

## 10, 10'-ジクロル-3, 3'-ジベンゾアントロニルの合成

The Synthesis of 10,10'-Dichloro-3,3'-dibenzanthronyl

時 田 澄 男\*・田 中 平 夫\*・後 藤 信 行\*

Sumio TOKITA, Hirao TANAKA and Nobuyuki GOTOH

最近、芳香族縮合多環化合物の興味ある物性として、電気半導性等が注目されつつある。著者らは、このような性質の期待されるジピオラントロニルを合成することを目的とし、その重要な中間体となる 3, 3'-ジベンゾアントロニルのハロゲン誘導体について、構造の明確なものを得る事を試みてきたが<sup>1)2)</sup>、その一環として、いままで知られていない 10, 10'-ジクロル置換体 (VII) の合成を行なった。また、原料となる 10-クロルベンゾアントロン (VI) の合成についても検討し、その収率の大幅な向上をみた。

合成経路は、モノクロルベンゼン (I) を出発物質とする下記の 6 段階法を採用した。すなわち、まず I を、二硫化炭素中、無水酢酸および無水塩化アルミニウムで処理し、66% の収率で p-クロルアセトフェノン (II) を得、続いて II をハロホルム反応にかけ、80% の収率で p-クロル安息香酸 (III) を得た。ハロホルム反応は、III の合成法として Arendonk らの報ずる含水メタノール溶媒を用いる方法<sup>3)</sup> よりも、Newman らがメチル-β-ナフチルケトンに酸化して β-ナフトエ酸を得た方法<sup>4)</sup> に準じて行なったものの方が良い収率を与え、純度も高かった。これは、後者によると、用いる塩素の量の制御が容易であるためである。次に、III を、常法に従い塩化チオニルで処理して酸塩化物 (IV) とし (収率 94%)、続いて、IV とナフタリンとを二硫化炭素中、無水塩化アルミニウムで処理し、p-クロルフェニル-α-ナフチルケトン (V) を得た。この反応については、実験操作の異なる 2 種の報告がなされているが<sup>5)6)</sup>、原料および溶媒中に無水塩化アルミニウムを加えて常温で反応を行ない、再結晶法で精製する Scholl らの方法<sup>5)</sup> よりも、IV と無水塩化アルミニウムとであらかじめコンプレックスをつくっておき、ここに溶媒およびナフタリンを加えて沸点で反応させ、減圧蒸留で精製する Lamola らの方法<sup>6)</sup> の方が、実験操作的にも、収率の点でもまさっていた。減圧蒸留による V の粗成品収率 72%、石油エーテルによる再結晶物は白色結晶、融

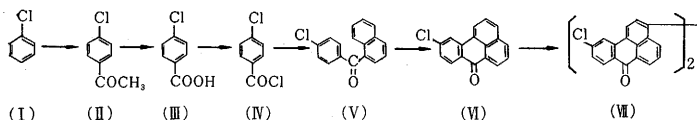
点 38~45°, 収率 50%。この方法で得た V の融点は、Scholl らの報告する 126~8° という値にくらべて非常に低い。これは微量の β 体を混入しているためと思われるが、β 体は次の反応の際に環化を起こすことはないのので、これ以上の精製を行なわず、このまま次の反応に用いた。10-クロルベンゾアントロン (VI) を得る反応は、いわゆる Scholl 反応として知られる脱水素縮合である。Scholl らは、V を無水塩化アルミニウム中で 145° で 3 時間反応させ、VI の収率は 5% であったと報告しているが<sup>5)</sup>、著者らは、反応時、食塩を添加して塩化アルミニウムの融点を降下させ、均一性を良くすること、および、後処理にカラムクロマトグラフィーの方法を併用することにより、目的物 VI の収率を 25% にまで高める事ができた。VI は黄色針状晶。融点およびハロゲン分析値の一致より確認した。続いて、ベンゾアントロンを二酸化マンガニにより酸化縮合して 3, 3'-ジベンゾアントロニルを得る方法<sup>7)</sup> に従い、VI の二量化を試みた。すなわち、ポリリン酸硫酸中で -1°~1° で 10 時間反応を行ない、アルミナカラムクロマトグラフィーにより精製して、382~385° の高融点を示す黄色粉末を、収率 29% で得た。クロマト吸着帯の色および蛍光は黄色、流出液の色は緑色蛍光を伴う黄色であり、3, 3'-ジベンゾアントロニルの他のハロゲン誘導体と共通している。また、塩素分析値も計算値と一致することから、このものの構造を 10, 10'-ジクロル-3, 3'-ジベンゾアントロニル (VII) と推定した。この型の反応は通常 60% 程度の収率を与えるが、VI を原料とした場合には、29% という低い値しか示さない。これは VI の 10 位の塩素の電子の効果によるものと思われる。

