3-ヨードならびに 3-ブロムペリレンの合成^{*1}

(昭和 43 年 8 月 29 日 受理)

後藤 信行^{*2}・古賀 悦之^{*3}・高坂 忠^{*2}

電気半導性を示し、物性的に興味ある化合物であるカテリレン ($C_{40}H_{20}$) を純粋に合成するため、その第一歩として 3-ブロムペリレン、3-ヨードペリレンなど、ペリレンのモノハロゲン化合物の合成を行なった。3-アミノペリレンの塩酸塩を、少量の臭化水素酸と亜硝酸ナトリウムによりジアゾ化し、臭化第一銅を用いる Sandmeyer 反応により 3-ブロムペリレンを得た。mp 245~246°C。また 3-アミノペリレンの塩酸塩をジアゾ化した後、ヨウ化カリウム水溶液を加えて加熱分解し、3-ヨードペリレンを得た。mp 224~225°C。

3-アミノペリレンの原料である 3-ニトロペリレンの合成についても、少量の濃硫酸の添加により、反応時間を著しく短縮し、また収率を向上させることができた。

ペリレンは古くからコールタールピッチ中にその存在が見いだされた縮合多環芳香族炭化水素の一種であり、中心のベンゼン核に対し、周囲の 4 個の芳香環がまったく対称に縮合した特異な平面構造に対する興味のためか、合成も種々の方法で行なわれ、たとえば無水塩化アルミニウムと融解するいわゆる Scholl 縮合の典型的な例として α, α' -ジナフチルから¹⁾、あるいは銅粉を用いる Ullmann 縮合の典型的な例として 1,8-ジヨードナフタリンから¹⁾、それぞれ閉環縮合により得られている。しかしこれらの合成ではペリレンの優れた昇華性に助けられて、ようやく 5% 程度の収率を得たに過ぎず、工業的にはまったく問題にならなかった。その後、ペリレン系染料中間物であるペリレンテトラカルボン酸無水物 (I) のオートクレーブによる脱炭酸により²⁾ 85% 以上の粗製品収率でペリレンの生産が可能となり、一つの新芳香族化学原料が化学工業の分野に提供されるにいたった。しかしペリレン系化合物における興味はその化学性よりも物性の面に、特に有機半導性の分野にあるのではないかと考えられる。

縮合多環芳香族化合物の半導性についてはすでに赤松、井口らにより該博な研究がなされているが、特に共役二重結合でつながる芳香核の数と電気伝導性の関係は興味深い。この関係を定量的に示し得る単純な芳香族炭化水素の系列としてポリフェニレン、ポリナフチレン、ポリアセン系化合物が考えられ、電気抵抗値もかなり測定されている³⁾。この中ポリフェニレン系において p -ターフェニルの励起エネルギー $\Delta E_G = 0.60$ eV の値は、さらにベンゼン環を連結すればかなりの半導性を期待し得ることを示すが⁴⁾、 p -フェニレンジリチウムから得られたベンゼン環 7~8 個を含むポリフェニル⁵⁾ が $10^{10} \sim 10^{12} \Omega\text{cm}$ 程度の電気抵抗値を示し、あるいはベンゼン環 34 を含む p -ポリフェニルの室温における抵抗値が $10^{11} \Omega\text{cm}$ であった⁶⁾ というようなデータは散見するが

まり明らかでない。またポリアセン系ではナフタリンの電気抵抗値が $10^{19} \Omega\text{cm}$ であるに比べ、ペンタセンは $10^{14} \Omega\text{cm}$ に過ぎない⁷⁾、ポリナフチレン系の化合物についてはペリレンでは $10^{16} \sim 10^{17} \Omega\text{cm}$ 、さらにナフタリン核 4 個が縮合したカテリレン (VII) では $10^8 \sim 10^{10} \Omega\text{cm}$ の抵抗値を示し⁸⁾、縮合度の増加に伴い、著しい伝導率の増加が認められる。

