(日本化学会誌, 1973, p. 991~996)

ベンゾアゾリルアザスチルベン誘導体の合成とケイ光スペクトル¹⁾²⁾

(1972 年 12 月 25 日 受理)

山口 彰宏・稲田 勉・岡崎 光雄*

ベンゾオキサゾリル- またはベンゾチアゾリルピコリルホスホン酸ジエチルをジメチルホルムアミド中ナトリウムメトキシドの存在の下で芳香族アルデヒドと反応させると、高収率でベンゾオキサゾリル- またはベンゾチアゾリルアザスチルベン誘導体が得られた。これらピコリルホスホン酸エステルは対応するプロモメチルピリジン誘導体と亜リン酸トリエチルとを窒素気流下 160°C に 5 分間加熱することによって得られた。

これらアザスチルベン誘導体のジメチルホルムアミド溶液における吸収およびケイ光スペクトルを測定した結果、4-(2-ベンゾオキサゾリル)-3-アザスチルベン³⁾の吸収およびケイ光スペクトルの極大波長ならびに吸光度は 4-(2-ベンゾオキサゾリル)-2-アザスチルベン誘導体とくらべて同程度であるにもかかわらず、そのケイ光強度はいちじるしく大きい。4-(2-ベンゾチアゾリル)-3-アザスチルベン⁴⁾の吸収およびケイ光極大は対応するオキサゾール誘導体とくらべて 5~10 nm 長波長側に移行するが、そのケイ光強度は小さい。

1 緒 言

著者らは、すでに、アルキルホスホン酸エステルを用いた変法 Wittig 反応によりいろいろの スチルベン誘導体⁵⁾ならびにスチリル複素環化合物⁶⁾の合成について報告した。これらの顕著なケイ光性に着目して、本報においてはケイ光増白剤として有用な 4-(2-ベンゾアゾリル)スチルベン誘導体についてそのアゾール環の 2-位に結合するベンゼン環をピリジン環に置き換えたベンゾアゾリルアザスチルベン誘導体を変法 Wittig 反応により合成し、これらの吸収およびケイ光スペクトルを測定し、比較検討した。

2 結果と考察

2.1 ベンゾアゾリルピリジン誘導体の合成

本報において出発原料となる 6-(2-ベンゾオキサゾリル)-3-メチルピリジン [1a] および 6-(2-ベンゾチアゾリル)-3-メチルピリジン [1b] はそれぞれ 5-メチルピコリン酸と o-アミノフェノールまたは o-アミノチオフェノールを窒素気流下、ポリリン酸中加熱して合成した。同様にして 5-(2-ベンゾオキサゾリル)-2-メチルピリジン [1c] は 6-メチルニコチン酸と o-アミノフェノールから合成した。これらベンゾアゾリルメチルピリジン類を四塩化炭素中、N-ブロモスクシンイミドで臭素化し、プロモメチル化合物 [2a~c] とした。[2a], [2b] は Sommelet 反応を用いて、ヘキサメチレンテトラミンと反応させてヘキサミニウム塩とし、酢酸で加水分解して 6-(2-ベンゾオキサゾリル)ピリジン-3-アルデヒド [3a], 6-(2-ベンゾチアゾリル)ピリジン-3-アルデヒド [3b] を合成した。これらベンゾアゾリルピリジン誘導体の構造は元素分析および IR スペクトルから確認した。これらの結果

を表 1 に示した。

Table 1 Benzazolyropyridines

Product No.	Yield (%)	mp (°C)	(Recryst solvent)	Analysis (%)	
				N Found (Calcd)	Br Found (Calcd)
[1a]	79	145~146	(CH ₃ CO ₂ ·C ₂ H ₅)	13.57 (13.32)	
[1b]	99	167.5~168.5	(Ligroin)	12.42 (12.38)	
[1c]	100	110~111	(CH ₃ OH-H ₂ O)	13.45 (13.32)	
[2a]	84	166~167	(C ₂ H ₅ OH)	9.46 (9.69)	27.69 (27.64)
[2b]	92	197.5~198	(CH ₃ CO ₂ ·C ₂ H ₅)	8.88 (9.18)	26.32 (26.18)
[2c]	64	165~166	(cyclohexane)	9.71 (9.69)	27.82 (27.64)
[3a] ^{a)}	31	228.5~229.5	(CH ₃ CO ₂ ·C ₂ H ₅)	12.63 (12.49)	
[3b] ^{a)}	69	221~222	(CH ₃ CO ₂ ·C ₂ H ₅)	11.47 (11.66)	

a) IR: $\nu_{C=O}$ 1690 cm⁻¹.

