(昭和42年7月31日受理)

2-アリール-3H-キナゾリノン(4) および 3-ア リール-2H-1,2,4-ベンゾチアジアジン 1,1-ジオキ シドの合成

谷本重夫*・下条澄雄**・小田良平*

Syntheses of 2-Aryl-3H-quinazolinone-(4) and 3-Aryl-2H-1,2,4-benzothiadiazine 1,1-dioxide.

Shigeo TANIMOTO*, Sumio SHIMOJO** and Ryohei ODA*

N-Phenylamines were condensed with *o*-aminobenzamide to obtain the following: 2-phenyl-3H-quinazolinone-(4) (Y=61%), 2-(*o*-tolyl)-3H-quinazolinone-(4) (Y=35%), 2-(*m*-tolyl)-3H-quinazolinone-(4) (Y=51%), 2-(*p*-tolyl)-3H-quinazolinone-(4) (Y=61%), 2-benzyl-3H-quinazolinone-(4) (Y=78%), 2-(α -naphthyl)-3H-quinazolinone-(4) (Y=39%), 2-(β -naphthyl)-3H-quinazolinone-(4) (Y=72%).

Analogous reactions of N-phenylamidines with *o*-aminobenzenesulfamide gave the following: 3-phenyl-2H-1,2,4-benzothiadiazine

- 1,1-dioxide (Y=44%), 3-(*m*-tolyl)-2H-1,2,4-benzothiadiazine
- 1,1-dioxide (Y=43%), 3-(*p*-tolyl)-2H-1,2,4-benzothiadiazine
- 1,1-dioxide (Y=26%), 3-(α -naphthyl)-2H-1,2,4-benzothiadiazine
- 1,1-dioxide (Y=33%), 3-(β -naphthyl)-2H-1,2,4-benzothiadiazine 1,1-dioxide (Y=36%)

Similarly, the following compounds were obtained using N-phenylamidines and 3,4-diaminotoluene: 5-methyl-2-phenylbenzimidazole (Y=87%), 5-methyl-2-(*m*-tolyl)-benzimidazole (Y=49%), 5-methyl-2-(*p*-tolyl)-benzimidazole (Y=73%), 2-benzyl-5-methylbenzimidazole (Y=82%), 5-methyl-2-(α -naphthyl) benzimidazole (Y=41%).

概 要

N-フェニルアミジンと *o*-アミノベンズアミドの縮合反応によってつぎのものを得た。2-フェニル-3H-キナゾリノン(4) (収率 61%), 2-(*o*-トリル)-3H-キナゾ

リノン(4) (収率 35%), 2-(*m*-トリル)-3H-キナゾリノン(4) (収率 51%), 2-(*p*-トリル)-3H-キナゾリノン(4) (収率 61%), 2-ベンジル-3H-キナゾリノン(4) (収率 78%), 2-(α -ナフチル)-3H-キナゾリノン(4) (収率 39%), 2-(β -ナフチル)-3H-キナゾリノン(4) (収率 72%)。

N-フェニルアミジンと *o*-アミノベンゼンスルファミドの縮合反応によってつぎのものを得た。3-フェニル-2H-1,2,4-ベンゾチアジアジン 1,1-ジオキシド (収率 44%), 3-(*m*-トリル)-2H-1,2,4-ベンゾチアジジン 1,1-ジオキシド (収率 43%), 3-(*p*-トリル)-2H-1,2,4-ベ

* 京都大学工学部合成化学教室 ()

* Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University ()

** 広栄化学工業株式会社 ()

** Koei Chemical Company ()

ンゾチアジアジン 1,1-ジオキシド (収率 26%), 3-(α -ナフチル)-2H-1,2,4-ベンゾチアジアジン 1,1-ジオキシド (収率 33%), 3-(β -ナフチル)-2H-1,2,4-ベンゾチアジアジン 1,1-ジオキシド (収率 36%)。これら自身はほとんど無色の化合物であるが、その溶液を紫外線で照射すると、青ないし紫色のケイ光を発する。前者の 2-アリール-3H-キナゾリノン-(4) についてはあまり強いケイ光は認められないが、後者の 3-アリール-2H-1,2,4-ベンゾチアジン 1,1-ジオキシドについては強いケイ光が認められた。同様に、N-フェニルアミジンと 3,4-ジアミノトルエンの縮合反応によってつぎのものを得た。5-メチル-2-フェニルベンズイミダゾール (収率 87%), 5-メチル-2-(*m*-トリル)-ベンズイミダゾール (収率 49%), 5-メチル-2-(*p*-トリル)-ベンズイミダゾール (収率 73%), 2-ベンジル-5-メチルベンズイミダゾール (収率 82%), 5-メチル-2-(α -ナフチル)-ベンズイミダゾール (収率 41%)。

