

3-ヨードペリレンの合成とその Ullmann 反応

The Synthesis of 3-Iodoperylene and its Ullmann Reaction

後藤 信行・古賀 悦之

Nobuyuki GOTOH and Yoshiyuki KOGA

ペリレン(II)はコールタール中にもその存在が認められる芳香族縮合多環化合物であって反応性に富む炭化水素であるが、ポリフェニレン系炭化水素と共に最近その電気半導性が注目をひいている。たとえば常温における電気抵抗値はナフタリンの比抵抗 $10^{19}\Omega\cdot\text{cm}$ に比し、ペリレンが $10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ 、さらにIIの2個縮合したカテリレン(VI)は $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ で¹⁾、ナフタリン単位の縮合数の増加とともに飛躍的に電気伝導度の増加が認められる。

しかし現在電気抵抗値が測定されているVIIは E. Clar らがIIを無水塩化アルミニウム中で融解して得たものであり²⁾、その物質が実際VIIの構造を持つか否かは現在必ずしも明らかでなく、たとえば Zinke らはこれに反論を唱え、Clar らの得たカテリレンは幾つかの多環化合物の混合物であるとしている³⁾。

われわれはこのような構造を持つ物質の構造決定が容易でなく、かつ単一物質であることを明確に証明する手段も簡単に見いだされないことから、図のような反応経路によりこの物質を段階的に、しかも従来比較的明らかにされている反応を用いて合成し、VIIの構造を有するカテリレンを、より明確に得ようと試みた。すなわちペリレンテトラカルボン無水物(I)の脱炭酸により得たIIを低温でニトロ化して80%の収率で3-ニトロペリレン(III)を得、さらにこれを5%パラジウム炭素とヒドラジンヒドラート中で還元してアミノペリレン(IV)を得た。IVを塩酸塩とし、亜硝酸ナトリウム水溶液を加えてジアゾ化した後、Griess 反応により15%の低収率ではあるが、3-ヨードペリレン(V)を得ることができた。この物質は

IIのヨード化合物としても、またモノハロゲン化合物としても最初のものである。Vに銅粉を加えて Ullmann 反応を行ない、生成物をクロマト分離してジペリレニル(VI)を得た。融点はないが、赤外吸収、分子量測定などの結果からVIの構造であることを確認した。VIよりカテリレン(VII)の合成については現在実施中である。

実 験

1. ペリレン (II)

IG の特許 GP 486491⁴⁾ に準じて行なった。

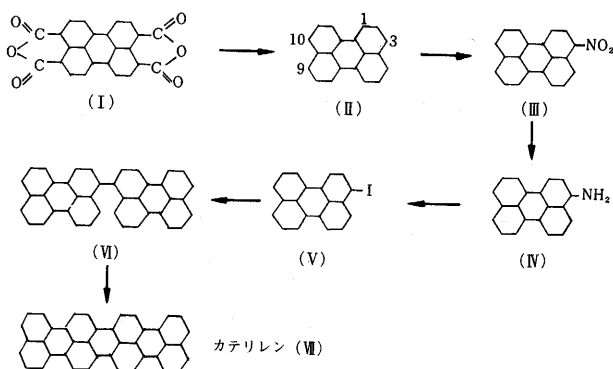
I⁵⁾ 7.5 g をアルキルナフタリンスルホン酸系分散剤デモール 2.5 g と 12% 水酸化カリウム水溶液 225 ml 中に加えてよく混合分散させ、オートクレーブ中で 250°C に 16 時間加熱、かきまぜる。反応後、内容物を口過し、褐黄色の粉末を得る。これを 100°C で乾燥後、ベンゼンで抽出、抽出液より溶媒を留去し、黄橙色の粗製ペリレン 4.10 g を得た。mp 265~7°C (未補正) 収率 85.0%、ほとんど純粋であるが、これを 70 倍量のベンゼンに溶解し、活性炭-カオリンの等量混合物を加えて熱口過、再結晶し、精製ペリレン 3.17 g を得た。黄色板状結晶 mp 279.1~280.1°C (補正) この融点は従来の文献値 264°, 273° などに比べ著しく高い。しかし近着の報文⁶⁾によれば 282~3°C という値も報告されている。

