(昭和43年9月24日受理)

9-ブロムフェナントレンのアンモノリシス[†]

太田悦郎*・岩本健二*

Ammonolysis of 9-Bromophenanthrene.

Nucleophilic Substitution Reactions of Phenanthrene Derivatives. II.

Etsurō ŌTA*, Kenji IWAMOTO*

Ammonolysis of 9-bromophenanthrene has been studied. Among copper metal and various copper salts tested, cupric acetate proved to be the most effective catalyst. Thus, 9-bromophenanthrene was converted into 9-aminophenanthrene in 73% yield when treated with conc. aqueous ammonia at 180~200°C for 5~10 hrs.

Phenanthrene and phenanthrazine were commonly identified as by-products. The relationships between the yields and the types or the amounts of catalysts were also established. When cupric chloride was used, a small amount of 9-chlorophenanthrene was detected as a by-product.

In the course of distillation *in vacuo*, a portion of 9-aminophenanthrene was found to be converted into a less volatile compound, presumably 9,9'-diphenanthrylamine.

I. 概 要

銅触媒存在下で、9-ブロムフェナントレンをアンモニア水と反応させ、9-アミノフェナントレンを合成した。そのさい特に触媒の種類、量などに関して検討し、酢酸第二銅が優れていることを見出した。また反応副生物として、既報[†]のフェナントレンのほか、フェナントラジン、9-クロルフェナントレンなどが生じることを明らかにし、これらの好ましくない副生物の生成量と反応条件の関係を検討した。

II. 緒 論

著者らは前報[†]において 9-ブロムフェナントレン (2) のアンモノリシスによる 9-アミノフェナントレン (3)

の合成について報告したが、ひきつづき主として触媒に関する反応条件の検討をおこない、収率などに関して前報を上廻る結果を得た。また同反応でフェナントレン (1) が副生することは前報でのべたが、さらに本報では、一般的な副生物としてフェナントラジン (4) が生じること、および塩化第二銅触媒の場合には、このほかに 9-クロルフェナントレン (5) を生じることを明らかにした。これら副生物の生成機構については十分な解明をなし得なかったが、その生成量と反応条件、とくに触媒との関係については若干の知見が得られた。また (3) の蒸留による精製に関連して、その熱変化についても知見を得た。これらについて以下に報告する。

[†] 本報を「フェナントレン誘導体の求核置換反応、第2報」とする。第1報は、岩本健二、太田悦郎、有合化 23 51 (1965)

* 群馬大学工学部 ()
* Faculty of Technology, Gunma University ()

なお本報の合成法と直接の関連はないが、Braithwaite⁸⁾は、最近、(3)の新合成法として、液体アンモニア中で(2)にナトリウムアミドを作用させる方法を報告した。しかしこれはすでに Bergstrom^ら⁹⁾が報告しているものと原理的には全く異ならず、操作法、収率の点についてもほとんど同じであり、新規性は認めにくい。

III. 実験と結果

1. 9-ブロムフェナントレン(2)のアンモノリシス

i. 器具および試薬 オートクレープ、フェナントレン、および 9-ブロムフェナントレン mp 64.5~66°C については前報を参照されたい。

ii. 触媒 本報で新規に用いたものは次の通り。

臭化第一銅 **CuBr** : 結晶硫酸銅 25 g, 臭化カリウム 20 g, 48% 臭化水素酸 10 cc を含む水溶液 (約 300 cc) に無水亜硫酸ナトリウムを加えると無色の臭化第一銅が沈でんした。これをガラスフィルターでこし分け、亜硫酸を含む水ついで氷酢酸で洗い、固型水酸化ナトリウム上で減圧乾燥した。

塩化第一銅 **CuCl**, ヨウ化第一銅 **CuI** : 前記と同様にして、前者は塩化第二銅を、後者は硫酸銅を、それぞれ相当するハロゲン化カリウム、ハロゲン化水素酸の存在下に還元して合成した。

硝酸第二銅 **Cu(NO₃)₂·3H₂O**, 酢酸第二銅 **Cu(CH₃CO₂)₂·H₂O**, 塩化第二銅 **CuCl₂·2H₂O** : いずれも和光純薬(株)製の試薬特級品を使用した。

