

ベンゾアントロンならびに 3,3'-ジベンゾ アントロニルのヨード化

The Iodination of Benzantrone and 3,3'-Dibenzanthronyl

後藤 信行*・李 章 鎬*・時田 澄男**

Nobuyuki GOTOH, Jan ho LI and Sumio TOKITA

芳香族炭化水素誘導体の直接ヨウ素化に関する文献は極めて少ないが、フェノール類、アミン類および芳香族カルボン酸の一部はヨウ素およびヨウ素化合物ないしこれらの混合物によりヨウ素化が行なわれる¹⁾。ヨウ素化剤の活性は $I^+ > HOI > I_2$ の順序であるが²⁾、 I^+ はヨウ化水素との反応で I_2 に戻りやすいため、希いアルカリを用いてヨウ化水素を除去または $NaNO_3$, KIO_3 などの様な酸化剤を併用する。たとえば、4-オキシジフェニルはヨウ素と KI により 91% の収率で 3-ヨード体を与え³⁾、0-トルイジンはヨウ素と $CaCO_3$ により 70°C 以下で反応して、定量的に 2-メチル-4-ヨードアニリンを生成する⁴⁾。

多環芳香族化合物ではヨウ素化に関する情報はさらに少ないが、われわれはさきに、9-ヨードベンゾアントロン(VII)の合成を 9-アミノ体の Griess 反応により行ない 88% の収率で目的物を得ている⁵⁾。この化合物とベンゾアントロン(I)とを濃硫酸、ポリリン酸の混合溶媒中で二酸化マンガンを用いて酸化縮合させたが、目的物の9-ヨード-3,3'-ジベンゾアントロニル(V)の収率は9-ブROM同構体の場合(46%)に比べ極めて低く、(VII)に対し6.3%に過ぎない⁶⁾。この実験事実は9-ブROMベンゾアントロン同士、または9-ヨードベンゾアントロン(VII)

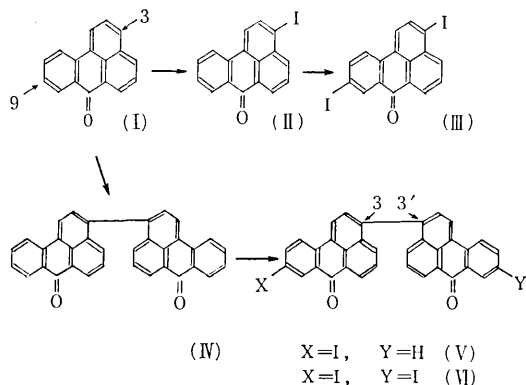


図1 ベンゾアントロンおよびジベンゾアントロニルのヨード化

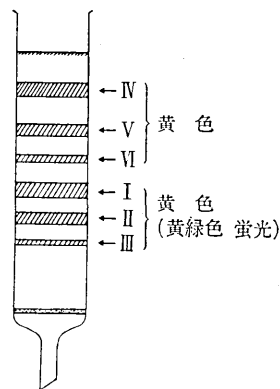


図2

同士の同じ方法による酸化縮合の場合も同様で、9,9'-ジブROM-3,3'-ジベンゾアントロニルの対理論収率が精製品で 57% あるのに比べ、9,9'-ジヨード-3,3'-ジベンゾアントロニル(VI)の場合、52% の原料回収率を見込んでも 19% に過ぎず⁵⁾、この事実はベンゾアントロンのこの種の酸化縮合が、おそらくは他のハロゲンに比べ、脱離しやすいヨウ素により阻害されているものと考えられる。

