

4-[4-オキシナフテル-(1)]-ベンゾアントロンの合成, およびリン モリブデン酸アンモニウムによる多環縮合フェノールの呈色

Preparation of 4-[4-Hydroxynaphthyl-(1)]-Benzanthrone and on the Detection of
Polynuclear Phenols with Ammonium Phosphomolybdate

永井芳男・長沢孝太郎

ベンゾアントロン (I) と 1-ナフトール (II) 間の縮合物については、フェノール性物質とベンゾアントロン間の縮合物に関する特許¹⁾ に包括して記載されているが、その基本的性状については明確ではない。

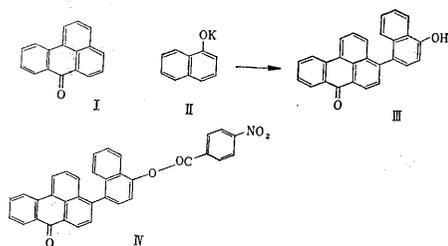
既報²⁾ の 1-ナフトールを触媒とするピオラントロンの合成、および多環縮合キノンの合成³⁾ に関連して、I, II 間の縮合物を合成し、これが 4-[4-オキシナフテル-(1)]-ベンゾアントロンであることを認め、その性状を明らかにした。すなわち、水酸化カリウムに対し過剰量の II を加えて融解し、これに I を加えて 140~150°C において反応させてえられる暗緑色粉末を処理、mp. 295~296°C, 帯緑黄色結晶性粉末として III を I に対する対理論収率 50.2% でえた。分子量測定値, C, H 分析値などは III に一致した。

なお、I, II の結合位に関しては、I はアルカリ中、4-位において親核試薬の攻撃をうけることはすでに認められており*¹⁾、電子論的な考察も与えられている⁴⁾。II との縮合の場合、同様に I の 4-位が攻撃をうける。また、II については、p-位が空位のフェノール性物質に対する Gibbs 反応に陰性であることをあわせ考慮し、その p-位において I と結合すると考えられる。

次に、フェノール性物質の検出法の一つであるリンモリブデン酸アンモニウムによる呈色反応⁵⁾ では III のような多環フェノールの検出はできなかったが、この方法を若干改変し、III を含め、一般に多環フェノールについても適用可能と考えられる方法をえた。

実験および考察

1. 4-[4-オキシナフテル-(1)]-ベンゾアントロン (III) の合成, およびその性状



局部的過熱を避けるため、ニッケル製ルツボに石綿を巻きつけ、これをやや大型のニッケル製ルツボに挿入したものに、水酸化カリウム (KOH 85%) 3.7g をとり、180°C に加熱融解させ、KOH に対して過剰量の II (mp. 95°C, 無色針状晶) 10.0g を加え、ニッケル製さや付温度計をもってかきまぜ暗褐色のカリウム塩を得る (この場合、KOH が遊離のまま残らないよう過剰量の II を添加する必要があり、KOH が残留するとき、I の自己縮合物を生成する)。次に、温度を 140°C に下げ、細粉化した I (mp. 170°C (未補正), 黄色針状晶) 1.0g を加えてかきまぜ、140~150°C において 6 hrs 反応させた。なお 160°C 以上で反応させるとき、暗褐色物質を副生して III の分離に困難を生ずる。反応後、400 cc の水に加えて放置し、生じた沈殿を細目の No. 4 グラス・フィルターをもって濾別、沈殿をさらに十分量の希水酸化ナトリウム水溶液をもって洗滌、水洗し、80°C において減圧乾燥し、1.4g の暗緑色粉末をえた。この硫酸呈色は濁った暗赤色で、また、ニトロベンゼンにとけ、日光下赤色蛍光を示す。

アルカリ性母液を塩酸で酸性として、粗製の II 6.7g を回収した。

次に、アルカリ不溶の暗緑色粉末を細粉化し、100g のベンゼンと 1hr 還流下煮沸、熱時濾別して、微量の未変化原料 I を除き、1.3g の粉末をえた。これを 130g のモノクロルベンゼンと還流下煮沸、熱濾過して母液を放置し、晶出部分を濾別、アルコール、水洗して 110°C で乾燥、帯緑黄色結晶性粉末として III を 0.82g えた。この I に対する対理論収率は 50.2% である。