表 1 反応温度と触媒種類の検討

No.	反 応 条 件 ^{a)}		置 換 率 (%)	粗 製 品 ^{b)}	粗 製 品 の ク ロ マ ト 分 析		(3) 収 率 (%) ^{c)}
	温 度 (℃)	触 媒		収 量 ^{d)} (g) ; mp (℃)	前 流 出 物	(3) 含 有 部	
					(%) ; mp (℃)	(%) ; mp (℃) ^{e)}	
1 ^{b)}	160	なし	1.0	(5.0); 61.5~63			
2 ^{b)}	"	市 販 銅 粉	65.3	3.6; 42~95			
3 ^{b)}	"	Naturkupfer C	76.0	3.1; 47~99			
4 ^{b)}	"	還 元 銅	84.6	3.2; 60~110			
5 ^{b)}	"	Cu ₂ O	93.6	3.1; 85~107			
6	"	CuCl	64	3.0; 96~108	44; 49~54	51; 135~136	41
7	"	CuBr	51	4.0; 53~96	59; 57~60	33; 132~135	35
8	"	CuI	64	3.6; 52~103	49; 55.5~8	43; 134.5~136	41
9 ^{b)}	"	CuSO ₄ ·5 H ₂ O	1.7	(4.9); 62~63			
10	"	Cu(NO ₃) ₂ ·3 H ₂ O	3.9	(4.9); 62~63	95; 63~65	0	0
11	"	Cu(AcO) ₂ ·H ₂ O	70.4	3.9; 83~110	48; 57~61	44; 133~136	46
12	180	市 販 銅 粉	96.9	3.6; 98~111	44; 70~90	42; 134~139	40
13 ^{b)}	"	Cu ₂ O	100	2.9; 97~112	41; 92~98	51; 129~138	39
14	"	CuCl	93	2.8; 92~123	22; 40~8	67; 134~137	50
15	"	CuBr	95	3.1; 112~125	14; 41~62	78; 136~137	64
16	"	CuI	97	2.9; 110~118	20; 73~87	70; 135.5~137	54
17	"	Cu(NO ₃) ₂ ·3 H ₂ O	82	3.3; 96~115	28; 52~56	55; 127~130	48
18	"	Cu(AcO) ₂ ·H ₂ O	100	3.3; 117~129	11; 87~99	77; 126~132	68
19 ^{b)}	200	なし	2.8	(4.9); 60~63			
20	"	CuCl	98	2.9; 116~128	18; 75~82	72; 134.5~136	56
21	"	CuBr	100	3.1; 120~128	12; 97.5~8.5	74; 134.5~136	61
22	"	CuI	97	3.2; 115~120	20; 96~8	67; 131~133	57
23	"	CuCl ₂ ·2 H ₂ O	95	3.4; 98~121	13; 32~48	72; 130~137	65
24 ^{b)}	"	CuSO ₄ ·5 H ₂ O	102	3.2; 114~131	5; 96~99	76; 125~134	65
25	"	Cu(NO ₃) ₂ ·3 H ₂ O	102	3.1; 103~122	8; 86~92	59; 130~137	49
26	"	Cu(AcO) ₂ ·H ₂ O	100	3.6; 121~132	11; 98~100	76; 134~136	73
27	220	CuCl ₂ ·2 H ₂ O	102	3.1; 108~124	10 ^{f)} ; 32~52	76; 130~134	63

a) 他の反応条件:

原料 (2) 5.0 g, 28% アンモニア水 120 cc, 反応時間: 5 時間, 圧力: 160°C で 29 kg/cm²; 180°C で 38 kg/cm²; 200°C で 48 kg/cm²; 220°C で 52 kg/cm², 触媒量: Cu として 1 g

b) 前報¹⁾記載のものを再掲

c) 粗製品収量 (g) × (3) 含有部 (%) / 理論収量 (3.76 g)

