

新しいヘテロ大環状化合物 ヘキサアザ-[1, 1]- (3, 6)-フェナントレノファンの合成

Synthesis of a New Macrocyclic Compound Hexaza-[1, 1]-(3, 6)-Phenanthrenophane

小 川 昭 二 郎 *・後 藤 信 行 *

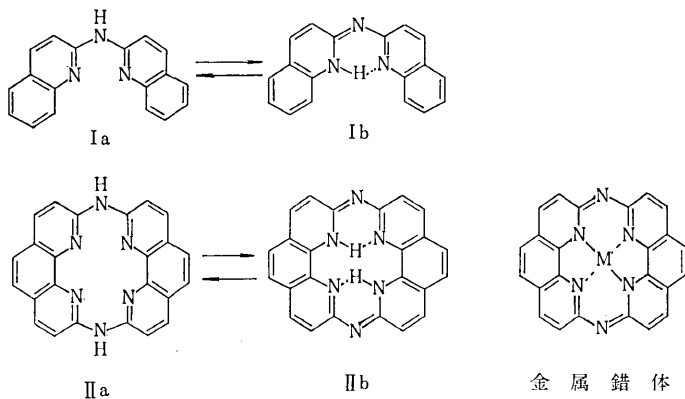
Shōjirō OGAWA and Nobuyuki GOTOH

Sondheimer らが 18 個の炭素原子からなる大環状化合物 18-アヌレンの合成に成功して以来¹⁾, 大環状化合物とその芳香族性に関する研究は著しい発展をとげているが, 特に NMR の急速な発達により芳香環における環電流の存在が実験的に明らかとなり, 芳香族化合物を“環状共軛構造を有し, 環電流の存在が認められるもの”とする新しい定義が生れた。また NMR による化学シフトと等価プロトンの実測による芳香族性の確認は, 従来, 最終的にはその物質の反応性に頼っていた芳香族性の認定を著しく容易, かつ, 明快なものとし, 合成の困難な複雑な化合物の芳香族性も, 少量の試料を用いて説明することが可能となった。このような理由で炭素原子のみからなる大環状化合物については最近多くの研究がなされているが²⁾, いろいろな点で興味ある物性を有すると考えられるヘテロ原子, たとえば N 原子を含む大環状化合物の合成と NMR による芳香族性の検討は, ポルフィリン系化合物を除いてはあまり行なわれていない。しかもこのポルフィリン系化合物の中には, 現在有機顔料中, 最も生産量の多いフタロシアニンがあり, また天然物には血色素ヘモグロビンの構成単位であるクロルプロトヘミン, およびクロフィルなどきわめて興味ある物質が含まれ, ヘテロ大環状化合物群が, 理工学的に大きな発展を期待し得る物質であることを示唆している³⁾。

フォトクロミズム, サーモクロミズムなどの副次的効果を持つ有機工業色素の開発は, 今後に期待される芳香族化学の分野の一つであるが, これらは互変異性を伴なうものが多い。また多くのシアニン色素の基本物質であるジ(2-キノリル)アミンは Ia \leftrightarrow Ib に示すような互変異性を示し, Ib 式では図のようにキノリン核の間で 6 π 電子系を作り, 色が深くなると考えられ, また金属キレートを形成する⁴⁾。著者らは新しいヘテロ大環状化合物として, まず環状共軛型であり, 互変異性を伴わない, 金属錯体を作り, かつ容易に精製できるという条件を満す化合物の合成を企図し, キレート試薬の一種である *o*-フェナントロリンを出発原料とし, そのジハロゲン, およびジアミン誘導体の閉環縮合により, 1, 10, 11, 12, 21, 22-ヘキサアザ-[1, 1]-(3, 6)-フェナントレノファン(IIa)を得た。Ib と同じく IIb その他の互変異性体の存在が考えられ, IR スペクトルの吸収などからはむしろ IIb が主体であると推定される。またこの成環反応を無水塩化第二銅, 酢酸ニッケル, 酢酸コバルトなどの存在で行ない, それぞれ金属錯体を得た。