1) この報文を“変法 Wittig 反応に関する研究(第4報)”とする。

2) 前報(第3報), 山口彰宏, 岡崎光雄, 日化, 1973, 110.

* 東京工業大学工学部合成化学科, 東京都目黒区大岡山

3) 山口彰宏, 岡崎光雄, 日化, 91, 390(1970).

2.2 ベンゾアゾリルピコリルホスホン酸ジエチルの合成

前報で述べた方法に準じ、[2a~c]と亜リン酸トリエチルとを窒素気流下で加熱かきまぜて、それぞれ 6-(2-ベンゾオキサゾリル)-[4a], および 6-(2-ベンゾチアゾリル)-3-ピコリルホスホン酸ジエチル [4b] ならびに 5-(2-ベンゾオキサゾリル)-2-ピコリルホスホン酸ジエチル [4c] を合成した。結果を表2に示す。またこれらの IR および NMR スペクトルを表3にまとめた。

Table 2 Diethyl benzazolylicolylphosphonates

Product No.	Yield (%)	mp ^{a)} (°C)	N Analysis (%) Found (Calcd)
[4a]	97	95.5~96.0	8.17 (8.09)
[4b]	81	98.0~98.5	7.66 (7.73)
[4c]	64	164~165	8.05 (8.09)

a) The products were recrystallized from *n*-hexane.

Table 3 IR and NMR spectra of diethyl benzazolylicolylphosphonates

Compound No.	IR (cm ⁻¹)		NMR ^{a)} (τ in CDCl ₃)		
	ν _{P=O}	P-O-C	-CH ₂ P-	-OCH ₂ -	-CH ₃
[4a]	1235	{ 1040 1025 960	6.78 (d)	{ 5.88 (q) 5.96 (q)	8.75 (t)
[4b]	1245	{ 1055 1025 960	6.85 (d)	{ 5.90 (q) 5.98 (q)	8.76 (t)
[4c]	1240	{ 1040 1030 960	6.49 (d)	{ 5.84 (q) 5.92 (q)	8.70 (t)

a) d: Doublet, t: Triplet, q: Quartet.

2.3 4-(2-ベンゾアゾリル)アザスチルベン誘導体の合成

ケイ光母体として重要なスチルベンにおいてその炭素原子の一部を窒素原子に変えることにより、ケイ光の変化が期待される。このようなアザスチルベン化合物に関する研究はきわめて少ないが、丸山ら⁴⁾は 5-(5-メチルベンゾオキサゾリル)-2-2-メチルピリジンとアルデヒドとの縮合によるメチルベンゾアゾリル-2-アザスチルベン誘導体の合成について報告している。しかしながら、不活性な 3-メチルピリジン誘導体を用いる 3-アザスチルベン誘導体の合成に対してはよい方法とは思えない。上記の文献においても 3-アザスチルベン化合物の合成についてはふれていない。

しかし、著者らの変法 Wittig 反応によれば、これらアザスチルベン誘導体についても、2-アザスチルベン誘導体とほとんど同様に容易に合成し得ることが期待される。すなわち、ピコリルホスホン酸ジエチル [4a] のジメチルホルムアミド溶液に、ナトリウムメトキシ存在下でいろいろのアルデヒドを加えると容易に 4-(2-ベンゾオキサゾリル)-3-アザスチルベン誘導体 [5a] が得られることが明らかになった。この反応は室温で進行し、しかも高純度かつ高収率で目的物を得ることができた。同様な条件下で [4b] および [4c] とアルデヒドとの反応を行なって、4-(2-ベンゾチアゾリル)-3-アザスチルベン [5b] および 4-(2-ベンゾオキサゾリル)-2-アザスチルベン誘導体 [5c] を合成した。実験結果を表 4, 5 および 6 に示した。

