(昭和 35 年 9 月 18 日 受理)

アセナフテン誘導体の合成に関する研究 (第 6 報)

ベンゾアントロン-ペリ-ジカルボン酸-N-フェニルイミド類の合成

山 崎 康 男*

Studies on the Synthesis of Acenaphthene Derivatives. VI

Synthesis of Benzanthrone-peri-dicarboxylic acid N-phenylimides.

Yasuo YAMAZAKI

Methods of syntheses of benzanthrone-peri-dicarboxylic acid-N-phenylimides (4) have been comparatively examined.

The results indicated that the processes of 4-benzoylnaphthalic anhydride (1) $\rightarrow$ benzanthrone-peri-dicarboxylic anhydride (3) $\rightarrow$ (4) are rational.

A series of (4) thus synthesized were tested for dyeing quality of cotton and vinylon but the dyeing was not so good. Also, stability towards the sunlight was inferior for practical application.

前報¹⁾において一連の 4-ベンゾイルナフタル酸-N-フェニルイミド類を合成した結果について報告した。本報においては、引続きベンゾアントロン-ペリ-ジカルボン酸-N-フェニルイミド類を合成し、その染色性について検討したので、その結果を報告する。

研究の概要

ベンゾアントロン-ペリ-ジカルボン酸-N-フェニルイミド類 (4) の合成法としては、

- 1) 対応する 4-ベンゾイルナフタル酸-N-フェニルイミド (2) の閉環による方法
  - 2) ベンゾアントロン-ペリ-ジカルボン酸無水物 (3) と芳香族モノアミンの縮合による方法
- の二方法がある。

これら 2 方法による (4) の合成法について検討した。まず (2) の閉環による (4) の合成について述べる。前報¹⁾に報告した一連の (2) を、それぞれ、無水塩化アルミニウムおよび塩化ナトリウムとよくまぜ、これに空気を通じながら加熱反応させた。

その結果を表 1 に示す。

表 1 より明らかなように、メチルおよびメトキシ置換の (2) は、無水塩化アルミニウムと加熱すると炭化してしまい、それぞれ対応する (4) は得られなかった。

その他の (2) は閉環して、対応する (4) が得られたが、見かけ収率 40~50% に過ぎず、未変化の (2) が多い (実収率にして 70~80%)。しかし、これ以上苛酷な条件で反応させると、炭化物の生成が増大するのみであった。

そこで、ベンゾアントロン-ペリ-ジカルボン酸無水物 (3) とアミンとの縮合による (4) の合成について検討した。

(3) の合成法には 4-ベンゾイルナフタル酸無水物 (1) の閉環による方法²⁾ と、3,4-ベンゾピレンの酸化による方法³⁾ とがあるが、前者の方法により (3) を合成した。

* 東京都立大学工学部工業化学科(東京都世田谷区深沢町)

表 1

(2) 種類	量 (g)	AlCl ₃ (g)	NaCl (g)	温度 (°C)	時間 (hr)	空気 (cc)	粗生成物 (4)				精製物 融点 (°C)	備考
							融点 (°C)	量 (g)	見かけ 収率(%)	実収率 (%)		
イミド	3.10	45.0	6.5	179~91	12	3000	332~4	1.49	48.3	70.4	365~9	
X												
H	2.01	31.0	4.0	194~205	11	2570	343~8	0.88	44	82	354~5.5	
<i>o</i> -CH ₃	2.09	30.5	4.0	175~8	7	2000	400~	0.28	—	—	—	炭 化
<i>o</i> -OCH ₃	2.05	30.4	4.1	173~9	8	2230	400~	0.35	—	—	—	炭 化
<i>o</i> -NO ₂	2.05	30.5	4.1	171~8	8	2480	345~51	1.07	52	55	355~8	
<i>p</i> -CH ₃	2.98	45.6	6.5	192~9	14	4100	370~	0.79	—	—	—	炭 化
<i>p</i> -OCH ₃	3.05	45.7	6.8	191~201	12	4700	360~	0.81	—	—	—	炭 化
<i>p</i> -NO ₂	1.96	30.2	4.1	189~97	12	1900	355~7	1.04	53	64	358~61	
<i>p</i> -Cl	1.99	31.8	4.0	185~94	6	3500	315~21	0.55	28	83	329~30	

