

ジフェニレンオキシド誘導体に関する研究 (第3報)

2-および3-アミノジフェニレンオキシドの数種の誘導体について

大 島 好 文*

Studies on Derivatives of Diphenylene Oxide. III
Some Derivatives of 2- and 3-Aminodiphenylene Oxide.

Yoshibumi OSHIMA

3-Acetylaminodiphenylene oxide (mp 178°C) was obtained by acetylation of 3-aminodiphenylene oxide (II) with acetylchloride in pyridine at boiling for 1 hour.

Similarly, 2-Acetylaminodiphenylene oxide was not obtained from 2-aminodiphenylene oxide (I)

2-Diacetylaminodiphenylene oxide (mp 128°C) or 3-Diacetylaminodiphenylene oxide (mp 104~4.5°C) was prepared from I or II by acetylation with acetic acid anhydride at boiling for 1 hour, respectively.

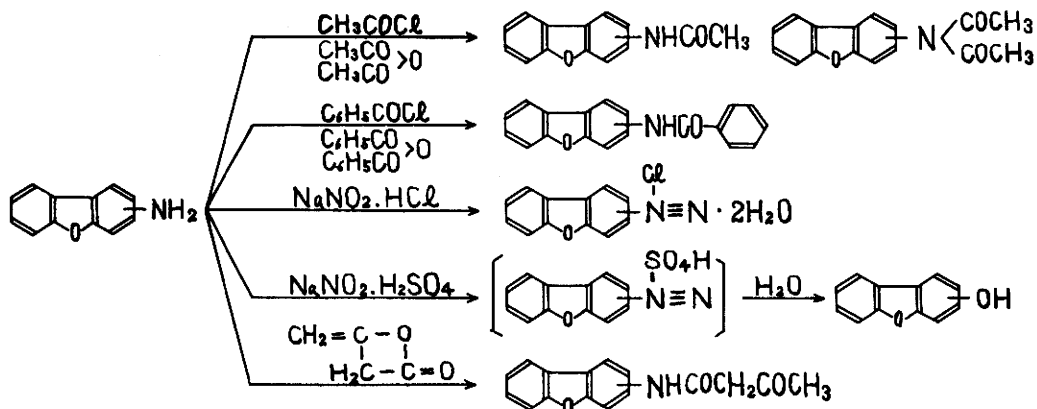
2-Benzoylaminodiphenylene oxide (mp 178.5~80°C) or 3-benzoylaminodiphenylene oxide (mp 201~1.5°C) was prepared from I or II by benzylation with benzoic acid anhydride in pyridine at boiling for 1 hour, respectively.

Stable diazonium chloride of I (mp 155.5°C) or II (mp 142~3°C(d)) was formed by ordinary diazotisation of I or II with sodium nitrite and hydrochloric acid, respectively. These are new compounds.

2-Hydroxydiphenylene oxide (mp 134.5~5.5°C) or 3-Hydroxydiphenylene oxide (mp 139~9.5°C) was obtained by diazotisation of I or II with sodium nitrite and sulfuric acid, and by hydrolysis with 30% sulfuric acid, respectively.

2-Acetoacetamidodiphenylene oxide (mp 126.5~7°C) or 3-Acetoacetamidodiphenylene oxide (mp 142~3°C) was prepared by reaction of I or II with diketene in xylene at 50~70°C for 1 hour, respectively. These are new compounds.

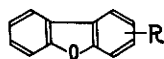
本報においては、前報^{(1),(2)}のアミノジフェニレンオキシド類(AD)から、つぎの諸反応によって導かれる誘導体を取り扱った。



* 教授

このうち、ADを安息香酸無水物によってベンゾイル化する方法は既存の文献^{(4), (5)}とちがったアシル化剤を使うものである。また、ADを常法によりジアゾ化して得られた安定なジアゾニウムクロリド類およびADとジケテンとの反応により得られたアセトアセタミノジフェニレンオキシド類は文献に記載のない化合物である。

