(日本化学会誌, 1989, (5), p. 891~894)

© 1989 The Chemical Society of Japan

9-(アシルオキシ)アントラセンのフリース転位

(1988年7月13日受理)

玉野美智子・中林幹夫・顔瀬銃吾*

1 緒 言

著者らは先に塩化チタン(IV)触媒によるアントラキノン、アントロンのカルボニル基とアミン、チオールの反応¹⁾およびアントロン、9-アントラセンチオールと三価のリン化合物の反応を検討し、種々の生成物が得られることを報告した²⁾³⁾。また、1,4-位に置換基をもつアントラキノン類の還元⁴⁾およびフェニルホスフィンによるアントロンを含めた多くの芳香族ケトンの還元⁵⁾について報告した。アントラキノン、アントロンはともに染料などの原料として古くから知られ、数多くの反応が報告されてきた。しかし、転位反応については報告がみられない。とくに9-置換アントラセン誘導体については、わずかに9-アセチルアントラセンの α -もしくは β -位への転位が報告⁶⁾されているのみである。そこで今回、アントロンに塩化アシルを反応させることにより、多種の9-(アシルオキシ)アントラセンを合成し、これをベンゼン溶媒中、塩化アルミニウムを始めとする各種 Lewis 酸を作用させることによりアシル基が10-位へ転位することを見いだした。

2 実 験

2.1 反応試薬

アントロンは既報¹⁾の方法により合成したものをエタノールから再結晶して用いた。塩化アシルおよび各種金属塩化物は市販品をそのまま用いた。

2.2 実験方法

赤外スペクトルは島津 IR 430 を用いて測定した。¹H-および¹³C-NMR は JEOL JNM-FX 60 FT-NMR 測定装置を用いた。質量スペクトルは ESCO-END-O 5 B 型質量分析計を使用した。カラムクロマトグラフィーはシリカゲルを充填剤とし、クロロホルムにより溶出した。

3 実験結果

3.1 9-(アシルオキシ)アントラセンの合成

10 mmol (19.4 g) のアントロンと等モルの塩化アセチルをフラスコにいれる。混合後、数分でアントロンが褐色となり HCl

ガスが発生した。しだいにアントロンが融け一度液体となるが一夜かきまぜをつづけると多量の沈殿物を生じ固体となった。石油エーテルで再結晶することにより 9-アセトキシアントラセン [1a] を 19.4 g (82.3%) 得た。同様に塩化プロピオニル、塩化ブチリル、塩化イソバネリルとの反応では、相当する 9-(アシルオキシ)アントラセンをそれぞれ 76.5, 73.0, 50.1% の収率で得た。

[1a] 白色針状結晶 mp 130~132°C (135.5~137°C⁷⁾, 130~133°C⁸⁾。

[1b] 白色針状結晶 mp 146~148°C。

IR (KBr 錠剤) ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1}): 1760

¹³C-NMR (CDCl_3) δ : 125.53 (C-1), 121.37 (C-2), 126.18 (C-3), 128.48 (C-4), 142.22 (C-9), 124.68 (C-10), 124.85 (C-9a), 131.90 (C-4a), 172.96 (C=O), 27.68, 9.55 (Et)

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ): 253 (4.98), 314 (3.85), 330 (3.89), 345 (3.95), 363 (3.99), 384 (3.90) nm

MS (m/z): 250 (M^+)

[1c] 白色針状結晶 mp 148~149°C。

IR (KBr 錠剤) ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1}): 1750

¹³C-NMR (CDCl_3) δ : 125.40 (C-1), 121.70 (C-2), 126.05 (C-3), 128.58 (C-4), 142.23 (C-9), 123.97 (C-10), 124.55 (C-9a), 131.89 (C-4a), 172.31 (C=O), 36.32, 18.84, 14.03 (Pr)

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ): 254 (4.90), 314 (3.83), 330 (3.85), 345 (3.89), 364 (4.01), 385 (3.93) nm

MS (m/z): 264 (M^+)

[1d] 白色針状結晶 mp 138~140°C

IR (KBr 錠剤) ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1}): 1755

¹³C-NMR (CDCl_3) δ : 125.92 (C-1), 121.63 (C-2), 126.76 (C-3), 128.45 (C-4), 142.27 (C-9), 123.97 (C-10), 124.62

7) H. O. House, D. Koepsell, W. Jaeger, *J. Org. Chem.*, **38**, 1167 (1973).

8) J. S. Meek, P. A. Monroe, C. J. Bouboulis, *ibid.*, **28**, 2572 (1963).

