

アセナフテンとその周辺

Acenaphthene and the Related Compounds

故 後 藤 信 行*

Nobuyuki GOTOH

アセナフテンという炭化水素化合物を取り上げたのは筆者がこの化合物について以前から手がけてきているということもあるが、その他に二つの理由がある。その一つはこの化合物を酸化して得た無水ナフタル酸、さらにそのイミドがアルカリ縮合によって2分子縮合を行い、ペリレン系多環芳香族となり、現在なお赤系の重要な染料として研究が継続され、なお fresh な工学的な価値を持つということである。この系の染料は赤系の堅ロウな染料 (5~6 級) として用いられ、例えば図1に示すようなものがあり、染顔料の両者に使われている。赤の顔料としては最近 DuPont で開発されたキナクリドン (図2) がある。この化合物は図のような径路を経て合成され、芳香族から染料というわれわれの古い常識を破ったものとして興味がある。これは Liebermann がすでに 1931 年に合成しており、レズニアンスキー法と相俟って文献 Annalen に報告されている。DuPont はこの物質を Dowtherm (フェニルフェノール系熱媒体) 中で合成する手法をとり、自動車用塗料として開発した。その当初は 1 万 8 千円/kg というような値段であり、現在も 1 万円は下らぬはずであるが、被覆性の優れていることはもとより、耐光性は日光堅ロウ度 10 級と称している程で、従来インダンスロン、ピオランスロンなど青、紫系には 8 級という堅ロウ度のものがあつたが赤系はこれらに比べ、著しく低く、その点極めて優れて

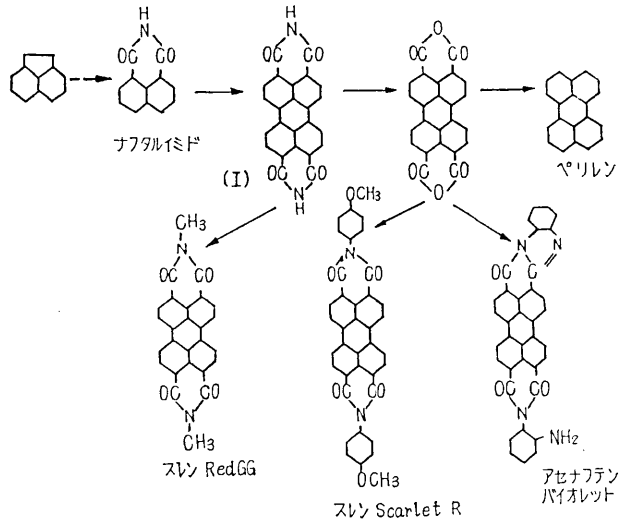


図 1

いる。但しその価格から赤系で 8 級程度のものをこの系列で探してみたいというのが筆者らの 1 つの夢である。そのためにはイミド置換基としては実に多くのものが開発されているが、ナフタル核母体に置換基が入れられないかということが、この系列の研究にお関心のある 1 つの理由である。

つぎに筆者の興味の一つは非対称縮合の問題で、ここではそれ自身縮合して図1に示したような赤系の色素を作る N-アルキルナフタルイミド類をやはり同様にアル

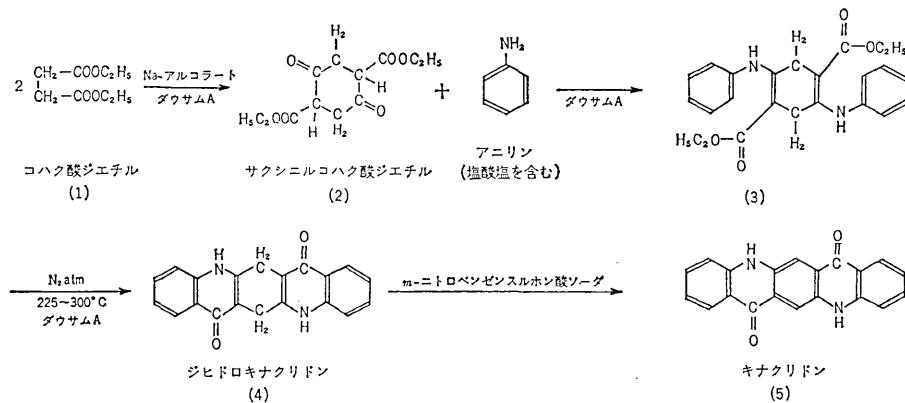


図2 キナクリドンの合成

* 東京大学生産技術研究所 第4部

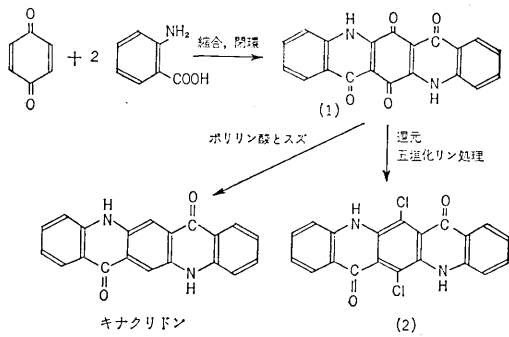
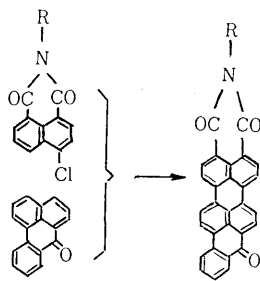


図3 当研究室の方法

カリによって2分子縮合するベンゾアントロンと反応させて次のように、両分子間の非対称型縮合ができたことで、このように炭素骨格自身に非対称性をもつ化合物は



この系列で得られておらず、対称型のペリレンテトラカルボン酸系誘導体およびジベンゾアントロン系誘導体と比較して興味があり、またこの物質が選択的に得られることも興味ある問題であり、大分古い仕事であるが、