以上のような予想の下にベンゾアントロン(I)をこれまで 3,3'-ジベンゾアントロニル(IV)を 75% 前後の収率で得た最適条件を用い、ただ、I に対し約 1/3 当量のヨウ素を加え、二酸化マンガンによる縮合を行なった。生成物を前報⁷⁾に準じて処理し、失活させたアルミナによるカラムクロマトグラフィーを行なった結果、図2の模式図に示すように6個の黄色帯を得た。これらをジクロルベンゼンで溶解した結果、得られた黄色の結晶は上から順に、3,3'-ジベンゾアントロニル(IV)、IV の9-ヨード誘導体(V)、9,9'-ジヨード誘導体(VI)、ベンゾアントロン(I)、I のモノヨード体(II)、およびI のジヨード体(III)であることが既知化合物との同定、元素分析、などから確認されたが、下層の2種の化合物がIの誘導体であることは紫外線照射に対し黄緑色の螢光を示すことから認められた。未反応のIは原料に対し19.2%であるが、IVの収率は対理論29%に過ぎず、予想通りヨウ素がジアルキル化反応を阻害するが、同時にI、IV

* 東京大学生産技術研究所 第4部

** 埼玉大学理工学部

表 1 二酸化マンガンを用いるベンゾアントロン (I) のヨウ素化

I: 520mg, 混酸 10g, 酸化剤 MnO_2 , 温度 $0^\circ C$

No.	MnO_2 (mg)	I_2 (mg)	時間 (hr)	反応生成物得量 (mg)					
				I	II	III	IV	V	VI
1	420	100	10	100	152	8	151	40	2.3
2	"	200	"	134	202	18	140	32	3
3	840	"	"	3	255	42	49	51	10.5
4	420	"	5	330	57	—	104	5	—

表 2 過ヨウ素酸を用いるベンゾアントロンのヨウ素化

I: 460mg, 酸化剤 $HIO_4 \cdot 2H_2O$ (200mg), 室温

No.	混酸 (g)	I_2 (mg)	時間 (hr)	反応生成物得量 (mg)					
				I	II	III	IV	V	VI
1	7	200	3.0	5	380	211	12	23	15
2	14	500	4.5	—	36	742	4	30	—

のいずれも比較的容易にヨウ素化されることも明らかになった。

同じ条件による I の酸化縮合でヨウ素の量を 2 倍にした場合も IV, V の生成率は変らなかったが II の収量がやや増加し, また MnO_2 , ヨウ素の両者を共に 2 倍にした場合 IV は著しく減少し, モノヨード体 (II) の収量はさらに増加し, II を目的物と考えた場合の対理論収率は 32% に達した。これらの結果を表 1 に示す。

I の直接ヨウ素化によるヨード化合物の合成はこれまで報告がないが, ブロム化の場合まず I の 3 位, ついで 9 位にハロゲンが導入され, ヨウ素化の場合も全く同様と考えられる。実際 II の精製品 (mp $173 \sim 5^\circ C$) は既知の 3-ブロムベンゾアントロンと全く同じ赤外吸収スペクトルを示し, また III の精製品 (mp $285 \sim 7^\circ C$) も 3,9-ジブロムベンゾアントロンと全く同じ赤外吸収スペクトルを示し, II が 3-ヨードベンゾアントロン, III が 3,9-ジヨードベンゾアントロンであることは確実である。III はわれわれが合成を企図しているイソジビオラントロニル合成の中間物である, 9-ヨード-3,4'-ジベンゾアントロニルの原料となり得ることが考えられるので, さらに数種のヨウ素化剤を用いて I より III の合成を試みた。酸化剤として二酸化マンガンの代わりに, 二酸化セレン, 硫酸マグネシウム, または硝酸銀などとヨウ素の組合せによるヨウ素化はいずれも全くヨード化物を得られなかったが, 濃硫酸とポリリン酸の 7:3 の混合溶媒中で過ヨウ素酸 ($HIO_4 \cdot 2H_2O$) とヨウ素で室温で I をヨウ素化した場合, 76% の理論収率で III の精製品を得た。黄色の結晶性粉末である。この場合, 約 4 当量のヨウ素を用いているが, これを 2/5 に減少した場合, III の収率は 19% に減少し, 代って II の対理論収率は 53% に増加した。また, I を酢酸中で 0.8% モル量のヨウ素, 同量

