ベンゾアントロン環を含むアクリドンの合成^{*1,*2}

(昭和46年7月2日受理)

西 久夫・久保 正雄・中安 正弘^{*3}

1 緒 言

近年、青紫色の建築め染料ビオラントロン（構造式Yの点線枠内）の電気半導性が注目されている。他方、芳香族多環化合物はその炭素環系にヘテロ原子を導入すると半導性が向上するといわれている。この二点から、もしYが合成できれば、Yには色素としての性質のほか半導性の向上が期待されるし、また、アクリドン環を含む化合物の半導性は未検討であるために興味あることと言えよう。本報ではYの合成への重要な中間体と考えられるベンゾアントロン環を含むアクリドンすなわち、4, 3-ナフトイル・アクリダゼン-10-オン（VII）を合成することを目的とした。

従来VIIの合成には判然とした方法がなく、3, 4-ナフトイル・アクリドン（XII）の -NH 結合の代わりに -S- 結合を含む同構体の合成が行なわれた際、触れられているが、その色相も融点も未記載

点線枠内はビオラントロン。
破線で切った位置は図1(VII)
の矢印の位置に当る。

点線枠内は化合物X

図1 合成経路

図2 合成経路

であった。われわれはVIIを同法に準じた方法ならびに図1[A]の新しい別途合成法により合成し、同一生成物が得られることを示した。VIIからはさらに種々の誘導体が合成可能と考えられるが、たとえばアクリドン環2個を含む構造式Zの化合物もその一つである。ZはVIIばかりではなく4, 5-ベンゾイレン・ベンゾ[C]アクリダゼン-7-オン（X）の誘導体とも考えられる。Xは未知の化合物であるためここに併せて合成した、VIIもXも合成はそれぞれベンゾアントロンの3位並びに8位の反応性に富むブロムとアントラニル酸のアミノ基の Ullmann 縮合と、これにつづくポリリン酸をもちいる脱水閉環によった。

2 結 果・考 察

目的物の合成はVIIを図1の[A], [B] 2経路により、またXを図2により行なった。得られたVIIは融点 318°C で、両経路からの生成物は一致しており、溶剤に可溶で、昇華性の赤色針状結晶であり、Xは分解点 400°C 以上で、有機溶液に可溶で昇華性の橙黄色針状結晶であった。A, B 経路を比較すると出発原料となる8-クロルベンゾアントロンの1-クロルアントラキノン（I）からの収率が20%程度と低い点を除けばA経路による収率は良かった。B経路では最後段のグリセリンをもちいる縮合の収率は45%程度であるが、Iからの合成操作は容易であった。B経路は特許方法ではグリセリン縮合生成物から鉄を除くのに長時間の塩酸処理、つづいて長時間の酸化剤処理を行なっているが、反応生成物を水に投入してろ過し、残留物を α -ジクロルベンゼンで抽出し、短時間で、同様の収率で同じ生成物を得ることができた。VIIの閉環反応ではXの構造体の生成も考えられるが、7員環の生成は起こり難く、かりに7員環が生成したとしてもベンゾアントロン環とベンゼン環は $>C=O$ 結合、-NH 結合をはさんで同一平面構造をとらないので色調はベンゾアントロンの淡黄色程度であろうと考えられるが、実際には橙黄色とかなり深色になったこと並びにつぎに示す赤外吸収スペクトルのカルボニル基の吸収がアクリドンのカルボニル基の 1630 cm^{-1} 付近にあることからアクリド

*1 この報文を「アクリドン系化合物の合成研究(第4報)」とする。

*2 前報(第3報) 西 久夫, 高野善太郎, 工化, 74, 2507 (1971)。

*3 Hisao NISHI, Masao KUBO, Masahiro NAKAYASU 埼玉大学理工学部: 浦和市下大久保。

1) General Aniline, B. P. 254618.

図 3 赤外吸収スペクトル

- (1) A 経路による 4,3-ナフトイレンアクリダ-10-オン (VII)
 (2) B 経路による同上化合物
 (3) 4,5-ベンゾイレンベンゾ [C] アクリダ-7-オン (IX)

ン環の生成を支持できよう。図 3 の (1) に [A] 経路による VII, (2) に [B] 経路による VII の赤外吸収スペクトルを示す。3400 cm^{-1} 付近の吸収は $\nu_{\text{M-H}}$, 1640 cm^{-1} 付近の吸収は -NH との水素結合のために幾分低波数側に移動したベンゾアントロンのカルボニル基, 1620 cm^{-1} 付近の吸収はアクリドンのカルボニル基に帰属できる。700~900 cm^{-1} の面外変角振動 $\delta_{\text{C-H}}$ のほか指紋領域全般でも両者のよい一致を見た。図 3 の (3) に IX の赤外吸収スペクトルを示す。3400 cm^{-1} 付近の吸収は $\nu_{\text{M-H}}$, 1650 cm^{-1} 付近の吸収はベンゾアントロンのカルボニル基, 1630 cm^{-1} 付近の吸収はアクリドンのカルボニル基の吸収に帰属できる。この場合は移動していない。

3 実 験

3.1 原料, 中間体の調製

3.1.1 3-ブロムベンゾアントロン (IV) ベンゾアントロンを既知の方法²⁾ によりブロム化し, 氷酢酸で再結晶してもちいた。黄色針状結晶。mp 170°C (文献値 171°C)。