著者が2-ADまたは3-ADから誘導した化合物をまとめると次表のようである。



2-AD : R=2-NH₂, mp 125°C

3-AD : R=3-NH₂, mp 98~9°C

略号	R	mp, °C	N %	
			N _f	N _c
ACD	3- NHCOCH ₃	178	6.21	6.22
DAD	2- N $\begin{cases} \text{COCH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{cases}$	128	5.36	5.24
	3- N $\begin{cases} \text{COCH}_3 \\ \text{COCH}_3 \end{cases}$	104~4.5	5.20	
BAD	2- NHCO-	178.5~80	4.82	4.91
	3- NHCO-	201~1.5	4.85	
DC	2- N ₂ Cl·2H ₂ O	155.5	10.19	10.51
	3- N ₂ Cl·2H ₂ O	142~3(d)	10.94	
OD	2- OH	134.5~5.5	混融試験	
	3- OH	139~9.5	文献値 ⁽⁴⁾ と一致	
AAD	2- NHCOCH ₂ COCH ₃	126.5~7	5.18	5.24
	3- NHCOCH ₂ COCH ₃	142~3	4.91	

1 アミノジフェニレンオキシド類のアセチル化

ADのアセチル化は、2-ADまたは3-ADの塩酸塩に無水酢酸ソーダを加え、さらに氷酢酸を加えて煮沸することにより3-ACD (mp 178°C)⁽³⁾を、または無水酢酸を加えて煮沸することにより2-DAD (mp 127~8°C)⁽⁴⁾および3-DAD (mp 83°C)⁽⁵⁾を、それぞれ生成する。著者はADのモノアセチル化において相当するADのピリジン溶液に塩化アセチルを加えて煮沸し、3-ACDを得たが2-ACDは得られなかった。ジアセチル化においては、塩酸塩を用いず、遊離の2-ADまたは3-ADを無水酢酸と煮沸し、2-DADまたは3-DADがそれぞれ80%以上の収率で得られた。この場合、3-DADはメタノールによる精製で文献値⁽⁵⁾より高い融点を示した。

2 アミノジフェニレンオキシド類のベンゾイル化

2-ADまたは3-ADのピリジン溶液に塩化ベンゾイルを作用させて、2-BAD (mp 178~80°C)⁽⁴⁾または3-BAD (mp 201°C)⁽⁶⁾がそれぞれ得られる。著者は2-ADまたは3-ADのピリジン溶液に安

息香酸無水物⁽⁶⁾を作用させても2-BADまたは3-BADがそれぞれ得られることを知った。しかし、塩化ベンゾイルによるアシル化が極めてよい収率を与えること、安息香酸無水物の合成がむづかしいことなどを考慮すると塩化ベンゾイル法が勝っているといえる。

3 アミノジフェニレンオキシド類のジアゾニウム塩

2-ADの塩酸酸性水溶液に亜硝酸ソーダ水溶液を加えてジアゾ化し、このジアゾ化液を60~70°Cに2.5hrも加熱した溶液からmp 155.5°Cの物質を得た。このものは加熱すると爆発的に燃え、β-ナフトールのアルカリ水溶液に加えると、赤橙色の色素を沈殿する。N分析の結果は2分子の水を含有する2-DCに一致した。これらを合せ考えて、ジアゾニウム塩と推定した。3-ADからも全く同様にしてmp 142~3°C (d)で2分子の水を含有する3-DCを得た。これらの2-DCおよび3-DCは反応条件から考えて、比較的高温における分解に耐えるもので、相当安定なジアゾニウム塩と推定され、工業的にはベースの安定化されたものとして利用されようである。

4 ヒドロキシジフェニレンオキシド類 (OD)

2-ODを合成する常法はジフェニレンオキシド(D)をブロム化し、2-ブロムジフェニレンオキシド(2-BD)を得て、これをアルカリ溶融するにある⁽⁷⁾。2-ADもまた2-BDのアンモノリシスにより合成されるのであるから、2-ADから2-ODを導くのは順当な経路とはいえないが、アミノ基をジアゾ化し、酸性加水分解できるかどうかをしらべてみた。前項で述べたように、塩酸酸性でジアゾ化し、つぎに加水分解した場合は2-ADも3-ADも、ともに安定なジアゾニウム塩を与えた。硫酸酸性でジアゾ化し、30%濃度の硫酸中で煮沸して2-ODを得ることができたが、収率は良くなかった。