の過ヨウ素酸と共に $60^\circ C$ でヨウ素化した場合, III は生成せず, 20% の未反応物の外に対理論収率 21% で II を得た。これらの結果を表 2 に示す。

以上の結果に準じ, 3,3'-ジベンゾアントロニル (IV) を硫酸-ポリリン酸混合液中で前者は酸化剤として二酸化マンガンを用い, 後者は酸化剤として過ヨウ素酸を用い, おおの 1 当量のヨウ素と $0^\circ C$ で反応させた。生成物を I のヨウ素化の場合と全く同様に処理した結果, 前者の場合 IV の 9-ヨード体 (V) を 32%, 後者の場合 54% の対理論収率で得た。この 9-ヨード体 (V) もまた副生する 9,9'-ジヨード体 (VI) のいずれもさきに VII より得たものと同一物であることを同定により確認した。V の収量は条件を詳細に検討すればさらに向上するものと思われるがとも角 VII と I の混合物を縮合させる方法に比べ, 工程も I より 2 段の反応で済み, 収率も格段に向上し, V の Ullmann 反応によるジビオラントロニルの合成⁷⁾に大きな寄与をしたものと認められる。

実 験

(1) 二酸化マンガンとヨウ素によるベンゾアントロン (I) のヨウ素化

永井, 長沢らの方法⁸⁾に準じて得た濃硫酸 (98%) / ポリリン酸 7/3 の混酸 10g に I 520mg を溶解し, $0^\circ C$ で二酸化マンガンとヨウ素の無水エタノール溶液 (1g を 10ml の量比で溶解したもの) 適量を交互に 10 分間で加え, 同温度で 5 時間ないし 10 時間反応させる。反応生成物を文献⁸⁾に準じて前処理し, 粗製品を 0-ジクロロベンゼン (0- $PhCl_2$) に溶解し, $R_f=0.58$ (I-0- $PhCl_2$) に失活調製したアルミナカラムクロマトグラフィーにより 0- $PhCl_2$ を用いて展開し, 上層より IV, V, VI, I, II, III の順序で得た黄色帯を溶離し, それぞれの物質を常法

研究速報

に従って単離，前述のように確認を行なった．II, III の物質は未知物質であるが，前述のように赤外吸収スペクトルの比較から II は 3-ヨードベンゾアントロン，III は 3, 9-ジヨードベンゾアントロンであることを確認した（実験結果表 1）．

II, 3-ヨードベンゾアントロン mp 173~5°C

ヨード分析値，I：34.7%（計算値 35.67）

III, 3, 9-ジヨードベンゾアントロン mp 285~7°C

ヨード分析値，I：51.5%（計算値 52.70）

なお，V, VI はいずれも既報の 9-ヨードジベンゾアントロニル（mp 366~8°C）⁶⁾，9, 9'-ジヨードジベンゾアントロニル（mp 416~8°C）⁹⁾と同程度の精製品である．

(2) 過ヨウ素酸とヨウ素によるベンゾアントロンのヨウ素化

100 ml 容の四つ口フラスコに(1)の場合と同じ濃硫酸-ポリリン酸混液 14g を入れ，かきまぜながら I 460 mg を加え溶解した後，無水エタノール 5 ml に過ヨウ素酸 (HIO₄·2H₂O) 200 mg，ヨウ素 500 mg を溶かした液を，25~30°C に全体を保ちつつ 10 分間にわたり，激しくかきまぜながら少量ずつ滴下する．反応混合物をさらに同温度で 4, 5 時間かきまぜ，一夜放置（室温 25°C 前後）し，生成した赤カッ色のゼリー状の反応物を 100 g の氷水にかきまぜながら注入し，黄色の沈殿をロ別，水洗，5% 亜硫酸ナトリウム水溶液，水で順次洗い，100°C で乾燥し，粗生成物 890 mg を得た．前項(1)と同様に R_f=0.56 に失活調整したアルミナ 600g を内径 6 cm のカラムにつめ，粗生成物の 1/2 量を o-PhCl₂ 150 ml と共に煮沸した後，ろ過してカラムに注加，PhCl₂ で展開する．この場合，ジヨードベンゾアントロン(III) 77%（対理論収率）を得たほか，II, V, IV の少量を副生したのみであった（表 2 参照）．

