(日本化学会誌, 1979, (8), p.1097~1100)

2-ベンゾイル-3,6-ジメチル安息香酸とポリリン酸との反応生成物

(1979年1月20日受理)

林 隆之*・徳光隆雄*・羽坂則子**・宮崎貴子*

2-ベンゾイル-3,6-ジメチル安息香酸〔1〕を濃硫酸中で加熱すると, 1,4-ジメチル-9,10-アントラキノ〔2〕のみが得られるが, ポリリン酸中で 100~130°C に加熱すると, 〔2〕のほかに赤橙色針状晶〔3〕と白色微晶〔4〕が得られ, 150°C に1時間加熱すると〔4〕は得られないが, 〔2〕と〔3〕の収率はともに最高になることを見いだした。〔3〕および〔4〕は, その MS, IR, NMR, UV スペクトルと化学的挙動からそれぞれ, 6,12-ジメチル-5-オキソ-10-フェニル-9 *H*-ベンゾシクロオクタ〔8,7,6-*de*〕アントラセン-11,10-カルボノラクトン〔3〕および 4,4',7,7'-テトラメチル-3,3'-ジフェニル-3,3'-オキシジフタリド〔4〕であると推定した。またこれらの生成機構について考察した。

1 緒 言

o-ベンゾイル安息香酸類を濃硫酸やポリリン酸(以下 PPA と略記する)と加熱すると, 一般にアントラキノ類を生じることが知られている。これらの中から PPA と加熱するとアントラキノ類以外の化合物を与えるものを見だし, そのさい得られる反応生成物の構造および生成条件について検討することを目的として本研究を行なった。その結果, 既報¹⁾につづいて, 2-ベンゾイル-3,6-ジメチル安息香酸〔1〕を PPA 中で加熱すると, 1,4-ジメチル-9,10-アントラキノ〔2〕のほか, 6,12-ジメチル-5-オキソ-10-フェニル-9 *H*-ベンゾシクロオクタ〔8,7,6-*de*〕アントラセン-11,10-カルボノラクトン〔3〕および 4,4',7,7'-テトラメチル-3,3'-ジフェニル-3,3'-オキシジフタリド〔4〕が得られることを見いだしたので報告する。

2 実 験

2.1 試 料

〔1〕はまず, 2,4-ヘキサジエンと無水マレイン酸とから Diels-Alder 反応により 3,6-ジメチル-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物²⁾を合成し, これを臭素で脱水素し³⁾, 3,6-ジメチルフタル酸無水物を得た。これとベンゼンとの Grignard 反応により, 〔1〕を合成し⁴⁾, エタノールから再結晶した。mp 181~182.5°C (文献値⁴⁾ 182.6~183.2°C) (融点は以下いずれも未補正)。

PPA は常法にしたがって P₂O₅ としての含有率 80% のもの ($n_D^{25}=1.4654$)⁵⁾を調製し, また濃硫酸は試薬一級, 濃度 95.6%

のものを使用した。

2.2 〔1〕と濃硫酸および PPA との反応

2.2.1 濃硫酸による環化反応: 〔1〕の濃硫酸による環化は常法にしたがって行ない, アルカリ不溶分として〔2〕を得, 未反応の〔1〕を回収した。

2.2.2 PPA 中での反応: 〔1〕を 40 倍量の PPA と一定条件でかきまぜ, 濃硫酸の場合と同様に操作して未反応の〔1〕を回収した。アルカリ不溶分を少量のベンゼンで抽出し, ベンゼン不溶分として〔4〕を分離した。ベンゼン可溶分はカラムクロマトグラフィー(シリカゲル, 展開液ベンゼン)により, 〔2〕, 〔3〕および一部ベンゼンに溶けていた〔4〕にそれぞれ分離した。〔2〕はエタノールから, 〔3〕は酢酸から再結晶した。ベンゼン不溶分として得た〔4〕とカラムクロマトグラフィーによって得た〔4〕は一緒にし, ベンゼンから再結晶をくり返し, 精製した。〔4〕はベンゼンに易溶であるため, 〔4〕の収率はばらつきが大きかった。

Scheme 1

5) 佐治 孝, 工化, 66, 6(1963).