d) 数字に () を付したのは、反応がほとんど進まず、原料が回収されたことを示す。

e) 反応生成物中のベンゼン可溶物。III-1-iii 参照。

f) 9-クロロブフェナントレン (5) を含む。III-1 参照。

g) 精製した 9-アミノフェナントレンは mp 138°C (ベンゼン)†

表 2 触 媒 量 の 影 響^{a)}

No.	触 媒 種 類 ; 量 ^{b)}	置 換 率 (%)	粗 製 品 ^{c)} 収量(g); mp (°C)	粗 製 品 の ク ロ マ ト 分 析		(3) 収 率 (%) ^{e)}
				前 流 出 物	(3) 含 有 部	
				(%); mp (°C)	(%); mp (°C)	
28	CuSO ₄ ·5 H ₂ O; 0.01	13.4				
29	" ; 0.1	46.7				
30	" ; 0.5	83.6				
24	" ; 1	102	3.2; 114~131	5; 96~99	76; 125~134	65
31	" ; 10	d)	2.5 ^{e)} ; 108~115	13; 37~47	22; 125~130	15
32	Cu(AcO) ₂ ·H ₂ O; 0.1	44.1	4.4; 58~103			
26	" ; 1	100	3.6; 121~132	11; 98~100	76; 134~136	73
33	" ; 10	d)	3.3; 85~103	33; 97~99	47; 125~132	41

a) 他の反応条件: 原料 (2) 5 g, 28% アンモニア水 120 cc, 反応時間 5 時間, 反応温度 200°C, 圧力 48 kg/cm²

b) Cu としての g 数

c) 表 1 と同じ

d) Cu⁺⁺ イオン濃度が高すぎて滴定困難

e) この値が低いのは, ベンゼン難溶物 1.7 g を生じたから。

表 3 酢酸銅接触下における原料仕込み量の影響

No.	反 応 条 件 ^{a)}		置 換 率 (%)	粗 製 品 ^{b)} 収量(g); mp (°C)	粗 製 品 の ク ロ マ ト 分 析		(3) 収 率 (%) ^{b)}
	原 料	時 間			前 流 出 物	(3) 含 有 部	
	(g)	(hr)			(%); mp (°C)	(%); mp (°C)	
18	5	5	100	3.3; 111~129	11; 87~99	77; 120~132	68
34	10	5	91	7.2; 110~23	23; 37~82	68; 122~137	65
35	10	10	97	7.2; 115~130	16; 91~98	72; 133~137	69
36	20	5	89	14.8; 83~126	31; 41~89	61; 129~134	60
37	20	10	97	13.7; 72~130	26; 87~99	62; 132~136	56

a) 他の反応条件: 触媒量は Cu として原料の 20%, 28% アンモニア水 120 cc, 反応温度 180°C, 圧力 38 kg/cm²

b) 表 1 と同じ

iii. 反応 前報と同様におこなった。概略は次のとおり。9-ブロムフェナントレン 5.0 g, 28% アンモニア水 120 cc, および触媒 (通常, Cu として 1 g) を電磁カキマゼ式オートクレープ中で加熱し, 冷後, 固型物をこし分ける。ロ液の Br⁻ 含有量を滴定して, これから置換率を求める。固型物をベンゼン抽出して, ベンゼン難溶物を除き, 抽出液を蒸発乾固して粗製品を得る。

実験の結果を分析の結果と合せて表 1~3 に示す。

iv. 粗製品の分析 前報と同様におこなった。すなわち, 粗製品の一部をアルミナカラムを用いたクロマトグラフィーで前流出物と (3) 含有部に分けてそれぞれを定量した。前流出物は置換率が低い場合には主として原料 (2) であるが, 置換率の高い場合には副生フェナントレン (1) を主成分とするようになる。この (1) については, 標準品との混融試験で確認した。(3) 含有部は, その融点から, ほとんど (3) からなることがわかる。そこでこれを (3) の収率計算の基礎とした。

2. 反応生成物中から 9-クロルフェナントレン (5) の検出 (塩化第二銅触媒の場合) 表 1. No. 27 のクロマトグラフィー前流出物をガスクロマトグラフィー