またジアルデヒドとしてテレフタルアルデヒドを用い、これと [4a], または [4b] の 2 倍モルを反応させた結果、それぞれ 1,

Table 4 4-(2-Benzoxazolyl)-3-azastilbenes [5a]

R	Yield (%)	mp (°C)	(Recryst solvent)	N Analysis (%) Found (Calcd)	IR (cm ⁻¹) <i>trans</i> δ _{C-H}
H	92.6	225~225.5	(Benzene)	9.32 (9.39)	960
CH ₃	92.2	226~226.5	(CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅)	8.76 (8.97)	960
OCH ₃	100	193~193.5	(")	8.29 (8.53)	955
N(CH ₃) ₂	86.1	256~257	(")	12.56 (12.31)	965
NHCOCH ₃	100	298~298.5	(CH ₃ CO ₂ H)	11.55 (11.82)	970
Cl	100	279.5~280	(Benzene)	8.42 (8.42)	960
Br	97.0	291.5~292	(")	7.37 (7.43)	960
NO ₂	95.5	>320	(CH ₃ CO ₂ H)	12.38 (12.24)	955
CN	97.1	302~302.5	(")	12.94 (12.99)	955
3-CN	95.4	254~254.5	(")	13.20 (12.99)	960
CO ₂ CH ₃	93.5	262~262.5	(Methylcellosolve)	7.52 (7.73)	960
CO ₂ H	84.0	>320	(Pyridine)	8.18 (8.10)	960

4) 丸山雄士, 橋本雄吉, 黒木宣彦, 小西謙三, 工化, 68, 2423(1965).

Table 5 4-(2-Benzothiazolyl)-3-azastilbenes [5b]

R	Yield (%)	mp (°C)	(Recryst solvent)	N Analysis (%) Found (Calcd)	IR (cm ⁻¹) <i>trans</i> δ _{C-H}
H	93.3	198~198.5	(C ₂ H ₅ OH)	8.81 (8.91)	955
CH ₃	91.3	209.5~210	(CH ₃ CO ₂ ·C ₂ H ₅)	8.82 (8.53)	960
OCH ₃	81.1	216~216.5	(Benzene)	8.07 (8.13)	960
N(CH ₃) ₂	91.7	264~265	(CH ₃ CO ₂ ·C ₂ H ₅)	11.47 (11.75)	960
NHCOCH ₃	92.6	295.5~296	(CH ₃ CO ₂ H)	11.61 (11.31)	955
Cl	96.0	234~234.5	(CH ₃ CO ₂ ·C ₂ H ₅)	7.84 (8.03)	960
NO ₂	100	>320	(DMF)	11.92 (11.69)	965
CN	96.6	265~265.5	(CH ₃ CO ₂ H)	12.30 (12.38)	955
CO ₂ CH ₃	95.8	254~255.5	(Methylcellosolve)	7.86 (8.07)	960

Table 6 4-(2-Benzoxazolyl)-2-azastilbenes [5c]

R	Yield (%)	mp (°C)	(Recryst solvent)	N Analysis (%) Found (Calcd)	IR (cm ⁻¹) <i>trans</i> δ _{C-H}
H	87.6	210.5~211.0	(CH ₃ CO ₂ ·C ₂ H ₅)	9.64 (9.39)	970
CH ₃	85.6	219.5~220	(")	8.83 (8.97)	975
OCH ₃	94.0	209.5~210	(")	8.56 (8.53)	980
Cl	97.7	242~243	(Benzene)	8.33 (8.42)	980
CN	93.5	274~274.5	(CH ₃ CO ₂ H)	13.01 (12.99)	960
CO ₂ CH ₃	95.4	260~260.5	(Methylcellosolve)	7.86 (7.86)	960

4-ビス[4'-(2-ベンゾオキサゾリル)-3'-アザスチル]ベンゼン [6a] あるいは 1,4-ビス[4'-(2-ベンゾチアゾリル)-3'-アザスチル]

