

ジビオラントロニル類の合成

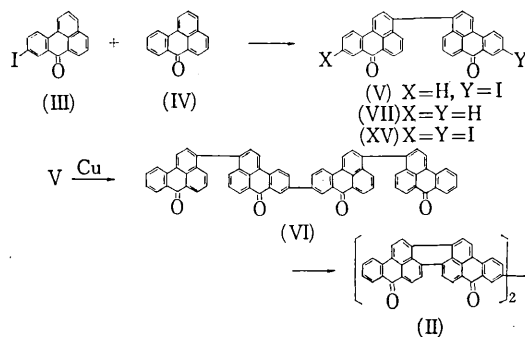
The Syntheses of Diviolanthronyls

後藤 信行*・時田 澄男**

Nobuyuki GOTOH and Sumio TOKITA

芳香族多環化合物の一種であるビオラントロン (I) は、堅牢な建築メ染料として賞用されてきたが、最近、これらの化合物に半導体的性質があることが注目されはじめた。このことは、発色の原因である π 電子系の共役が、同時に、導電性の賦与とも関連していることを示している。本研究では、この分野に新しい材料を提供することを目的とし、I の 2 量体である 3,3'- および 4,4'-ジビオラントロニルの合成を行なった。これらの化合物はお互いに異性体の関係にあるが、ビオラントロン核同志を結合している単結合の位置の相異により、前者は立体障害が少ないのに反し、後者においてはそれが大きいという点で、いわゆる有機半導体の導電機構を明らかにする上で興味ある物質と考えられる。

これらの化合物は、前報¹⁾で述べたように、主として溶媒に対する難溶性にもとづく理由により、従来の有機化学で用いられていた一般的確認法を適用することが困難である。本研究ではこの点を考慮し、以下に述べるような合成経路を採用することにより、合成手法的にもこれらの化合物の生成が予測できるような方策を採った。



3,3'-ジビオラントロニル (II) の合成は、上記の反応式に従い、まず、既報²⁾に準じ、9-ヨードベンゾアントロン (III) と、ベンゾアントロン (IV) の非対称縮合によって得られる 3 種の 3,3'-ジベンゾアントロニル類をアルミナカラムクロマトグラフィーによって分離精製し、中間に流出する層から、9-ヨード-3,3'-ジベンゾアントロニル (V) を単離し、ハロゲン分析、赤外吸収スペクトル (図 1) により構造を確認した。ここで得た化合物 V は、V の合成の際の原料として用いた III と、ウルマン反応に

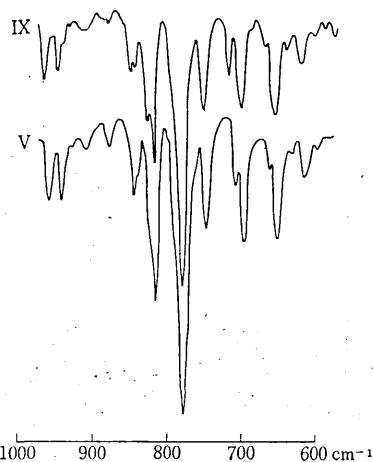


図 1 V および IX の赤外吸収スペクトル
(日本分光 IR-G 型により測定)

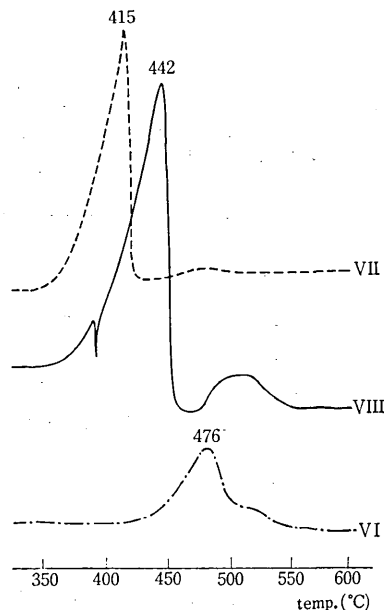


図 2 VI, VII, VIII の示差熱分析曲線
(試料量 472~589 μ g, 昇温速度 5 $^{\circ}$ C/min, VII は感度 1/2)

