

9,9'-ジベンゾアントロニルの合成とその UV, IR 吸収スペクトル

The Synthesis of 9,9'-Dibenzanthronyl and its UV and IR Spectra

後藤 信行*・時田 澄男*・李 章鎬*

Nobuyuki GOTOH, Sumio TOKITA and LI JAN HO

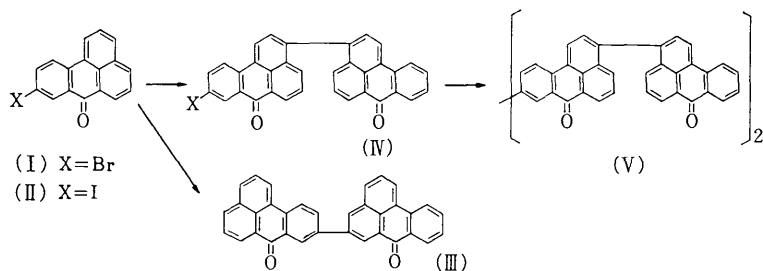


図 1

われわれは新しい縮合多環芳香族化合物であるジビオラントロニル合成の一過程としてすでに 9-ハロゲン-3,3'-ジベンゾアントロニル(IV)¹⁾, もしくは 9-ハロゲン-4,3'-ジベンゾアントロニル²⁾, などの合成を行ない, それらよりさらにベンゾアントロンのテトラマーともいうべき 9,9'-ビス(3,3'-ジベンゾアントロニル), (V) ないし 9,9'-ビス(4,3'-ジベンゾアントロニル)の合成を行ないつつあるが, これらテトラマーの生成を分子量測定により確認することは, 質量分析, VPO 法, Rast 法のいずれによっても困難であり, 結局 3,3'-または 4,3'-位の C-C 結合の存在をアルカリ閉環によるビオラントロンないしイソビオラントロン型色素の生成により, また 9,9'-位の C-C 結合の存在を 9,9'-ジベンゾアントロニルとの紫外もしくは赤外吸収スペクトルの比較により行ない, これらの結果を総合的に検討することにより前述のテトラマーの生成を判定することが現状では最も確からしい構造確認の方法であるとの結論に達し, まず 9,9'-ジベンゾアントロニル(III)の合成を行なった。

Busch らは 9-クロルベンゾアントロンをパラジウム系触媒を用いて二量化し, 収率約 13% で生成物を得たと簡単に報告しているが³⁾, 実際に 9,9'-ジベンゾアントロニル(III)を得たか否かについてはふれていない。本研究ではすでに合成法の確立された 9-ブロムベンゾアントロン(I)の Pd-ヒドラジンによる還元的二量化, および 9-ヨードベンゾアントロン(II)の銅粉による Ullmann 反応を行ない, 前者の方法では収率 37%, 後者の方法では収率 67% でいずれも III と推定される物質を得た。この物質は 8,8'-および 3,3'-ジベンゾアントロニルなどと紫外吸収スペクトルが著しく異なるが(図

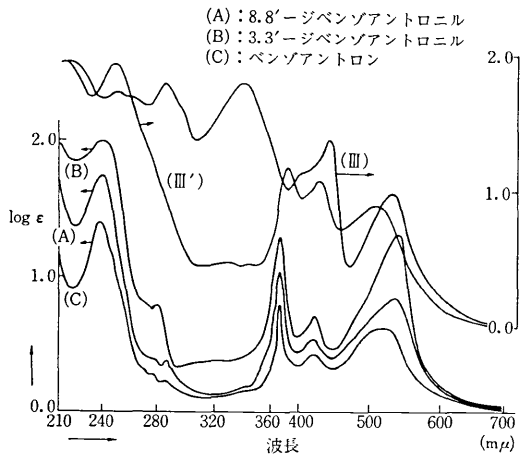


図 2 ジベンゾアントロニル類の紫外および可視吸収スペクトル (96% H₂SO₄, 10⁻⁴ mol/l)

2), これは III が他のジベンゾアントロニル類と比較して共平面性を有するためと考えられる。

また赤外吸収スペクトルも, 8-クロルないし 11-クロルベンゾアントロンから 8,8'-ないし 11,11'-ジベンゾアントロニル生成の際における変化と, 9-ヨードベンゾアントロン(II)から III の生成の際における変化とは, かなりの相異がみられた。(I と II の IR スペクトルはほとんど同一である。) 図 3~4 にこれらのスペクトルを示す。