このようにポリナフチレン系芳香族炭化水素は有機半導体として特に興味ある化合物であるが、現在まで知られているものの中最も分子量が大きく、電気伝導度の大きいカテリレン (図 1-VII) について、ペリレンと塩化アルミニウムとを融解して得た輝綠色、融点 570°C 以上の結晶を Clar らは構造 VII のカテリレンとしているが⁹⁾、これに対し Zinke らは Clar の方法によるものはカテリレン、3,3'-ジペリレン、2,3'-ジペリレンなどの混合物であるとし、ペリレンと 1-ブロムナフタリンの縮合によって得た融点 470°C 以上で、 $C_{40}H_{20}$ に相当する元素分析値を示す結晶を真のカテリレンであるとしている¹⁰⁾。井口らは前記 Clar の方法によるカテリレンについて伝導度測定、ならびに結晶の X 線解析を行なっているが⁹⁾、この物質をおそらく真のカテリレンであろうと推定している。

著者らはこれらの混乱の原因がその合成法にあることを認め、カテリレン (VII) の構造を円滑に導き得る過程を検討した結果、図 1 に示す反応過程が無理なく VII の構造に到達し得るとの結論に達

図 1 反 応 経 路

*1 この報文を「ペリレンに関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Nobuyuki GOTOH, Tadashi KOSAKA 東京大学生産技術研究所第 4 部: 東京都港区六本木 7 丁目。

*3 Yoshiyuki KOGA 麻生産業株式会社: 飯塚市芳雄町。

1) Scholl, Seer, Weitzenböck, Ber., 43, 2203 (1910).

2) IG, GP., 486491 (1926).

3) 井口洋夫, “有機半導体”, 桐書店 (1964) p. 72.

4) D. E. Hill, G. J. Goldsmith, Phys. Rev., 98, 238 (1955).

5) M. Jozefowicz, R. Buvet, Compt. Rend., 253, 1801 (1961).

6) 黒田, “化学の領域”, 17, 119 (1963); S. B. Mainthia, P. L. Kronick, M. M. Labes, J. Chem. Phys., 37, 2509 (1962).

7) H. Akamatu, H. Inokuchi, “Proc. of IIIrd Conf. on carbon” (Pergamon) (1959) p. 51.

8) Y. Maruyama, H. Inokuchi, Y. Harada, Bull. Chem. Soc. Japan., 36, 1193 (1963).

9) E. Clar, Monatsch. Chem., 81, 52 (1950); ibid., 87, 391 (1956).

10) A. Zinke, Monatsch. Chem., 82, 384 (1951); ibid., 86, 853 (1955).

し、その第1過程として 3-ヨード(V)ならびに 3-ブロムペリレン(V')の合成を試みた。これらのハロゲン化合物はそれ自身の Ullmann 縮合、ないしはハロゲン化合物より容易に得られるリチウム化合物と前者との反応により、円滑に中間物の 3,3'-ジペリレニル(VI)に導かれ、これより比較的に副反応を伴うことなく VI の構造のカテリレンに到達し得ると考える。

ペリレンはピレンなどと同じく求電子試薬に対し反応性に富み塩酸と過酸化水素水や、単体の臭素と反応して容易に 3,9- および 3,10-ジハロゲン誘導体を生成し¹¹⁾、これまでモノハロゲン化合物は得られていない。しかし最近ペリレン(II)より 3-ニトロ化合物(III)が得られ、さらにその還元により容易にアミノ化合物(IV)が得られたので¹²⁾、IV の塩酸塩をジアゾ化し、その Griess 反応、ないし Sandmeyer 反応により 3-ヨードペリレン(V)および 3-ブロムペリレン(V')を得ることを試み、III より純粋な V を対理論収率 14.9% (通算) で、また粗製の V' を 8.1% の対理論収率 (通算) で得た (mp 242~245°C)。V は mp 224~225°C、V' はベンゼンより再結晶し mp 245~246°C の黄色微結晶の精製品を得た。V および V' の Ullman 反応により、低収率ではあるがほとんど同じ収率で 3,3'-ジペリレニル(VI)を生成する。また V' は最近ペリレンと臭化第二銅の反応で、Sandmeyer 反応で得たものとはほぼ同一純度の物が容易に得られることがわかったが、これらについては続報で述べる。

