アントラキノン系のイミノ縮合について

On the Imide-Condensation in Anthraquinone Series

飛 田 満 彦*

Mitsuhiko Hida

筆者は研究の必要から、PB リポートに載せられたアントラキノン系のイミノ縮合を若干集めて見たので、簡単に纏めて述べてみたいと思う。これらの中には、従来見られなかつた興味深いものが相当にある。PB リポート所載の方法と従来の文献に載せられた方法とを一々対照比較すれば、一層関心を増す事と思うが、文献調査本来の目的が何か眼新しい方法を求める事にあつたので、手もとにある文献の中から対応するものを二、三入れるに止めた。

イミノ縮合を分類してみると、およそ次の型となる。

(4) 其 の 他

以下、それぞれの型について述べることにする。

I. ハロゲン型の反応

ハロゲンとしては塩素が最も多く、他に臭素が二、三あるにすぎない。銅塩を触媒に用いる Ullmann 反応型が多いが、触媒を使用しない例も見られる。溶媒としては、ニトロベンゼン、ナフタリン、水、イソブタノールと水等が用いられている。

(1) **R, R' 共にアントラキノン核の反応** 最も代表的な例である 1-クロルアントラキノンと 1-アミノアントラキノンとから 1,1'-ジアントリミドを得る従来の方法は、触媒に Cu_2Cl_2 (0.2 モル)、中和剤 (脱酸剤) に NaOAc (1.9 モル) を用い、ニトロベンゼン中で煮沸反応せしめた¹⁾。PB リポートでは^{2), 3)}、中和剤に NaOAc と Na_2CO_3 を用いてニトロベンゼン中 205~10°C で 5 hr 反応せしめ、次いで 190°C に於て銅粉を加え、205~10°C で更に 2 hr、反応を行つている。

これらの方法の差異には注目すべきである。元来、 α -ハロゲン・アントラキノンは銅または銅塩の作用でハロゲンの脱離をおこしやすく、アントラキノン、1-オキシア

ントラキノン等を副生するきらいがある。これを防止する意味で銅との共存の時間を出来るだけ短縮することがなされたと思われる。同様のことが、1-アミノ-2-ブロム-4-オキシアントラキノンの自己縮合による Ind. Blue 5 G(I) の合成にも見られる⁴⁾。NaOAc とナフタリン中で 205°C に加熱した後、銅粉を加えるのである。

マグネシウム塩、カルシウム塩を中和剤に用いることは古くから行はれていたの

であるが、何れもカルボキシル基を有する場合で、脱炭酸防止剤として用いられたものである⁵⁾。使用量は

1~3 モル程度で、 Na_2CO_3 、NaOAc の使用量 1~5 モ

ルと同程度であり、 MgO 、 $MgCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Ca(OAc)_2$ 等の形で使用された。所が、PB リポートにはカルボキシル基を有しない場合でも、 MgO を用いた例がみられる。例えば、2,6-ジクロルアントラキノンと 1-アミノアントラキノンとの縮合である⁶⁾。NaOAc (4.6モル) MgO (2.3 モル)、 Cu (0.2原子) を用いる。溶媒はナフタリン。ただし、1,5-ジクロル体を用いる反応では、 Cu と Na_2CO_3 のみによつて反応させている⁷⁾。

α -ハロゲン体でも、ベンゾイルアミノ基を有する場合には MgO を加えて反応を行つている。例えば、1-クロル-4-ベンゾイルアミノ・アントラキノンと 1-アミノ-5-ベンゾイルアミノ・アントラキノンとの縮合では、NaOAc (2.6 モル)、 MgO (1.8 モル)、 Cu (0.09 原子) を用いニトロベンゼン中で反応を行う^{8), 9)}。この場合にも銅はあとから加えている。

1,4,5,8-テトラクロルアントラキノンと 1-アミノ体との縮合 (テトラアントリミドの合成)¹⁰⁾ には、特に見るべきものもない。

触媒の使用量は、それぞれの場合に応じて適量が存在するはずである。こゝに、一方がナフタリン核ではあるが、触媒の使用量により生成物が異なる例があるのであげておく。1-アミノアントラキノンと β -クロルナフタ

(I)

* 東京大学工学部応用化学教室 (文京区本富士町)

リンとの縮合では、N-モノ縮合体と N-ジ縮合体とが生成し、それぞれを高収率で単独にうることが難かしいのである。触媒 Cu_2Cl_2 をアミンの 10% 量用いると、N-ジ縮合体を生じ、0.5~1% 程度用いれば、N-モノ縮合体が出来る。中和剤は無水酢酸ナトリウムである¹¹⁾。

