

# 新しい多環芳香族化合物 “ジビオラントロニル” の合成

Syntheses of Novel Polycyclic Aromatic Compounds. “Diviolanthronyls”

後藤 信行\*\*

Nobuyuki GOTOH

電気半導性を有し、物性的に興味ある化合物として知られているビオラントロン系化合物の二量体、3,3'-, 4,4'-ジビオラントロニル、3,3'-ジイソビオラントロニルを合成し、期待どおりの電気伝導性を有することを認めた。なお、これらジビオラントロニル類の合成にあたり、ベンゾアントロン誘導体の酸化縮合、Ullmann 縮合、ジベンゾアントロニルの反応性などにつき種々の新しい知見を得ると共に多くの新化合物を得た。

## 1. ジビオラントロニル類の合成について

ベンゾアントロン (I) ないしはその酸化縮合物である 3,3'-ジベンゾアントロニル (II) をアルカリ融解して得られる工業色素のジベンゾアントロン(ビオラントロン) (III) は、日光であせず、また耐溶性、耐熱性、その他、染顔料適性の優れているところから工業用色素として広く使用されているが、この系列の染料化合物の研究はすでに 1930 年代にほぼ完成の域に達したといえる<sup>1)</sup>。筆者らの研究室の先任担当者であった永井芳男名と教授が、III の二量体であるジビオラントロニルの合成を企画されたのは、しかし工業色素としてよりも有機半導体としての物性に対する興味からであったと思われる。

本学物性研究所教授、井口博士は、既に 1950 年代の初めに、当時既に多数合成されていた前記ベンゾアントロン系芳香族縮合多環化合物をグラファイト生成の中間物として着目し、これら一連の化合物が電気半導性を有することを認めた<sup>2)</sup>。(Table 1)。これらの中、前記ビオラントロンおよび異性体のイソビオラントロン (VII) の

Table 1. ビオラントロン系化合物の電気伝導度

化合物	$\rho_{25}, \Omega\text{cm}$	$\Delta\epsilon$	$\sigma_0, \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	試料
pyranthrene	$4.5 \times 10^{16}$	1.07	$5 \times 10^{-8}$	粉末
pyranthrene	$3.9 \times 10^{15}$	1.06	$2.7 \times 10^{-7}$	粉末
flavanthrene	$1.4 \times 10^{11}$	0.70	$1.1 \times 10^{-5}$	粉末
violanthrene	$2.1 \times 10^{14}$	0.85	$1.4 \times 10^{-7}$	粉末
violanthrone	$2.3 \times 10^{10}$	0.78	$3.5 \times 10^{-4}$	粉末
isoviolanthrene	$8.4 \times 10^{13}$	0.82	$1.6 \times 10^{-7}$	粉末
isoviolanthrone	$5.7 \times 10^9$	0.75	$6.7 \times 10^{-4}$	粉末
isoviolanthrone*	$8.5 \times 10^9$	0.96	$2.4 \times 10^{-2}$	粉末
ovalene	$2.3 \times 10^{15}$	1.13	$3.2 \times 10^{-6}$	粉末
indanthrone black	$2.5 \times 10^8$	0.56	$2.9 \times 10^{-4}$	粉末
cyananthrone	$1.2 \times 10^7$	0.20	$4.5 \times 10^{-6}$	粉末

\* D. D. Erey et. al. Trans. Faraday Soc. 49, 79 (1953).  
その他のデータは文献 2  
(井口洋夫, “有機半導体” 棋書店刊 73 p より転載)

\*\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

電導性はこれらの物質をベンゾアントロンよりアルカリ融解により合成する際に副生する、ビオラントロン B と仮称する異性体によるものではないかと考えられた時期もあった。これはビオラントロン B が常温で  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  のオーダーの電気伝導度を有する安定なラジカルであることが判明したためであるが、井口博士らが真空昇華を繰返して精製したビオラントロンの最も高い抵抗値は常温で  $1.1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$  であり、なおかなりの半導性を示している。

筆者らの研究室でも十分精製した II からエタノールカリウムによる温和な縮合法を用いてビオラントロンを合成し、電気抵抗値を測定したが、やはり  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  のオーダー以上の値を得られなかった。我々はビオラントロン B が図 1 に示すようにベンゾアントロン (I) のアルカリ融解に際し副生する 3,6'-ジベンゾアントロニル (VI) の閉環によるものと推定したが<sup>3)</sup>、最近、筆者らは I と 3-ブロムベンゾアントロン (IV) のアニリンナトリウムによる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 (V) 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ビオラントロン B とまったく同じ染料物性を示すことから、この中間物が VI とそのブロム誘導体の混合物であることが明らかになった<sup>4)</sup>。この物質 (VI) とイソビオラントロン (VII) の中間物である V は、クロマトグラフィーでは画然と分離されるが、隣り合った吸着層を占めており、過去のクロマトグラフィーを用いない合成法では容易には分離できなかったものと思う。これはわれわれの得た V の融点が  $338 \sim 9^\circ\text{C}$  であるのに比べ従来の方法によるものが  $331 \sim 2^\circ\text{C}$  であることから明らかである<sup>4)5)</sup>。以上のようにして精製した V をエタノールカリウムで閉環させて得た VII は、前述の B 型を全く含まないはずである。しかし筆者らの研究室で測定したこの純粋なイソビオラントロン (VII) の電気抵抗値は  $\rho_{25} = 9.0^9 \times 10 \Omega \text{cm}$  であり、この物質もビオ

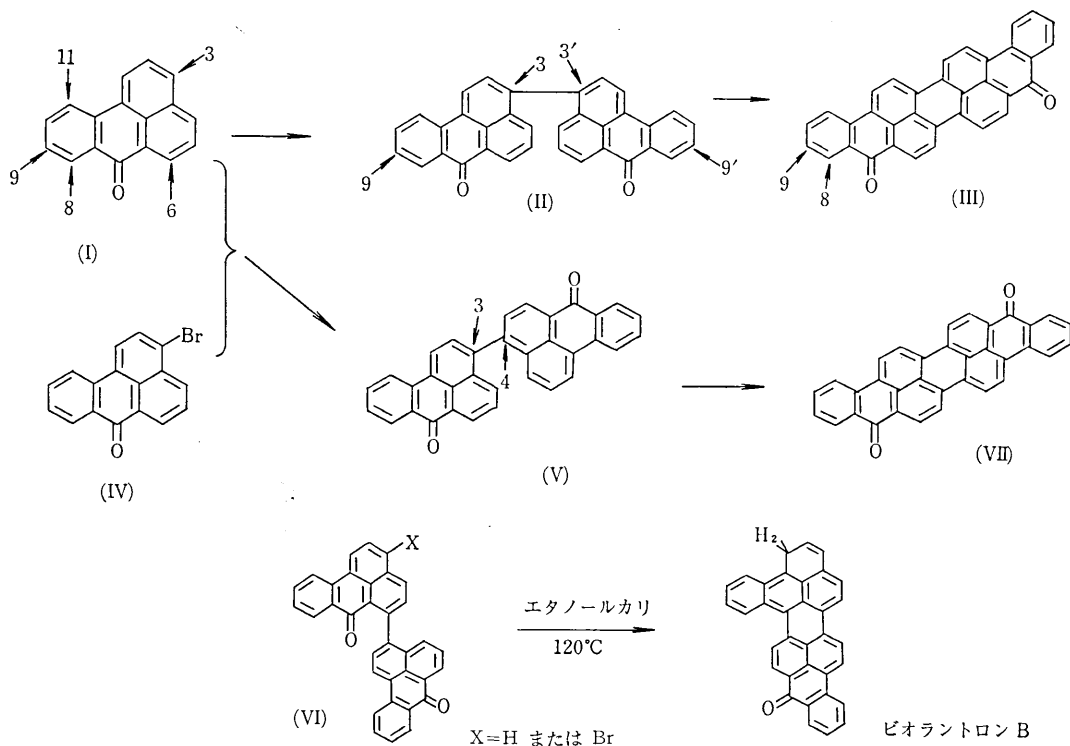


Fig. 1 ジベンゾアントロン類の合成

ラントロン同様、それ自身明らかに半導性を示す物質であることが再確認された。

これらバイオラントロン類の導電機構がどのような理論に基づくのかなお明確な結論は得られていないようであるが、重なっている分子間の電子雲の間の交互作用により、かなりの伝導性を与えているのではないかという考え方もなされている。ジバイオラントロン類の合成はそのような問題に何等かの実験的なデータを与えるであろうという観点から、特に2個のバイオラントロン核が共平面性を持ちやすいようにバイオラントロンの3位(ベンゾアントロン核の9位)で連結したものを、およびまったく共平面性を持ち得ないようにバイオラントロンの4位(ベンゾアントロンの8位)で連結した2種のジバイオラントロン類を合成し、15°Cの測定でつぎの抵抗値を得た。

3,3'-ジバイオラントロニル (Fig. 3-X)

$$\rho_{15} = 1.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$$

4,4'-ジバイオラントロニル (Fig. 3-XIII)

$$\rho_{15} = 4.1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$$

またジイソバイオラントロニルについては同じ条件でつぎのような値が得られた。

3,3'-ジイソバイオラントロニル (X)  $\rho_{20} = 9.7 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$

イソバイオラントロン (VII)  $\rho_{20} = 9.0 \times 10^9$

電気抵抗の測定は5.2節で述べる。また3,3'-ジバイオラントロニル、4,4'-ジバイオラントロニルの分子模型を

Fig. 2 に示す。

さきに述べたように、ジベンゾアントロン系(バイオラントロン系)染料の化学はすでに1930年代に発展したがその多くは、経済的理由もあってIないしその誘導体のアルカリ融解によるIIIとその誘導体の直接合成、それに3-クロルベンゾアントロンおよびその誘導体のアルカリ融解によるVIIとその誘導体の合成が工学的には主体であって、今回、ジバイオラントロン類の最も重要な中間物となったモノハロゲン誘導体などを含むジベンゾアントロニル(II, V)の化学についてはほとんど見るべきものがない。筆者らはまずIIの片側および両側のベンゾアントロン核の8, 9, 10位のいずれかにCl, Br, Iを有する化合物の合成を行ない、数種の新化合物を得たが、これらの合成にともなって、Iおよびその誘導体の強酸中における酸化縮合反応に関し、幾つかの重要な知見を得た。

また、ジベンゾアントロニル類のような多環芳香族二量体のイオン反応は、これまで、漠然と両側の芳香核の対称な位置で同時に起こるものと考えられていたが、IIのブロム化、ヨード化などは9位である程度段階的におこり、クロマトグラフィーにより9-ハロゲン誘導体と9,9'-ジハロゲン誘導体の分離を行なうことができた。

分子模型で示した3,3'-ジバイオラントロニル (Fig. 3 (X)), および4,4'-ジバイオラントロニル (XIII) は、前

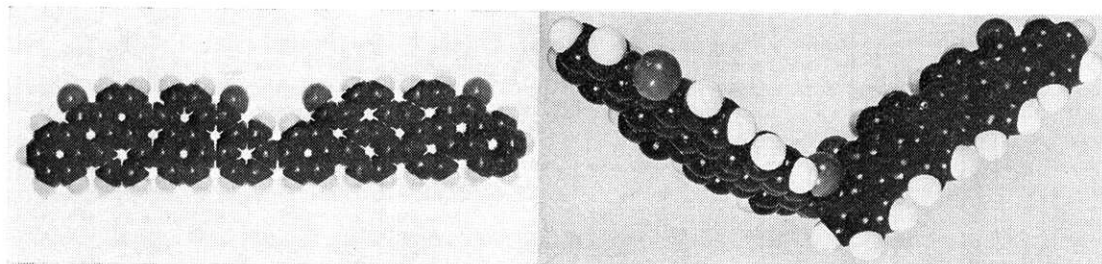


Fig. 2 3,3'-ジビオラントロニル (Fig. 3-X) (左)  
4,4'-ジビオラントロニル (Fig. 3-XIII) (右)  
ジビオラントロニル類の分子模型