中部大学工学部工業化学科, 487 春日市市松本町

- 1) 玉野美智子, 永井行雄, 顔瀬銃吾, 日化, 1987, 684.
- 2) 玉野美智子, 池田俊之, 顔瀬銃吾, 日化, 1984, 1158.
- 3) 玉野美智子, 青山雅彦, 顔瀬銃吾, 日化, 1985, 731.
- 4) 玉野美智子, 倉橋孝彰, 顔瀬銃吾, 日化, 1984, 1164.
- 5) M. Tamano, J. Koketsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2577 (1985).
- 6) I. G. Farbenind, A. G., *Ger.* 492, 247 [Frdl., **16**, 1195 (1923)].

C-9 a), 131.76 (C-4 a), 171.59 (C=O), 43.14, 25.79, 22.67 (iso-Bu)

UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ): 254 (4.45), 314 (3.56), 330 (3.67), 346 (3.73), 365 (3.74), 384 (3.58) nm

MS(m/z): 278 (M^+)

3.2 9-(アシルオキシ)アントラセンの塩化アルミニウム触媒による転位反応

300 ml のベンゼン溶媒中 5 mmol (11.8 g) の 9-アセトキシアントラセンと等モルの無水塩化アルミニウム (7 g) を加え、室温でかきまぜをつづけた。反応 10 分後には反応後は赤色になり一夜 70°C に加熱をつづけた。反応終了後ベンゼンと同量の水を加え塩化アルミニウム錯体を加水分解しベンゼン層を乾燥後、濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー処理により 6.23 g (52.8%) の 10-アセチルアントロン [2a] と 1.11 g (11.5%) のアントロンを得た。

同様にアルキル基を Et, *n*-Pr, *i*-Bu と変化させたときの各生成物の収率を表 1 に示した。

[2a] 淡黄色針状結晶 mp 85~87°C (87~89°C⁹⁾。

[2b] 淡黄色針状結晶 mp 74~75°C。

IR (KBr 錠剤) ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1}): 1709, 1658

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 128.36 (C-1), 128.04 (C-2), 133.36 (C-3), 128.36 (C-4), 182.86 (C-9), 58.37 (C-10), 131.48 (C-9 a), 127.45 (C-4 a), 204.21 (C=O), 30.38, 7.98 (Et)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.31~7.35 (m, 8 H), 5.07 (s, 1 H), 2.04 (q, 2 H), 0.65 (t, 3 H)

UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ): 215 (4.35), 253 (4.49), 270 (4.26), 310 (3.56) nm

MS(m/z): 250 (M^+)

分析値 C 81.21%, H 5.82%

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$ としての

計算値 C 81.58%, H 5.64%

[2c] 淡黄色針状結晶 mp 81~82°C。

IR (KBr 錠剤) ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1}): 1705, 1658

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 129.49 (C-1), 128.24 (C-2), 133.43 (C-3), 128.49 (C-4), 183.62 (C-9), 58.82 (C-10), 131.61 (C-9 a), 127.19 (C-4 a), 205.76 (C=O), 38.89, 17.20, 13.18 (Pr)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.40~7.27 (m, 8 H), 5.05 (s, 1 H), 2.18 (q, 2 H), 1.32 (q, 2 H), 0.54 (t, 3 H)

9) D. M. Camaioni, M. S. Alnajjar, *ibid.*, 50, 4456(1985).

Table 1 Yields of reaction products

R	Acylanthrone (%)	Anthrone (%)
Me	52.8	11.5
Et	49.2	10.3
<i>n</i> -Pr	26.6	28.0
<i>i</i> -Bu	29.6	30.5

UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ): 217 (4.26), 255 (4.39), 269 (4.15), 305 (3.50) nm

MS(m/z): 264 (M^+)

分析値 C 81.42%, H 5.88%

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ としての

計算値 C 81.79%, H 6.10%

[2d] 淡黄色針状結晶 mp 73~75°C。

IR (KBr 錠剤) ($\nu_{\text{C=O}}$, cm^{-1}): 1711, 1660

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 128.30 (C-1), 128.04 (C-2), 133.17 (C-3), 128.30 (C-4), 183.05 (C-9), 58.89 (C-10), 131.4 (C-9 a), 127.00 (C-4 a), 204.92 (C=O), 45.58, 23.69, 21.75 (*i*-Bu)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.41~7.25 (m, 8 H), 5.05 (s, 1 H), 2.18~0.90 (m, 9 H)

UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (log ϵ): 218 (4.32), 262 (4.32), 308 (3.54) nm

MS(m/z): 278 (M^+)

計算値 C 81.70%, H 6.92%

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_2$ としての

計算値 C 81.99%, H 6.52%

3.3 9-(アシルオキシ)アントラセンと各種金属塩化物の反応

10 mmol (2.36 g) の 9-(アシルオキシ)アントラセンと等モルの塩化チタン(IV) を 100 ml のベンゼン溶媒中で 24 時間かきまぜを行なった。反応終了後 100 ml の水を加え金属錯体を加水分解し、ベンゼン層を濃縮して高速液体クロマトグラフィーにより、その生成量を検討した。同様に、塩化ゲルマニウム(IV), 塩化スズ(II) などについても検討を行なった。それらの結果を表 2 に示す。