(カラムは内径 6 mm, 長さ 2 m, 充填物はシリコングリース 5%/Diasolid H, カラム温度 250°C, キャリヤガス He, 流速 40 cc/min) にかけたところ, 保持時間 70 秒と 120 秒とに, ほぼ匹敵する大きさのピークが現れた。それぞれを分取し, その赤外線吸収スペクトルを標準品のものと比較したところ, 前者は (1), 後者は (5)¹⁾ と同定された。(2) のピークはみとめられなかった。

3. フェナントラジン (4) の検出 表 1, No. 27 (塩化第二銅触媒) の反応生成物に含まれたベンゼン難溶物 (0.3 g, mp ca. 400°C) を *o*-ジクロルベンゼンから再結晶すると, mp 425°C の黄色板状結晶となった。このものは別に合成した (4)²⁾, mp 428°C (*o*-ジクロルベンゼン) (文献値 487°C^{*1)}) と同じ赤外吸収スペクトルを与え, また両者を混合しても融点の降下を示さなかった。なお精製前の赤外吸収スペクトルも精製品のものほとんど変わらず, 夾雑物が少ないことがわかった。

表 1, No. 24 (硫酸銅触媒) の場合のベンゼン難溶物 (0.3 g, mp ca. 400°C) の赤外吸収スペクトルは (4) の

*1 (4) の融点に関する文献記載は多数あるが, きわめてまちまちである。本実験ではシリコン樹脂浴を用いて通常の装置で測定した。

スペクトルによく近似しているが、(4)にはない 1700 cm^{-1} 附近の強い特性吸収を有した。しかしこのものを *o*-ジクロベンゼン、ついでキシレンから繰返し再結晶したところ (4) と同じ赤外吸収スペクトルを有する mp ca. 430°C の黄色板状結晶となり、この場合にも主成分は (4) であることがわかった。

4. 9-アミノフェナントレン (3) から 9,9'-ジフェナントリルアミン (6) の生成 やや不純な (3), mp $132\sim 5^{\circ}\text{C}$, 13 g を普通の方法で減圧蒸留したところ, $187\sim 200^{\circ}\text{C}/2\text{ mmHg}$ で無色の (3) 5.8 g, mp $136\sim 8^{\circ}\text{C}$ が留出し、それ以上の留出は困難になった。残渣をベンゼンから一度再結晶すると mp $232\sim 6^{\circ}\text{C}$ の結晶 3.0 g が得られ、さらにベンゼン、ジオキサンから再結晶を繰返すと (6) とみられる mp $238\sim 9^{\circ}\text{C}$ のわずかに黄色をおびた純品となった。

分析値 C 90.52%, H 4.98%, N 3.56%
 $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}$ としての

計算値 C 91.02%, H 5.18%, N 3.79%

IV. 考 察

1. 表 1~3 からの知見

i. 表 1 から (主として触媒種類に関して) 金属銅、酸化第一銅、および硫酸銅触媒に関しては前報で論じたので、これらについては他と比較する場合にのみ言及する。

ハロゲン化第一銅は、活性はかなり高いがフェナントレンを多く副生するので (3) の収率は低く、特別な利点を有しない。この群の触媒では対イオンの種類による差はほとんど認められない。

二価銅塩は酢酸銅をのぞいて一般に活性は低く、 160°C では、ほとんど反応は進まなかった。

酢酸銅は二価銅塩でありながら金属銅や一価銅塩に匹敵する高い活性を示し、しかも以下にのべるように、生成する (3) の収率、品位ともに他の触媒にまさった。すなわち、酢酸銅触媒では他の二価銅塩にくらべてフェナントレン副生量が多い (後に詳述) 難点があるにもかかわらず、(3) の収率は前報で推奨した硫酸銅の場合 (65%) よりも高い。

ここで、生成するアミンの品質と触媒種類の関係のをべる。硝酸銅触媒の場合には粗製品に酸化生成物とみられる黒色樹脂状物が混在した。クロマトグラフィー分析における流出物合計が小さいのは、この樹脂状物がカラムから流出しないからである。したがって硝酸銅は触媒としては明らかに不適当である。この樹脂状物は塩酸塩法による精製によっても十分には除ききれないので、