3-ODはDをニトロ化し、3-ニトロジフェニレンオキシドを得、これを還元して合成される⁽²⁾3-ADから誘導される。これについて3-ADをジアゾ化し、リン酸と煮沸して3-ODを合成する特許⁽⁸⁾がある。

著者は2-ODの場合と同様にして3-ADを硫酸酸性でジアゾ化し、30%硫酸中で煮沸して3-ODを得た。しかし収率が低かつたので、この経路を3-ODを合成する道にするためには反応条件を精査する必要があると考える。

5 アミノジフェニレンオキシド類とジケテンとの反応

従来アセトアセタニリドはアニリンとアセト酢酸エステルとを加熱してつくられていたが⁽⁹⁾、ジケテンを利用すると簡単な付加反応で合成される。そこでADにジケテンを作用させてアセトアセタミノジフェニレンオキシド(AAD)類を合成することを試みた。2-ADまたは3-ADのキシレン溶液にジケテンを加え、70°C付近で反応させ、2-AADまたは3-AADをいずれも95%前後の高収率で合成できた。これらはいずれも新化合物で、染料のカップリング成分に利用が期待される。

実 験 の 部

1 アミノジフェニレンオキシド類のアセチル化

1.1 3-アセチルアミノジフェニレンオキシド(3-AUD)の合成

3-AD (mp 98~9°C) 2gをピリジン 19mlに溶かし、塩化アセチル 1.3g (理論量の1.5倍)を加え、油浴上で1hr煮沸、減圧でピリジンを約5mlまで濃縮し、水30mlを加え、沈殿をろ過、水洗

し、メタノール 15ml から再結晶して mp 176~7.5°C の 3-ACD 1.2g (収率49%) を得、さらにメタノールから 3 回再結晶して mp 178°C の精製 3-ACD (N, 実験値 6.21%, 計算値 6.22%) を得た。

1・2 2-ジアセチルアミノジフエニレンオキシド (2-DAD) の合成

2-AD (mp 125°C) 0.5g と無水酢酸 5ml とを 1hr 煮沸, 放冷し, 水 50ml に注ぎ, 沈殿を集め, アルコール 5ml から再結晶して mp 127.5~8°C の 2-DAD 0.6g (収率 82.5%) を得, さらにアルコール 3ml から再結晶して mp 128°C の 2-DAD (N, 実験値 5.36%, 計算値 5.24%) を得た。

1・3 3-ジアセチルアミノジフエニレンオキシド (3-DAD) の合成

3-AD 2g と無水酢酸 20ml とから, 前項と同様にして得た反応生成物をメタノール 6ml から再結晶して mp 100~2.5°C の粗 3-DAD 2.2g (収率 81.5%) を得, さらにメタノールから 3 回再結晶して mp 104~4.5°C の 3-DAD (N, 実験値 5.20%, 計算値 5.24%) を得た。

2 モノベンゾイルアミノジフエニレンオキシド

2・1 2-ベンゾイルアミノジフエニレンオキシド (2-BAD) の合成

2・1・1 塩化ベンゾイルによるアシル化

2-AD 0.5g をピリジン 3.5ml に溶かし, 塩化ベンゾイル 0.5g を加え, 1hr 煮沸, 60°C 付近の油浴でピリジンを約 1/2 量に減圧濃縮し, 冷却, 口過, 水洗, 乾燥して mp 178~80°C の粗 2-BAD 0.2g を得た。この口液に水 10ml を加え, 沈殿を集め, mp 176~9.5°C の粗 2-BAD 0.5g を得たので合計収量は 0.7g (収率 90%) であった。前者をメタノール 10ml から再結晶して mp 178.5~80°C の 2-BAD (後記する標品と混融試験で一致) を得た。

2・1・2 安息香酸無水物によるアシル化

2-AD 0.5g をピリジン 10ml に溶かし, 安息香酸無水物 0.75g を加え, 1hr 煮沸, ピリジンを約 2ml まで減圧濃縮し, 生じた沈殿を集め, mp 177~80°C の粗 2-BAD 0.5g (収率 64%) を得, メタノールから再結晶して mp 178.5~80°C の白色針晶の 2-BAD (N, 実験値 4.82%, 計算値 4.91%) を得た。