おける反応性の相異が少ないものと仮定し、後者がウルマン反応によって定量的に 2 量化する条件³⁾の下に、前者のウルマン反応を行ない、クロマトグラフィーによって精製して、III の反応との対応から V の二量体と考えられる黄色粉末 (VI) を単離した。VI は、融点測定のため 500

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

** 埼玉大学理工学部

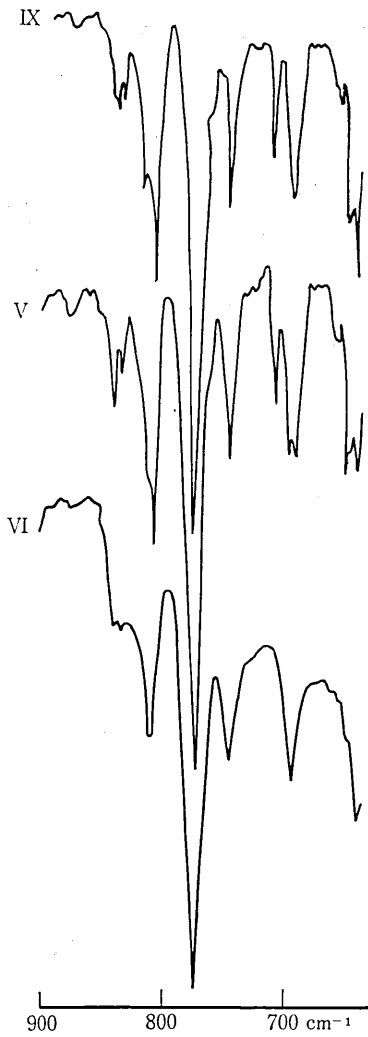


図 3 IX, V, VI の赤外吸収スペクトル
(日本分光 IRA-1 型により測定)

°Cまで加熱しても明瞭な変化はみられないが、示差熱分析により酸化分解曲線を求めると、図2に示すように、3,3'-ジベンゾアントロニル(VII)または9,9'-ジベンゾアントロニル(VIII)に比較し、より高温まで安定であることが判り、VIIやVIIIよりも高い分子量をもつ化合物であることが推定される。赤外吸収スペクトルでは、先に合成した9-ブrom³⁾(IX)または9-ヨード-3,3'-ジベンゾアントロニル(V)とよく一致する C-H 面外変角吸収を与えるため(図3)、芳香環のまわりの水素の配置がIXまたはVと同じであることが予測され、また、紫外可視吸収スペクトル(図4~5)においては、VIが、9,9'-ジベンゾアントロニル(VIII)と3,3'-ジベンゾアントロニル(VII)の加成性を示すことから、9,9'-および3,3'-位における結合の存在が明らかであり、これらの事実から、VIの構造を3,3'-9',9''-3'',3'''-クァテルベンゾアントロンと判

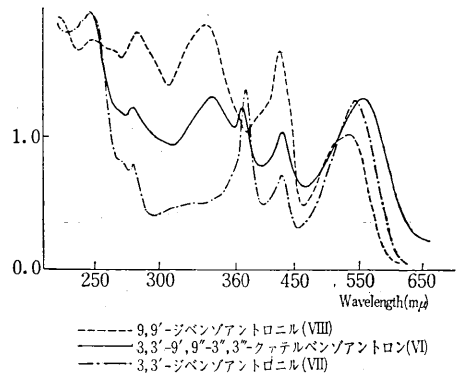


図 4 VI, VII, VIII の紫外可視吸収スペクトル(95% 硫酸)