* 山口大学理学部化学教室, 753 山口市吉田

** 長崎大学薬学部, 852 長崎市文教町

1) 林 隆之, 徳光隆雄, 橋本則子, 日化, 1975, 1944.

2) E. H. Farmer, F. Warren, *J. Chem. Soc.*, 1931, 3221.

3) 時田澄男, 西 久夫, 永井芳男, 日本化学会第 26 春季年会講演予稿集, V, p.1718(1972).

4) M. S. Newman, B. T. Lord, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 733 (1944).

[3] mp 283~284°C (赤橙色針状晶)

分析値 C 84.30%, H 4.88%

$C_{32}H_{22}O_3$ としての計算値 C 84.58%, H 4.84%

[4] mp 273~275°C (白色微晶)

分析値 C 78.06%, H 5.48%

$C_{32}H_{22}O_3$ としての計算値 C 78.34%, H 5.35%

2.3 [1] のメチルエステル [5] とプロイドメチルエステル (フタリド) [6] の合成

文献⁶⁾にしたがって [1] をメチルエステル化し、それぞれ [5] mp 50~51°C (文献値⁶⁾ 50.4~51.6°C) および [6] mp 112~113.5°C (文献値⁶⁾ 113.6~114.4°C) を得た。

2.4 [3] と [4] の加水分解

[3] を 30% 水酸化ナトリウム水溶液および 50% 硫酸中 100°C で 2 時間かきまぜたが、どちらの場合も [3] が溶けにくくそのまま回収された。[4] を同様に処理したところ、いずれも加水分解され [1] が定量的に生成した。

2.5 [3], [4] および 2-(2,5-ジメチルベンゾイル)安息香酸 [7] と濃硫酸および PPA との反応

[3] を PPA 中 150°C で 1 時間かきまぜたが、[3] がそのまま回収された。[4] を PPA 中 130°C で 2 時間かきまぜると、[2] と [3] の混合物が得られた。[7] を濃硫酸および PPA 中で加熱すると、ともに [2] のみが生成し、[3] と [4] およびこれらの異性体は得られなかった。

3 結果と考察

3.1 環化反応

[1] の濃硫酸による環化を反応温度および反応時間を変えて試みたが、[2] だけが生成し、[3] と [4] は得られなかった。

[1] を PPA と 150°C で 1 時間加熱すると、[2] が 40%、[3] が 37% 生成したが、[4] は得られず、また未反応の [1] も回収されなかった。[1] を PPA と 120°C で 2 時間加熱すると [2] が 18%、[3] が 19%、[4] が 17% 生成し、未反応の [1] が 18% 回収された。その他微量の副生成物および樹脂状物質が生成した。[2] および [3] の収率と反応時間との関係を図 1 および 2 に示した。[4] の収率は反応温度が高くなるほど低下した。150°C での [2] と [3] の収率は約 1.5 時間で最高となるが、その後は樹脂状物質が増加し、収率は低下した。これは [2] の融点 (140°C) よりも高い温度に長時間加熱するためであろう。

3.2 [3] および [4] の構造

[3] の MS スペクトル⁷⁾: 親ピークは m/e 454 ($C_{32}H_{22}O_3$)⁺ で、基準ピークである。これに対する相対強度が大きい m/e 377 ($C_{26}H_{17}O_3$)⁺ (強度 42%)、 m/e 349 ($C_{22}H_{17}O_2$)⁺ (強度 44%) のピークはそれぞれ [3] から C_6H_5 および C_6H_5 と CO がはずれて生じたカチオンのものであり、これら以外のピークはいずれも強度が小さい。

[3] の IR スペクトル⁸⁾: [6] のフタリド型 CO 吸収は 1760 cm^{-1} ($CHCl_3$) にあった。したがって [3] の CO 吸収 1693 を 1758 cm^{-1} ($CHCl_3$) の中、後者がフタリド型 CO 吸収によるもの