2・2 3-ベンゾイルアミノジフエニレンオキシド (3-BAD) の合成

2・2・1 塩化ベンゾイルによるアシル化

3-AD 2g および塩化ベンゾイル 1.9g をピリジン 14ml 中で 1hr 煮沸し, 前項と同様に後処理して, mp 200.5~1.5°C の粗 3-BAD 1.8g と口液に水を加えて生じた沈殿を集め, mp 195~7°C の粗 3-BAD 1.4g を得た。合計収量はほとんど定量的であった。前者をアルコールから 2 回再結晶して mp 201~1.5°C の 3-BAD (N, 実験値 4.85%, 計算値 4.91%) を得た。

2・2・2 安息香酸無水物によるアシル化

2-AD と安息香酸無水物の場合と全く同様にして, 3-AD 0.5g から mp 201~1.5°C の 3-BAD (前記標品と混融試験で一致) 0.45g を得, この口液から mp 198.5~200°C の粗 3-BAD 0.3g を得た。合計収量は 0.75g (収率 96%) であった。

3 アミノジフエニレンオキシド類の安定なジアゾニウム塩

3・1 2-アミノジフエニレンオキシドからのジアゾニウム塩 (2-DC)

2-AD 1g, 濃塩酸 0.92ml および水 30ml を 85°C に加熱し完全に溶解させ, 冷却して生じた 2-AD 塩酸塩の懸濁液に, 10~15°C で N/10 亜硝酸ソーダ水溶液 55.7ml を 1hr 10min で滴下, ジアゾ化した。これに酢酸ソーダ 0.2g の水 5ml 溶液を加え, 60°C に 30min, 70°C に 2hr 加熱, 黒色樹脂状物質を口別, 口液を湯浴上で約 10ml にまで濃縮, 放冷, 口過して mp 128~33°C の物質 0.8g を得た。これをベンゼン約 40ml で処理し, mp 154.5~5°C の黄色残留物 0.6g を濃塩酸 1 滴を含む水

3ml から再結晶して mp 155.5°C の 2-DC (N, 実験値 10.19%, 計算値 10.51% (水 2 分子含有として)) を得た。

3・2 3-アミノジフェニレンオキシドからのジアゾニウム塩 (3-DC)

3-AD 2g, 濃塩酸 2ml および水 100ml の懸濁液に, 10~15°C で N/10 亜硝酸ソーダ水溶液 (f=1.1095) 118ml を約 2hr で滴下, ジアゾ化し, 少量の沈殿をロ別, 酢酸ソーダ 0.4g を加え, 60~70°C に 3hr 加熱, 冷却, 生じた沈殿 (β -ナフトールのアルカリ水溶液とカップリングする) 0.1g をロ過し, ロ液を 45°C の浴温で減圧濃縮し, 生じた沈殿を集め, mp 140~1°C (d) の粗 3-DC, 0.2g を得た。希塩酸 (濃塩酸:水=1:9) から再結晶して mp 142~3°C (d) の 3-DC (N, 実験値 10.94%, 計算値 10.51% (水 2 分子含有として), デシケーター乾燥) を得た。粗 3-DC を取ったロ液および希塩酸再結晶ロ液から mp 141~3°C (d) の 3-DC, 1.4g を回収した。

4 ヒドロキシジフェニレンオキシド類

4・1 2-ヒドロキシジフェニレンオキシド (2-OD) の合成

2-AD, 1g, 濃硫酸 0.59ml および水 30ml を加熱して溶解させ, 冷却, 10~15°C で N/10 亜硝酸ソーダ水溶液 55.7ml を 1hr で滴下, ジアゾ化した。このジアゾ化液を 30% 硫酸 10ml に注ぎ, 1hr 煮沸し, 冷却, ロ過して mp 133~8°C の粗 2-OD 0.9g を得た。水 8ml から再結晶して mp 134.5~5.5°C の 2-OD (別法⁽⁷⁾により合成された 2-OD の標品と混融試験して一致) 0.2g を得, 再結晶ロ液から mp 134~5.5°C の 2-OD 0.2g を回収したので収量は 0.4g (収率 40%) であった。