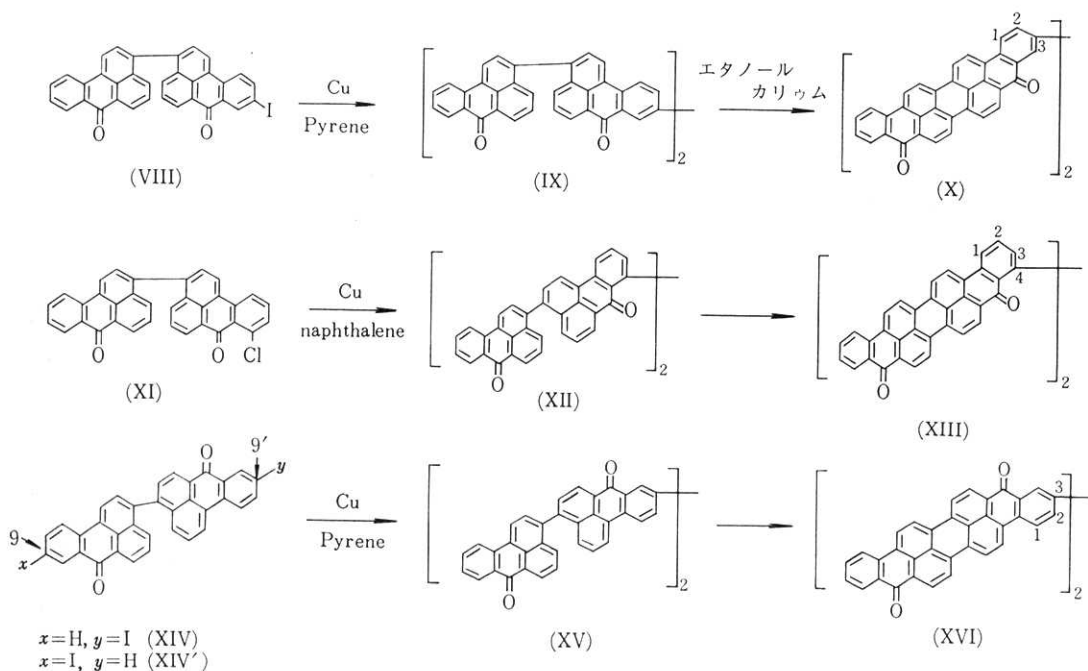


Fig. 3 ジビオラントロニル類の合成

者は II の 9-ヨード誘導体 (VIII), 後者は II の 8-クロル誘導体 (XI) の Ullmann 反応により相応するベンゾアントロンのテトラマー (IX, XII) を合成し, そのアルコールカリウムによる温和な閉環で得たものである。また 9-ヨード-4,3'-ジベンゾアントロニル (XIV) はそのクロル同構体が得られており<sup>6)</sup>, 同じ手法で合成し, 以下他の 2 つのジビオラントロニルに準じて 3,3'-ジイソビオラントロニル (XVI) を得た。

ここでベンゾアントロン核の 8,9 位における Ullmann 縮合反応に対する反応性, 生成するテトラマーの確認などの問題がクローズアップされてくるが, ベンゾアントロン核は 10 種類の不等価な核水素を有し, 各位置の局在化エネルギーと反応性の問題は多環芳香族化学の面か

ら興味深い<sup>7)</sup>。Ullmann 縮合反応はベンゾアントロンテトラマーの合成の成否の鍵を与える反応でもあるので, I の 8-クロル, 9-ブロム, 9-ヨード, 10-クロル誘導体などの外, 比較のため 3-ヨード, 11-クロル, 6-クロル誘導体などについて Ullmann 縮合を同じ手法で行ない, 興味ある結果を得た。これらについては 4. (1) 節で詳論する。またテトラマーの確認などの問題についても 4. (2) 節でのべる。

## 2. ベンゾアントロン・ハロゲン誘導体の合成

ベンゾアントロン (I) は染料中間物として大量に合成されているので, まず I の直接ハロゲン化が考慮される。親電子反応に対して I はその 3 位が最も活性であ

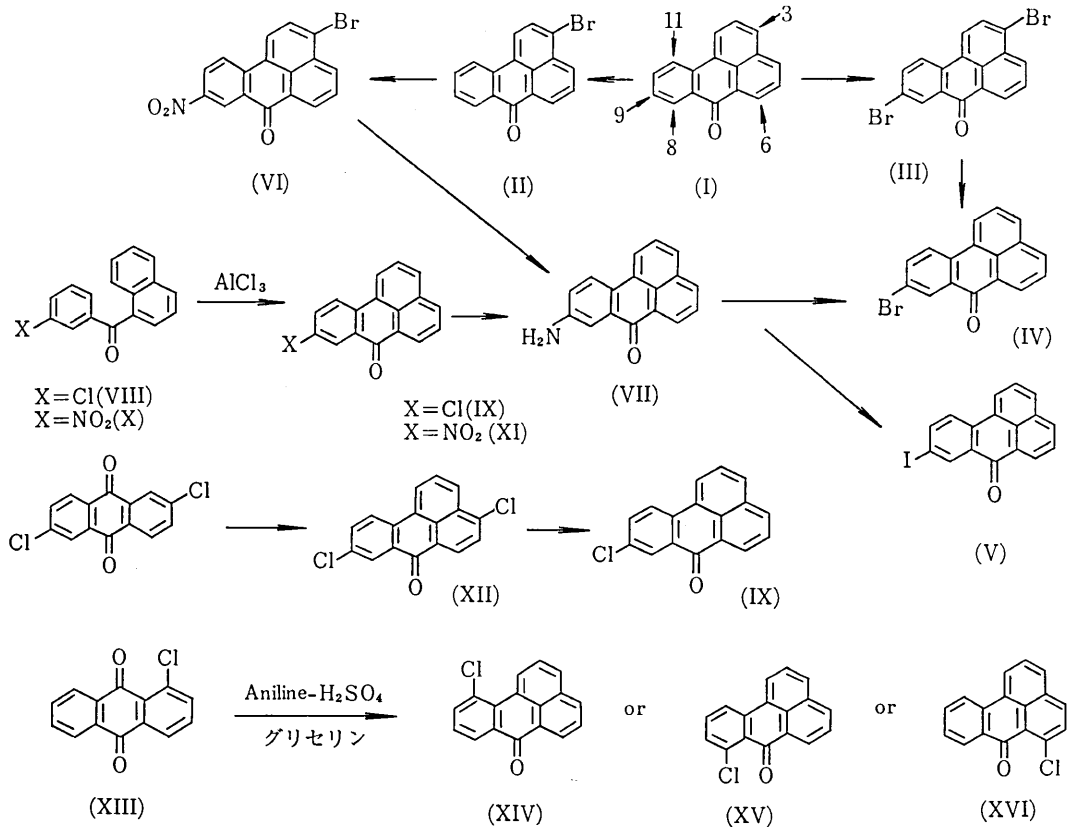


Fig. 4 モノハロゲン・ベンゾアントロンの合成

り、9, 11 位がこれにつぐ、しかし 11 位はベンツ核の障害があるため、たとえば 3,11-ジクロロベンゾアントロンは 3,9-ジクロロベンゾアントロンに副生するが、臭素化、ヨウ素化ではジハロゲン化合物として得られるのは 3,9-誘導体のみである。このような親電子反応はニトロ化、スルホン化などと同様に行なわれるが、3,9-ジニトロ化合物は 3 位が容易にメトキシ化され<sup>8)</sup>、またスルホン化では 3 位が加水分解を受けて 9-スルホン酸のみが得られる<sup>9)</sup>。

このようにベンゾアントロン核の 3 位は親電子反応を最も受けやすい位置であるが、同時に親核反応性も示すことを利用し、筆者らは I から 73% の収率で直接得られる 3,9-ジブromベンゾアントロン (III)<sup>10)</sup> の 3 位の臭素のみを還元することにより、9-ブromベンゾアントロン (IV) を得ることを試みた。このような化合物の還元の場合、芳香核それ自体の水素添加、および  $>\text{C}=\text{O}$  基の還元を伴うことも考えられるが、Mosby らは Pd-炭素とヒドラジンをを用いる還元により、すでに II、および III からそれぞれ I を得ている<sup>11)</sup>。この方法を適当に緩和すれば、III から Iへ還元される中間の段階でおそらく最初に 3 位の臭素が脱離し、IV が生成するとの予想の下に、種々の反応を試みたが、目的物の 9-ブrom

ベンゾアントロン (IV) が得られていなかったために、容易に生成物の確認ができなかった。

アントラキノンからグリセリン縮合により I を得る方法が確立される前、R. Scholl らは既にフェニル-1-ナフチルケトン を無水塩化アルミニウム中で融解、閉環して I を得る方法を確立したがその収率は工業的とはいえない難いものであった<sup>12)</sup>。Fieser らはこの方法で塩化アルミニウムに 1/5 量の塩化ナトリウムを加えてかなり収率を向上させ、たとえば 3-クロロフェニル-1-ナフチルケトン (VIII) から 9-クロロベンゾアントロン (IX) を 31% の収率で得た<sup>13)</sup>。この場合異性体の生成は認められない<sup>17)</sup>。この方法に準じ 3-ブromフェニル-1-ナフチルケトン を合成し、同様にして環化縮合を試みたが、得られたものは脱ブromした I に過ぎず、この方法で IV ないし 9-ヨードベンゾアントロン (V) を得ることは無理と思われる。同じ方法で 9-ニトロベンゾアントロン (XI) は 13% の収率で得られ<sup>14)</sup>、また 10-クロロベンゾアントロンの合成も塩化ナトリウムの添加で 5% から 25% へ収率を向上させることができた<sup>15)</sup>。

前記アントラキノン誘導体のグリセリン縮合によるベンゾアントロン誘導体の合成は、異性体を生じて目的物を純粋に得ることが困難な場合もあるが、Scholl 縮合よ

りもさらに応用の広い合成法といえる。たとえば、2,6-ジクロロアントラキノン<sup>16</sup>はアントラキノン系工業製品として容易に得られる。2,6-ジスルホン酸から 95% の収率で合成される。これを濃硫酸中、沈殿銅を用いてグリセリン縮合を行ない、57% の収率で純粋な 4,9-ジクロロベンゾアントロン (XII) を得た。これを  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  3% を加えた 2% アンモニア溶液とオートクレーブ中で 100°C で圧熱すると 4 位の塩素が脱離し、IX を 64% の収率で得られる<sup>16,17</sup>。Scholl 縮合による安息香酸よりの IX の通算収率が 5.3% であるのに比べ、この方法ではアントラキノンジスルホン酸から 42% の収率で IX を得た。このように都合のよい方法も、9-ブロム体 (IV) を得る場合は、2,6-ジブロムアントラキノンの合成が容易でないため、適当な方法とはいえない。

つぎに考えられる方法は 9-アミノベンゾアントロン (VII) の Sandmeyer 反応による IV の合成で、同様な方法で 9-ヨードベンゾアントロン (V) の合成も期待できる。Pandit らは 3-ブロムベンゾアントロン (II) より容易に得られる 3-ブロム-9-ニトロベンゾアントロン (VI) を一旦アミノ化合物とした後、メタノールカリウム中で Pd-CaCO<sub>3</sub> とヒドラジンヒドラーを用いて加熱、還元し、VII を得た<sup>18</sup>。筆者らは多量の DMF 中で VI に 10% Pd-炭素を 1/4 量加え、ヒドラジンヒドラーを用いて 120~130°C で還元し、91% の収率で IV, V の原料の VII を得ることができた<sup>19</sup>。I より VII までの通算収率は 45% であるが、VII を常法により得た臭化第一銅と共に Sandmeyer 反応を行ない、生成物を  $R_f=0.60$  (I/クロルベンゼン) に失活調整したアルミナカラムによるクロマトグラフィーで精製し、収率 49% で IV を得た。(mp 182~3°C)