II の原料である 2, 9-ジクロル-*o*-フェナントロリン(III)の合成については前報⁵⁾に記載したが, ヨードメチルの代わりにジメチル硫酸を用いて中間物の 2-クロル-*o*-フェナントロリンメチオダイドを合成する方が実験室的には容易である。また 2-クロル-10-メチル-*o*-フェナントロリンをオキシ臭化リン中で五臭化リンにより臭素化し, 2-ブロム-9-クロル-*o*-フェナントロリン(IV)を得た。(mp 250~2.5°C) また 2-クロル-*o*-フェナントロリンの中間体である 1-メチル-*o*-フェナントロリンを五臭化リンにより同様に臭素化し, 2-ブロム体を得た。mp (165~166.5°C)。これを 2, 9-ジクロル体合成の手法に準じ, ヨードメチルでメチオダイドとし, さらにフェリシアンカリウムを用いてブロムメチルフェナントロリンとし, さらに五臭化リンを用いて臭素置換し, 2, 9-ジブロム-*o*-フェナントロリン(V)を得た。(mp 247.5~9.0°C)

ジアミン誘導体(VI)はIIIをモノアミノ体合



金 属 錯 体
(M = Cu, Co, Ni)

図 1

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

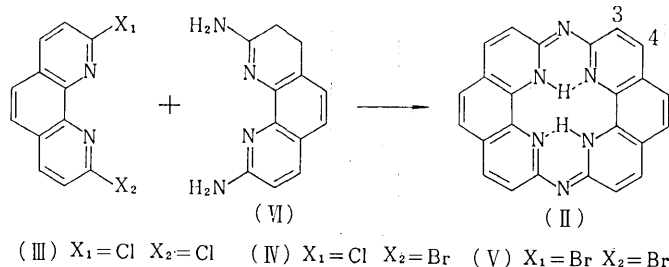


図2 ヘキサアザフェナントレノフェンの合成

成の手法に準じ⁶⁾、アセトアミドの存在でフェノール中でアンモニアと反応させて得た。(mp 273~5°C)

以上のようにして得たジハロゲン誘導体(クロルブROM体)とジアミノ誘導体の等モル混合物を炭酸カリウムの存在でニトロベンゼン中で反応させ、55%の収率でIIの橙黄色針状結晶を得た。mp > 500°C, なお精製前の粗製品は94%の収率であるがUV, IR スペクトル共ほとんど精製品と一致し、結果的にはこの種反応の収率としては非常によく、この結果からもIIb型のNH...N結合の存在が環化反応を促進しているのではないと思われる。この場合ジハロゲン誘導体の種類はジクロル, ジブROM, クロルブROM体のいずれでもほとんど環化反応の収率には差がない。

またモノクロルとモノアミノ-*o*-フェナントロリンの縮合の場合⁹⁾、縮合剤としては酸化バリウムが好適であるが、環化縮合の場合、酸化バリウムを用いると不溶な塩の生成が起るためか収率は著しく低下する。

つぎにIIの構造の解析であるが、まずこれが線状構造でなく環状構造であることの証拠はマスペクトルのピーク(m/e 386)が認められることで明らかであるが、図3に示すように親ピークの次には2個に荷電した分子ピークがm/e 193に認められ、その間のフラグメントイオンによるピークは非常に小さく、この分子の安定性を示している。

また難溶性のため一般有機溶媒中でのNMRスペクトルは得られなかったが、三フッ化酢酸中でのスペクトルは図4に示すように対称性のよい環構造を支持するパターンを示している。溶媒とのプロトン交換のため、NHプロトンのシグナルは見られず、ここでは、構造がIIaかIIbかは明らかでない。ただしIRスペクトル(KBr法)

