

9, 9'-ジアミノおよび 9, 9'-ジメチル-3, 3'-ジベンゾアントロニルの合成

Syntheses of 9, 9'-Diamino and 9, 9'-Dimethyl-3, 3'-Dibenzanthronyl

後藤 信行*・永井 芳男**・伊藤 宣二***

Nobuyuki GOTOH, Yoshio NAGAI and Senji ITOH

われわれはさきに 9 位にハロゲンを有するベンゾアントロン誘導体の酸化縮合により、3 種の 9, 9'-ジハロゲン-3, 3'-ジベンゾアントロニルを得¹⁾、また同様にして 10, 10'-ジクロル誘導体を得た²⁾。これらの誘導体はさきに報告した新しい有機電気半導体のジビオラントロニル類合成³⁾の一環として研究を行なったものであるが、今回はこれら対称型のジベンゾアントロニル誘導体を、多環芳香族系オリゴマー、ないし縮合型ポリマーの原料としての二官能性化合物として促え、この種化合物の最も一般的な形のジアミン、およびジカルボン酸の合成を目途として、まず文献に明らかでない 9, 9'-ジアミノ-3, 3'-ジベンゾアントロニル (I) および 9, 9'-ジメチル-3, 3'-ジベンゾアントロニル (XVI) の合成を行なった。XVI からジカルボン酸 (II) の合成に関しては II がアルカリに難溶であるらしいこと、強い酸化ではベンツ核の開裂をとまうことなどから簡単に目的物を得ることは困難で、現在種々の方法を試みて検討中である。

1. 9, 9'-ジアミノ-3, 3'-ジベンゾアントロニル (I) の合成 (図 1 参照)

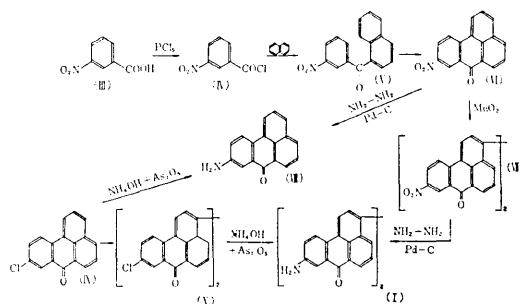


図 1 9, 9'-ジアミノ-3, 3'-ジベンゾアントロニル (I) の合成

9-アミノベンゾアントロン (III) からこれまでのような濃硫酸-ポリリン酸と、二酸化マンガによる酸化縮合により、I を得ることは困難と思われるので 9-ニトロベンゾアントロン (VI) を合成し、その二量化を行なった。この場合の二酸化マンガ縮合は収率 20% で Br, Cl 同構体などに比べ格段に低い。黄色粉末結晶、mp 460

°C 以上、元素分析、IR などから VII であることを確認した。VII はジベンゾアントロニルの直接ニトロ化でも得られているようであるが⁴⁾、3-ブロムベンゾアントロンのニトロ化により 3-ブロム-9-ニトロベンゾアントロンの純粋な合成がかなり困難であることを考えると⁴⁾⁵⁾、必ずしも純粋なものは得られていないように思われる。事実、構造についての確認は元素分析の程度である。

VII から I への還元は 3-ブロム-9-ニトロベンゾアントロンの還元に準じ⁶⁾、ヒドラジンヒドラートとパラジウム炭素により行ない、赤紫色結晶性粉末の I を得た。mp 500°C 以上、元素分析、IR スペクトルにおけるニトロ基の特性吸収の消失、アミンの特性吸収の出現から I であることを確認した。収率 75%、なお I はさきに得た 9, 9'-ジクロルジベンゾアントロニル (X)¹⁾ を無水ヒ酸を触媒として 28% アンモニア水と 230°C で反応させ、同じ純度の精製品を 34% の収率で得た。

