(昭和52年11月17日受理)

光化学反応による新しい5-アリールベンゾ[b]クリセン誘導体の合成

大槻哲夫* 三井紀一郎* 丸山和博*

Novel Photochemical Synthesis of 5-Arylbenzo[b]chrysene Derivatives.

Tetsuo OTSUKI*, Kiichiro MITSUI* and Kazuhiro MARUYAMA*

5-Arylbenzo[b]chrysene-7, 12-diones(3a-d) were synthesized by the photochemical reaction of 2-bromo-3-methoxy-1, 4-naphthoquinone(1) with 1-aryl-1'-naphthylethylenes(2a-d) in 9-26% yields. The structure of these benzo[b]chrysene-7, 12-diones was determined from their spectral data and their chemical reactions. Reduction of 5-2'-naphthylbenzo[b]chrysene-7, 12-dione(3c) by lithium aluminum hydride gave 5-2'-naphthylbenzo[b]chrysene(5) in a yield of 74%. 7, 12-Diacetoxy-5-2'-naphthylbenzo[b]chrysene-(6) was also obtained(64%) by the reductive acetylation of(3c).

All these benzo[b]chrysene derivatives have never been reported so far. The photochemical reaction might provide a new synthetic route to benzo[b] chrysene derivatives.

概 要

2-ブロモ-3-メトキシ-1,4-ナフトキノン(1)と1-アリール-1'-ナフチルエチレン(2a-d)との光化学反応によって、5-アリールベンゾ[b]クリセン-7,12-ジオン(3a-d)が9~26%の収率で合成された。これらベンゾ[b]クリセン-7,12-ジオンの構造はそれらのスペクトル値の解析と化学反応の結果決定した。5-2'-ナフチルベンゾ[b]クリセン-7,12-ジオン(3c)を水素化リチウムアルミニウムで還元すると5-2'-ナフチルベンゾ[b]クリセン(5)が74%の収率で得られた。(3c)の還元的アセチル化によって7,12-ジアセトキシ-5-2'-ナフチルベンゾ[b]クリセン(6)もまた生成した(64%)。これらベンゾ[b]クリセン誘導体は全て新規化合物である。本光化学反応はベンゾ[b]クリセン誘導体の新しい合成法となるものと考えられる。

1. 結 言

われわれは先に2-ブロモ-3-メトキシ-1,4-ナフトキノンあるいは2,3-ジハロゲン-1,4-ナフトキノンと1,1-

ジフェニルエチレン誘導体との光化学反応でベンゾ[a]アントラセン骨格が生成することを報告した^{1,2,3)}。ここではこの合成法をさらに展開し、ベンゾ[b]クリセン誘導体を合成する目的で上記の2-ブロモ-3-メトキシ-1,4-ナフトキノンと1-アリール-1'-ナフチルエチレンとの光化学反応を検討し、目的とするベンゾ[b]クリセン誘導体を合成することができたので報告する。本研究で得られたベンゾ[b]クリセン骨格の合成については、熱反応による無置換のベンゾ[b]クリセン、ベンゾ[b]クリセン-7,12-ジオンの例^{4,5)}があるが光反応を用いた例はない。また置換体としては、9,10-ジメチルベンゾ[b]クリセンがフェナントレンと2,4,5-トリメチルベンゾイルクロリドから出発する熱反応の微量生成物として確認された例があるのみである⁶⁾。

2. 実 験

2.1. 出発物質 2-ブロモ-3-メトキシ-1,4-ナフトキノン(1)は文献記載の方法により2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノンから合成した⁷⁾。また1-アリール-1'-ナフチルエチレン(2a-d)は対応するアリール-1-ナフチルケトンとメチルマグネシウムブロミドとのGrignard反応から生成するアルコールを脱水することにより合成した⁸⁾。1-アリール-1'-ナフチルエチレン(2a-d)は白色の結晶で、MS, IR, NMRは全てその構造を支持する。

* 京大学理学部化学教室 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University()