Fig. 1 Plots of the yield of [2] in PPA vs. reaction times

Fig. 2 Plots of the yield of [3] in PPA vs. reaction times

Temp. (°C) —
○ : 150, ● : 130, ◐ : 120, ● : 100

である。また C-C(=O)-O の C-O 伸縮振動による吸収が 1138 cm^{-1} にあった。2900 および 950 cm^{-1} 付近の吸収はシクロオクタン環の $-CH_2-$ 基および $=CH-$ 基によるものと考えた。

[3] の NMR スペクトル⁹⁾: τ 値 ($CDCl_3$) 8.13 (s, 3H, 10 位の $-CH_3$), 7.52 (s, 3H, 4 位の $-CH_3$) と 7.24 (s, 2H, $-CH_2-$) があり、積分強度からこれら以外のプロトンが 14 個あることがわかった。

[3] の UV スペクトル¹⁰⁾: λ_{max} nm (ϵ) (ジオキサン) は 285 (27000) と 455 (22100) にあった。

以上の結果から赤橙色針状晶 [3] は上記の構造と推定した。

[4] の MS スペクトル: 親ピークは m/e 490 ($C_{32}H_{26}O_3$)⁺ (強度 8%) で、基準ピークは m/e 237 ($C_{16}H_{18}O_2$)⁺ であった。

[4] の IR スペクトル: 1768 cm^{-1} ($CHCl_3$) の吸収は [6] の CO 吸収との比較からフタリド型 CO 吸収によるものと考えた。

[4] の NMR スペクトル: τ 値 ($CDCl_3$) 7.87 (s, 6H, $-CH_3$), 7.72 (s, 6H, $-CH_3$) があり、積分強度から芳香環プロトンが 14 個あることがわかった。

6) M. S. Newman, B. T. Lord, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 731 (1944).

7) 日本電子製 JMS-01 SG 型質量分析計で測定した。

8) 日本分光製 IR-G 型赤外分光光度計で測定した。

9) 日本電子製 PM-100 型核磁気共鳴スペクトル測定装置で測定した。

10) 日立製 124 型自記分光光度計で測定した。

Scheme 2

[4] の UV スペクトル: $\lambda_{\max}$ nm (ϵ) (ジオキサン) は 291 (3848), 299 (3920) にあり, [6] では 286 (1410), 295 (1480) にあり, いずれもフタリド構造に特徴的な吸収^{11), 12)}が認められた。これらは [4] がフタリドラクトン環を2個有することを示している。

以上の結果から白色微晶 [4] は上記の構造と推定した。[4] は前回報告した反応生成物 3,3'-オキシジフタリド¹⁾と基本構造は同一であった。

[1] の CO 吸収は 1735(vs), 1693(w) および 1665 cm^{-1} (vw) (CHCl_3) に, また 1750(vs), 1705(w) および 1670(vw) (KBr) にあった。これらの結果は大部分の分子がフタリド構造 [9] になっていることを示している。[9] から [2] の生成機構は *o*-ベンゾイル安息香酸 [20] 類を濃硫酸または PPA を用いて脱水環化しアントラキノンを得る反応の機構^{13), 14)}と同様と考えられる。PPA 中で加熱すると, まず [1] および [9] がポリリン酸エステル [13] および [14] となり, ついで後者は [11] と APPO⁻に解離し [12] を経て, [2] を生成する。

o-(*p*-トルイル)安息香酸は PPA 中で加熱すると [11] に類似した構造の環状カルボニウムイオンになり, これから *p*-キノフタリド型化合物が生じると報告されている¹⁵⁾。[9] も同様にして *o*-キノフタリド型化合物 [15] になり, これが [12] および

[13] と反応して [16] を生じ, [17], [18], [19] を経て [3] に変化するであろう。

図1および2に示したように, 反応時間を長くすると [2] と [3] の収率がほとんど同じように増加している。この事実は [12] と [15] との間に平衡が存在することを示唆している。[2] の生成では [12] で起こる分子内求電子攻撃が律速段階であることがよく知られているが¹³⁾, [3] の生成でも [12] が [15] を求電子攻撃して [16] を生じる反応が律速段階であろう。

