9-ブロム- および 9,9'-ジブロム-3,3'-ジベンゾアントロニルの合成^{*1}

(昭和 42 年 8 月 29 日 受理)

永井 芳男^{*2}・後藤 信行^{*3}・時田 澄男^{*3}

3,3'-ジベンゾアントロニル (I) は重要な染料中間体であるが, その誘導体については構造の明確なものはほとんど報告されていない。著者らは, 濃硫酸-ポリリン酸混合溶媒中で, 二酸化マンガンによりベンゾアントロン (II) と 9-ブロムベンゾアントロン (III) の混合物を酸化し, I および I の対称型置換体である 9,9'-ジブロム-3,3'-ジベンゾアントロニル (IV) および I の非対称型置換体である 9-ブロム-3,3'-ジベンゾアントロニル (V) を合成することができた。IV, V とともに新化合物である。

また, III の合成法についても新しい道筋を採用して好収率を得た。

重要な建築染料であるピオラントロン (VI) は, ベンゾアントロンの直接アルカリ融解によって得られるが, より純粋な VI を得るには, 中間体として 3,3'-ジベンゾアントロニル (I) を經由することが望ましい。I の誘導体は, 対称型置換基を有するものとしてジクロル体^{1,2)}, テトラクロル体¹⁾, ジブロム体^{3,4)}, ジシアノ体⁵⁾, ジクロルメチル体⁶⁾, ジニトロ体^{2,7,8)}, ジアミノ体²⁾, ジメチル体⁹⁾ が報告されており, 非対称型置換体としてモノクロル体⁶⁾, モノニトロ体⁷⁾, モノシアノ体⁶⁾ が簡単に報告されている。これらの誘導体は大部分, I の直接置換反応によって得られているが²⁻⁸⁾, この方法では, 比較的容易に置換基を導入できる反面, 置換位置の確認は困難であり, 分析によりモノ置換体を得られたとする特許もあるが^{6,7)}, 融点の記載もなく混合物と考えられる。モノ置換体を比較的純粋に得たものとしては, 9-メチレンアントロンと 1-シアノ-1,3-ブタジエンとの反応によって 2-シアノ-3,3'-ジベンゾアントロニルを合成したという報告⁵⁾があるが, この反応は, シアノ基の電子吸引性を有効に利用した特殊な反応であり, 2 位の誘導体を得るには適当であるが, 他の位置の誘導体には応用できない。3,3'-ジベンゾアントロニル誘導体を得る第 3 の方法は, 置換ベンゾアントロンの酸化によるものである^{1,9)}。この方法によれば, 生成物の構造は容易に推定できるが, いままでは対称型誘導体の合成手段として用いられていたにすぎなかった。

著者らは, この第 3 の方法において, 置換および非置換のベンゾアントロンの混合物を用いて反応を行なわせ, クロマトグラフィーにより非対称型 3,3'-ジベンゾアントロニル誘導体を純粋に単離することを試みた。

置換ベンゾアントロンとしては, 9-ブロムベンゾアントロン (III) を用いた。III はすでにアントラキノン誘導体のグリセリン縮合¹⁰⁾, あるいは安息香酸, ナフタル酸のハロゲン置換体のウルマン反応¹¹⁾により得られているが, いずれの方法も副生する異性体の除去が困難であるばかりでなく, 通算収率も良くない。著者らは, Pandit らの合成法¹²⁾を改良して 9-アミノベンゾアントロン (X) を高収率で得, さらに X のザンドマイヤー反応により, 新しい経路で 9-ブロムベンゾアントロンを得ることができた。すなわち, まず牧らの報告¹³⁾に従って, 90% 酢酸中, ヨウ素を触媒としてベンゾアントロン (II) をモノブロム化して 3-ブロムベンゾアントロン (VII) とし, 次に Day の報告¹⁴⁾に準じて VII をニトロベンゼン中, 50°C で 98% 硝酸によってニトロ化して, 3-ブロム-9-ニトロベンゾアントロン (VIII) とした。これらの収率はそれぞれ 78%, 56% であった。Pandit らは, ここで得た VIII をまず希エタノール中, 硫化ナトリウムで還元して 3-ブロム-9-アミノベンゾアントロン (IX) とした後, さらにオートクレーブ中でパラジウム-炭酸カルシウム, ヒドラジンヒドラート, 水酸化カリウム, メタノールとともに 140°C に加熱し, ピオラントロン誘導体とともに 9-アミノベンゾアントロン (X) を得, 各段階の収率をそれぞれ 76%, 76% (いずれも粗生成物) と報じている。著者らは, この 2 段階の還元法とはらず, さらに強い還元力を有するパラジウム-炭素を用いて, VIII より IX を単離することなく X とし, 好結果を得た。すなわち, VIII を *N,N*-ジメチルホルムアミド (以下 DMF と略す) 中, パラジウム-炭素とヒドラジンヒドラートとともに 30 分間煮沸し, 赤紫色の X を 91% の収率で得た。この種の還元を DMF 中で行なったという報告は少ないが, 溶媒の蒸留による回収も可能で適当な方法である。この方法では, Pandit らの方法のようにピオラントロン誘導体の副生は認められない。

