モノアミノフェナレノン類の合成

佐 藤 富次郎**・横 手 正 夫*

Synthesis of Monoaminophenalenones.

Tomijiro SATO** and Masao YOKOTE*

Recently a number of phenalenone derivatives have been reported. In this paper are described synthetic methods for monoaminophenalenones (i. e., 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, and 9-aminophenalenone) which have been reported as dyes and its intermediates.

1. はじめに

フェナレノン 1¹⁾の合成は 1887 年にピレンのクロム酸酸化により得られたフェナレノン-6,7-ジカルボン酸を脱炭酸したのが最初である¹⁾。その後種々の合成法が報告されており、その多くは β -ナフトールとグリセリンとの縮合あるいはナフチルケトン類の環化による方法である。

1 はカルボニル酸素とフェナレノン環との間の π 電子の非局在化構造 1a の寄与が大きい²⁾ ために双極子モーメントおよび塩基性が大きく、強酸に溶解し、カルボニル基の赤外スペクトルも低波数側へシフトするなどその性質はトロポン、シクロプロペノンおよび複素環ケトン類と類似している。こうした点からこの誘導体の合成および物理化学的な性質について多くの興味が集められてきた³⁾。構造的にはベンゾアントロンと類似していることから染料中間物としての期待がもたれる。

本稿ではフェナレノン誘導体のなかで、今後染料への応用が比較的有望と考えられる 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, および 9-位アミノ置換フェナレノン類の合成法を中心に記述する。

2. 合 成

2.1. 2-アミノフェナレノン 4 の合成

a) β -ナフトールとグリセリンとの縮合⁴⁾ あるいはナフチルケトン類の環化⁵⁾ により合成した黄色結晶のフェナレノン 1 を氷酢酸溶液中で臭素化⁶⁾ すると定量的に黄色針状晶の 2-ブロモフェナレノン 2 mp 151 ~ 152°C が得られる。ついで銅塩の存在下、 p -トルエンスルホンアミドとイソアミルアルコール溶媒中で縮合させると 68 % の収率で黄かっ色結晶の 2-(p -トルエンスルホンアミド) フェナレノン 3 mp 218 ~ 222°C が得られる。これを濃硫酸で加水分解すると 81 % の収率で赤色針状晶の 2-アミノフェナレノン 4 mp 127 ~ 128°C が得られ

* 元日本大学理工学部(), ** 連絡先: ()

* College of Science and Technology, Nihon University () **

*1) IUPAC 命名法では 1H-フェナレン-1-オン

る⁷⁾。また2の代りに2-クロロフェナレノン^{6a,8)}を用いても同様に4が合成できる。

b) 1を溶媒中(氷酢酸, ニトロメタンあるいはジクロエタン)で発煙硝酸とともに40~50℃で反応させると74~82%の収率で2-ニトロフェナレノン5 mp 240~241℃が得られる⁹⁾。

つぎに5を氷酢酸中, 亜鉛末により還元すれば69%の収率で4 mp 126~127℃が得られる⁹⁾。また5をジオキサン中で硫化ナトリウムにより還元しても65%の収率で4が得られる⁹⁾。

5は氷酢酸中で重クロム酸ナトリウムによって酸化すると無水ナフタル酸6 mp 274~275℃を与える⁹⁾。

2.2. 3-アミノフェナレノン9の合成

a) ナトリウムメトキシドの存在下, 1-アセチルナフタレンとギ酸エチルとの縮合によって合成した3-カルボキシフェナレノン7に Curtius 反応を行うと黄色針状晶の3-メチルウレタンフェナレノン8 mp 194~195℃が得られる。ついでアルカリで加水分解すると25~50%の収率で橙かっ色結晶の3-アミノフェナレノン9 mp 235~237℃が得られる¹⁰⁾。

b) 無水ナフタル酸とマロン酸ジエチルとを塩化亜鉛の存在下で縮合して合成した黄色粉末の3-ヒドロキシフェナレノン10を氷酢酸中でフェニルヒドラジンと反応させると52%の収率で青銅葉片晶の2-アミノ-3-

