— 論 文 —

(日本化学会誌, 1988, (1), p. 97~100)

© 1988 The Chemical Society of Japan

ベンゾ[1,2,3-*kl*:4,5,6-*k'l'*]ビスチオキサンテン およびそのエンドペルオキシドの合成と それらのホトクロミック特性

(1987年6月19日受理)

時田 澄男*・菅 祥子・戸谷 倫彦・西 久夫

ベンゼンチオールと 1,5-ジクロロアントラキノン为原料として, 2段階の反応によりベンゾ[1,2,3-*kl*:4,5,6-*k'l'*]ビスチオキサンテン [1b] を合成した。[1b] は赤色であるが, 光酸化によって無色のエンドペルオキシド [2b] に変化した。[2b] は常温, 暗所では安定であったが, 光または熱によりふたたび [1b] を与えた。

1 緒 言

アントラセン骨格を有する化合物は光の存在下に酸素を付加してエンドペルオキシドを生成するものが多いことが知られている¹⁾²⁾。これらのエンドペルオキシドは光または熱によってふたたびもとのアントラセン骨格を再生することから, 記録材料としての応用の可能性が指摘されている³⁾⁴⁾。Schmidt らは, この種の化合物のうち, とくに, ベンゾ[1,2,3-*kl*:4,5,6-*k'l'*]ジキサンテン [1a]⁵⁾ などに注目し, 相当するエンドペルオキシド [2a] を実際に単離してその物性を検討している⁶⁾。著者らは, この分野に新しい材料を提供する目的で, これらの硫黄類似体 [1b], [2b] を合成し, 光または熱に対する特性を検討したので報告したい。

2 実 験

2.1 試薬および測定装置

1,5-ジクロロアントラキノン⁷⁾と同様, 三菱化成製をジオキサンから再結晶したものを使用した。銅粉はキンダ化学製の電気銅粉末(安定剤含有, 100~150メッシュ)をそのまま使用した。*N,N*-ジメチルホルムアミド(以下 DMF と略記する)はモレキュラーシーブ 4A で脱水したものを減圧蒸留して使用した。ベンゼンチオールなどのそのほかの試薬は市販品をそのまま使用した。

融点は未補正である。各種スペクトルデータは以下の装置で測定した。IR: 日本分光 A-302 型; 電子スペクトル: 日立 EPS-3 T 型; 質量: 日本電子 JMS-01-SG-2 型; ¹H-NMR: 日本電子 PMX-60 SI 型。

元素分析は PERKIN-ELMER 240 C 型または柳本 MT-3 型を用いて測定した。

単色光照射実験では, 日立 MPF-4 型分光蛍光光度計の光源部およびモノクロメーター部を使用した。

2.2 1,5-ビス(フェニルチオ)アントラキノン [3] の合成

Harrison らの方法⁸⁾をつぎのように変更して合成した。ベンゼンチオール 6.6 g (60 mmol), 95% 水酸化カリウム 3.9 g (60 mmol), ベンゼン 90 ml の混合物を, 窒素雰囲気下, ウォーターセパレーターをとりつけて5時間還流した。得られたベンゼンチオールのカリウム塩の懸濁液に, 冷後脱水 DMF 90 ml を加えてふたたび加熱し, ベンゼンを留去した。つづいて, 1,5-ジクロロアントラキノン 8.3 g (30 mmol), 銅粉 1.5 g (24 mmol) を加えて3時間還流した。反応混合物を熱時 0.1% 水酸化ナトリウム水溶液 200 ml に投入し, 汙過, 水洗, 乾燥した。これをキシレン 300 ml とともに加熱還流し, 不溶分を汙別し, 汙液にヘキサン

7) 時田澄男, 宮崎振一郎, 岩本一星, 西 久夫, 日化, 1981, 984.

8) K. J. Harrison, E. P. Raynes, F. C. Saunders, D. J. Thomson, Brit. P., 80/24797(1980); Chem. Abstr., 97, 64203 d (1982).

埼玉大学工学部応用化学科, 338 浦和市下大久保

- 1) I. Saito, T. Matsuura, "The Oxidation of Electron-Rich Aromatic Compounds", in H. H. Wasserman, R. M. Murray ed., "Singlet Oxygen", Academic Press (1979) p. 511.
- 2) R. W. Denny, A. Nickson, *Org. React.*, 20, 133 (1973).
- 3) H.-D. Brauer, R. Schmidt, W. Drews, *Ger. Offen.* 2910668(1980), *Appl.*, 2910668(1979).
- 4) 井口洋夫, 機能材料, 1983(8), 59.
- 5) E. Clar, W. Kelley, G. Stewart, J. W. Wright, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2652.
- 6) R. Schmidt, W. Drews, H.-D. Brauer, *J. Photochem.*, 18, 365(1982).