ジビオラントロニルの合成などと関連して紹介する次第である。

最後にアセナフテン関連化合物であるが、アセナフテンのメチレンブリッジの酸化で得られるアセナフチレンは一種の完全共役系として以前から興味をもたれ、電子密度なども測定されている。この二重結合は重合しやすく高分子量のポリアセナフチレンを作る。しかし、このアセナフチレンのペリ位にエチレンブリッジを持つ次の図のようなピラシレンと名付けられた化合物はいわゆる周辺 $(4n+2)\pi$ 型と異り、周辺 $4n\pi$ 型の共役系化合物で、Trost らによって合成されたもので、この化合物についても簡単に紹介し、さらにわれわれの企図している新しい化合物についても述べたいと思う。



アセナフテンはよく知られているように石炭を高温で乾留してコークスを作る際に4~5% 得られるタールの再蒸留により280~290°C の留分から、フルオレン、ジフェニレンオキシド、メチルナフタレンなどと共に得られるが結晶性がよく比較的容易に得られ、含量も多い。タールの含有物中2% 以上のものは約20 程で中にはつぎのようなものがある。(表1)

これらの中、完全に利用されているのはナフタレン、アントラセン、フェノール位で、フェナントレン、カルバゾール、フルオレンなど製鉄で出てくるタールの量を7,000万t × 4.5/100 = 300万t としてもフェナントレン

表1 タールに含有される主な化合物*
含量 タールの約2% 以上)

No.	名 称	含量 Lbs/石炭 1ton 留分中 (タール外)
1.	ナフタリン	6.48 (0.24)
2.	ジメチル・ナフタリン (混合物)	2.73
3.	フェナントレン	2.26
4.	クレゾール, およびクレジル酸	1.13
5.	アセナフテン	0.99
6.	フルオレン	0.94
7.	アントラセン	0.64
8.	フェノール	0.55 (0.40)
9.	カルバゾール	0.49
10.	フルオランテン	0.47
11.	1-メチルナフタリン	0.39
12.	2-メチルナフタリン	0.39
13.	キシレン (混合物)	0.33 (1.00)
14.	クリセン	0.33
15.	ピレン	0.25
16.	ジフェニレンオキシド	0.22
17.	クマロンおよびインデン	0.20 (1.26)
参考	ベンゼン	0.12(11.68)
	トルエン	0.09 (2.63)

* Encyclopedia of Chem. Technology, Vol. 13, 625 (1954) Interscience New York

などは3,000 t 位になるわけであるが、ほとんど利用されていない状態である。カルバゾールなども西独でゼロックス用の顕色材料の特許が出たりしているが実際はほとんど需要がない。タールの蒸留残はいわゆるタールピッチとして電極とか土木材料に使用されるので、コストが引合わないが無理に採取しないため、ピレンのような高沸点留分になると結構利用法はあっても、高価で他の原料からはどうしても得られないというような事がないと採取しないわけである。アセナフテンもナフタリン油という留分の中に先に述べたようにメチルナフタレンその他の物質と共存し、含量としてはフェナントレンの半分以下であるが、アントラセンなどよりは多い。しかし、アントラセンはアントラキノン染料として用いられるなど完全利用されているが、アセナフテンは前に述べたようなスレン系赤色染料としても一部利用されているが、日本の建築メ染料の需要がまず3,000 t 位であるからなかなか利用されるようにはならないであろう。

タール中間物の化学は今世紀の前半に行われたが、たとえばアセナフテンのハロゲン化は、5および5, 6位(Cl, Br) で行なわれ、ニトロ化は3, 5位, スルホン化は低温で5位, 高温で3位, アセチル化は5, 3位などで行なわれることが明らかになっている。ここで問題なのはアセナフテンのメチレンブリッジの被酸化性で、重クロム酸塩などの他、 PbO_2 , $Pb(OAc)_4$ などで酸化を受ける。ただ、有用なナフタル酸への酸化は必ずしも簡単ではなく、重クロム酸ソーダでいったんジキノンを得、再び重クロム酸ソーダでナフタル酸を得ている。その間、図4に示すような段階があるが必ずしもこのようにstepwise には行かない。アセナフチレンは最近アセナ

フテンをクロラニルで酸化して得られるが、当初はアセナフテン蒸気を鉄網と Ni 触媒上に通じて工業的に得られていたもので、ブタジエンなどの copolymer で分子量 15 万以上のものが得られる。

しかし、このポリマーは透明なものも得られず色もかっ色になり易い欠点があって実用化はされていない。アセナフテンはこのように酸化されやすいので酸化を伴う塩素化などの場合、当然のことながらメチレン基への塩素化、脱塩素化ならびに酸化による樹脂化などが起こってくる。たとえば 5, 6-ジクロルアセナフテンをさらに連続塩素化を塩化スルフルルを用いて高温で行なった際、生成したテトラクロル体をクロム酸酸化したところ、得られたものはジクロルナフタル酸で、この事は予想外に思われたものであった。

アセナフテンはヨウ素触媒を加えて SO_2Cl_2 と 0°C で反応させると 5 位、ついで 5, 6 位に入った塩素化合物が後者で 53% の収率で得られる。反応は図 5 のようなもので α 位置換体の他 ω 置換体が副生するが最近、クロマトグラフィーにより 3 位の置換体が得られたという報告がある。筆者も副生物をいろいろ処理し、別に ω 置換体を得たわけではなかったが、酸化により ω 置換体が当然で来たと考えないと説明のつかない塩素を含まない無水ナフタル酸が得られた。3-クロルアセナフテンの手掛りは当時の条件では全く得られなかった。ヨウ素を触媒に用いたのは Helv. Chim. Acta に Paillard が 1933 年にのせた報文のトレースであるが 88% 含水エタノールを溶媒に用いた場合、70% の収率で 5-クロル体の結晶が得られた。5-クロル体はアセナフテンより一般に有機溶媒によく溶け、当時カラムクロマトグラフィーは行われていなかったが、分留で比較的容易に分けられた。5-クロル体を分離した後、粘稠な液体が残りに、冷却すると樹脂状になる。これは 200°C 位になると脱塩素し、重合していることがわかる。ともかく酸化物の塩素含量は非常に少なく、図 5 の縦方向の経路を辿るものと思われる。ジクロル化の場合粘稠な副生物の生成はさらに激しくなり、5-クロル体のクロル化で 5, 6-ジクロルアセナフテンは 20% 程度の収率で得られるに留まった。副生する粘稠な物質はクロム酸酸化でやはり無水ナフタル酸のモノクロル体よりやや多い程度の塩素を含む酸化物を得ており、メチレンブリッジへの塩素の導入が、明らかに認められる。筆者はこのような樹脂状物質の生成がともかく塩素の酸化作用に伴って起こる以上、還元雰囲気の中で反応させて見てはどうかと考え、亜鉛末を溶媒中に加え、生成する塩酸により水素を発生させながら反応を行なって見た。その結果水酢酸、ベンゼンの沸点の反応で 50% 前後の収率でジクロル体を得た。亜鉛以外の金属および塩では、 ZnCl_2 はほとんど効果がなく、鉄粉を加え