また、VII の Griess 反応による V の合成を濃硫酸中、常法により NaNO<sub>2</sub> と KI を用いて行ない、生成物を同様にクロマト精製して純粋な V を 88% の収率で得た。mp 197~9°C<sup>17</sup>。以上の 2 種の中、9-ヨード化合物は新物質で元素分析の外、IR, NMR, 質量分析などにより確認した。また、この方法<sup>19</sup>は各反応段階の再現性がよいため、後述する 3,9-ジブロムベンゾアントロン (III) の部分還元が成功した後も、常法として用いられている。

III の部分還元は 3 位が 4 位に比べて親核性が少ないため、XII から IX への部分還元のように選択的に行なわれるとは考えられず、また一部 9 位の部分還元が起こることも予想された。そのため筆者らは原料の III と I, II および IV の還元時に生成が予想される 4 種の化合物を混合し、アルミナカラムによる分離を行なった。

ハロゲンベンゾアントロンの分離は塩素誘導体の場合は困難であったが、臭素、ヨウ素誘導体ではほぼ画然と分離され、他の方法では困難な混合物の分取、精製が可

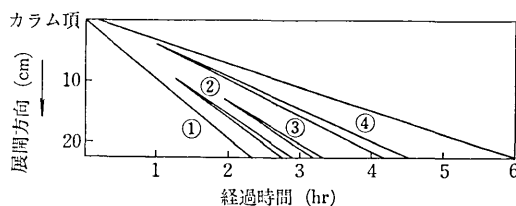


Fig. 5 使用カラム: 6φ×22.5 cm, 活性アルミナ ( $R_f=0.58$ , ベンゾアントロン-モノクロルベンゼン) 展開溶媒: モノクロルベンゼン ①: III, ②: IV, ③: II, ④: I 試料混合量: I: 40 mg, II: 30 mg, III: 10 mg, IV: 20 mg 標準試料のカラムクロマトグラム

能となった。活性アルミナを用いる場合ベンゾアントロン誘導体、ジベンゾアントロニル誘導体のそれぞれに応じ、活性アルミナを飽和水蒸気中で適当に失活させ、ペーパークロマトグラフィーと同じ要領で  $R_f$  値を一定にして使用した。III の部分還元用に用いたアルミナの  $R_f$  値は、溶質を I とし、溶媒をクロルベンゼンとした場合 0.58 に定め、Fig. 5 に示すようなクロマトグラムを得た。すなわち約 2.5 時間の展開により、カラムの下端から原料の III, IV, II, I の順で吸着帯を生じ、ほとんど純粋に溶離されることがわかった。

筆者らはまず 2,6-ジヨード-p-クレゾールからモノヨード体を 86% の収率で与えると報告されているラネーニッケルを試薬に選び<sup>21</sup>、W-7 型調整法によるラネーニッケルをメチルセロソルブ溶液中で作用させ、9-ブロム体 IV を、50°C、50 分の反応で 23.7% の収率で得た。しかしこの場合過還元生成物の I も 41.5% 生成し、あまりよい選択性は認められなかった<sup>20</sup>。

さきに述べた Mosby の 5% Pd-炭素とヒドラジンヒドラーを用いる方法は、ヒドラジンのモル比が反応に鋭敏に影響するが、筆者らは溶媒に DMF を用い、80% ヒドラジンヒドラー 2.0 モル比量を III の 1/3 量の Pd-炭素と共に加えて沸点で還元し、(ヒドラジン滴下 10 分、還流 10 分) 目的物の IV を 47.1% の収率で得た。この場合 I は 21.8%、未反応物は 3.5% でかなりの選択性が認められた。また両方の還元反応を通じ、3-ブロム体 (II) の生成はまったく認められなかった<sup>20</sup>。

Franzen らはハロゲン化ナフタリンの脱ハロゲン反応をヨウ化水素酸、スズ、スズ塩と塩酸、Na-アマルガムなどを用いて研究している<sup>22</sup>。この中、最初の 2 種の試薬は III の部分還元には不適當であり、また文献によるエタノールと Na-アマルガムによる方法も III の還元にはほとんど無効であった。しかし溶媒にベンジルアルコールを用い、還流下に 0.91 モル比量の 3% Na-アマルガムを加えて 30 分間かきませた所、IV を 63.8% の収率で得た。この場合 I の収率は 9.6% に過ぎず、また未反応物も 1.8% に過ぎないため、クロマトグラフィー

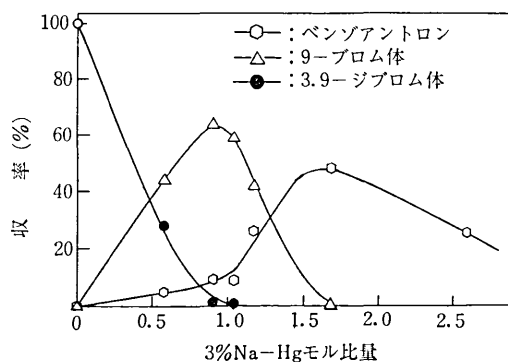


Fig. 6 ナトリウムアマルガムを用いる還元 還元剤モル比と各生成物の収率の関係

一による精製も容易で IV の製法としては最も優れている。(Fig. 6) Na-アマルガムの調整はかなり注意を要するものとされているがこの場合市販製品 (和光純薬) を用いており, 特に筆者らが調製したのもでも結果はほとんど同じであった。なおこの方法による I から IV の通算収率は 46.6% に達した<sup>20)</sup>。

なお筆者らは最近ヨウ素と適当ヨウ素酸を用いて I のヨウ素化を行ない, 3-ヨード, および 3,9-ジヨードベンゾアントロンをそれぞれ 53%, 76% の対理論収率で得た<sup>23)</sup>。このジヨード化合物も同様に部分還元が可能と思うが現在は未検討である。

4,4'-ジピオラントロニル (Fig. 3-XIII) の出発原料として必要な 8-クロルベンゾアントロン (Fig. 4-XV) は 1-クロルアントラキノン (XIII) を還元して 1-クロル-9-アントロンとし, これをグリセリン縮合して合成している。筆者らは 1-クロルアントラキノンを牧らの方法<sup>24)</sup> に準じて硫酸アニリンとグリセリンを用いて縮合し, 粗生成物を 0-ジクロルベンゼンと煮沸, 熱ろ過し, ろ液を  $R_f=0.55$  (ベンゾアントロン-ベンゼン) に調整したアルミナカラムを用い, ベンゼンにより展開, 溶離し, 最下端の線青色蛍光ある黄色層から, まず異性体の 11-クロルベンゾアントロン (mp 178°C) を 14% の得率で得, つぎの無蛍光の黄色層から得た黄色結晶をエタノールで再結晶し, 約 6% の得率で目的物の 8-クロルベンゾアントロン (XV) を得た。(mp 182.5°C) なおエタノール易溶分からはほぼ同じ得率で 6-クロルベンゾアントロン (XVI) の粗製品を得た<sup>25)</sup>。グリセリン縮合による XV の収率は低いが, 1-クロルアントラキノンが容易に工業製品として入手し得る現在, Scholl 縮合などによる合成よりは有利な製法であろう。

### Fig. 3. 3,3'-および 3,4'-ジベンゾアントロニルのハロゲン誘導体の合成

(1) ベンゾアントロンとそのハロゲン誘導体との鉱酸中における非対称型縮合

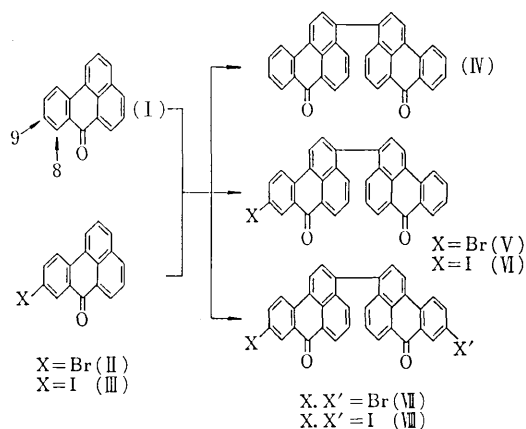


Fig. 7 ベンゾアントロンとその 9-ハロゲン誘導体との対称縮合

Fig. 3 に示すように 3,3'-ジベンゾアントロニルの 9-ハロゲンおよび 8-ハロゲン誘導体は 3,3', および 4,4'-ジピオラントロニルの重要な中間物であるが, 3,3'-ジベンゾアントロニル (IV) のハロゲン誘導体に関しては, 9-クロルベンゾアントロン, および 6,9-ジクロルベンゾアントロンから  $\text{CrO}_3$  の酸化により 9,9'-ジクロル-3,3'-ジベンゾアントロニルなどを得たという記載がある程度で, mp その他の物性についても報告はなく<sup>26)</sup>, また IV の臭素化に関する特許もあるが, 臭素化が行なわれたことが明らかにされているのみで詳細は不明である<sup>27)</sup>。

さきに述べたように筆者らが 9-ハロゲン-3,3'-ジベンゾアントロニルをベンゾアントロン (I) とその 9-ハロゲン誘導体の非対称型酸化縮合により合成する試みをまず行なったことは, IV の直接モノハロゲン化がまず無理であろうという潜在的な考え方にもよるが, むしろ非対称縮合の選択性が存在するか否かを明らかにしたいという積極的な興味によったものといえる。筆者らの先師, 永井芳男名と教授はすでに 1940 年代において非対称型イソピオラントロン縮合に関する研究を行なっているが<sup>28)</sup>, さらに筆者と, ナフタル-N-アルキルイミドのクロル誘導体と I の間の非対称型閉環縮合反応について研究し, 同じ分子間の環化も起こり得る条件で異分子間の縮合が選択的に起こることを見出している<sup>29)</sup>。

永井, 長沢らは濃硫酸中 I を  $\text{MnO}_2$  で酸化縮合して 3,3'-ジベンゾアントロニル (IV) を得る方法を改良し, 98% 硫酸とポリリン酸の 7:3 の混合物を用いて 0°C で 10 時間反応させ, 生成物をアルミナカラムを用いてクロマト精製し, mp 430~1°C (文献値 412~4°C) の IV を 85% の対理論収率で得ている<sup>30)</sup>。筆者らはこの方法をそのまま 9-ブロムベンゾアントロン (II) に適用し mp 440~444°C の 9,9'-ジブロムジベンゾアントロニル (VII) を 57% の収率で得た<sup>19)</sup>。

I と II の混合物の酸化縮合は前記 I のみの反応と条件をまったく同じに行なった。粗生成物のアルミナカラムクロマトグラフィーを行なった結果、カラムの末端より I と II の混合物、ジブロム体 (VII), モノブロム体 (V), IV の順に吸着層が展開され、しかも V については特に選択性が認められず、分子衝突の頻度因子で生成物の量が定まることが明らかになった。したがって原料 II から V の生成効率をよくするためには、クロマト処理の手間が多少かかっても I に対する II のモル比を小さくして副生物の VII の生成量を押えることが必要である。筆者らは混酸 86 g に I 4.80 g, II 1.62 g (4:1 モル比) の混合物を溶かし、 $-3^{\circ}\text{C}$  以下で  $\text{MnO}_2$  4.8 g を 2 時間かけて加え、さらに  $0^{\circ}\text{C}$  で 10 時間かきまぜ、以下常法どおり処理して粗生成物 6.00 g を得た。アルミナは I のブロム化合物の分離の場合よりもさらに活性を減じて  $R_f=0.69$  (I/o-ジクロルベンゼン) とし、粗生成物の中 350 mg をジクロルベンゼン 120 ml と煮沸、熱く過したものを、600 g の前記アルミナをつめた  $6\phi\times 30\text{ cm}$  のカラム頂に注ぎ同じ溶媒で展開、さきに述べたような順で吸着帯を得、引続きジクロルベンゼンで溶離した。この操作を繰返し、ジベンゾアントロニル (IV), 9-ブロム体 (V), 9,9'-ジブロム体 (VII) をそれぞれ 2.24 g, 1.30 g, 0.23 g の収量で得た。いずれも純物質で生成モル量比は 16.0:7.9:1.2 となり、分子衝突の頻度因子のみから求めた計算値、16:8:1 とほとんど一致している。このことは最初に期待した異分子間同士の反応の選択性がこの場合は存在しないことを明らかにしており、また I と II それぞれの 3,3' 位炭素間の連結による二量化に対する反応性も、9 位臭素の有無に拘わらずほとんど等しいことを示している。なお V は mp  $387\sim 391^{\circ}\text{C}$  の黄色板状結晶で II に対する収率は 46%, 元素分析, 質量分析で構造を確認した。また、脱ブロム反応で IV を 55% の収率で得たことも V の構造を間接的に証明する<sup>19)</sup>。V, VII はいずれも新物質で Fig. 8 にその IR スペクトルを示す。