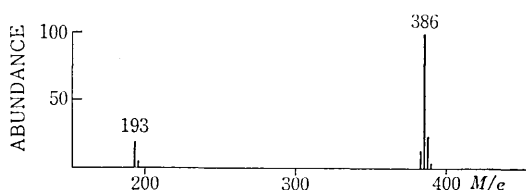


図3 IIのマスペクトル

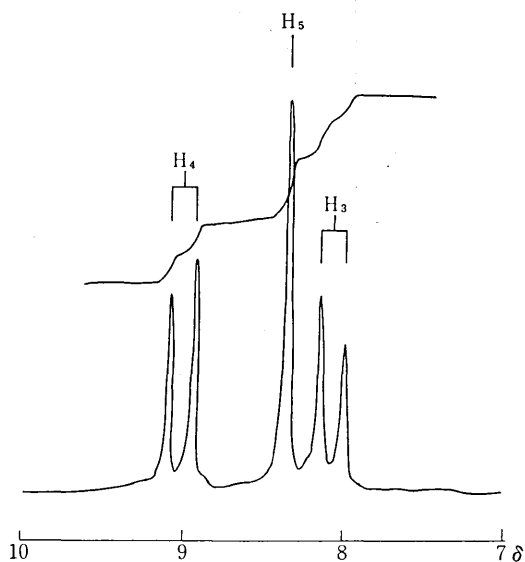


図4 IIのNMRスペクトル(溶媒, 三フッ化酢酸)

において一般に見られる 3400cm^{-1} 付近の ν_{NH} が観測されず、 2780cm^{-1} を中心とする強い水素結合を示すと思われる吸収があらわれたことから固体状態ではIIbとして存在すると思われる。(図5)

また空気中における結晶粉末の電気抵抗値は $\rho_{15} = 3.4 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$ を示し、この種の淡色の物質としては特異な伝導性を示している。物性研究所、井口研究室の測定による真空中における蒸着膜の測定では室温において $10^{10} \Omega\text{cm}$ のオーダーの抵抗値を示した。また光照射によりさらに10%程度の抵抗値の減少を記録した。

IIの電子スペクトルは図6に示すようにジアミノ-*o*-フェナントロリンに比べかなり長波長にシフトしているが、ポルフィリン誘導体が $600\text{m}\mu$ 以上に吸収を示すのに比べると π 電子の非局在性は小さいと考えられる。

得られた金属錯体の電子スペクトルももとの化合物とほとんど同様である。IIおよびその金属錯体の結晶構造に関しては今後機会があればさらに検討したい。

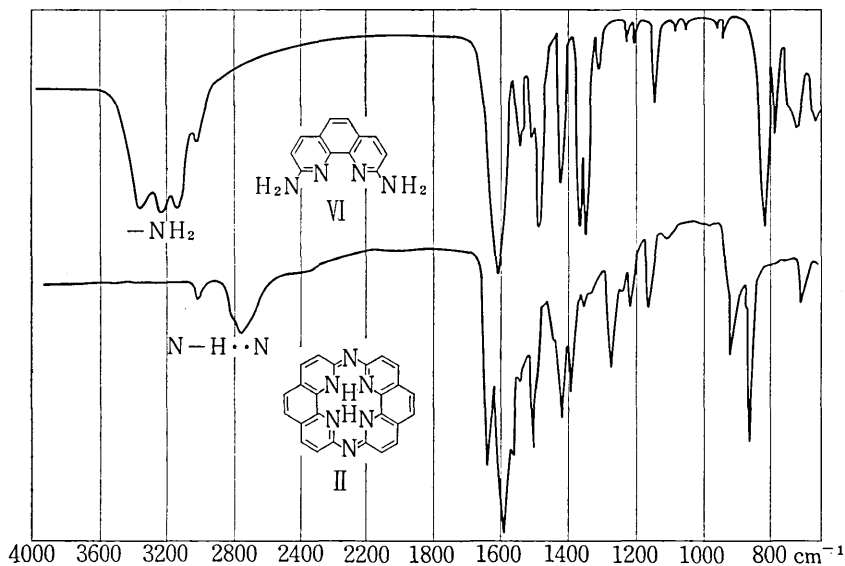


図 5 II および VI の IR スペクトル (KBr 法)

