

3,6'-および3,8'-ジベンゾアントロニルの 合成とそのB型縮合

Syntheses of 3,6'- and 3,8'-dibenzanthronyl and their B Form Condensation.

故後 藤 信 行*・李 章 鎬*

Nobuyuki GOTOH and Jan Ho Li

ベンゾアントロンの KOH 融解によって得られるピオラントロン (I) は堅ろうな青紫色建染メ染料として工業的製品はインダンスレン・ダークブルー BO と呼ばれインダンスレン建染メ染料の重要な一部分をなしている。

I の合成の際副生成物としてイソピオラントロン (II)

とはまったく異なる物質としてヒドロサルファイトに難溶で、少なくとも 1 個のカルボニル基を有する一種の灰色建染メ染料として暗紫色色素のピオラントロン B が得られる。

牧、永井¹⁾らは 6-フェニルベンゾアントロンの KOH 融解ではこの種の B 型副生物が生成しないことからピオ

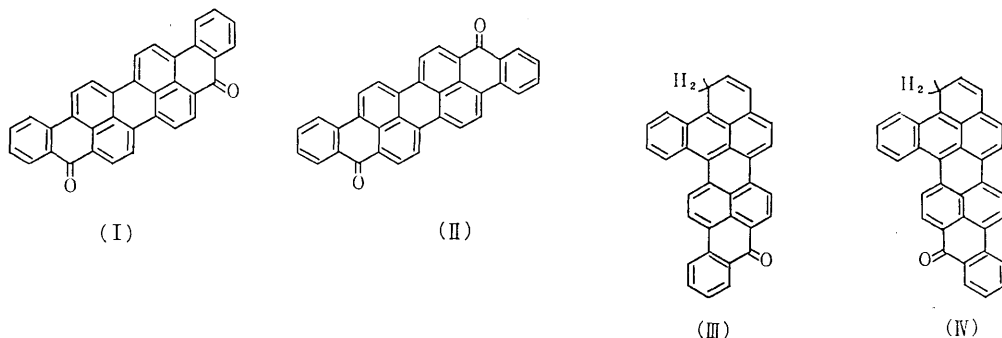


図 1 ピオラントロン類

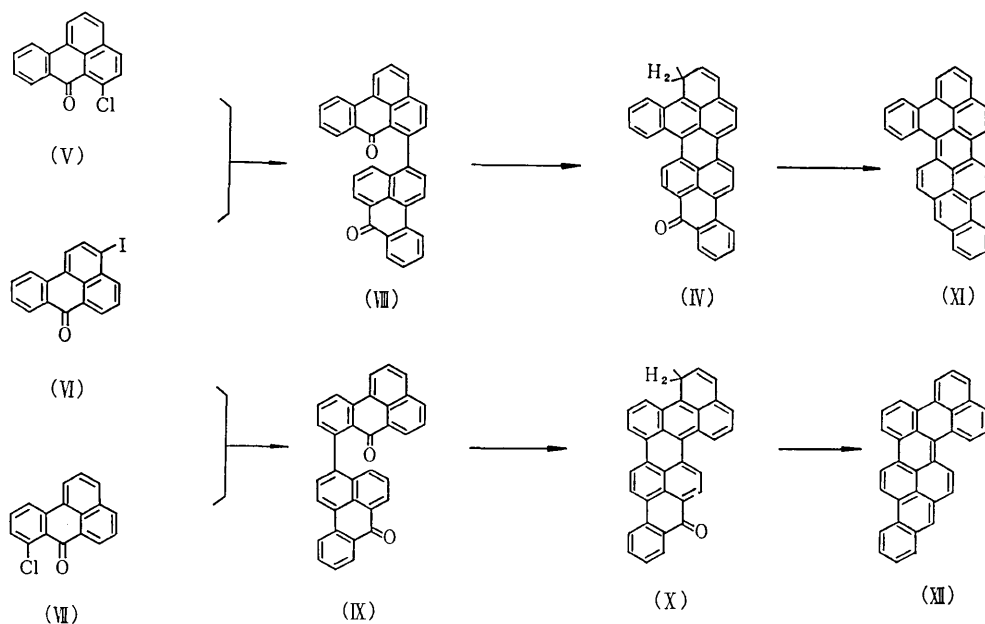


図 2 ピオラントロン B 型化合物の合成

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

研 究 速 報

ラントロンBの構造はベンゾアントロン核の6位に結合を有する様なIVの構造を推定した。

また、井口²⁾らの研究によって、このピオラントロンB型化合物が有機半導体として室温で $\rho_{15}=6.9 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ でピオラントロンの値 $\rho_{15}=1.1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ に比べ非常に低い比抵抗を有し、さらには強い常磁性を示すことから、遊離基としての存在が実証され、ラジカル重合開始剤としても有効であるという興味ある物性が示めされた。

