



Title	Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure 及び Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäureの合成
Author(s)	高田, 善之; Takada, Yoshiyuki; 松田, 敏雄 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 435-442
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40737
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_435-442.pdf



Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure 及び Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäure の合成

高 田 善 之
松 田 敏 雄
横 田 和 明

Synthese von Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure und Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäure

Yoshiyuki TAKADA,
Toshio MATUDA
Kazuaki YOKOTA

Zusammenfassung

Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure erhält man durch Verseifung von Kondensationsprodukte aus Benzoessäuremethylester und Methylal in Schwefelsäure, Schmp. 263°. Dimethylester dieser Säure wird aus Methanol oder Benzol-Ligroin umkristallisiert, Schmp. 61,5°.

Durch die Einwirkung von Chromtrioxyd auf die Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure, die in gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist, Schmp. über 300°. Dimethylester davon schmilzt bei 130° und Diäthylester bei 57°.

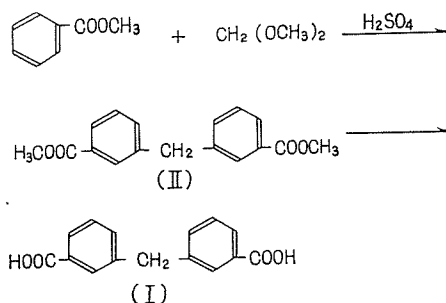
Durch die Umsetzung der Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäure mit Thionylchlorid entsteht Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäuredichlorid, welches aus Benzol-Ligroin umkristallisiert wird, Schmp. 75,5°.

I. 緒 論

著者等は芳香環を含むポリアミド及びポリエステル合成原料として Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure (I) と Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäure (III) 及びそれ等の若干の誘導体が必要になった。しかし文献には Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure の合成については簡単な報告があるのみであり^{1),2)} 又 Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäure についての報告は見当らなかつたので、これらの二塩基酸及び其の誘導体の合成について研究を行ない若干の知見を得たので報告する。

Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure (I) は安息香酸とホルマリンを濃硫酸中で縮合させて合成されているが^{1),2)} 著者等の追試によると可なり副生物を生成し、且つ多量の未反応の安息香酸を残すために目的物の分離と精製は可なりの手数を要し、収量は良くない。又回収した安息香酸中にも副生物が混入し純品の回収は可なり困難である。

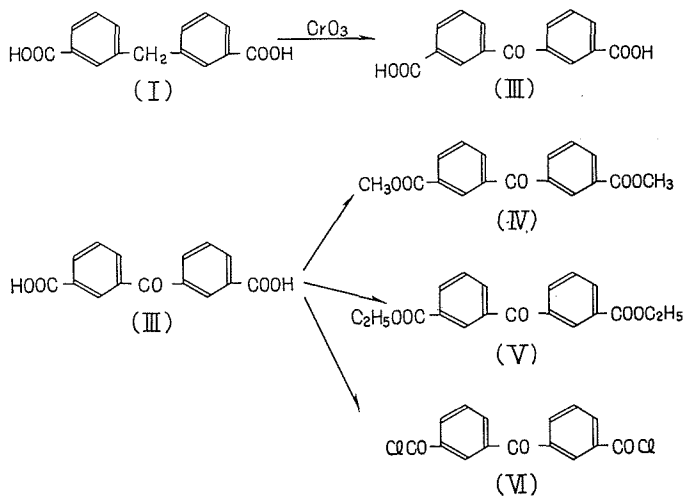
著者等は未反応安息香酸の分離を容易にするために安息香酸メチルとメチラールとを濃硫酸中で縮合させ、未反応の安息香酸メチルを蒸溜して除き、残留物を加水分解して Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure を得た。この方法では未反応安息香酸の大部分はメチルエステルとして容易に回収され、又得られた Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure は比較的夾雑物が少なかった。



Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure の氷酢酸から反復再結晶した物は Fp 263° を示した。又メチル化して Dimethylester (II) に導きメタノール又はベンゾールとリグロインの混液から再結晶して Fp 61.5° の純 Dimethylester を得た。この Dimethylester を加水分解しても Fp 263° の Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure (I) を得た。文献記載の融点は 220~225⁵¹⁾, 254⁵²⁾ であり、文献記載の物は可なり純度が低いものと考えられる。Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäure (III) は Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure (I) を氷酢酸中で無水クロム酸で酸化して合成した。この物は多くの有機溶剤に難溶で精製が困難なので、精製が容易な Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäuredimethylester (IV) Fp 130° に導き、次に加水分解し、得た酸をジメチルホルムアミドから再結晶して純品を得た。融点は 300° 以上である。又 (III) をエチル化して Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäurediäthylester (V) Fp 57° を得た。