以上のような非対称酸化縮合による IV モノハロゲン誘導体の合成は、一つの定型的な手段として用い得ると考えられたが、I と 9-ヨード体 (III) の縮合を同じ方法で試みた場合 IV のヨード化合物の生成は意外に少なく、 $\text{MnO}_2$  の量比を倍加し、反応時間を 2 倍に延長した場合でも、III に対する 9-ヨード-3,3'-ジベンゾアントロニル (VI) の収率は 10.4% に過ぎなかった。この場合、I 2.95 g, III 0.82 g の混合原料に対し得られた縮合物の IV, VI, ジヨード体 (VIII) の総和は 915 mg に過ぎず、相当量の未反応物の存在を認めた<sup>31)</sup>。III の縮合反応をさらに確かめるため、II の縮合と同じ条件で III のみの縮合を行なった場合、VIII の収率は 9.1% に過ぎず、52% の原料を回収した<sup>17)</sup>。なお VI (mp  $366\sim$

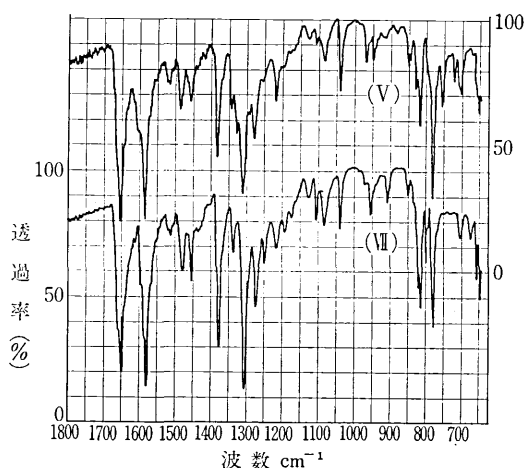


Fig. 8 9-ブロム (V) および 9,9'-ジブロム-3,3'-ジベンゾアントロニル (VII) の赤外吸収スペクトル

$8^{\circ}\text{C}$ ), VIII (mp  $414\sim 6^{\circ}\text{C}$ ) は質量分析, I.R., 元素分析でその構造を確認した。

筆者らはこのようなヨード化合物の場合の反応の遅れは、脱離するヨードが酸化縮合 (おそらくラジカル反応過程が重要な要素と思われるが) を妨害しているものと推定し、これをたしかめるため、I の 20% のヨウ素を添加し、同じ条件で縮合を試みた。生成物を常法により処理した結果、予想どおり縮合物 IV の収率はヨウ素を加えない場合の約 1/2 に、またヨウ素を 40% 加えた場合約 1/3 に低下した。しかし IV 以外のクロマト吸着層から得た成分を検討した結果、反応条件によっては I の 3-ヨード体が 63%, I の 3,9-ジヨード体が 50% の得率で、また前記非対称縮合の目的物である VI が最高 10% の得率で得られることを見出した。これらの結果は I の縮合反応のヨウ素による禁止と同時に、酸と酸化剤 ( $\text{MnO}_2$ ) の存在による芳香族化合物のヨウ素化反応が I, ないし IV でも起こることを示すもので、VI の合成に対し新しい方向を与えるものとなった<sup>32)</sup>。

8-クロルベンゾアントロニルは C=O 基の影響と思われるが、その Ullmann 縮合により、8,8'-ジベンゾアントロニルを 95% の収率で得られる<sup>33)</sup>。したがって 4,4'-ジビオラントロニル (Fig. 3-XIII) の合成は 8-クロル-3,3'-ジベンゾアントロニル (Fig. 3-XI) を作る事ができれば、あとは円滑に進行すると考えられる。この場合も 9-ブロム体の場合と同様、I とその 8-クロル体を 4:1 のモル比で混合し、まったく同じ条件で反応させて 8-クロルベンゾアントロニルに対し 24% の収率で目的物の 8-クロル-3,3'-ジベンゾアントロニル (mp  $402\sim 6^{\circ}\text{C dec.}$ ) を得た<sup>31)</sup>。なおこの場合も 8-クロルベンゾアントロニルのみの酸化縮合を I の縮合に準じて行なったが、IV の 8,8'-ジクロル誘導体の収率は 37% に過ぎなかった<sup>34)</sup>。

なお筆者らの得た IV の 9,9'-ジクロル体の収率はジブrom体と同様と推定されるが<sup>17)</sup>, 10-クロルベンゾアントロンを同様に混酸と MnO<sub>2</sub> を用いて縮合した場合, 得られた 10,10'-ジクロル-3,3'-ジベンゾアントロニルの収率は 29% に過ぎず, 60% の原料が回収された<sup>15)</sup>. このような置換基の位置によるジハロゲン誘導体の生成反応速度の差については, 今後なお精密な検討が必要と思われる.

### (2) 3,3'-ジベンゾアントロニル (IV) の直接ハロゲン化

a) ヨウ素化<sup>23)</sup> ヨウ素と酸化剤による芳香族のヨウ素化反応が IV の場合にも適用されることが認められたので, 筆者らは改めてベンゾアントロンから硫酸-ポリリン酸混液中で IV を合成する場合とまったく同じモル比量の MnO<sub>2</sub> を用い, 今回は IV を原料とし, IV に対して当量のヨウ素を少量のエタノールに溶かして MnO<sub>2</sub> と交互に添加した後, 0°C で 10 時間反応させた. 反応生成物を非対称縮合の場合とまったく同様に処理し, 9-ヨード体 (VI) の純品を 32% の収率で得た. 未反応物 36% を回収した外, 9,9'-ジヨード体 (VIII) 17% を得た.

また同じ条件で IV, 458 mg (1 m. mol) に対し MnO<sub>2</sub> の代りに HIO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 400 mg を当量 (127 mg) のヨウ素と共にエタノール 2.0 ml に溶した液を加えて反応を行なった場合, Fig. 9 に示すように 15 時間の反応で VI を 54% の収率で得た. この場合ジヨード体の収率は 27% で VI の収率は著しく向上したが, ジヨード体の生成比は MnO<sub>2</sub> を用いた場合と変らなかつた<sup>23)</sup>. しかしこの方法が開発されたことにより, 3,3'-ジピオラントロニルへの反応過程は著しく短縮されることになった.

b) 臭素化<sup>17)</sup> 3,3'-ジベンゾアントロニル (IV) の直接臭素化については比較的新らしい General Aniline の特許があるが, 生成物がどのようなものかという点についてはあまり記載がない<sup>27)</sup>. これは IV を 10 倍量のクロルスホン酸に溶解し, IV と同量ないし 1/2 量の AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub> 無水物に加え, 1.2 モル比量の臭素を常温で 24 時間反応させる方法である. 筆者らはさきに成功したアルミナカラムクロマトグラフィーを適用して生成物の分

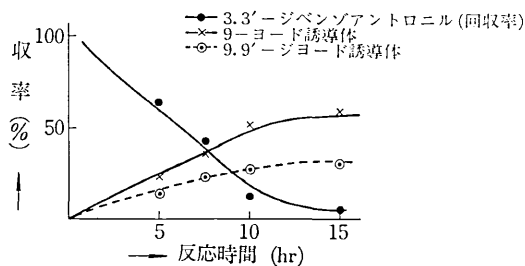


Fig. 9 3,3'-ジベンゾアントロニルのヨウ素化

離を試みたが副生物が多く, 一回の分離で得たモノブrom体, ジブrom体に相応するハロゲン含有物をそれぞれ再度精製し, 10% 前後の収率でやや純度の低い V と VII を得た. しかしクロルスホン酸溶媒では IV の塩素化が起こることがわかつたので溶媒を 5% 発煙硫酸とし, 等量の AlBr<sub>3</sub> を触媒として同様に臭素化した場合, ほとんど純粋な 9-ブrom体 (V) を 11.4%, 9,9'-ジブrom体 (VII) を 13.8% の収率で得た.

つぎに 2 節で述べた 3,9-ジブromベンゾアントロンの合成法に準じ, IV を 5 モル比量の臭素中にじょじょに加え, 室温で 24 時間放置後, 生成した褐色の固形物を同様に処理, 生成物をクロマト分離し, V の純品を 27% の収率で得た. この反応では V の選択性はなく, VII は V の約 1.8 倍量生成している. したがって VII の合成法としては最も簡単で, 臭素 20 mol 比量用いた場合, 純粋な VII を IV に対し 64.5% の収率で得た<sup>17)</sup>. 生成物はいずれもさきに酸化縮合で得た IV の臭素誘導体と同一物であることを混融試験その他で確認した. 最後にこれまでに得られた IV ハロゲン化合物の融点を Table 2. に示す.

### (3) Na-アニリドによる 9-ハロゲンイソジベンゾアントロニルの合成

9 位にハロゲンを有するイソジベンゾアントロニル (Fig. 10-V) 誘導体の金属 Na とアニリンによる合成は既に約 40 年前に Lüttringhaus らにより行なわれ, 3-クロルベンゾアントロンと 9-クロルベンゾアントロンから 9-クロル-4,3'-ジベンゾアントロニル (V の構造で X=Cl) がかなりの収率で得られ, また 3-クロルベンゾアントロンと I からは置換基のない V の粗製品 (mp 312°C) を 46% の収率で得, 再結晶により mp 331~2°C の精製品を得ている<sup>5)6)</sup>. 筆者らはこの方法を 9-ブromベンゾアントロン (III) と 3-ブromベンゾアントロン (II), また 9-ヨードベンゾアントロン (IV) と II の等モル混合物に適用し, 4,3'-ジベンゾアントロニルの 9-ブrom誘導体 (VI), 9-ヨード誘導体 (VII) を前者は収率 11%, 後者は収率 15% で得た. いずれもクロマ

Table 2. 3,3'-ジベンゾアントロニルのモノおよびジハロゲン誘導体の融点と収率

ハロゲン	融点 (°C)	収率*1 (%)	文献
なし	424~426	85	30
8-Cl	402~406 (dec)	24	31, 34
8,8'-Cl	439~441	37	31, 34
9,9'-Cl	442~445	75*2	17
10,10'-Cl	382~385	29	15
9-Br	387~391	46	19
9,9'-Br	440~444	57	19, (64)*3
9-I	366~368	10.4(54)*3	31, 23
9,9'-I	414~416	9.1(29)*3	17, 23