I. 緒 言

N-アリアルアミジンの縮合反応に関してはすでに若干の研究がある。たとえば Wagner¹⁾ および著者ら²⁾ が *o*-フェニレンジアミンおよび *o*-アミノフェノールとの縮合反応によって、ベンズイミダゾール誘導体およびベンゾオキサゾール誘導体を得ている。しかし、*o*-アミノベンズアミド、*o*-アミノベンゼンスルファミドおよび 3,4-ジアミノトルエンとの縮合に関しては報告がない。ゆえに、これらのものと N-フェニルアミジン (1) との反応をおこなった。得られた 2-アリール-3H-キナゾリノン-(4) (2), 3-アリール-2H-1,2,4-ベンゾチアジアジン 1,1-ジオキシド (3) および 2-アリール-5-メチルベンズイミダゾール (4) のうち、(2) および (3) についてケイ光性をしらべた結果、(2) については溶液中で弱いケイ光しか認められなかった。しかし、アリールが α -ナフチルおよび β -ナフチルの場合には、比較的強いケイ光を認めた。これは共役系の平面的な広がりが大きくなったためと考えられる。(3) については非常に強いケイ光が認められ、かかる構造がスチルベン系、イミダゾール系などと共にすぐれた発ケイ光能を有していることを示している。

上式において、R=C₆H₅ (a), *o*-CH₃C₆H₄ (b), *m*-CH₃C₆H₄ (c), *p*-CH₃C₆H₄ (d), C₆H₅CH₂ (e), α -C₁₀H₇ (f), β -C₁₀H₇ (g)。

II. 実験および結果

1. 2-(α -ナフチル)-3H-キナゾリノン-(4) (2f) および類似化合物 (2a, 2b, 2c, 2d, 2e, 2g) の合成 [1] 式によって示される反応である。N-フェニル- α -ナフトアミジン 1.8 g と *o*-アミノベンズアミド 1.3 g を混合し、油浴上 200~220°C に 11 時間加熱反応させる。反応がすすむにつれてアンモニアおよびアニリンの発生が認められる。反応後、冷水さらには熱水で十分洗浄して未反応の *o*-アミノベンズアミドおよび生成したアニリンを除去し、灰黄色残渣 0.78 g を得る。粗収率 39%, ベンゼンから再結晶すると mp 285.5~288.5°C を示す。結晶状態におけるケイ光主波長 434 m μ 。

分析値 C 79.68% H 4.59% N 10.43%
計算値 (C₁₆H₁₂N₂O) C 79.39% H 4.44% N 10.29%

このものはベンゼンおよびエチルアルコール中で強い紫色のケイ光を示す。他の N-フェニルアミジンを用いて、同様な反応条件で実験をおこなった結果を表 1 に示す。用いた *o*-アミノベンズアミドの量は、いずれも当量の 1.1~1.4 倍である。

2. *o*-アミノベンゼンスルファミドの合成 鉄粉 44 g, 水 42 ml, 15% 醋酸水溶液 7 g および *o*-ニトロベンゼンスルファミド 35 g を用い、Fierz ら³⁾ の方法を参照しておこなう。mp 150~153°C (文献値 150°C³⁾), 精製収率 77%。

3. 3-(*p*-トリル)-2H-1,2,4-ベンゾチアジアジン 1,1-ジオキシド (3d) および類似化合物 (3a, 3c, 3f, 3g) の合成 [2] 式によって示される反応である。1~2 cm の空気冷却器 (長い空気冷却器をつけた場合には未反応

表 1 2-アリール-3H-キナゾリノン-(4)

