

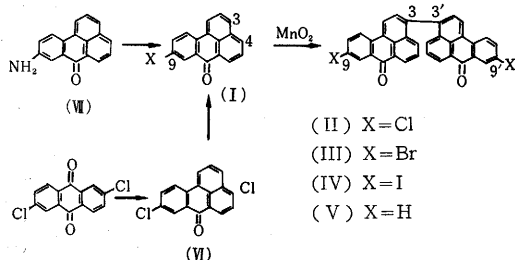
9, 9'-ジハロゲン・ジベンゾアントロニルの合成

Syntheses of 9, 9'-Dihalogeno-3, 3'-Dibenzanthronyls.

後藤 信行*・時田 澄男*・湯 浅 健夫*
佐藤 洋*・李 章 鎬*

Nobuyuki GOTOH, Sumio TOKITA, Takeo YUASA, Hiroshi SATO and Li jan ho

9, 9' 位にハロゲン置換した 3, 3'-ジベンゾアントロニル誘導体 (II~IV) は対称型の 2 官能性誘導体として興味ある構造を有しており, これらの物質同士, あるいは 9-ハロゲンベンゾアントロン (I) との Ullmann 縮合によるポリベンゾアントロンオリゴマーともいべき多環化合物の合成, あるいは 9, 9'-ジアミノジベンゾアン



トロニル誘導体との縮合によるポリベンゾアントロニルイミンの合成など, 物性的に興味ある大分子量多環芳香族化合物を合成する重要な中間物と考えられる。しかしこれらの化合物の性質についてはあまり報告がなく 9-クロロベンゾアントロンの硫酸中の酸化縮合によりジベンゾアントロニル誘導体¹⁾が得られる²⁾というような簡単な記載しかない。われわれは文献²⁾記載の方法により 4, 9-ジクロロベンゾアントロン (VI) の部分還元により得た 9-クロロベンゾアントロン (I, X=Cl) の酸化縮合によりジベンゾアントロニルの 9, 9'-ジクロロ誘導体 (II) を得た。つぎに 9-アミノベンゾアントロンの Griess 反応により始めて合成された 9-ヨードベンゾアントロン (I') を同時に酸化縮合し, 9, 9'-ジヨード-3, 3'-ジベンゾアントロニル (IV) を合成した。9, 9'-ジブロム-3, 3'-ジベンゾアントロニル (III) はすでに 9-ブロムベンゾアントロンの酸化により合成されたが³⁾, 過剰の臭素中で 3, 3'-ジベンゾアントロニル (V) を低温で臭素化し, 容易に高収率で (III) を合成することができた。

1. 9-クロロベンゾアントロン (I) の合成と縮合

2, 6-ジクロロアントラキノン (mp 289~291°C) を活性化銅粉を用いて常法²⁾によりグリセリン縮合し, 対理論収率 57% で 4, 9-ジクロロベンゾアントロン (VI) の黄色針状結晶を得た。mp 233~4°C。この結晶 3.00g とハ

イドロサルファイト 9.0g, 分散剤デモール N (花王製品) 3.0g を少量の水とともによく練り, 水 300ml, 20% アンモニア水 30g より成る溶液に加え, 4 時間還流かくはんさせる。放冷後, 黄色粉末をろ過, ベンゼンより再結晶し, 黄色針状結晶 mp 185~6°C (文献値⁴⁾と一致) 1.70g を得た。なお文献の方法による収率は 30% 前後であるが, 分散剤の使用により 64% まで, 対理論収率の向上を見た。