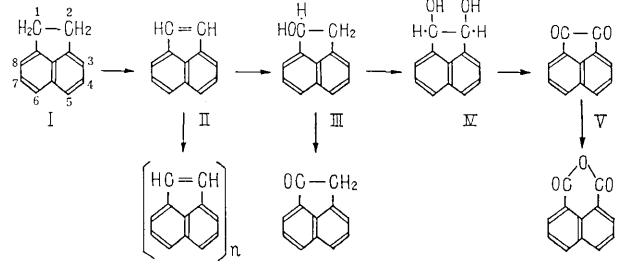


図 4

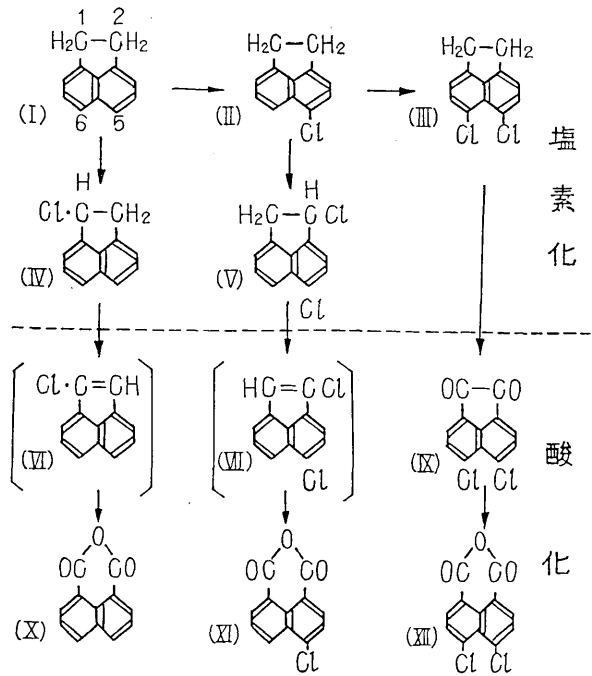


図 5

た場合、37% の収率を得た。なお 5-クロルアセナフテンをクロロホルム中 0°C で SO_2Cl_2 と一昼夜反応し、約 80% の収率でジクロル体を得た。

さらに興味があるのはジクロルアセナフテンからのトリクロルおよびテトラクロル置換である。アセナフテン核のジクロル基はペリ位に入っており、先に述べたベンゾアントロンとの非対称縮合にせよ、イミド同士の対称縮合にせよ、いずれなくなるわけであるが、第 3 の塩素は β 位に入り、縮合物の塩素誘導体の合成を期待できるわけである。

トリクロル化はこれまでの経験から 3 つの方法で行ったが、その第 1 はクロロホルム中で約 2~5% のヨウ素を触媒として塩化スルフルル SO_2Cl_2 と沸点で反応させる方法で、この場合生成物の Cl% は一定せずトリクロルからテトラクロル体と思われる生成物を得たがそのクロム酸酸化物は全部ジクロルナフタル酸で塩素化は ω 位で行われたことが明らかになった。つぎに同じくクロロホルム溶媒で 5% のヨウ素を加え、沸点で塩素を通し

生成物をメタノール-アセトン系溶媒で分離すると、難溶で m. p. 180~198°C の混晶と易溶で m. p. 95~109°C の混晶を得るに止った。この混晶をクロム酸ソーダで酸化するとトリクロル無水ナフタル酸を原料の 17.5% の収率で、またジクロル無水ナフタル酸を 54% の収率で得た生成物は別途合成で証明した (図 7)。

芳香族のハロゲン化の場合、触媒として Fe, Sb その他の遷移元素の塩化物が用いられるが、この場合もまず FeCl₃ を試みたが、これは樹脂状物質の生成が多く、また AlCl₃ なども同様で、SbCl₃ が最もよい結果を与え、 ω 置換体と β 置換体の混合物であるが最高 68% の生成物を得た。この物質は現在のように機器分析の発達している時代だともっとはっきり定量できると思うが、酸化物の Cl % によって ω 異性体と β 異性体を比較していた次第だが、現在のように機器分析の時代でも誘導体に移行させて生成物を確認するということが行なわれている。この場合一番問題なのは当然の事だが含まれている異性体、たとえば芳香族スルホン酸などをベンジルチウロニウム塩などというものにして確認するが、異性体のそれぞれの誘導体へ変化する収率が同じであることが条件で、ベンジルチウロニウム塩などという妙なものが研究されたのは結晶性がよく融点をはっきり出るといふこともあるが定量的といふことも一つの要素である。クロム酸酸化の場合などはかなり定量的に回収できない部分ができる。母液をアルカリ性にして酸化クロムを沈澱させ、母液を濃縮してまた塩析するのだがナフタレン環の開環まで起っているのが物質収支を合せることができず大分苦労した。