II のニトロ化は文献¹²⁾では無水酢酸中、当量の硝酸と室温で 24 時間反応させているが、同一の試薬を用いても必ずしも反応は一樣に進行せず、未反応物が多量に残る場合もある。このため微量の濃硫酸を加えて反応を促進させた結果、1~2 時間で反応を終了させることが可能となった。この場合ジニトロ化合物の副生を避けるため、II を 1 割混入させた III の無水酢酸溶液をあらかじめ調製し、この溶液と反応液との紫外線による蛍光を比較して反応の終点を定めた。この場合分離し難いジニトロ体の生成を避けるよう配慮し対理論収率 80.0% で純粋な III を得た。mp 210~211°C。文献値と一致している。III の還元は文献に準じてヒドラジンヒドラート中でパラジウム-炭素触媒を用いて行ない、収率 95% で 3-アミノペリレン(IV)を得た¹²⁾。これをベンゼンより再結晶して得たカッ色小板状結晶も、再結晶を行なわないものとまったく同一の赤外吸収スペクトルを示した。

N からハロゲンペリレン(V および V')の合成は困難で収率も貧弱であり、種々の点で注意を要する。IV はベンゼンに可溶であるがまったく乾燥して水、溶媒の除かれたものはただちに変質して黒くなり、ベンゼンに不溶になる。水を含んだ IV と濃塩酸をらいかい器中で摩砕し、黄カッ色の塩酸塩を得た。この塩酸塩をさらに希塩酸とらいかい器中で摩砕しつつ、室温で亜硝酸ナトリウムを加え 2 時間反応させ、内容物をフラスコに移しヨウ化カリウム水溶液を加えて 70°C で分解し、生成したカッ色の粉末をベンゼンで抽出、抽出物をアルミナカラムによりクロマトグラフィーを行なって分離し、mp 224~225°C の黄色微小結晶を得た。元素分析値はモノヨードペリレンの計算値と一致した。III に対する理論収率は 14.9% である。

ヨードペリレンの貧弱な収率を向上するため種々の方法を試みた。ハロゲン分析の結果 N からその塩酸塩への転化率は 70% で

あったが、反応時間を延長してもあまり転化率は向上しなかった。またジアゾ化反応後のサンプルを速やかに処理して窒素分析を行なった結果、分析値は計算値のほぼ 1/2 でかなりの分解が認められた。しかしジアゾ化をフラスコ中で 0~5°C で行なった場合も、目的物の V の得量はほとんど変わらなかった。IV の塩は塩酸には不溶なため、硫酸に溶かしてニトロシル硫酸を用いてジアゾ化を行なう方法、および硫酸と氷酢酸を用いる Hodgson の方法¹³⁾も試みた。この場合アミンは溶解するが、Griess 反応を行なった後、ハロゲン化合物はほとんど得られなかった。

図 2 ペリレンおよびそのハロゲン化合物の赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

(I): 3-ヨードペリレン, (II): 3-ブロムペリレン, (III): ペリレン, (IV): 3,9-ジブロムペリレン

11) A. Zinke, F. Pongratz, *Ber.*, 58, 331 (1925).

12) S. Dewar, T. Mole, *J. Chem. Soc.*, 1956, 1441.

13) H. H. Hodgson, *J. Chem. Soc.*, 1933, 1620; *ibid.*, 1935, 530.

鉍酸に溶けにくいアミン類のジアゾ化にしばしば利用される塩酸-水錯酸の混合物¹⁴⁾を用いて同じ反応を行なったが、この場合、ハロゲン化合物の得量はやや増加したが、ハロゲン含量は 42% となり、モノヨードペリレンの分離はかえって困難となった。

モノブromペリレンの合成を *N* より通常の Sandmeyer 反応にしたがって行なうと、得られたブrom化合物の臭素含量はジブrom化合物に近い値となり、3,9-ジブromペリレンの赤外吸収スペクトルとの比較からもジブrom化合物の生成が認められる。そのため臭化水素酸の添加量をほぼ理論量におさえて Sandmeyer 反応を行なった結果、8.1% の対理論収率でモノブromペリレンを得た。これをさらにベンゼンで再結晶し、mp 245~246°C の純品を得た。赤外吸収スペクトルはヨードペリレンとはほとんど一致しているが、ペリレン、ジブromペリレンとは明らかに異なる特性吸収を示した。

3-クロルペリレンについても 3-ブromペリレンと同じ方法で合成を試みたが、この場合はさらにジハロゲン化合物が副生しやすく、またその分離も困難であった。また Ullmann 反応によるジアリール化合物合成の原料としても一般にヨード、ブrom誘導体に比べ反応性が劣っているため、その単離のためにさらに努力することは敢て行なわなかった。赤外吸収スペクトルでは 3-クロルペリレンの生成が明らかに認められる。3-ブromペリレンについては臭化第二銅その他による合成も試みているが統報にゆずりたい。