[1] を PPA とより低い温度に加熱すると前回報告した反応生成物 3,3'-オキシジフタリド¹⁾の場合と同様に, [9] と [14] および [11] との縮合によって [4] が生成する。

PPA によるアントラキノンの合成では, いわゆる脱水反応の推進力はポリリン酸エステルが環状カルボニウムイオンへ解離する過程とされている¹³⁾。[1] を PPA とより高い温度に加熱すると, [9] から [14] を経て [11] になる反応よりも, [1] から [13] を経て [12] になる反応がより起こりやすくなり, さらに APPO⁻が塩基として作用しやすいので^{13), 15)}, [12] から [15] は容易に生じると考えられる。これらの理由から [4] は生じにくいであろう。[4] の収率が反応温度を高くするほど低下すること, 2.4 の [4] の加水分解および 2.5 の [4] と PPA との反応の結果も以上の機構によって説明できる。

[9] ではヒドロキシル基と4位のメチル基との間に相互作用があるため, [9] は [20] の互変異性体である 3-ヒドロキシ-3-フェニルフタリド [21] よりもヒドロキシル基のプロトン供与性が弱い。またポリリン酸エステルは PPA の酸無水物結合とヒドロキシル基との反応によって生成することが知られている¹³⁾。し

- 11) W. A. Schroeder, P. E. Wilcox, K. N. Trueblood, A. O. Dekker, *Anal. Chem.*, **23**, 1740 (1951).
- 12) F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2246 (1956).
- 13) R. G. Downing, D. E. Pearson, *ibid.*, **84**, 4956 (1962).
- 14) M. S. Newman, K. G. Ihrman, *ibid.*, **80**, 3652 (1958); M. Liler, "Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid and Other Strong Acid Solutions", Academic Press, London (1971) p. 225.

- 15) S. D. Ross, M. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3020 (1955).

たがって〔9〕よりも〔21〕はポリリン酸エステルに変化しやすいので、前者からは〔4〕が生じるが、後者からは 3,3'-ジフェニル-3,3'-オキシジフタリドが得られない。〔7〕の互変異性体である 3-ヒドロキシ-3-キシリルフタリドでは 3-位のキシリル基が立体障害のため回転し、これらヒドロキシル基とオルト位のメチル基が共平面配置をとれないので、これら両基間には〔9〕のような相互作用が働かない。そのため〔20〕の場合と同様に、〔7〕を PPA 中で加熱したさいも〔2〕のみが生じ〔4〕類似の化合

物は得られないのであろう。

〔9〕を濃硫酸と加熱すると、濃硫酸はプロトン供与性が強いので容易に〔10〕となり、ついで濃硫酸中で安定な〔11〕に変化する¹¹⁾ので、〔4〕は生成しない。〔11〕は〔12〕となって〔2〕を生じる。しかし HSO_4^- は APPO^- よりも塩基性が弱いので¹⁵⁾、濃硫酸中では〔11〕から〔15〕が生成せず、したがって〔3〕も得られないと考えられる。

The Reaction Products of 2-Benzoyl-3,6-dimethylbenzoic Acid with Polyphosphoric Acid

Takayuki HAYASHI, Takao TOKUMITSU, Noriko HAZAKA
and Takako MIYAZAKI

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Yamaguchi University;
Yoshida, Yamaguchi-shi 753 Japan*

2-Benzoyl-3,6-dimethylbenzoic acid〔1〕 in polyphosphoric acid at 100~130°C gave 6,12-dimethyl-5-oxo-10-phenyl-9 *H*-benzocyclooct[8,7,6-*de*]anthracene-11,10-carbonolactone〔3〕 and 4,4',7,7'-tetramethyl-3,3'-diphenyl-3,3'-oxydipthalide〔4〕 in addition to 1,4-dimethyl-9,10-anthraquinone〔2〕 at 100~130°C but gave〔2〕 and〔3〕 only at 150°C. The structures of〔3〕 and〔4〕 were determined on the basis of their MS, IR, NMR and UV spectra and chemical behaviors.