ω , β トリクロル混合物を KCN と処理し、

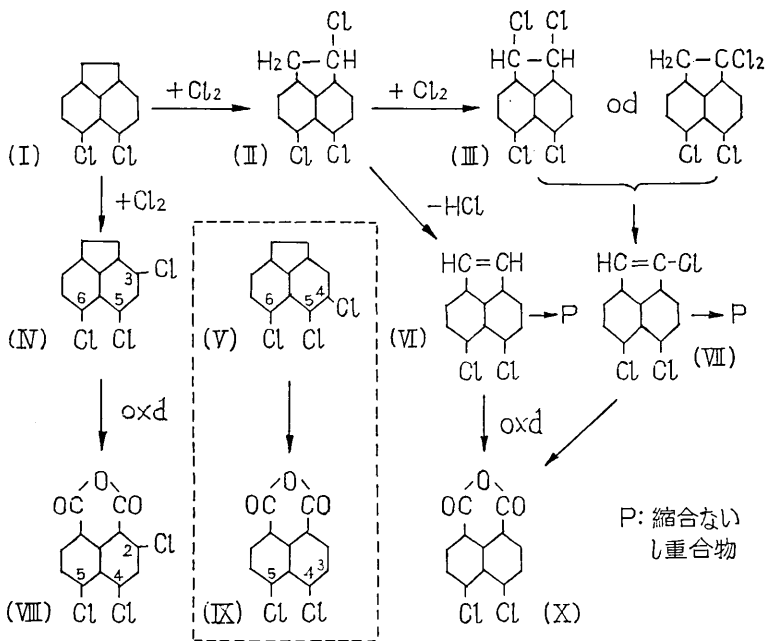
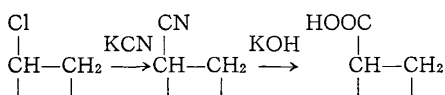


図 6

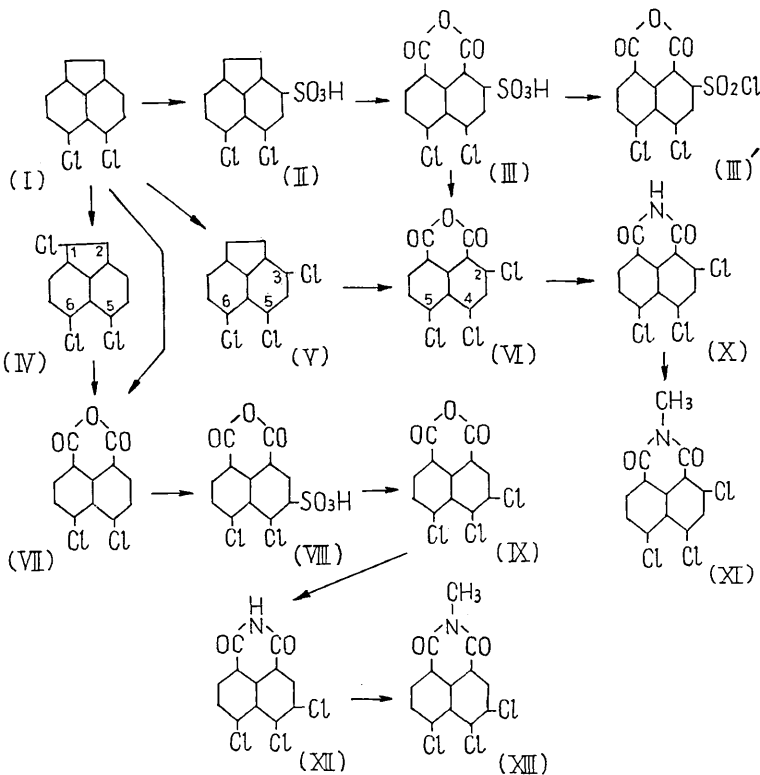


図 7

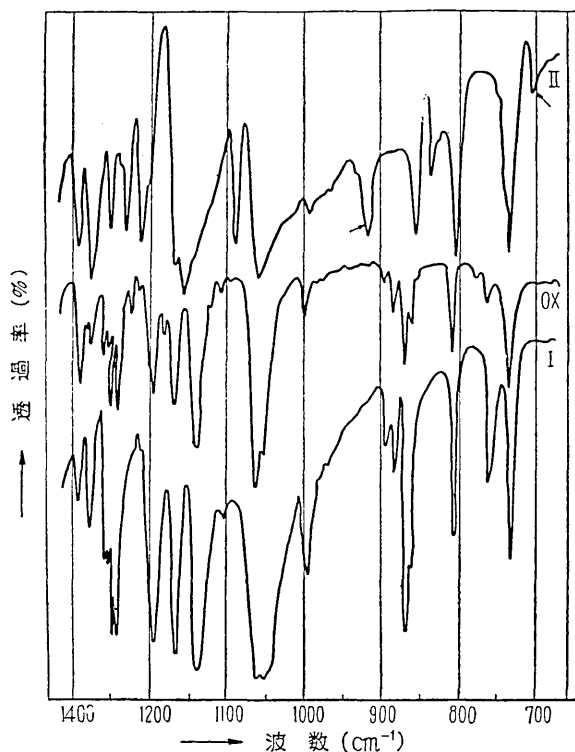
のような誘導体とし、KOH と煮沸して除き、不溶分から純粋な 3, 5, 6-トリクロルアセナフテンを得た。3, 5, 6-トリクロル体であることは図 7 の V の酸化により得られる生成物 VI が 5, 6-ジクロルアセナフテン-3-ス

ルホン酸を経て得られたものと一致したことから明らかに証明された。図8に2, 4, 5-および3, 4, 5-トリクロル無水ナフタル酸の赤外吸収スペクトルを示すが、 SbCl_3 によるトリクロル化で得た物質の酸化物中からジクロル体を除いた物質が2, 4, 5-トリクロル体であることが認められる。

