論文特集「化学における活性化の新展開」——ノート——

(日本化学会誌, 1984, (11), p.1870~1872)

© 1984 The Chemical Society of Japan

電極反応によるトリフェノジオキサジン類の合成

(1984 年 4 月 2 日 受理)

北原 清志*・西 久 夫

1 緒 言

電極反応を利用した複素環の合成は芳香族縮合複素多環化合物について例が少ない。既報¹⁾で著者らは電極反応により唯一の紫色顔料であるカルバゾールジオキサジン [3i] とその *N*-アルキル誘導体を収率よく合成した。そこで、本研究ではカルバゾール環ばかりでなく他のトリフェノジオキサジン類の合成に電極反応を適用するため、その生成条件を検討した。すなわち、芳香族第一級アミン [1] とクロラニルの 2:1 モル比の縮合物 [2], 2,5-ビス(アリールアミノ)-3,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノンを電極酸化することによりトリフェノジオキサジン類 [3] の合成を行なった。さらに、[3] の一部については [2] の塩化ベンゾイル閉環による生成物と比較した。

なお、化合物 [2] につけた小文字 a~i はそれぞれ置換基 Ar が a; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (*p*-), b; $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ (2,4-), c; $-\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NHCOCH}_3$ (*p*-), d; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ (*p*-), e; $-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (*p*-), f; 2-ナフチル, g; 10-エチル-3-フェノチアジニル, h; 10-エチル-3-フェノチアジニル-5,5-ジオキシド, i; 9-エチル-3-カルバゾイル誘導体であることを示す。

2 結果および考察

[3] はその前駆体である [2] にニトロベンゼン中閉環剤として塩化ベンゾイルを用いて合成されてきた²⁾。しかし、[2a] を

脱水素閉環して得た生成物は赤外吸収スペクトルにおいて 1740 cm^{-1} に $\nu_{\text{C=O}}$ が、また質量スペクトルでは目的物である [3a] (M^+ 414) のほかに 504 と 594 に親ピークが観測された。これはメトキシ基 1 個または 2 個がベンゾイルオキシド基に置換された化合物 [4] と [5] に相当し、混合物であることがわかった。

一方、カルバゾールジオキサジン [3i] はすでに [2i] をテトラエチルアンモニウム *p*-トルエンスルホン酸塩やテトラエチルアンモニウム過塩素酸塩を含む DMF 中陽極に黒鉛を用い、反応温度 80°C で収率よく合成できた。しかし、この生成条件を適用して他の [2] の電極酸化を行なったが [3] の生成は認められなかった。そこで、[2a] を用いて電極酸化による [3a] の生成

Fig. 2

Fig. 1 A synthetic route to triphenyldioxazines

埼玉大学工学部, 338 浦和市下大久保

1) 北原清志, 西 久夫, 日化, 1983, 1684.

2) R. L. Mital, S. K. Jain, *J. Chem. Soc. (C)*, 1971, 1875.Table 1 Conditions^{a)} and results of electrochemical dehydrogenation of [2a]

Run	Electrolyte	Anode material	Yield (%)
1	TBAB ^{b)}	Platinum	80
2	TEAT ^{c)}	Platinum	—
3	TEAP ^{d)}	Platinum	—
4	NaBF ₄	Platinum	—
5	TEAC ^{e)}	Platinum	50
6	TEAI ^{f)}	Platinum	14
7	TBAB ^{b)}	Graphite	71

a) The electrolyses were carried out at $40\sim 50^\circ\text{C}$ in DMF-acetonitrile until 8 F/mol of electricity were consumed.

b) Tetrabutylammonium bromide.

c) Tetraethylammonium *p*-toluenesulfonate.

d) Tetraethylammonium perchlorate.

e) Tetraethylammonium chloride.

f) Tetraethylammonium iodide.

Table 2 Synthesis and properties of triphenodioxazines [3]

Compd. No.		Yield (%)	mp ^{a)} (decomp °C)	Appearance	VS Spectrum $\lambda_{\max}$ (DMF) (nm)	Mass M ⁺ (mol wt.)
3a		80	316	Purple needles	540	414 (415.3)
3b		30	317	Reddish purple needles	529	410 (411.3)
3c		57	407	Green powder	559	468 (469.3)
3d		66	450	Red powder	563	— (597.5)
3e		75	290	Black powder	629	440 (441.3)
3f		60	460	Green powder	577	454 (455.3)
3g		71	310	Green powder	661	652 (653.6)
3h		20	435	Green powder	604	716 (717.6)
3i		80	410	Green powder	607	588 (589.5)

a) These results were obtained by DTA.

