

## イソジベンゾアントロニルのヨード化

The Iodination of Isodibenzanthronyl.

後藤 信行\*・李 章 鎬\*

Nobuyuki GOTOH and Jan ho LI

われわれは、ピオラントロンの3, 3' および 4, 4' 位に結合を有するジピオラントロニルについてすでに報告したが<sup>1)</sup>, さらにその異性体であるイソ体を合成しつつあり, その一環として前報で重要な中間体となる3,9-ジヨードベンゾアントロン, 9-ヨード-3, 3'-ジベンゾアントロニルをヨウ素化により収率よく得ることを報告<sup>2)</sup>した. 今回は9位にヨードを有するイソジベンゾアントロニル(VIII, IX)を得ることを目的としてイソジベンゾアントロニル(VII)の直接ヨウ素化を行なったのでその結果について報告する.

9-ヨード-4, 3'-ジベンゾアントロニル(VIII), 9-ヨード-3, 4'-ジベンゾアントロニル(IX)はUllmann反応により二量化, さらにアルカリ閉環することによりジイソピオラントロニルが得られるものと思われる.

VIIIは, さきに報告<sup>3)</sup>したように3-ハロゲンベンゾアントロン(III)と9-ヨードベンゾアントロン(V)のナトリウムアニリド縮合により得ているが収率は低くわずか15%である. またIXに関する報告は見あたらない.

そこで3, 9-ジハロゲンベンゾアントロンとベンゾアントロン(I)の同様な縮合により9-ハロゲン3, 4'-ジベンゾアントロニルを得たと同様に同構体の3, 9-ジヨードベンゾアントロンとIにナトリウムアニリド縮合を適用しIXを5.4%の収率で合成した. しかしいずれの場合にも副生成物が多くその分離, 精製にはかなりの困難を伴ない, 収率も満足なものではなかった. そこでわれわれは, 3, 3'-ジベンゾアントロニルをヨウ素化した時と同様硫酸-ポリリン酸中でヨウ素と, 過ヨウ素酸を用いVIIをヨウ素化し, 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分離精製した. この場合クロマトグラムは三層に分離し各層を溶離すると下層

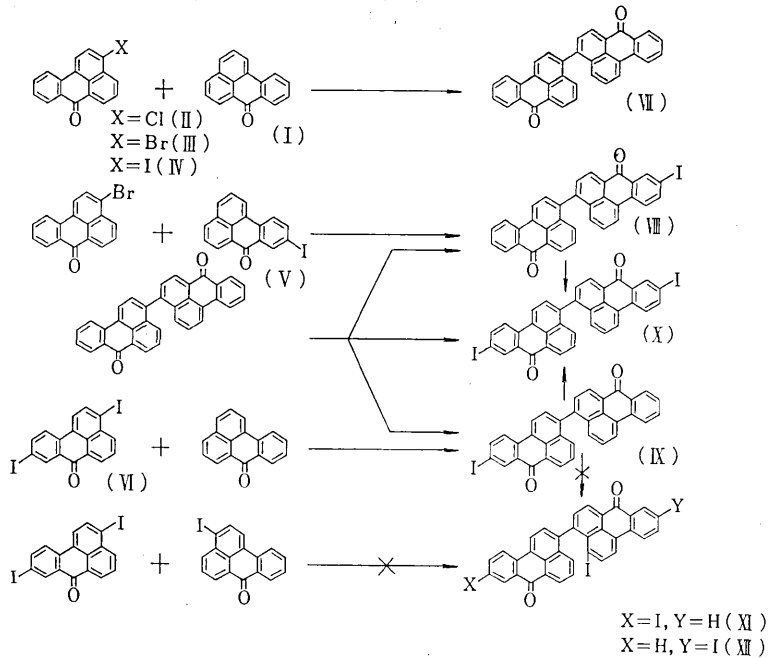


図1 イソジベンゾアントロニルヨード誘導体の合成

から VII のジヨード体, 中層から VII のモノヨード体, 上層から未反応の回収原料を得た.

ジヨード体, モノヨード体の構造はつぎのようにして確認した. まず前述のようにナトリウムアニリド縮合により VIII, IX をそれぞれ別途合成し図2に示すようにその赤外吸収スペクトルを比較検討した. その結果ヨウ素化により得たモノヨード誘導体の赤外吸収スペクトルは VIII と IX の単独の吸収をすべて有し, また VIII と IX の等量混合物の赤外吸収スペクトルと一致することから VIII と IX の混合物であることを確認した.

