているものはなんであろうか。フェノール類とヘキサの反応に関する従来からの研究⁷⁾によれば $-\text{CH}_2\text{NCH}_2-$ 基でフェニル基が互いに橋かけされていると一応予想できよう。フェノール類とアミンおよびアルデヒドの反応でも $-\text{CH}_2\text{NR}_2$ 基が核に置換²¹⁾されるのでこの橋かけは

十分に考えられることである。赤外吸収スペクトルからこの基の存在を強く支持するものはないようである。強いて求めるならば図 1 から 3 までの 1410 cm^{-1} の吸収であろうか。

(I) にアルデヒドまたはケトンが反応してエーテル結合の吸収が生じ、窒素原子は第三アミン型となっている。 900 cm^{-1} 以下の低波数の吸収帯から、カルボニル化合物は核に反応していない。したがってカルボニル化合物は (I) の窒素原子に最初付加反応し、 $=\text{NC}(\text{R}_1\text{R}_2)\text{OH}$ を生成し、この OH とフェノールの水酸基とから脱水してエーテル結合が生成すると考えるのが容易である。前に述べたように (IV) では $\text{CH}_3 > \text{C} <$ の存在を裏付ける吸収が現われている。知り得た知見からそれぞれの予想構造式を前に示した。構造式と赤外吸収スペクトルはよい対応をなしている。

今まで考察しなかった図 2 の最も顕著な吸収帯は強い 970 cm^{-1} と中程度の強さの 990 cm^{-1} 付近の吸収である。この付近の吸収はパラ置換フェノール類とヘキサおよびパラホルムからの反応生成物¹²⁾のそれぞれにも有っていずれの場合も大変強い吸収帯と中程度の強さの吸収帯との対になって現われている。これらの吸収帯は Burke ら¹⁹⁾の合成した化合物にも現われている。この帰属については、不明であり、現在考察中であるが $1000\sim 950\text{ cm}^{-1}$ (KBr 錠剤法と溶液法で僅かに吸収位置は異なる) 間に現われる大変強い吸収はベンゾキサジン化合物の最もよい特性吸収帯と考えられる。Barrow ら²²⁾の測定した環状エーテルでは 10.2 から 10.3μ 間に強い吸収を示しており、ベンゾキサジン化合物の吸収となんらかの関係があるのであろうか。しかしながら図 3 および 4 には $1000\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 間に強い吸収を示していない。吸収位置がずれたとも考えられるが図 3 の場合 900 cm^{-1} 付近に強い吸収を示しているが、図 4 では $1000\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 間に強い吸収はない。したがって $1000\sim 950\text{ cm}^{-1}$ 間に現われる強い吸収はオキサジン環の形成にだけ帰因するのではなく、2 の位置の炭素に 2 個の水素原子が結合している場合に限られている。いずれにしてもオキサジン環の骨格構造は 6 員環を形成し、環の中に酸素原子、窒素原子を含み、さらに炭素と炭素原子間には二重結合であり、しかもフェニル核の一部をなした特殊な環になっている。化学的には 2 の位置の基は容易に加水分解し、アルデヒドまたはケトンとして離脱する。

4.5 核磁気共鳴スペクトル

内部基準としてテトラメチルシラン (τ 10) を用い、室温で測定した。化学シフトの値は τ 値で表わし、四塩化炭素以外の溶媒を用いた場合でも、また四塩化炭素を用いて濃度は高めのものを用いて測定した場合でも、便宜的に τ 値として表現した。シグナル面積強度の測定は積分曲線の長さの比から計算した。

4.5.1 (II) を四塩化炭素を溶媒に用いて測定した場合 結果を表 1 に示した。5 個のピーク群からなり、 τ 3.0—3.7 の間のピークを除いたその他はすべてシングレットである。面積強度比は τ 1.0 のピークを除いて高磁場側から 3:2:1:3 の割合になっている。 τ 7.84 のピークは 2,6-ジメチルフェノールのような類似化合物²³⁾、その他の値²⁴⁾から核に置換している 2 個のメチ

18) L. T. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Methuen & Co., London (1958) p. 117.

19) W. J. Burke, C. Weatherbee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 4691 (1950).

20) H. H. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 2900 (1961).