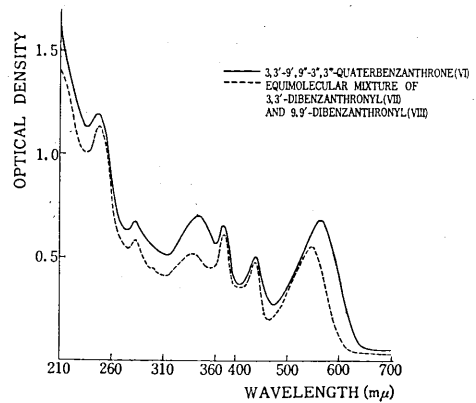


図 5 VI と VII + VIII 等量混合物の吸収スペクトルの比較
(95% 硫酸)

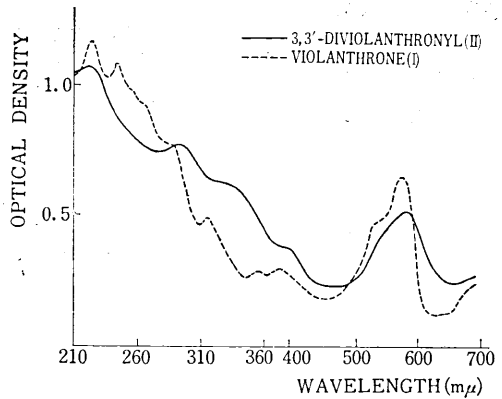


図 6 I, II の紫外可視吸収スペクトル(95% 硫酸)

断した。

VIは、1分子中に3,3'-ジベンゾアントロニル(VII)型の骨格を2箇所もっているため、VIIをエタノール-水酸化カリウム中で加熱してピオラントロン(I)とする既知の方法⁴⁾に従ってVIを処理すれば、Iの骨格を2個有するジピオラントロニルに変化する筈である。この反応を実際に行なったところ、Iと類似の紫色粉末を生成し、

研 究 速 報

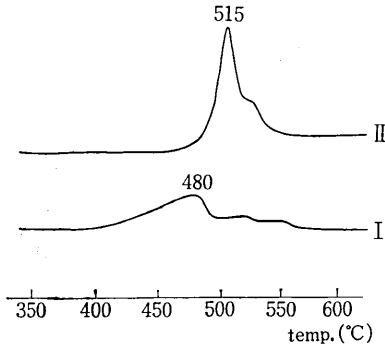
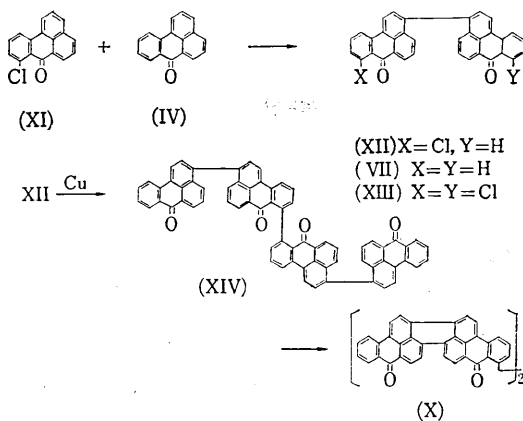


図 7 I および II の示差熱分析曲線
(試料量 522~565 μ g, 昇温速度 5 $^{\circ}$ C/min, I の感度は 1/2)

これを亜ニチオン酸ナトリウムとアルカリによって精製して、IIを得た。IIの紫外可視吸収スペクトルをIと比較すると(図6), これらがほとんど同じ吸収位置を示すことから、IIはピオラントロン骨格のみを含むことが判り、また、IIが融点をもたず、示差熱分析による被酸化ピーク温度として515 $^{\circ}$ Cという高い値を与える(図7)ことから、IIの構造を3,3'-ジピオラントロニルと推定した。

次に、IIの異性体である4,4'-ジピオラントロニル(X)の合成は、下記の反応式にしたがい、出発物質を8-クロルベンゾアントロン(XI)としたほかは、IIの合成と