(2) R がアントラキノン核 R' がベンゼン核の反応。F. Ullmann はアトニリノ・アントラキノン合成するのに、 Cu , CuOAc および KOAc の存在で 1-クロルアントラキノンと アントラニル酸とをアミルアルコール中で煮沸反応 (6 hr) させた¹²⁾。この際、未変化の 1-クロルアントラキノンが可成り残った。PB リポートには二つの方法があげられているが、何れもずっと長時間反応させている。

1つは¹³⁾、1-クロル体 (1 モル)、アントラニル酸 (1.5 モル)、 Cu (0.06 原子)、 Na_2CO_3 (1.06 モル) をニトロベンゼン中 $180\sim 5^\circ\text{C}$ に 18 hr 反応させる。温度を 185°C 以上とすると脱炭酸反応をおこし、アニリノ・アントラキノン副生する。 Cu の使用量が普通 (0.1 原子程度) より若干低いのもこのためであろう。また、この反応でアントラキノンが副生することも述べられている。

第二の方法は^{14), 15)}、水とイソブタノールを用いてオートクレーブ中で行う反応である。1,5-ジクロルアントラキノン (1 モル) とアントラニル酸 (6.3 モル) とを KOH (6.2 モル)、 CuO (0.25 モル)、 MgO (2.1 モル) の存在で、 100°C 、22 hr 反応させる。 CuO の使用量は通常 0.1~0.15 モルである。ビス縮合体を得るので略々倍量用いられたのであろう。 MgO は脱炭酸防止剤、および中和剤として用いられ、イソブタノールは 1,5-ジクロル体を溶解し、しかも水と混合しうるものとして用いられたと考えられる。

アミノ体として、アニリン、トルイジン等が用いられた例は可成り多い。溶媒は別に使用していない。無触媒の例も多い。トルイジンを使用する場合には、中和剤と混合せしめ、一度 140°C として水分を除き、 120°C にまで放冷してハロゲン体を加え、以後所定温度で加熱反応させる。無触媒の例としては次のものがあげられる。

(a) 1,8-ジクロルアントラキノン + *p*-トルイジン + $\text{NaOAc} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ $190\sim 195^\circ\text{C}$, 10 hr^{16), 17)} たゞし、1,5-ジクロル体では Na_2CO_3 のみ使用している¹⁶⁾。

(b) 1-メチルアミノ-4-ブロムアントラキノン + *p*-トルイジン + Na_2CO_3 $185\sim 190^\circ\text{C}$, 7~8 hr¹⁸⁾

(c) 4-ブロム-N-メチルアントラピリドン + アニリン + Na_2CO_3 $180\sim 4^\circ\text{C}$, 6 hr^{19), 20)}

(d) 4-ブロム-N-メチルアントラピリドン + *p*-トルイジン + Na_2CO_3 $180\sim 5^\circ\text{C}$ ²¹⁾

(e) 1-アミノ-2,4-ジブロムアントラキノン + *p*-トルイジン + $\text{NaOAc} \rightarrow$ 2-ブロム-1-アミノ-4-*p*-トルイジノ・アントラキノン。 $185\sim 90^\circ\text{C}$, 5 hr²²⁾

CuSO_4 を触媒として用いた例がある。即ち、1-アミノ-4-クロル-2-メチルアントラキノンと *p*-トルイジンとの反応では中和剤に NaOAc を用い、触媒 CuSO_4 は 0.01 モル程度使用している^{23), 24)}。二価の銅塩を触媒として用いた例が後にも述べる様に比較的多いことは注目すべきである。

(3) 1-アミノ-4-ブロムアントラキノン-2-スルホン酸とアニリン誘導体との反応 1-アミノ-4-ブロムアントラキノン-2-スルホン酸 (II) (ブロムアミン酸) とアニリン誘導体とから堅ろうな酸性染料がえられることは云うまでもない。反応型としては前節と同一であるが、反応例も多く、特色もあるので、こゝに纏めて述べることにする。

この種の反応では何れも水溶液中、 100°C 以下で行われるのが特徴である。触媒には、 Cu , CuO , Cu_2Cl_2 , CuSO_4 (結晶) 等、中和剤には、 Na_2CO_3 , NaOH , NaHCO_3 , KOAc 等が用いられている。

(a) II + アニリン + $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CuSO}_4$, 95°C ²⁵⁾

(b) II + *m*-アミノ安息香酸 + $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$, 65°C ²⁶⁾

(c) II + *m*-クロル・アントラニル酸 + $\text{NaHCO}_3 + \text{CuO}$ 50°C ²⁷⁾。 CuO は CuCl_2 を濃塩酸に溶解し、 Na_2CO_3 溶液を加えて造る。

(d) II + *m*-トリフルオルメチル・アントラニル酸 + $\text{KOAc} + \text{Cu}$, $95\sim 98^\circ\text{C}$ 。まず、II, KOAc , Cu を水とよくまぜ 85°C でアミンの水溶液と Cu を加える²⁸⁾。