(3) の精製を困難にする。この傾向は程度は少ないが硫酸銅触媒の場合にも認められた。一方、酸化第一銅や酢酸銅触媒で生成されるアミンはこのような不純物をほとんど含まず、精製による損失も少なかった。

塩化第二銅には特に利点はない。しかし少量ながら 9-クロルフェナントレンを副生したことが注意をひく。

総括すると、酢酸銅触媒が、(3) の収率および品位の点で最もよい結果を与えた。これに次ぐものは硫酸銅である。酢酸銅が他の二価銅塩とかけ離れて活性が高い理由は詳かでないが、この事例はこの種の触媒において対イオンに関する検討が重要であることを示している。

ii. 表 2 から 前項 (IV・1・i) の結論によって有効な触媒は、一応、酢酸銅と硫酸銅にしばられた。ところがこれらは、一方でそれぞれ好ましくない副反応を伴い、その原因の少なくとも一部は後述するように対イオンの酸化または還元的作用にあると考えられる。したがって触媒はなるべく少量である方がよいと考え、表 2 に示すように触媒量に関する検討を行なった。結果を概していえば、触媒はあまり微量では効果は少なく、偶然ながら従来、用いた量 (Cu として原料の $1/5$ 重量; 以下、標準量という) がちょうど良いようである。

標準の 10 倍を用いた場合には銅イオンによる滴定妨害のため置換率が測定できなかったが、置換はほぼ完全に進んだとみてよいだろう。この場合、硫酸銅触媒では粗製品収率が著しく低下し、そのかわりにベンゼン難溶物が 1.7 g も生じた。またクロマトグラフィー流出物の合計がわずかに 35% であり、粗製品中の約 65% が「樹脂状物」であったことを示す。結果として (3) の収率はわずか 15% であった。なお触媒 10 倍使用の場合でも、酢酸銅または (表に示さなかったが) 塩化第二銅の場合には、ベンゼン難溶物の量は標準の場合と変わらず、硫酸銅の場合が特異的であることがわかる。これらの事実から SO_4^{2-} の酸化作用が示唆される。

一方、酢酸銅触媒の 10 倍使用では標準量の場合にくらべて、クロマトグラフィー前流出物の量が著しく増し、その結果、(3) の収率が減少した。この前流出物はその融点からほぼ純粋な (1) (mp 99°C) とみられる。結論としていずれの触媒も過量は有害であるといえる。

以上のことから、触媒量に関しては従来より特に有利な反応条件は見出せなかったが、多量使用の結果から、それぞれの触媒の副作用の様相をかなりはっきりと知ることができた。

iii. 表 3 から 前報でも述べたように、この実験の場合にも、原料 (2) の仕込み量が増加すると、反応完結に、より長時間を要する傾向が一般にみられる。このほ

か原料仕込量の増加とともに粗製品の組成にも変化がおり、(3)が減少して、(1)が増加する。このことは他の条件をほぼ同一にした一連の反応, **No. 18, No. 35, No. 37** の結果から看取できる。

以上から、実験室規模の合成における最適条件をまとめると、原料 5~10 g, 28% アンモニア水 120 cc, 酢酸銅触媒使用 (Cu として原料の 1/5 重量), 温度 180~200°C, 時間 5 hr. がよいといえる。

2. 副生物について

i. フェナントレン (1) (1) の副生は、時として、かなり多量になるので、その抑止は合成的に重要である。(1) 副生量は二価銅塩触媒では少なく、前報の結果と同じである。しかし酢酸銅触媒では例外的で、活性も高いが(1) 副生率も比較的高い。特に触媒を多量に用いた場合 (表 2, **No. 33**) に目立って副生率が高いことは、この副生が触媒の副作用によることを示す。この理由は詳かでないが、ひとつの可能性として CH_3COO^- の還元剤としての作用が考えられる。類似の反応例として、Artem'ev ら³⁾は、銅触媒の存在下、酢酸カリウムが α -クロルアントラキノン をアントラキノンに還元し、このとき二酸化炭素とグリコール酸が検出されたと報じている。

