

-ベンゾピレン-1,5-キノン  
および関連物質の合成

森本市郎・堀江正人・前田早甲子\*

**The Synthesis of 3,4-Benzopyrene-1,5-quinone  
and Other Derivatives**

**Ichiro Morimoto, Masato Horie and Sakiko Maeda**

Gifu university for Education and Language.

The synthesis of 3,4-benzopyrene-1,5-quinone [6] started with the condensation of phthalic anhydride with naphthalene in tetrachromethane to yield o-1-naphthyl-benzoic acid [2], followed by conventional steps to yield [6] (See Scheme 1). The synthesis of [6] was accomplished by cyclization of 2-carboxy- $\beta$ -1-naphthyl cinnamic acid [5] with sulfuric acid. Other attempts to prepare 3,4-benzopyrene-7-methoxy-1,5-quinone [8] by the same steps failed. The synthesis of 3,4-benzopyrene-7-methoxy-1,5-quinone [8] started with the condensation of phthalic anhydride with 4-methoxy-naphthalene by a similar reaction of Scheme 1, however we were unable to isolate [8]

3,4ベンゾピレン-1,5-キノン〔6〕の合成は出発物として無水フタル酸とナフタレンをテトラクロロエタン中で縮合させて、オルト-1-ナフチル安息香酸(2)を得た。そして、Scheme I に示す5段階の反応で合成した。〔6〕は2-カルボキシ- $\beta$ -1ナフチル桂皮酸を硫酸中で閉環させて得た。他の試みとして、3,4ベンゾピレン-7-メトキシ-1,5キノン(8)を同様の方法で合成しようとしたが失敗した。(8)の合成は無水フタル酸と4-メトキシナフタレンを出発物とし、Scheme I と類似の反応によったが目的物をうることは出来なかった。

アレニコクロミン<sup>1)</sup>〔1〕との関連において、3,4-ベンゾピレン-1,5-キノン<sup>2)</sup>および関連化合物を、以下の5段階の順序で合成を試みた。なお、3,4-ベンゾピレン-1,5-キノンの合成については、Normal<sup>2)</sup>, H.E.Schroeder<sup>3)</sup>, N.S.Dokunikhin<sup>4)</sup>, M.S.Newman<sup>5)</sup>などによる、フタリジン酢酸とナフタレンを出発物とする合成法もあるが、詳細については不明の点も多い。

## 1. 実験および結果

### 1・1 オルト-1-ナフチル安息香酸 (2)

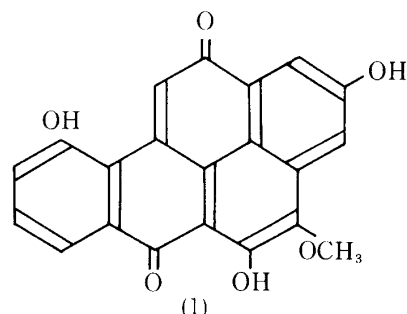
Friedel-Crafts 反応により、無水フタル酸とナフタレンをテトラクロロエタンを溶媒と

