

ジイソビオラントロニルの合成

The Synthesis of Diisoviolanthranyl

後 藤 信 行*・李 章 鎬*

Nobuyuki GOTOH and Jan ho LI

芳香族多環化合物の Ullmann 反応に関する検討の一環として、われわれはヨードベンゾアントロン類の Ullmann 反応によりベンゾアントロンの二量化、三量化について報告し¹⁾、さらに 9-ヨード-3,3'-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ゾアントロンの四量体でベンゼン環18個を有するジビオラントロニルを合成し、このものがビオラントロン単量体より $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ のオーダーで、より高い電気伝導性を持つことについてもすでに報告したが²⁾、今回その異性体であるジイソビオラントロニル(V)を合成したので、その結果について報告する。(図・1 参照)

Vの合成は下記反応式に従い、既報³⁾に準じ合成した 9-ハロゲンイソジベンゾアントロニル(I または II)を Ullmann 反応により二量化し、さらにアルカリ閉環することによってVを得た。

すなわち、9-ヨードベンゾアントロンと 3-ブロムベンゾアントロンをナトリウムアニリド縮合し、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15%の収率で分離、精製した 9-ヨード-4,3'-ジベンゾアントロニル(I)をピレン溶媒中、塩酸とヨウ素を用いて活性化した銅粉を用い、290°C で反応を行ない、粗生成物をさらに失活調整したアルミナカラムにより分離、精製

することによって、ビス-9,9'-(4,3'-ジベンゾアントロニル)(III)を5%の収率で得た。IIIは黄緑色粉末で融点を持たず500°C付近でも安定である。ビス-9,9'-(3,3'-ジベンゾアントロニル)の場合と同じく、9,9'および4,3'-ジベンゾアントロニルと紫外吸収(表1)を比較して構造を確認し、また元素分析値も計算値と一致した。

つぎに 3,4'-ジベンゾアントロニルをエタノール水酸化カリウム中で加熱してイソビオラントロンとする既知の方法⁴⁾に従ってIIIをエタノール-水酸化カリウム溶液中120°Cで3,4位間を閉環し定量的にVを得た。Vは黒色粉末で示差熱分析による酸化分解曲線では515~530°C付近に発熱吸収を示す。

一方 3,9-ジヨードベンゾアントロンとベンゾアントロンを前記と同様に縮合させ、5.4%の収率で得た 9-ヨード-3,4'-ジベンゾアントロニル(II)をIの場合と全く同一条件下で Ullmann 反応を行ない5%の収率でビス-9,9'-(3,4'-ジベンゾアントロニル)(IV)を得た。IVもIIIと類似の物性を有しアルカリ閉環により定量的にVとなる。