また I の Ullmann 反応により 5% 以下の収率ではあるが mp 382~8°C の黄色針状結晶を得た。この物質の UV スペクトル(III')は III に比べ 8,8'-ジベンゾアントロニルなどに似ているが, 質量分析による親ピーク値はジブロムジベンゾアントロニルの分子量を示した。

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

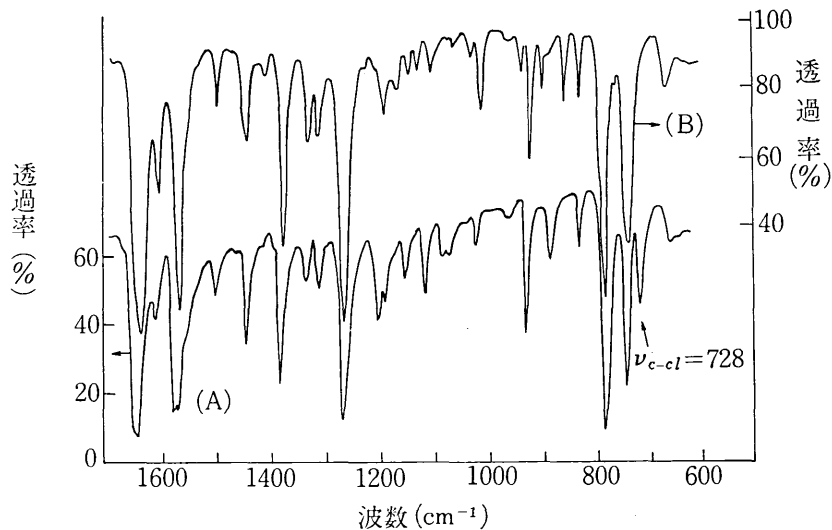


図3 8-クロロベンゾアントロン(A), 8,8'-ジベンゾアントロニル(B)の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

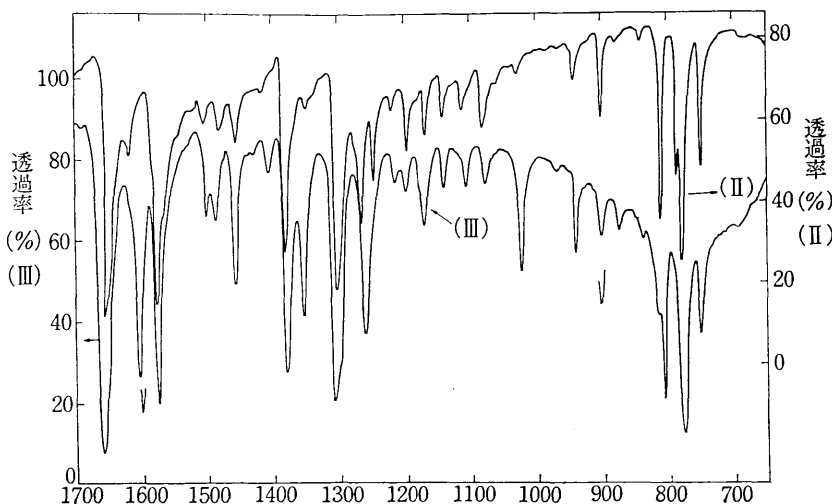


図4 9-ヨードベンゾアントロン (II) と 9,9'-ジベンゾアントロニル (III) の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

この事実はこの反応では 9-9' 位の間で連結反応は行なわれず、むしろ二つのベンゾアントロン環が共平面性をもちにくい位置で連結したことを示している。

実 験

1. 9-ブロムベンゾアントロン(I)のPd-ヒドラジン系触媒によるジアリール化³⁾

I 500 mg, Pd(OH)₂-CaCO₃ (1%) 500 mg, ヒドラジンヒドレート (80%) 70 mg, 2.5% 水酸化カリウム-メタノール溶液 20 ml の混合物をオートクレーブ中、140°C, 10 気圧で1時間かきまぜる。放冷後、混合物をろ過し、稀塩酸および水で洗い、乾燥して暗緑色の粉末