して、無水塩化アルミニウムの存在により、縮合、加水分解後目的物をエタノールより再結晶を繰り返して、mp 173~174°Cの結晶を収量23%で得た。

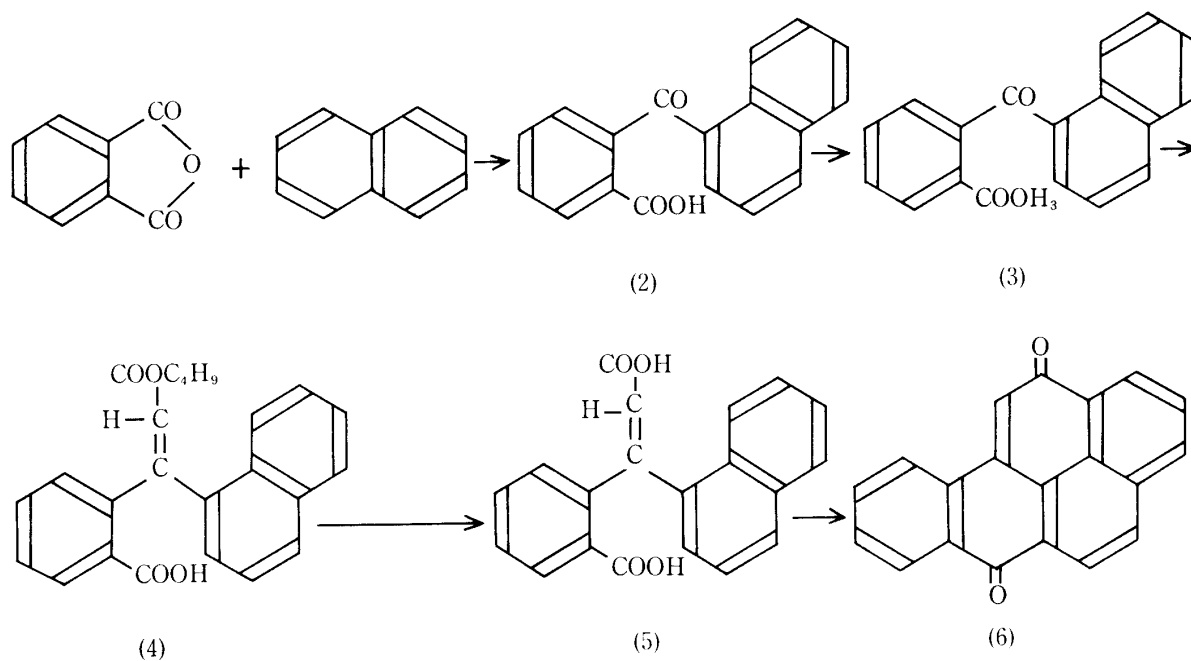
分析値 C 78.45%, H 4.57%,  $C_{18}H_{12}O_3$  としての計算値 C 78.23%, H 4.38%

なおこの反応では、異性体オルト-2-ナフチル安息香酸, mp 165-166°Cを副生する。

これが目的物の低収量の原因の一つとなる。



(1)  
Arenicochromine  
Scheme 1の1



(4) (5) (6)  
Scheme 1の2

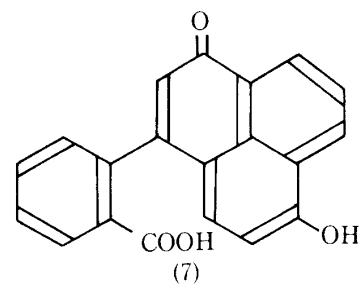
### 1・2 オルト-1-ナフチル安息香酸のメチルエステル (3)

(2)を硫酸の存在下でメタノールによりエステル化しメチルエステルを得た。生成物をメタノールより再結晶して、融点117~118°Cの結晶を収量63%で得た。

分析値 C 78.84%, H 5.02%  $C_{19}H_{14}O_3$  としての計算値 C 78.60%, H 4.86%

### 1・3 t-ブチル-2-カルボキシ-β-1-ナフチル桂皮酸 (4)

(3)を乾燥ベンゼン中、水素化ナトリウムの存在でt-ブチルアセテートと反応させたのち、生成物をメタノールより再結晶を繰り返して、mp 178~180°Cの淡黄色結晶を収量



(7)  
Scheme 1の3

-ベンゾピレン-1,5-キノンおよび関連物質の合成

25%で得た。

分析値 C 77.63%, H 6.09%

計算値  $C_{24}H_{22}O_4$  としての C 76.98%, H 5.92%

なお、この段階で融点172~173°Cの物質が得られた。これはオルト-1-ナフチル安息香酸(2)である。このものからは最終的に1,2-ベンゾアントラキノン黄色結晶を得た。mp 169°C。

分析値 C 83.40%, H 3.89%

計算値  $C_{18}H_{10}O_2$  として C 83.72%, H 3.87%

#### 1・4 2-カルボキシ- $\beta$ -1-ナフチル桂皮酸(5)

(4)をp-トルエンスルホン酸の存在によりベンゼン中で加熱し、脱アルキルする。生成物をトルエンより再結晶精製して融点142~144°Cの白色結晶を収量83%で得た。

分析値 C 76.78%, H 4.94%; 計算値  $C_{20}H_{14}O_4$  として C 75.46%, H 4.43%)

#### 1・5 3,4-ベンゾピレン-1,5-キノン(6)

(5)を濃硫酸中で脱水閉環したのち、氷水で処理し、生成する黄緑色沈殿物について、クロロホルムより数回再結晶を繰り返して目的物を収量約13%で茶褐色針状結晶として得た。融点320~322°C ( $M^+282$  分析値 C 85.01%, H 3.67%; 計算値  $C_{20}H_{10}O_2$  として C 85.09%, H 3.57%) なおこれは Thomsom 教授<sup>6)</sup>より恵与された標品と赤外線吸収スペクトルの全領域においても完全に一致した。このものは、260~290°Cで昇華する性質がある。