これらハロゲン化合物の置換位置はその原料の *N* ないし *III* の構造と反応のプロセスから 3 位であると推定される。さらに 3-ニトロペリレン (*III*) の構造は *III* と同じ方法で得られるジニトロ化合物の酸化生成物であるペリレンジキノンが¹⁵⁾、3,4,9,10-テトラクロルペリレンの酸化により得られるペリレンジキノンと¹⁶⁾、まったく同一物であることから、前記ジニトロ化合物が α, α' -ジニトロ化合物であることが推定され、さらにニトロ化の初めに得られるモノニトロ化合物も、したがって 3-ニトロペリレン (*III*) であることが確認された。

実 験

1 ペリレンの合成

IG のドイツ特許¹⁷⁾に準じて行なった。

ペリレンテトラカルボン酸ジイミド (日本化薬製品) を濃硫酸中で分解して得たペリレンテトラカルボン酸二無水物 (*I*)¹⁷⁾ 7.50 g をホルマリンナフタリンスルホン酸縮合体の分散剤デモール N (花王製品) 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 時間加熱し十分かきまぜる。反応後器壁に昇華しているペリレンの黄色針状結晶をかき取り、さらに内容物を口過、カッ黄色の粉末を得た。100°C で乾燥後、ベンゼンで抽出、溶媒を留去して橙黄色のペリレン 4.10 g を得た。対理論収率 85%, mp 278~280°C。精製品とほとんど変わらないが、鉄粉など異物の混入する場合もあり、これをさらに 70% 倍量のベンゼンに溶解し、活性炭-活

性白土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)。元素分析値 C 95.27%, H 4.91% ($C_{20}H_{12}$ に対する計算値 C 95.20%, H 4.80%)。この融点は従来の文献値 (264, 273°C など) に比べかなり高いが、最近の報文によれば 282~283°C という値も報告されている¹⁸⁾。

2 3-ニトロペリレンの合成

2.1 硫酸を用いないニトロ化¹²⁾

ペリレン (*II*) (mp 279~280°C) 1.00 g を無水酢酸 (チッソ製品 bp 137°C 以上) 1.50 l と 2 l 容の四つ口フラスコに入れ、50°C に加温していったん溶解後、激しくかきまぜながら 15°C まで冷却する。硝酸 ($d=1.50$) 0.20 ml を無水酢酸 20 ml に溶解し、15°C に保ち、十分かきまぜを続けているペリレン溶液にゆっくり滴下する。なおこの温度で 24 時間かきまぜニトロ化する。青紫色蛍光ある赤色の溶液は反応の進行とともに次第にその蛍光を失い、また懸濁しているペリレンのリン片状結晶も同時に消失する。反応液を約 10 倍容の水の中にかきまぜながら注入、一夜放置し、生成した沈殿物を口過、炭酸水素ナトリウム水溶液、および水で洗い 110°C で乾燥する。文献¹²⁾によればこの段階で母液の希酢酸溶液のクロロホルム抽出を行なっているが、一夜放置して沈殿物を口去した母液からは実際クロロホルム抽出を行なっても微量の抽出物が得られるに過ぎず、この操作は不必要である。

沈殿物をベンゼンにとかし活性アルミナによりカラムクロマトグラフィーを行ない、未反応ペリレン、3-ニトロペリレン、異性体のニトロペリレンその他を溶離したが、文献¹²⁾の方法はやや複雑で次項に述べるように改良した。

このニトロ化の方法により mp 210~211°C の精製 3-ニトロペリレン (*III*) の赤色微結晶を最高 65% の対理論収率で得たが、この方法はまったく同一の試薬を用いているにもかかわらず、ニトロ化の進行に大きな開きがあり、収率が数%に過ぎない場合もあったので、硫酸を添加して反応を促進させた結果、次項に述べるような好結果を得た。

2.2 硫酸を用いるニトロ化

試薬の純度、量的な条件は 2.1 とまったく同じであるが、硝酸を添加した後、さらに 98% 硫酸 0.1 ml を無水酢酸 20 ml に溶かし、ゆっくり滴下する。この場合反応が促進され、約 1 時間で終了するのでつぎのようにしてジニトロ化を防いだ。