次に界面重縮合に必要な原料として、Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäuredichlorid (VI) の合成を試み、Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäure に塩化チオニルのベンゾール溶液を作用させて合成した。ベンゾールと石油エーテル混液から再結晶した物は Fp 75.5° を示した。

これらの二塩基酸からのポリアミド及びポリエステルについては目下研究中である。



本研究にあたり赤外線吸収スペクトルはラジオアイソトープセンターの堀健一郎氏に測定して戴いた。厚く御礼申し上げる。

II. 実験の部

Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure (I)

1) 安息香酸とホルマリンより

この方法では 20 回以上の実験を行なったが、タール状の副生物により目的物の収量と純度は可なり変動した。反応時間が長くなるとタール状副生物の生成量が多くなり、又反応温度が高い時にも同様な傾向がみられる。

目的物の精製は夾雑物が多いために可なり厄介なので若干の改良を行ない精製法を簡易化した。

安息香酸 50 g に濃硫酸 150 cc を加えて弱く加温して溶解する。ホルマリン 20 cc に濃硫酸 20 cc を冷却下に加えた溶液を安息香酸の硫酸溶液に少量ずつ加える。結晶が析出したら弱く加温して溶解し、3 日間室温に放置する。徐々に着色し暗色になる。氷水中に反応混合物を注加すると暗色の粘稠物が析出し、徐々に結晶化する。析出物を濾別し、水洗した後にアンモニア水に溶解し濾過する。濾液を塩酸で酸性にすると粘稠物が析出し、徐々に固化する。吸引濾別し数倍量の 50% 酢酸と加熱して可溶性の物を溶解させた後に放冷して析出物を濾別し、少量の 50% 酢酸で洗浄する。この希酢酸による抽出を 3~4 回行なうとタール状副生物と未反応の安息香酸の大部分を除去することが出来て融点は 240~250° 位に上昇する。これを氷酢酸から活性炭を用いて脱色し再結晶する。Fp 250~253° を示す。収量 8~8.6 g。再結晶の母液を減圧下に濃縮し、析出した結晶を集め氷酢酸から再結晶すると Fp 248~252° の物を 1~1.5 g 回収し得る。

酢酸で抽出した母液は減圧下に濃縮し、石灰乳を加えて中和する。析出物を多量の熱湯で数回抽出し、抽出液を蒸発濃縮し、炭酸ソーダ溶液を加えて弱アルカリ性にする。濾液を塩酸で酸性にすると安息香酸を析出するから濾別、水洗する。このようにして回収した安息香酸は高融点の夾雑物を含み Fp 130~180° 位を示し純度は良くない。

2) 安息香酸メチルとメチラールより

① メチラルルの合成

パラホルムアルデヒド 100 g, メタノール 400 cc, 濃硫酸 4 cc を加え効率の良い還流冷却器をつけて水浴中で 60° に加温する。間もなくメチラルルの還流が始まるから浴温を 53~55° に降下させる。5 時間後に冷却し、カセイソーダ 9 g を水 20 cc に溶解した溶液を加えてアルカリ性にし、ウイドマー精溜管を用いて蒸溜し、沸点が 60° までの物を集め、再溜する。Kp 42~44° の溜分を集める。収量 205~215 g。

② 安息香酸メチルとメチラルルの縮合

安息香酸メチル 54 g に濃硫酸 100 cc を冷却下に加えた後にメチラール 17 cc を少量ずつ加える。室温に 3~4 日間放置した後に氷水中に注加すると油状物が析出する。ベンゾールで抽出し、ベンゾール溶液を水洗した後に希カセイソーダ溶液で数回洗う。ベンゾール溶液からベンゾールを溜去した後に減圧蒸溜して未反応の安息香酸メチルの大部分を回収する。その量は 18~20 g, 残留物は暗色を呈し 10~12 g である。残留物にカセイソーダ 5 g, 水 20 cc, エタノール 20 cc の溶液を加えて還流下に約 10 時間加熱して加水分解する。エタノールを溜去し水を加えて析出物を溶解し活性炭を加えて加熱して脱色し濾過する。濾液を塩酸で酸性にし、析出物を集めて水洗, 50% 酢酸の数倍量と加温して可溶物を溶解し放冷する。析出物を濾別し 50% 酢酸で洗う。この操作を数回反復して希酢酸に可溶性の夾雑物を除く。残留物の融点は 252~255°, 収量 6~6.5 g。

