

## ヨードベンゾアントロン類の Ullmann 反応

The Ullmann Reaction of Iodobenzanthrones

後藤 信行\*・李 章 鎬\*・時田 澄男\*\*

Nobuyuki GOTOH, Jan ho LI and Sumio TOKITA

縮合多環芳香族化合物は有機工業色素ないしその原料として主要な物質であるが(図1), 有機半導体としても興味ある物性を有するものが多い<sup>1)</sup>.

われわれは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 Ullmann 反応を利用するジビオアントロニル類を合成しつつあり<sup>2)</sup>, その重要な中間体となりうるヨードベンゾアントロン類の有利な合成法として前回ベンゾアントロン(I)の直接ヨウ素化により3-ヨードベンゾアントロン(III), 3,9-ジヨードベンゾアントロン(IV)および9-ヨード-3,3'-ジベンゾアントロニル(IX)の合成について報告したが<sup>3)</sup>, 今回は III, 9-ヨード体, IVの Ullmann 反応を試み, 対称ならびに非対称型のジベンゾアントロニル化合物の生成につき検討を行なった.

Ullmann 反応は比較的反応性の大きい芳香族ハロゲン化合物を銅粉と反応させ主に対称型二量体を得る反応として古くから知られビアリアル誘導体の合成<sup>4)</sup>に利用されており, 定量的な反応としては Gore<sup>5)</sup> らが沈殿銅を用い *o*-ヨードニトロベンゼンより 95~97% の収率で 2,2'-ジニトロジフェニルを得た例があり, また 8-クロルベンゾアントロンからは後述の活性化銅を用いて 8,8'-ジベンゾアントロニルを 95.2% の収率で得ている<sup>6)</sup>. ベンゾアントロン系化合物を二量化するには Ullmann 反応の外に二酸化マンガンをを用いる酸化縮合があるがこの場合 3 位だけに限られ, また 9-ハロゲン誘導体をヒドラジンヒドラートにより還元二量化する方法も報告されているが生成物はいずれも対称型である<sup>7)</sup>.

われわれは以上のような酸化縮合に特異な活性を示

し, かつ親電子反応に対しても最も反応性の大きいベンゾアントロンの 3 位における Ullmann 反応を検討するため, さきに得た 3-ヨードベンゾアントロン(III)を常法により Ullmann 反応にかけたが, 86% の高収率でジアリアル型化合物の VI を得た. この値は =C=O 基の隣の 8 位における Ullmann 反応の収率には劣るが 9 位, すなわち 9-ヨードベンゾアントロン(II)より 9,9'-ジベンゾアントロニル(V)の合成収率 54% に比べはるかに高く, 興味ある結果を示している. なお III, II のブロム同構体の Ullmann 反応収率は前者で 13%, 後者ではジアリアル体はまったく得られない<sup>8)</sup>.

Ullmann 反応による非対称型化合物の合成については異なる置換基を持つヨードベンゼン誘導体から非対称ジフェニル誘導体の合成について, 広汎な研究がなされている<sup>10)</sup>. しかしこの反応により非対称型のジアリアル骨格が形成されるような Ullmann 反応についてはほとんどその例を見ない. われわれは Kleider らの方法<sup>9)</sup>により活性化した, II, III それぞれ単独の Ullmann 反応に用いたものと同一の銅粉を用いて II と III の等モル混合物の Ullmann 反応を単独の場合とまったく同じ条件で行ない, 生成物を単独の場合とまったく同様にアルミナカラムクロマトグラフィーにより処理し(図2参照), 非対称型の 3,9-ジベンゾアントロニル(VII)を 22% の収率で得た. mp 407~9°C の黄色粉末で, マススペクトルの親ピークも分子量の 458 に相当し, 元素分析値も計算値と一致し, すでに得られている II, III のジアリアル体 V, VI との IR, UV スペクトルの比較, 混融試験などから, 目的物が VII であることを確認した. この場合対称型の V の収率は原料の II に対し 17.2%, VI の収率は原料の III に対し 35% であった.

前報<sup>8)</sup>で示したように I とその 3,3' 二量体(VI)との UV スペクトルはきわめて相似し, その  $\lambda_{max}$  の位置も一致しているが, 9,9' 二量体(V)はこれらと著しく異なる吸収スペクトルを示し, 分子吸光係数も大きい. 3,9' 二量体(VII)の UV スペクトルはこれに比べ VI に著しく相似し,  $\lambda_{max}$  の位置も, 分子吸光係数も VI とほとんど一致

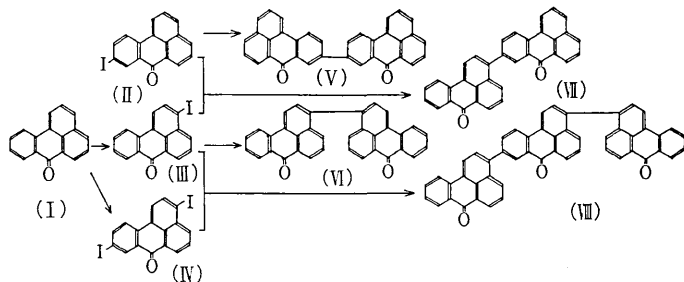


図1 ヨードベンゾアントロン類の Ullmann 反応生成物

\* 東京大学生産技術研究所 第4部 \*\* 埼玉大理工学部講師

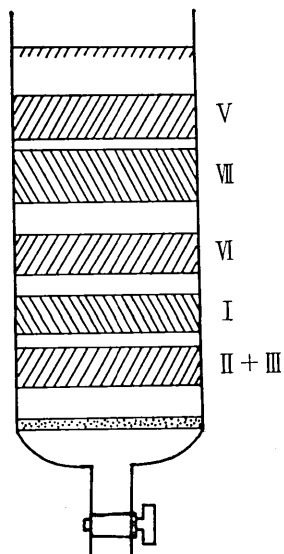


図 2 II と III の Ullmann 反応生成物のクロマト展開図

黄色結晶性粉末で mp 500°C 以上、元素分析値も VII の構造を支持している。分子量測定については現在検討中であるが、反応過程から考慮しても、VIII と考えられる。IX と III の Ullmann 縮合による VIII の合成については現在実施中であり、結果については次の機会にゆずりたい。なお、VII と同じく、この VIII も文献未記載の新物質である。