中間物の VI は従来 9-ニトロベンゾアントロン-11-カルボン酸の分解で得られているが⁷⁾、ここでは、1-ナフチル-*m*-ニトロフェニルケトン (V) の Scholl 縮合を試みた。無水塩化アルミニウムに 1/5 量の乾いた食塩を加えて融剤として反応させ、生成物をアルミナによりクロマト分離し、mp 292°C の精製品を 13.3% の収率で得た。mp は文献⁷⁾に一致し、元素分析、分子量測定値も VI であることを証明している。

なお出発物質 III の合成は文献によったが⁸⁾、III は安息香酸メチルを混酸でニトロ化、さらに加水分解し、安息香酸より 69% の通算収率で mp 141~2°C の精製品を得た。*m*-ニトロ安息香酸クロリド (IV) は *p*-異性体に準じて合成し⁹⁾、(収率 87%) さらに常法により二硫化炭素中で Friedel-Crafts 縮合を行ない、生成物をエタノールから再結晶し、mp 124~5°C の V を得た。収率 30%。なお副生物は β 異性体である。

2. 9, 9'-ジメチル-3, 3'-ジベンゾアントロニル (XVI) の合成 (図 2)

この化合物は 9-メチルベンゾアントロン (XV) が 1-ナフチル-*m*-トリルケトン (XIV) から高収率で合成されており¹⁰⁾、現在まで、報告されていないのは不思議であるが、XV の主たる用途である建築染料のジメチルジ

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

** 東京大学名誉教授 東京理科大学教授

*** 東洋製缶株式会社 中央研究所

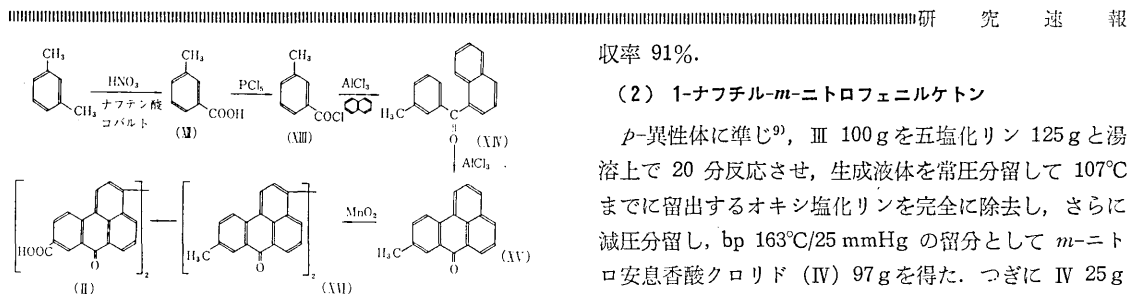


図2 9, 9'-ジメチル-3, 3'-ジベンゾアントロニル (XVI) の合成

ベンゾアントロンが、比較的高収率で合成できる XVI の異性体の 4, 4'-ニール化合物を経て、円滑に合成できるからであろう。XV から XVI への二酸化マンガンをを用いる二量化は、メチル基の酸化のためか、他の同構体の場合に比べ副生物が多く、反応時間を 1/2 にした場合、20% の収率で目的物を得た。黄色立方晶，mp 384~6°C。

XIV の合成は図2のような過程を経る方法と、*m*-メチルフェニルマグネシウムと α -ナフトエ酸クロリドの縮合による方法¹⁰⁾があるが、前者の方が工程が少ないので図の方法を選んだ。この場合最も問題なのは *m*-キシレンの部分酸化で、一般に行なわれている硝酸酸化は収率が低く、また *p*-トルイル酸の製造に用いられるナフテン酸コバルトを用いる酸素酸化法¹¹⁾もやはり 10% 程度の収率に過ぎないので、この両法を併用し、ナフテン酸コバルトを触媒として硝酸酸化を行なった結果、*m*-トルイル酸 (XII) の収率を 17% にまで向上させることができた。この方法は実験室的にも好適である。

m-トルイル酸クロリド (XIII) とナフタリンとの Friedel-Crafts 縮合も文献に見当たらないが、ベンゾイルナフタリンの合成法¹²⁾に準じて行ない、33% の収率で XIV を得た。mp 74~5°C。(文献¹⁰⁾に一致) XIV から XV への塩化アルミニウムによる閉環は Fieser らの方法¹⁰⁾に全く従い、黄色針状結晶を 48% の収率で得た。