またジヨード誘導体の構造は VIII と IX をそれぞれヨウ素化して得たジヨード体がこれらのものといずれもまったく同一物であることからその構造が9, 9'-ジヨード-3, 4'-ジベンゾアントロニル(X)であることを確認した. すなわちベンゾアントロン系化合物では9位より3位の方が求電子試薬に対する活性が強く, ヨウ素化においても3位が優先的に反応する. VIII と IX はいずれも3位と9位が空いており, 置換反応が可能と考えられるので, ヨード化により3位が優先的に反応したとすると生成物のジヨード体はそれぞれ XII, XI となり異

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

研 究 速 報

性体となるはずであるが、生成物が同一物であるのは立体障害により9位だけが選択的にヨウ素化されたものと思われる。

3位に置換基を有するイソジベンゾアントロニル誘導体としてLüttringhaus<sup>4)</sup>らは、3-フルオルベンゾアントロンのナトリウムアニリド縮合により、3-フルオリソジベンゾアントロニルを得たとの報告があるが、この場合はフッ素原子による立体障害が少ないものと思われる。

事実3, 9-ジヨードベンゾアントロン(VI)と3-ヨードベンゾアントロン(IV)の同様な縮合により3位にヨウ素を有するイソジベンゾアントロニル誘導体の合成を試みたが、化合物XI, XIIを得ることはできなかった。

またVIIのヨウ素の反応時間と生成物の割合は表1に示すように、7時間の反応で目的とするモノヨード体の収率は38%であり、ジヨード体も反応時間の経過とともに増加するが10時間の反応ではいずれのヨード化物も減少している。これは生成したジヨード体のXが時間の経過と共に閉環し、イソピオラントロン誘導体に変化するものと思われる。

