

# ホモフタルイミドならびにそのアゾ誘導体の合成

南谷晴子\*・前川悦朗

工業化学教室  
(1968年9月9日受理)

## Synthesis of Homophthalimide and Its Azoderivatives

Seiko NANYA\* and Eiturô MAEKAWA

Department of Industrial Chemistry  
(Received September 9, 1968)

Homophthalimide (I) was prepared from o-carboxyphenylaceto-nitrile by Radziszewski-method following by dehydration in the yield of about 90%. Sixteen Azocompounds (II) containing 10 new compounds were synthesized from I by coupling with the diazoniumsalts of substituted aromatic amines. The structure of I and II and the effect of the substituents in II were discussed based on the IR and visible spectra.

### 1. 緒 言

ホモフタルイミド (I) の合成は、従来インデンの酸化によって生ずるホモフタル酸を無水物となし、これに濃アンモニア水を作作用させることによって行われてきた<sup>1)</sup>。著者らはフタリドに粉末シアン化カリを作作用させることによって、o-カルボキシフェニルアセトニトリルを得、これを Radziszewski の方法<sup>2)</sup>に準じて加水分解してアミドとなし、この脱水環化によって I を合成する方法を検討し、良い結果を得た。

I は、置換芳香族アミンのジアゾ化合物とカップリングして 4-アゾ誘導体を生ずることが知られているが、<sup>1,3,4)</sup> 著者らはさらに文献未知のアゾ化合物 10 種を合成し、すでに知られているアゾ化合物と共に、その構造と置換基の影響を可視および赤外吸収スペクトルにより検討した。

### 2. 実験および結果

#### (1) ホモフタルイミド (I) の合成

##### A o-カルボキシフェニルアセトアミド (II)

o-カルボキシフェニルアセトニトリル<sup>5)</sup> 15g (0.09 モル)、3%過酸化水素水 480ml (0.42 モル) および 25% カセイカリ 27g (0.12 モル) を 1ℓ 三つ口フラスコに入れ、ニトリルが完全に溶解したら、かくはんしつつ、45°C に温め加熱をやめる。発熱的に反応が進み酸素を発生する。45°C 以下に保って約 1 時間かくはんし、酸素の発生が急激に減少したら、室温まで冷却し氷水浴中で 10°C 以下に保って、濃塩酸 32ml を加えて溶液を酸性にする。一夜冷そう庫中で冷却後、吸引口過してえた粗結晶を約

100ml の冷アルコール中で洗浄 (未反応ニトリルおよびホモフタル酸を除くため)、吸引口過してアミドを得た。収率 90% mp 185°C (文献値<sup>6)</sup> 185—186°C)

##### B I の脱水環化

B-a 加熱のみによる方法<sup>4)</sup> I 3g を蒸発皿に入れ、時計皿で蓋をして直火で徐々に加熱する。約 190°C になると一様に融解するので加熱をやめてそのまま放冷し、乳鉢中で粉碎してから乾燥した。収量 2.5g (93%) mp 234°C (文献値: 233—234°C<sup>4)</sup>, 223°C<sup>7)</sup>)

B-b アンモニウム塩にしてから加熱する 方法 I 5.4g を蒸発皿にとり、これに 28% アンモニア水 10ml を加えてよく混合すると固化する。これを時計皿でふたをして直火で徐々に加熱して溶解させ、ついで強く加熱して水とアンモニアを除くと黄色の粘液物がえられる。火を弱くしてさらに加熱を続け、水とアンモニアを完全に除くと再び固化する。乳鉢中で粉碎してから乾燥し、4.8g の I をえた。収率 99% mp 234°C

#### (2) ホモフタルイミド (I) の置換芳香族ジアゾニウム塩とのカップリング反応

ベンゼンアゾホモフタルイミドの合成 アニリン 0.64g ( $6.9 \times 10^{-3}$  モル) ト水 7.5g をビーカーにとり、かきまぜながら 35% 塩酸 2.1ml を加える。これに 0~5°C に保って亜硝酸ナトリウム 0.5g を水 1ml にとこした液を加えてジアゾニウム塩とする。一方、I 1.11g ( $6.9 \times 10^{-3}$  モル) を 10% カセイソーダ 4.6ml ( $1.24 \times 10^{-2}$  モル) に溶解し、氷 5g を投入して激しくかきまぜなが