#### 2・1 オルト-1-ナフチル-4-メトキシ安息香酸の合成

1の場合と同様に無水フタル酸と $\alpha$ -メトキシナフタレンの縮合により得た生成物を、さらにベンゼン、アセトンの混合溶媒より再結晶を繰り返して、融点198~199°Cの黄色結晶を収量88%で得た。(  $M^+306$ , 分析値 C 76.72%, H 5.09%; 計算値  $C_{19}H_{14}O_4$  として C 74.50% H 4.60%)

#### 2・2 オルト-1-ナフチル-4-メトキシ安息香酸メチルエステル

上記の結晶を硫酸の存在でメタノール中でエステル化して、生成物を得、さらにメタノールより再結晶して、融点94~95°Cの橙色結晶を収量77%で得た。(分析値 C 74.70%, H 4.88%; 計算値  $C_{20}H_{16}O_4$  として C 74.99%, H 5.04%)

#### 2・3 t-ブチル-2-カルボキシオルト-1-4-メトキシナフチル桂皮酸

前記の結晶を1の場合と同様に処理して、主生成物と考えられる、深紅色アメ状物質を収

量45%で得た。種々溶媒をかえて再結晶を試みたが、結晶を得るには至らなかった。

#### 2・4 2-カルボキシオルト-1-4-メトキシナフチル桂皮酸

上記アメ状物質を p-トルエンスルホン酸で脱アルキルし、得た生成物をアセトンより再結晶を繰返して、融点222~223℃(封管中)の白色結晶を収量28%で得た。(分析値 C 72.00%, H 4.69%; 計算値 C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> として C 72.41%, H 4.63%)

#### 2・5 構造未決定物質.

前期の白色結晶を1の場合と同様に濃硫酸により脱水閉環を行い、230℃で昇華する深紅色針状晶を収量38%で得た。この結晶の分析値、ならびに結晶が、炭酸水素ナトリウム液に発泡しながらとけること、および赤外線吸収スペクトルの結果より、その構造は(7)のように一方のみ閉環したものと考えられる。

分析値 C 75.64%, H 3.82%; 計算値 C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> として C 75.94%, H 3.82%

このものについて、硫酸による再度の閉環を試みたが、目的とする3,4-ベンゾピレン-7-メトキシ-1,5-キノンを得るには至らなかった。

アレニコクロミン<sup>1)</sup>は、*Arenicola marina* より得られる物質である。著者らは、日本産のクロムシ (*Arenicola brasiliensis*) を伊勢湾答志島および広島大学向島臨海実験所稲葉明彦教授、片山平三郎氏の協力により採集し、抽出を試みているが、これについては別の機会に報告する。

3,4-ベンゾピレン-1.5-キノンの標品を恵与された、Thomson 教授<sup>6)</sup>、質量スペクトルの測定に便宜をいただいた名城大学薬学部山村庄亮教授、名古屋大学理学部平田研究室、ならびに元素分析でお世話になった石野二三枝学士に深謝する。

また実験に協力いただいた、華井章裕、熊谷広、伊東敬一、丹羽敏朗、藤井輝和などの諸君に感謝する。

なお、研究費の一部は、文部省科学研究費の援助によったことを感謝する。

(1977年7月15日 化学関連支部合同九州大会において発表)

#### 注

- 1) I.Morimoto, M.I.N.Shaikh, R.H.Thomson, D.G.Williamson, *Chemi.Communi.*, p550. (1970)
- 2) R.O.C.Norman, W.A.Waters, *J.Chem.Soc.*, (1956)2379.
- 3) H.E.Schroeder, F.B.Stilmar, & F.S.Palmer, *J.Amer.Chem.Soc.*, 78,446(1956).
- 4) N.S.Dokunikhin, Z.Z.Moiseeva., *Zhur. Vsesoyuz.khim.* Obshchestva im.D.J.Mendeleeva. 6, 235(1961); *Chem. Abstr.*, 78,19881 b (1961).
- 5) M.S.Newnman, & V.K.khannar, *J.Org.Chem.*, 40, 3283(1975).
- 6) Department of Chemistry, University of Aberdeen, Old Aberdeen, Scotland AB 9.21E.