## 実 験

## (1) p-クロルアセトフェノン (II)

Adams らの方法<sup>8)</sup> に従って合成した。

無水塩化アルミニウム粉末 188g (1.41 モル)、脱水二硫化炭素 250 ml、脱水精留した I 65.3g (0.58 モル) の混合物を、温和な還流下にかきまぜながら、無水酢酸 55.3g (10.54 モル) を 1 時間かけて滴下し、さらに 1 時間、還流しながらかきまぜる。溶媒を留去し、内容物を氷と希塩酸に注ぎ、ベンゼンで抽出する。ベンゼン層を水酸化ナトリウム水溶液および水で洗滌した後、乾燥し、ベンゼンを留去する。残渣を減圧蒸留し、



\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

研究速報

沸点 129~130° (29 mmHg) の II 59.6 g を得た。収率 66%。

(2) p-クロロ安息香酸 (III)

水酸化ナトリウム 184 g (4.6 モル) を水に溶解して 1.5 l とし、内温 0° 以下で塩素ガスを導入する。内容物が中性となったら、塩素の導入を止め、水酸化ナトリウム 34 g (0.85 モル) を水 50 ml に溶解したものを加える。水浴で加熱し、内温を 55° まで上昇させ、II 78 g (0.50 モル) を一度に加える。60~70° で 3 時間かきまぜ、亜硫酸水素ナトリウム 50 g を水 200 ml に溶解したものを加え、さらに濃塩酸をゆっくり加えて酸性とする。生成した白色沈殿をロ別、水洗し、約 90° で乾燥する。収量 74 g。メタノールで再結晶し、III の白色長針状晶を得た。融点 238°, 収率 80%。

(3) p-クロロ安息香酸塩化物 (IV)

III 50 g (0.32 モル)、蒸留精製した塩化チオニル 80 g (0.67 モル) を水浴上で 2 時間、かきまぜながら還流する。その後塩化チオニル 32 g を追加し、さらに 1 時間反応を続ける。過剰の塩化チオニルを留去し、減圧蒸留により沸点 119.5~120° (28 mmHg) の IV 53 g を得た。収率 94%。

(4) p-クロルフェニル- $\alpha$ -ナフチルケトン (V)

Lamola らの方法<sup>6)</sup>に従って合成した。

IV 30 g (0.17 モル)、無水塩化アルミニウム粉末 27 g (0.20 モル) を直火でゆっくりと加熱し、熔融する。冷却後、脱水二硫化炭素 140 ml を加え、約 40° の水浴上でかきまぜながらナフタリン 23 g (0.18 モル) を、40 分間かけて、じょじょに加える。おだやかに還流を行いながら 2 時間かきまぜるのを続け、氷浴で冷却後吸引口過す。冷たい二硫化炭素 50 ml で洗滌し、残渣を氷と希塩酸中に投入し、エーテルで抽出する。エーテル層を乾燥後、溶媒を留去し、減圧蒸留して、沸点 183.0~200.0° (1.0 mmHg) の淡黄色透明油状物 32 g を得た。約 5 日間放置し、生成した白色結晶をロ別し、メタノールで洗滌、乾燥後石油エーテルで再結晶して V の白色針状晶 23 g を得た。収率 50%、融点 38~45°, 塩素分析値 14.5% ( $C_{17}H_{11}OCl$  計算値 13.2%)。