III の硫酸呈色は赤色であり、ニトロベンゼン、0-ジクロルベンゼンに少量溶解し、黄褐色溶液を与える。III は 270°C 近辺よりだいたい色に変化し、結晶変態して 295~296°C (未補正) において赤色にとける。なお、このものは、さらに再結晶を繰り返しても融点は上昇しない。

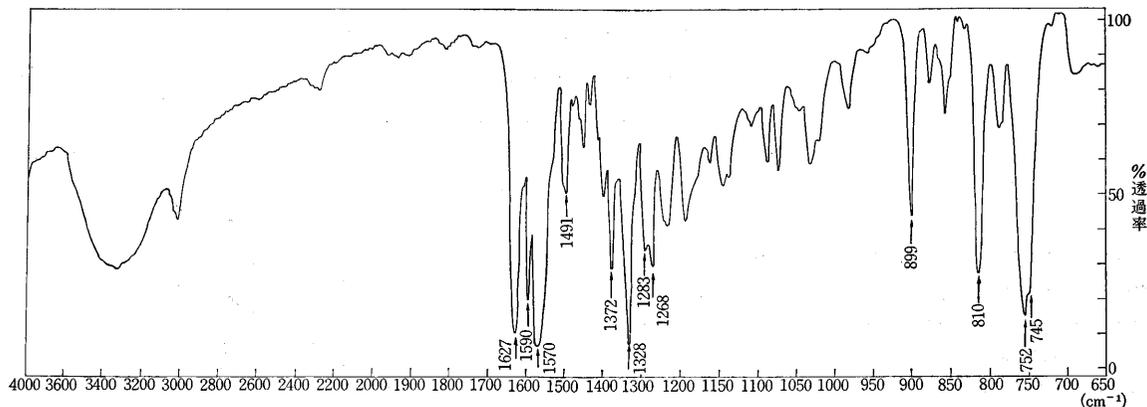
III の赤外線吸収スペクトルを参考のため第 1 図にあげた (NaCl プリズム, 試料 3mg/KBr 700mg)。

Rast 法 (カンファー使用) による分子量測定値 377

III C₂₇H₁₆O₂ に対する理論値 372.4

分析値 C 86.34%, H 4.30%

III に対する理論値 C 87.2%, H 4.3%



次に, III を p-ニトロベンゾイルクロライドと縮合させ, 4-(4(p-ニトロベンゾイル)-オキシナフチル-(1))-ベンゾアントロン (IV) とし, その N 分析値より -OH を 1 組有することを確定した. すなわち, 常法に従い, III 140 mg をニトロベンゼン 28 g 中に加え, 加熱溶解させ, これに p-ニトロベンゾイルクロライド 200 mg を添加, 5 hrs 還流下煮沸, 放冷し析出部分を濾別, 水蒸気蒸留にかけ, 再び濾別してアルコール, 水で洗い, 120°C で減圧乾燥することにより, 暗褐色粉末 120 mg をえた.

N 分析値 2.437%

IV に対する理論値 2.686%

なお, III の合成に関連し, 次の付帯実験を行ない, I または II の自己縮合物についてしらべた.

(1) II を単独で水酸化カリウムに溶解し, 140~150°C で 6 hrs かきまぜ処理した後, 水に加え, No. 4 グラス・フィルターをもって濾別したが, 不溶分は認められなかった. したがって, III 合成のさいの II の自己縮合物はアルカリ不溶分として分離した暗緑色粉末中に存在しないと考えられる.