なお 11-異性体の存在については確かめていない。

実 験

1. 9, 9'-ジアミノ-3, 3'-ジベンゾアントロニルの合成

(1) *m*-ニトロ安息香酸 (XII) の合成⁹⁾

文献に準じ、bp 198~9°C の安息香酸メチル 275 g を 400 ml の 98% 硫酸に溶解、濃硝酸 ($d=1.42$) と 98% 硫酸との等容混合物 334 ml を 12~5°C で加え、反応させた後 1.8 l の水に注入、生成する沈殿をろ過乾燥し、mp 70.5~73.5°C の粗製品 282 g を得た。これを 1 N 水酸化ナトリウム水溶液 500 ml と煮沸、加水分解し、希釈、酸析して得た *m*-ニトロ安息香酸 (III) を水から再結晶し、mp 140~2°C の精製品 230 g を得た。

収率 91%。

(2) 1-ナフチル-*m*-ニトロフェニルケトン

p-異性体に準じ⁹⁾、III 100 g を五塩化リン 125 g と湯溶上で 20 分反応させ、生成液体を常圧分留して 107°C までに留出するオキシ塩化リンを完全に除去し、さらに減圧分留し、bp 163°C/25 mmHg の留分として *m*-ニトロ安息香酸クロリド (IV) 97 g を得た。つぎに IV 25 g と等モル比量 17.2 g のナフタリンを塩化カルシウム管、かきませ器を付けた四つ口フラスコに入れ、脱水二硫化炭素 75 ml を加えて溶解させ、-1~-2°C に冷却、無水塩化アルミニウム粉末 21 g を加え、同温度でさらに 1 時間かきませ、4°C 以下で一夜放置した後、溶媒を減圧留去、内容物に水と 10% 塩酸を加えて分解、析出物をエーテル 100 ml で抽出し、27 g の淡黄色粉末を得た。90 倍量のエタノールの溶液に活性炭 1 g を加えて精製、再結晶し、なお 2 回同量のエタノールから再結晶して目的物の V 11.5 g を得た。収率 30%。mp 124~5°C は文献値と一致¹³⁾。なおエタノール再結晶母液から溶媒を除いて得た固形物の *N* 分析値は V の計算値と一致し、 β -異性体が主成分と考えられる。

(3) 9-ニトロベンゾアントロン (VI) の合成

V の合成の場合と同様な反応装置に、無水塩化アルミニウム粉末 80 g と塩化ナトリウム 16 g をよく混合して入れ、140~150°C にいったん融解後、95°C に冷却、V 10 g を 100~110°C で 30 分にわたり添加、さらに同温で 1 時間かきませる。冷却し水と塩酸を加えて一夜放置後、生成物をろ過、水洗、乾燥し、赤褐色粉末 9.7 g を得た。この粗生成物 1.0 g を 100 ml のニトロベンゼンと 30 分間煮沸し、17G-4 ガラスフィルターに 7 分目位まで 200~300 メッシュの失活調整した活性アルミナ (ベンゾアントロン-ベンゼン $R_f=0.3$) をつめ、アルミナ層の上をろ紙をおき、熱ニトロベンゼン溶液を注入、吸引ろ過し、さらに 300 ml の熱ニトロベンゼンでアルミナ層を洗滌し、不純物を除くと同時に閉環生成した VI を溶離する。溶液全体を 50 ml まで濃縮、黄橙色粗結晶 170 mg (mp 287~9°C) を得た。180 ml の酢酸溶液に約 100 mg の活性炭を加えて精製、再結晶し、136 mg の黄色針状結晶を得た。mp 290~1°C (文献値⁷⁾292°C) 窒素分析値 5.02% ($C_{17}H_9O_3N$ としての計算値 5.08) 収率 13.3%。