\* 現在、名古屋大学工学部応用化学科

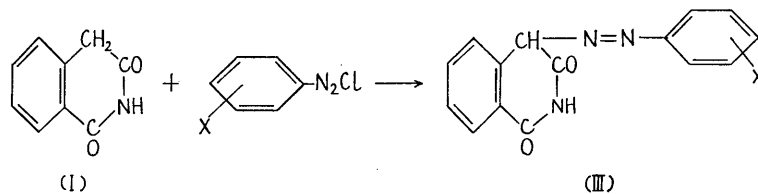
\* Present Address: Nagoya University, Faculty of Engineering, Department of Applied Chemistry

ら、先につくったジアゾニウム塩溶液を10分間で加え10°C以下でカップリングを行なった。さらに30分間かくはんを続け、7~10°Cに保って3時間放置した。生成物を吸引口過し、熱水で洗浄してから、氷酢酸を用いて再

結晶した。だいたい色針状晶。収率60% (再結晶後) mp 258-260°C (文献値<sup>1)</sup> 258-260°C)

このようにして合成したアゾ化合物を表1に示す。

表1



実験番号 <sup>*1</sup>	置換基 X	I g	X-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> g	カップリング生成物 III						
				粗収量 g (%)	性 状	再結晶溶媒	mp <sup>*3</sup> °C	元素分析値 <sup>*5</sup>		
								C %	H %	N %
1	H	1.11	0.64	1.1(60) <sup>*2</sup>	トウ色針状	AcOH	258-260 (258-260)	—	—	—
2	o-NO <sub>2</sub>	1.11	0.96	1.5(69) <sup>*2</sup>	濃トウ色フェルト針状	AcOH	321-322 <sup>*4</sup> (276-277)	58.03 (58.07)	3.44 (3.25)	18.37 (18.06)
3	m-NO <sub>2</sub>	1.11	0.96	1.9(89)	黄トウ色針状	AcOH	290-291	57.96 (58.07)	3.39 (3.25)	18.40 (18.06)
4	p-NO <sub>2</sub>	1.12	0.96	2.0(93)	黄トウ色針状	AcOH	290-291 (分解) (290-291)	—	—	—
5	o-Br	1.12	1.19	2.2(92)	黄トウ色針状	AcOH	297-298	51.84 (52.35)	3.30 (2.93)	13.00 (12.21)
6	m-Br	1.11	1.19	2.1(86)	黄トウ色針状	AcOH	264-265	51.51 (52.35)	3.03 (2.93)	13.17 (12.21)
7	p-Br	1.11	1.19	2.2(95)	トウ黄色針状	AcOH	250-251	52.44 (52.35)	2.88 (2.93)	12.44 (12.21)
8	o-CH <sub>3</sub>	1.11	0.87	1.5(78)	黄トウ色小結晶状	AcOH	266-267 (分解) (266-267)	—	—	—
9	m-CH <sub>3</sub>	1.11	0.75	1.8(93)	黄針状	95%EtOH	228.5-230 (228-230)	—	—	—
10	p-CH <sub>3</sub>	1.12	0.74	1.8(93)	黄トウ色フェルト針状	AcOH	241-241.8 (240-242)	—	—	—
11	o-OH	1.11	0.75	1.8(93)	カッ紫色針状	AcOH	268-269 (分解)	63.71 (64.05)	4.15 (3.94)	15.29 (14.94)
12	m-OH	1.11	0.76	1.5(78)	カッ色針状	95%EtOH +沸とう水	270-271 (分解)	62.22 (64.05)	4.22 (3.94)	14.87 (14.94)
13	p-OH	1.11	0.76	1.8(93)	赤トウ色針状	AcOH	259-361 (分解)	63.43 (64.05)	4.18 (3.94)	15.34 (14.94)
14	o-OCH <sub>3</sub>	1.11	0.86	1.6(79)	トウ黄色針状	AcOH	289-290.5 (分解)	64.70 (65.01)	4.64 (4.44)	13.93 (14.23)
15	m-OCH <sub>3</sub>	1.11	0.85	1.8(88)	黄土色針状	95%EtoH	196-198	65.28 (65.01)	4.66 (4.44)	14.46 (14.23)
16	p-OCH <sub>3</sub>	1.11	0.86	1.9(93)	トウ色針状	95%EtOH	228-230	63.89 (65.01)	4.50 (4.44)	14.03 (14.23)