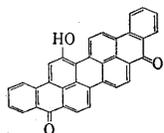
(2) III 合成のさいのアルカリ不溶分をベンゼンで処理したものにつき, これを水酸化カリウム-酢酸ナトリウムに加え 240~250°C で反応させたものを, アルカリ性亜二チオン酸ナトリウムによって建浴しても赤紫色を示さない. ただし, I の自己縮合物である, 4, 4'-ジベンゾアントロニル, あるいはピオラントロンが存在すれば微量でも, その赤紫色の建浴より検出できる. したがって, ベンゼン処理中には I の自己縮合物は混入していないと考えられる.

2. リンモリブデン酸アンモニウムによる多環縮合フェノールの呈色

微量のフェノール性物質をエチル・アルコールに溶解し, これに 1 滴の 2% リンモリブデン酸溶液を加え, 次に 2 滴の濃アンモニア水を加えるとき, フェノールが存在すれば, 青~緑色の呈色を示すことが知られている. しかし, III のような多環縮合物については, この方法により呈色を示さない. 一方, ピリジンに III を加え, 同様に 2% リンモリブデン酸アルコール溶液を加え, これに濃アンモニア水を滴下すれば, 直ちに濃青色を示し, 5 min で紫色に変わる呈色を示す. 多環縮合フェノ

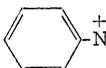
第 1 表 リンモリブデン酸アンモニウムによる呈色反応

フェノール性物質	エチル・アルコール 溶媒の呈色	ピリジン 溶媒の呈色	ピリジン溶媒の 場合の確認限度
フェノール	(-)	薄い青	—
1-ナフトール	青	青	1r
2-ナフトール	緑	緑	40r
ピクリン酸	黄緑	(-)	—
4-クロルアセトピロカテコール	緑青	暗緑→緑	—
キニザリン	(-)	紫	2r
1-ナフトール-4-スルホン酸 (N.W. 酸)	青	青	—
1-アミノ-8-ナフトール-3,6-ジスルホン酸 (H 酸)	暗緑→黒紫	緑→紫	—
16-オキシピオラントロン	(-)	青	—
III	(-)	青→紫	1.6→2.0r (12 ページへつづく)



行なわれた研究を概観したが、その反応機構についてはまだ、不明のままであるといった方がよいように思われる。

最後に筆者ら³³⁾が、ベンゼンジアゾニウムカチオンの電子状態を、+荷電の効果、三重結合の効果およびCIを考慮して計算した結果を述べると、38,000 cm⁻¹の吸収帯は分子内電荷移動によるものであり、33,800 cm⁻¹の吸収帯はベンゼンの吸収が移動したものである。また+荷電はベンゼン環と結合している窒素原子上にそのほ

とんどすべてがあり、のような構造が、

ジアゾニウムカチオンの状態を最も正確に表わしていることになる。また、吸収波長に対する置換基効果も予測され³⁴⁾、たとえば電子供与性基の置換では、p-位のはCTスペクトルを、m-位ではCT、LEともに、o-位のはLEスペクトルをそれぞれ長波長にシフトさせる効果をもつ。

以上であるが、筆者の未熟と不勉強のために、あるいは見落とし、誤り等があるかも知れない。読者諸兄のご批判をこう次第である。また、本多健一博士の数々の有益なご教示と討論に対し、厚く感謝する。

(1965年10月21日受理)

文 献

- 1) E. J. Bevan et al., I.S.C.I. 9, 1001 (1890), Ber., 23, 3131 (1890)
- 2) A. Feer D.R.P. 53,455 (1889)
- 3) A. Baril et al., U.S.P. 2,911,299 (1959)
- 4) K. H. Saunders, The Aromatic Diazo-Compounds, 2nd ed., E. Arnold & Co., London, 1949
- 5) O. Ruff and V. Stein, Ber. 34, 1668 (1901)
- 6) Spencer, Phot. J. 68, 490 (1928)
- 7) Ljaschenko and Kirzner, Anilinokras. Prom. 4, 272 (1934)
- 8) J. Schmidt and W. Maier, Ber. 64, 767, 778 (1931),