240 ml を加えた。析出物を 2-メトキシエタノールで再結晶し、1,5-ビス(フェニルチオ)アントラキノン [3] の黄色板状晶 7.9 g を得た (収率 62%)。mp 260°C (文献値⁹⁾ 256°C)。

IR(KBr) cm^{-1} : 3080, 1660 (C=O), 1580, 1270, 820, 760, 710

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta(\text{ppm})$: 6.92~7.25(m, 2H), 7.32~7.69(m, 12H), 7.75~8.19 (m, 2H)

2.3 ベンゾ[1,2,3-*kl*:4,5,6-*k'l'*]ビスチオキサンテン [1b] の合成

酸素類似体 [1a] の合成方法^{9,10)}を参考にして、つぎのように合成した。1,5-ビス(フェニルチオ)アントラキノン [3] 4.0 g (9.4 mmol), ヒドロキノン 4.8 g (44 mmol), 無水塩化アルミニウム 48 g (360 mmol), 塩化ナトリウム 9.4 g (160 mmol) の混合物を、120~130°C の温度域で 2.5 時間かきまぜた。反応終了後ただちに 1 mol·dm⁻³ 塩酸 200 ml を注意深く加え、生成した沈殿をろ集した。得られた固体を、水酸化ナトリウム 1.5 g と亜ジチオン酸ナトリウム 2.0 g の水溶液 (200 ml) とともにかきまぜて未反応の [3] を除去し、水洗後乾燥した。粗生成物を活性アルミナ-トルエン系カラムクロマトグラフィーによって精製し、最初の赤色帯から赤色粉末を得た。これをトルエンから再結晶し、ベンゾ[1,2,3-*kl*:4,5,6-*k'l'*]ビスチオキサンテン [1b] の赤色針状晶 1.1 g を得た (収率 30%)。mp 277~278°C。

IR(KBr) cm^{-1} : 3060, 1605, 1520, 780, 760, 720

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ $\delta(\text{ppm})$: 7.07~7.47 (m, 12H), 7.67~7.87 (m, 2H)

MS (m/z): 390(M^+)

電子スペクトル $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3}$ nm(log ϵ): 540(4.20), 408(3.35), 386(3.26), 296(4.43)

分析値 C 79.70%, H 3.59%

$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{S}_2$ としての

計算値 C 79.96%, H 3.61%

2.4 ベンゾ[1,2,3-*kl*:4,5,6-*k'l'*]ビスチオキサンテンのエンドペルオキシド [2b] の合成

ベンゾ[1,2,3-*kl*:4,5,6-*k'l'*]ビスチオキサンテン [1b] 98 mg (0.25 mmol) をジクロロメタン 300 ml に溶解し、空気を吹き込みながら太陽光を照射した。溶液の赤色が消失したのち、溶媒を減圧下留去し、シリカゲル-ベンゼン系のカラムクロマトグラフィーで精製した。最初に流出する淡い赤色帯のつぎの青色帯を分取し、溶媒を除去すると、エンドペルオキシド [2b] がごくわずかに赤味を呈する無色の粉末として得られた。収量 58 mg (収率 54%)。mp 182°C (dec.)。

IR(KBr) cm^{-1} : 3080, 1580, 1460, 780, 750, 740

MS (m/z): 422(M^+)

電子スペクトル $\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3}$ nm(log ϵ): 322(3.78), 303(4.08), 283(4.17)

分析値 C 73.62%, H 3.24%

$\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$ としての

計算値 C 73.91%, H 3.34%

3 結果と考察

合成したベンゾ[1,2,3-*kl*:4,5,6-*k'l'*]ビスチオキサンテン [1b] の構造は、赤外線吸収スペクトルにおいて原料 [3] のカルボニル基の吸収が消失したこと、質量スペクトル、元素分析の

Fig. 1 Electronic spectra of compound [1] (in toluene)

---: [1a], —: [1b]

結果が [1b] の構造を支持したことにより確認した。[1b] の構造はまた、その電子スペクトルが、酸素類似体 [1a] と類似していたことから確かめられた (図 1)。しかし、両者の電子スペクトルは細部においては異なっており、[1b] では [1a] における微細構造が消失している傾向がみられた。また、最長波長における吸収極大位置はいずれも 541 nm 付近にあったが、吸収帯のひろがりには [1b] の方が大きく、log ϵ の値が 3 となる波長において約 25 nm の差が認められた。

赤色の [1b] の空気飽和ジクロロメタン溶液に太陽光を照射したのち、カラムクロマトグラフィーで精製すると、ほとんど無色の粉末が得られた。この粉末の示差熱重量分析では、182°C 付近で酸素 1 当量に相当する重量減少、[1b] の融点である 277°C 付近では吸熱ピークが観察された。また、質量分析 (イオン化電圧 35 eV)、元素分析の結果も、[1b] の酸素付加物の構造を支持していた。一般に、赤外線吸収スペクトルにおいてはエンドペルオキシド類の炭素-酸素単結合の吸収は顕著には認められないが、硫黄-酸素二重結合につねに大きな吸収を与える。合成した上記粉末の場合、後者に相当する吸収は観察されなかった。この化合物が目的物 [2b] であることは、その電子スペクトルの形状ならびに位置が既知化合物 [2a] と類似していることから確かめられた (図 2)。このことはまた、類似骨格をもつ化合物であるナフト