ヒドロキシフェナレノン11 mp 260~265℃ (decomp.) が得られる。ついで臭素水で処理したのち脱水すると70%の収率で黄色針晶の2,3-ジオキシフェナラノン12 mp >266℃ (decomp.) を得ることができる¹¹⁾。

つづいて1)ジアゾ酢酸エステル処理, 2)濃塩酸処理, 3)ケン化, 脱水, 4)アンモノリシス, 5)Hofmann分解, 6)脱炭酸をへて9 mp 238℃ (decomp.) が合成される¹²⁾。

2.3. 4-アミノフェナレノン15および7-アミノフェナレノン16の合成

a) β-ナフトールとアクリロニトリルを縮合して合成した3,4-ジヒドロ-5,6-ベンゾクマリン¹³⁾を塩化アルミニウムとともに融解¹⁴⁾するかあるいは塩化アルミニウムの存在下, 2-メトキシナフタレンと塩化シナモイルとの縮合¹⁵⁾によって合成した橙赤色針状晶の4-ヒドロキシフェナレノン13 [7-ヒドロキシフェナレノン14と互変異性体]を10倍量の酢酸アンモニウムとともに

130~140 °C, 2時間反応させ 36 %の収率で, 4-アミノ-および7-アミノフェナレノンの混合物が得られた。これをシリカゲルクロマトグラフィー (溶出剤ジオキサン) で分離すれば第1溶出液から 40 %の収率で7-アミノフェナレノン **16** mp 269~271 °C が得られる⁸⁾。

第2溶出液から 60 %の収率で4-アミノフェナレノン **15** mp 297~298 °C が得られた⁸⁾。

b) **13** を5倍量の*N*-メチルピロリドンに溶解し 140 °Cで2時間アンモニアガスを通じた後, カラムクロマトグラフィーで分離すると a) 法とほぼ同収率で **15** および **16** が得られる⁸⁾。

c) **13** を4倍量の 25 %アンモニア水とともに封管中, 140~150 °C に4時間加熱しても a) 法と同収率で **15** および **16** が得られる⁸⁾。

つぎに **15** をニトロシル硫酸と亜硝酸ナトリウムによりジアゾ化し, ついで臭化銅(I) と 48 %臭化水素との混合液で処理すると 30 %の収率で4-ブロモフェナレノン **17** mp 180~181.5 °C が得られる⁸⁾。これをアセトンに溶解し, 室温で過マンガン酸カリウムを用いて酸化すると 5 %の収率で2-ブロモ無水ナフタル酸 **18** が得られる⁸⁾。mp 254~255 °C [文献値¹⁷⁾ と一致]。

15 と同様にして **16** を処理すると 34 %の収率で7-ブロモフェナレノン **19** mp 165.5~166.5 °C が得られる。これを氷酢酸中で三酸化クロムにより酸化すると 13 %の収率で4-ブロモ無水ナフタル酸 **20** が得られる。

2.4. 5-アミノフェナレノン **22** の合成

1 を 100.13 % 硫酸に溶解し, 0 °C に冷却する。この中に3倍量の水と 1.3 倍モルの発煙硝酸 ($d = 1.513$) との混合物を加えて 20 分かきまぜると 82 %の収率で5-ニトロフェナレノン **21** mp 223~224 °C が得られる⁹⁾。つ

いで **21** を氷酢酸に溶解後, 70 °C で亜鉛末を加え 4~5 時間かきまぜると 66 %の収率で5-アミノフェナレノン **22** mp 178.5~179.5 °C が得られる⁹⁾。

つぎに **17** の合成とほぼ同様にして **22** を処理すれば 29 %の収率で5-ブロモフェナレノン **23** mp 169~171 °C が得られる⁹⁾。また **23** は6-ブロモ-2-ナフトール **25** とグリセリンとの縮合によっても 31 %の収率で合成される⁹⁾。

なお, **21** を氷酢酸中で重クロム酸ナトリウムにより酸化すると 83 %の収率で3-ニトロ無水ナフタル酸 **24** mp 247~248 °C が得られる⁹⁾。