3.1.2 8-クロルベンゾアントロン (V) 1-クロルアントラキノンから既知の方法³⁾ により合成し, 氷酢酸で再結晶してもちいた。黄色針状結晶。mp 180~181°C (文献値 181~181.5°C)。

3.1.3 アントラキノ-アクリドン (XII) 1-クロルアントラキノンとアントラニル酸から既知の方法⁴⁾ により合成し, ニトロベンゼンで再結晶してもちいた。赤紫色針状結晶。mp 386°C (文献値 386°C) 硫酸に溶けてカッ色を呈する。

3.2 合 成

3.2.1 8-(2-カルボキシアニリノ)-ベンゾアントロン (VI) 8-クロルベンゾアントロン (V) 0.30 g (0.0011 mol) アントラニル酸 (II) 0.30 g (0.0021 mol), 酢酸カリウム 0.2 g, 銅粉 0.1 g, 塩化第一銅 0.1 g, イソamilアルコール 10 ml を 135°C で 2 時間反応され, 放冷後, 塩酸で酸性とし, 水蒸気蒸留して溶媒を留去し, 口過し, 水洗し, 乾燥して粗生成物 0.51 g を得た。

2) 牧 鋭夫, 菊池有美, 工化, 42, 629 (1939)。

3) 牧 鋭夫, 工化, 38, 1390 (1935)。

4) 牧 鋭夫, 江口活太郎, 工化, 44, 788 (1941)。

これを 5 ml の *o*-ジクロルベンゼンと煮沸し熱口過し, 不溶物を除き, 口液から赤カッ色針状結晶 0.40 g を得た。対理論収率 97%。mp 258~260°C。硫酸に溶けて橙色を呈する。

分析値 N 3.81%

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ としての計算値 N 3.83%

3.2.2 4,3-ナフトイレンアクリダ-10-オン (VII)

[A] 8-(2-カルボキシアニリノ)-ベンゾアントロンからの合成。VI 0.30 g (0.0082 mol) をポリリン酸 20 g と 130°C で 1 時間処理し, 大量の水に投入して口過し, 中性まで水洗後乾燥し VII 0.25 g を得た。粗収率 87.7%。これを 8 ml の *o*-ジクロルベンゼンで熱口過し, 赤カッ色針状結晶となる。硫酸に溶けて蛍光のある赤色を呈する。mp 317~319°C。

分析値 C 82.38% H 3.61% N 3.89%

$\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ としての計算値 C 82.98% H 3.78% N 4.03%

[B] アントラキノ-アクリドンとグリセリンの縮合による合成。XII 3.25 g (0.01 mol) を濃硫酸 27.1 g に溶かす。この溶液を氷冷し, 30°C 以下で水 1.2 ml を加え, 硫酸濃度を 92% とする。ついで 120°C でグリセリン 2.75 g (0.03 mol) と鉄粉 2.8 g の混合物を時間で加えて後 4 時間かきまぜる。冷後反応生成物を大量の水に注いで口過し, 残留物を口別し, 水洗し, 乾燥し, 赤カッ色粉末 4.8 g を得た。これを *o*-ジクロルベンゼン 100 ml と煮沸し, 熱口過を行ない, 口液から赤色針状結晶 1.80 g を得た。粗収率 51.8%。これを 30 倍量の *o*-ジクロルベンゼンで再結晶し, 1.55 g の精製品を得た。硫酸に溶けて蛍光のある赤色を呈する。対理論収率 44.6%, mp 318°C。

分析値 N 4.08%

$\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ として計算値 N 4.03%

[A] 経路による生成物との混融試験の結果は融点降下を示さなかった。

3.2.3 3-(2-カルボキシアニリノ)-ベンゾアントロン (VIII) IV 0.6 g (0.0019 mol), II 0.40 g (0.0029 mol), 酢酸カリウム 0.4 g, 銅粉 0.2 g, 塩化第一銅 0.2 g, イソamilアルコール 10 ml を 135°C で 2 時間処理し, 3.2.1 と同様に後処理して粗生成物 0.89 g を得た。これを 900 ml の *o*-ジクロルベンゼンで熱口過再結晶し, 橙赤色針状結晶 0.60 g を得た。対理論収率 84.5%。mp 310~312°C。硫酸に溶けて橙色を呈する。

分析値 N 3.85%

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ としての計算値 N 3.83%

3.2.4 4,5-ベンゾイレン・ベンゾ [C] アクリダ-7-オン (IX) VIII 0.30 g, ポリリン酸 20 g を 130°C で 30 分間処理し, 常法により後処理を行なって IX 0.29 g を得た。収量は定量的である。これを *o*-ジクロルベンゼン 100 ml と煮沸し, 熱時口過し, 橙黄色針状結晶 0.15 g を得た。mp 412~414°C 溶剤可溶部の融点も同じであった。1 mmHg 350°C で昇華する。硫酸に溶けて蛍光のある赤紫色を呈する。

分析値 C 81.90% H 3.91% N 4.07%

$\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ としての計算値 C 82.98% H 3.78% N 4.03%

(日本化学会第 24 年会講演)