\*1 モノハロゲンベンゾアントロンに対する収率

\*2 mp 436~440°C の粗製品

\*3 ( ) 内, 直接ハロゲン化の収率



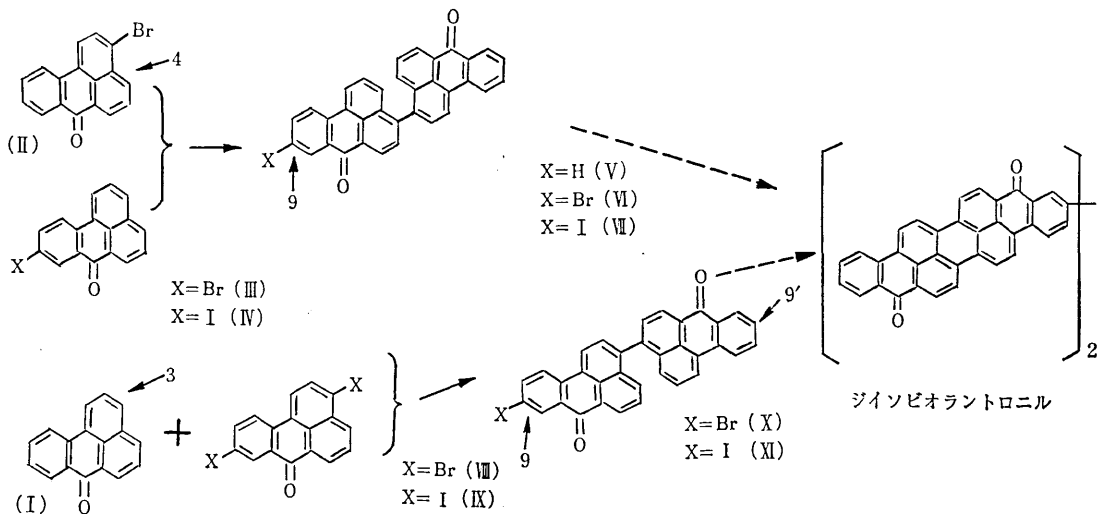


Fig. 10 イソジベンゾアントロニル・モノハロゲン誘導体の合成

トグラフィーによる精製品である。なお後に述べるように副生物が多いが、未反応物も 50% 前後回収された<sup>4)</sup>。

他の一つの 9-ハロゲンイソジベンゾアントロニルの合成法は、2 節で述べたように I から直接高収率で得られる 3,9-ジブロムベンゾアントロン (VIII), もしくは 3,9-ジヨードベンゾアントロン (IX) と I とを前と同じ条件でアニリン中 Na-アニリドと反応させる方法で、前の方法で得た 9-ハロゲン-4,3'-ジベンゾアントロニルの異性体の 9-ブロム-3,4'-ジベンゾアントロニル (X) を収率 5.5%<sup>4)</sup>, 9-ヨード同構体 (XI) を 7.1% の収率で得た<sup>35)</sup>。また 9-クロル同構体の収率は 16% であった。これらの中間物は Fig. 3 に示すように最終的にはジソビオラントロニル (Fig. 3-XVI) を得ることを目的として合成され、いずれも元素分析, 質量分析, IR 分析などで構造を確認した外, エタノールカリウムと煮沸してイソビオラントロン型化合物を得ることが確認された。Lüttringhaus らは I と 4,9-ジクロルベンゾアントロンから 9-クロル-4,4'-ジベンゾアントロニルを得ているが、この場合アルカリ閉環により得られる最終製品はジビオラントロニル型でジソビオラントロニル型にはならない<sup>6)</sup>。

以上述べた各種イソジベンゾアントロニルの誘導体は全部同じ方法で得られたが、その典型的な方法として、置換基のない V の合成について述べる。乾燥 N<sub>2</sub> 気流中でアニリン 12.0 g 金属 Na 0.25 g, 酸化ニッケル, 沈殿銅粉末各 2 mg をいったん 170°C に上げ、生成した Na-アニリドを溶解させた後、-7°C に冷却, I 500 mg, II 675 mg の等モル混合物を加え、0°C で 3 時間反応させる。反応液を氷 100 g, 濃塩酸 100 ml の混液中に加え、粗生成物 1.25 g を得た。この中 750 mg をクロルベンゼンと煮沸, 熱口過し, 口液を R<sub>f</sub> 値を 0.55 (I-クロルベンゼン) に失活調整した活性アルミナ (200

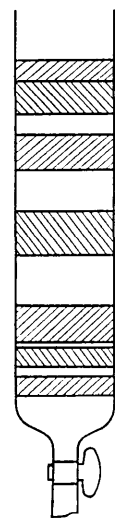


Fig. 11

~300 メッシュ) 650 g をつめた 6φ × 30 cm のカラムの上から注加, クロルベンゼンで展開し, Fig. 11 のような展開層を得た。これと同じ溶媒で溶離, 各成分の mp 測定, 元素分析, IR, 質量分析などの結果, 各構造を同定, 確認した。

上から第 1 層は黒色でクロルベンゼンでは溶離せず, アルカリ性ヒドロサルファイト溶液で紫色を呈するイソビオラントロンを含んでいる。

第 2 層は黄金色リ片状結晶で得量 252 mg (全量 418 mg) 元素分析, 質量分析, クロム酸化物の N 分析値がアニリノアントラキノンカルボン酸に近いことから 4-アニリ

ノベンゾアントロンであることを確認した。mp 218~9°C (文献値<sup>5)</sup> 200~5°C)

第 3 層からは黄色結晶 178 mg (全量 297 mg) を得た。mp 338~9°C。前者と同様な元素分析, 機器分析, さらにアルカリ融解によりイソビオラントロン (濃硫酸青緑色) を得たことなどから, 目的物の V であることを確認した。収率は 29% であるが, 文献値<sup>5)</sup> の mp 331~2°C に比べ純度が高い。

第 4 層からも V とよく似た黄色結晶粉末 75 mg (全量 125 mg) を得た。この物質は mp 334~7°C で, 4,4'-ジベンゾアントロニル (mp 325<sup>36)</sup>) と推定したが, 質量分析の結果は 537, 458 に強いピークを示し, V と同じ質量のジベンゾアントロニルとその臭素化合物が存在することを示し, 元素分析値もこの両者のほぼ等量混合物であることを示した。この物質のメタノールカリウ

ムによる融解の結果、生成物はこれまでジベンゾアントロン、イソジベンゾアントロンの合成の際副生していたいわゆるピオラントロン B であることが、IR, UV による分析、濃硫酸呈色 (赤色) などから確認され、したがってその生成物は 3,6-ジベンゾアントロニルとその臭素誘導体であることが明らかとなった。このことについては冒頭の第 1 節にも述べた (Fig. 1-VI)。

第 5, 6 層は順に原料の I と II で回収率は 34%, 6, 7% であった。

最下層の第 7 層は黄色結晶で mp 200~1°C, 元素分析、質量分析からブロムアニリノベンゾアントロンと推定され、クロム酸化によりアニリノアントラキノンカルボン酸に相当する分析値を有する物質を得たこと、および 4-アニリノベンゾアントロンが多量得られていることから新物質の 3-ブロム-4-アニリノベンゾアントロンと推定した。得量は最初得た粗成物の 2% である。

前に述べたように I の代わりにその 9-ハロゲン誘導体を用いた場合はもちろん、I とその 3,9-ジハロゲン誘導体を用いた場合にも同じ反応条件、精製条件で 2 つの型の 9-ハロゲンイソジベンゾアントロニルを得た。たとえば IV と II の反応生成物をクロマト精製した場合、第 2 層から 4-アニリノ-9-ヨードベンゾアントロン、第 3 層から 9-ヨード-4,3'-ジベンゾアントロニルを得、また最下層からは 3-ブロム-4-アニリノベンゾアントロンを得た。Table 3. にそれらの mp, 収率等を一括して表示する。

なおこの反応が低収率であることはおそらくアニリンが原料と反応しやすいことにその原因があり、今後新しい縮合試薬を検討する必要がある。

3,4'-ジベンゾアントロニルの 9-ハロゲン誘導体と 4,3'-ジベンゾアントロニルの 9-ハロゲン誘導体は混融試験でも区別できるが、IR スペクトルにつきのような差が見られ、構造確認の指標となる。

9-ブロム-4,3'-ジベンゾアントロニル (Fig. 9-VI), 9-ブロム-3,4'-ジベンゾアントロニル (X), (イソジベンゾアントロニル (V) は参考) の I.R. 特性吸収

VI	1060 (W)	784 (V. S)	760 (M)
X	1030 (M)	782 (M)	765 (S)
V	1030 (M)	784 (S)	760 (S)

Table 3. イソジベンゾアントロニル-9-ハロゲン誘導体の mp と生成収率

イソジベンゾアントロニル誘導体*	mp (°C)	収率(%)
9-ブロム-4,3'-ジベンゾアントロニル	411~3	11
9-ヨード-4,3'-	427~9	15
9-クロル-3,4'-	388~390	16
9-ブロム-3,4'-	392~5	5.5
9-ヨード-3,4'-	374~6	5.4**

\* 文献 4 \*\* 文献 35

#### (4) イソジベンゾアントロニルのヨウ素化<sup>37)</sup>

3,4'-ジベンゾアントロニル (Fig. 10-V) のヨウ素化は 3,3'-ジベンゾアントロニルの場合と異なり、親電子的なベンゾアントロン核の一方の 3 位が空位であるため、この位置にヨウ素が置換されるか否かが一つの問題である。3,3'-ジベンゾアントロニルの場合と同様<sup>23)</sup>, V を濃硫酸とポリリン酸の混液中でまったく同じ量比のヨウ素と過ヨウ素を用いてヨウ素化した。この場合 3,3'-異性体の場合と異なることは反応時間を約 1/2 の 7 時間とした場合、目的物のモノヨード体の収率が最大であった<sup>37)</sup>。反応物の処理、精製法もほとんど同じであるが、この場合、カラムクロマトグラフィーの溶媒には *o*-ジクロルベンゼンの代わりにクロルベンゼンを用いた。吸着帯は緑黄色蛍光を有する上、中、下 3 層に分れ、まず下層を溶離して 9,9'-ジヨード-3,4'-ジベンゾアントロニルと推定される黄色粉末を 20% の収率で得た。mp 399~401°C<sup>37)</sup>。この物質の 2 個のヨウ素が 3 位に入らず、どちらも 9 位に置換したことは、イソジベンゾアントロニルの 2 種のモノヨード誘導体、VII, XI のいずれをヨウ素化しても、さきに得たジヨード体と同一の物質を得たことから確認された。これは Fig. 10 から理解頂けると思う。なおこのことはヨウ素の大きさもあるが、V の 2 個のベンゾアントロン核が比較的共平面性を保っていることを示している。また V を臭素化した場合、9,9'-ジブロム体、9,9',X-トリブロム体を得たが、この 3 つの目の臭素も 3 位には置換していないことが認められた<sup>38)</sup>。

アルミナカラムの中間の吸着層を溶離し、元素分析、IR 分析から V のモノヨード体の VII と XI の混合物とみなされる黄色結晶を 38% の収率で得た。3.3 項の終りに示した IR の特性吸収から判断すると量比は VII が 2/3 以上であろう。混合物は mp 367~372°C である。

この場合、上層から未反応原料、約 19% を回収したが、反応時間を短縮した場合モノヨード体のジヨード体に対する比は大きくなり、5 時間の反応では V の回収率は 44% であるが、モノヨード体の収率は 33%、ジヨード体の収率は 5.9% であった<sup>37)</sup>。(7 時間ではそれぞれ 19, 38, 20%)

#### 4. ベンゾアントロン、ならびにジベンゾアントロニル類のモノハロゲン誘導体の Ullmann 反応

1 節で述べたように、ジピオラントロニル類の合成は、8, または 9 位にハロゲンを有するジベンゾアントロニル類の Ullmann 反応により得られるクアテルベンゾアントロンをアルカリ閉環することが予定の反応経路であり、(Fig. 3) 一応、必要なモノハロゲンジベンゾアントロニル類が得られたので、その Ullmann 縮合が続きの問題となる。

しかし、ここでさらに重要な問題は、ジベンゾアント

ロニル類から類推して、生成物のクアテルベンゾアントロン類 (Fig. 3-IX, XII, XV) をいかにして確認するかということで、このような多環芳香族化合物は当然、融点もなく、難溶で、質量分析や VPO による分子量測定も困難と考えられる。ただ、クアテルベンゾアントロン類の閉環は、ジベンゾアントロニル類の閉環と同様、容易に行なわれると考えられるので、もし前述の Ullmann 縮合が円滑に進行し、副生物の生成が少なければ、未反応物その他既知の生成物を除いた残りの生成物をエタノールカリウムと反応させて得られたものの中、ピオラントロン系骨核を有する化合物を硫酸呈色や建化性 (アルカリ性ヒドロサルファイトに対する溶解性), IR, UV スペクトル分析などで検索、確認することは比較的容易と考えられる。