2.5. 6-アミノフェナレノン **27** の合成

a) **1** とヒドロキシルアミン塩酸塩とを無水エタノール中で還流して合成した黄色葉状晶のフェナレノンオキシム¹⁸⁾ **26** mp 166.8~167.3 °C を 10 倍量の濃硫酸に溶解したのち 120~130 °C で 30 分加熱すれば 35 %の収率で, 6-アミノフェナレノン **27** が得られる。mp 225~226 °C¹⁸⁾。

b) **1** を 70 % 硫酸中で 1.3 倍モルの発煙硝酸 ($d = 1.513$) でニトロ化すれば 2-ニトロフェナレノン **5** と 6-ニトロフェナレノン **28** の混合物が生成する。この混合物を 50 % 亜硫酸ナトリウム水溶液とともに 60~70 °C で 2 時間かきまぜ不溶部として **28** が得られる (収率 10 %)。mp 229~230 °C⁹⁾。

一方、ろ液からは **5** が 56 % の収率で得られた。つぎに **28** を氷酢酸に溶解し亜鉛末を加えて 70 °C で 2 時間かきまぜると 63 % の収率で **29** mp 229~230.5 °C が得られる⁹⁾。

c) 2,7-ジヒドロキシナフタレンとグリセリンとの縮合によって合成²⁰⁾した赤色針状晶の 6-ヒドロキシフェナレノン **30** を *N*-メチルピロリドンに溶解し 140 °C で 2 時間アンモニアガスを通ずると 36 % の収率で **29** が得られる²¹⁾。

d) **30** を 25 % アンモニア水とともに封管中で 140 ~ 150 °C で 4 時間反応させるかあるいは **30** を 10 倍量の酢酸アンモニウムとともに 130 ~ 140 °C で 2 時間加熱するとそれぞれ 52 % および 30 % の収率で **29** が得られる²¹⁾。

つぎに **29** を亜硝酸ナトリウムと臭化銅(Ⅰ)とにより処理すると 31 % の収率で 6-ブロモフェナレノン **32** mp 174~175.5 °C が得られる⁹⁾。また **32** は 2-アミノ-6-ブロモフェナレノン **33**⁷⁾ をニトロシル硫酸と亜硝酸ナトリウムによりジアゾ化し、50 % 次亜リン酸水素ナトリウム溶液で処理しても 8 % の収率で生成する⁹⁾。その他の **32** の合成法としては次に示す 2 通りの方法がある。まず **1** を 18.5 % の亜硫酸水素ナトリウム溶液と煮沸して **34** を合成²²⁾ し、ついでこれを臭素水とともに 95 °C で加熱したのち 25 °C でろ過し、ろ液を 20 °C 以下で中和する

と 41 % の収率で **35** mp > 350 °C が得られる。つぎに **35** を水に懸濁し pH 9~10 として煮沸後、pH 3~4 にすると 99 % の収率で **32** が得られる²³⁾。

一方、**1** から合成した **34** を臭素水とともに 95 °C で加熱後、25 °C でろ過しこのろ液を pH 8~9 として煮沸したのち、pH 3~4 にすると 63 % の収率で **32** mp 174~175 °C が得られる²³⁾。

なお、**28** を氷酢酸中で重クロム酸ナトリウムにより酸化すると 83 % の収率で 4-ニトロ無水ナフタル酸 **31** が得られる⁹⁾。

2.6. 9-アミノフェナレノン **38** の合成

2-メトキシナフタレンと塩化シンナモイルとの縮合によって合成した 1-シンナモイル-2-メトキシナフタレン **36** を塩化アルミニウムの存在下で環化²⁴⁾を行うと黄色板状晶の 9-ヒドロキシフェナレノン **37** を得る。これを濃アンモニア水とともに 240~250 °C で 10 時間オートクレーブ中で反応させると 9-アミノフェナレノン **38** mp 176.5~177.5 °C²⁵⁾ が得られる²⁶⁾。この **38** は分散

染料としてポリエステル繊維を黄色に染め、堅ろう性が良好である²⁶⁾。

3. おわりに

フェナレノンには昇華性、親水性および酸に容易に溶解するなどの特異な性質を有する縮合多環型ケトンである。これら誘導体の合成に関して、以前は低収率であることがひとつの問題であったが最近では多くの改良法が検討され、好収率での合成が可能となったが、まだコスト面での改良の必要性が残されている。