(5) 10-クロルベンゾアントロン (VI)

V 5 g (19 ミリモル)、塩化ナトリウム 4 g (69 ミリモル)、無水塩化アルミニウム粉末 25 g (188 ミリモル) の混合物をじょじょに加熱し、143~144° で 2 時間かきま

ぜる。反応終了後、内温を 80° まで下げ、氷と希塩酸の中にゆっくりと注ぎ、生成した沈殿をロ別、水洗後約 90° で乾燥して、黒色粗生成物 5 g を得た。 $R_f=0.58$  (ベンゾアントロン-o-ジクロルベンゼン) のアルミナ 500 g を直径 6 cm のカラムに充てんし、粗生成物をクロルベンゼンに溶解して吸着させた後、同じ溶媒で展開する。紫外線照射により紫色の螢光を示す無色の吸着帯をまず分離させた後、流出する黄色の吸着帯(螢光は黄緑色)を集め、溶媒を留去して橙黄色結晶 2 g を得た。融点 180.5~185.5°。エタノール 400 ml および活性炭 400 mg を用いて再結晶し、黄色針状晶 1.2 g を得た。収率 25%、融点 187~188°, 塩素分析値 13.51% ( $C_{17}H_9OCl$  計算値 13.39%)。

(6) 10,10'-ジクロル-3,3'-ジベンゾアントロニル (VII)

ポリリン酸 3g, VI 800 mg (3.0 ミリモル)、濃硫酸 7 g の混合物に、-5~-3° の温度域で二酸化マンガン 492 mg (5.7 ミリモル) を 15 分間かけて加える。次いで内温を -1~1° に上げ、10 時間かきまぜる。混合物を氷 300 g に注ぎ、生じた沈殿をロ別、水洗し、残渣を希水酸化ナトリウム水溶液と共に煮沸した後、再びロ別し、水およびメタノールで洗滌後乾燥する。暗緑色粉末を o-ジクロルベンゼン 300 ml と共に煮沸し、 $R_f=0.70$  のアルミナ層を通して 100° で熱吸引口過し、同温度の同じ溶媒を充分用いて洗滌する。次にロ液を減圧下濃縮し、沈殿をロ別、乾燥する。得られた赤橙黄色粉末 686 mg を同じ活性のアルミナ 500 g を用い、o-ジクロルベンゼンにてカラムクロマトグラフィーにかける。最初に原料 (484 mg, 融点 178~179°) の層を流出させた後、第二の吸着帯より、融点 382~385° を示す VII の黄色粉末 229 mg を得た。塩素分析値 13.45% ( $C_{34}H_{16}O_2Cl_2$  計算値 13.64%)、収率 29%。

(1969年4月17日受理)

文 献

- 1) 永井, 後藤, 時田: 工化 71, 383 (1968).
- 2) 永井, 後藤, 時田, 湯浅: 有合成投稿中.
- 3) A. M. Van Arendonk, M. E. Cupery: Jour. Am. Chem. Soc., 53, 3185 (1931).
- 4) M. S. Newman, H. L. Holmes: Org. Synth., Col. Vol. 2, 428 (1956).
- 5) R. Scholl, C. Seer: Ber., 55, 109 (1922).
- 6) A. A. Lamola, P. A. Leermakers, G. W. Byers, G. S. Hammond: Jour. Am. Chem. Soc., 87, 2322 (1965).
- 7) 永井, 長沢: 工化 68, 1906 (1965).
- 8) R. Adams, C. R. Noller: Org. Synth., Col. Vol. 1, 109 (1956).