イミドとは 4-ベンゾイルナフタルイミドのことである。

表 2

番号	(1) (g)	AlCl ₃ (g)	NaCl (g)	温度 (°C)	時間 (hr)	空気 (cc/hr)	粗生成物 (3)		
							融点 (°C)	量 (g)	収率 (%)
1	1.14	15.6	2.4	165~7	5	3000	191~4	0.92	未変化
2	1.06	10.4	1.7	176~92	5	6000	343~7	0.22	21.6
3	1.02	15.0	2.0	177~96	5	6000	339~49	0.35	34.7
4	3.04	45.5	7.5	195~204	5	6000	347~55	1.84	60.9
5	3.08	45.8	6.5	187~98	8	100	330~42	1.23	40.2
6	2.97	45.1	6.5	187~99	8	750	333~39	1.59	53.9
7	2.97	45.5	6.6	187~207	11	450	332~40	1.49	50.5
8	3.14	45.0	6.5	189~201	11	550	345~55	2.20	70.5
9	2.97	45.9	6.6	190~200	11	1130	322~32	1.94	65.8
10	3.04	45.0	6.5	189~199	18	700	330~39	1.91	63.2
11	3.21	45.5	6.6	194~214	18	800	333~45	1.80	56.4
12	3.16	47.8	7.5	200~15	5	2000	317~53	1.37	43.6

表 3

アミ 種類	量 (g)	(3) (g)	温度 (°C)	時間 (hr)	粗生成物 (4)			精製物融点 (°C)
					融点 (°C)	量 (g)	収率 (%)	
10% NH ₃	60	0.49	85~90	5	363~73	0.36	73	約 380
$\text{X} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{NH}_2$								
H	7.62	0.97	195~200	5	345 ~ 7	1.11	92	356 ~7
<i>o</i> -CH ₃	7.34	0.39	115~28	3	262 ~ 2.5	0.48	94	265 ~6
<i>o</i> -OCH ₃	9.02	0.31	145~52	3	301 ~ 3	0.34	83	304 ~6
<i>p</i> -CH ₃	4.07	0.30	138~42	3	309.5~12	0.36	92	315.5~6.5
<i>p</i> -OCH ₃	3.54	0.31	142~50	3	318 ~20	0.37	90	324 ~6
<i>p</i> -Cl	4.22	0.25	145~55	3	324 ~ 6	0.30	88	331 ~2

この方法による (3) の合成については、特許のみで、合成法の詳細については記載されていない。

そこで (3) の合成条件について検討した。その結果は表 2 のとおりである。

表 2 の結果から、つぎのことがわかる。

i) 反応温度は 185~200°C が適当である。

ii) 反応時間は 10~15 hr が適当で、これ以上長時間

反応させると収率は低下する。

iii) No. 8 の条件が適当で、(3) の収率は 70% であった。

得られた粗製の (3) を再結晶して mp 361~3°C の黄色針状結晶を得た。

つぎに (3) とアミンとの縮合による (4) の合成について検討した。その結果は表 3 のとおりである。

o-および *p*-ニトロアニリン、ならびに *o*-クロルアニリンは (3) と縮合しなかった。

表 3 に示すように、どのアミンも収率よく対応する (4) を生成し、粗生成物の融点からそれらの純度も比較的良好ことが考えられる。

以上 (4) を合成するための 2 方法について検討した結果を、収率、生成物純度、および原料回収の諸点から比較してみると

の過程がより良好な結果を与えることを認めた。

このようにして得られた一連の(4)をヒドロサルハイトバットからモメンおよびビニロンに染色してみた。その結果、モメンにはほとんど染着せず、ビニロンを黄色に染色した。

しかし、鮮明な色調を与えたのは、 α -CH₃および β -Cl置換の(4)のみであり、また日光に対する堅牢度もいちじるしく不良で実用性がないことを認めた。

実験の部

1. 4-ベンゾイルナフタル酸-N-フェニルイミド((2); X=H)の閉環によるベンゾアントロン-ペリ-ジカルボン酸-N-フェニルイミド((4); X=H)の合成