\*1: 3, 5, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 15, 16は文献に記されていない。

\*2: 再結晶後の値。

\*3: 空気浴, 未補正, ( ) は文献値。

\*4: 文献値と著しく異なるが, 元素分析値, 可視および赤外吸収スペクトルから当該物質と認める。

\*5: 元素分析は京都大学薬学部微量元素分析センターにお願いした。記して謝意を表す。( ) は計算値。

表2 可視吸収スペクトルと酸, アルカリに対する溶解性

実験番号	化合物ⅡのX	濃度*1 mmol/l	吸収極大値 mμ	分子吸光係数 ε×10 <sup>-4</sup>	溶解性とその溶液の色	
					濃硫酸	希カセイソーダ水溶液
1	H	0.0261	420.5	3.13	トウ赤色	トウ色
2	o-NO <sub>2</sub>	(0.018 <sup>2</sup> )	436.5	—	トウ赤色	黄トウ色
3	m-NO <sub>2</sub>	0.0163	411.5	3.01	黄トウ色	不溶
4	p-NO <sub>2</sub>	0.0179	431.0	4.00	トウ赤色	トウ色
5	o-Br	0.0234	419.0	3.07	赤色	不溶
6	m-Br	0.0272	416.5	3.10	トウ赤色	難溶, 黄色
7	p-Br	0.0246	423.0	3.04	赤色	難溶, 黄色
8	o-CH <sub>3</sub>	0.0307	429.5	3.13	赤トウ色	難溶, 黄色
9	m-CH <sub>3</sub>	0.0235	424.0	3.17	赤トウ色	難溶, 黄色
10	p-CH <sub>3</sub>	0.0287	430.0	3.16	トウ赤色	やや難溶, トウ色
11	o-OH	0.0303	446.0	2.99	赤紫色	暗トウ赤色
12	m-OH	0.0277	428.0	2.93	カッ赤色	トウ赤色
13	p-OH	0.0273	449.0	2.79	赤紫色	トウ赤色
14	o-OCH <sub>3</sub>	0.0216	439.5	3.05	紫色	黄トウ色
15	m-OCH <sub>3</sub>	0.0304	424.5	2.94	暗トウ赤色	不溶
16	p-OCH <sub>3</sub>	0.0339	443.0	2.77	紫赤色	赤色

\*1: 溶媒は無水エチルアルコール

(3) ベンゼンアゾホモフタルイミドの分解反応の試み

アニリンに弱酸性でカップリングさせると, ジアゾアミノ化合物が得られ, これは濃硫酸により分解して, アミン塩酸塩とジアゾニウム塩になることが知られている<sup>8)</sup>。

$$C_6H_5N=N-NHC_6H_5 \xrightarrow{2HCl} C_6H_5N_2Cl + C_6H_5NH_2 \cdot HCl$$

ベンゼンアゾホモフタルイミドを濃硫酸にとかすと暗赤色の溶液となるが, これを氷水中へ注ぐとトウ黄色物質が生成する。2時間放置後, 吸引口過し, 洗浄してから乾燥してえた物質は mp 256—258°C (濃硫酸処理前: 258—260°C), 可視吸収スペクトル λ<sub>max</sub> 420mμ (95% EtOH) 483mμ (concd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) であった。

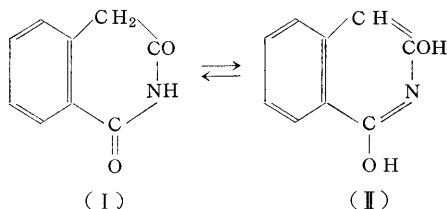
以上の事実から, アミンとイミドとの相異はあるが, トリアゼン基 —N=N—N< を含まないと推定し, I の2位でのカップリングは起らないことを推定した。