記 号	R	粗収率 ^{*1)} (%)	再 結 晶 溶 媒	mp °C ^{*2)}	ケイ光主波長 ^{*3)} (mμ)	元素分析% { 分析値 計算値		
						C	H	N
2a	C ₆ H ₅	61	ベンゼン	234.5~237 (236) ⁹⁾				
2b	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	35	ベンゼンさらに エチルアルコール	223~226 (236) ⁹⁾	444			
2c	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	51	ベンゼン	213~216 (212) ⁹⁾	442			
2d	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	61	ベンゼン	240~241.5 (241~242) ⁹⁾	435			
2e	C ₆ H ₅ CH ₂	78	ベンゼン	252.5~254.5 (256) ⁹⁾		79.21	4.54	10.48
2g	β-C ₁₀ H ₇	72	ベンゼン	280~281.5	510	79.39	4.44	10.29

*1) アミジンを基準とした

*2) () 内は文献値を示す

*3) 結晶状態において測定したケイ光主波長を示す

の原料アミジンが生成物に混入する。また、ない場合にはタール化することが多い)をつけた肉厚試験管に、N-フェニル-*p*-トルアミジン 1.5g と *o*-アミノベンゼンスルファミド 2.4g を入れ、200~220°C の油浴上で9時間加熱して反応させる。反応混合物は黒カッ色泥状となる。これを冷水で、ついで熱水で十分洗浄するとカッ色粉末状となる。大量のエチルアルコールから再結晶して mp 332~336°C の灰白色粉末 0.50g を得る。粗収率 26%。活性炭を加えてエチルアルコールから再結晶すると mp 340~342°C を示す。

分析値 C61.73% H4.15% N10.44%

計算値(C₁₄H₁₂N₂O₂S) C61.75% H4.44% N10.29%

他の N-フェニルアミジンを用いて同様な実験をおこ

なった結果を表 2 に示す。用いた *o*-アミノベンゼンスルファミドの量は、当量の2倍程度である。また、3g の反応条件は 200~220°C、7.5時間加熱、他はすべて 3d と同じである。

4. 2-ベンジル-5-メチルベンズイミダゾール (4e) および類似化合物 (4a, 4c, 4d, 4f) の合成 [3]式によって示される反応である。(4e)の合成では 3,4-ジアミノトルエンを大過剰に用いる。すなわち、N-フェニル-2-フェニルアセトアミジン 1.5g と 3,4-ジアミノトルエン 5.0g を十分混合し、窒素ガスを通じつつ 200~220°C の油浴上で 7~8時間加熱反応させる。このさい、窒素ガスを通じないとタール化する。反応後、熱水で十分洗浄して、mp 147~151°C の黄カッ色残渣を得る。粗収量

表 2 3-アリール-2H-1,2,4-ベンゾチアジアジン 1,1-ジオキシド

記 号	R	粗収率 ^{*1)} (%)	再 結 晶 溶 媒	mp °C ^{*2)}	ケイ光主波長 ^{*3)} (mμ)	元素分析% { 分析値 計算値		
						C	H	N
3a	C ₆ H ₅	44	エチルアルコール	302~303 (303) ⁹⁾	463			
3c	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	43	エチルアルコール	272~274.5	450	61.53 61.75	4.19 4.44	10.47 10.29
3f	α-C ₁₀ H ₇	33	エチルアルコール	329~331.5		66.00 66.22	4.22 3.92	9.00 9.09
3g	β-C ₁₀ H ₇	36	エチルアルコール	331.5~333.5		66.30 66.22	4.22 3.92	8.88 9.09

*1) アミジンを基準とした

*2) () 内は文献値を示す

*3) 結晶状態において測定したケイ光主波長を示す

表 3 2-アリール-5-メチルベンズイミダゾール

記 号	R	粗収率 ^{*1)} (%)	再 結 晶 溶 媒	mp °C ^{*2)}	元素分析% { 分析値 計算値		
					C	H	N
4a	C ₆ H ₅	87	ベンゼン	246~248 (249) ⁹⁾			
4c	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	49	エチルアルコール	209~212	80.81 81.05	6.38 6.35	12.47 12.60
4d	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	73	ベンゼン	193~195 (195) ⁹⁾			
4f	α-C ₁₀ H ₇	41	エチルアルコール	231~233 (233) ¹⁰⁾			