リル]ベンゼン [6b] を定量的に得ることができた。

またピコリルホスホン酸ジエチル [4a~c] と複素環アルデヒド, ベンゾアゾリルピリジナルデヒド [3a, b] との反応によって対応する 4,4'-ビス(ベンゾアゾリル)-3,3'-および 2,3'-ジアザスチルベン [7a~e] を合成した。いずれも mp>320°C の黄色結晶である。結果を表7に示した。

2.4 ベンゾアゾリルアザスチルベン誘導体の吸収およびケイ光スペクトル

上記アゾリルアザスチルベン化合物はブラックライト照射下固体状態でケイ光を発する。これらアザスチルベン類のジメチルホルムアミド溶液について吸収およびケイ光スペクトルを測定した。ケイ光スペクトルの測定には濃度 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ として、便宜的に励起光 365 nm を用いて行なった。これらの結果を表8~11に示した。なお、ケイ光スペクトル曲線は近似的に吸収スペクトル曲線と鏡像関係を示す。またケイ光強度 ($F \cdot I_{\text{max}}$) は α, β -ビス(5-メチルベンゾオキサゾリル-(2))エチレン (Uvitex ER(ciba) の主成分) のケイ光強度を 100 として極大波長における強度を比較した。表から 4-(2-ベンゾアゾリル)アザスチルベンの 4'-位への置換基の導入は電子吸引性, 電子供与性にかかわらず吸収極大波長 (λ_{max}) を深色移動させていることがわかる。4-(2-ベンゾオキサゾリル)-3-アザスチルベン誘導体においては, 電子供与性基はそのケイ光極大波長 ($F \cdot \lambda_{\text{max}}$) を長波長側に移行させるが, $F \cdot I_{\text{max}}$ は減少していることがわかる。CN, CO₂CH₃ および CO₂H 基が存在すると $F \cdot \lambda_{\text{max}}$ は長波長側に移行し, また $F \cdot I_{\text{max}}$ もいじりしく増大する。3'-位の CN 基は λ_{max} , $F \cdot \lambda_{\text{max}}$ をともに短波長側に移行するが $F \cdot I_{\text{max}}$ は増大している。NO₂ 基はケイ光強度を極端に減少させる。4-(2-ベンゾオキサゾリル)-2-アザスチルベン誘導体の置換基と λ_{max} および $F \cdot \lambda_{\text{max}}$ との関係は 3-アザ化合物の場合とほぼ同じ傾向を示し, $F \cdot I_{\text{max}}$ は CN, CO₂CH₃ 誘導体において比較的大きな値を示す

Table 7 Bis(benzazoly) diazastilbenes [7]

No.	Diazastilbenes	Yield (%)	N Analysis (%) ^{a)} Found (Calcd)	IR (cm ⁻¹) <i>trans</i> δ _{C-H}
[7a]		80.0	13.68 (13.45)	960
[7b]		98.6	13.06 (12.95)	950
[7c]		100	12.31 (12.49)	950
[7d]		92.0	13.68 (13.45)	960
[7e]		93.3	13.08 (12.95)	960

a) The products were recrystallized from nitrobenzene.

Table 8 Ultraviolet absorption and fluorescent spectra of [5 a]

R	UV spectra		Fluorescence spectra	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-4}$	$F \cdot \lambda_{\max}$ (nm)	$F \cdot I_{\max}$
H	354	5.02	422	46
CH ₃	359	5.58	435	35
OCH ₃	367	5.16	472	14
N(CH ₃) ₂	415	4.11	595	9
NHCOCH ₃	374	5.28	480	23
Cl	356	6.09	422	61
Br	357	6.13	420	32
NO ₂	372	4.94	485	1
CN	359	6.35	415	122
3-CN	350	5.58	408	82
CO ₂ CH ₃	358	5.90	416	120
CO ₂ H ^(a)	356	5.85	412	132

(a) In dioxane.