226 mg を得た。これを *o*-ジクロルベンゼン 300 ml と共に加熱し、不溶分を熱く過した後、ロ液を脱活アルミナと *o*-ジクロルベンゼン (DB) を用いる熱クロマトグラフィーにかけ、カラム上部の橙黄色の吸着帯をエタノール DB 混合液で抽出、抽出液より黄色粉末 150 mg を得た。活性炭を用い、DB から再結晶して mp 402~410°C の黄色針状結晶 137 mg を得た。対理論収率 37.0 %、この物質は II の Ullmann 反応で得た mp 398~409°C、質量分析値 458 の黄色針状結晶と IR スペクトルがまったく一致し、9,9'-ジベンゾアントロニル (III) と推定される。

研 究 速 報

2. 9-ヨードベンゾアントロン (II) の Ullmann 反応

II 356 mg を活性化銅粉 600 mg と共に 290°C で 3 時間かきませた後、反応混合物を DB で抽出する。抽出物を DB から再結晶し、黄色針状結晶 155 mg を得た。ハロゲンを含有せず mp 398~409°C, 質量分析 m/e = 458 (理論分子量 458. 5)。UV スペクトルは 3, 3', 8, 8'-ジベンゾアントロニルとは明らかに異なり、2 個のベンゾアントロ環がより共平面性を有すると解釈される極大吸収波長の遷移を示しており、目的とする III と推定される収率 67. 4%。また IR スペクトルは前項 1. で得た mp 402~410°C の生成物とまったく一致し、混融の結果からも同一物質の III であると認められる。

3. 9-ブロムベンゾアントロン (I) の Ullmann 反応

I 500 mg を活性化銅粉 1, 000 mg と前項 2. とまったく同様にして反応させ、DB による抽出物を脱活アル

ミナを用いたカラムクロマトグラフィーにかけ、未反応の I 46. 8%, 原料の脱ハロゲン化物(ベンゾアントロン) 8. 6% (対原料) の他に、第 3 に流出する吸着帯より黄色の結晶 33 mg を得た。これを DB より再結晶をくり返し、mp 382~8°C の物質を得た。この物質の UV スペクトル (図 2-III') は前述の III とは異なり、3, 3'-ジベンゾアントロニルなどに類似し、また IR スペクトルも、772, 787, 794, 819, 885 (cm⁻¹) に吸収を有し、III とは明らかに異なる。(図 4) さらに質量分析の親ピーク m/e は 616 付近に現われ、ジブロムジベンゾアントロニルを相当量含む物質であることが認められた。

(1970 年 7 月 29 日受理)

文 献

- 1) 永井芳男, 後藤信行, 時田澄男: 工化, 71, 383 (1968); 時田澄男, 後藤信行, 永井芳男: 工化, 73, 352
- 2) 後藤信行, 李 章綺: 生産研究 22, 404 (1970)
- 3) M. Busch, W. Weber, H. Zink: Jour. Prakt. Chemie 155, 163 (1940)

次 号 予 告 (12 月 号)

研 究 解 説

鉄筋コンクリート建築の耐振設計.....岡 田 恒 男

調 査 報 告

ヨーロッパにおける NC の現況.....大 島 康次郎

研 究 速 報

カルベン付加反応とシクロプロパン誘導体の反応性.....浅 岩 原 照 三 幸 崎 政

回転リング・ディスク電極法による ZnO 半導体の光電極反応.....藤 本 島 多 健 一

On a Relation between Characteristics Earthquake Wave from and the Maximum Acceleration Amplification FactorHisayoshi SATO

ロールフォーミングに関する実験的研究 第 11 報.....鈴木 木 弘 中 内 島 学 高 田 研 二

ロールフォーミングに関する実験的研究 第 12 報.....鈴木 木 弘 中 内 島 学 市 田 山 正 昭

丸棒の曲げ矯正において生ずる寸法変化に関する実験的研究 第 1 報.....鈴木 木 弘 荒 磯 島 甚 一 郎 豊

流体論理素子に関する研究 第 1 報.....松 本 義 大 島 康 次 郎

ニッケル (100) 表面酸化層の結晶粒成長.....本 間 禎 一

FFT を用いた帯域ろ波の一方法について坂 孝

研 究 室 紹 介

西川研究室.....西 川 精 一 郎

生産研究 1970 年 (第 22 卷) 総索引