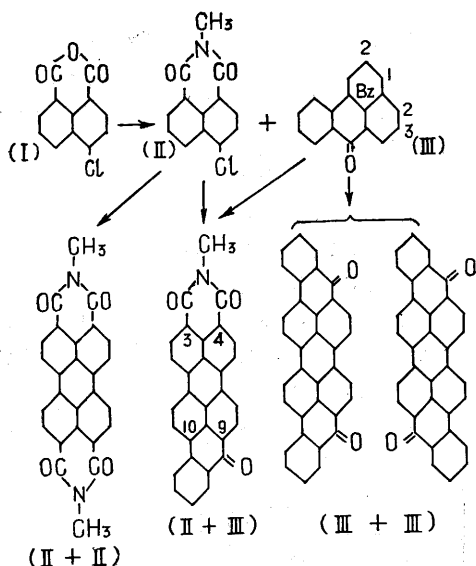


4-クロルナフタル酸メチルイミドとベンズアンスロンの ナトリウムエチレートによる縮合

後 藤 信 行 ・ 永 井 芳 男

それ自身縮合能力をもつ2つの成分を混合して縮合反応にかけた場合、その生成物がいかなるものを与えるかということは有機合成反応上より、また各成分の反応性の探究、副生物の問題等より極めて興味あることである。われわれは5-クロルアセナフテンを酸化して得た生成物4-クロル無水ナフタル酸 (I) のN-メチルイミド (II) とベンズアンスロン (III) の縮合について研究し、縮合生成物としてベンゾイレンペリレン系染料 (II+III) を得たので簡単に報告する。



5-クロルアセナフテンを氷酢酸に溶解し、5倍量の重クロム酸ソーダを用い、90~95°Cで酸化すると、75%以上の収率で4-クロル無水アフタル酸 (I) (mp 216~7°C) を得る。これを4倍量の26%アンモニア水とともに3時間還流煮沸し、92%の高収率で4-クロルナフタルイミド (mp 302°C) を得た。これをさらに12倍量のメタノールに溶解し、1.2モル比量の苛性カリを含むメタノールカリ4倍量を加え数分間煮沸するとほとんど定量的にイミドカリが得られる。これを*o*-ジクロルベンゼンに溶し少量の無水炭酸ソーダの存在の下に、2モル比量の*p*-トルエンスルホン酸メチルと6時間煮沸し、82%の収率で4-クロルナフタル酸N-メチルイミド (II) を得た。mp 174~5°C、文献未記載の新化合物である。ベンズアンスロン (III) は常法によりアントラキノんとグリセリンより製した (mp 173~173.4°C)。

縮合はIIとIIIの当モル混合物をIIIの7部に対し、40部のNaと300部の無水エタノールとより成るエチレート

溶液中に投入し、105~110°Cで3時間かくはん反応せしめ、反応内容物を水に注加する。生成物をろ過後アルカリ性ヒドロサルファイト溶液と加温建化し、不溶物をろ過する。この際2, 2'またはBz-1, 2'-ジベンズアンスロニル等のニール化合物²⁾が存在すれば不溶分として残る筈であるが実際残渣は全く生じなかった。ろ液は空気を通じ沈澱する粗製の染料をろ過水洗し、74%の収率で黒紫色の粉末を得た。この物の性質は不明なので純品を得るために約10倍量宛のモノクロルベンゼンと3回1~2時間宛煮沸し、赤紫色の精製品を得た。収率、粗製品の57%。この染料はアルカリ性ヒドロサルファイトより赤紫色の建浴を生じ木綿を紫色に染める。また濃硫酸呈色は深青色で粉末散布法により試験してもこの一色のみあらわれ、純粋な物質と思われる。

IIの自己縮合により生成する可能性のあるスレン・レッドGG (II+II) は実際はクロル置換基のないナフタル酸イミドを200°C以上でアルカリ融解して得られ⁴⁾、この条件ではほとんど生成しないと考えられる。実際、IIのみをIIとIIIの混合物と同様に処理した結果はIIの5%程度のクロルベンゼン難溶の赤色生成物を得るに過ぎなかった。

また、IIIのみの縮合により生成するピオランスロン (III+III)乃至インピオランスロンはベンズアンスロンをエタノールカリと処理する際、150°Cで漸く10%程度生成するに過ぎず⁵⁾、実際、前述の条件でベンズアンスロンのみを処理した結果アルカリ性ヒドロサルファイトに可溶で、かつ、モノクロルベンゼンに不溶の生成物は4%以下であった。

以上の結果から4-クロルナフタル酸メチルイミド (II) とベンズアンスロン (III) とをナトリウムエチレートと110°Cで処理して得られる縮合物はほとんど純粋に、等モル縮合生成物の9,10-ベンゾイレンペリレン-3,4-ジカルボキシメチルイミド (II+III) であると考えられる。この化合物は従来複雑な合成法⁶⁾により製していたのであるが、本法は総合的には原料の立場からはなほ簡単、かつ有用な合成法と考える。(1954. 10. 19)

文 献

- 1) 永井, 工化, 47, 532 (1944)
- 2) A. Lüttringhaus, H. Neresheimen, Ann., 260, 473 (1929)
- 3) W. Bradley, F. K. Sutcliff, J. C. S., 708 (1954)
- 4) 牧, 橋本, 工化, 54, 479 (1951)
- 5) A. Lüttringhaus, H. Neresheimer, Ann., 280, 473 (1929)
- 6) IG, DRP, Anm. J., 51, 486