Table 9 Ultraviolet absorption and fluorescence spectra of [5 b]

R	UV spectra		Fluorescence spectra	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-4}$	$F \cdot \lambda_{\max}$ (nm)	$F \cdot I_{\max}$
H	362	4.89	430	50
CH ₃	368	5.22	440	55
OCH ₃	377	5.24	480	31
N(CH ₃) ₂	425	3.52	597	5
NHCOCH ₃	381	5.13	490	35
Cl	364	5.04	430	55
NO ₂	380	4.96	500	1
CN	367	6.03	423	47
CO ₂ CH ₃	366	5.68	424	66

Table 10 Ultraviolet absorption and fluorescence spectra of [5 c]

R	UV spectra		Fluorescence spectra	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-4}$	$F \cdot \lambda_{\max}$ (nm)	$F \cdot I_{\max}$
H	354	5.58	420	3
CH ₃	360	5.52	433	3
OCH ₃	370	4.86	465	2
Cl	356	5.70	420	5
CN	360	5.99	425	57
CO ₂ Me	361	4.80	438	89

が、全体的には 3-アザ化合物にくらべていちじるしく減少している。4-(2-ベンゾチアゾリル)-3-アザスチルベン誘導体は対応するオキサゾリル-3-アザスチルベンにくらべて $\lambda_{\max}$ および $F \cdot \lambda_{\max}$ とともに 5~10 nm 長波長側に移行するが、 $F \cdot I_{\max}$ は電子供与基誘導体では後者の方が大きな値を示している。1,4-ビス[4'-(2-ベンゾチアゾリル)-3'-アザスチル]ベンゼン誘導体は共役鎖が長くなるので、 $\lambda_{\max}$ および $F \cdot \lambda_{\max}$ が長波長側に移行し、吸

Table 11 Ultraviolet absorption and fluorescent spectra of [6] and [7]

Compound No.	UV spectra		Fluorescence spectra	
	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon \times 10^{-4}$	$F \cdot \lambda_{\max}$ (nm)	$F \cdot I_{\max}$
[6 a]	400	9.32	470	81
[6 b]	410	9.80	480	64
[7 a]	377	8.08	{ 413 435	{ 116 162
[7 b]	381	7.50	{ 420 440	{ 110 139
[7 c]	388	8.67	{ 423 441	{ 95 112
[7 d]	379	7.87	{ 415 438	{ 87 124
[7 e]	385	7.66	{ 422 445	{ 79 100

光度は $9 \sim 10 \times 10^4$ と大きな値を示すが、ケイ光強度はあまり大きくはならない。しかし、4,4'-ビス(2-ベンゾアゾリル)-ジアザスチルベン誘導体ではケイ光強度がいちじるしく増大し、いずれも $F \cdot I_{\max}$ は 100 以上の値を示している。とくに 3,3'-ジアザスチルベン体は 2,3'-ジアザスチルベン体にくらべてケイ光強度が増大する傾向があり、また、両系ともチアゾール環よりもオキサゾール環の存在が発ケイ光に対して有利であることを示している。

3 実 験

3.1 試 料

亜リン酸トリエチルは市販品をそのまま使用した。5-メチルピコリン酸は 2,5-ルチンから文献記載⁵⁾の方法により合成した。mp 167~168°C。6-メチルニコチン酸は 5-エチル-2-ピコリンから文献⁶⁾を参考に合成した。mp 209~210°C。

3.2 ベンゾアゾリルピリジン誘導体の合成

3.2.1 6-(2-ベンゾオキサゾリル)-3-メチルピリジン [1 a]: 10.0 g (0.073 mol) の 5-メチルピコリン酸と 8.8 g (0.080 mol) の *o*-アミノフェノールに 50 g のポリリン酸を加え、窒素気流下、徐々に 200°C まで昇温した。さらに同温度で 3 時間かきまぜた。反応混合物を 100°C に放冷したのち、300 ml の水にはげしくかきまぜながら加える。この水溶液に 10% 炭酸ナトリウム水溶液を加え pH 5~6 にすると淡褐色の沈殿を生じた。沈殿を濾過、水洗したのち 5% 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、さらに中性になるまで水洗し、乾燥した。収量 12.1 g (収率 79%)、mp 144~144.5°C。酢酸エチルから再結晶して白色針状結晶の [1 a] を得た。mp 145~146°C。