III については前報において、酢酸中、過ヨウ素酸とヨウ素の混合物を用いて I をヨウ素化し、21% の対理論収率で得たが<sup>2)</sup>、酢酸に少量の硫酸を加えた溶媒中で反応させることにより、III の収率を 87% にまで向上させることができた。

## 実 験

### (1) 3-ヨードベンゾアントロン(III)の合成

前報<sup>3)</sup>に準じ I 920 mg を酢酸 100 ml、濃硫酸 5 ml に溶解し、ヨウ素 800 mg、 $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  800 mg をエタノール 10 ml に溶かした溶液を加え 50°C、10 時間反応させた後 500 ml の水中に注ぎ沈殿物をろ過、乾燥し粗生成物 1.37 g を得た。この内 200 mg をクロマト展開し III 181 mg (87%)、IV 17 mg (6%) を得た。III、IV の mp は前報<sup>3)</sup>に一致。

### (2) 3-ヨードベンゾアントロン(III)の Ullmann 反応

III 400 mg、ナフタリン 1 g、活性化銅 500 mg を試験管中 240°C で 3 時間かきませた後、反応混合物を 30 ml のクロロベンゼンで抽出する。50 ml のナス型フラスコを用い溶媒をさらに除去した後、減圧昇華によりナフタレンを除き、残渣を 100 ml の *o*-ジクロロベンゼンに溶解し銅粉をろ過した後、ロ液を  $R_f=0.56$  (ベンゾアン

している。

また反応性の異なる二つの活性点を有する IV と III の Ullmann 反応についても検討したが、一般の反応同様、ナフタリン溶媒中 240°C で反応させた場合、共縮合物としては 9-ヨード-3,3'-ジベンゾアントロニル (IX) を少量得たのみであったが、無溶媒で 290°C で反応を行なった場合ベンゾアントロンの三量体ともいふべき 3,9-ジベンゾアントロニル (VIII) を 16% の収率で得た、

トロン-*o*-PhCl<sub>2</sub>) に失活調製したアルミナ 700 g を内径 6 cm のカラムにつめて *o*-PhCl<sub>2</sub> で展開し上層より VI 221 mg (86%)、原料の脱ハロゲン化物 I 20 mg、末反応原料 III 15 mg の順序で溶離した。VI は I の酸化縮合で得た物と同一であることからその構造を確認した。

### (3) 9-ヨードベンゾアントロン(II)の Ullmann 反応<sup>9)</sup>

II 400 mg、ナフタリン 1 g、活性化銅 500 mg を前項(2)とまったく同様に反応、処理することによって Ullmann 縮合物 V 140 mg (54%)、I 10 mg、II 68 mg (回収率 23%) を得た。V は mp 400~3°C で前報<sup>8)</sup>で得た生成物と IR スペクトルがまったく一致していることからその構造を確認した。

### (4) 3-ヨードベンゾアントロン(III)と 9-ヨードベンゾアントロン(II)の Ullmann 反応

III 200 mg、II 200 mg の外、前項と同じ、ナフタリン活性化銅粉を同一量用い、(2)とまったく同様に反応、処理する。粗生成物を  $R_f=0.69$  (I-*o*-PhCl<sub>2</sub>) に調製したアルミナカラムクロマトグラフィーにより分離し図 2 に示すように上層より V mp 400~403°C 22 mg、VII mp 407~9°C 57 mg (収率 22%)、VI mp 405~415°C 45 mg、I 14 mg、II と III の混合物 mp 145~170°C 115 mg を得た。

VI は質量分析値 458 の黄色粉末結晶で既知化合物の V、VII の IR 吸収スペクトルとは明らかに異なり、元素分析値もよく一致することからその構造を決定した。

分析値 C: 88.09%, H: 3.98%, C<sub>34</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> としての計算値 C: 89.08%, H: 3.93%。

### (5) 3-ヨードベンゾアントロン(III)と 3,9-ジヨードベンゾアントロン(IV)の Ullmann 反応

III 284 mg、IV 144 mg、活性化銅 500 mg を乳鉢でよくかきませ均一にした後試験管中で塩浴を使い 290°C で 3 時間かきませる。反応混合物を *o*-PhCl<sub>2</sub> 250 ml と共に加熱し銅粉をろ過した後、ロ液を  $R_f=0.66$  (I-*o*-PhCl<sub>2</sub>) に調製したカラムクロマトグラフィーにかけると 4 層に分離するが上層よりベンゾアントロンの三量体である VIII 32 mg (収率 16%)、つぎに構造未決定の化合物 6 mg、III の Ullmann 反応生成物である VI 95 mg、脱ヨウ素化した I 15 mg を得た (mp > 500°C)。

元素分析値 C: 88.12%, H: 3.70%, C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> としての計算値 C: 89.21%, H: 3.79%。

またこの反応を前項(1)と同様にナフタレン中 240°C で行くと VIII は生成せず IV の 3 位と III の Ullmann 縮合物である 9-ヨード-3,3'-ジベンゾアントロニル 6 mg、VI 13 mg を得た。

(1971年9月30日受理)

## 文 献

- 1) 井口洋夫ほか: "有機半導体" 共立出版 (1966)  
(p. 36 へつづく)