ナフタル-N-メチルイミドのハロゲン誘導体の合成はいったんイミドとしてメチル化する方法、およびメチルアミン溶液を用いる両法がある。4-クロルナフタル酸のイミドは4-クロル無水ナフタル酸を10%アンモニア水と煮沸して得られる。これをKOHでイミドカリとし、O-ジクロルベンゼン中でP-トルエンスルホン酸メチルと煮沸し、メチルイミドを得た。また、4-クロル無水ナフタル酸を10%メチルアミン水溶液と煮沸しても好収率でN-メチルイミドを得た。4, 5-ジクロル体になるとイミド化がやや困難で28%アンモニア水または20%メチルアミン水溶液と反応させてそれぞれイミド、メチルイミドを得た。2, 4, 5-および3, 4, 5-トリクロル無水ナフタル酸の場合は両者でメチルイミド化の事情がやや異なる。2, 4, 5-トリクロル体ではメチルアミンとは反応せず、20%アンモニア水でイミドとし、そのイミドカリをP-トルエンスルホン酸と反応して、メチルイミドを得た。3, 4, 5-トリクロル体では10%メチルアミンによりメチルイミドが得られた。

4-クロルナフタル-N-メチルイミドとベンゾアントロンの縮合は筆者の仕事のように評価され、Pergamon Press で出している Venkataraman の Synthetic Dyes にも紹介されているが、これは second name になっている永井芳男教授の発想である。もっともこの染料自身はIGでアセナフテンアクリル酸とメチレンアントロンから数次の過程を経て合成されたものであるが、このような縮合による方法は始めてのものである。永井教授は牧教授の下でイソピオラントロンの仕事をされていたが、イソピオラントロンは、ベンゾアントロンとその3-ハロゲン誘導体から得られるイソジベンゾアントロルの閉環でも得られるが、常法としては3-クロルベンゾアントロンのアルコール、フェノール、KOH 混合相中における反応が最も収率が高い。これはKOHによるC=O基のエノール化により4位に lone pair を生成し、脱ハロゲンした3位の電子空位と反応するためと考えられる。

ナフタルイミドはKOHと融解することにより200°C以上で漸くペリレンテトラカルボン酸ジイミドを生成するが120°Cでは全く反応しない。しかしN-メチル体では107°Cですでに4位ハロゲンの脱離に伴うスレン Red GGの生成が認められる。これが図9の組合せをと



I 2, 4, 5-トリクロル無水ナフタル酸
II 3, 4, 5- "
Ox アセナフテン・トリクロル置換体の酸化物
↑印 3, 4, 5-トリクロル無水ナフタル酸の他の無水ナフタル酸クロル誘導体と異なる吸収

図8 トリクロル無水ナフタル酸の赤外線吸収スペクトル

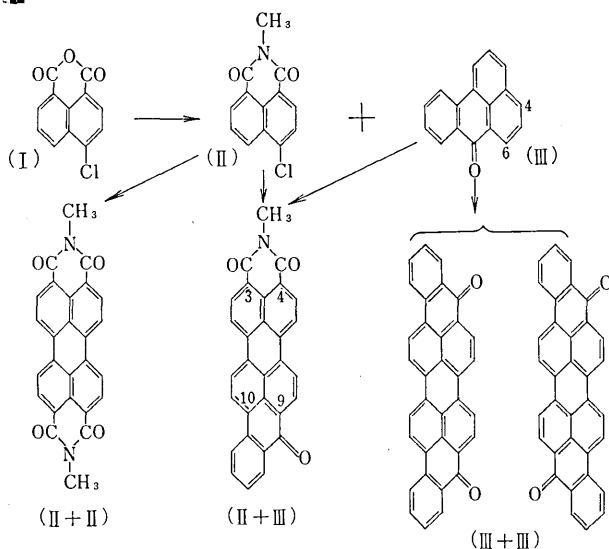


図9

り、ナフタル-N-メチルイミドと3-クロルベンゾアントロンの組合せをとらなかった理由である。このベンゾイレンペリレンジカルボキシ-N-メチルイミド A と名付けられる物質は融点はないが、濃硫酸中で特有の発色があり、692, 554 nm に吸収極大があり、Red GG の

594, 554nm, イソビオラントロンの 735, 665nm, ビオラントロンの 748, 580nm とははっきり区別ができる。(図10)この辺の領域では吸収精度がよく, N分析などに比べてはるかに純度の確認が容易である。この場合, 不純物は他の副生する可能性のある染料ではなく, >N-CH_3 が分解して >O となるものと思われる。

これら4種の染料の色調は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 溶液中での吸収極大がより正確で, Red GG は赤, B-P A 型は赤紫, ビオラントロン, イソビオラントロンは紫である。(図11)一般にスレン染料はあまり冴えた色とはいえないが, ただ日光堅ロウ度は B-P A 型は 7~8 級である。Red GG は 7 級, イソビオラントロンは 4~5 級, ビオラントロンは 8 級という所で, 日光に強いのが特徴で, 顔料としての用途はなお期待されるわけである。

この新しい色素の正体がかなりつかめて来たのでつぎにこの物の収率を高める努力をした。イソビオラントロンの場合バットになる(ハイドロサルファイトに溶ける)が A 型と異なる B 型色素(図 12, VII)が 120°C で A の倍量位できたが, この場合もベンゾアントロンの4位のつぎに親核反応性の強い6位とメチルイミドの4位が反応して B 型ができると考えられる。この色素は生成物のベンゼン可溶, メタノール不溶分をハイドロサルファイト 1% 溶液と 65° に加温, 可溶分を空気酸化して得たものだが, 濃硫酸呈色は暗青色で, 特定な吸収はなく, 染料の色は灰紫色である。ナトリウムエチラートによる 95°C の反応では目的物 A 型が 29% 収率, B 型が 20% 収率, 107°C では A 型 32% に対し, B 型が 34%, *n*-ブチルアルコール中でナトリウムブチラートと 130°C , 2時間の反応では A 型が 61%, B 型が 15% になった。なおナトリウムブチラートと 125°C でベンゾアントロンを4時間反応させたが, 24%のベンゼン不溶分はビオラントロン, イソビオラントロンのいずれでもなく, またメチルイミドのみの場合は 11% の収率で Red GG を得た。共縮合の場合, この Red GG は認められなかった。同分子間で起り得る縮合反応が異分子の存在でなぜ全く禁止されたのか興味ある問題である。