21) 一例, W. T. Caldwell, T. R. Thompson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 765 (1939).

22) G. M. Barrow, S. Searles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1175 (1953).

表 1 (II) の核磁気共鳴スペクトルの値と
帰属 (溶媒四塩化炭素)

τ 値	面積強度比	プロトン数	帰 属
7.84 (s)*	3	6	(a)
6.08 (s)	2	4	(b)
5.20 (s)	1	2	(c)
3.7~3.0(m)	3	6	核プロトン
① 1.0 (s. b)	—	—	(OH)

* s: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quartet, m: multiplet, b: broad, a: about

ル基に帰属した。メチル基の数はスペクトルの面積強度比からだけでは直接算出できないが、予想した分子構造から一応 2 個として計算すると、表 1 に示したようにプロトン数は高磁場側からそれぞれ 6, 4, 2, 6 個となる。 τ 3.0~3.7 間の多重線は両フェニル基の 6 個のプロトンに帰属できる。

τ 1.0 の幅広いピークは溶媒をヘキサジューテロジメチルスルホキシド (d_6) に換えて測定すると四塩化炭素溶媒のときのシグナルに比べて比較的鋭いピークとなり、 τ 0.6 にずれる。このことおよび化学シフトの値から τ 1.0 のピークはフェノールの水酸基のプロトンに帰属できる。このプロトンは τ 1.0 (四塩化炭素溶媒) の値から強く水素結合しており、窒素原子と分子内水素結合していることを示し、帰属と予想分子構造とはよい一致をしている。

τ 6.08 および τ 5.20 のシグナルの帰属について考察を進めよう。いずれのピークもシングレットであり、プロトン数は高磁場側から 4 個, 2 個と考えられるので等価な 2 個のメチレン基と 1 個のメチレン基が予想される。いずれのメチレン基もスピンスピン結合による分裂がないことからその両端または一方に結合している原子に分裂をおこすプロトンの存在が考えられず、 τ 値からみて比較的電気陰性度の大きな原子または原子団に結合していると考えられる。今 2 置換メチレンに対する遮蔽定数からフェニル基と窒素原子、フェノキシ基の酸素原子と窒素原子間のメチレン基の化学シフトを計算²³⁾するとそれぞれ τ 6.35, τ 4.97 となる。これらの計算値は非環状系だけに適用されるといわれているが、今考察している二つの値に近い。一方、McDonagh ら⁶⁾はオキサジン化合物の 4 の位置の 2 個のプロトンの化学シフトをそれぞれ τ 5.73~5.77 および 6.00~6.03, 5.94~6.18 および 6.14~6.38 として報告している。従って τ 6.08 は McDonagh らの測定値と一致した領域内にある。これらのことから τ 6.08 はフェニル基と窒素原子間の 2 個のメチレンプロトン、 τ 5.20 はオキサジン環の 2 の位置の 2 個のプロトンに一応帰属できよう。それぞれのシグナルの帰属と予想構造式とはよい対応をなしており、互いに矛盾していない。なおこれらの二つのシグナルの帰属については、更に後に誘導体のスペクトルの考察から再び触れよう。

4.5.2 (II) をピリジン (d_5) を溶媒に用いて測定した場合

τ 3.5~10 の間に 5 本の独立した鋭いピークを示し、それぞれ τ 7.76 (s), 7.63 (s), 6.06 (s), 5.91 (s), 5.13 (s) である。 τ 7.76 と 7.63 は共に核のメチル基、 τ 6.06 と 5.91 はそれぞれのフェニル基と窒素原子間の 2 個のメチレン基、 τ 5.13 は 2

の位置の 2 個のプロトンに帰属できる。この溶媒中では両フェニル基に置換している 2 個のメチル基およびフェニル基と窒素原子間の 2 個のメチレン基が同一の化学シフトを示さなくなる。構造式からみて 2 個のメチル基と 2 個のメチレン基のプロトンがそれぞれ等価でなく、化学シフトが異なることは当然考えられることであり、(II) の構造を支持していることになる。これで 4.5.1 で 2 個のメチル基の存在を仮定したが正しかったことが裏付けされた。