4・2 3-ヒドロキシジフェニレンオキシド (3-OD) の合成

3-AD 1g, 濃硫酸 0.7ml および水 100ml の懸濁液に少量の臭化カリを加え, 30~5°C で N/10 亜硝酸ソーダ水溶液 58ml を 7.5hr で滴下, ジアゾ化した。少量の浮遊物をロ別, ロ液を 30% 硫酸 50ml に加え, 2hr 煮沸し, 冷却, ロ過, 沈殿を水 110ml から再結晶して mp 139~9.5°C (別法により合成された 3-OD の文献値⁽⁸⁾と一致) の 3-OD, 0.2g (収率 20%) を得た。

5 アミノジフェニレンオキシド類とジケテンとの反応

5・1 2-アセトアセタミノジフェニレンオキシド (2-AAD) の合成

100ml の三口フラスコに 2-AD (mp 125.5~6°C) 2g をとり, キシレン 32ml を加え, 50°C に加熱溶解させる。カキマゼながら, ジケテン (bp 42~2.7°C/25~30mmHg) 0.92g を 50~70°C で 20min を要して滴下した。滴下開始後 45min で白色の結晶が析出しはじめたが, さらに 15min, 60°C 付近でカキマゼた。一夜放置, ロ過, 水洗, 乾燥して mp 126.5~7°C の 2-AAD 2.6g (収率 89.5%) を得た。原料 2-AD との混融試験で融点の降下をみとめた。ベンゼン 28ml から再結晶して mp 126.5~7°C の 2-AAD (N, 実験値 5.18%, 計算値 5.24%) 2.1g を得た。

最初のロ液を約 9ml まで減圧濃縮, 生じた沈殿を集め, mp 122.5~3°C の粗 2-AAD (標品との混融試験で一致) 0.15g を得たので粗生成物の収量は 2.6g+0.15g=2.75g (収率 94.8%) となった。

5・2 3-アセトアセタミノジフェニレンオキシド (3-ADD) の合成

200ml の四口フラスコに 3-AD (mp 98.5~9°C) 5g をとり, キシレン 40ml を加え, 40°C に加熱溶解させ, カキマゼながら, ジケテン 2.37g を 50~70°C で 30min を要して滴下した。滴下開始後 15min で結晶がではじめ, 20min で多量の結晶がでてカキマゼが困難になったので, キシレン 10ml を追加して反応をつづけた。滴下後 40min カキマゼて反応を終え一夜放置した。ロ過, 水洗, 乾燥して mp 136.5~8°C の粗 3-AAD 6.7g (収率 91.8%) を得た。これをアルコールから 2 回再結晶して mp 142~3°C の 3-AAD (N, 実験値 4.91%, 計算値 5.24%) 5.4g を得た。

最初のロ液を5mlまで減圧濃縮，生じた沈殿を集め mp 136~7.5°C の粗3-AAD (標品との混融試験で一致) 0.35gを得たので粗3-AADの収率は $6.7\text{g}+0.35\text{g}=7.05\text{g}$ (収率96.6%)となった。

付記「ジフェニレンオキシドの寄贈にあずかった当時の八幡製鉄KK化工部長吉田尙氏に厚くお礼申し上げます。研究費の一部は文部省科学研究費(総合研究)によったことを記して感謝の意を表す。最後に実験に協力された卒業論文学生，山口幸一，高垣行雄，奥山英雄の諸君に深謝の意を表す。」

文 献

- 1) 大 島 : 福井大学工学部研究報告 **13**, 193 (1965)
- 2) 大 島, 高 垣 : 同 上 **13**, 201 (1965)
- 3) Borsch : Ber. **56**, 2504 (1923)
- 4) F. Brumberg : Diss [Göttingen 1925] s. 26
- 5) Borsch : Ber. **41**, 1941 (1908)
- 6) 大 島, 北 島 : 有合化, **11**, 352 (1953)
- 7) G. P. 606350, PB 81224
- 8) F. P. 768052
- 9) Knor ; Ann **236**, 75 (1886)

(昭和39年9月9日受理)