

イソジベンゾアントロニルのブロム化およびクロル化

The Bromination and Chlorination of Isodibenzanthronyl

故後藤 信行*・李 章 鎬*

Nobuyuki GOTOH and Jan ho Li

われわれは、さきにベンゾアントロン系縮合多環芳香族化合物合成の一環としてイソジベンゾアントロニル(3,4'-ジベンゾアントロニル) (I) の直接ヨード化により得たモノヨードイソジベンゾアントロニルのUllmann反応、アルカリ閉環によりベンゼン環 18 個を有する3,3'-ジイソピオラントロニルの合成を行い、 $2.44 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ の電気電導性を有することについて報告¹⁾したがその中で重要な合成原料となるIのモノヨード誘導体と共に9,9'位にヨード化されたジヨード誘導体も同時に得られることを認めた。

ベンゾアントロン系化合物のハロゲン化については、すでにベンゾアントロンのクロル化²⁾、ブロム化³⁾、ヨード化⁴⁾により3-クロル、3,9-ジクロル、3,11-ジクロル、3-ブロム、3,9-ジブロム、3-ヨード、3,9-ジヨード誘導体がそれぞれ得られ、また3,3'-ジベンゾアントロニルでもクロル化、ブロム化⁵⁾、ヨード化⁴⁾によりそれぞれ9,9'位に置換したモノ、ジハロゲン誘導体⁶⁾が得られることが報告されているが、Iのブロム化、クロル化に関する報告はない。

Iはベンゾアントロン核の3位と4位で結合した非対称骨格を有するため、モノ置換体だけでも理論的に18種の異性体が可能であり、またそれらの置換体はアルカリ閉環により母核がイソピオラントロンになるので構造明確なイソピオラントロンハロゲン誘導体を得るた

め、今回Iのハロゲン化を行い、各ブロム化物、クロル化物を単離したので、その方法および構造決定について比較、検討した結果を報告する。

すなわちIに臭素を大過剰加えて反応を行い、生成物を常法⁶⁾によりアルミナカラムクロマトグラフィーを用いて分離、精製を行った結果図2に示すようなクロマト展開層を得、これを溶離してカラム上層より未反応回収原料(I)、Iのモノブロム誘導体、Iのジブロム誘導体、Iのトリブロム誘導体、Iのテトラブロム誘導体をそれぞれ単離したが、これらの化合物は文献未記載の新化合物が多く、その構造は質量スペクトル、元素分析、またはハロゲン同構体の別途合成によるIRスペクトルの比較、検討により推定したが、ベンゾアントロン系縮合多環芳香族化合物は比較的難溶のため分析が困難で、ここでは主としてIRスペクトルを考慮した。一般的に芳香族化合物の赤外吸収によるC-H面外変角振動は置換基の種類ではなく、その位置により吸収位置が異なる。そこでわれわれは構造明確なハロゲン同構体を合成し比較、検討した。

すなわち前述のブロム化で得たモノブロム誘導体のIRスペクトルは著者らがすでに別途合成⁷⁾した9-ブロム-3,4'-ジベンゾアントロニルと9-ブロム-4,3'-ジベンゾアントロニルの等量混合物のIRスペクトルが同一であったことより両者の混合物であることを確認した。