4.5.3 (II) をジメチルスルホキシド (d_6) を溶媒に用いて測定した場合 スペクトルを図 5, 化学シフトの値, 面積強度比, プロトン数および帰属を表 2 にそれぞれ示した。面積比のプロトンの合計は 19 となり、元素分析値から計算した実験式中の水素の数と一致する。元素分析値からの実験式は $C_{17}H_{20}NO_2$ と $C_{17}H_{19}NO_2$ のいずれをも取り得たが、式中の窒素原子の数が 1 個であることから H_{19} を採用した。四塩化炭素溶媒の場合のようにそれぞれのピークは高磁場側から 2 個のメチル基, フェニル基と窒素原子間の 2 個のメチレン基, 2 の位置のメチレン基, 2 個のベンゼン核の 6 個のプロトン, フェノールの水酸基の 1 個のプロトンに帰属できる。

図 5 3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2H-1,3-ベンゾキサジンの核磁気共鳴スペクトル (ジメチルスルホキシド- d_6 溶液, 60 MHz)表 2 (II) の核磁気共鳴スペクトルの値と帰属
(溶媒ジメチルスルホキシド (d_6))

τ 値	面積強度比	プロトン数	帰 属
7.80 (s)	6	6	(a)
6.00 (d)	4	4	(b)
5.00 (s)	2	2	(c)
3.5~2.8 (m)	6	6	核プロトン
0.61 (s. b)	1	1	OH

4.5.4 (II) の τ 5 および τ 6 付近のピークの溶媒による影響 τ 5.00~5.20 間に現われるピークは用いた溶媒に関係なく常にシングレットであった。これに対して τ 6 付近のピークは用いた溶媒により 2 本に分裂した。四塩化炭素-シングレット, ピリジン (d_5)-分離した 2 本のピーク, ジメチルスルホキシド (d_6)-頂部が枝分れ, メタノール (d_4) (50 部) と重クロロホルム (50 部) 混合溶媒-頂部が枝分れ; であった。2,4-ジメチルフェノールから合成した N-ヒドロキシベンジル型ベンゾキサジン化合物では四塩化炭素溶媒の場合でも頂部が 2 本に分裂した¹¹⁾。このことは τ 6 付近の 2 個のメチレン基が化学シフトを僅かに異にし等価でないことを示し、構造式から当然予想されることである。分離しない場合も高分解能装置を用いて測定すれば 2 本に分れるのであろう。またフェニル基に置換している 2 個のメチル基も溶媒により分離したピークを示した。これらのことはいずれも予想

23) R. R. Fraser, *Can. J. Chem.*, 38, 2226 (1960).

24) 額田健吉, “核磁気共鳴法”, オーム社 (1964) p. 163.

25) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, “Spectrometric Identification of Organic Compounds”, John Wiley and Sons, Inc., New York. (1963) p. 87.

構造式を強く支持していると思われる。

4・5・5 (I) をピリジン (d_5) およびその他の溶媒を用いて測定した場合 ピリジン (d_5) の場合、 τ 3.5~10 間に2本のピーク、 τ 7.62 (s), 5.96 (s) を示し、いずれもシングレットであった。(II) のピリジン (d_5) 溶媒の場合の化学シフトと比較して高磁場側からそれぞれ核置換の2個のメチル基およびフェニル基と窒素原子間の2個のメチレン基に帰属できる。(II) の場合と異なり τ 5 付近にピークはない。

ジメチルスルホキシド (d_6) 50 部と重クロロホルム 50 部の混合溶媒で測定した値は τ 4.0 から 10 間に τ 7.88 (s), 6.26 (s) の2本のシングレットのピークを示し、面積強度比は高磁場側から 3:2 の割合であった。これは2個のメチル基と2個のメチレン基の比に一致する。

(I) を塩酸塩としてメタノール (d_4) 中で測定しても2個のピークはシングレットであった。これらのことから2個のピークは用いた溶媒の種類に関係なく常にシングレットであった。また、 τ 5 付近にシグナルは現われなかった。これらのことは (I) の構造と一致する。