2. 3-ニトロペリレン (III)

II を無水酢酸に溶かし、硝酸のみを加えてニトロ化する従来の方法⁷⁾ は時間がかかるばかりでなく、反応の進行が一様でないため、微量の濃硫酸を加えてニトロ化を行なったが、濃硫酸の不在では 24 時間を要する反応が 1~2 時間に短縮され、収率も向上した。

II 1.00 g を無水酢酸 (bp 137°C 以上) 1.50 l に加温溶解した後、20°C に冷却する。硝酸 ($d=1.50$) 0.2 ml を無水酢酸 20 ml に溶解した溶液をよくかきまぜながら滴下する。さらに 98% 硫酸 0.1 ml を同じく無水酢酸 20 ml に溶かし、ゆっくり滴下する。

最初青紫色の蛍光を有する赤色溶液は、反応の進行とともに蛍光を失う。1/10 量の II を混入させたニトロペリレンの無水酢酸溶液を調製して規準液とし紫外線で反応液の蛍光と比較し、規準液より蛍光が薄れた時点で反応を中止する。反応混合液を 10 倍の



研究速報

水に注入し、生成した沈殿をロ別し、クロロホルムに溶解、溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液、および水で十分に洗い、脱水したクロロホルム溶液より溶媒を減圧で除去する。残留物を 100 ml の精製クロロホルムに溶解し、活性アルミナ-クロロホルム系によりカラムクロマトグラフィを行ない、最初に溶離するⅡ、およびニトロペリレン異性体と見なされるカッ色層を除き、赤紫ないし黒紫色のⅢの層を溶離させ、クロロホルム溶液より溶媒を除去、残留物をベンゼンより再結晶し、mp 210~1°C の暗赤色微晶を得た。対理論収率 80.0%、窒素分析値 4.79% (計算値 4.78%)。融点その他、文献と一致している。

また、この反応で硫酸量を多くするとジニトロ体と考えられる暗赤カッ色のクロロホルム難溶分を多く生成する。

3. 3-アミノペリレン (Ⅳ)

還流冷却器を付けた 2 l 三フラスコにⅢ 1.00 g エタノール 1.0 l を入れ、湯浴で加熱、還流かくはんし溶解させる。5%パラジウム炭素 0.70 g および 80%ヒドラジンヒドラート溶液 20 ml を加えてさらに 10 分間加熱、かくはんし、Ⅲを還元する。反応が進行すれば溶液の色は赤色から黄色に変化する。反応後、懸濁液をろ過し、ろ液よりエタノールを留去、減圧乾燥して粗製のⅣ 0.85 g を得た。収率 94.5%、カッ色粉末、融点なく 210°C 付近から分解する。窒素分析値 5.41% (計算値 5.24%) 赤外線吸収スペクトル測定の結果、Ⅳであることを確認した。

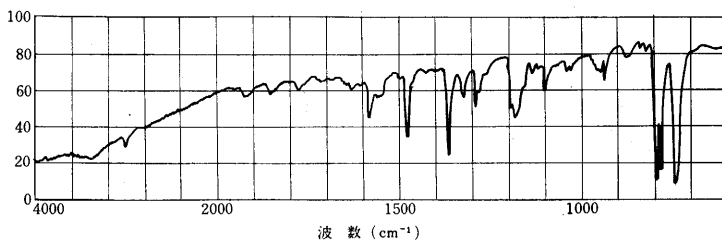
前記粗製品をベンゼンより再結晶させ、カッ色小板状結晶 0.56 g を得た。窒素分析値は粗製品とかわらない。