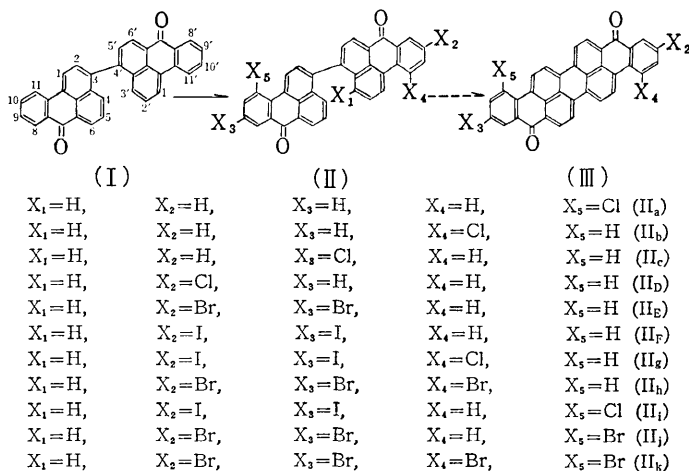


図1 イソピオラントロニルハロゲン誘導体

* 東京大学生産技術研究所 第4部

表 1 1 のブロム化生成物

反 応 条 件					反 応 生 成 物 mg (収率 %)			
No.	温 度	時 間	臭 素	原料 (I)	モノブロム体	ジブロム体	トリブロム体	テトラブロム体
1	0°C	0.5 (hrs)	0.5 (ml)	115 (mg)	5 (3.5)	101 (65)	—	—
2	室 温	"	"	"	2 (1.6)	84 (54)	17 (8)	—
3	"	2.5	"	150	13 (10)	73 (47)	18 (10)	—
4	"	20	3	115	—	—	113 (65)	4.5 (2.3)
5	"	40	3	"	—	26 (17)	126 (72)	13 (6.6)

つぎにジブロム誘導体は I のヨード化¹⁾で得た 9,9'-ジヨード-3,4'-ジベンゾアントロニル (II_F) の吸収と一致したことにより 9,9'-ジブロム-3,4'-ジベンゾアントロニル (II_E) であることを認めた。一方 11-クロル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より得た 11-クロル-4,3'-ジベンゾアントロニル (II_b) を常法により直接ヨード化し 11-クロル-9,9'-ジヨード-4,3'-ジベンゾアントロニル (II_g) を得た。また同様に 11-クロルベンゾアントロンを牧⁹⁾らの方法に準じて酢酸中、臭素を用いる反応で 3-ブロム-11-クロルベンゾアントロンとした後これを更にベンゾアントロンとナトリウムアニリド縮合を行い、前者の異性体である 11-クロル-3,4'-ジベンゾアントロニル (II_a) を合成した。

このものを前述同様ヨード化反応することによって 11-クロル-9,9'-ジヨード-3,4'-ジベンゾアントロニル (II_i) を得た。

これらモノクロルジヨード体の等量混合物の IR スペクトルは I のブロム化反応で得たトリブロム誘導体の吸収と一致していることからその構造は 9,9', 11-トリブロム-3,4'-ジベンゾアントロニル (II_j) と 9,9', 11-トリブロム-4,3'-ジベンゾアントロニル (II_h) の混合物と考えられる。

またこれらモノ、ジ、トリブロム誘導体の構造決定の類推よりテトラブロム誘導体はトリブロム体の残りの 11 位にさらにブロム化された 9,9', 11,11'-テトラブロム-3,4'-ジベンゾアントロニル (II_k) と考えられる。

I に溶媒を用いず大過剰の臭素で直接ブロム化する反応では表 1 に示す様に反応時間の増加と共に多ハロゲン置換体も増加し、室温 20 時間の反応での生成物はトリブロム、テトラブロム誘導体のみである。

つぎに特定のハロゲン化物を選別的に収率よく得るため溶媒として酢酸、DMF、ピリジン中臭素化反応を試みたがいずれもハロゲン化物は得られず未反応であった。

つぎにジクロルエチレン中、塩化スリフリルを用いる I のクロル化反応を行い、前述同様クロマト処理することによって I のモノクロル体、ジクロル誘導体を得たがモノクロル体の IR スペクトルが 9-クロル-3,4'-ジ

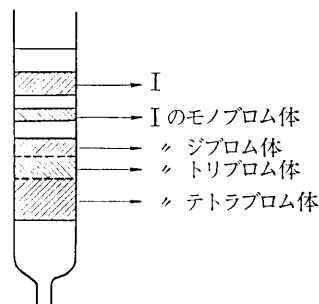


図 2 ブロム化生成物のクロマト展開図

ベンゾアントロニル (II_c) または 9-クロルベンゾアントロンと 3-ブロムベンゾアントロンより得た 9-クロル-4,3'-ジベンゾアントロニル (II_b) または 11-クロル-3,4'-ジベンゾアントロニル (II_a), 11-クロル-4,3'-ジベンゾアントロニル (II_b) の IR スペクトルの単独または混合したものと異なるものなので 3 位にクロル化された 3-クロル-4,3'-ジベンゾアントロニルでジクロル体は 3,9-ジクロル-4,3'-ジベンゾアントロニルと 3,9'-ジクロル-4,3'-ジベンゾアントロニルの混合物と考えられる。