全く同じ方法により行なった。この場合、8-クロル-3,3'-ジベンゾアントロニル(XII)を得る際に副生する3,3'-ジベンゾアントロニル(VII)およびVIIの8,8'-ジクロル体(XIII)を分離するクロマトグラフィー操作を3回くり返してもXIIの純品は得られず、VIIの混在が認められたが、質量分析により、XIIの存在を確認し、VIIが少量混在するがジクロル体のほとんど混在しないXIIのウルマン反応を行なって、3,3'-8',8''-3'',3'''-クェテルベンゾアントロン(XIV)を得た(VIIは、ハロゲンを含んでいないため、ウルマン反応を行なった後でも未変化のまま回収される)。XIVの紫外可視吸収スペクトルを図8に示す。XIVをアル

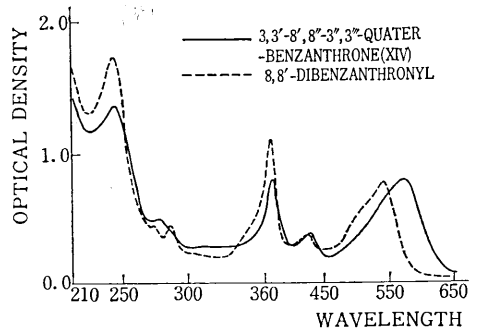


図 8 XIV, 8,8'-ジベンゾアントロニルの紫外可視吸収スペクトル(95% 硫酸)

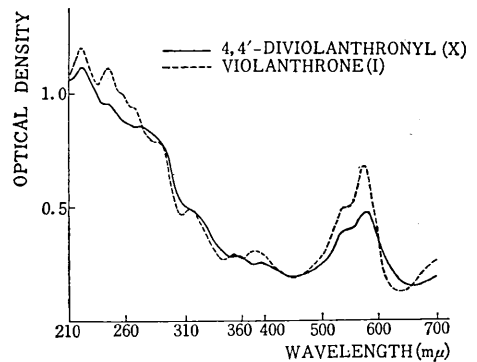


図 9 I, Xの紫外可視吸収スペクトル(95% 硫酸)

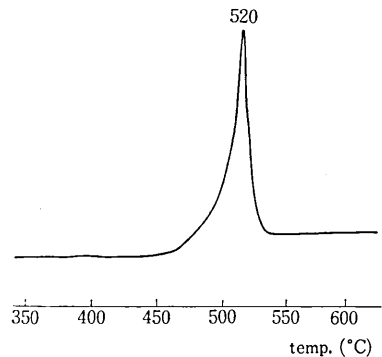


図 10 Xの示差熱分析曲線
(試料量 500 μ g, 昇温速度 5 $^{\circ}$ C/min)

カリ閉環すると、IIの場合と同様、紫色粉末が得られ、建浴で精製したものの紫外可視吸収スペクトルをIと比較して(図9), 4,4'-ジピオラントロニル(X)の生成をたしかめた。Xの示差熱分析曲線を図10に示す。

以上により、2種の新型の多環化合物IIおよびXを得たことになるが、これらの電気抵抗を粉末法で測定した結果は表1の通りである。これによれば、IIは、Xの約 10^2 倍の導電性を示すことになるが、このことは、IIの立体構造が平面型に近く、Xはねじれ型であることに最も大きな原因があるものと考えられる。

表 1 II および X の電気抵抗値 (15°C)

化 合 物	圧 力 (kg/cm ²)	電気抵抗値 (Ω cm)
3,3'-ジビオラントロニル(II)	300	2.03×10^8
"	385	1.48×10^8
4,4'-ジビオラントロニル(X)	300	5.65×10^{10}
"	385	4.08×10^{10}

実 験

1. モノハロゲン-3,3'-ジベンゾアントロニルの合成

9-ヨード-3,3'-ジベンゾアントロニル(V)は次のようにして合成した。III 821mg, IV 2,949mg, 濃硫酸 18ml 混合物を, -6°C に冷却し, ここに, 二酸化マンガン 2,781mg を加えてかきまぜる。-1.0~+1.0°C で 18.5 時間かきまぜた後, 既報²⁾と同様に後処理して, 次表の 3 種の生成物を得た。