この還元で得た粗アミノ体を, 常法に従ってザンドマイヤー反応にかけ, アミノ基の臭素置換を試みた。この反応は, X を濃臭化水素酸中, 亜硝酸ナトリウムでジアゾ化した後, 新しく調製し

*1 この報文を「ジビオラントロニルに関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Yoshio NAGAI 埼玉大学理工学部応用化学教室: 浦和市下大久保。

*3 Nobuyuki GOTOH, Sumio TOKITA 東京大学生産技術研究所第 4 部: 東京都港区六本木。

1) I. G., D. R. P., 450999 (1925); *Frdl.*, 15, 722 (1928).

2) P. N. Pandit, B. D. Tilak, K. Venkataraman, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 32 A, 29 (1950).

3) I. G., D. R. P., 498063 (1927); *Frdl.*, 16, 1503 (1931).

4) General Aniline & Film Co., U. S. P., 2677693 (1954).

5) Kodak Co., U. S. P., 2716124 (1955).

6) General Aniline & Film Co., U. S. P., 2645646 (1953).

7) General Aniline & Film Co., U. S. P., 2767197 (1956).

8) du Pont Co., U. S. P., 2374328 (1945).

9) D. H. Hey, R. J. Nicholls, C. W. Pritchett, *J. Chem. Soc.*, 1944, 97,

10) R. Scholl, H. Berblinger, *Ber.*, 37, 4181 (1905); R. Scholl, F. Eberle, W. Tritsch, *Monatsh. Chem.*, 32, 1053 (1911); BASF, D. R. P., 205294 (1904); I. G., D. R. P., 471021 (1925); I. G., D. R. P., 450445 (1925).

11) H. G. Rule, F. R. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1096.

12) P. N. Pandit, B. D. Tilak, K. Venkataraman, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 32 A, 39 (1950).

13) 牧, 菊地, 工化, 42, 638 (1939).

14) F. H. Day, *J. Chem. Soc.*, 1940, 1474,

た臭化第一銅の溶液で処理し、粗生成物をアルミナカラムクロマトグラフィーにより精製して、9-ブロムベンゾアントロン(III)を収率 49% で得た。III は mp 182~183°C (文献値 182~183°C), ハロゲン分析値も理論値と一致する。

以上の経路により、III を出発物質(II)から、通算収率 19% で得た。反応の各段階はいずれも操作的に容易で現在の所、最も有利な III の合成法であると考えられる。

前述のように、非対称型 3,3'-ジベンゾアントロニル誘導体の合成にさいしては置換ベンゾアントロンの酸化による 3,3' 位の連結反応を用いるのが有利であるが、著者らの一人永井は、ベンゾアントロンを濃硫酸-ポリリン酸混合溶媒中で二酸化マンガンにより酸化すると 3,3'-ジベンゾアントロニル(I)が高収率で得られ、副生成物も少ないことを見出している¹⁵⁾。以下の反応もこの方法に準じて行なった。