3.4 塩化アセチルの存在下での 9-(イソブチルオキシ)アントラセンと塩化アルミニウムの反応

等モルの塩化アセチルの存在下、9-(イソブチルオキシ)アントラセン 1 mmol (2.78 g) と塩化アルミニウム 1 mmol (1.40 g) を、ベンゼン溶媒中、3.3 と同条件で反応させた。反応生成物のカラムクロマトグラフィー処理により転位反応生成物 0.80 g とアントロン 0.56 g を得た。転位生成物の $^{13}\text{C-NMR}$ は 10-アセ

Table 2 Effect of catalyst on the yields

Cat.	10-Acetyl anthrone (%)	Anthrone (%)
TiCl_4	73	5
AlCl_3	54	12
ZrCl_4	53	7
SnCl_4	48	10
ZnCl_2	31	18
SiCl_4	26	31
PCl_3	23	29
P_2O_5	20	15
FeCl_3	7	2

チルアントロンと 10-イソブチリルアントロンのほぼ等強度の吸収を示し、質量スペクトルにおいても 250 と 278 におおの 10-アセチルアントロンと 10-イソブチリルアントロンの親ピークに相当するシグナルが見られた。

4 考 察

一般に芳香族ヒドロキシ化合物のエステルは酸触媒により転位が起こり、ヒドロキシ芳香族ケトンを生じることが知られている。

とくに塩化アルミニウムなどの Lewis 酸を触媒に用いた場合、その転位はすみやかに進行しオルトもしくはパラ転位化合物を与える。

9-(アシルオキシ)アントラセンはアントロンと無水酢酸の反応⁷⁾⁸⁾により合成されているが、本実験のようにアシル化剤として塩化アシルを用いることにより短時間、かつ高収率で合成されることが判明した。

このアシル化反応は一般的にはアルコールとの反応に用いられ、多環式芳香族化合物のカルボニル基との反応についてはほとんど反応例が見られない。したがってアントロンの場合、9-ヒドロキシアントラセンとして反応していくものと考えられる。

この 9-(アシルオキシ)アントラセンの反応としては Grignard 試薬と反応して 9,10-ジメチルアントラセンが得られることが報告¹⁰⁾されているにすぎない。

本研究では、9-(アシルオキシ)アントラセンと塩化アルミニウムが反応してアシル基が 10-位に転位した化合物とアントロンを与え隣接芳香環への転位は起こらないことを見いだした。

この転位反応においては二つの反応経路が考えられ、その一つは 9-(アシルオキシ)アントラセンと塩化アルミニウムの錯体が生成し、つぎに示すようにアシル基が 10-位へ転位を起こすと考

えることができる。このアシル基が転位した錯体を加水分解することにより 10-アシル-9-ヒドロキシアントラセンを生じる。しかし、この 10-アシル-9-ヒドロキシアントラセンは 10-アシルアントロンとケト-エノール平衡の関係にあり、より安定な後者としてのみ存在する。今一つの反応経路としては、9-(アシルオキシ)アントラセンと塩化アルミニウムの錯体から生じたアシル陽イオンが塩化アシルとして系の外にでるものとするものである。この場合も加水分解によって、9-ヒドロキシアントラセンはケト-エノール平衡により、より安定なアントロンとして得られたものと考えられる。このとき、系外に出た塩化アシルがふたたびアントラセン誘導体をアシル化するか否かを検討するため、異なった塩化アシルの存在下で同様の反応を行なったところ、添加した塩化アシルからのアシル基が置換された生成物も混存することが確認された。

この結果、これらの反応は分子間反応をともなっているものと考えられる。Lewis 酸触媒の効果としては、転位生成物の収率については $\text{TiCl}_4 > \text{AlCl}_3 > \text{ZrCl}_4 > \text{SnCl}_4 > \text{ZnCl}_2 > \text{SiCl}_4 > \text{PCl}_5$ の順序となることが判明した。また、10-アセチルアントロンとアントロンの生成比においても、 TiCl_4 , ZrCl_4 などは 10-位転位化合物をおもに与えるのに対し、これ以外の金属塩化物はアントロンの生成量が多くなる傾向が見られることが判明した。

10) L. L. Fieser, H. Heymann, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 376(1942).

Fries Rearrangement of 9-(Acyloxy)anthracene

Michiko TAMANO, Mikio NAKABAYASHI and Jugo KOKETSU*

*Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Chubu University;
Matsumoto, Kasugai-shi 487 Japan*

9-(Acyloxy)anthracenes were synthesized by the reactions of anthrone (9(10 *H*)-anthracene) with acyl chlorides.

Treatment of these substances with various metal halides in benzene under reflux gave the corresponding 10-acylanthrones and anthrone.