一方青木³⁾らの詳細な研究によって3-ハロゲンベンゾアントロンのアルカリ融解によりイソピオラントロン(II)生成の際にも同様な副生物としてOH基を持つB型化合物が得られたがこのものの母核は前述のピオラントロンB型化合物とは異なる物質であることからイソピオラントロンBとし、さらにこれら化合物を亜鉛末還元してピオラントロンB、イソピオラントロンBとして比較、検討したがいずれがIII、IVであるか炭素骨核の絶対配置の決定までにはいたらなかった。

その後、前川⁴⁾らのX線解析の結果、ピオラントロンBの構造がIIIであることが明らかにされた。最近、筆者らはベンゾアントロンと3-ブロムベンゾアントロンのナトリウムアニリド縮合生成物をクロマト精製する際、目的物の3,4'-ジベンゾアントロニルの外に未知のジベンゾアントロニルを得た。これは当初4,4'-ジベンゾアントロニルであろうと推定していたが、そのアルカリ融解による生成物がピオラントロンB型化合物とまったく同じ染料物性を示すことから、この中間物が3,6'-ジベンゾアントロニル(VIII)とそのブロム誘導体の混合物であることが明らかとなった⁵⁾。今回われわれは芳香族多環化合物のUllmann反応に関する研究の一環として3-ヨード、6-クロル、8-クロルベンゾアントロン類のUllmann反応によりB型化合物の前駆物質とでもいふべき標題の化合物を合成し、別途合成的手法によりB型化合物の構造を確認するとともに文献未記載のB型類似化合物を合成したので報告する。

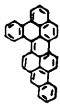
すでにわれわれは8-クロル⁵⁾、11-クロル⁶⁾、10-クロル⁷⁾、3-ヨード⁸⁾、9-ヨードベンゾアントロン⁸⁾類のUllmann反応により8,8'-、11, 11'-、3,3'-、9,9'、3,9'-ジベンゾアントロニルを得たことについて報告しているがUllmann反応を用いる3,8'-および3,6'-ジベンゾアントロニルの合成についての報告はない。

われわれは、まず1-クロルアントラキノンのグリセリン縮合により得た6-クロル、8-クロルベンゾアントロンを文献9)の方法に準じて活性化した銅粉を用いナフタレン中で反応を行い、粗生成物をアルミナによるカラムクロマトグラフィーにより分離、精製して既知化合物の6,6'-および8,8'-ジベンゾアントロニルを合成し、同定に用いた。同様に6-クロルベンゾアントロンと3-ヨードベンゾアントロンの等モル混合物を前述同様まったく同じ反応条件下で非対称Ullmann反応を行い目的とする3,6'-ジベンゾアントロン(VIII)を33%の収率で得た。しかしこの場合各ハロゲンベンゾアントロンの単独で縮合した対称型の6,6'-および3,3'-ジベンゾアントロニルも少量得られるがいずれも前述で得たものと同一であった。

つぎにVIIIをエタノール性水酸化カリウムによりアルカリ閉環してIVの構造を有するB型化合物を得た。閉環前のVIIIの硫酸呈色が赤色なのに比べIVは灰黒色の特異な硫酸呈色を示すので容易に区別することができる。その後IVを塩化亜鉛、亜鉛末融解で環元を行い、暗赤色針状結晶の母核炭化水素(XI)を得た。XIのMassスペクトルは分子量と同じ426の親ピークを有し、元素分析値も計算値とよく一致する。また合成経路的にも妥当な構造と考えられる。

一方文献3)に準じカリ溶融よりピオラントロンBとイソピオラントロンBをそれぞれ合成し、さらに前述同様亜鉛末融解で還元を行い、ピオラントロンBとイソピオラントロンBを得てXIと比較、検討した。その結果UV、IR吸収スペクトルが表1、図3に示すようにイソピオラントロンBとXIが一致した。このことによりイソ

表1 ピオラントロンB, イソピオラントロンB, XIの紫外吸収スペクトル

	$\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_6}$ ()内 $\epsilon \times 10^4$								
violanthrene B	307 (45.8)	318 (48.1)	335 (34.9)		363 (44.2)	414 (19.7)	450 (37.4)	483 (53.9)	518
isoviolanthrene B	307 (72.3)	324 (30.3)	339 (49.4)	357 (72.9)	390	414 (21.2)	440 (49.4)	470 (74.6)	518 (4.7)
	307 (42.7)	324 (22.9)	340 (27.4)	357 (39.3)	387 (13.7)	414 (13.7)	441 (29.1)	470 (41.0)	520 (10.1)