*1) アミジンを基準とした

*2) () 内は文献値を示す

1.3 g, 粗収率 82%。エチルアルコールから再結晶すると mp 148~151°C (文献値 150~151°C⁷⁾) を示す。他の N-フェニルアミジンをを用いて同様な実験をおこなった結果を表 3 に示す。ただし, (4e)を除いて, 反応はすべて空気中でおこない, 3, 4-ジアミノトルエンは当量の 1.2~1.5 倍用いる。(4f)の反応条件は 180~200°C, 7~8 時間加熱, 他はすべて(4e)と同じである。

III. 総 括

3-(*o*-トリル)-2H-1, 2, 4-ベンゾチアジジン 1, 1-ジオキシド (3b) および 3-ベンジル-2H-1, 2, 4-ベンゾチアジジン 1, 1-ジオキシド (3e) は前記の条件下では, 対応する N-フェニルアミジンからは得られずタール化した。また, 5-メチル-2-(*o*-トリル)-ベンズイミダゾール (4b) および 5-メチル-2-(β -ナフチル)-ベンズイミダゾール (4g) は反応後の分離精製が困難なためとりだせなかった。この縮合反応がすべて比較的高温を必要とするためであるが, 低温ではこの反応は進行しない。本研究で得られた化合物のうち, (4) はケイ光を発する化合物としてよく知られている。たとえば, (4c)は溶液中で強い青紫色のケイ光を有する。また, (3) は非常にケイ光強度の大きい化合物で, 溶液状態ではもちろん, 固体のま

までも強いケイ光を示す。特に, ナフチル基を有する (3f) および (3g) はすぐれていた。すなわち, 2H-1, 2, 4-ベンゾチアジジン 1, 1-ジオキシド系化合物もケイ光性を有する化学構造としてとりあげられてよいと思われる。(2) と (3) の構造上の差異はカルボニル基とスルホニル基の違いであるが, ケイ光性に大きい差があることは興味深いことである。

終りにケイ光主波長を測定していただいた大東化学工業所高井崇博氏に感謝致します。

文 献

- 1) E.C. Wagner, *J. Org. Chem.* **5** 133 (1940)
- 2) 谷本, 木曾根, 小田, 工化 **69** 2015 (1966)
- 3) H. Stephen, G. Wadge, *J. Chem. Soc.* **1956** 4420
- 4) D.T. Zentmyer, E.C. Wagner, *J. Org. Chem.* **14** 967 (1949)
- 5) H.E. Fierz, E. Schlittler, H. Waldmann, *Helv. Chim. Acta* **12** 667 (1929)
- 6) L. Raffa, *C.A.* **54** 24788 (1960)
- 7) L.S. Etros, O.F. Ginzburg, *ibid.* **44** 1100 (1950)
- 8) N.V.S. Rao, C.V. Ratnam, *ibid.* **51** 8731 (1957)
- 9) P.R. Thomas, G.J. Tyler, *J. Chem. Soc.* **1957** 2197
- 10) N.V.S. Rao, C.V. Ratnam, *C.A.* **52** 1146 (1958)

有機合成化学協会誌 バックナンバー在庫表

(昭和43年2月現在)

下記バックナンバーが在庫しておりますから, ご入用の方は巻・号明記の上代金・送料を添えてお申し込み下さい。なお第3巻~第18巻のバックナンバーも多少在庫致しておりますからご照会下さい。

Vol. 19 (昭和 36. '61) No.	5	6	10	11	
" 20 (" 37. '62) "	2	4	5	6	9 10 11 記
" 21 (" 38. '63) " 1			6	7 8 9	10 12
" 22 (" 39. '64) "	2	4		7	10 11 12
" 23 (" 40. '65) "			6		10 11*
" 24 (" 41. '66) "	2				11 12*
" 25 (" 42. '67) "			7	8 9	10 11 12
" 26 (" 43. '68) " 1 2					

頒価: 1冊 400円・送料 12円

記: 20周年記念号 400円・送料 24円 * : 特集号 450円・" 24円

(注) バックナンバーの頒価は, すべて 400円です。