(昭和 45 年 7 月 31 日受理)

ペリレンテトラカルボン酸モノイミドの アルカリ溶融反応

長 尾 幸 徳*・御 園 生 堯 久*

Alkali Fusion Reactions of 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic
Acid Monoimide.

Yukinori NAGAO* and Takahisa MISONO*

Alkali fusion reactions of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic acid monoimide (PT-CMI) (1) with potassium hydroxide was carried out at 200~300°C.

The reaction products were analyzed by paper chromatography, and then isolated and identified.

3,4,9-perylenetricarboxylic acid imide (4) was mainly formed at 200°C. At 250 and 300°C (4) was transformed into 3,4-perylenedicarboxylic acid imide (2), and other compound which can be more readily sulfonated.

I. 緒 言

3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸モノイミド (PT-CMI) (1) をオートクレープで 12% 水酸化カリ溶液と 240~250°C で 18 時間反応させるとアルカリ溶液にも酸溶液にも溶けないがニトロベンゼンに溶解する 3,4-ペリレンジカルボン酸イミド (PDCI) (2) が得られ, (2) は 0.5% 水酸化カリ溶液と 260°C 25 時間反応させるとアルカリ溶液に溶け緑色ケイ光を発する 3-ペリレンカルボン酸 (3) を生ずると特許¹⁾で報告されている。

(1) を水酸化カリでアルカリ溶融すればまず (2) を生じ, これはさらに二分子が縮合すること考えられるので (1) のアルカリ溶融反応について検討した。

反応条件や分離精製法を改良して得た (1) を水酸化カリでアルカリ溶融し, その反応を追跡するためにまずペーパークロマトグラフィーで生成物を予想し, 各生成物の分離・精製・構造決定を試み, さらに各生成物質の反応中の変化を定量的に追跡した。

II. 実 験

1. 試料

i. 3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド (PTCI) 牧法²⁾を改良し補助溶媒として水の代りにメチルセロソルブを用いて合成し, これを精製した³⁾。

これは濃硫酸以外に溶ける溶媒がなく, 含まれている塩を完全に除くことができないので分析値は CHN だけの割合で示すと C 87.96%, H 3.59%, N 8.45%
C₂₄H₁₀O₄N₂ として計算値は CHN だけの割合で示すと C 88.33%, H 3.09%, N 8.58%

濃硫酸溶液は 550, 595 mμ に吸収極大があり, 赤外吸収スペクトル (KBr) は 1700, 1684 cm⁻¹ にイミドの C=O 伸縮振動, 811 cm⁻¹ に芳香核隣接 2H による面外変

* 東京理科大学理工学部工業化学科 ( )

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Science University of Tokyo ( )

角振動, 3050, 3150 cm^{-1} に NH 伸縮振動による吸収を示した。

ii. 3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸モノイミド (PTCMI) (1) PTCI を濃硫酸と 180°C 1 時間加熱して合成し⁴⁾, 得られた粗製 PTCMI を 2% 水酸化カリ溶液に溶解し, 塩化カリを加えて PTCMI のカリウム塩の沈殿を析出させることにより精製した。

これも PTCI と同じく含まれている塩を完全に除くことは不可能であるので分析値は CHN だけの割合で示すと C 91.85%, H 3.30%, N 4.84% (1) の $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}$ としての計算値は CHN だけの割合で示すと C 92.60%, H 2.91%, N 4.50%

濃硫酸溶液は 540, 580 $\text{m}\mu$ に吸収極大を示し, 赤外吸収スペクトル (KBr) は 1700, 1730 cm^{-1} に酸無水物の C=O 伸縮振動, 1695, 1680 cm^{-1} にイミドの C=O 伸縮振動, 811 cm^{-1} に芳香核隣接 2H による面外変角振動, 3050, 3150 cm^{-1} に NH 伸縮振動による吸収を示した。

iii. 3, 4-ペリレンジカルボン酸イミド (PDCI) (2) PTCMI を 12% 水酸化カリ溶液とオートクレーブで 240~250°C で 18 時間反応させ, 得られた粗製 PDCI をニトロベンゼンに溶解し再結晶させて精製したり。

分析値は C 82.00%, H 3.64%, N 4.53%

(2) の $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$ としての計算値は

C 82.23%, H 3.45%, N 4.38%

濃硫酸溶液は 610 $\text{m}\mu$ に吸収極大を示し, 赤外吸収スペクトル (KBr) は 1670, 1680 cm^{-1} にイミドの C=O 伸縮振動, 810 cm^{-1} に芳香核隣接 2H による面外変角振動, 3020, 3140 cm^{-1} に NH 伸縮振動による吸収を示した。

2. 実験方法 水酸化カリ 15 g をニッケルるつぼで溶融し, かきまぜながら粉末 PTCMI 500 mg を加え溶融反応させた。反応途中に反応物をガラス棒で採取し, 水の中に入れ塩酸で酸性にして生成した沈殿を遠心分離してペーパークロマトグラフィーならびに分光光度計で定性定量した。

i. ペーパークロマトグラフィーによる定性 上記の反応物の沈殿を DMSO に溶解し, ロ紙にスポットした。展開剤 (ピリジン・濃アンモニア水・ブタノール・水 = 1:1:1:1) で数時間展開し, 紫外線を照射して観察した。

ii. 溶融反応物の分離 溶融反応物は 図 1 に示した方法に準じて, まず水酸化カリ可溶物と不溶物に分離して, それぞれの成分について調べてみた。

iii. 反応途中における各成分の定量 反応物の沈殿

図 1 溶融反応物分離法フローシート

を濃硫酸に溶かし, 分光光度計で各成分を比色定量した。

III. 実験結果および考察

1. ペーパークロマトグラフィーによる定性結果 200, 250, 300°C で反応させ反応途中をペーパークロマトグラフィーで調べた。まず 200°C では R_f 値 0.72 で紫外線で橙色ケイ光を発する物質 (A) が一種だけ生成した。次に 250°C の反応では (A) のほかに R_f 値 0.79 で紫外線で赤紫色を示す物質 (B) と R_f 値 0.90 で紫