4・5・6 (III) の四塩化炭素溶媒による測定 スペクトルを図6, τ 値とその帰属を表3に示した。 τ 8.45 のメチル基のシグナルは隣接基の1個のプロトンにより2本になり、2の位置の1個のプロトンはメチル基のプロトンにより4本に分裂している。4の位置の2個のプロトンの化学シフトが (II) の場合と違って互いに異なってくるのは面白い現象である。McDonagh⁶⁾ らの取り扱っているオキサジン化合物の大部分は4の位置の2個のプロトンは化学シフトを異にしている。

図6 2-メチル-3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2H-1,3-ベンゾキサジンの核磁気共鳴スペクトル (四塩化炭素溶液, 100 MHz)

表3 (III) の核磁気共鳴スペクトルの値と帰属 (溶媒四塩化炭素)

τ 値	帰属	τ 値	帰属
8.45 (d)	(a)	5.97 (d)	(c)
7.85 (s)	(b)	4.96 (q)	(e)
6.31 (d)	(c)	3.0~3.6 (m)	核プロトン
6.10 (s)	(d)		

4・5・7 (IV) の四塩化炭素溶媒による測定 スペクトルを図7に示した。図から明らかなように4個のピーク群： τ 8.37(s), 7.84 (s), 6.14 (d), 3.0~3.5 (m) からなる。面積強度比は高磁場側から 3:3:2:3 の比となり、 τ 7.84 を核置換の2個のメチル基としてそれぞれのピーク群にプロトンを割りふると 6,

6, 4, 6 個となる。 τ 8.37 は τ 値およびプロトン数からベンゾキサジンの2の位置の炭素原子に結合している2個のメチル基に帰属できる。さらに、これを確認するために次に述べるアセトン (d_6) と (I) との反応生成物からのスペクトルは τ 8.37 の吸収の消失を期待したが、完全に消失しなかった。けれども τ 8.37 と τ 7.84 付近のピークの強度比はいちじるしく減少して τ 8.37 付近の値は小さくなった。このことから2の位置に置換した2個のメチル基への帰属は妥当と考えられる。 τ 6.14 のピークは 100 MHz で測定したものはダブルレット、60 MHz ではシングレットであった。フェニル基と窒素原子間の2個のメチレン基に帰属できる。 τ 3.0~3.5 (m) のシグナルは両フェニル基の6個のプロトンである。

図7 2,2-ジメチル-3,4-ジヒドロ-3-(2'-ヒドロキシ-3'-メチルベンジル)-8-メチル-2H-1,3-ベンゾキサジンの核磁気共鳴スペクトル (四塩化炭素溶液, 100 MHz)

4・5・8 (V) の四塩化炭素溶媒による測定 4個のピーク群からなり、 τ 8.39 (s), 7.86 (s), 6.13 (d), 3.0~3.6 (m) である。帰属は高磁場側から順に2の位置に置換した2個のメチル基、核置換の2個のメチル基、フェニル基と窒素原子間の2個のメチレン基およびフェニル基のプロトンである。前述のように τ 8.39 のシグナルの消失を期待したが合成中の不手際による水分の混入により τ 8.39 にピークが現われた。ピーク的面積強度比は τ 7.86 のシグナル強度に比べていちじるしく小さかった。したがって2の位置の2個のメチル基の重水素化は完全でなかったけれど (V) の構造式とスペクトルとはよく一致している。

4・5・9 環の生成と核磁気共鳴スペクトル (I) から (V) までの化合物のスペクトルはいずれも2個のフェニル基のそれぞれに置換した2個のメチル基、両核の6個のプロトンおよびフェニル基と窒素原子間の2個のメチレン基を持っていることを示している。図5から7までのスペクトル図から明らかなように (I) にホルマリンが作用して τ 5.20 (s, 四塩化炭素溶媒) のピークを生じ、2個の等価なプロトンが $\text{CH}_2<$ として (I) に結合し、アセトアルデヒドが反応して τ 4.96 (q 四塩化炭素溶媒) および τ 8.45 (d) にシグナルが現われ、 $\text{CH}_3\text{CH}<$ の形で分子内に入り、アセトンの場合、6個のプロトンが入り τ 8.37 (s) にピークを示し、 $\text{CH}_3>\text{C}<$ の形となって結合している。アセトンの場合を除いてピークの分裂様式からみていずれの基も2個の結合の手は両端または一方に結合した原子に分裂を引き起こすプロト