Fig. 2 Electronic spectra of endoperoxides [2] (in toluene)

---: [2a], —: [2b]

[3,2,1-*kl*]チオキサンテン-9(13b)-オン (cerothione) [4] の電子スペクトル (ベンゼン中) において, 320 nm 付近に吸収が観察されるという事実⁹⁾からも支持された。

以上により, 新規化合物 [1b], [2b] の構造が確認できた。

つぎに, [1b], [2b] の相互変換反応について検討した。まず, [1b] のトルエン溶液 (初濃度 $C_0^{1b} = 3.53 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) に, 150 W キセノンランプを光源として, モノクロメーターで分光した 541 nm の光 (スリット幅 5 nm) を照射した。時間の経過とともに溶液の電子スペクトルは [2b] のそれに变化した。[2b] の電子スペクトルでは, [1b] の電子スペクトルにおける吸収極大位置である 540 nm にまったく吸収を示さない。そこで, [1b] の濃度を, 540 nm の吸収の強度で追跡した。この模様を図3に示す。[1b] の濃度 (C^{1b}) の減少速度は, 初期において一定値を示し, その値は $5.56 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} / \text{min}$ であった。同濃度のベンゾジキサンテン [1a] について同様の測定を行なったところ, その減少速度は $1.29 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} / \text{min}$ であった。すなわち, ベンゾビスチオキサンテン [1b] の消色速度は [1a] のそのの 0.43 倍であることがわかった。なお, 上記の反応はいずれも空気飽和トルエン溶液中で行なった。この種の反応における酸素濃度の影響は小さいため, 大気圧の変化にともなう測定値の変動はほとんど認められないことが知られている¹⁰⁾。

[2b] のキシレン溶液 (初濃度 $C_0^{2b} = 5.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) に 313 nm の光を照射すると, [1b] の 540 nm の吸収が最初は増大するが, 長時間照射をつづけると徐々に減少する傾向がみられた (図 4, ●印)。トリオキササト鉄(III) 酸化学量計によって測定した [1b] の生成の量子収率は 0.051 で, 同様にしてトルエン中で測定した値 (0.052) とほぼ同一であった。酸素類似体 [2a] について同様に測定した場合, トルエン中での [1a] の生成の量子収率は 0.181 であった (文献値⁹⁾ 0.18)。すなわち, [1b] の生成の量子収率は [1a] の生成の量子収率の約 30% であるという結果となった。313 nm の光照射をつづけると [1b] の濃度が減少に転ずるが, これは不可逆的な副反応の存在を示唆するものである。この副反応の程度は, アントラセンや 9,10-ジメチルアントラセンのエンドペルオキシドの場合¹¹⁾ とくらべれば非常に少ないが, ベンゾジキサンテンのエンドペルオキシドの

Fig. 3 Decrease of [1b] by irradiation with visible light of 541 nm in toluene

Fig. 4 Decay of [2b] to reproduce [1b] by irradiation with visible light of 313 nm (●) and by refluxing in the dark (○) in xylene

場合¹¹⁾ とくらべると, いくぶん多い。

[2b] のキシレン溶液を暗所で加熱還流した場合も, 同様に [1b] を再生した。加熱時間に対する [1b] の濃度変化を図4 (○印) に示す。[2b] から [1b] が生成する速度を, [2a] から [1a] が生成する場合と比較すると, 0.026 であった。すなわち, [2b] は [2a] にくらべ, 熱安定性が大きい。スピロピラン系をはじめとする種々のホトクロミック化合物では, 発色型構造の常温における熱安定性が問題となることが多いが¹²⁾, [2b] は常温, 暗所ではきわめて高い安定性を示した。また, 313 nm における光反応とは異なり, [2b] の熱反応では不可逆的な副反応は認められず, 定量的に [1b] を再生した。

9) R. Panico, *Ann. Chim. (Paris)*, 10, 685(1955).

10) R. Schmidt, H.-D. Brauer, *J. Photochem.*, 25, 489 (1984).

11) R. Schmidt, K. Schaffner, W. Trost, H.-D. Brauer, *J. Phys. Chem.*, 88, 956(1984).

12) 市村国宏, 繊維高分子材料研究所研究報告, 141, 7(1984).

Synthesis and Photochromic Properties of Benzo[1, 2, 3-*kl* : 4, 5, 6-*k'l'*]-
bisthioxanthene and Its Endoperoxide

Sumio TOKITA*, Shoko SUGE, Michihiko TOYA and Hisao NISHI

*Department of Applied Chemistry, Saitama University ;
Shimo-Okubo, Urawa-shi 338 Japan*

Benzo[1, 2, 3-*kl* : 4, 5, 6-*k'l'*]bisthioxanthene [1b] was synthesized by the cyclization of 1,5-bis(phenylthio)anthraquinone, which was prepared from benzenethiol and 1,5-dichloroanthraquinone. The photooxidation of the above red compound [1b] with visible light of 541 nm, gave the colorless endoperoxide [2b]. The photochemical and thermal properties of the endoperoxide [2b] to give [1b] were also investigated.