上記と同様の操作により 5-メチルピコリン酸と *o*-アミノチオフェノールから [1 b] を合成し、6-メチルニコチン酸と *o*-アミノフェノールから [1 c] を合成した。結果を表 1 に示した。

3.2.2 6-(2-ベンゾオキサゾリル)-3-プロモメチルピリジン [2 a]: 32.7 g (0.156 mol) の [1 a] と 29.1 g (0.163 mol) の *N*-プロモスクシンイミドおよび触媒量の過酸化ベンゾイルを四塩化炭素 1.2 l に加え、6 時間加熱還流した。反応溶液を室温まで放冷したのち、スクシンイミドを濾別し、母液を 200 ml ま

5) D. Jerchel, J. Heicler, H. Wagner, *Ann.*, 613, 153 (1958).

6) R. Graf, *J. Prakt. Chem.*, 133, 19(1932).

で濃縮し冷却した。析出した結晶を濾過、乾燥した。収量 37.8 g (収率 84%), mp 144.5~150°C。エタノールから再結晶して白色針状結晶の [2a], mp 166~167°C を得た。

同様の操作により [2b] および [2c] を合成した。結果を表 1 に示した。

3.2.3 6-(2-ベンゾチアゾリル)ピリジン-3-アルデヒド [3b]: 10.3 g (0.035 mol) の [2b] を 200 ml のクロロホルムに熱時溶解し、これにヘキサメチレンテトラミン 5.2 g (0.037 mol) をクロロホルム 40 ml に溶かした溶液を加える。ただちにヘキサニウム塩の白色沈殿を生じた。2時間加熱還流したのち、室温まで放冷し、沈殿を濾過、少量のクロロホルムで洗浄し、乾燥した。このヘキサニウム塩を 220 ml の酢酸中で3時間加熱還流した。その後濃塩酸 40 ml を加え、さらに5分間煮沸後室温まで放冷し、水で希釈する。生じた沈殿を濾過、水洗、乾燥。収量 5.6 g (収率 69%), mp 210~220°C。酢酸エチルから再結晶して白色針状結晶の [3b], mp 221~222°C を得た。

同様に [3a] を合成した。結果を表 1 に示した。

3.3 ベンゾアゾリルピコリルホスホン酸ジエチルの合成

3.3.1 6-(2-ベンゾオキサゾリル)-3-ピコリルホスホン酸ジエチル: 39.4 g (0.136 mol) の [2a] と 45.3 g (0.272 mol) の亜リン酸トリエチルとを窒素気流下、160°C で5分間加熱した。室温まで放冷し、少量の石油エーテルを加えて結晶化させた。沈殿を濾過し、石油エーテルで洗浄、乾燥した。収量 45.9 g (収率 97%), mp 90~92°C。n-ヘキサンから再結晶して白色針状結晶、mp 95.5~96.0°C の [4a] を得た。

上記と同様の操作で [4b] および [4c] を合成した。結果を表 2 および表 3 に示した。

3.4 ベンゾアゾリルアザスチルベン誘導体の合成

3.4.1 4-(2-ベンゾオキサゾリル)-3-アザスチルベン: 1.73 g (0.005 mol) の [4a] を DMF 4 ml に溶かし、これに金属ナトリウム 0.17 g をメタノール 3 ml に溶かした溶液を加える。室温でかきまぜながらベンズアルデヒド 0.53 g (0.005 mol) を DMF 2 ml に溶かした溶液を滴下すると、ただちに淡黄色結晶が析出する。同温度でさらに 30 分間かきまぜたのち、約 10 ml の水で希釈、沈殿を濾過し、水洗、乾燥した。収量 1.38 g (収率 92.6%), mp 220~221°C。ベンゼンから再結晶して淡黄色針状結晶、mp 225~226°C の 4-(2-ベンゾオキサゾリル)-3-アザスチルベン ([5a]: R=H) を得た。同様に [4a] と他のアルデヒドとの反応を行ない 4-(2-ベンゾオキサゾリル)-3-アザスチルベ

ン誘導体 [5a] を合成した。結果を表 4 に示した。

4-(2-ベンゾチアゾリル)-3-アザスチルベン誘導体 [5b] および 4-(2-ベンゾオキサゾリル)-2-アザスチルベン誘導体 [5c] も上記と同様の操作により合成した。結果をそれぞれ表 5 および表 6 にまとめた。