(e) II + *p*-トルエン・スルホンアミド + $\text{NaOAc} + \text{CuSO}_4$, 100°C ²⁹⁾

(f) II + *p*-アニシジン + $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CuO}$, 50°C に於て CuO を加え、更に 70°C , 1~2 hr で反応は完了する³⁰⁾。

(g) II + スルファニル酸アミド + $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$, $65\sim 70^\circ\text{C}$ ³¹⁾。

其の他変つた例をあげると、

(h) II + 2-アミノ-4-メチル安息香酸 + $\text{KOAc} + \text{Cu}$, 85°C で反応せしめ、更に 5% 酢酸と銅粉を加えた後、 $95\sim 98^\circ\text{C}$, 5 hr 反応させる³²⁾。

(i) II の代りに、1-アミノ-5-アセチルアミノ-4-ブロムアントラキノン-2-スルホン酸を *p*-アミノ・アセトアニリドと縮合させる反応では、 NaHCO_3 , CuO の外に尿素 (10モル比) を加えて $60\sim 65^\circ\text{C}$, 3~4 hr 反応させる³³⁾。

(j) II + シクロヘキシルアミン + $\text{NaOH} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ 。空気を除いて 50°C で反応を行い、後に NaHSO_3 水溶液を 55°C 以下で加える³⁴⁾。

(4) R がアントラキノ核以外の場合 マグネシアが中和剤に用いられることは前にも述べたが、トリクロル・アクリドン (III) と 1-アミノ-5-ベンゾイルアミノ・アントラキノンの反応にも用いられている³⁵⁾。
(AcONa と Cu を使用)

しかし、ベンゾイルアミノ基のある場合に必ずしもマグネシアを使用するわけではない。たとえば、 α -ジクロル・エチレンジアントロンと 1-アミノ-5-ベンゾイルアミノ・アントラキノンの反応では、 $\text{CuO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CuOAc}$ で行っている³⁶⁾。

この外に興味ある例を若干あげてみると、

(a) 触媒に *p*-トルエンスルホン酸 (0.03 モル比) を用いて、4-アミノ-5'-クロルアントラキノン・アクリドン (IV) と 2-フェニル-4-クロル-6,7-フタロイルキナゾリン (V) とをナフタリン中 210°C で反応させて、Ind. Green 4 G を得ている³⁷⁾。中和剤は加えていない。

(b) 触媒に $\text{Cu} + \text{CuCl}_2$ を用いる例。二価の銅を使用する一例である。ジブロムアントラントロンと 1-アミノ-4-ベンゾイルアミノ・アントラキノンを NaOAc , Cu , CuCl_2 の存在でナフタリン中で反応させる³⁸⁾。触媒の組成はモル比で略々 1 : 1 である。

(c) 触媒に CuCl_2 のみを用いる例。1-アミノ-5-ベンゾイルアミノ・アントラキノンを 1-クロル-5-ベンゾイルアミノ・アントラキノンを Na_2CO_3 , NaOAc , CuCl_2 によつてニトロベンゼン中で反応させる³⁹⁾。(1-クロル

-4-ベンゾイルアミノ体を用いた時には、 $\text{Cu} + \text{MgO}$ で行うことはすでに述べた)

(d) 湿潤したニトロベンゼンを使用する例。Ind. Gray M の中間体 Gray anthrimide の合成では、まず 3,9-ジブロムベンゾアントロンをピラゾールアントロンと K_2CO_3 のみで縮合せしめ、更に 1-アミノアントラキノンの縮合を Cu_2Cl_2 と NaOAc によつて行う。溶媒として湿潤したニトロベンゼンを用いる。この場合青色調の縮合物を得るのに対して、乾燥したニトロベンゼンでは若干緑調のものが得られる⁴⁰⁾。

II. ニトロ型の反応

この型の反応例は多くない。触媒に銅塩を用いることはできない。しかし、1-クロル-4-ニトロアントラキノンを 1,5-ジアミノアントラキノンの反応の様に塩素が交換する場合には銅塩が用いられる⁴¹⁾。

1-ニトロアントラキノンの2-カルボン酸を使用する時には、 MgO を併用して脱炭酸を防止する必要がある。*p*-アミノ安息香酸とは、 MgO のみで水溶液中で反応せうるが⁴²⁾、ベンジジンとの縮合では MgO のみではアルカリ性が不足し Na_2CO_3 をも用いねばならない⁴³⁾。

縮合と同時にアクリドン化を行う反応がある⁴⁴⁾。(Ind. Red RK の合成)

触媒としては AsCl_3 を用いる。 β -ナフチルアミンは 2.2 モル比使用し、生成する HNO_2 を中和せねばならない。1 モル余分に用いないと著しく収率が低下する。生成した水は反応中溶媒の *o*-ジクロルベンゼンと共沸で除く。