A 型色素の IR(nujol) を図 13 に示すがジベンゾアントロン系に近く, Red GG のみに認められる $1,050\text{ cm}^{-1}$ (N-CH_3 ?) の吸収はともかくとしてジベンゾアントロンとそのイソ型のそれぞれにのみある特性吸収を A 化合物が併有することは興味がある。

4,5-ジクロル無水ナフタル酸のメチルイミドとベンゾアントロンの縮合も同じ化合物の合成が期待されるが, B型化合物の生成経路が当初考えたようなものであればモノクロル誘導体の場合は脱水閉環のみであるが, ジク

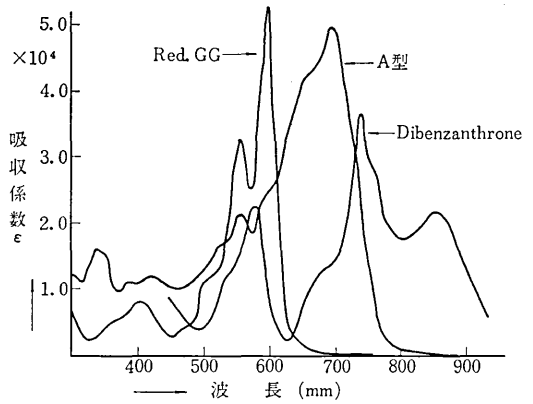


図 10

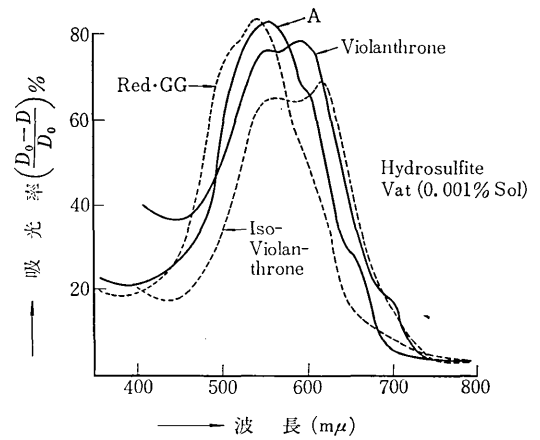


図 11

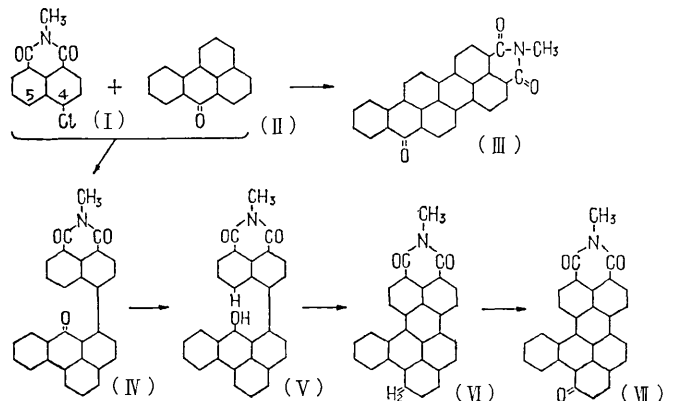


図 12

ロル体の場合脱塩素の段階が加わるだけ B 型化合物の生成は阻害されると考えられる。実際ナトリウムエチラートの反応では 4-クロル体の場合 27°C の反応で A : B が 38 : 25 であるのに比し, ジクロル体を用いた場合 34 : 17 と B 型化合物がかなり減少した。

2,4,5-および 3,4,5-トリクロル無水ナフタル酸の N-メチルイミドの場合は, ペリレン核にハロゲンの導入された縮合物の生成が期待され興味がある, しかし, 2,

4,5-異性体の場合、ナトリウムエチラートでの縮合では A 型化合物は 4 時間で 5% 程度でハロゲンは全く含まれていない。3, 4, 5-トリクロル体の場合、ナトリウムエチラートによる 107°C, 30 分の反応で、A 型収率は 13.4% であるが、Cl % は 6.73% であった。(理論値 7.52%)

この両者の差を検討するために、つぎにこれら N-メチルイミドとベンゾアントロンの反応の際のハロゲンの脱離率を検討

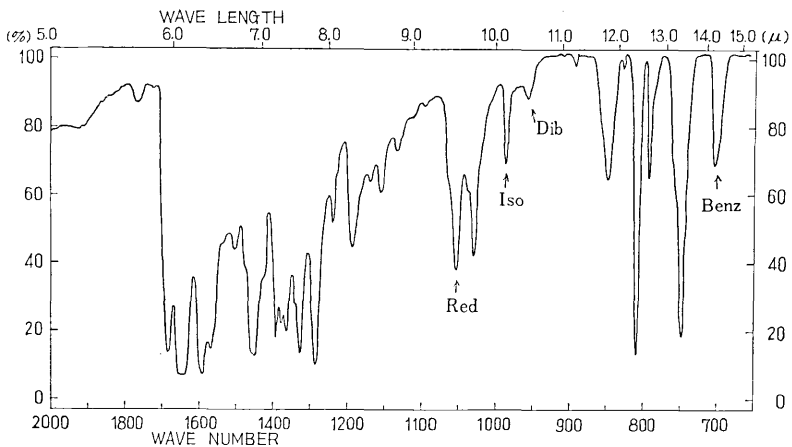


図 13

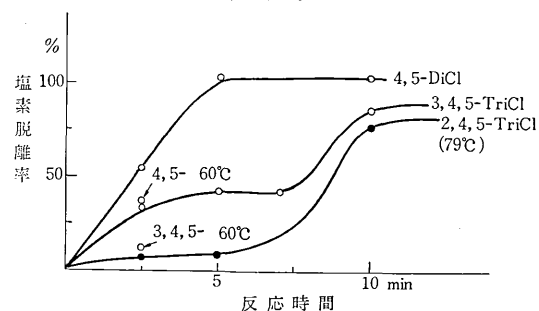


図 14

した。無水エタノールにこれらの混合物を沸点で完全に溶解し、これに反応時と同じ量比のナトリウムエチラートを加え、10 分まで反応させ、図 14 の値を得た。2, 4, 5-トリクロル体の脱塩素が 3, 4, 5-体に比しおそいことを示している。