3.4.2 1,4-ビス[4'-(2-ベンゾオキサゾリル)-3'-アザスチル]ベンゼン [6a]: 1.73 g (0.005 mol) の [4a] を DMF 4 ml に溶かし、これに金属ナトリウム 0.17 g をメタノール 3 ml に溶かした溶液を加える。室温でかきまぜながらテレフタルアルデヒド、0.34 g (0.0025 mol) を DMF 6 ml に溶かした溶液を滴下すると、ただちに結晶が析出した。室温でさらに1時間かきまぜたのち、約同量の水で希釈、沈殿を濾過し、水洗、乾燥した。収量 1.29 g (収率 99.5%), mp >320°C。ニトロベンゼンから再結晶して黄色針状結晶、mp >320°C の [6a] を得た。IR: *trans* δ_{C-H} 950 cm^{-1} 。

分析値 N 10.62%

$\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ としての計算値 N 10.80%

上記と同様の操作で [4b] とテレフタルアルデヒドから 1,4-ビス[4'-(2-ベンゾチアゾリル)-3'-アザスチル]ベンゼン [6b], mp >320°C を収率 100% で合成した。IR: *trans* δ_{C-H} 950 cm^{-1} 。

分析値 N 10.27%

$\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2$ としての計算値 N 10.17%

3.4.3 4,4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)-3,3'-ジアザスチルベン [7a]: 1.73 g (0.005 mol) の [4a] を DMF 4 ml に溶かし、これに金属ナトリウム 0.17 g をメタノール 3 ml に溶かした溶液を加える。室温でかきまぜながら、[3a] 1.12 g (0.05 mol) を DMF 6 ml に溶かした溶液を滴下すると、ただちに結晶が析出した。室温でさらに 30 分間かきまぜたのち、約同量の水で希釈、沈殿を濾過し、水洗、乾燥した。収量 1.66 g (収率 80%), mp >320°C。ニトロベンゼンから再結晶して黄色針状結晶の [7a], mp >320°C を得た。

上記と同様の操作で他の 4,4'-ビス(2-ベンゾアゾリル)ジアザスチルベン誘導体を合成した。結果を表 7 に示した。

3.5 測定

IR スペクトルは島津製作所 IR-27 G 赤外分光光度計を用いて、KBr 錠剤法で測定した。紫外吸収スペクトルは島津製作所 SV-50 A 型分光光度計、ケイ光スペクトルは同型に付属の装置を用い、また NMR スペクトルは日本電子 JNM-4 H-100 型核磁気共鳴装置を用いて測定した。

Synthesis of Benzazoly-azastilbenes and Their Fluorescence Spectra[†]

Akihiro YAMAGUCHI, Tsutomu INADA and Mitsuo OKAZAKI

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering,
Tokyo Institute of Technology; Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan

Benzoxazoly- and benzothiazoly-azastilbene derivatives were synthesized in high yield by the condensation of diethyl benzazolylicolylphosphonates with aromatic aldehydes in the presence of sodium methoxide in dimethylformamide.

The phosphonates were prepared by the reaction of the bromomethylbenzazolylicolylpyridines and triethyl phosphite at 160°C for 5 minutes under a nitrogen atmosphere.

Absorption and fluorescence spectra of these aza-stilbenes were measured in dimethylformamide. The fluorescence intensities of 4-(2-benzoxazoly-)-3-azastilbenes are considerably stronger than those of 4-(2-benzoxazoly-)-2-azastilbenes, though the wavelength of absorption

and fluorescence maxima and the absorption intensities are comparable. The absorption and fluorescence maxima of benzothiazolyl-3-azastilbenes are shifted to longer wavelength by 5~10 nm compared with those of the corresponding benzoxazole derivatives, but the fluorescence intensities of the former are weak.

† Studies on the Modified Witting Reaction. IV.