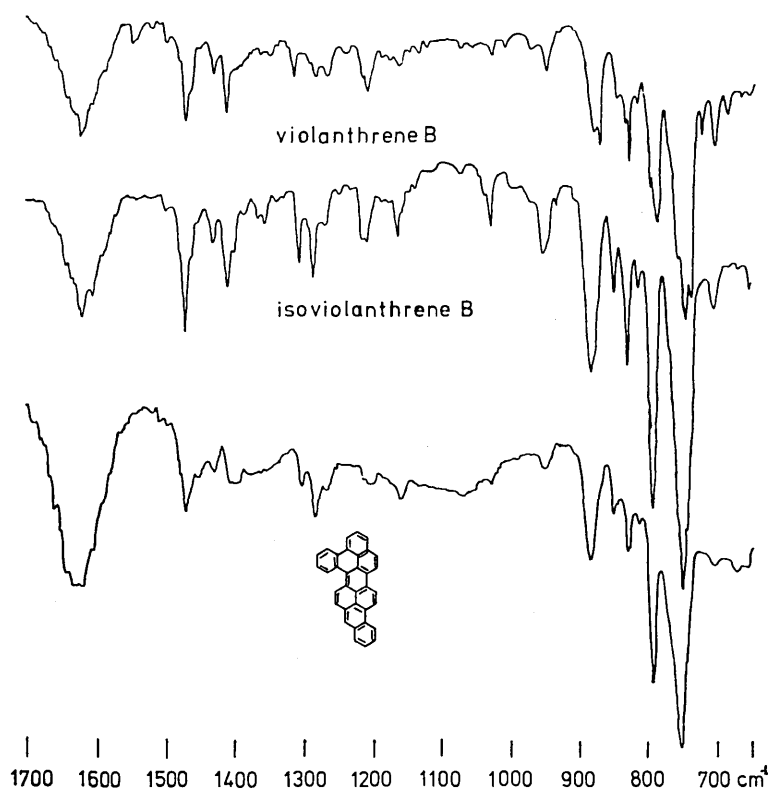


図3 ビオラントレンB, イソビオラントレンB, XIの赤外吸収スペクトル

ビオラントロンBはIVの炭素骨核を有しビオラントロンBは残りのIIIの構造と考えられる。これは前川らの構造決定と同じ結果である。

しかし従来得たイソビオラントロンBはIVの構造にさらにOH基が導入されたものと推定されるのでここで得たIVは文献末記載の新化合物である。

同様にVIIIの異性体であるIXをエタノール性水酸化カリ処理によりB型類似化合物Xを得た。これを亜鉛末融解することによって同様な母核炭化水素XIを得た。

終りに今まで副生物から得られたビオラントロン系B型化合物をハロゲンベンゾアントロンのUllmann反応, アルカリ閉環により容易に, しかも純粋に得られることは非常に興味深く, IVとその類似化合物XのビオラントロンBに対する電導性, 常磁性等の物性の比較, 検討はもう一つの興味ある研究対象と思われる。

(実 験)

1) 8-クロルベンゾアントロン(VII)のUllmann反応

VII 300 mg をナフタレン 1 g, 活性化銅粉 500 mg と 240°C で3時間かきませたのち, 反応混合物を 300 ml のクロルベンゼンで抽出, 溶媒を減圧留去し, さらにナフタレンを減圧昇華したのち, 残留物を 100 ml のジク

ロルベンゼン (PhCl₂) に溶解, 銅粉を口別した後, 口液を $R_f=0.66$ (ベンゾアントロン-PhCl₂) に失活調整したアルミナ 700 g をつめた内径 6 cm のカラムに注加し, PhCl₂ 展開, 上層から 8,8'-ジベンゾアントロニルを得た。黄色結晶 211 mg (収率 81%)。mp 370~373 (文献値 386~8°)

2) 6-クロルベンゾアントロン(V)のUllmann反応

V 211 mg, ナフタレン 1 g, 前項で用いたものとまったく同じ活性銅粉 250 mg を 240°C で 2 時間かきませ, 前項とまったく同様にクロマトグラフィー分離し, 上層から縮合物 6,6'-ジベンゾアントロニルを得た。黄色結晶 107 mg (収率 58%)