4. 3-アミノペリレンの Griess 反応

微量の水を含むⅣ 0.9 g に濃塩酸 25 ml を加え、らいかい器で 2~3 時間磨砕する。この間反応液の色は黄橙色から深緑色へ変化し、塩酸塩の生成を示す。

亜硝酸ナトリウム 300 mg、水 25 ml よりなる水溶液を加え、室温でさらに 2 時間磨砕する。懸濁液の色はこの間、黒緑色に変わり、発泡が認められる。

反応液にヨウ化カリウム水溶液 (KI 2 g、水 5 ml) を加え、100 ml フラスコに移して湯浴中でかくはんしながらじょじょに加熱して 70°C で 2~3 時間分解させ、最後に 90°C まで昇温させる。冷後、沈殿をろ過、水洗、乾燥し、カッ色の粉末をベンゼンで抽出。青緑色蛍光を有する黄色の抽出液を 100 ml に濃縮、アルミナクロマトグラフィにかける。展開、溶離はベンゼンのみで行ない、最初に溶出する黄色帯の溶液を分取、濃縮し、淡黄色微結晶 190 mg を得た。mp 224~5°C (補正) ヨード



3-ヨードペリレン (KBr 錠剤法)

分析値 33.9% (計算値 33.6%)。赤外吸収曲線の検討結果からも 3-ヨードペリレン (Ⅴ) であることを確認した。Ⅲよりの通算理論収率 14.9%。

Criess 反応の収率ははなはだ悪いがⅣの塩酸塩の窒素分析値から、塩酸塩は 70% 以上生成していることが認められた。またジアゾニウム化合物と思われる物質の N 分析値は、計算量の 1/2 以下でヨウ化カリウムと反応させる前にすでにかなりの分解が起こっていることを示している。したがって収率向上にはこのジアゾ化の段階をより低温で長時間行なう工夫が必要であろう。

3. 3-ヨードペリレン (Ⅴ) の Ullmann 反応

Ⅴ 400 mg、活性化銅粉 2.00 g を細い試験管に入れ、無機塩浴中で 3 時間 250°C に加熱、かくはんする。反応後、固化した生成物を粉砕し、*o*-ジクロルベンゼン 200 ml と煮沸、熱く過する。残留物をさらに同様に抽出し、全体の抽出液を濃縮、活性アルミナによりカラムクロマトグラフィを行なった。展開、溶出はベンゼン、クロロホルムの等量混合物で行ない、弱活性のアルミナを使用した。

最初に溶出する黄色帯は脱ハロゲンしたⅡで 148 mg を得た。つぎに少量の淡黄色の吸着帯を溶出させた後、黄色蛍光を有する黄色の吸着帯を溶出させ、溶液より帯褐色の微晶 9.6 mg を得た。この物質は 500°C 以上でも融解せず、またハロゲンはまったく含有しない。ペリレンを用い、Rast 法による分子量測定を行なった所、3,3'-ジペリレン (Ⅵ) の理論分子量 502.6 に対し、493 および 518 の値を得た。また赤外吸収曲線はⅤとほぼ一致し、目的物Ⅵであることを認めた。Ⅵの合成は現在さらに簡単な方法を検討中である。

(1967年4月14日受理)

文献

- 1) Y. Maruyama, H. Inokuchi, Y. Harada, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1193 (1963).
- 2) E. Clar, Monatsch. Chem., **81**, 52 (1948); *ibid.*, **87**, 391 (1950).
- 3) A. Zinke, Monatsch. Chem., **82**, 384 (1951).
- 4) IG, GP. 486, 491 (1926); Chem. Abst., **24**, 1870 (1930).
- 5) 牧, 橋本, 工化 **54**, 480, 544 (1951).
- 6) H. E. Ziegler, Jour. Org. Chem., **31**, 2977 (1966).
- 7) M. J. S. Dewar et al., Jour. Chem. Soc., **1956**, 1441.
- 8) Kleider & Adams, Jour. Am. Chem. Soc., **55**, 4225 (1933).