2.1 のニトロ化で得た純粋な *III* 9/10 比量に対し 1/10 比量の *II* を加えた混合物に、反応条件とはほぼ同じ量比の無水酢酸を加えて基準溶液とし、これと実際の反応液との紫外線による蛍光を比較し、反応液の蛍光が基準液より薄れた時点で反応を中止した。ペリレンによる蛍光は非常に明瞭なため、比較は肉眼で行なったが、ジニトロ化の防止には十分であったと考えられる。

2.1 と同様にして得た沈殿物 (反応液を水に薄めて得たもの) をクロロホルムに溶解し、5% 炭酸水素ナトリウム水溶液、水で溶液を洗い、溶媒を留去、残留分を乾燥する。これを 100 ml の純クロロホルムに溶解し、3-ニトロペリレン-クロロホルム溶液における R_f 値 0.3~0.4 の活性アルミナ (和光純薬製 200~300 メッシュ) を充填した充填層 6×15 cm のカラムでクロマトグラフィーを行なった。あらかじめベンゼンでアルミナ層を浸漬し、

14) A. Roedig, "Methoden der Org. Chem. V/4", Spring-Verlag (1960) p. 639.

15) Zinke, Hirsch, Brozek, *Monatsch. Chem.*, 51, 217 (1930).

16) Zinke, Hirsch, *Monatsch. Chem.*, 52, 17 (1931).

17) 牧, 橋本, 工化, 54, 480, 544 (1951).

18) H. E. Ziegler, *J. Org. Chem.*, 31, 2977 (1966).

3-1 (ニトロ化物)

3-2 (ヨウ素化物)

図 3 ニトロ化物, およびヨウ素化物のクロマトグラム

クロロホルム溶液を添加し, 再蒸留後, 脱水精製したクロロホルムで展開し, 図 3-1 に示すようなクロマトグラムを得た。最下端の黄色層, つぎの淡茶褐色層, 橙色蛍光ある濃赤紫色層は順次クロロホルムにより溶離され, 黄色層より微量の未反応ペリレン, 最後に溶出する赤紫色層よりは窒素分析値 4.16% のⅢの粗製品が得られた。おのおのの直径 6 cm のカラムで分離した粗製品の量はそれぞれ 350~400 mg 程度であるが, 溶離されたⅢの粗製品を集め, ベンゼン 100 ml に溶解, 再結晶し, 赤色微針晶 0.94 g を得た。mp 210~211°C。N 分析値 4.79% (構造Ⅲ $C_{20}H_{11}O_2N$ に対する計算値 $N=4.78\%$) Ⅲの精製品である。対理論収率は 80.0% であり, 数回の同じ反応を通じ, 収率はあまり変動しない。

なお中間の淡茶褐色の層からはⅢとよく似た紫赤色リン片状結晶を得た。mp 150~158°C, N 分析値 4.88%。モノニトロペリレンの異性体と推定される。この異性体とⅢの赤外吸収スペクトルを図 4 に示した。

図 4 ニトロペリレンの赤外吸収スペクトル (KBr 錠剤法)

(I): 3-ニトロペリレン, (II): ニトロペリレン異性体

図 3-1 のクロマトグラムの最上端に吸着されているいくつかの層をクロロホルム-エタノール混合液で溶出し, 溶媒を留去, 少量の赤橙色の生成物を得た。N 分析値 5.90% で少量のジニトロ化合物が生成していることを推定し得る。なお反応の際, 硫酸の添加量が多くなるとこの部分は多くなり, ジニトロ化の促進が認められる。

3 3-アミノペリレンの合成

文献¹²⁾に準じて行なった。上述のようにして得た純粋なⅢ 1.00 g を十分摩砕し, エタノール 1.0 l と還流冷却器を付けた 2 l の三つ口フラスコに入れ, 湯浴で加熱, 還流させつつかきまぜてⅢを溶解させる。塩化パラジウム溶液を活性炭に浸漬させて得た 5% パラジウム-カーボン 0.70 g および 80% ヒドラジンヒドラート水溶液 20 ml を加えてさらに 10 分間還流, かきまぜて反応を進行させた。反応の進行に伴い, 溶液の色は赤色から黄色に変化する。反応後, 溶液をろ過して触媒を除き, エタノール溶液から溶媒を減圧で留去するか, エタノール溶液を約 10 倍量の水中に注入し, 析出した沈殿をろ過, 減圧乾燥し, 赤カッ色粉末 0.85 g を得た。mp 210°C (黒化, 分解)。対理論収率 94%。この物質は窒素分析値 5.41% (図 1-V $C_{20}H_{13}N$ に対する計算値 $N=5.24\%$), ならびに赤外吸収スペクトルにおける $-NO_2$ 基の吸収 (1320 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} など) の消失, $-NH_2$ 基の吸収 (1390 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , $3400\sim 3500\text{ cm}^{-1}$) の出現の事実から 3-アミノペリレン (Ⅳ) であることを確認した。