このような還元を防ぐためには、適当な酸化剤 (たとえばヨウ素酸カリウム⁴⁾) を用いるのが普通とされているが、本研究では硝酸銅のような酸化性の触媒を用い、生成物の一部が、事実、酸化を受けたような条件でもやはり(1)が生成した。したがってこのようなやり方で副生を防ぐことは困難と思われる。

ii. フェナントラジン (4) 触媒の種類にかかわらず、反応混合物中にはベンゼン難溶の黄色物質が常に存在した。その量は通常、原料に対して 4~6% であったが、既述のように硫酸銅触媒を多量に使用した場合には著しく多量になった。塩化第二銅触媒の場合についてその組成を調べたところ (**III-3**)、ほとんど純粋な(4) になることがわかった。硫酸銅触媒の場合 (**III-3**) には(4) のほかに、少量の異物質の混入が認められたが、主成分はやはり(4) であった。

その他の反応で生成したベンゼン難溶物については、いちいち確認していないが、黄色の外観、各種溶媒に対する難溶性、高熔点などの特徴から、やはり(4) を主成分とするものと思われる。(4) の生成機構については明らかでない。

iii. 9-クロルフェナントレン (5) 塩化第二銅触媒の場合に(5) が副生したが、原料(2) が全部消費されたのちに、なお(4) が存在していたこと (**III-2**) は 9-ク

ロル置換基が 9-ブロム置換基よりもアンモノリシスを受けにくいことを示し、ハロゲン交換が比較的容易におこったことと共に、フェナントレン 9-位の反応性に関するひとつの知見である。

3. 9-アミノフェナントレン (3) の熱変化 Schmidt ら⁵⁾は、(3) は分解することなく昇華するので、これを精製法として利用できるのべているが、本実験 (**III-4**) では減圧蒸留中に、難揮発性物質 mp 238~9°C (ベンゼン) に変化することがわかった。このものは 3380 cm^{-1} 付近に一本の鋭い赤外吸収を有し、分析値と合せて 9,9'-ジフェナントリルアミン (6) と推定される。

(6) については二つの互いに異なる文献がある。Japp ら⁶⁾は 9-フェナントロールをアンモニア気流中で 200~210°C に熱したとき、(3) に伴って生じた淡黄色の結晶, mp 237°C を (6) としているが、一方、Schmidt ら⁷⁾は 9-フェナントロールをアンモニア水と水浴上に長時間加熱して得た淡カノ色の物質, mp 370°C (もっと低温から軟化) を (6) としている。前者の化合物の記載は融点以外についても著者らの化合物と良く一致するが、後者の化合物の記載は一致しない。なお、後者の化合物は十分な精製をほどこしていないので、分析値が計算値と一致していても、そのことに十分な信頼はおけない。

なお Braithwaite ら⁸⁾も (6) の融点、赤外吸収スペクトルに関して本報とほぼ同じ数値を報告している。また (6) に関する文献記載の混乱についても、ほぼ前記と同様の指摘をおこなっている。

謝辞 本研究において終始、実験に協力された長谷川捷夫君ならびに原料の合成を担当された大沢健君に深く感謝する。

付記 本研究の一部は先に 1965 年 4 月 4 日、日本化学会第 18 年会において講演発表した。

文 献

- 1) J. Schultz, M. A. Goldberg, E. P. Ordas, G. Carsch, *J. Org. Chem.* **11** 322 (1946)
- 2) R. Pschorr, *Ber.* **35** 2739 (1902)
- 3) N. I. Artem'ev, A. E. Kretov, *Zhur. Priklad. Khim.* **26** 1276, 1310 (1953); *C.A.* **48** 13670 c (1954)
- 4) P. H. Groggins, *USP* **1,923,618** (1933); *C.A.* **27** 5339⁺ (1933)
- 5) J. Schmidt, M. Strobel, *Ber.* **34** 1464 (1901)
- 6) F. R. Japp, A. Findlay, *J. Chem. Soc. Trans.* **71** 1123 (1897)
- 7) J. Schmidt, H. Lump, *Ber.* **43** 792 (1910)
- 8) R. H. Altiparmakian, R. S. W. Braithwaite, *J. Chem. Soc. (c)* **1967** 1818
- 9) F. W. Bergstrom, C. H. Hornig, *J. Org. Chem.* **11** 334 (1946)