II と III の混合物を原料として上述のような酸化縮合反応を行なうと、下記の反応式に従って 3,3'-ジベンゾアントロニル(I), 9-ブロム-3,3'-ジベンゾアントロニル(V), および 9,9'-ジブロム-3,3'-ジベンゾアントロニル(IV)の三つの縮合生成物を生ずると思われる。これらのうち I は既知物質であるが、IV, V は未知物質であるため、別に III のみを酸化して IV の合成を行なった。酸化は I の合成と同

様にして濃硫酸-ポリリン酸の混酸中で行ない、57% の対理論収率で IV を得た。融点その他は表 1 の IV に示した。

II と III の混合物を II または III のみの場合と同じく、濃硫酸とポリリン酸との混酸中で酸化縮合させ、粗生成物を *o*-ジクロロベンゼン (以下 *o*-PhCl₂ と略す)-アルミナによるカラムクロマトグラフィーにより分離し、図 1 に示すように原料混合物以外に三つの吸収帯に分離できた。この中、原料につづき最下層の吸収帯(図 1 の②)から溶離された黄色の板状結晶はさきに得た 9,9'-ジブロム-3,3'-ジベンゾアントロニル(IV)とまったく同一物質であった。また最上層の吸収帯(図 1 の④)から得られた物質は 3,3'-ジベンゾアントロニル(I)であることが確認され、中間の吸収帯(図 1 の③)から得られる物質は求める 9-ブロム-3,

図 1 II と III との酸化縮合反応生成物のカラムクロマトグラフィー

使用アルミナ: $R_f=0.70$ (ベンゾアントロン *o*-PhCl₂) *o*-PhCl₂ にて展開
①: II+III, ②: IV, ③: V, ④: I, ⑤: 酸化生成物

表 1 II と III との酸化縮合反応生成物 (II と III のモル比は 4:1)

化合物	モル比	結晶形	硫酸呈色(蛍光)	融点(補正) (°C)	臭素(%)		炭素(%)		水素(%)	
					分析値	計算値	分析値	計算値	分析値	計算値
I	16.0	黄色板状	赤紫色(深紅色)	427~429	0.00	0.00	—	—	—	—
V	7.9	黄色板状	赤紫色(深紅色)	387~391	14.71	14.90	75.57	75.99	3.36	3.19
IV	1.2	黄色板状	赤紫色(深紅色)	440~444	25.11	25.97	66.76	66.26	2.63	2.62

3'-ジベンゾアントロニル(V)と推定されるが、実際得られた物質の元素分析値は表 1 の V に示すように I のモノブロム体の計算値と一致し、また Pd-炭素による脱ブロム反応により I を得た事実から V であることを確認した。

なお表 1 の生成モル比は II と III の混合物のモル比を 4:1 とした場合の値で、I, V, IV の生成比 16.0:7.9:1.2 は各分子衝突の頻度因子のみを考慮して求めた計算値 16:8:1 ときわめてよく一致する。このことは、9 位の臭素は 3 位の反応性にほとんど影響をおよぼさず、II と III の反応性の差異は認められるほど大きくないことを示し、従って、反応の選択性が存在しないと考えられる。この反応では II を III に対して過剰に用いたことにより、カラムクロマトグラフィーにおいて最初に分離、流出する III+III 型の化合物(IV)の生成量が減少し、三つの生成物の分離操作が容易となった。また、III に対する V の収率も向上し、その値は 46% であった。

以上の操作により、I の 9 および 9' 位に対称または非対称に置換基を有する新化合物 IV および V を得たが、この方法は他の置換ベンゾアントロンについても応用でき、非対称型 3,3'-ジベンゾアントロニル類を合成する一般的方法となり得ると考える。

15) 永井, 長沢, 工化, 68, 1906 (1965).