3, 4, 5-トリクロル無水ナフタル酸イミドの場合 4, 5 位いずれの Cl が脱離して縮合体ができるか興味ある

問題である。図 15 の VI→VII の経路で 1-クロル体が得られたことが証明されたが、それは図 16 のように 3, 5-ジクロルナフタル-N-メチルイミドを作り、縮合して同じ化合物を得たからである。この結果、3, 4, 5-トリクロルナフタル酸メチルイミドとベンゾアントロンの反応で最初に塩素のとれる位置は隣にハロゲンのない 5 位であることが証

明された。なおこの反応で得た 1-クロル体のバット溶液を A 型物質と比較したが約 20 nm 深色に移り、色も鮮明度を増している。

ペリレン系染料では N-メチル基などと同時に N-ア

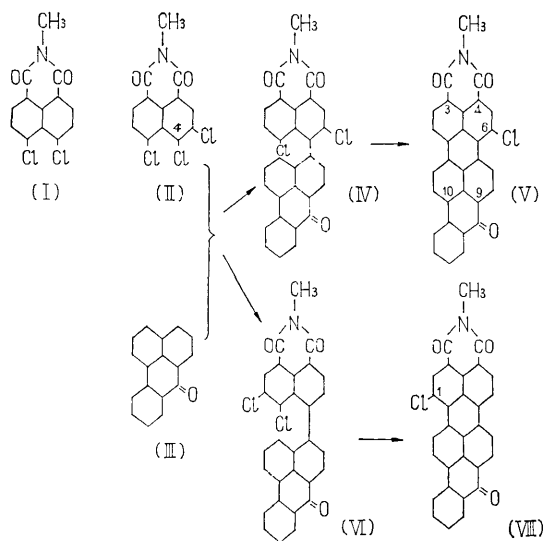


図 15

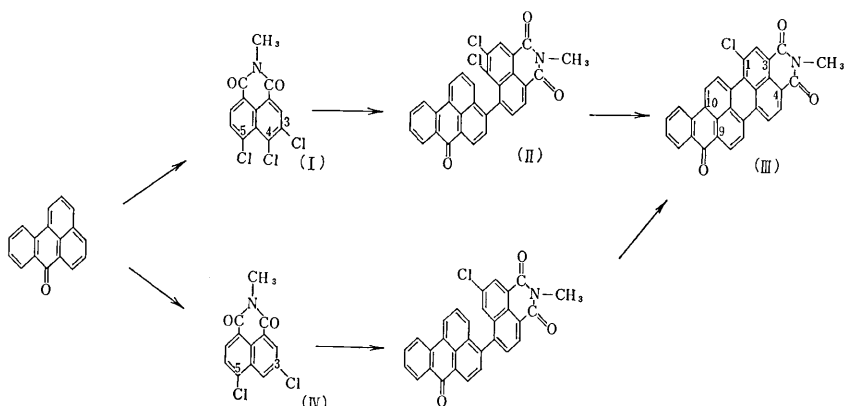



図 16

リール (N-アニシル基その他)、基をいろいろ変えて種々の色調の染料を作っており、牧教授なども O-フェニレンジアミンと反応させて Acenaphthene Violet という紫色で日光堅ロウ度 8 級という染料を作っている。こ

表2 4-クロルナフタル-N-アルキルイミド類とベンゾアントロンとの縮合結果 (原料混合物 1,000 g)

No.	R	温度 (°C)	アルカリ不溶分 (g)	アルカリ不溶分組成			可建分 (%)	A堅色素** 収率 (%)
				MeOH可溶分 (%)	ベンゼン可溶分 (%)	ベンゼン不溶分* (%)		
1	CH ₃	106	0.892	41.4	31.1	27.5	55.5	28.4
2	"	130	0.921	23.6	15.0	61.4	—	61.5
3	C ₂ H ₅	106	0.937	21.4	44.3	34.3	65.0	35.0
4	"	125	0.823	37.0	33.1	29.9	—	30.6
5	n-C ₃ H ₇	106	0.930	38.4	36.2	25.4	66.8	25.7
6	n-C ₄ H ₉	"	0.972	48.9	26.2	24.9	47.8	25.1
7	iso-C ₄ H ₉	"	0.905	41.2	45.4	13.4	51.2	13.7
8		"	0.937	73.5	21.1	5.4	21.2	5.4

* 粗 A 型色素 (III).

** 図1の反応にもとづく III の対理論収率.

表3 4-クロルナフタル-N-アリールイミド類とベンゾアントロンとの縮合の結果 (原料 1.00 g, 反応時間 2hr)

No.	R	温度 (°C)	アルカリ不溶分 (g)	アルカリ不溶分組成			可建分 (%)	脱離塩素 (%)
				MeOH可溶分 (%)	ベンゼン可溶分 (%)	ベンゼン不溶分 (%)		
1	フェニル	140	0.640	77.5	22.5	0.0	21.5	19.0
2	o-トルイル	106	0.878	75.3	24.7	0.0	—	62.3
3	"	125	0.972	66.7	33.3	0.0	26.8	96.1
4	p-トルイル	106	0.818	96.7	3.3	0.0	—	—
5	"	125	0.765	88.7	11.3	0.0	8.2	—
6	o-アニシル	106	0.807	73.0	27.0	0.0	—	68.1
7	"	125	0.875	71.0	28.1	0.0	5.6	69.5
8	p-アニシル	106	0.605	92.0	8.0	0.0	—	—
9	"	140	0.710	76.1	21.5	2.4	7.2	—
10	α-ナフテル	125	0.947	44.6	45.3	10.1	13.4	96.3

のような例もあるので、この系についてもアルキルイミド、アリールイミドを種々作って、それとベンゾアントロンとの従来の縮合反応を行なった。ここで合成したものは、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、*o*-トルイル、*o*-アニシル、*p*-アニシル、 α -ナフテルなどで、脂肪族鎖長の増加に伴い融点は下がる。収率は *n*-ヘキシル体が 59% を除いては 70% 以上であった。*N*-アリールイミドもそれぞれのアミンとアルキルアミン同様の方法で反応させた。