Vは単量体のイソビオラントロンに比べ、アルカリ性ハイドロサルサイトによる環元でロイコ体になりにくい。

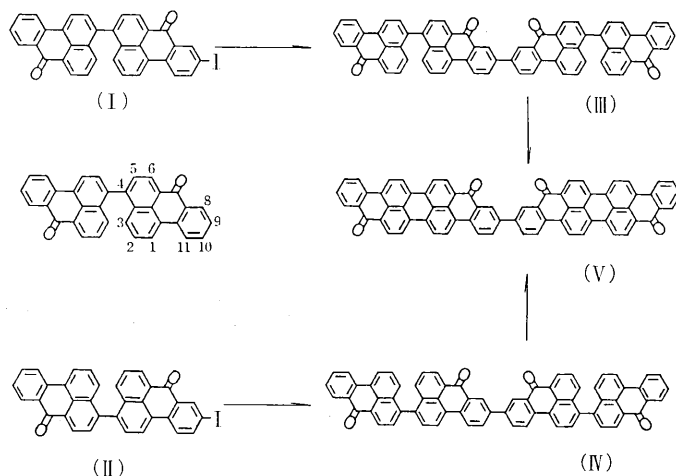


図 1

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研 究 速 報

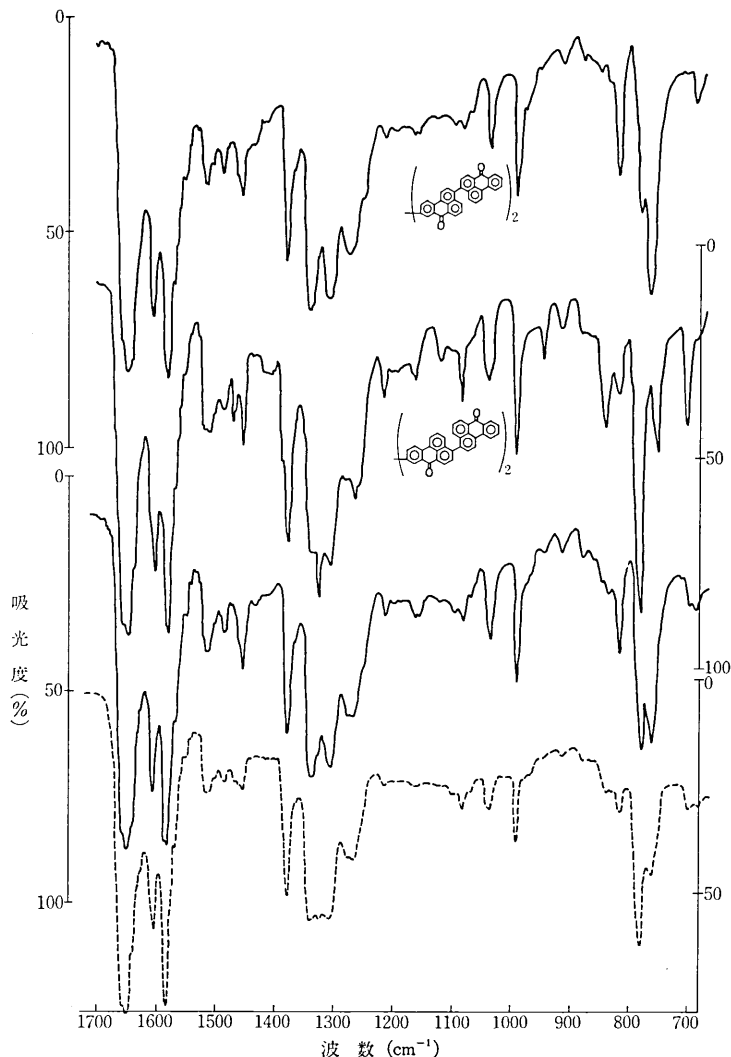


図 2 上より IV, III, IV と III の等量混合物, I と II の Ullmann 反応生成物の赤外吸収スペクトル

III と IV は異性体であるがアルカリ処理により 3, 4 位間で閉環すると最終的には同一物の V となる。しかし III と IV の原料となる I と II の合成をこの方法により行なうことは副生成物が多く分離、精製に困難を伴ない、収率も低いので前報⁹⁾で述べたように比較的容易に得られるイソジベンゾアントロニルを直接ヨウ素化し、9 位に置換したモノヨード誘導体を 38% の好収率で得たが、この場合 I と II の混合物であった。しかし前述のように I, II は共にこの反応経路に従うと最終的に V となるので、V を得る目的でこの I と II の混合物を前述と同様な反応条件下で Ullmann 反応を行ない 17% の収率でベンゾアントロンの四量体を得たがこのものは図 2 に示すように III と IV の等量混合物の赤外吸収スペクトルと同一であることから予想どおり III と IV の混合物であることを確認

した。

III と IV の紫外吸収スペクトルは同一で表 1 に示すように I または II の Ullmann 反応により 9 位で二量化が起こっていることは明らかである。すなわちベンゾアントロンと 3, 4'-ジベンゾアントロニル (イソジベンゾアントロニル) の吸収は互いに類似しているが、ベンゾアントロンの 9 位で結合している 9, 9'-ジベンゾアントロニルは前者にない 220, 336 m μ 付近に特性吸収を持ち 244, 376 m μ 付近には吸収を持たない。しかし III または IV には 205, 340 付近と 244, 375 m μ 付近にこの特性吸収を有する加成性を示すことから 3, 4 位, 9, 9 位間で結合が起こっていることは明らかである。

また V の吸収は III, IV に見られない長波長部に新たな吸収を持ち単量体のイソピオラントロンの吸収に対応しているが若干長波長シフトしていることから V がアルカリにより閉環されていることを示すものである。

このように多環化合物は溶解性、昇華性が乏しく NMR, 質量分析による構造確認は困難でもっぱら紫外吸収スペクトルによる方法が好ましい。

なお電気伝導度は現在検討中である。

実 験

(1) 9-ヨード-4,3'-ジベンゾアントロニル (I) の合成

文献 3) に準じ 3-ブromベンゾアントロン 1.12 g と 9-ヨードベンゾアントロン 1.29 g を乾燥アニリン 12 g, 金属ナトリウム 0.25 g, 酸化ニッケル 2 mg, 沈殿銅 2 mg の混合物中 0°C 3 時間反応させ生じた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 I 225 mg 得た。融点 427~9°C。