4-ベンゾイルナフタル酸-N-フェニルイミド((2); X=H, 以下(2)-Hとする)(mp 226.5~8°C) 2.01 g (5.33/1000 mol), 粉末無水塩化アルミニウム 31.0 g (23.2/100 mol), および乾燥塩化ナトリウム 4.1 g (7.0/100 mol)を乳鉢中でよくまぜ、四ツ口フラスコ中で、空気を通じながら194~205°Cに11 hr かくはん、加熱した(この間の空気通入量2570 cc)。冷却後、希塩酸 200 ccと煮沸し、熱時口過洗浄してmp 243~92°Cの暗黄色粉末 1.99 gを得た。これを氷酢酸 90 ccと30 min 煮沸して、未変化(2)-Hを溶解させ、残渣を口過してmp 343~8°Cの暗黄色のベンゾアントロン-ペリ-ジカルボン酸-N-フェニルイミド(4); X=H, 以下(4)-Hとする) 0.88 g (44% 収率)を得た。これを α -ジクロルベンゼンより再結晶してmp 354~5.5°Cの黄色針状結晶 0.41 gを得た。

試料 41.36 mg N₂ 1.39 cc (25°C, 754 mmHg)

測定値 N 3.82 %

計算値 C₂₅H₁₃NO₃ N 3.73 %

氷酢酸母液からはmp 219~23°Cの未変化(2)-H 0.93 gを回収した。

これを差引いて(4)-Hの実収率を計算すると82%となる。

ベンゾアントロン-ペリ-ジカルボン酸イミドおよび置換N-フェニルイミド類も同様の方法で合成した。その結果は表1のとおりである。

2. ベンゾアントロン-ペリ-ジカルボン酸無水物(3)の合成 4-ベンゾイルナフタル酸無水物(1)(mp 198.5~200°C) 3.14 g (1.04/100 mol)を粉末無水塩化アルミニウム 45.0 g (33.7/100 mol) および乾燥塩化ナトリウム 6.5 g (11.1/100 mol)とよくまぜ、187~201°Cに11 hr 空気(55 cc/hr)を通じながら、かく

はん下に加熱した。冷却後、希塩酸 200 ccと加熱し、熱時口過して、黒灰色粉末 3.08 gを得た。これを1%水酸化ナトリウム溶液 200 ccと煮沸し、これを1 lにうすめて煮沸、脱色炭処理して熱時口過した。口液を塩酸酸性にし、冷却後口過してmp 321~45°Cの暗黄色粉末 2.89 gを得た。これを氷酢酸 50 ccと煮沸して未変化の(1)を溶解除去し、残留物としてmp 345~55°Cの暗黄色粉末 2.20 g (70.5%)を得た。

これをニトロベンゼンから再結晶してmp 361~3°Cの黄色針状結晶 1.23 gを得た。

文献記載の融点⁴⁾は364~5°Cである。

氷酢酸母液からはmp 195~6°Cの(1) 0.54 gを回収した。

(3)の合成条件について検討した結果は表2のとおりである。

3. ベンゾアントロン-ペリ-ジカルボン酸無水物(3)とアニリンの縮合によるベンゾアントロン-ペリ-ジカルボン酸-N-フェニルイミド((4)-H)の合成 ベンゾアントロン-ペリ-ジカルボン酸無水物(3)(mp. 348~51°C) 0.97 g (3.2/1000 mol)をニトロベンゼン 20 ccに加熱溶解させ、これにアニリン 3.62 g (3.89/100 mol)を加えて195~200°Cに5 hr 加熱かくはんした。水蒸気蒸留によりニトロベンゼンおよび未変化アニリンを蒸留し、冷却後口過して得た残留物を、5%炭酸ナトリウム溶液 200 ccと30 min 煮沸して未変化の(3)を溶解させ、熱時口過してmp 345~7°Cのカッ黄色の(4)-H 1.11 g (92% 収率)を得た。これを α -ジクロルベンゼンより再結晶してmp 356~7°Cの黄色針状結晶を得た。

試料 36.17 mg N₂ 1.19 cc (23°C, 760 mmHg),

測定値 N 3.63 %

計算値 C₂₅H₁₃NO₃ N 3.73 %

(3)とアンモニアまたは置換アニリンの縮合により、対応する(4)を合成した結果は表3のとおりである。

終りに本研究のご指導、ご鞭撻下さった東京工業大学 林名誉教授、岡崎助教授、ならびに本学永井教授、石井助教授に深く感謝の意を表する。またアセナフテンを供与された八幡製鉄株式会社に謝意を表する。

文 献

- 1) 山崎 有合化 14 625 (1956)
- 2) BP 288,985; USP 1,892,241
- 3) H. Vollmann, H. Becker, M. Crell, H. Streeck, *Ann.* 531 130 (1937)
- 4) A. Windaus, K. Raichle, *Ann.* 537 157 (1939),