このように考えるとジベンゾアントロニル誘導体の Ullmann 縮合をなるべくうまく、いわゆる clean な反応として進められるかどうかということはジピオラントロン類合成の成否を握る鍵となるわけであるが、Fanta の広汎な総説でも<sup>39)</sup>、一般的に環の少ない化合物の方が Ullmann 縮合の収率は高く、この点からジベンゾアントロニル誘導体の縮合に先立って、それより一つベンゾアントロン核の少ない、対応するベンゾアントロン・モノハロゲン誘導体の Ullmann 反応を検討した。

(1) ベンゾアントロン・モノハロゲン誘導体の Ullmann 反応

銅粉による芳香族のヨードないし臭素化合物の脱ハロゲン二量化、いわゆる Ullmann 縮合に関し、ベンゾアントロン系についてはほとんど報告が見当らず、ただ 8-クロルベンゾアントロン (Fig. 12-V) から 90% 以上の高収率で 8,8'-ジベンゾアントロニル (VII) を得たことが報告され<sup>39)</sup>、また Lüttringhaus らは 3-ブロムベンゾアントロン (I) と銅粉を 280°C に加熱し、mp 412~4°C の 3,3'-ジベンゾアントロニル (II) を得ている<sup>6)</sup>。最近、永井らはこの反応を詳細に追試し、II を 13% の収率で得た。mp 430 (未補正)<sup>40)</sup>。

筆者らは V の Ullmann 縮合により 95% の収率で VII の精製品 (mp 386~8°C) を得ることを確認し、また 11-クロルベンゾアントロンより 9.4% の収率で 11,11'-ジベンゾアントロニルを得た<sup>25)</sup>。しかし 10-クロルベンゾアントロンの Ullmann 縮合では相応する縮合物はまったく得られなかった<sup>15)</sup>。

9-ハロゲンベンゾアントロン (III), (V) の Ullmann 縮合についても報告はないが、Busch らは 9-ブロムベンゾアントロン (IV) を等量の 1% Pd-CaCO<sub>3</sub> とヒドラジンヒドラーを用いてメタノールカリウム溶液中で還元二量化し、得られた mp 371°C の黄色粉末を 9,9'-ジベンゾアントロニル (VI) として報告している<sup>41)</sup>。筆者らもこの反応を追試し、IV に約 1/7 量の 80% ヒドラジンヒドラーと等量の 1% Pd-CaCO<sub>3</sub> を加えてメタノールカリウム溶液中、140°C で 1 時間反応させ、生成

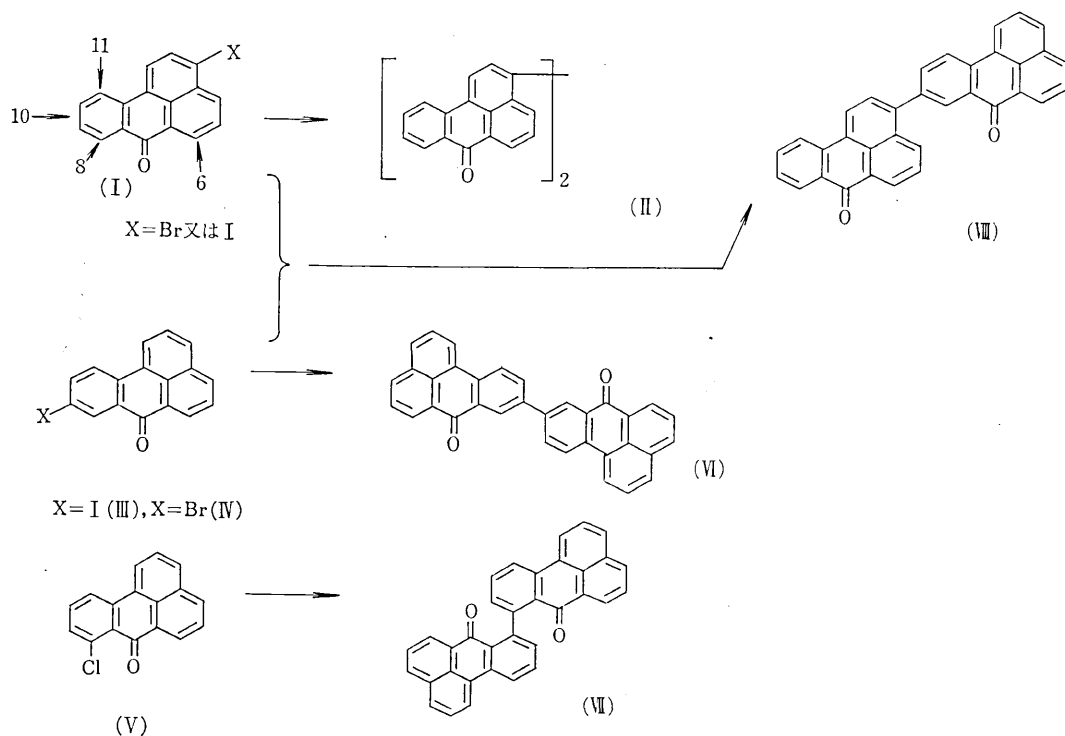


Fig. 12 ハロゲンベンゾアントロンの Ullmann 縮合

物をアルミナカラムで精製し, mp 402~410°C の黄色結晶を得た. 収率 37%, 元素分析, 質量分析, IR, UV スペクトルが他のジベンゾアントロニル異性体 II, VII などと異なることから, 文献どおり 9,9'-異性体 (VI) であることを確認した<sup>42)</sup>.

9-ヨードベンゾアントロン (III) の Ullmann 縮合は, V の縮合などに準じ, III 400 mg をナフタリン 1 g, 活性化銅粉<sup>43)</sup> 500 mg と 240°C で 3 時間反応させ, 生成物をアルミナカラムにかけて原料の III 68 mg, 脱ハロゲンしたベンゾアントロン 10 mg を溶離し, さらに上の吸着帯を溶離して mp 399~401°C の黄色針晶を得た. さきに還元二量化で得た VI と IR が一致し, 元素分析値からも最も純粋な VI であると考え. 収率は 54% で他に溶媒 (*o*-ジクロルベンゼン) で溶離される成分はほとんど認められず, 比較的 clean な反応であるといえる<sup>42)</sup>.

9-ブromベンゾアントロン (IV) を同様にして Ullmann 縮合にかけたが, この場合副成分の多い, いわゆる dirty な反応となり, さきの VI に相応する吸着層から得た成分を精製し, 1% 以下の得率で mp 380~6°C の黄色針晶を得たが, 質量分析ではジブromジベンゾアントロニルに対応する分子量ピークを生じ, VI はまったく得られない. また, 反応温度を 290°C に上昇させたにも拘わらず 47% の未反応物を回収した<sup>34)</sup>.

Ullmann 縮合の反応機構については未だ明らかにはわかっていないが, 同じ芳香族分子内では電子密度の小さい, すなわち親電子反応の起こりやすい炭素間で縮合が起こるとされている. ベンゾアントロンでは 3 位が最も親電子反応性が大き, 9 位と 11 位がこれについているが, 筆者らはこの仮説を確かめるため, 3-ヨードベンゾアントロン (I) を III とまったく同じ試薬と反応条件を用いて Ullmann 縮合させ, 純粋な縮合物の II (mp 424~6°C) を 86% の収率で得た<sup>42)</sup>. またこれに反し 6-クロルベンゾアントロンは, >C=O 基に対し 8-クロル異性体と同じ位置の核水素にハロゲンが置換しているにもかかわらず Ullmann 縮合反応にはまったく与らず, これはベンゾアントロン核の 6 位が, 8 位に対し電子密度がはるかに大きく, 親電子反応性の低い位置であるためと考えられ, 前記の仮説を立証している<sup>38)</sup>.

V の Ullmann 縮合と共に, III から VI への Ullmann 縮合反応がかなり clean な反応であることがわかったことは, ジベンゾアントロニルの 8-クロルおよび 9-ヨード誘導体の Ullmann 縮合もまた円滑に進行するであろうという明るい希望を抱かせる材料となったが, さらにもう一つの好運な結果は VI の濃硫酸溶液の紫外, 可視スペクトルが II, VII などと著しく異なっていたことで, Fig. 13 に示すように VI では他の異性体に存在する 248 m $\mu$ , 376 m $\mu$  の吸収が見られず, 代って 336 m $\mu$

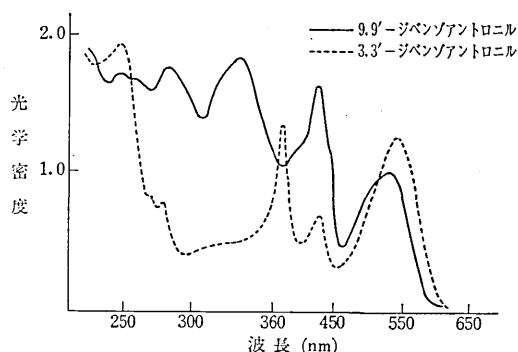


Fig. 13 3,3'-および 9,9'-ジベンゾアントロニルの紫外, 可視吸収スペクトル (98% 硫酸)

に VI の特性吸収が存在すること, 545 m $\mu$  付近の吸収が 10 m $\mu$  程度短波長側にずれていることなど, かなりの差が見られた. この特性吸収は二つのベンゾアントロン核の 9 位間に C-C 結合が存在する化合物の特性吸収としてテトラマーの場合にもあらわれ, ケテルベンゾアントロン (Fig. 3-IX, XV) の構造を確認する重要な決め手となった<sup>31)</sup>.

#### (1) ジベンゾアントロニル・モノハロゲン誘導体の Ullmann 反応

さきに述べたようにベンゾアントロンとそのジアリール体である 3,3'-ジベンゾアントロニルとの反応速度の比較についてはデータもなく, また簡単に測定もできない. 筆者らの得たハロゲン化の結果の中, たとえばヨウ素と過ヨウ素酸を用いる両者の 9 位のヨウ素化を比較すると, 混酸中ベンゾアントロンでは常温, 4, 5 時間の反応で 76% の収率で 3,9-ジヨード体を得ているが, 同じ条件で得られた後者の 9-および 9,9'-ジヨード体の和は 40% 程度である<sup>32)</sup>. この反応と Ullmann 縮合の共通性は両者が親電子的な芳香核炭素につく水素の関与する反応であるというのに過ぎないが, 上記の結果は一つの目安にはなり得よう.