以上の結果より I の 3 位, 11 位, 11' 位はそれぞれ 4' 位, 1 位, 1' 位のプロトンによる立体効果が関与するため I のハロゲン化反応においてヨード化反応では 9,9' 位にそれぞれヨード化されヨード誘導体まで得られるが、ブロム化反応では更に 11, 11' 位にも反応するのでテトラブロム誘導体まで得られる。しかしこの場合 11 位より 9 位が活性であり 9 位にハロゲン化された後 11 位でハロゲン化が起る。一方クロル化では暖かな条件下でジクロル体まで得たが置換位置は 3 位でまずハロゲン化され、つづいて 9,9' 位に反応が起るものと考えられる。条件を更に検討すれば多置換クロル体を得られるものと思われる。

実 験

1. イソジベンゾアントロニル (I) のブロム化

I 115 mg を 0.5 ml の臭素中に -10° でかきまぜながら加えた後、室温で 30 分反応させる。時間の進行と共に

研究速報

ハロゲン化物が固体として析出する。反応混合物をエチルアルコール 10 ml と水 50 ml の混合物中に注入し、煮沸して過剰のブromを除去した後、沈澱物を口別、水洗して乾燥する。粗生成物 155 mg。このもの 74 mg をクロルベンゼン 10 ml に溶解し、 $R_f=0.58$ (ベンゾアントロン-クロルベンゼン) に失活調整したアルミナカラムクロマトグラフィーによりクロルベンゼンを用いて展開し、上層より未反応回収原料、モノブrom、ジブrom、トリブrom、テトラブromイソジベンゾアントロニル誘導体の順序で得た黄色帯を溶離し、それぞれの物質を常法に従って単離した。

前述のようにジブrom、トリブrom、テトラブrom体は未知物質であるが赤外吸収スペクトルの面外変角振動の吸収スペクトルの比較からその構造を推定した。すなわち

モノブrom体; 9-ブrom-3,4'-ジベンゾアントロニルと 9-ブrom-4,3'-ジベンゾアントロニルの混合物。mp 388~394°。元素分析値 C: 76.00%, H: 3.14%, Br: 15.31% ($C_{34}H_{17}O_2Br$ としての計算値 C: 75.99%, H: 3.19%, Br: 14.81%)

ジブrom体; 9,9'-ジブrom-3,4'-ジベンゾアントロニル (II_E)。mp 387~389°, 元素分析値 C: 66.15%, H: 2.53%, Br: 25.48%, $C_{34}H_{16}O_2Br_2$ としての計算値 C: 66.26%, H: 2.62, Br: 25.93%

トリブrom体; 9,9',11-トリブrom-3,4'-ジベンゾアントロニル (II_J) と 9,9',11-トリブrom-4,3'-ジベンゾアントロニル (II_h) の混合物。mp 500° 以上。元素分析値 C: 58.41%, H: 2.21%, Br: 34.13%, $C_{34}H_{15}O_2Br_3$ としての計算値 C: 58.74%, H: 2.17%, Br: 34.48%

テトラブrom体; 9,9',11,11'-テトラブrom-3,4'-ジベンゾアントロニル (II_K)。mp 500° 以上。元素分析値 C: 53.28%, H: 2.02%, Br: 41.10% $C_{34}H_{14}O_2Br_4$ としての計算値 C: 52.75%, H: 1.82%, Br: 41.29%。

2. イソジベンゾアントロニル (I) のクロル化

I 150 mg, ジクロルエタン 50 ml, 塩化チオニル 5 ml の混合物を室温で 1 時間半かきませた後、一夜保置する。

反応混合物を減圧で溶媒を留去した後、水 30 ml を加えて煮沸、冷後口別、乾燥する。粗生成物 170 mg を得た。このもの 115 mg を前項 (1) と同様にクロマト処理することによってカラム下層よりジクロル体 14 mg, モノクロル体, 34 mg, 未反応回収原料の順序で単離した。