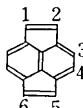
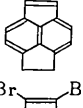
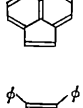
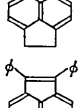
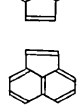
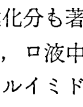
	<i>N</i> - ϕ	<i>N</i> - <i>o</i> -トルイル	<i>N</i> - <i>o</i> -アニシル	<i>N</i> - <i>p</i> -アニシル	α -ナフテル
融点 (°C)	242	207	229	228	278
収率 (%)	89	95	77	97	43

いずれも結晶性がよく収率もよいが、 α -ナフテルイミドは原料の分離がやや困難で収率が低下した。

縮合反応はベンゾアントロンの 6 倍量の Na とアルコールでアルコール溶液を作り、原料の等モル混合物を加え、従来の方法で 2 時間縮合させ、メタノールで抽出した後、ナトリウム-ハイドロサルファイト溶液で建化、ベンゼン不溶分は粗製 A 型色素であるから建化分の % からベンゼン不溶分を除いたものが B 型色素である。*N*-アルキル体の場合、A 型は炭素の増加に伴って減少する (表 2)。色調は *n*-ブチル体においてはより鮮明になっている。

アリールイミドとの縮合の場合、A 型は全く生成せず

表4 NMR スペクトル (τ 値)

	1・2	3	4	5・6
	3.99	3.48	3.48	3.99
	2.96	2.35	2.68	6.51
		3.40	3.43	3.89
		2.31	2.65	6.53
		3.39	3.39	3.94
	3.12	2.59	2.72	

建化分も著しく少ない。反応の進行の一端を検討するため、ロ液中の Cl イオンを測定した結果、たとえばフェニルイミドでは脱離塩素は 19% でほとんど反応が進んでいないことがわかった (表 3)。2, 4, 5-トリクロルナフタル酸の *N*-メチルイミドの場合は A 型縮合物は得られないで脱塩素反応は 30 分でほとんど終了している。

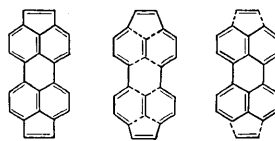
またナフテン系のシクロヘキシルイミドの場合も建化分は 21% であった。ただのナフタリイミドも反応しないので electron donor が必要と考え、フェニル基にメトキシ基を導入するような試みも無効であった。溶解度の高いイソブチルイミドなどの A 型生成率の低いことから溶解度の問題でなく芳香族基の持つ根本的な問題であろう。

最後にアセナフテンから得られる興味ある周辺 $4n\pi$ 系反芳香族性化合物ピラシレンの合成とその NMR について紹介したい。よく知られているように周辺に $(4n+2)$ コの π 電子をもつ環状化合物では環の外側にあるプロトンは低磁場に、環の内側にあるプロトンは高磁場にあり、磁氣的に誘起された反磁性環電流の存在を示し、芳香族性をもつという。一方周辺 $4n\pi$ 電子系化合物では内側のプロトンが低磁場に、外側のプロトンが高磁場に、すなわち常磁性環電流効果が存在し、反芳香族化合物と考えられる。これまで周辺 $4n\pi$ 電子系化合物はいくつか合成されているが、このピラシレンもその試みの一つでこの化合物が電子的に (ナフタレン+2×二重結合) に近いのか、(周辺 12π 電子系+環内二重結合) に近いかは興味ある問題である。つぎに、

ピラシレン、そのジヒドロ体およびそれぞれのジブロム、ジフェニル体の NMR 化学シフトを表 4 に示す。ここでわかるようにピラシレン類の SP^2 炭素上のプロトンはジヒドロ体の対応するプロトンに比べ著しく高磁場にある。このことはアセナフテンの電子構造が (ナフタレン+二重結合) に近いのに対し、ピラシレンでは環内ビニル基が環状 12π 電子系をひきしめている構造と考えられ、常磁性環電流効果が存在すると考えられる。

われわれは現在図のようなジアセペリレンと名づけた多環化合物を合成しているが、2つの二重結合がペリレン核に対しどのような影響を与えるか、すなわち (ペリ

レン+2×二重結合) と考えられるか (周辺 20π 電子系+2×二重結合) と考えられるか興味ある問題である。



付記

本稿は故後藤信行教授が生前に行われたアセナフテン関係の研究を中心に大学院講義用に作られたものでありますが、極めて示唆に富み、貴重な資料でありますので、中島利誠研究員、小川昭二郎助手、李章鎬技官が多少手を加え、解説の形式にしたものであります。

(1973年10月9日受理)

参考文献

- 1) 後藤, 永井: 工化 55, 505 (1952)
- 2) 後藤, 永井: 工化 55, 606 (1952)
- 3) 後藤, 永井: 工化 57, 236 (1954)
- 4) 後藤, 永井: 生産研究 6, 43 (1954)
- 5) 後藤, 永井: 生産研究 6, 291 (1954)
- 6) 後藤, 永井: 工化 58, 50 (1955)
- 7) T. Ishiguro, T. Chiba, N. Gotoh: Bull. Chem. Soc. Japan 30, 25 (1957)
- 8) 後藤, 永井: 工化 61, 1271 (1958)
- 9) 後藤, 永井: 工化 62, 699 (1959)
- 10) 後藤, 永井: 工化 62, 703 (1959)
- 11) 後藤, 永井: 工化 64, 1222 (1961)
- 12) 後藤, 永井: 工化 64, 1226 (1961)
- 13) 後藤, 永井: 工化 67, 152 (1964)
- 14) 後藤, 永井: 工化 70, 217 (1967)
- 15) 永井, 後藤: コールコール 15, 427 (1963)
- 16) Kitaigorodskii: J. Phys. Chem. (USSR) 21, 1085 (1947)
- 17) L. A. Carpivo et al.: J. Org. Chem. 29, 2824 (1964)
- 18) B. M. Trost et al.: J. Am. Chem. Soc., 93, 737 (1971)