筆者らはまず手始めとして 9-ヨード-3,3'-ジベンゾアントロニル (Fig. 3-VIII), (以下 Fig. 3 を参照のこと) 146 mg (0.25 mmol) に対し 200 mg の銅粉を加え, ピレンを溶媒に用いて 280~290°C で 1 時間反応させ, 反応物を *o*-ジクロルベンゼン 500 ml と煮沸, 熱口過し, 溶液を  $R_f=0.70$  (ベンゾアントロン-*o*-ジクロルベンゼン) 程度に調整したアルミナカラムにより展開し, 最初に未反応原料 81 mg, つぎに微量の脱ヨード化物を溶離させ, さらに上部の吸着帯を約 5% のフェノールを含む *o*-ジクロルベンゼンで溶離し, 19 mg の黄色結晶性粉末を得た. 融点を示さず, DTA の酸化ピークを 476°C に示す. また元素分析値, IR なども目的物のテトラマー, 3,3'-9',9'-3'',3'''-ケテルベンゾアントロン (IX) であることを支持するが, IX の紫外可視スペクトルが, 前節で述べたように特異な吸収スペクトル

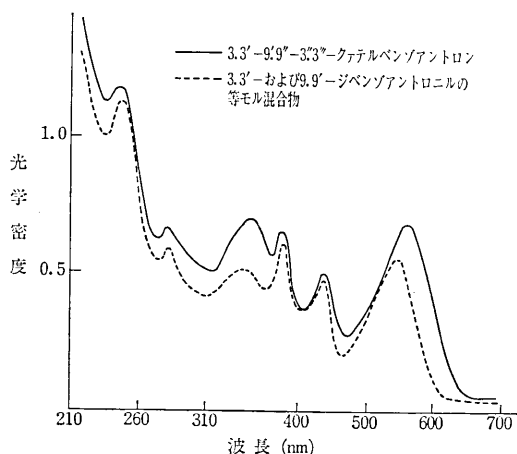


Fig. 14 3,3'-9,9'-3,3''-クァテルベンゾアントロンの紫外、可視スペクトル (98% 硫酸)

ルを示す 9,9'-ジベンゾアントロニルと、3,3'-異性体の等量混合物のスペクトルとまったく一致することから、この物質が IX であると断定した。(Fig. 14) 収率 17%, 未反応原料を換算すれば 43% となる。また IX は 5 節で述べるようにエタノールカリウムによる温和な閉環によりピオラントロン系染料化合物の特色を示す物質を定量的に生成し、この点からも IX の構造が正しいものと考え<sup>31)</sup>。

また以上の縮合反応をナフタリンを溶媒とし、245°C で行なった場合、3 時間の反応でも IX の収率は 6.5% に止まり、多量の未反応物を回収した<sup>34)</sup>。

つぎに 8-クロル-3,3'-ジベンゾアントロニル (XI) から対応するクァテルベンゾアントロン (XII) への縮合は XI 92 mg に対し VIII と同量の銅粉、ピレンを用い、280°C で 1.5 時間かきませた後、さらに銅粉 100 mg を追加して 1.5 時間反応させる。生成物は 9-ヨード体の縮合物とほとんど同様に処理し、 $R_f=0.64$  のアルミナでクロマトグラフィーを行ない、原料 47 mg、および微量の脱ハロゲン化合物を回収した後、目的物の XII と推定される黄色粉末、25 mg を得た。元素分析、DTA、IR、UV スペクトルの 8,8'-ジベンゾアントロニルとの差 (Fig. 15) などから目的物のクァテルベンゾアントロン (XII) であることを確認した。収率 27%, 回収原料換算 56% で、8-クロルベンゾアントロンの Ullmann 縮合収率 95% に比べ妥当な値といえる<sup>31)34)</sup>。XII も IX と同様、エタノールカリウム溶液中のアルカリ閉環により、ピオラントロン系染料化合物を与え、この点からも XII の構造が妥当なものとして判断した。

イソジベンゾアントロニルの 9-ヨード誘導体は 2 種あり、まず 9-ヨード-4,3'-ジベンゾアントロニル (Fig. 3-XIV) 146 mg を VIII の場合の 2 倍量の活性化銅粉を用い、反応時間も 3 時間に延長した。生成物を VIII とまったく同様に処理し、縮合物のクァテルベンゾアン

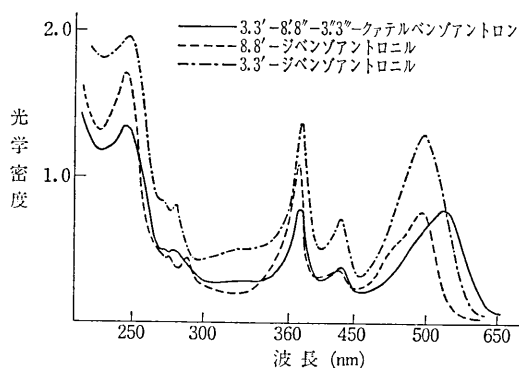


Fig. 15 3,3'-8,8'-3,3''-クァテルベンゾアントロンと 3,3'-8,8'-ジベンゾアントロニルの紫外、可視吸収スペクトル (98% 硫酸)

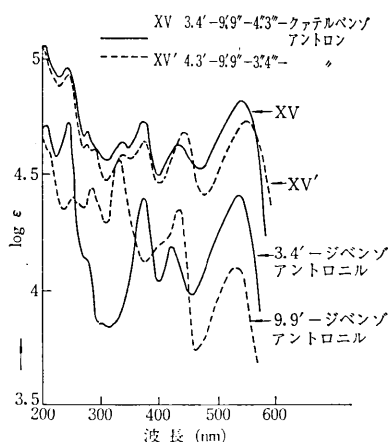


Fig. 16 9-ヨードイソベンゾアントロニルの縮合で得たクァテルベンゾアントロンの紫外、可視吸収

トロン (XV) と推定される黄色粉末 22 mg を得た。融点を示さず、元素分析、3,4'-ジベンゾアントロニルと 9,9'-ジベンゾアントロニルの特性吸収を共通して含む紫外可視スペクトルなどから XV であることを確認した。収率 19%<sup>35)38)</sup>。

またベンゾアントロンとその 3,9-ジヨード体の縮合で得た 9-ヨード-3,4'-ジベンゾアントロニル (Fig. 3-XIV') を XIV とまったく同様にして Ullmann 縮合し、対応するクァテルベンゾアントロン (XV') を得た。この物質についても XV と同じような方法で目的物であることを確認した。収率 24%<sup>35)38)</sup>。いずれも紫外可視スペクトルは 3,4'-および 9,9'-ジベンゾアントロニル双方の吸収を併有し、テトラマーであることを示している。(Fig. 16)

つぎに 3.4 節に述べたイソジベンゾアントロニルの直接ヨウ素化により得た XIV と XIV' の混合物をそれぞれ単独の物質の場合とまったく同じ条件で縮合させ、17% の収率でクァテルベンゾアントロンの混合物を得た<sup>35)</sup>。この物質は 4 量体 XV と XV' の混合物である

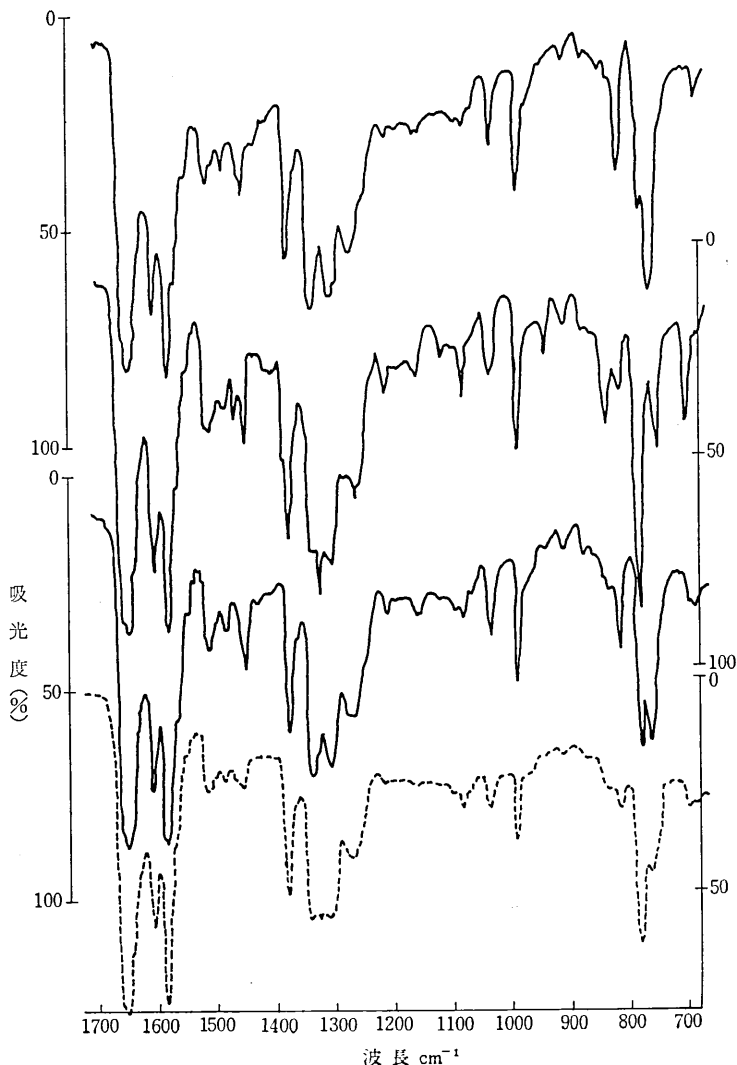


Fig. 17 9-ヨード-イソジベンゾアントロニルの Ullmann 縮合生成物の IR 吸収スペクトル (上から 4,3'-9',9''-3'',4'''-クアテルベンゾアントロン (XV), 3,4'-9,9''-4'',3'''-クアテルベンゾアントロン (XV'), XV と XV' の等量混合物, イソジベンゾアントロニル・モノヨード化物(混合物)の Ullmann 縮合生成物)

が, Fig. 17 で見ると明らかに XV' のように 9' 位で連結したクアテルベンゾアントロンの量比が大きい。これは 2 種の 9-ヨード体の Ullmann 縮合反応の収率の差によるものではなく, 原料のモノヨード化合物中の 9-ヨード-4,3'-ジベンゾアントロニルの量比がその異性体に比べ大きいと考えられる。

これらイソジベンゾアントロニルの 9-ヨード体より得たクアテルベンゾアントロン類は, 前記物性測定による確認の外, エタノールカリウム溶液による閉環でイソビオラントロン型染料化合物(濃硫酸呈色青緑)の特徴を示す物質を与えることでも確認された。

## 5. ジビオラントロニル類の合成とその物性

### (1) クアテルベンゾアントロン類のアルカリ閉環

(Fig. 3 参照) すでに 4 節でも述べたが, クアテルベンゾアントロン類の閉環反応は 3,3'-ジベンゾアントロニルからビオラントロンへの閉環と同じくほとんど定量的に行なわれる。9-ヨード-3,3'-ジベンゾアントロニルの Ullmann 縮合で得たクアテルベンゾアントロン (Fig. 3-IX) 16.5 mg を KOH 10 g, 95% エタノール 10 ml の融解液中に 120°C で加え, 同温度で 2 時間かきまぜる。反応混合物を 40 ml の水に投入, 空気酸化して得た沈殿をろ過, 水洗する。得られた黒紫色粉末を,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  2.0 g, NaOH 1.5 g, 水 50 ml の溶液と 100°C 近くまで加熱, 溶解し, 紫色の建化溶液をろ過 (残留物はまったくない) 口液を再度酸化し, 得られた沈殿を純水で洗液と, 吸引瓶中の口液の電導度が一致するまで洗液をくり返す。この必要量は約 500 ml で, 口液の電導度は  $0.6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  であった。沈殿を乾燥し, 16 mg の黒紫色粉末を得た。収率 97%, なお, この生成物は  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  のアルカリ溶液に完全に溶解ビオラントロン型の化合物であることは明らかである。DTA の酸化ピークはビオラントロンと同じく 515°C でかなり高い。また紫外可視吸収スペクトル (Fig. 18) も僅かに長波長へずれていること, ジベンゾアントロニル系特有の 370, 430 m $\mu$  付近の吸収が消失していることから, 生成物が目的物の 3,3'-ジビオラントロニル (Fig. 3-X) であることを確認

した<sup>31)</sup>。電導度については 5.2 節で述べる。

8-クロル-3,3'-ジベンゾアントロニルから 27% の収率で得られた 3,3'-8',8''-3'',3'''-クアテルベンゾアントロン (XII) の閉環による 4,4'-ジビオラントロニル (XIII) の合成も 3,3'-異性体とまったく同様に行なわれた。この場合生成物の紫外, 可視スペクトル (Fig. 18) はビオラントロンとほとんど変わらないが, DTA の酸化ピークは 520°C にあらわれ, 二量化が行なわれたことを証拠づけている。収率 95%<sup>34)</sup>。

イソジベンゾアントロニルの 9-ヨード体から得られた 2 種のクアテルベンゾアントロン XV, XV' も IX とまったく同様に閉環し, いずれも 3,3'-ジイソビオラントロニル (XVI) を定量的に与える。イソビオラントロンにくらべ建化温度が高く, また DTA 酸化ピークは

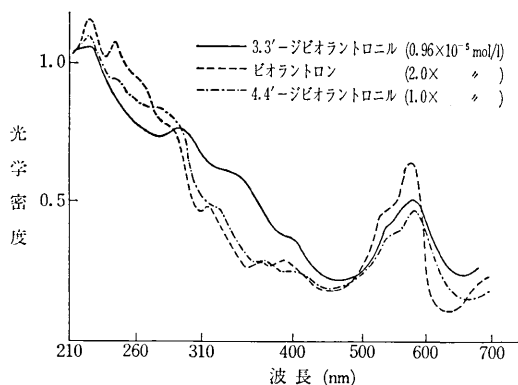


Fig. 18 3,3',4,4'-ジビオラントロニルとビオラントロンの紫外, 可視吸収スペクトル (98% 硫酸)

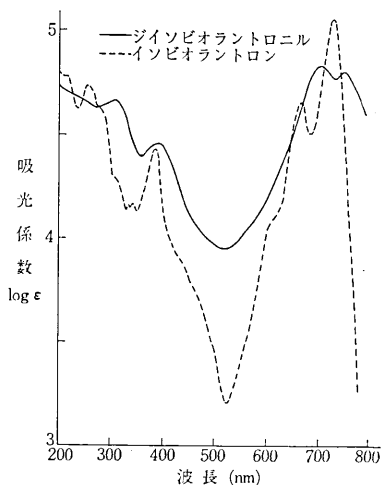


Fig. 19 3,3'-ジイソビオラントロニル (XVI) とイソビオラントロントロンの紫外, 可視吸収スペクトル (95% 硫酸)

525°C 付近にあり, 目的物であることを確認した. 電子スペクトルもイソジベンゾアントロニル系特有の 433 m $\mu$  付近の吸収が完全に消失し, イソビオラントロン特有の 668, 734 m $\mu$  の吸収が 700 m $\mu$ , 755 m $\mu$  とかなり長波長側にずれている. (Fig. 19). ただ, 染色物の色などはイソビオラントロンモノマーとあまり変わらない<sup>35)</sup>.