事実Xをヨウ素化の条件下で5時間作用させた後の回収率は43%であり残りの部分は閉環によるイソピオラントロン特有の黒色物質であった。

実 験

(1) 3-ヨードベンゾアントロン(IV)とベンゾアントロン(I)よりイソジベンゾアントロニル(VII)の合成

温度計、還流冷却管、窒素ガス導入管を付けた 100

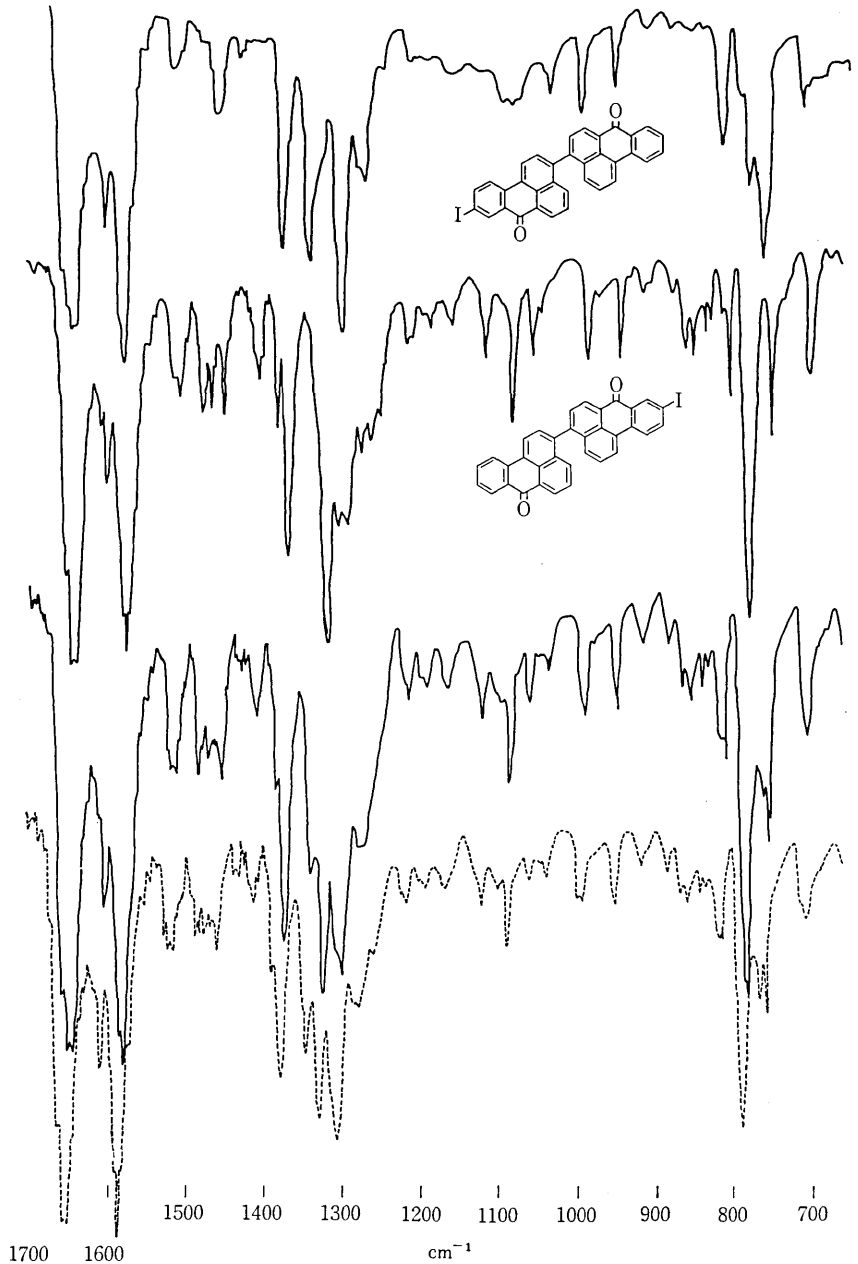


図2 上より IX, VIII, VII のヨウ素化によるモノヨード体, IX と VIII の等量混合物の赤外吸収スペクトル

表1 過ヨウ素酸を用いるイソジベンゾアントロニル(VII)のヨウ素化

No.	反 応 条 件					反応生成物得量(mg)		
	VII (mg)	温度	I <sub>2</sub> (mg)	HIO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	時間 (hr)	VII	VIII+IX	X
1	305	0°C	85	267	3	215	75	7
2	"	"	"	"	5	134	128	28
3	"	"	"	"	7	57	148	94
4	"	"	"	"	10	50	131	81

ml のヘルツ型四ツ口フラスコに、窒素気流中で乾燥アニリン 6 ml, 金属ナトリウム 125 mg, 酸化ニッケル, 硫酸銅溶液より沈殿させた銅粉各 1 mg を加え, 170~180°C で溶解する. 溶液を -7°C に冷却し, I (mp 172~3°C) 230 mg, IV (mp 173~5°C) 356 mg の等モル混合物を加え, 0~2°C で 3 時間かきまぜる. 反応生成物を氷 100 g, 濃塩酸 100 ml の混液中に加え, 沈殿物を口別, 温水洗後, 乾燥し, 粗生成物 716 mg を得た.

つぎに  $R_f$  値を 0.55 (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 (和光製 200~300 メッシュ) 650 g を 6×30 cm のカラムにつめ, 前記粗生成物の 716 mg をクロルベンゼン 100 ml と共に煮沸した後熱口過し, ロ液をカラムに注加してクロルベンゼンで展開し, 緑黄色蛍光を示す下から 7 番目の層より目的物の 3, 4'-ジベンゾアントロニル (VII) 34 mg (収率 7.4%) を得た. mp 338~9°. II または III と I との反応ではそれぞれ VII の収率は 27%, 29% でありいずれも前報で得た VII と混融して同一物であることを確認した.

#### (2) イソジベンゾアントロニル (VII) のヨード化

濃硫酸 (98%)/ポリリン酸=7/3 の混酸 10 g に VII 305 mg を溶解し, 0°C で過ヨウ素酸 ( $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 267 mg とヨウ素 85 mg をエタノール 1 ml に溶した溶液を 10 分間で加え, 同温度で 7 時間かきまぜる. つぎに反応混合物を 200 ml の氷水中にかきまぜながら注入し, 沈殿物を口別, 水洗し, 100°C で乾燥し粗生成物 400 mg を得た.