なお，溶媒を 1/2 量，ヨウ素を 200 mg とし，3 時間反応させた場合，主生成物は 3-ヨードベンゾアントロン(II)であり，さきに述べた精製品を，目的物を II としての対理論収率 53% で得た．この場合未反応物 I はわずか 5 mg であったが，IV, V, VI のジベンゾアントロニル系副産物を少量ずつ生成した（表 2 参照）．

(3) 酢酸溶媒によるベンゾアントロンのヨウ素化

I の臭素化の場合と同じく酢酸溶媒により I のモノヨード化を試みた．I, 460 mg を 50 ml の純酢酸に加え 60°C で溶解し，過ヨウ素酸，ヨウ素各々 400 mg を加

えて 3 時間同温度ではげしくかきまぜる．反応物を水に注ぎ，沈殿物を前項(2)と同様に処理し，同じ方法でカラムクロマトグラフィーにより分離し，図 1 の順で始めて 3-ヨードベンゾアントロン(II) を溶離常法により処理し，mp 173~5°C の黄色結晶粉末 150 mg を得た（対理論収率 21%）．なお副産物は未反応の I 90 mg のみであるが，この場合分解により拾得できぬ部分が多い．

(4) 二酸化マンガンのヨウ素による 3, 3'-ジベンゾアントロニル(IV)のヨウ素化

IV, 458 mg を(1)項と同じ硫酸-ポリリン酸の混液 10g に溶解し，0°C に氷冷し，ヨウ素 127 mg をエタノール 2.0 ml に溶かした液と，二酸化マンガンを 400 mg を交互に少量ずつ 10 分間に加えた後，0°C で 10 時間かきまぜ，生成物を(1)項と同様に処理し，粗生成物 870 mg を得た．これを(1)と同様に PhCl₂ 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し，溶離液より 9-ヨードジベンゾアントロニル(V) 185 mg（V としての理論収率 32%）を得た．mp 365~8°C，なお未反応原料は 167 mg (36%)，VI は 125 mg である．

(5) 過ヨウ素酸とヨウ素による 3, 3'-ジベンゾアントロニル(IV)のヨウ素化

前項(4)と全く同じ試薬量，反応条件を用い，ただ二酸化マンガンの代りに過ヨウ素酸 400 mg をヨウ素 127 mg と共に無水エタノール 2.0 ml に溶かした液を 15 分間で滴下する．反応後全く同様に処理して粗生成物 640 mg を得，これを R_f=0.58 に失活調整したアルミナカラムを用いて分離し，前項で得たと同じ純度の 9-ヨード誘導体(V) 314 mg（対理論収率 54%），9, 9'-ジヨード誘導体(VI) 199 mg，未反応物 47 mg（原料の 10%）を得た．
(1971 年 1 月 25 日受理)

参考文献

- 1) 後藤信行，有機化学ハンドブック p.248，有機合成化学協会編，技報堂（1968）
- 2) Berliner, Joun. Am. Chem. Soc. 72, 4003 (1950)
- 3) Colbert, *ibid.*, 66, 122 (1944)
- 4) Hann, *ibid.*, 47, 1710 (1925)
- 5) 後藤信行ら，有合成，27, 775 (1969)
- 6) 時田澄男，後藤信行外，有機合成化学総合研究発表講演会（45-11-26）講演要旨集 p. 59，有機合成化学協会
- 7) 後藤信行，時田澄男，李 章鎬，本誌
- 8) 永井芳男，長沢孝太郎，工化，68, 1906 (1965)