図 2 PTCMI アルカリ溶融反応のペーパークロマトグラフィー 反応温度 250°C

外線で橙色を示す (C) が生じ、さらに反応させると全く展開されない物質 (D) とその他数種の生成物と思われるスポットが観察された (図 2)。300°C でも (A), (B), (C) のほかに数種の生成物と思われるスポットが観察され、この場合 30 分ぐらいより溶融混合物はカッ色であったものが黄色に変化した。

2. 溶融反応物の分離結果

i. 生成物 (A) 200°C 60 分溶融反応後冷却し、図 1 の方法で処理して 0.30 g の KOH 可溶物 (I) が得られた。この沈殿をさらに 5% 水酸化カリに溶かして熱口過し、塩化カリを加え一夜放置後遠心分離して沈殿を除き、上澄液を口過して塩酸で酸性にし、90°C、1 時間加熱して生じた沈殿を遠心分離し、水・エタノールで洗浄後乾燥した。この沈殿はペーパークロマトグラフィーで調べた結果 (A) だけであると認められた。(A) は DMSO, DMF, ニトロベンゼン、水酸化カリ溶液に溶け、濃硫酸溶液は 580, 620 mμ に吸収極大を示した。

これも沈殿中に含まれている塩を完全に除くことができないので分析値は CHN だけの割合で示すと

C 91.86%, H 3.68%, N 4.46%

これは 3,4,9-ペリレントリカルボン酸イミド (4) の $C_{22}H_{11}O_4N$ としての計算値 C 91.67%, H 3.68%, N 4.65% に近い値を示した。

赤外吸収スペクトル (KBr) は 1680 cm^{-1} にイミドと COOH の C=O 伸縮振動、 810 cm^{-1} に芳香核隣接 2H による面外変角振動 $3020, 3140\text{ cm}^{-1}$ に NH 伸縮振動による吸収を示した。

ii. 250°C 60 分溶融反応物 250°C で 60 分溶融反応させ i と同様に図 1 の方法で処理した結果 KOH 可溶物 (I) として沈殿 0.20 g を生じた。これは (A) とペーパークロマトグラフィー赤外吸収スペクトルが一致した。

一方 KOH 不溶物沈殿 (II) は 0.20 g 得られた。この沈殿を DMSO に溶かしペーパークロマトグラフィーで調べると (A), (B), (C) を含んでいた。またこの KOH 不溶物沈殿の濃硫酸溶液の吸収曲線は時間とともに変化することが明らかとなった。

iii. 生成物 (C) ii の KOH 不溶物沈殿 (II) をニトロベンゼン・酢酸 (5:2) に加え加熱溶解して熱口過した。このロ液に水を加え酢酸を抽出除去し、析出沈殿を口過した。残ったニトロベンゼン溶液を蒸留濃縮し、水酸化カリ溶液を加え析出した沈殿を遠心分離し、ペーパークロマトグラフィーで調べると (C) と認められた。(C) の赤外吸収スペクトルは PDCI (2) と一致した。

iv. 250°C 60 分反応 KOH 不溶物の硫酸との反応生成物 ii の KOH 不溶物沈殿 65 mg を濃硫酸 20 ml と 50°C で 120 分かきまぜながら反応させ、反応物を水の中に入れ析出した沈殿を遠心分離し、この沈殿に繰り返しエタノールを加えエタノール可溶物を抽出した。これらのエタノール溶液を集めて濃縮し塩酸を加えると沈殿が析出した。この沈殿を遠心分離水洗乾燥すると 30 mg の沈殿 (E) が得られた。この反応途中をペーパークロマトグラフィーで調べると、KOH 不溶物中の (B) が消失し、紫外線で赤紫色ケイ光を発する R_f 値 0.58 の (E) が生成したので、(B) が (E) に変化したものと推定できる。

v. 250°C 120 分溶融反応物 250°C 120 分溶融反応物の KOH 不溶物沈殿をニトロベンゼン可溶物 (D_1)、ニトロベンゼン・DMF (5:2) 可溶物 (D_2)、溶媒不溶物 (D_3) に分離し、ペーパークロマトグラフィーで調べるといずれも大部分全く展開されない物質であった。濃硫酸溶液の吸収曲線は図 3 のようになり、この KOH 不溶物中には数種の生成物が含まれていると考えられる。

図 3 250°C 120 分反応 KOH 不溶物および PTCI の吸収曲線 (濃硫酸溶液)

3. 溶融反応におけ各成分の変化 200°C での溶融反応はペーパークロマトグラフィーの結果より反応混合物中には PTCMI と (A) だけが主として認められるので、分光光度計で二物質の変化を追跡すると (A) は収率よく生成することが明らかとなった。

(昭和 45 年 10 月、化学関係学協会中部支部連合会秋季大会において講演)

文 献

- 1) DRP 486491 (1929)
- 2) 牧, 橋本, 工化 54 479 (1951)
- 3) BP. 861, 218 (1961)
- 4) A.E. Porai-Koshitsand, I.S. Pauluskenko, J. Gem. Chem. 17 1739 (1947); C.A. 42 5893g (1948)