この粗製品をさらにベンゼンより再結晶させ, 茶褐色小板状結晶 0.56 g を得た。しかし分解点, 窒素分析値は粗製品と変化がない。したがってつぎのハロゲン交換反応には上記粗製品をそのまま用いた。またこの粗製品も完全な乾燥状態で空气中に放置すると次第に変質して有機溶媒に不溶となるので, つぎのジアゾ化反応は還元反応後, Ⅳをペーストの状態で用いた。

4 3-ヨードペリレンの合成

Ⅲ 1.00 g より得た少量の水を含むⅣのペーストに 1:1 の塩酸 25 ml を加え, らいかい器を用いて 2~3 時間摩砕する。この間に反応液は黄橙色から深緑色へ変化する。懸濁液をろ過し, 生成した微量の塩酸を含むⅣの塩酸塩に亜硝酸ナトリウム 300 mg, 水 25 ml, 塩酸 5 ml よりなる水溶液を加え, 室温でさらに 2 時間 らいかい器中で摩砕反応させる。懸濁液の色は黒味を増し, また幾分発泡が認められた。

反応液を 100 ml の三つ口フラスコに移し, ヨウ化カリウム 2.0 g, 水 5 ml よりなる水溶液を加え, 発泡を適当に抑えながら徐々に加熱, かきまぜ, 70°C で 2~3 時間分解を続け, 最後に発泡の止むまで 90°C に昇温, かきまぜる。反応後黒カッ色の沈殿物をろ過, 水洗, 乾燥し, カッ色の粉末をベンゼンで抽出し, 青緑色蛍光を有するベンゼン抽出液を 100 ml まで濃縮し, ニトロペリレンの分離に用いた物と同じカラムクロマトグラフィーを用いて分離を行ない, 図 3-2 に示すようなクロマトグラムを得た。ただしこの場合活性アルミナはベンゼン-3-ヨードペリレンの R_f 値が 0.6 になる程度に吸湿, 失活させ, また展開, 溶出にはベンゼンのみを用いた。最下端の黄色層をベンゼンで溶出, 溶液を濃縮, 淡黄色微針晶 190 mg を得た。融点 224~225°C (補正) ヨード分析値 $I=33.9\%$ (図 1-V, $C_{20}H_{11}I$ に対する計算値 $I=33.6\%$) でモノヨードペリレンの分析値に一致した。Ⅲよりの通算収率は 14.9% である。この物質の赤外吸収スペクトルは

Sandmeyer 反応により生成した 3-ブロムペリレンのそれとまったく一致し、3-ヨードペリレンであると推定し得る。

5 3-ブロムペリレンの合成

Ⅲ 1.00 g を還元して得たⅣの懸濁液を口過、水洗し、浸漬状態のペーストをらいかい器中で 47% 臭化水素酸 2.0 ml と 2.5 時間よく摩砕し、さらに亜硝酸ナトリウム 300 mg、水 24 ml よりなる溶液を加え、2 時間室温で摩砕する。この反応混合物に 480 mg の臭化第一銅を加え、さらに 1.5 時間摩砕した後、内容物をフラスコに移し、十分かきまぜつつ 60°C で 3 時間分解させ、さらに 85°C で 1 時間分解を行なった。反応後、沈殿を口過、水洗、乾燥し、ベンゼンで抽出を行なった。黄色の抽出液を濃縮後ヨードペリレンの場合と同様にしてアルミナによるカラムクロマトグラフィーを行なった。この場合も展開、溶出には純ベンゼンのみを用い、最下端の黄色帯を溶出、溶液を濃縮して 100 mg の黄色結晶を得た。mp 242~245°C。臭素分析値はモノブロムペリレンの計算値にはほぼ一致し、また赤外吸収スペクトルは 3-ヨードペリレンとほとんど一致し、粗製の 3-ブロムペリレン(V') で