(2) 9-ヨード-3,4'-ジベンゾアントロニル (II) の合成


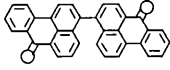
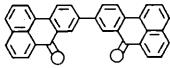
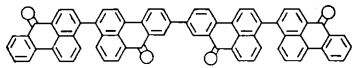
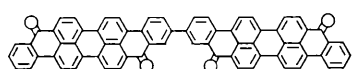
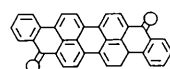
3,9-ジヨードベンゾアントロン 2.10 g とベンゾアントロン 1.00 g を前項と同様に反応処理することによって II 137 mg (5.4%) を得た。融点 374~6°C。

(3) 3,4'-ジベンゾアントロニルの直接ヨウ素化によるモノヨード誘導体 (I+II) の合成

文献 5) に準じ濃硫酸-ポリリン酸中 3,4'-ジベンゾアントロニル 305 mg を過ヨウ素酸 267 mg, ヨウ素 85 mg

研究速報

表 1 ベンゾアントロニル類の紫外吸収スペクトル

	λ_{\max} (m μ), () 内 $\epsilon \times 10^3$, in 98% H ₂ SO ₄						
	244, (8.40)	285, (1.30)	375, (5.00)	428, (1.90)	515 (2.20)		
	244, (4.30)	278, (4.30)	376, (8.20)	433, (5.00)	540 (8.20)		
	220, (8.10)	285, (4.80)	336, (4.40)	436, (2.90)	535 (1.50)		
	205, (11.50)	244, (9.20)	280, (4.95)	340, (4.20)	375, (5.00)	440, (4.50)	545 (5.90)
	215, (61.04)	305, (45.50)	395, (28.85)	700, (67.70)	755 (61.04)		
	254, (59.01)	280, (41.84)	345, (17.16)	388, (32.18)	668, (13.41)	734 (34.33)	

でヨウ素化, クロマト分離して I と II との混合物 148 mg (38%) を得た. 融点 367~372°C.

(4) 9-ヨロドイソジベンゾアントロニル (I または II) 類の Ullmann 反応

I 146 mg, ピレン 800 mg, 活性化銅 400 mg の混合物を 290~300°C の塩浴中で 3 時間はげしくかきまぜる.

反応混合物を *O*-ジクロロベンゼン 700 ml と共に煮沸後熱口過し, ロ液をそのまま, 失活調整したアルミナによるカラムクロマトグラフィーにかけ *O*-ジクロロベンゼンで展開する. まず, 水色螢光のピレンが流れ出し, つづいて原料 I と原料の脱ヨロド化物の 3, 4'-ジベンゾアントロニルが流出し, カラム上部に第 3 の吸着帯を与えるがこれは多量の *O*-ジクロロベンゼンによっても流下せずフェノール/*O*-ジクロロベンゼン混合溶媒で溶離させる. 溶液を減圧蒸留および減圧乾燥により溶媒を除去し, 黄緑色粉末 6 mg を得た. ハロゲンを含まず, 示差熱分析, 紫外吸収スペクトルにより III と判定した.

同様に, 原料として I のかわりに II を用い, 同様に反応処理することによって 5% の収率で IV を得た.

また前項 3) で得た I と II の混合物も同様に反応させることによって図 2 に示すように III と IV の混合物を 17%

の収率で得た.

(5) I, II のアルカリ閉環によるジイソピオラントロニル (V) の合成

水酸化カリウム 10 g とエタノール 10 ml の混合物を油浴上でかきまぜながら加熱還流して, 内温 120°C で I 20 mg を加え, 115~125°C の温度域で 2 時間かきまぜる. 反応混合物を 40 ml の水中に投入し, 空気酸化して生じる沈殿をろ別, 水洗し定量的に V を得た.

同様に I のかわりに II を用い, 反応処理することによっても V を得たが, これらはいずれも同一物であることを赤外吸収スペクトルより確認した.

(本研究に協力された安実 港君に感謝致します)

(1972年5月2日 受理)

文 献

- 1) 後藤信行・李章鎬・時田澄男, 生産研究 23, 529 (1971); 日化, 1972
- 2) 後藤, 時田, 生産研究 23, 166 (1971)
- 3) 後藤, 李, 時田, 有機化 28, 937 (1970)
- 4) A. Lüttringhaus, H. Nersheimer, Ann., 473, 272 (1929)
- 5) 後藤, 李, 生産研究 24, 53 (1972)