III. オキシ型の反応

この場合には、リウコ体と混ぜて用いるか、又は HCl および Zn を加えて還元を行う。触媒は主として硼酸を用いるが、無触媒の例もある。溶媒には、水、アルコール等が用いられる。

(a) キニザリン+リウコキニザリン+テトラルアミン (1,2,3,4-テトラヒドロ- β -ナフチルアミン)、高沸点アルコール中 130°C で反応せしめる。触媒は用いず、生成物はビス縮合体である⁴⁵⁾。

(b) キニザリン+リウコキニザリン+アミノジフェニル+硼酸。生成物はビス-(4'-フェニルアニリノ)アントラキノン⁴⁶⁾。

(c) キニザリン+HCl+Zn+*p*-トルイジン+硼酸+水+エタノール。生成物は1-*p*-トルイジノ-4-オキシ体⁴⁷⁾。

トリオキシ体, テトラオキシ体を用いる場合も同様である^{48), 49)}。一, 二変つた例をあげれば;

(d) リウコ-1,4,5,8-テトラオキシ・アントラキノンと *p*-トルイジンとを砒酸触媒で 130°C で反応せしめ, 更にリウコ・テトラオキシ体を加え, 砒酸触媒によつて 130°C で反応させる。生成物は 1,4-ジ-*p*-トルイジノ-5,8-ジオキシアントラキノン⁵⁰⁾。

(e) Pyrazin Chrom (VI) と *m*-トルイジンとをニトロベンゼン中, 190°C に於て, ZnCl₂ 触媒で反応させる⁵¹⁾。

IV. その他の反応

以上の外に, 特殊な反応の例をあげる。

(a) 1,4-ジアミノ・アントラキノンとエピクロルヒドリンとを酢酸水溶液中 80°C で反応させる⁵²⁾。

(b) β-アミノアントラキノン (1部) とニトロベンゼン (12部) とに, NaOH (2モル比) を加え 90°C で加熱反応させて VII を得る。α-ニトロナフタリンを用いても同様である⁵³⁾。

この外に, フェノキシアントラキノン, 又はアントラキノン・スルホ

ン酸カリを用いる場合もあるが, 調査した PB リポートの中にはこれらの反応例は存在せず, また實際上, 上述の諸反応に比して興味も少いので割愛する。

終りに, 本稿に対して種々の御助言を載いた東京大学加藤助教に感謝の意を表します。

文 献

- 1) D.R.P. 162,824; *Frdl.*, **8**, 363
- 2) PB 85172 vol. II, P.135
- 3) PB 81611, P.129
- 4) *ibid.*, P.12
- 5) D.R.P. 268,219
- 6) PB 81611, P. 33
- 7) PB 85172, vol. II, P.182
- 8) PB 81611, P.12
- 9) PB 85172, vol. II, P.106
- 10) *ibid.*, P.129
- 11) PB 85172 vol. III, P.83
- 12) F. Ullmann, P. Ochsner: *Ann.*, **381**, 4 (1911)
- 13) PB 73726, P.114
- 14) PB 81611, P.51
- 15) PB 85172, vol. II, P.171
- 16) PB 86139, P.51
- 17) PB 85172, vol. II, P.221
- 18) PB 86139, P.24
- 19) *ibid.*, P.47
- 20) PB 85172, vol. II, P.218, P.228
- 21) PB 86139, P.46
- 22) *ibid.*, P.38
- 23) PB 85172, vol. II, P.224
- 24) PB 86139, P.32
- 25) *ibid.*, P.41
- 26) PB 75860, P.138
- 27) PB 81611, P.27
- 28) PB 85172, vol. II, P.144
- 29) *ibid.*, P.203
- 30) PB 86139, P.3
- 31) PB 85172, vol. II, P.228
- 32) PB 81611, P.34
- 33) PB 86139, P.35
- 34) *ibid.*, P.29
- 35) PB 81611, P.11
- 36) PB 85172, vol. II, P.105
- 37) PB 81611, P.22
- 38) *ibid.*, P.23
- 39) PB 85172 vol. II, P.120
- 40) *ibid.*, P.111
- 41) D.R.P. 268,219; *Frdl.*, **9**, 665
- 42) PB 75860, P.63
- 43) PB 81611, P.43
- 44) PB 73726, P.102
- 45) PB 86139, P.43
- 46) *ibid.*, P.34
- 47) *ibid.*, P.48
- 48) PB 85172, vol. II, P.211, P.226
- 49) PB 86139, P.35, P.45
- 50) *ibid.*, P.35
- 51) PB 75860, P.81
- 52) PB 86139, P.43
- 53) PB 85172, vol. III, P.82