ジクロル体; 3,9-ジクロル-4,3'-ジベンゾアントロニルと 3,9'-ジクロル-4,3'-ジベンゾアントロニルの混合

物。mp 327~337°。元素分析値 C: 75.57%, H: 3.58%, Cl: 13.03%, $C_{34}H_{16}O_2Cl_2$ としての計算値 C: 77.71%, H: 3.07%, Cl: 13.46。

モノクロル体; 3-クロル-4,3'-ジベンゾアントロニル mp 356~359。元素分析値 C: 83.18%, H: 3.22%, Cl: 7.01% $C_{34}H_{17}O_2Cl$ としての計算値 C: 82.85%, H: 3.45%, Cl: 7.20%

3. 11-クロル-4,3'-ジベンゾアントロニル (II_b) の合成

温度計、還流冷却管、窒素ガス導入管を付けた 100 ml のヘルツ型四ッ口フラスコに窒素気流中で乾燥アニリン 8 ml, 金属ナトリウム 250 mg, 酸化ニッケル, 硫酸銅溶液より沈澱させた銅粉各 2 mg を加え 170~180°C で溶解する。溶液を -7° に冷却し、11-クロルベンゾアントロン (mp 178°) 575 mg, 3-ブromベンゾアントロン 675 mg の等モル混合物を速やかに加え、なお 0-2° で 3 時間かきませる。反応生成物を水 100 g, 濃塩酸 100 ml の混液中に加え、沈澱を口別、温水洗後、乾燥し、粗生成物 1.40 g を得た。このものを常法によりクロマト処理して、11-クロル-4,3'-ジベンゾアントロニル (II_b) 198 mg を得た。(収率 19%)。mp 310~312°。元素分析値 C: 82.19%, H: 3.29%, Cl: 7.05% $C_{34}H_{17}O_2Cl$ としての計算値 C: 82.85%, H: 3.45%, Cl: 7.20%

4. 11-クロル-4,3'-ジベンゾアントロニル (II_b) のヨウ素化によるクロルジヨードジベンゾアントロニル (II_g) の合成

100 ml 容の四ッ口フラスコに永井、長沢⁹⁾らの方法に準じて得た濃硫酸 (93%) / ポリリン酸 7/3 の混酸 10 ml に 11-クロル-4,3'-ジベンゾアントロニル 123 mg を溶解し、-10° で過ヨウ素酸 ($HIO_4 \cdot H_2O$) 57 mg, ヨウ素 65 mg のエタノール 1 ml の溶液を 10 分間で加え、同温度で 4 時間反応させる。反応混合物を氷水 200 g に注入し、生じた沈澱を口別、温水洗、乾燥する。粗生成物 150 mg。このものを R_f 値 0.58 (ベンゾアントロン-クロルベンゼン) に失活調整した活性アルミナを用いて常法により分離、精製してカラム下層より 11-クロル-9,9'-ヨード-4,3'-ジベンゾアントロン (II_g) 5 mg (収率 3%) を得た。

元素分析値 C: 55.20%, H: 2.55%, ハロゲン: 39.05% $C_{34}H_{15}O_2I_2Cl$ としての計算値 C: 54.80%, H: 2.02%, ハロゲン: 38.88%

11-クロル-9-ヨード-4,3'-ジベンゾアントロニルと 11-クロル-9'-ヨード-4,3'-ジベンゾアントロニルの混合物 25 mg。元素分析値 C: 65.79%, H: 2.85%, ハロゲン: 27.10% $C_{34}H_{16}O_2I_2Cl$ としての計算値 C: 65.97

研究速報

%, H: 2.42%, ハロゲン: 26.27%, 未反応回収原料を得た。

5. 11-クロルベンゾアントロンより 3-ブロム-11-クロルベンゾアントロンの合成

クロルベンゾアントロン 2.64 g, ヨウ素 80 mg を酢酸 40 g に 100° にて溶解させる。つぎに臭素 2.2 g と酢酸 11.5 g の混合物を 80° にて 10 分間で加える。その後 100° にて 4 時間半かきまぜ更に 1 時間煮沸した後 1 夜保置し、沈澱物を口別し、少量の酢酸と水で洗浄した後、110° にて乾燥し、クロルベンゼンより 2 回再結晶して 3-ブロム-11-クロルベンゾアントロン 800 mg を得た。(収率 23%) mp 228~230°。元素分析値 C: 65.58%, H: 2.30%, ハロゲン: 33.10%, $C_{17}H_8OBrCl$ としての計算値 C: 59.40%, H: 2.33%, ハロゲン 33.61%。