実 験

1 3-ブロム-9-ニトロベンゾアントロン(VIII)の合成

原料 3-ブロムベンゾアントロン(VII)は牧らの方法¹³⁾に従って合成したもので、クロルベンゼンより再結晶した黄色板状晶である。mp 175~176°C (未補正)。Day の方法¹⁴⁾に準じてVIIを5倍量のニトロベンゼン中、2.8 mol 比量の 98% 硝酸を用いて 50°C でニトロ化し、VIIIを得た。ニトロベンゼンより再結晶して黄色細針状晶を得た。mp 309~310°C, 収率 56%。このものの窒素分析値は 4.14% (計算値 3.96%) であり、微量のジニトロ体を含有すると思われる。

2 9-アミノベンゾアントロン(X)の合成

VIII 4.00 g, 10% パラジウム・炭素 1 g を, DMF 240 ml とともに還流し, VIIIを完全に溶解した後, はげしくかきまぜながらヒドラジンヒドレート (80%) 36 ml と DMF 36 ml の混合物を 10 分間で滴下する。温度を 120~130°C に保ち, さらに 20 分間かきまぜる。反応混合物を熱口過し, 口液は減圧下溶媒を留去して約 80 ml とした後 400 ml の水中に投入する。生成した沈殿を口別, 水洗, 乾燥すれば, 赤紫色の粗生成物(X) 2.50 g を得る。収率 91%。この粗生成物はハロゲンをまったく含まず, また, 多量の希硫酸に完全に溶解し, 黄色溶液を与える。少量の活性炭を用いクロルベンゼンから再結晶すれば, 赤紫色リン片状結晶となる。mp 230~232°C (補正), 文献値 225~227°C, 窒素分析値 6.00% (計算値 5.71%)。Xは微量のジアミノ体を含有すると思われるが, このジアミノ体は次に述べるザンドマイヤー反応において反応条件を緩和することにより, アミノブロム化合物となって容易に分離されると考えられるため, さらに精製は不要である。

3 9-ブロムベンゾアントロン(III)の合成

Xの粗成品 2.00 g を細粉とし, 臭化水素酸 (s.g. 1.48) 20 ml とともに混和し, 黄褐色のスラリーとする。これに, 臭化水素酸 80 ml を加えてかきまぜながら亜硝酸ナトリウム 1.2 g を 20 分間かけて加え, 室温でさらに 20 分間かきまぜる。硫酸銅(5水塩) 6.0 g を水 10 ml に加熱溶解し, 臭化ナトリウム 3.2 g を加える。さらに, ピロ亜硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) 1.5 g, 水酸化ナトリウム 1.0 g を水 10 ml に溶解したものを加え, 生じた白色沈殿を水で数回デカンテーションをくりかえし, 臭化水素酸 10 ml を加えて紫色の複塩溶液とする。ここに, 先に製したジアゾニウム塩の溶液を加え, はげしくかきまぜながら温度をじょじょにあげて 100°C とし, さらに 1 時間かきまぜる。沈殿を口別, 水洗, 乾燥し, クロマトグラフィーにより精製する。 $R_f=0.60$ (ベンゾアントロンクロルベンゼン) のアルミナ 500 g を, 内径 5 cm のカラムに充てんし, 粗生成物を 100 ml のクロルベンゼンに溶解して吸着させた後, クロルベンゼンで展開する。最初に流出する黄色の溶液より, IIIの黄色粉末 1.23 g を得た。収率 49%。mp 182~183°C (補正; 文献値 182~183°C)。臭素分析値 25.88% (計算値 25.86%)。200 倍量のエタノールから再結晶すると黄色針状晶となるが, 融点はわからない。

4 9,9'-ジブロム-3,3'-ジベンゾアントロニル(IV)の合成

ポリリン酸 3 g 中に III 800 mg を加えて約 50°C でかきまぜ, IIIを完全に溶解させる。これに濃硫酸 7 g を加え, かきまぜながら寒剤で冷却し, 内温 -5~-3°C で二酸化マンガン 420 mg を 15 分間で加える。温度をじょじょに上げて -1~+1°C とし,

さらに 10 時間かきまぜる。反応生成物は 300 g の氷上に注ぎ, 生じた沈殿を口別し, 水, アセトンおよびエーテルで洗い, 乾燥する。粗生成物は *o*-PhCl₂ 500 ml とともに 1 時間煮沸し, 吸湿弱活性化したアルミナ 10 g のカラムを通して吸引する。熱 *o*-PhCl₂ でアルミナ層を洗い, 黄色の口液を濃縮して黄色板状晶を得る。減圧下, 約 200°C に加熱し未反応原料を昇華させて除く。収量 440 mg (収率 57%)。mp 440~444°C (補正)。臭素分析値 25.76% (計算値 25.97%)。硫酸呈色赤紫色 (深紅色蛍光)。