Rast 法 (ベリレン) による分子量 279 (計算値 275)。また DMF 溶媒中、ヒドラジンヒドレートと 10% パラジウム炭素を用いる還元により mp 225°C の赤褐色針状結晶を得たが、これは *N* 分析、IR スペクトルなどから 9-アミノベンゾアントロン (VIII) であると推定され、また別途合成法⁹⁾により得られる VIII と同融点であることか

研究速報

ら、目的物の VI であることを確認した。

(4) 9, 9'-ジニトロジベンゾアントロニル (VII) の合成

永井らの方法に準じ¹⁴⁾、VI 1.00 g を 10 g の混酸(H₂-SO₄-PPA)中で 5 時間かきまぜて溶解させた後、700 mg の市販二酸化マンガン粉末を加えて 0°C で 10 時間反応させ、既報に従って処理、1.05 g の暗緑黄色粉末を得た。1 l の *o*-ジクロルベンゼンと煮沸し、前項と全く同じ方法で失活調整したアルミナ(ベンゾアントロン-ジクロルベンゼン $R_f=0.56$)を用いて熱クロマト法による精製を行なった。この場合、ジクロルベンゼン溶液を吸引ろ過した後、熱ニトロベンゼン 500 ml を注入し、黄、橙色の層を溶離させた。両溶液から得た黄橙色粉末を 200 ml のベンゼンで抽出、原料 150 mg を回収、不溶分 380 mg を再度ニトロベンゼンによる熱クロマトグラフィをくり返して精製し、200 mg の VII と推定される黄色結晶性粉末を得た。mp > 460°C。

収率 (回収原料換算) 23.6%

元素分析	C %	H %	N %
測定値	73.4	2.80	4.98
計算値	74.3	2.92	5.09

なお、IR スペクトルなどからも目的物が VII であることを確認した。

(5) 9, 9'-ジアミノ-3, 3'-ジベンゾアントロニル (I) の合成

i) 9, 9'-ジニトロ化合物 (VII) からの合成⁶⁾

VII 180 mg を DMF 100 ml に懸濁させ、ヒドラジンヒドレート (80%) 4.0 ml と、10% パラジウム炭素 200 mg を加え、100°C で 20 分かきまぜる。溶液は赤褐色透明になる。反応液を熱ろ過し、ろ液より生成した沈殿をろ別し、120 mg の赤紫色粉末を得た。mp > 500°C。DMF から再結晶し赤紫色針晶 105 mg を得た。収率 65%。

元素分析	C %	H %	N %
測定値	82.5	3.99	5.70
計算値 (C ₃₄ H ₂₀ O ₂ N ₂)	83.4	4.10	5.75

ii) 9, 9'-ジクロル化合物 (X) からの合成

既報¹⁵⁾に準じ、図 1 のような経路で得た 9, 9'-ジクロル-3, 3'-ジベンゾアントロニル (X) の精製品 (mp 442 ~ 5°C)¹⁴⁾ 400 mg をジナフチルメタンスルホン酸系分散剤 (デモール N) 1.0 g、2~3 滴のグリセリン、水 9~10 ml、無水ヒ酸 (As₂O₅) 18 mg とよく練り、28% アンモニア水 60 ml を加えてオートクレーブに入れ、さらにアンモニアを内圧が 5 kg/cm² になるまで圧入する。220 ~ 230°C で 22 時間反応させ、反応後温水を加えてうすめ、固形物をろ過、乾燥後、DMF から再結晶し、赤紫色結晶性粉末を得た。

mp 500°C 以上、窒素分析値 $N=5.62\%$ (計算値 5.75%) 対理論収率 34% 赤外吸収スペクトルは VII より得たものとよく一致した。なおこの反応を 10 時間で終了した場合はほとんど未反応物が得られた。しかし 9-クロルベンゾアントロン (IX) から全く同じ条件でアンモニア分解を行なった場合、10 時間の反応で約 60% の収率で対応する 9-アミノ化合物 (VIII) の純品を得た。