3) 3-ヨードベンゾアントロン(VI)と8-クロルベンゾアントロン(VII)の混合物のUllmann反応

VI 285 mg, VII 211 mg の等量混合物を前項で用いたものとまったく同じナフタレン 1 g, 銅粉 500 mg を用いて, 同じ反応条件で反応させ, 生成物のクロマトグラフィー分離を行った。この場合 $R_f=0.67$ (ベンゾアントロン-PhCl₂) に調整したアルミナを用い上層から 3,3'-ジベンゾアントロニル, 3,8'-ジベンゾアントロニル (IX), 8,8'-ジベンゾアントロニルの順でクロマトグラムを得た。これを前項と同様, PhCl₂ により溶離して既

研 究 速 報

知物質の 3,3'-ジベンゾアントロニル 5.5 mg (収率 1%), 8,8'-ジベンゾアントロニル 24 mg (収率 13%) のほかに 3,8'-ジベンゾアントロニル (X) と見なされる mp 338~340° の黄色粉末状結晶 183 mg (収率 50%) を得た。この物質のマススペクトルは親ピークが分子量の 458 と一致し、またこの物質が混融、IR スペクトリにより 3,3'-ジベンゾアントロニル、8,8'-ジベンゾアントロニルとまったく異なること、元素分析値がジベンゾアントロニルのそれと一致することから 3,8'-ジベンゾアントロニルであることを確認した。

4) 3-ヨードベンゾアントロン (VI) と 6-クロルベンゾアントロン (V) の混合物の Ullmann 反応

VI 285 mg, V 211 mg を前項 3) で用いたものとまったく同じ試薬、同じ反応条件で反応を行い常法によりクロマト処理を行った結果クロマト上層より 3,3'-ジベンゾアントロニル 5.5 mg (収率 3%), mp 422~423, 3,6'-ジベンゾアントロニル (VIII) 121 mg (収率 33%), mp 344~346°, 6,6'-ジベンゾアントロニル 9 mg (収率 5%) mp 326~329°C を得た。

5) 3,6'-ジベンゾアントロニル (VIII) のアルカリによる B 型縮合

エタノール 3 ml に水酸化カリウム 3 g を加え 125~140°C で融解し、前項 4) で得た VIII 100 mg を加え、その温度で 2 時間かきまぜる。反応混合物は茶色から紫色に徐々に変る。反応混合物を水 300 ml で溶解し水溶液に 4 時間空気を通して酸化し、沈殿物を口別して灰紫色粉末 95 mg を得た (収率 98%)。硫酸呈色縮合前赤色、縮合後灰黒色。

6) 3,8'-ジベンゾアントロニル (IX) のアルカリによる B 型

縮合

前項 5) と同様にして水酸化カリウム 10 g, エチルアルコール 10 ml, IX 500 mg より灰紫色生成物 463 mg (収率 96%) を得た。

7) アルカリ閉環 B 形化合物の亜鉛未還元

前項 6) で得た B 形化合物の 450 mg, 亜鉛粉末 500 mg, 塩化亜鉛 5 g, 塩化ナトリウム 1 g を加え、260~280°C で 30 分かきまぜる。反応混合物を 300 ml の水中に注入し沈殿物を口別、乾燥する。このものに水 100 ml, 塩塩酸 30 ml を加え、かきまぜながら 1 中夜放置した後、口別、乾燥する。粗生成物をクロルベンゼンの展開剤としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行い mp 265~270 の複色結晶 284 mg (収率 66%) を得た。

(本研究に協力された当時東京理科大学派遣研究生、岡田健司君、研究生向幸子嬢に感謝致します。)

(1973 年 7 月 2 日受理)

参 考 文 献

- 1) 牧: 工化, 35, 1441 (1932), 38, 1390 (1935)
牧, 永井: 工化, 37, 213, 216, 493 (1934)
- 2) 井口洋夫: "有機半導体", p. 72, 槇書店 (1964)
赤松秀雄ら: 日化第 13 年会講演 (1960)
- 3) J. Aoki, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1817, 1820
- 4) 前川: 東京大学博士論文 (1968)
- 5) 後藤, 李章鎬, 時田: 有合化, 28, 937 (1970)
後藤, 李章鎬, 時田: 生産研究, 22, 404 (1970)
- 6) 永井, 後藤, 小川: 有合化, 28, 930 (1970)
- 7) 時田, 後藤: 有合化, 29, 605 (1970)
- 8) 後藤, 時田, 李章鎬: 日化, 1972, 1114
- 9) E. C. Kleiderer, R. Adams, J. Amer. Chem. Soc., 55, 4219 (1933)