5 9-ブロム-3,3'-ジベンゾアントロニル(V)の合成

ポリリン酸 26 g 中に, II 4.800 g, III 1.615 g を溶解し, 濃硫酸 60 g を加えてかきまぜながら寒剤で冷却し, -5~-3°C の温度域で二酸化マンガン 4.8 g を 2 時間かけて加える。温度を -1~+1°C に上げ, さらに 10 時間かきまぜる。反応生成物を 300 g の氷上に注ぎ, 生じた沈殿を口別, 水洗する。沈殿を希亜硫酸一水素ナトリウム水溶液とともに煮沸後, 再び口別して水, アセトンおよびエーテルで洗い, 乾燥する。赤紫色粉末 6.0 g。 $R_f=0.69$ (ベンゾアントロン-*o*-PhCl₂) アルミナ 600 g を内径 6 cm のカラムに充てんし, 粗生成物 350 mg を *o*-PhCl₂ 120 ml とともに煮沸した後熱口過してカラム上に注ぎ, *o*-PhCl₂ にて展開する。図 1 のように分離し, IV 9 mg, V 70 mg, I 120 mg を得た。これらの物性は表 1 に示す通りである。クロマトグラフィーの操作をくり返し行ない, 結局, IV 230 mg, V 1,300 mg, I 2240 mg を得た。この中, IV および I は既に得た 9,9'-ジブロム-3,3'-ジベンゾアントロニルおよび 3,3'-ジベンゾアントロニルと混融し, それぞれ同定を行なった。V はこれらのものと異なる融点, 387~391°C (補正) を有する黄色板状結晶であり, つぎの脱ブロム反応および元素分析値 (表 1) より新化合物の 9-ブロム-3,3'-ジベンゾアントロニルであることを確認した。硫酸溶液の色, 蛍光などは対称型の IV と同じである。なお III に対する V の収率は 46% であった。

6 9-ブロム-3,3'-ジベンゾアントロニル(V), および 9,9'-ジブロム-3,3'-ジベンゾアントロニル(IV)の脱ブロム反応

前項において得られた V および IV と考えられる物質の構造を確認するために, これらのブロム化合物の脱ブロム反応を行なった。前項 5 の合成で得られた粗生成物をクロマトグラフィーで分離し, カラムの下から三番目の層 (図 1-③) より得られる V と推定される黄色結晶 300 mg を DMF 300 ml と煮沸溶解し, 10% パラジウム炭素 750 mg を加え, はげしくかきまぜながらヒドラジンヒドレート (80%) 12 ml と DMF 12 ml より成る混合物を 10 分間で滴下し, 130~140°C でさらに 1 時間かきまぜる。反応混合物を熱口過し, 口液に *o*-PhCl₂ 600 ml を加え, 等容の水を加えて 4 回洗浄する。*o*-PhCl₂ 溶液を塩化カルシウムで乾燥後, 減圧下溶媒を留去して 120 ml とし, アルミナ-*o*-PhCl₂ 系カラムクロマトグラフィーにより精製して黄色結晶性粉末 124 mg を得た。ハロゲンを含まず, mp 427~429°C, I の精製品 (mp 427~429°C) と混融して融点降下を示さず, I であることを確認した。

つぎに前項 5 の合成において, アルミナカラムによる分離のさい, 下から 2 番目 (図 1-②) の吸着層より得られた IV と推定される物質 300 mg を全く同様にして脱ブロム反応にかけ, 黄色板状晶 73 mg を得た。この物質もハロゲンを含まず mp 427~428°C, I の精製品 (mp 427~429°C) と混融して融点降下を示さず, 脱ブロム反応生成物が I であることを認めた。この場合未反応物の外, V と推定される物質の生成を認めた。

(昭和 42 年 4 月 1 日, 日本化学会第 20 年会一部講演)

元素分析その他, 実験に協力された下島明夫氏に感謝致します。