2. 9, 9'-ジメチル-3, 3'-ジベンゾアントロニル (XVI) の合成

(1) *m*-トルイル酸 (XII) の合成

2 l 容の四つ口フラスコに市販一級ナフテン酸コバルト 5.0 g と精製 *m*-キシレン 430 g からなる溶液を加え、さらに濃硝酸 ($d=1.40$) 300 ml と水 200 ml を入れ、はげしくかきまぜながらじょじょに温度を上げる。50~90°C でガスを充分発生させ、100°C に昇温させて 12 時間はげしくかきまぜる。反応液に 10% 炭酸ナトリウムを加え、アルカリ性にしてよく振りまぜ、水層をろ過し、ろ液を塩酸酸性として析出する白色沈殿をろ過、乾燥、98 g の粗生成物を得た。これを 1.0 l の冷ベンゼンで抽出し、63.5 g の可溶分を得た。白色粉末のこの可溶分を 251 g 集め、エタノール 1.0 l に溶かし、常法によりエチルエステルとし、精留して bp 121~2°C/21 mmHg の留分を集め、アルカリと煮沸、分解した後、酸析して得た XII の粗製品 212 g を再度、10% 炭酸ナトリウム溶液 1.8 l にとかし、無水塩化カルシウム 248 g と水 200 ml の溶液を加えてろ過、ろ液を塩酸酸性として 178 g の XII の純品を得た。mp 110~2°C 収率 17.1%。

(2) 1-ナフチル-*m*-トリルケトン (XIV) の合成

XII 178 g を常法¹⁶⁾によりクロロホルム 580 ml に溶かして五塩化リン 300 g と反応させ、減圧分留により bp 109.5~110.5°C/24 mmHg の留分として XII の酸クロリド (XIII) を得た。収率 91%。

塩化カルシウム管を付けた四つ口フラスコ (200 ml) に脱水二硫化炭素 126 ml、XIII 42.0 g、ナフタリン 30.5 g (0.84 モル比量) を入れて溶解させ、無水塩化アルミニウム粉末 30 g (1.1 モル比量) を内容物をはげしくかきまぜながら小量ずつ添加する。0~1°C で 1 時間かけて投入後、なお同温度で 5 時間かきまぜ、さらに一夜放置する。生成物を 1-ナフチルフェニルケトンの合成に準じて処理し¹²⁾、エーテル抽出分より得た粗結晶を冷エタノール 30 ml で洗い、生成物 25.5 g を活性炭を加えて等量のエタノールから 3 回再結晶し、mp 74~5°C の XIV の純品 20.0 g を得た。収率 33%。

(3) 9-メチルベンゾアントロン (XV) の合成¹⁰⁾

文献に準じ、XIV を無水塩化アルミニウムと塩化ナ

トリウムを 5 : 1 の量比で混ぜた混合物の融解液中で反応させ、mp 168~9°C の XV の精製品 (黄色針状結晶) を 48% の収率で得た。

(4) 9, 9'-ジメチル-3, 3'-ジベンゾアントロニル (XVI) の合成

1・4 項にのべたジニトロ置換体 (VII) 合成の場合と試薬の量比、反応温度などは全く同じである。ただこの場合、XV が混酸に易溶で 30 分のかくはんで溶解し、また二酸化マンガ添加後のかくはん時間はメチル基の酸化を防ぐため 5 時間に止めた。生成物も VII に準じて処理し、XV 3.00 g から 3.20 g の赤銅色の粉末を得た。これを冷クロホルム 500 ml で抽出、不溶分をさらにソックスレーで抽出し、抽出液を併せて濃縮、アルミナ (R_f 値、ベンゾアントロン/クロホルム=0.3) を充填剤としてカラムクロマトグラフィーを行ない、クロホルム溶液を注入して展開させ、さらに同じ溶媒で分離層の溶離を行なった。VII の場合と同じく、最下層より 540 mg の原料を回収し、下から 2 番目の層から橙黄色粉末 625 mg を得た。これは目的とする XVI と推定されるが、なお融点範囲が 5°C もあるため熱ベンゼンで洗浄、クロルベンゼンから再結晶し、605 mg の精製品を得た。淡黄色針状結晶、mp 383~6°C 収率 20.3% (回収原料を見込めば 25%)