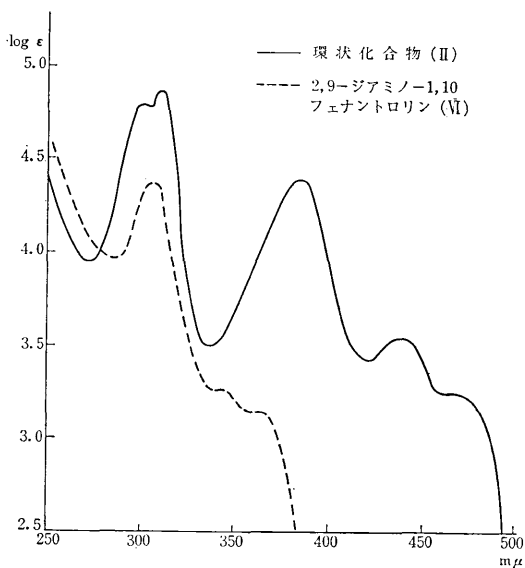


図 6 II および VI の電子スペクトル (クロホルム)

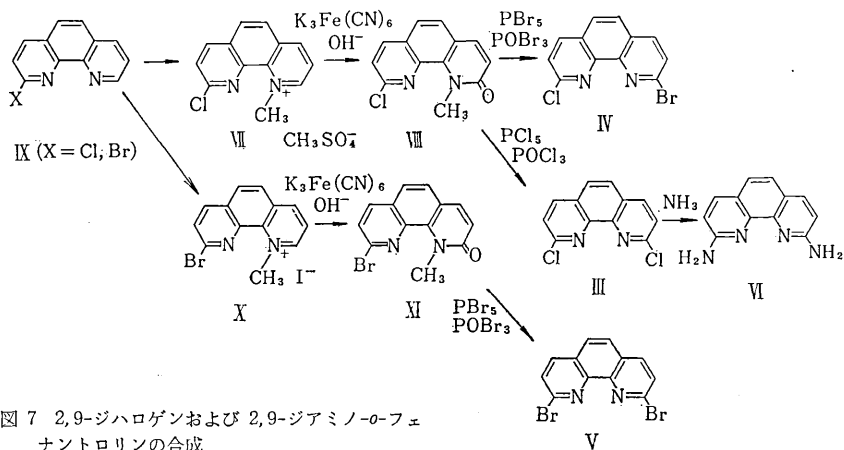


図 7 2,9-ジハロゲンおよび 2,9-ジアミノ-1,10-フェ
ナントロリンの合成

実 験

1. 2,9-ジハロゲン-*o*-フェナントロリン1) 2-クロル-*o*-フェナントロリンメトサルフェイト (VII)

前報⁶⁾により合成した 2-クロル-*o*-フェナントロリン 3.12 g (0.015 mol) およびジメチル硫酸 20 ml を 110°C で 1 時間反応させ、反応液をエーテル 300 ml に注入して析出させた無色結晶をエタノールから再結晶し、mp 208°C の白色針晶を得た。元素分析の結果、やや水分を含むと思われるがこのままつぎの反応に用いた。

2) 2-クロル-10-メチル-*o*-フェナントロリン(9-クロル-1,2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-*o*-フェナントロリン)⁵⁾ (VIII)

フェリシアン化カリウム $K_3(Fe(CN)_6) \cdot 3H_2O$ 15.0 g (0.46 mol) を 50 ml の水に溶かし、5°C 以下で前記の VII 4.90 g を水 40 ml に溶かした液、および 20% NaOH 水溶液 50 ml を交互に滴下する。析出固体をろ過、水洗、乾燥し、ベンゼン 200 ml と煮沸熱ろ過し、ろ液より mp 148~150°C の淡黄色針状結晶 3.40 g を得た。2-クロル-*o*-フェナントロリンからの通算収率 94%、前報⁵⁾で得たものと混融により同定、VIII であることを確認した。

分析値(%) (実測) C: 64.3, N: 11.5, H: 3.61
C₁₃H₉N₂OCl としての計算値 (%)

C: 63.8, N: 11.5, H: 3.71

3) 2-クロル-9-ブロム-*o*-フェナントロリン(IV)