6. 11-クロル-3,4'-ジベンゾアントロニル (II_a) の合成

前項で得た 3-ブロム-11-クロルベンゾアントロン 688 mg, ベンゾアントロン (mp 161~162°) 540 mg の混合物を前項 (3) の場合と同じ試薬を同じ量比で用いて反応させ、得られた粗生成物 1.20 g の中、1/2 量を前項と同じアルミナカラムにより分離し、クロルベンゼンで展開、溶離を行ない mp 242-245° の黄色結晶 130 mg を得た。(収率 26%)。元素分析値 C: 82.19%, H: 3.29

%, Cl: 7.12% $C_{34}H_{17}O_2Cl$ としての計算値 C: 82.85%, H: 3.45%, Cl: 7.24%。

7. 11-クロル-3,4'-ジベンゾアントロニル (II_a) のヨウ素化による 11-クロル-9,9'-ジヨード-3,4'-ジベンゾアントロニル (II_i) の合成

11-クロル-3,4'-ジベンゾアントロニル (II_a) 123 mg を前項 (4) の場合と同一条件下で反応を行い、同一処理することによってカラム下層より 11-クロル-9,9' ジヨード-3,4'-ジベンゾアントロニル (II_i) 3 mg を得た。(収率 2%)。元素分析値 C: 54.95%, H: 2.12%, ハロゲン 37.90% $C_{34}H_{15}O_2ClI_2$ としての計算値 C: 54.80%, H: 2.02%, ハロゲン: 38.88%。

(1973 年 6 月 20 日受理)

文 献

- 1) 後藤信行, 李章鎬, 有合化, 31, 591 (1973)
- 2) 牧鋭夫, 永井芳男, 工化, 38, 115 (1935)
- 3) 牧, 菊地, 工化, 42, 638 (1939)
- 4) BASF, G.P. 193959 (1906)
- 5) 後藤信行, 李章鎬, 有合化, 30, 386 (1972)
- 6) 後藤, 永井, 時田, 湯清, 有合化, 27, 775 (1969)
- 7) P. Nawiasky et. al. (General Aniline) AP 2677693 (1954)
- 8) 後藤信行, 時田澄男, 李章鎬, 日化, 1972, 1114
- 9) 後藤信行, 李章鎬, 時田澄男, 有合化, 28, 937 (1970)
- 10) 牧, 菊地, 工化, 42, 638 (1939)
- 11) 永井芳男, 長沢孝太郎, 工化, 68, 1906 (1954)

(p. 48 からつづく)

Hall-Petch 効果で代表される粒界の変形抵抗は上記、転位反応におけるエネルギー吸収に由来する本質的なもの以外に、生成した多種類の格子転位の反応による間接的な効果が無視できない。

(1973 年 6 月 28 日受理)

参 考 文 献

- 1) D.G. Brandon: Trans. J.I.M. 9 supplement. 497 (1968)

- 2) M.J. Marcinkowski and E.S.P. Das: Phil. Mag. 26, 1281 (1972)
- 3) H. Gleiter et al: Acta Mat. 16, 1053 (1968)
- 4) C.W. Price and J.P. Hirth: Mater Sci. Eng. 9, 15 (1972)
- 5) 石田, 生産研究, 25, 203 (1973)
- 6) Y. Ishida and M. McLean: Phil. Mag. 27, 1125 (1973)
- 7) J.P. Hirth: Met. Trans. 3, 3047 (1972)
- 8) J.D. Eshelby: Phil. Trans. Roy. Soc. 244A, 87 (1951)
- 9) D.G. Brandon et al: Acta Met. 12, 813 (1964)

正 誤 表 (7月号)

ページ	段	種 別	正
43	左	図	図3・図4の図のみをいれかえる