元素分析値	C 88.2%	H 4.50%
“ (計算値)	C 88.9%	H 4.56%

マスペクトルによる分子量、 m/e^+ 、IR スペクトルなどから XVI であることを確認した。

付記 本研究の一部を担当された関 博光氏 (45 年度研究生) に謝意を表す。

(1971 年 8 月 18 日受理)

文 献

- 1) 後藤, 永井ほか: 有化合 27, 775 (1969)
生産研究 21, 470 (1969)
- 2) 時田, 後藤: 有化合 29, 605 (1971)
生産研究 21, 472 (1969)
- 3) 時田, 後藤, 生産研究 23, 166 (1971)
時田, 後藤, 永井: 日本化学会第 24 年会講演要旨集 p.1903 (1971)
- 4) P. N. Pandit, B. D. Tilak, K. Venkataraman, *Proc. Indian Acad.*, [A] 32 (1950) 29, 31; du Pont, *DRP*, 637112 (1930), FI 21, 1134; A. F. 1957459 (1929)
- 5) F. H. Day, *Jour. Chem. Soc.*, 1940, 1474
- 6) 永井, 後藤, 時田: 工化 71, 383 (1968)
- 7) H. G. Rule, F. R. Smith, *Jour. Chem. Soc.*, 1937, 1096
- 8) "Org. Syntheses" Col. Vol. I, p. 372
- 9) "Org. Syntheses" Col. Vol. I, p. 394
- 10) Fieser et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1443 (1936)
- 11) 太田ほか: 東工試報告, 1958, 271
- 12) Callille, *Compt. rend.*, 153, 393 (1911)
- 13) I. S. Ioffe, *Zhur. Obsch. Khim. (Jour. Gen. Chem.) USSR*, 9, 1133 (1939)
- 14) 永井, 長沢: 工化 68, 1906 (1965)
- 15) I. G. *DRP* 485522
- 16) I. A. Klage, G. Lickroth, *Ber.* 32, 1560 (1899)

東京大学生産技術研究所報告 刊行

第 21 卷 第 3 号 (英文)

鈴木 弘・鎌田正誠・岡戸 克 著

New Methods of Calculating Pass Schedules for Tandem Strip Mill Rolling

(タンデム圧延作業のパススケジュールの理論的決定法)

この研究はタンデム圧延作業の数式モデルを求める新しい理論の提案と、新しく提案した数式モデルをオンライン計算機制御により実現することによって、新しい作業方式を導入して、タンデム圧延作業内容の改善と製品品質の改良向上をもたらしす方式に関する理論とに関するものである。

内容は次の 3 題目から構成されている。(1) 圧延ストリップ材の形状制御を導入した数式モデルを求める理論の樹立。圧延ストリップ材の板厚制御と形状制御とはたがいに干渉し合う特性があるにもかかわらず、現状は板厚は自動制御し、それとは無関係に人手で形状制御を行なっているため、合理的な制御が不可能である。この研究は板厚と形状とを同時にかつ統一的に制御することを可能とする理論を新たに導入したものである。

(2) 任意の方針にもとづくパススケジュール設定を可能とする理論の確立。現在のタンデム圧延作業においては、主として経験を基礎として各スタンドへの圧延動力の配分率を与えて、この配分率が実現するようパススケジュールを決める方法が一般に採用されているが、この研究では、それ以外の方針たとえば圧延荷重配分率に任意の値を与えた場合のパススケジュール決定の理論を導き、作業上の要求にもとづく任意の方針に従いパススケジュールを選定する手法を新たに明らかにしたものである。

(3) 本研究の第 3 部は、上記の任意の方針に従いパススケジュールを定める際の解析吸手法に関する研究である。タンデム圧延作業は独立変数の数が数十にも及ぶ複雑なシステムであるため、任意の方針に従い最適パススケジュールを求める計算がはなはだしく複雑でありまた手数がかかるが、本研究ではダイナミック・プログラミングの方法を導入して、計算を単純化してパススケジュールの最適化を行なう手法を明かにした。

(1971 年 9 月 発行)