- J. pr. Chem. 132 (ii), 153 (1932)
- 9) J. D. Brown, Chem. Ind. 1944, 146
- 10) J. M. Eder, Phot. Ind. 27, 271, 296, 484 (1929)
- 11) Kalle & Co., U.S.P. 2,322,982
M. P. Schmidt and G. von Poser, U.S.P. 2,378,583
G. von Poser, F.I.A.T. 813, Frames 882
- 12) Anderson, Phot. Corresp. 32, 284 (1895)
- 13) K. J. P. Orton et al., Pror. 21, 168 (1905), J.C.S. 1907, 35
- 14) A. Hantzsch, Ber. 28, 676 (1895)
- 15) L. Horner and H. Stöhr, Ber. 85, 993 (1952)
- 16) V. R. Huisgen and H. Nakaten, Ann. 573, 186 (1951)
- 17) W. E. Lee et al., J. Am. Chem. Soc. 83, 1928 (1961)
- 18) I. G., B. P. 364, 739 D.R.P. 546, 226
- 19) O. Süs Angew. Chem., 74, 985 (1962)
- 20) J. Hausser and P. T. Muller, Bull. soc. chim. France 7, 721 (1892)
D. F. DeTar, J. Am. Chem. Soc. 78, 3911 (1956)
鈴木, 菊池研卒論 (昭 38)
- 21) H. von Euler, Ann. 325, 292 (1902)
- 22) E. S. Lewis et al., J. Am. Chem. Soc. 78, 4294 (1956)
- 23) R. M. Eloffson et al., J. Electrochem. Soc. 97, 166 (1950)
本多, 鈴木, 望月, 工化 67, 527 (1964), Bull. Soc. Sci. Phot. Japan No. 12, 15 (1962)
本多, NHK 技研月報 6, 176 (1963), NHK 技術研究 17, (1) 73 (1965)
- 24) 久保木, 菊池, 分析化学 13, 66 (1964)
- 25) A. Hantzsch, Ber. 33, 2517 (1900)
- 26) W. Schröter, Z. wiss. Phot. 28, 1 (1930)
- 27) 福島, 堀尾, 工化 34, 978 (1931)
- 28) Eggert, Phot. J. 76, 17 (1936)
- 29) Goodeve and Wood, Proc. Roy. Soc. A 166, 342 (1938)
- 30) A. Baril Jr., J. Chem. Phys. 22, 1275 (1954)
- 31) E. A. Boudraux and E. Boulet, J. Am. Chem. Soc. 80, 1588 (1958)
- 32) P. J. Zandstra and E. M. Eveleth, J. Am. Chem. Soc. 86, 2664 (1964)
- 33) 鋤柄, 菊池, 日化第 18 年会講演 (昭 40)
- 34) 鋤柄, 菊池, 日本写真学会秋期講演会 (昭 40)

(17 ページよりつづく)

ールとして、16-オキシビオラントロン⁶⁾もピリジン溶媒の使用によって呈色を示した。ピリジンを用いることによって一般に多環縮合フェノールの検出が可能と考えられる。

参考として、若干の物質につき、アルコール溶媒の場合との対比を第1表にあげた。

なお、既報²⁾のビオラントロン合成のさい、カセイカリ融解物を水に加え、アルカリ洗、水洗してえられた紫黒色不溶分につき、上と同様のピリジン溶媒によるリンモリブデン酸アンモニウム呈色試験を行ない、上の確認限度の範囲でIIIが副生しないことを確かめた。

終わりに、実験に協力された岩山 統君に深謝する。

(1965年8月30日受理)

文 献

- 1) D. R. P., 479, 231 (1929)
 - 2) 永井・長沢, 生産研究, 16, 457 (1964)
 - 3) 永井・長沢, 工化投稿予定
 - 4) W. Bradley, G. V. Jadhav, J. Chem. Soc., 1948, 1622
 - 5) V. M. Platokoskaya et al., C. A., 31, 4232 (1937); G. H. Stillson et al., J. Am. Chem. Soc., 67, 303 (1949)
 - 6) 永井・長沢, 工化投稿中
- *1) たとえば, H. A. Lubs ed., "The Chemistry of Synthetic Dyes & Pigments" Reinhold Pub. Corp N. Y. (1955), p-382