条件 (支持電解質, 電極材料) について検討した。なお, [2a] は DMF-アセトニトリル (2:1) 混合溶媒中反応温度 40~50°C で定電流下 8 F/mol 通電した。表1にその結果を示す。

まず, 白金を陽極として支持電解質の影響を調べた (表1, Run 1~6)。支持電解質として第四級アンモニウム塩とテトラブオロホウ酸ナトリウムを用いたが, テトラブチルアンモニウム=ブロミド (以下 TBAB) の場合のみ [3a] が収率よく生成した。そこで, 第四級アンモニウム塩の塩化物やヨウ化物を支持電解質として電極酸化を行なったところ [3a] は生成したが, TBAB より収率は劣っていた。

つぎに支持電解質を TBAB として陽極材料の影響を調べた (表1, Run 1, 7)。陽極に白金と黒鉛を用いたところ白金の方が収率はよかった。

以上のことから [2a] の電極酸化は陽極に白金, 支持電解質に TBAB を用いることにより [3a] が収率 80% で得られた。

[3a] の生成条件を適用して [3] の誘導体の合成を行なったところ表2に示した [3] が合成でき, [2] の置換基 Ar が $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (*p*-), $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (*o*-) および (*m*-) の場合相当する [3] は得られなかった。つまり [2] のアリールアミノ基の 4-位がメチル基より強い電子供与基で置換されているかナフタレン環などのような縮合多環系の場合電極反応によりトリフェノジオキサジン骨格が形成された。しかし, [3h] のようにチアジン環の硫黄原子がジオキソとなり電子吸引性になると収率は低下する。[3f~i] の合成では溶媒に DMF を用いた。

[2] の電極酸化閉環では支持電解質に TBAB などの第四級アンモニウム塩のハロゲン化物を用いた場合しか [3] が生成しなかったため, *o*-ジクロロベンゼンと KBr 水溶液の二液相系で

Fig. 3 Indirect electrochemical mechanism

[2a] の電極酸化を行なったところ [3a] が収率 60% で得られた。以上のことから電解で発生した活性ハロゲン種³⁾ による間接電極酸化機構 (図3) により 1,4-オキサジン環が形成されることがえられる。

3 実 験

例として $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (*p*-) について示す。

3.1 2,5-ビス(4-メトキシフェニルアミノ)-3,6-ジクロロ-1,4-ベンゾキノン [2a] の合成

クロラニルと *p*-アニジンから著者らの方法⁴⁾ に準じて合成した。暗緑色板状晶, 収率 88%, 融点 300~302°C。

3.2 [2a] の電極酸化による [3a] の合成

無隔膜の電解槽中 [2a] 0.1 g (0.24 mmol), テトラブチルアンモニウムブロミド 0.5 g (1.6 mmol), DMF-アセトニトリル (2:1) 混合溶媒 40 ml を入れ, 両極に白金を用い, 40~50°C に加熱して定電流下 (0.02 A/cm²) 8 F/mol 通電した。反応終了後

3) 鳥居 滋, “有機電解合成”, 講談社 (1981) p. 318.

4) H. Nishi, Y. Hatada, K. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1482(1983).

室温まで冷却し、汙過し、メタノール、水の順に洗浄し、赤紫色針状晶〔3a〕を得た。収率 80%，分解 316°C，VS: $\lambda_{\max}$ (log $\epsilon_{\max}$), 540 nm (4.26) (DMF 溶媒)。

分析値 N 6.81%, Cl 17.0%

$C_{20}H_{12}Cl_2N_2O_4$ としての

計算値 N 6.75%, Cl 17.1%

MS: M^+ m/e 414, 分子量 415.24

**Special Articles on
the Progress of Generating Active Species in Chemistry —Note—**

Preparation of Triphenodioxazines through Electrochemical Reaction

Kiyoshi KITAHARA* and Hisao NISHI

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama
University; Shimo-Ohkubo, Urawa-shi 338 Japan*

Triphenodioxazines〔3〕 were prepared through the anodic oxidation of 2,5-bis(arylamino)-3,6-dichloro-1,4-benzoquinones〔2〕 which in turn were obtained by the reaction of anilines〔1〕 with chloranil. The electrochemical reaction was carried out by passing 8 F/mol of electricity under a constant current in DMF-acetonitrile or DMF containing tetrabutylammonium bromide at 40~50°C.

~~~~~