番 号	収 量 (mg)	ハロゲン分析値(%)		融 点 (補正, °C)
		分析値	計算値	
XV	7.9	32.18	35.67	414~416
V	85	21.35	21.72	366~368
VII	822	0.00	0.00	427~429

これらのうち, VII は 3,3'-ジベンゾアントロニルと同定され, また, XV は, 既報³⁾で得た 9,9'-ジヨード-3,3'-ジベンゾアントロニルに微量の IV を含むものと同定された。これらの中間の吸着帯から得られた V は, ハロゲン分析値から, VII のモノヨード置換体であるが, 赤外吸収スペクトルが 9-ブロム-3,3'-ジベンゾアントロニル(IX) とほとんど一致したことから (図 1), VII の 9-ヨード置換体であることを確認した。

また, 原料として, III のかわりに XI を用い, 同様の操作により, 8-クロル-3,3'-ジベンゾアントロニル(XII) を合成した (この際副性する XIII または VII のアルミナカラムクロマトグラフィーによる分離操作は 3 回くり返したが微量の VII を完全に分離することは不可能であった)。

2. クアテルベンゾアントロン類の合成

V 146mg, ビレン 800mg, 活性化銅 200mg の混合物を 280~290°C の塩浴中で 1 時間はげしくかきまぜる。反応混合物を *o*-ジクロルベンゼン 500ml と共に煮沸後

熱口過し, ロ液をそのまま, クロマトグラフィーにかけ。まず, 原料 V と原料の脱ヨード化物 VII の吸着帯が流出し, カラム上部に第 2 の吸着帯を与えるが, これは多量の *o*-ジクロルベンゼンによっても流下しないため, フェノール/*o*-ジクロルベンゼン混合溶媒で溶出させる。溶液は減圧蒸留および水蒸気蒸留によって溶媒を除去し, 黄色粉末 4.5mg を得た。第 1 の吸着帯の流出液は濃縮後再びクロマトグラフィーを行ない, V 81mg および VII 5mg を得た。また, 最初の熱口過の残分は, *o*-ジクロルベンゼン 1l と共に煮沸後熱口過する操作を 3 回くり返し, ロ液を合して濃縮し, 黄色粉末 16mg を得た。このものの赤外吸収スペクトルは, 先に得た黄色粉末と一致するので, これをあわせて, *o*-ジクロルベンゼンより再結晶し, 黄色結晶性粉末 19mg を得た (収率 17%)。ハロゲンを含まず, DTA, IR, UV (図 2~5) のデータから VI と判定した。

また, 原料として V のかわりに XII (微量の VII を含むもの) を用い, 同様の反応によって XV を得た。

3. ジビオラントロニル類の合成

水酸化カリウム 10g と, エタノール 10ml の混合物を油浴上でかきまぜながら加熱還流し, 内温 120°C で VI 16.5mg 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 40ml の水中に投入し, 空気酸化して沈殿をロ別, 水洗する。得られた黒紫色粉末は, 建浴化した後熱口過し, ロ液を再び空気酸化する。生成した沈殿をロ別し, 熱水でロ液の電導度が一定となるまで洗滌をくり返した後乾燥し, II の黒紫色粉末 16mg を得た (収率 97%)。

同様にして, 原料 VI のかわりに XV を用い, X を得た (収率 95%)。 (1971 年 1 月 27 日 受理)

文 献

- 1) 後藤信行, 時田澄男, 李章鎬: 生産研究, 22 (11), 482 (1970)
- 2) 永井芳男, 後藤信行, 時田澄男: 工化, 71 (3), 383 (1968)
- 3) 後藤信行, 永井芳男, 時田澄男, 湯浅健夫: 有合化, 27 (8), 775 (1969)
- 4) A. Lüttringhaus, H. Neresheimer; Ann., 473, 272 (1929)