つぎにポリリン酸 16g と 98% 硫酸 34g よりなる混酸中に上記の I 5.00g を加え, 加温溶解したあと -5°C で二酸化マンガン⁵⁾を少量ずつ添加し, さらに 0°C で 10 時間かきまぜる。反応液を氷水に加え, 沈殿した黒褐色の粉末をろ過, 亜硫酸水素ナトリウム 0.5% 水溶液 1l と煮沸して二酸化マンガンを除き, その懸濁液をろ過する。さらに希アルカリと煮沸したあと, 黒褐色の粉末 5.00g を得た。この 750mg をジクロロベンゼン 500ml に溶解, やや失活させた活性アルミナを 3cm の高さにつめたガラスろ過器を通じ, 90°C で温時ろ過し, アルミナ層をさらに 80°C 以下のジクロロベンゼンで洗い, ろ液と洗液を合せて濃縮, 放冷し帯褐黄色の粉末 540mg を得た。mp 436~440°C 分析値, 赤外吸収スペクトルその他の性質から (II) と認めた。対理論収率 72%。これを減圧乾燥器中で 250°C に加熱して未反応物と考えられる少量の不純物を昇華させ, 残留物を再度ジクロロベンゼンに溶してアルミナ層を通し, 溶液を 2~3 日放冷して黄色のリン片状結晶を得た。mp 442~5°C, II の純品である。なお Rast 法による分子量 522 (計算値 527.4) 硫酸に溶けて緋色螢光ある赤紫色を呈する。

2. 9-ヨードベンゾアントロンの合成と縮合

文献⁵⁾の方法で合成した 9-アミノベンゾアントロン (VII) (mp 230~232°C) 1.00g を濃硫酸 10g に溶解し, 5°C 以下で亜硝酸ナトリウム 0.56g (2 モル比量) を濃硫酸 2.5g に混合した液を 10 分間に注加, 20 分間かきまぜ, ジアゾ化する。反応液を 100ml の氷水に注入, 500ml の三口フラスコに移し, ヨウ化カリウム 2.67g (4 モル比量) を少量の水に溶した溶液を加え, 熱水浴中で窒素ガスの発生が止むまで加熱する。放冷後ろ過し, 褐色粉末 1.66g を得た。この 1/2 量をクロロベンゼンに溶し, I の場合と同様に弱活性アルミナを用いて熱クロマ

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

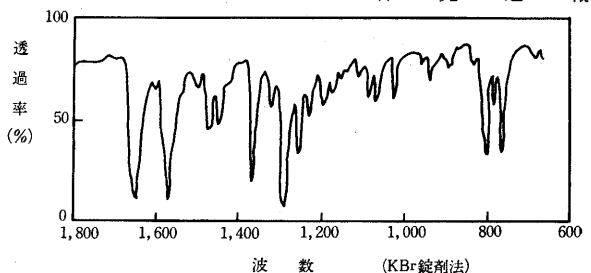
ト処理を行ない、さらにこの溶液を1%チオ硫酸ナトリウム水溶液 300 ml とよく振りまぜ、水洗、乾燥後、150 ml まで濃縮し、ベンゾアントロン/クロルベンゼンの R_f 値を 0.60 に失活調整したアルミナカラムを用いてクロマト展開し、最下層の黄色層をクロルベンゼンで溶離して黄色結晶 0.64 g を得た。mp 197~9°C, 元素分析値、9-ブロムベンゾアントロンとの赤外吸収スペクトルの一致などから9-ヨードベンゾアントロン (I') であることを確認した。対理論収率は 88% である。