前項で得た VIII 2.10 g (0.0087 mol) および五臭化リン 5.0 g (0.012 mol) をオキシ臭化リン 20 g に加え、窒素気流中 75~80°C に 5 時間加熱し、放冷後、氷水を加え、過剰のリン化合物を分解、アンモニア水を加えてアルカリ性とし、白色の固体を析出させた。これをベンゼンから再結晶し、白色の結晶 2.49 g を得た。mp 250~252.5°C、収率 98%。

分析値(%) (実測)

C: 47.3, N: 9.29, H: 1.86, Hal: 39.3

計算値(%) (C₁₂H₆N₂ Br Cl として)

C: 49.1, N: 9.54, H: 2.06, Hal: 39.3

4) 2-ブロム-*o*-フェナントロリン(IX)

1-メチル-2-*o*-フェナントロリン⁶⁾ 1.40 g (6.7 mmol) と五臭化リン 3.0 g (7.0 mmol) をオキシ臭化リン 15 g 中に加え、前項と同じく乾燥窒素を吹込みながら 80~90°C に 6 時間加熱し、放冷後、氷水とアンモニア水で処理し、析出した黄色固体をろ別、ろ液もベンゼンで抽出、抽出液を減圧濃縮し、得た黄色の固体を前記残渣と合せてベンゼンから再結晶し、1.42 g の目的物を得た。mp 165~166.5°C、収率 84%、文献未記載の新物質であ

る。赤外スペクトルは 2-クロル体とまったく一致した。吸湿性で元素分析値は 1 水和物として計算するとよく一致する。

分析値(%) (実測) C: 52.3, N: 9.71, H: 3.10
計算値(%) (C₁₂H₇N₂ Br H₂O として)

C: 52.0, N: 10.1, H: 3.27

5) 2-ブロム-*o*-フェナントロリンメチオダイド(X)
2-クロル体の場合とまったく同様に行ない⁵⁾、mp 228~9°C の X の黄色針状結晶を 95% の収率で得た。

分析値(%) (実測) C: 38.9, N: 7.07, H: 2.47
計算値(%) (C₁₃H₁₀N₂ Br I として)

C: 38.9, N: 6.99, H: 2.51

6) 2-ブロム-10-メチル-*o*-フェナントロリン-9 (XI)
クロル体の場合と方法は同じである⁵⁾。K₃(Fe(CN)₆)·3H₂O 5.50 g (16.7 mmol) を 30 ml の水に溶かし、5°C

以下で X 2.03 g (5.1 mmol) を水 500 ml に溶かした液、および 20% NaOH 水溶液 50 ml を交互に滴下する。以下クロル体の場合と全く同様に処理し、ベンゼン溶液より mp 153.5~5.0°C の淡黄色針状結晶として目的物の XI 1.35 g を得た。収率 92.5%

分析値(%) (実測) C: 54.5, N: 9.58, H: 3.16
計算値(%) (C₁₃H₉ON₂ Br として)

C: 54.0, N: 9.69, H: 3.03

7) 2,9-ジブロム-*o*-フェナントロリン(V)

XI 743 mg (2.57 mmol) および五臭化リン 2.00 g (4.65 mmol) をオキシ臭化リン 8.0 g に加え、以下 2-ブロム体 (IX) と全く同様に処理し、エタノールから再結晶して淡黄色鱗片状の結晶を得た。mp 247.5~9.0°C、収量 840 mg (97%) ジクロル体との赤外吸収スペクトルの一致、元素分析値から目的物であることを確認した。

分析値(%) (実測)

C: 42.2, N: 8.34, H: 1.70, Br: 45.6

計算値(%) (C₁₂H₆N₂ Br₂ として)

C: 42.6, N: 8.29, H: 1.79, Br: 47.3

2. 1,10,11,12,21,22-ヘキサアザ-[1,1]-(3,6)-フェナントロノファン(II)

1) 2,9-ジアミノ-*o*-フェナントロリン(VI)

前報⁵⁾により合成した 2,9-ジクロル-*o*-フェナントロリン(III) 520 mg (2.09 mmol) をアセトアミド 1.0 g、フェノール 5.0 g に溶解、160°C で 8 時間アンモニアガスを通入する。反応終了後、減圧濃縮し、残部にエタノール 20 ml を加え、ろ過する。ろ液を 5% NaOH 水溶液 100 ml 中に注ぎ黄色固体を析出させた。これをろ過、水洗、乾燥し、目的物 394 mg を得た。mp 273~5°C、収率 89%、元素分析、IR、NMR などから VI であることを確認した。