(日本化学会誌, 1973, p.996~999)

イミダゾール- およびピリジン-カルボン酸類と五塩化リンとの 反応におけるカルボキシル基のトリクロロメチル基への変換

(1973 年 1 月 17 日 受理)

高橋 和行*・三橋 啓了*・在間 忠孝**

いろいろのイミダゾール-およびピリジン-カルボン酸を塩化チオニル共存下で五塩化リンと反応させると、不飽和窒素に対し α -位炭素原子についているカルボキシル基のみトリクロロメチル基に変換されうることを見いだした。すなわち 1-メチル-イミダゾール-4-カルボン酸から 1-メチル-4-トリクロロメチル-イミダゾールを、イミダゾール-4,5-ジカルボン酸から 4,5-ジ-トリクロロメチル-イミダゾールを、ピコリン酸から 2-トリクロロメチル-ピリジンを、ピリジン-2,4-ジカルボン酸から 2-トリクロロメチル-ピリジン-4-カルボン酸を、ピリジン-2,5-ジカルボン酸から 2-トリクロロメチル-ピリジン-5-カルボン酸を得た。これらの事実からカルボキシル基をトリクロロメチル基へ変換する反応機構を考察した。

1 緒 言

著者らはさきに、1-メチル-イミダゾール-4,5-ジカルボン酸と五塩化リンとの反応により 1-メチル-4-トリクロロメチル-イミダゾール-5-カルボン酸クロリドを得ることを報告した¹⁾。

これまでカルボン酸を五塩化リンなどのクロル化剤と反応させてトリクロロメチル化物を得たという報告は少なく、わずかに 1888 年 Wolfenstein²⁾ は 1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸と五塩化リンとの反応から 1-クロロ-2-トリクロロメチル-ナフタレンを、また Vongerichten³⁾ はフタル酸クロリドと五塩化リンを封管中 200°C 以上に加熱し、*o*-トリクロロメチル-安息香酸クロリドを得たという報告があるに過ぎない。しかしこれらは一般的な反応ではなく、通常のベンゼン系芳香族カルボン酸は温和な条件下ではトリクロロメチル基に変換されない(以下カルボキシル基をトリクロロメチル基に変換することをトリクロロメチル化と呼ぶことにする)。

複素芳香族カルボン酸のトリクロロメチル化については既報¹⁾以外まったく見あたらず、したがってその反応機構も知られてい

ない。そこで著者らは 1-メチル-イミダゾール-4,5-ジカルボン酸における 4-位のカルボキシル基と構造上類似したカルボキシル基は、五塩化リンとの反応でトリクロロメチル化されうるものと考え、数種のイミダゾール-およびピリジン-カルボン酸類の反応について研究を進め、それらの結果から反応機構の推定を試みた。

2 結果および考察

2.1 1-メチル-イミダゾール-カルボン酸と五塩化リンとの反応

著者らがさきに報告¹⁾した 1-メチル-イミダゾール-4,5-ジカルボン酸と五塩化リンとの反応で得た 1-メチル-4-トリクロロメチル-イミダゾール-5-カルボン酸クロリド〔1〕において、トリクロロメチル基の位置を 4-位であると述べたが、4-位と 5-位のカルボキシル基の反応性の相違をさらに検討するため、それぞれ 4-および 5-カルボン酸を合成し、五塩化リンとの反応を行なった。

2.1.1 1-メチル-イミダゾール-4-カルボン酸の反応: 1-メチル-イミダゾール-4-カルボン酸と五塩化リンを塩化チオニル中で反応させ、クロロホルムあるいはアセトンで再結晶を行ない、mp 198~199°C (分解) の白色針状結晶〔2〕を得た。〔2〕の元素分析値は $C_6H_6N_2Cl_4$ に一致し、IR スペクトルでカルボニル基による吸収はまったく見られず、C-Cl 結合による吸収がかなり

* 成蹊大学工学部工業化学科, 東京都武蔵野市吉祥寺北町

** 神奈川大学工学部応用化学科, 横浜市神奈川区六角橋

1) 三橋啓了, 高橋和行, 在間忠孝, 浅原照三, 工化, 74, 316 (1971).

2) R. Wolfenstein, *Ber.*, 21, 1186 (1888).

3) E. Vongerichten, *ibid.*, 13, 418 (1880).