ここで紹介したアミノフェナレノン類あるいはその誘導体の多くは転写捺染用染料をはじめとする染料類およびその他のファインケミカルズの原料あるいは中間物として有望と考えられる。

(昭和55年11月25日受理)

文 献

- 1) E. Bamberger, M. Philip, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **240**, 154 (1887); H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, *ibid.*, **531**, 7 (1937)
- 2) R. Zahradnik, M. Tichý, D. H. Reid, *Tetrahedron*, **24**, 3001 (1968)
- 3) D. H. Reid, *Quart. Rev.*, **19**, 274 (1965); S. Hünig, E. Wolff, *Chimia*, **22**, 33 (1968); I. Murata "Topics in nonbenzenoid aromatic chemistry" Vol. I, p. 159 (1973) Hirokawa など
- 4) L. F. Fieser, E. B. Hershberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1658 (1938); 横手正夫, 黒木正胤, 露崎輝男, *工化*, **67**, 63 (1964) など
- 5) I. K. Lewis, R. D. Topson, *Aust. J. Chem.*, **18**, 923 (1965); H. J. Williams, R. G. Shotton, *ibid.*, **27**, 685 (1974) など
- 6a) K. Koeberle, W. Rohland, C. Steigerwald, *USP* 2,145,051 (1939)
- b) 横手正夫, *工化*, **57**, 138 (1954)
- 7a) 黒木正胤, 中沢利勝, 横手正夫, *日化*, **1974**, 2144
- b) K. Koeberle, W. Rohland, C. Steigerwald, *USP* 2,174,751 (1939)
- 8) A. M. Lukin, *Bull. Acad. Sci. U. R. S. S., Classe sci. chim.*, **1942**, 55; *Chem. Abstr.*, **37**, 2735 (1943)
- 9) N. S. Dokunikhin, S. L. Solodar, L. M. Vinogradov, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 2360 (1979)
- 10) H. Silberman, S. Silberman, *Aust. J. Sci.*, **16**, 147 (1954)
- 11) B. Eistert, W. Eifler, H. Göth, *Chem. Ber.*, **101**, 2162 (1968)
- 12) B. Eistert, W. Eifler, O. Ganster, *ibid.*, **102**, 1988 (1969)
- 13) A. F. Hardman, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2119 (1948)
- 14) J. D. Loudon, R. K. Razdan, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4299
- 15) R. G. Cooke, W. Segal, *Aust. J. Chem.*, **8**, 413 (1955)
- 16) S. L. Solodar, L. M. Vinogradov, *Zh. Org. Khim.*, **16**, 1275 (1980)
- 17) K. Dziewonski, A. Kocwa, *Bull. Acad. Pol.*, **1930**, 405
- 18) L. F. Fieser, L. W. Newton, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 917 (1942)
- 19) V. N. Kokin, A. V. Reznichenko, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 446 (1979)
- 20) R. G. Cooke, B. L. Johnson, W. Segal, *Aust. J. Chem.*, **11**, 230 (1958)
- 21) S. L. Solodar, L. M. Vinogradov, *Zh. Org. Khim.*, **16**, 1062 (1980)
- 22) A. M. Lukin, *Bull. Acad. Sci. U. R. S. S., Classe Sci. Chim.*, **1941**, 411; *Chem. Abstr.*, **36**, 454 (1942)
- 23) S. L. Solodar, L. M. Vinogradov, *Zh. Org. Khim.*, **15**, 2425 (1979)
- 24) C. F. Koelsch, J. A. Anthes, *J. Org. Chem.*, **6**, 558 (1941); S. L. Solodar, L. M. Vinogradov, *Zh. Org. Khim.*, **16**, 1102 (1980); K. D. Franz, R. C. Haddon, *Org. Prep. Proced. Int.*, **12**, 238 (1980); *Chem. Abstr.*, **93**, 132,279 (1980)
- 25) S. L. Solodar, L. M. Vinogradov, *Zh. Org. Khim.*, **16**, 2120 (1980)
- 26) E. Young, *BP* 1,388,417 (1975)