研 究 速 報

分析値 (%) (実測) C: 67.1, N: 26.1, H: 4.64
 計算値 (C₁₂H₁₀N₄ として)

C: 68.5, N: 26.6, H: 4.79

NMR (DMSO)

δ 7.87 (H₄), 7.27 (H₅)

6.81 (H₃), 6.27 (NH₂)

2) ヘキサアザ-(1,1)-(3,6)-フェナントレノファン
 (II)

1・3 項で得た IV 147 mg (0.50 mmol) および前項で得た VI 105 mg (0.50 mmol) を炭酸カリウム 138 mg (1.0 mmol) とともにニトロベンゼン 10 ml に加え、180°C で 5 時間かきませ、反応させる。反応後、水蒸気蒸留によりニトロベンゼンを除き、残留物をろ過、エタノールで洗い、乾燥し、182 mg (94%) の黄色粉末を得た。キノリンから再結晶し、目的物の II と思われる橙黄色針状結晶 112 mg を得た。mp > 500°C 収率 (II として) 55%。元素分析のほか前述の種々の測定から II であることを確認した。

分析値 (%) (実測) C: 75.0, N: 21.7, H: 3.32
 計算値 (%) (構造 II) として)

C: 74.6, N: 21.8, H: 3.65

紫外スペクトル (CHCl₃)

λ_{\max} (m μ) (log ϵ_{\max}) 300 (4.79), 311 (4.85), 392 (4.38), 444 (3.50), 470 (3.25)

3) ヘキサアザフェナントレノファン銅

II の合成の際、IV に対し 1.3 モル比量の無水塩化第二銅を加え、II の合成の場合とまったく同様に反応させ、同様に処理して収率 94% で赤かっ色粉末を得た。キノリンから再結晶して得た赤かっ色針状結晶は約 1/3 の収量となったが、この精製品と粗製品の IR スペクトルは

ほとんど変わらない。マススペクトルのピークは m/e 447, 449 にあり、強度比は天然銅の同位体存在比 68:32 にほぼ一致しており、II の銅錯体であることを認めた。元素分析による配位子と金属の比は 1:1 である。また溶媒難溶のため、紫外スペクトルの正確な測定は困難であるが、II の 392 m μ に対応する吸収がこの場合 406 m μ に見られた。

分析値 (%) (実測)

C: 64.2, N: 18.0, H: 2.53, ash 13.1

計算値 (%) (C₂₄H₁₂N₆Cu として)

C: 64.4, N: 18.8, H: 2.70, Cu 14.1

なおニッケル錯体は II の合成の際、酢酸ニッケルの添加により、またコバルト錯体は酢酸コバルトの添加により、いずれも同様な収率で得られた。

付記 本研究にあたり種々御助言を頂いた研究員、お茶の水大学助教授 中島利誠博士、埼玉大学西久夫助教授、ご助言ならびに伝導度の測定をして頂いた物性研究所 井口洋夫教授ならびに研究室の方々に深謝致します。なおこの研究の一部は研究生 山口友伸君が担当されたもので、併せて謝意を表します。

(1971 年 11 月 22 日受理)

文 献

- 1) F. Sondheimer, R. Wolovsky, *Jour. Am. Chem. Soc.* **84** 260, 274 (1962); *Tetrahedron Letters*, **1959**, No. 3, 3
- 2) 中川正澄, 化学増刊 21 号, 解説理論有機化学 (続), p. 185, 化学同人 (1965)
- 3) 後藤信行, 小川昭二郎, 染料と薬品, **16**, 264, 304 (1971)
- 4) H. H. Credner, H. J. Friedrich, G. Scheibe, *Chem. Ber.*, **95**, 1881 (1962)
- 5) 小川昭二郎ほか, 生産研究, **21**, 474-83 (1969)
- 6) 小川昭二郎, 後藤信行, 工化, **74** (1971)