3. 考 察

ニトリルの加水分解に適用される Radziszewski の方法は多くの人たちによって改良され, 均一溶液中で反応を行なうと一般に脂肪族ニトリルで50—60%, 芳香族ニトリルでは80—95%の収率でアミドのえられることが知られている。o-カルボキシフェニルアセトニトリルは容易にアルカリにかけ, 前記の条件で芳香族ニトリルに匹敵する良い収率で対応するアミド(II)を与えることができた。このIIの脱水環化については種々の方法を検討し

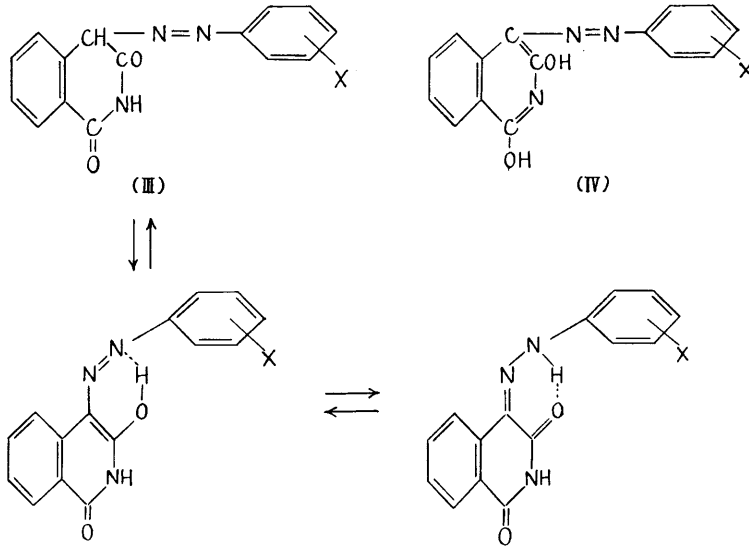
たが, B-a または B-b が有効であった。B-a は一番簡単な方法であるが多量の処理に適せず, B-b が最も良い方法とみなされ, I の有用な合成法と考えられる。

I の赤外吸収スペクトルによると, —OH の吸収は明らかでなく, 1705vs (cm<sup>-1</sup>) (—CH<sub>2</sub>CO), 1685sh (ArCO) および 3190s (イミド NH) に吸収が認められるので, 少なくとも大部分はイソキノリン誘導体としてではなく, I として存在するものと考えられる。



つぎにカップリングにより生成したアゾ化合物(III)についてみると, 赤外吸収スペクトルの全部を通して, 2個のベンゼン核, —NH (3200 (cm<sup>-1</sup>) 附近s) および ArCO (1690 附近 vs) の存在が認められ, またカップリングは4位でおけると推定されるので, 置換ベンゼンアゾホモフタルイミドは, IVではなくIIIまたはそのキレーション構造をもつものと考えられる。

また可視吸収スペクトルをみると, ジアゾ成分の置換基の種類に関係なくいずれの場合もメタ置換体の吸収極大は, オルトおよびパラ体よりも短波長側にある。これはエチルアルコール溶液中において, 1,3-ジオキシイソキノリン核を含むケト-エノール互変異性を生ずる結



果、オルトおよびパラ体では共鳴系への寄与が増すことにもとづくものと推定される。

#### 文 献

- 1) A. Meyer, R. Vittenet, *Ann. Chim.* **17**, 271—411(1932)
- 2) Br. Radziszewski, *Ber.* **18**, 355 (1885)
- 3) A. Meyer, R. Vittenet, *Compt. rend.* **192**, 885—7 (1931)
- 4) S. Gabriel, *Ber.* **20**, 1204—5 (1887)
- 5) *Org. Syn.* Coll. Vol. **1** 174
- 6) R. D. Haworth, H. S. Pink, *J. Chem. Soc.* **127**, 1368 (1925)
- 7) 昇華法 : W. Peters, *Ber.* **40**, 240 (1907)
- 8) L. Gattermann, *Die Praxis des organischen Chemikers* S. 245