あると推定される。Ⅲよりの通算収率 8.1%。この粗製品をベンゼンより 2 回再結晶し、mp 245~246°C (補正)、臭素分析値 Br = 23.9% (図 1-V', $C_{20}H_{11}Br$ に対する計算値 Br = 24.1%) の精製 3-ブロムペリレンを得た。ブロムペリレンの場合はヨードペリレンの場合に比しクロマトグラフィーによるⅡとの分離は困難である。

また通常の Sandmeyer 反応の場合と同じく、臭化水素酸を多量に用いた場合、反応後のベンゼン抽出物はモノブロムペリレンとしてⅢよりの通算収率 26% で得られたが、この褐黄色結晶は mp 223~225°C、臭素分析値 Br = 35.2% (ジブロムペリレン $C_{20}H_{10}Br_2$ に対する計算値 Br = 38.9%) でジブロムペリレンが多量に混在すると思われる。

(1967 年 4 月、日本化学会第 20 年会一部講演)

本研究にあたり御助言を賜った永井芳男教授に深謝致します。またペリレンの合成原料を寄贈して頂いた日本化薬株式会社染料研究部にも御礼申し上げます。

分散染料のペーパークロマトグラフィー^{*1,*2}

(昭和 43 年 9 月 30 日 受理)

田 尻 弘 水^{*3}

分散染料を各種の溶剤を用いて展開して得られた R_f 値と染料および溶剤の化学構造との関係をしらべた。

R_f 値として $\log (1-R_f)/R_f$ をとり、化学構造として分子屈折、凝集エネルギー および結合モーメントの諸物性値をとると、いずれの物性値ともかなり良い直線の関係が認められた。

アントラキノンの染料では、分子屈折>結合モーメント>凝集エネルギーの順に相関係数が大で、アミノ酸を n -ブタノールで展開した場合と同じであった。

アゾ型の染料ではこれと逆に、凝集エネルギー>結合モーメント>分子屈折の順であった。

なおこれらの物性値は分子を構成する原子または結合についての値を単に合計して得られた値では関係がなく、C-C または C-H にもとづく値を分母とし、他の原子または結合にもとづく値を分子とする比の値をとると関係があった。

1 緒 言

溶質の化学構造によって定まるその物性値と、それらをペーパークロマトグラフィーによって展開して得られる R_f 値との間の関係については、従来次のような報告がある。

すなわち同族体の間では R_f 値は $\log (1-R_f)/R_f$ と炭素数や置換基の数との関係がほぼ直線となることがあり¹⁾、また多くの化合物の同族体の間では R_f 値は分子量と関係していることが明らかにされている²⁾。

染料については多くの染料を種々の展開剤で展開した場合、染料の R_f 値は染料の無機性と有機性の比³⁾に関係があることが明

らかにされている⁴⁾。

この無機性および有機性の値は、炭化水素を基準としてそれが炭素と水素以外の原子または原子団を有するために生じる物質の溶解度もしくは沸点の変化より、メチレン基 1 個の有機性の値を 20 と決め、他の原子または原子団の影響を無機性の値として経験的にそれぞれ定めたもので、特に理論的な根拠はない。

しかしこの値は溶解度に関する数値であり、一方 R_f 値も溶解性 (正しくは分配係数) に関する値であるから互いに適当な数値で代表させると良い直線関係が得られることは当然考えられる。

もし理論的な値で、 $\log (1-R_f)/R_f$ と直線関係をもつ他の物性値を求めうるならば、溶解度を律する物質の構造的要因の一端を明らかにすることができるので、有機溶剤に可溶な代表的分散染料を用いて研究を行ない、二、三の知見を得たので報告する。

*1 この報文を「染料のペーパークロマトグラフィーに関する研究 (第 8 報)」とする。

*2 前報 (第 7 報)、田尻弘水、工化、69、2169 (1966)。

*3 Hiromi TAJIRI 東洋紡績教習ナイロン工場研究課：教習市呉羽町。

1) 黒岩章晃、藤代亮一、「現代物理化学講座 7、溶液の性質 I」、化学同人 (1966) p. 144。

2) 佐竹一夫、「クロマトグラフ」、共立 (1952) p. 205。

3) 藤田 穆、「系統的有機定性分析、純粋物編」、共立 (1953) p. 71。

4) 田尻弘水、工化、61、1572 (1958)。