ンを持っていない。また化学シフトの値から比較的電気陰性度の大きな原子または原子団に結合していることが推察できる。2 本の結合手のいずれもフェニル基には結合していない。(I) の 6 個のフェニル基の水素は (II), (III) および (IV) のいずれの化合物にも保持されているからである。したがってそれぞれの基が結合している原子または原子団は (I) の化合物で上記条件を満たすものは窒素および酸素原子である。両原子間に橋かけすればよく、これによって環が形成され、その場合それぞれのプロトンの化学シフトおよび分裂のしかたは妥当である。

5 結 論

- (1) オルトクレゾールからジヒドロキシジベンジルアミンの新しい合成法を見出した。
- (2) オルトクレゾールからジヒドロキシジベンジルアミン化合物をへて種々のベンゾキサジン化合物を合成した。
- (3) それぞれの化合物の構造を非破壊分析法を主として用い決定した。
- (4) 合成した反応生成物は互いにオルト位で反応し、パラ位では反応していない。

1-フェニル-3-ピラゾリドン構造をもつ高分子化合物の合成^{*1}

(昭和 46 年 1 月 7 日 受 理)

松 下 隆 雄^{*2}・大河原 信^{*3}

1-フェニル-3-ピラゾリドン (フェニドン) 構造を含む高分子還元剤の合成を検討した。1-フェニル-5-ビニル-3-ピラゾリドン, 1-(*m*-ビニルフェニル)-3-ピラゾリドンのような, フェニドン構造をもつ新しいビニルモノマーを合成したが, ラジカル重合はおこななかった。またあらかじめ β -プロピオラクトンやフェニルヒドラジン構造をもつ高分子の等重合度反応によっても目的は達せられなかった。しかし最後に, N' -(*m*-ビニルフェニル)- β -ヒドロキシプロピオノヒドラジド (5) を合成し, これをスチレンと共重合させた後, ポリリン酸で脱水環化して目的の構造をもつポリマー (14) を得た。また (5) の共重合反応性を調べ Alfrey-Price の $Q=0.9$, $e=-0.6$ を決定し, ポリマー (14) の被酸化性などを検討した。

1 緒 言

1-フェニル-3-ピラゾリドン (I) は俗にフェニドンなどともよばれ, メトールにかわる重要な写真現像薬として知られている。ふつうヒドロキノンと組合せて相補的な還元作用を示すものであ

るが, その還元作用は NH またはそのエノール形である $=C-OH$ の H に基づくものであり, 酸化により遊離基を生成することもポーログラフから認められている¹⁾。著者らは本研究室で検討されている安定遊離基をもつ高分子あるいは酸化還元樹脂の立場から, フェニドン構造を含む高分子の合成を企図した。フェニドン構造をもつビニルモノマーやポリマーについての報告は全く見られないので, まず二, 三の新しいビニルフェニドン (モノマー) の合成を工夫したが, 予想どおりフェニドン構造はビニル重合を禁止するため, これらモノマーから高分子を得ることはできなかった。そこで予め適当なポリマーをマトリックスとして用意し,

これに高分子反応をほどこしてフェニドン構造を導入する方法を検討した結果, 目的を達することができたので, ここに報告する (以下 1-フェニル-3-ピラゾリドン (I) をフェニドンと略称する)。

2 結果と考察

2.1 各種ビニルモノマーの合成と重合性の検討

2.1.1 モデル反応としてのフェニドンの合成 フェニドンの合成法はいろいろ知られているが, その基本的なものは, フェニルヒドラジンと, 1) アクリル酸エステル (触媒, アルコラート)²⁾ または, 2) β -プロピオラクトンの反応で N' -フェニ

*1 この報文を「官能性高分子化合物の合成と反応に関する研究 (第 55 報)」とする。

*2 Takao MATSUSHITA 東レ株式会社中央研究所: 鎌倉市手広。

*3 Makoto OKAWARA 東京工業大学資源化学研究所: 東京都目黒区大岡山。

1) S. Horrobin, D. W. Ramsay, *J. Phot. Sci.*, 11, 145 (1963).

2) J. D. Kendall, G. F. Duffin, A. J. Axford, U. S. Pat., 2688024 (1954).