## (2) ジビオラントロニル類の電気伝導度の測定

ジビオラントロニル類の電導度測定は, 前節で述べたように  $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  オーダーの比抵抗を有する純水でよく試料を洗い, 乾燥後, Fig. 20 のような装置を用いて粉末法による測定を行なった.

この装置は東大物性研究所, 井口洋夫教授の設計されたもので空気中における粉末の伝導度測定には大へん便利で, 故障もなく同教授の御了承を得たので簡単に紹介させて頂く. この図は要部のみであるが, 立面図で屋根のように見えるのは丈夫な鉄製の台に両端を円柱で固定された丈夫な鉄製の梁で, 中央にテフロン円筒で装置と

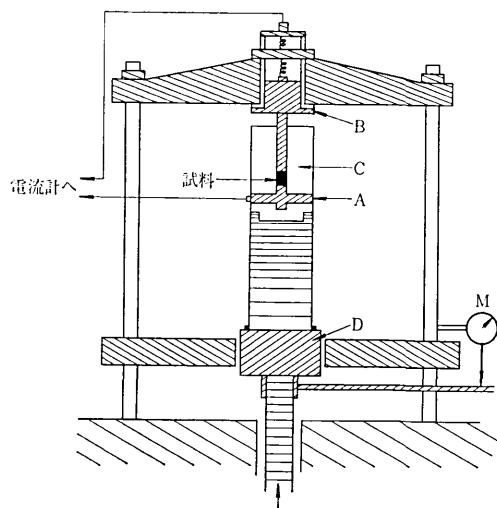


Fig. 20 電気抵抗測定装置

絶縁された真ちゅう円柱の電極 B が半ばまではめ込まれ固定されている. この電極は中心に 2 mm $\phi$  (4 mm $\phi$  もある)  $\times$  5 cm の真ちゅう円棒が突出している.

D は下の台からラセン駆動により一定の高さまでせり上げるような機構になっている鉄製の厚い円盤で, 下部の床のように見えている固定された円盤の中央の円い孔をすれすれにすり抜けられるようになっている. この台の下部には装置に固定されたマイクロゲージ M のノブを押す棒が固定されている. この上に長さ約 8 cm の金属円筒の台があり, その上にテフロン絶縁板を隔てて真ちゅう電極 A がのっている. A は約 5 mm の厚さの円板で中央に B と同様 2 mm $\phi$   $\times$  0.5 cm の円棒が突出しているが, A, B の円棒の芯は中央で一致している. 最初 D を下げておき A の上の部分の電極のをせ, A, B の中央の円棒がちょうどはまるように中央に円孔を貫通させたテフロン円筒 C (長さ 3.5 cm) をその上にはめ込む. 測定試料 (中央の黒い部分) をテフロン孔の上部から入れ, A をテフロン筒の下部にはめ込んだまま電極 B の中央の円棒にテフロン円筒をはめ込む. つぎに A の下の部分の真ちゅう円柱を D との間にあてがい, D をせり上げて行く. このようにして電極 A, B の間に試料がはさみ込まれ, D のせり上りで加圧される. 圧力は装置に付いたゲージで 400 kg/cm<sup>2</sup> まで直読できるが, このような試料では 300 kg/cm<sup>2</sup> 以上からは抵抗値はほぼ一定になる. 試料の厚さはマイクロゲージで測る. また電流計は  $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$  まで直読できる微小電流計を用いた. なお装置の中央電極部と固定軸の間かなりの空間があるのは, 円筒型電気炉で加温するため, これにより抵抗の温度変化の測定ができる.

やや説明が冗長になったが, 直読した抵抗値を  $R \Omega$ , 試料の厚さを  $h$  cm, 電極棒の半径を  $r$  cm とすると試料の比抵抗はつぎの式で算出される.

Table 4. ジビオラントロニル類の電気抵抗値  
(385 kg/cm<sup>2</sup>.  $r=0.1$  cm)

試料	$h$ (cm)	$R(\Omega)$	比抵抗 $\rho_{11}(\Omega \cdot \text{cm})$
3,3'-ジビオラントロニル	0.383	$1.80 \times 10^9$	$1.48 \times 10^9$
4,4'- "	0.308	$4.00 \times 10^{11}$	$4.08 \times 10^{10}$
3,3'-ジイソビオラントロニル	0.029	$2.25 \times 10^9$	$9.75 \times 10^9$
イソビオラントロン			$9.0 \times 10^9$

$$\rho_{11}(\Omega \cdot \text{cm}) = \frac{R \times \pi r^2}{h}$$

この装置により測定した各種ジビオラントロニル類の抵抗値を Table 4. に示す。

### あとがき

この研究は筆者らの研究室の先任者、東京大学名与教授永井芳男博士が当時、大学院学生として入所された時田澄男氏（現在埼玉大学助教授、工博）湯浅健夫氏（現在旭化成株式会社研究員）らのために論文テーマとして出されたもので、永井教授退官後は筆者の指導の下に時田氏、さらにイソジビオラントロニルに関しては李章鎬技官らが中心となってまとめたものであり、まずこの雄渾なテーマを頂いた恩師、永井博士に厚大な謝意を表する次第であります。また終始、ご助言を頂いた本所第4部早野茂夫助教授、研究員、お茶の水大学助教授中島利誠博士、埼玉大学教授西久夫博士、都立大学教授飛田満彦博士、助手 小川昭二郎博士、伝導度測定その他についてご指導を頂いた物性研究所 井口洋夫教授にも厚くお礼申し上げます。

また研究に協力された当時東京理科大学派遣研究生、岩瀬和弘、岩井一夫、佐藤洋、荒谷俊輝、豊田幸一、田中平夫、田中義宣、関博光、玉井章夫、森井義則、安実港、の諸君にも感謝致します。なお研究に使用した試薬の一部は、住友化学工業株式会社、三井東洋株式会社、三菱化成株式会社から提供して頂いたもので付記して謝意を表します。 (1972年8月31日受理)

### 文 献

- 1) K. Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes II" Pergamon Press (1952)  
細田 豊 "新染料化学" 技報堂
- 2) H. Inokuchi *Bull. Chem. Soc. Japan* 24, 222 (1951);  
idem, *ibid* 25, 28 (1952)  
井口洋夫 "有機半導体" p. 72, 棋書店 (1964)
- 3) 牧 鋭夫, 永井芳男, *工化*, 37, 213, 216 (1934)

- 4) 後藤信行, 李 章鎬, 時田澄男, 有合化 28, 937 (1970);  
同上, 生産研究 22, 404 (1970)
- 5) A. Lüttringhaus, H. Neresheimer, *Ann* 473, 284 (1929)
- 6) idem, *ibid*, 287 (1929)
- 7) H. Hopff, H.R. Schweizer, *Helv. Chim. Acta* 45, 1044 (1962)
- 8) I. G. G. P. 459366, *Fl.* 16, 1446 (1929)
- 9) Pritchard, et. al., *J. Chem. Soc.* 1938, 2047; K. Lauer, K. Irie, *J. Prakt. Chem.* 145, 281 (1936)
- 10) BASF, *G. F.* 193959 (1906)
- 11) W. L. Mosby, *Chem. Ind* (London) 1959, 1348
- 12) R. Scholl et. al. *Ber.* 44, 1656 (1911)
- 13) L. F. Fieser, E. L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1443 (1936)
- 14) 永井芳男, 後藤信行, 伊藤宣二, 有合化 30, 634 (1972);  
同上, 生産研究 23, 459 (1971)
- 15) 時田澄男, 後藤信行, 有合化 29, 605 (1971); 同上, 生産研究, 21, 472 (1969)
- 16) 林 茂助ら, *工化* 44, 1026 (1941); IG, *GP* 471021, *Fl* 16, 1452 (1929)
- 17) 後藤信行, 永井芳男ら, 有合化 27, 775 (1969)
- 18) P. N. Pandit, B. D. Tiiak, K. Venkataraman, *Proc. Ind. Acad. Sci.* 32 A, 29 (1950)
- 19) 永井芳男, 後藤信行, 時田澄男, *工化*, 71, 383 (1968)
- 20) 時田澄男, 後藤信行, 永井芳男, *工化*, 73, 352 (1970)
- 21) H. Kämmerer, L. Hornmer, H. Beck. *Ber.* 91, 1376 (1958)
- 22) H. Franzen, G. Stauble, *J. Prakt. Chem.*, 103, 352 (1921)
- 23) 後藤信行, 李 章鎬, 有合化 30, 386 (1972)
- 24) 牧 鋭夫, 菊池有美, *工化* 43, 763 (1940)  
idem, *Ber.* 83, 171 (1950)
- 25) 永井芳男, 後藤信行, 小川昭二郎, 有合化 28, 930 (1970)
- 26) I. G., *GP*. 45099; *Fl.* 15, 722 (1928)
- 27) P. Nawiasky et. al. (General Aniline) *AP* 2677693 (1954)
- 28) 永井芳男, *工化* 47, 532 (1944)
- 29) 後藤信行, 永井芳男, *工化* 61, 1271 (1958)
- 30) 永井芳男, 長沢孝太郎, *工化* 68, 1906 (1965)
- 31) 後藤信行, 時田澄男, 生産研究 23, 166 (1971)
- 32) 後藤信行, 李 章鎬, 有合化 30, 386 (1972)
- 33) Bradley et. al. *J. Chem. Soc.* 1948, 1622, 1625; H. Waldmann, *Ber.* 83, 171 (1950)
- 34) 時田澄男, 博士論文 (東京大学工学部 1970)
- 35) 後藤信行, 李 章鎬, 生産研究 24, 291 (1972)
- 36) I. G. *GP* 468475 *Fl.* 16, 1472 (1929)
- 37) 後藤信行, 李 章鎬, 生産研究 24, 53 (1972)
- 38) 李 章鎬ら, 未発表
- 39) P. E. Fanta, *Chem. Rev.* 38, 139 (1946)
- 40) 永井芳男, 長沢孝太郎, *工化* 69, 666 (1966)
- 41) M. Busch, W. Weber et. al. *J. Fr. Chem.* 155, 163 (1941)
- 42) 後藤信行, 時田澄男, 李 章鎬, *日化* 1972, 1114; 同上, 生産研究 23, 166 (1971)
- 43) E. C. Kleiderer, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 55, 4219 (1933)