またジアゾ化の際、濃塩酸を用いて同じ反応を行なったが、生成物はほとんど9-クロルベンゾアントロンであった。

(I') 810 mg を 1. の場合と同じく、硫酸-ポリリン酸よりなる混酸 10 g に加え、加温溶解して -5°C に冷却後、二酸化マンガ 420 mg を少量づつ添加し、0°C で 10 時間かきまぜる。反応液を 300 g の氷水に注入、沈殿物をろ過し、残留物を水、アセトン、エーテルで洗浄、乾燥し、黒褐色の粉末を得た。この粉末を 500 ml の *o*-ジクロルベンゼンと煮沸溶解し、1 の場合と同様にアルミナを用いて熱クロマト処理を行ない、得られた黄色の溶液を再度 R_f 値ベンゾアントロン/ジクロルベンゼンにおいて 0.68 に調整した 30 cm のアルミナカラムによりクロマト展開した。*o*-ジクロルベンゼンで最下層の緑青色螢光を有する黄色の吸着層を溶離し、未反応原料 420 mg を得た (回収率 52%)。また上層の黄色螢光を示す黄色吸着層の溶離液より mp 430°C, ハロゲン分析値 26.8% の黄色粉末 145 mg を得た。これを 400 倍量の *o*-ジクロルベンゼン、100 倍量のジメチルホルムアミドでつぎつぎに再結晶し、mp 416~8°C の黄色微結晶 72 mg を得た。ヨード分析値 35.6% 構造 IV $C_{34}H_{16}O_2I_2$ としての計算値 35.67%。またすでに別法³⁾で得られた 9,9'-ジブロム-3,3'-ジベンゾアントロニルと赤外吸収スペクトルがほとんど一致することなどから、この物質が求むる 9,9'-ジヨード-3,3'-ジベンゾアントロニル (IV) であることを確認した。対理論収率 9.1%, 原料の回収を見込んでも 18.9% で、他のハロゲン誘導体の場合に比べ、反応が著しくおそい。

3. 3,3'-ジベンゾアントロニルの臭素化による、9,9'-ジブロム-3,3'-ジベンゾアントロニルの合成

9,9'-ジブロム-3,3'-ジベンゾアントロニル (III) の合成は9-ブロムベンゾアントロンの酸化縮合により容易に行なわれるが³⁾、9-ブロムベンゾアントロンの合成もか



9,9'-ジブロム-3,3'-ジベンゾアントロニルの赤外吸収スペクトル

なり工程が多く通算収率も低いため、V を過剰の臭素中で反応させた。

硬質試験管に臭素 7.0 g (20 モル比量) を入れ、氷冷しつつ V の粉末 1.00 g をじょじょに加える。反応の進行に伴ない発熱するが、冷却して 30°C 以下で添加し室温 (20°C 前後) で 24 時間放置する。固化した生成物に氷醋酸 5 ml を加えて碎き、内容をピーカーに移し、水 100 ml を加えて生成物が黄色になるまで煮沸する。沈殿をろ過、粉碎し、十分温水で洗い、さらにメタノールで洗って乾燥し、粗製品を得た。これを *o*-ジクロルベンゼンに溶解し、ベンゾアントロン/ジクロルベンゼン系に対し R_f 値を 0.6 に失活調整したアルミナの 30 cm のカラムを用いてクロマト展開し、最下層の吸着帯の溶離液よりほぼ純粋な III を得た。mp 436~441°C, これをさらにジクロルベンゼンより再結晶し 870 mg の III の精製品を得た。mp 441~4°C, さきに9-ブロムベンゾアントロンの酸化で得た III と混融したが融点降下を示さず、III であることを確認した。精製品の対理論収率 64.5%。なお中間の吸着帯の溶離液よりは 13 mg の黄色結晶粉末を得た。融点、分析値などからわれわれがさきに得た³⁾ 9-ブロム-3,3'-ジベンゾアントロニルと判定した。同じ条件で臭素を 10 モル比量とした場合、mp 437~443°C のほぼ純粋な III 890 mg を得た。再結晶による精製収率を臭素 20 モル比量使用した場合と同一とすれば、精製品の対理論収率は 54% となる。

なお、上に V の 9,9'-ジハロゲン誘導体の赤外吸収スペクトルの代表例として III のスペクトルを示す。

(1969 年 4 月 17 日受理)

文 献

- 1) I. G, GP 450999.
- 2) I. G, GP 450445, 471021: 林 茂助外, 工化 44, 1026 (1941).
- 3) 永井, 後藤, 時田, 工化 71, 383 (1968).
- 4) R. Scholl, C. Seer, *Ber.*, 55, 114 (1922).
- 5) P. N. Pandit, et al, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 32, A 29 (1950).