カセイソーダ洗液は水浴で数時間加熱して加水分解し, 活性炭を加えて脱色し, 濾液を塩酸で酸性にする。析出物を濾別し水洗, 上記の例と同様にして 50% 酢酸で数回抽出。難溶性の残留物を集める。Fp 230~240° の物 5~6 g を得る。

多量の氷酢酸から反復再結晶した物は Fp 263° を示した。

分 析 値

C 70.05% H 4.81%

C₁₅H₁₂O₄ としての計算値 C 70.30% H 4.72%

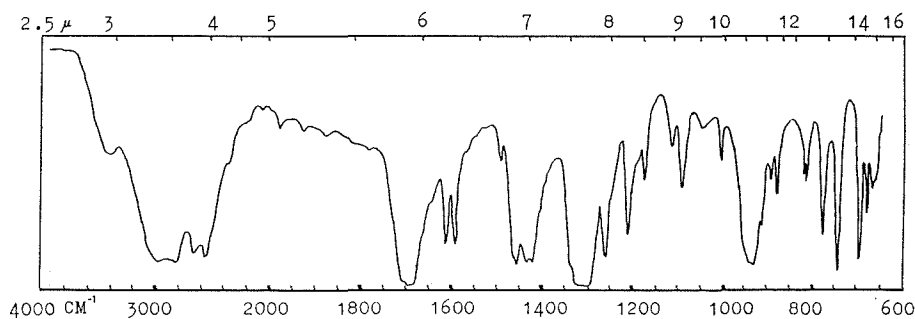


Fig. 1. IR-Spektrum von Diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure

Diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäuredimethylester (II)

氷酢酸から再結晶した Fp 258~260° の Diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure 25 g, メタノール 100 cc, 濃硫酸少量を混合し, 還流下に 15 時間加熱してエステル化する。メタノールの大部分を溜去しベンゾールを加えて溶解し, ベンゾール溶液を水, 次に炭酸ソーダ溶液で洗浄する。ベンゾール溶液からベンゾールの大部分を溜去し, 放置すると結晶化する。これをベンゾール-リグロイン混液, 又はメタノールから再結晶を反復して Fp 61.5° の Diphenylmethan-3,3'-dicarbonsäuredimethylester を得た。純品の収量 13 g。

分析値

C 71.70% H 5.73%

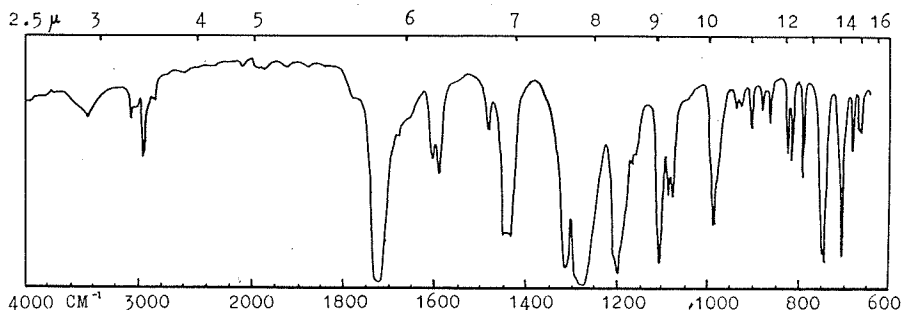
C₁₇H₁₆O₄としての計算値 C 71.82% H 5.67%

Fig. 2. IR-Spektrum von Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäuredimethylester

Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäuredimethylester の加水分解

Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäuredimethylester (Fp 61.5° の物) 3 g にカセイソーダ 3 g, 水 10 cc, メタノール 20 cc の溶液を加え還流下に 10 時間加熱する。水を加えて析出した結晶を溶解し, 加熱して塩酸酸性にする。析出物を濾別, 水洗する。氷酢酸から再結晶した物は Fp 263°。収量 2 g。

Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäure (III)

Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure (Fp 259-260°) 12 g に氷酢酸 280 cc を加え加熱して溶解させる。無水クロム酸 10 g を少量の水に溶解し氷酢酸 20 cc を加えた溶液を少量ずつ加える。加え終ってから還流下に水浴中で約 30 時間加熱する。冷後に濾別し, 氷酢酸次に水で洗い炭酸ソーダ溶液と加熱して溶解する。ひだ付濾紙で濾過し, 濾液を塩酸酸性にする。析出物を濾別し, 水洗する。収量 10 g。結晶を濾別した氷酢酸溶液を減圧下に濃縮すると更に結晶が析出する。濾別し, 水洗, 炭酸ソーダ溶液と加温して溶解し, 析出した水酸化クロムをひだ付濾紙で濾別, 濾液を塩酸酸性にし析出物を集め水洗する。収量 1.5 g。しかし此の回収品は可なり純度が劣る。

多くの溶剤に難溶であり, 又高融点で純度の検定が困難なので Dimethylester にして精製した。

Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäuredimethylester (IV)

Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäure 10 g にメタノール 20 cc, 濃硫酸 1 cc を加えて還流下に長時間加熱する。Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäure の白色粉末は徐々に溶解する。約 50~60 時間位を要する。この間メタノールを適当に追加する。反応が終れば冷却し, 析出する結晶を濾別しメタノールで洗う。濾液と洗液を合しメタノールの大部分を溜去して放冷すると結晶が析出する。濾別しメタノールで洗う。この両結晶を合しアセトン-メタノール混液から数回再

結晶する。Fp 130° の針晶，収量 8 g。

分析値

C 68.23% H 4.58%

C₁₇H₁₄O₅ としての計算値 C 68.45% H 4.73%

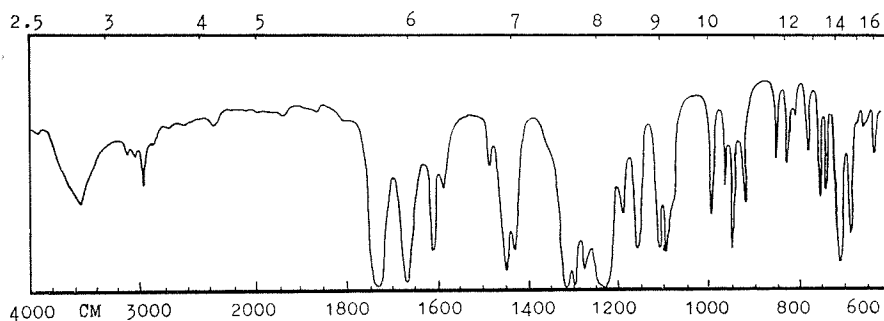


Fig. 4. IR-Spectrum von Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäuredimethylester

Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäuredimethylester の加水分解

Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäuredimethylester (Fp 130°) 12 g にカセイソーダ 6 g, 水 50 cc メタノール 50 cc の溶液を加えて還流下に 8 時間加熱して加水分解する。メタノールを溜去し，水を加えて析出物を溶解し熱時に塩酸酸性にする。析出物を濾別し水洗する。ジメチルホルムアミドから再結晶し，メタノールで洗浄する。

Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäure の収量 7 g。融点 300° 以上。

分析値

C 66.48% H 3.55%

C₁₅H₁₀O₅ としての計算値 C 66.67% H 3.73%

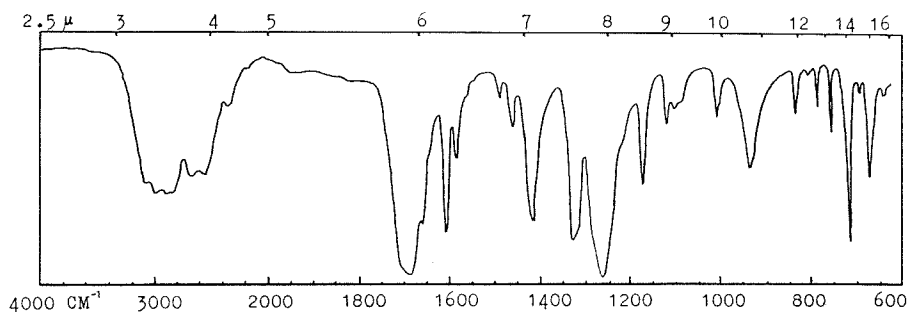


Fig. 3. IR-Spektrum von Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäure

Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäurediäthylester (V)

Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäuredimethylester を加水分解して得た酸 2 g, 無水エタノール 20 cc, 濃硫酸 0.4 cc を還流下に原料の酸が溶解するまで加熱する。70 時間位の加熱が必要

である。此の間適当にエタノールを追加する。溶解した後にエタノールの大部分を蒸発させて放置すると結晶を析出する。傾瀉して母液を分離し、エタノールから数回再結晶する。Fp 57°の結晶、収量 1 g。

分 析 値

C 69.78% H 5.39%

C₁₉H₁₈O₅ としての計算値 C 69.92% H 5.56%

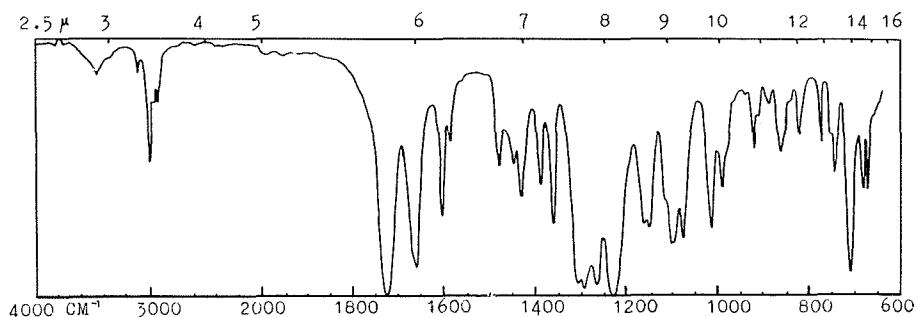


Fig. 5. IR-Spektrum von Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäurediäthylester

Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäuredichlorid (VI)

Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäure (ジメチルホルムアミドから再結晶した物) 2 g, 蒸溜して精製した塩化チオニル 4 cc, ベンゾール 4 cc を混合し還流下に水浴で 5 時間加熱する。3 時間位で均一な溶液になる。過剰の塩化チオニルとベンゾールを減圧下に溜去し、残留物をベンゾール-石油エーテル混液から再結晶する。Fp 75.5°。

分 析 値

C 58.45% H 2.81%

C₁₉H₈O₃Cl₂ としての計算値 C 58.66% H 2.63%

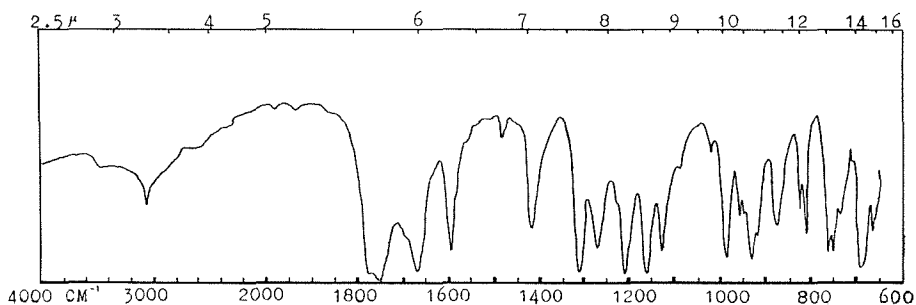


Fig. 6. IR-Spektrum von Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäuredichlorid

III. 総 括

1. 安息香酸とホルマリン又は安息香酸メチルとメチラールを濃硫酸中で縮合させて Di-

phenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure を合成した。氷酢酸から反復再結晶した物は Fp 263° を示した。Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäuredimethylester は Fp 61.5°。

2. Diphenylmethan-3, 3'-dicarbonsäure の氷酢酸液を無水クロム酸で酸化して Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäure を得た。Dimethylester にして精製し加水分解して純粋な Benzophenon-3, 3'-dicarbonsäure を得た。Fp 300° 以上。Dimethylester は Fp 130°, Diäthylester は Fp 57°, Dichlorid は Fp 75.5°。

文 献

- 1) M. Schöpfung: Ber. 27, 2321 (1894).
- 2) H. Weil: Ber. 27, 3314 (1894).