前項 (1) と同様に  $R_f=0.58$  に失活調整したアルミナ 600 g を内径 6 cm のカラムにつめ, 粗生成物をクロルベンゼン 100 ml に煮沸溶解した後カラムに注加しクロルベンゼンで展開すると三層に分離する. いずれも緑黄色蛍光を有し, 下層より VII の 9, 9' 位にヨードを有するジヨード体 (X) 94 mg (20%) mp 309~401°C, モノヨード体の VIII と IX の混合物 148 mg (38%) mp 367~372°C, 上層より未反応原料 57 mg (回収率 19%) を得た. X の分析値 C: 57.33%, H: 2.22%,  $\text{C}_{34}\text{H}_{16}\text{I}_2\text{O}_2$  としての計算値 C: 57.46%, H: 2.25%. モノヨード体の分析値 C: 69.03%, H: 2.81%,  $\text{C}_{34}\text{H}_{17}\text{IO}_2$  としての計算値 C: 69.86%, H: 2.91%.

#### (3) 3, 9-ジヨードベンゾアントロン (VI) と I より 9-ヨード-3, 4'-ジベンゾアントロニル (IX) の合成

乾燥アニリン 12 ml, 金属ナトリウム 0.25 g, 酸化ニッケル, 硫酸銅溶液より沈殿させた銅, 各 2 mg を加え 170~180°C で溶解する. 溶液を -7°C に冷却し, I (mp 172~3°C) 600 mg, VI (mp 285~7°C) 1.050 g の等モル

混合物を前項 (1) の場合と同様に反応, 処理して黒色粗生成物 1.56 g を得た.

$R_f$  値を 0.51 (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 600 g をカラムにつめ前記粗生成物の 780 mg をクロルベンゼン 100 ml と共に煮沸した後口過し, ロ液をカラムに注加してクロルベンゼンで展開し, 目的物の粗生成物 52 mg を得た. このものをクロルベンゼン 20 ml より再結晶し純粋な VII 34 mg (5.4%) を得た. mp 374~6°.

#### (4) 9-ヨード 3, 4'-ジベンゾアントロニル (IX) のヨウ素化による 9, 9'-ジヨード-3, 4'-ジベンゾアントロニル (X) の合成

IX, 30 mg を (2) 項と同じ硫酸-ポリリン酸の混液 10 g に溶解, 0°C に氷冷し, ヨウ素 10 mg, 過ヨウ素酸 20 mg をエタノール 1 ml に溶かした液を 10 分間で加えた後, 0°C で 4 時間かきまぜ, 反応混合物を (2) 項と同様に処理し得た粗生成物をクロルベンゼンに溶解, 溶液を  $R_f=0.60$  に失活調整したアルミナを用いてクロマト展開すると緑黄色の蛍光を有する二層に分離する. 下層よりジヨード体の X 2 mg, mp 309~401°C を溶解し, 上層より未反応原料である IX を 1 mg 回収した. この X は VII のヨウ素化により得たジヨード体と融点, 赤外吸収スペクトルがまったく同一である. またこの場合 X の収率が低いのは前述のように一度生成した X が閉環しイソピオラントロニル誘導体になるためと思われる.

#### (5) 9-ヨード-4, 3'-ジベンゾアントロニル (VIII) のヨウ素化による X の合成

文献 3) により得た VIII, 83 mg を (2) 項と同じ硫酸-ポリリン酸の混液 10 g に溶解し, 0°C に氷冷し, ヨウ素 36 mg, 過ヨウ素酸 57 mg をエタノール 1 ml に溶かした液を 10 分間で加えた後, 0°C で 4 時間かきまぜ前項同様に処理し, 同じ方法でカラムクロマトグラフィにより分離すると二層に分離する. 下層より X 26.4 mg (26%), mp 309~401°C, 上層より未反応回収原料 VIII 24.4 mg を得た. この場合 X はそれぞれ VII, IX のヨウ素化で得たジヨード体と同一物であることからその構造を確認した.

付記 本研究に協力された研究生森井義則, 安実港両君に感謝致します. (1971年11月17日受理)

#### 文 献

- 1) 時田, 後藤ら: 日本化学会第 24 年会講演予稿集 p. 1903 (71'); 生産研究 23, 166 (71')
- 2) 後藤, 李, 時田: 生産研究 23, 146 (71')
- 3) 後藤, 李, 時田: 有合誌 28, 937 (70')
- 4) A. Lüttringhaus, H. Neresheimer, Ann. 473, 275 (1929)