2.2. 光化学反応 光化学反応は2-ブロモ-3-メトキシ-1,4-ナフトキノン(1)(0.5mmol)と1-アリール-1'-1'-ナフエチルエチレン(2a~d)(1mmol)をベンゼン(25ml)に溶かし、室温で高圧水銀灯(300W)を用いて光照射することにより行った。薄層クロマトグラフィー(展開溶媒:ベンゼン)を用いて(1)の消失を追跡し、反応終了後、溶媒を留去、得られた反応混合物をシリカゲルの柱状クロマトグラフィー(展開溶媒:ベンゼン)を用いて精製し生成物を単離した。5-フェニルベンゾ[b]クリセン-7,12-ジオン(3a)と5-1'-ナフチルベンゾ[a]アントラセン-7,12-ジオン(4)との混合物; 黄色結晶, mp 227-231.5°C; IR(KBr): 1659cm⁻¹(C=O); UV(CHCl₃): 419nm(ϵ : 5.1×10³), 325(1.9×10⁴), 286(3.3×10⁴), 275(3.1×10⁴), 256(3.4×10⁴). 5-1'-ナフチルベンゾ[b]クリセン-7,12-ジオン(3b); 黄色結晶, mp 281.5-284°C; IR(KBr): 1670cm⁻¹(C=O); UV(CHCl₃): 495nm(sh)(ϵ : 5.1×10³), 445(sh)(6.7×10³), 385(1.9×10⁴), 348(sh)(1.9×10⁴), 324(2.8×10⁴), 277(sh)(3.3×10⁴), 254(4.4×10⁴). 5-2'-ナフチルベンゾ[b]クリセン-7,12-ジオン(3c); 黄色結晶, mp 277-278.5°C; IR(KBr): 1665cm⁻¹(C=O); UV(CHCl₃): 428nm(ϵ : 7.2×10³), 327(3.3×10³), 315(sh)(3.0×10⁴), 265(5.2×10⁴), 246(sh)(4.4×10⁴). 5-2'-ナフチル-14-メチルベンゾ[b]クリセン-7,12-ジオン(3d); 黄色結晶, (MSとNMR値Table 1に示す)。

2.3. 5-2'-ナフチルベンゾ[b]クリセン-7,12-ジオン(3c)の還元反応 (3c)(0.1mmol)をテトラヒドロフラン(10ml)に溶解し、過剰量の水素化リチウムアルミニウム(100mg)を加えて6時間加熱還流した後、水および微量の2*N*-塩酸を用いて反応混合物を分解した。エーテルで抽出した有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下濃縮し、シリカゲルの柱状クロマトグラフィー(展開溶媒:ベンゼン)を用いて精製すると、5-2'-ナフチルベンゾ[b]クリセン(5)が淡黄色結晶として得られた(収率: 74%), mp 209-213°C; MS: m_e 404(M⁺); IR(KBr): C=O, OHによる吸収なし; NMR(CDCl₃): δ 6.7-8.4(m, MH), 8.30(s, 1H), 8.82(d, 1H, J=8Hz), 9.11(s, 1H); UV(CHCl₃): 400nm(sh)(ϵ : 3.2×10³), 390(sh)(4.5×10³), 373(6.2×10³), 356(6.1×10³), 311(6.1×10⁴), 297(7.0×10⁴), 293(7.0×10⁴), 260(4.9×10⁴), 243(4.6×10⁴)。

2.4. 5-2'-ナフチルベンゾ[b]クリセン-7,12-ジオン(3c)の還元的アセチル化反応 (3c)(0.1mmol)を加温下、無水酢酸(20ml)に溶解し、過剰量の亜鉛末(500mg)を加えると、溶液の橙色がただちに淡黄色に変化する。さらに溶液を15分間加熱還流した後、水で分解し炭酸ナトリウムを用いて反応液を中和し、エーテルで抽出、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧下溶媒を留去した。反応混合物をシリカゲルの柱状クロマトグラフィー(展開溶媒:ベンゼン)を用いて精製すると、7,12-ジアセトキシ-5-2'-ナフチルベンゾ[b]クリセン(6)の淡黄色結晶が得られた(収率: 64%), mp 289-290°C; MS: m_e 520(M⁺ 29%), 478(M⁺-COCH₃+H, 41%), 436(M⁺-2COCH₃+2H, 100%); IR(KBr): 1765cm⁻¹(エステルC=O); NMR(CDCl₃): δ 2.54(s, 3H), 2.58(s, 3H), 6.6-8.3(m, 17H), 9.11(d, 1H, J=10Hz); UV(CHCl₃): 415nm(ϵ : 7.8×10³), 392(1.1×10⁴), 372(8.4×10³), 352(5.9×10³), 314(7.7×10⁴), 301(8.7×10⁴), 259(5.0×10⁴), 248(5.2×10⁴)。

3. 結果と考察

3.1. 光化学反応と反応生成物の構造 ベンゾ[b]クリセン誘導体を合成する目的で、ここに検討した1-アリール-1'-1'-ナフチルエチレンは(2a~d)の4種である。

いずれの場合にも2-ブロモ-3-メトキシ-1,4-ナフトキノン(1)とのベンゼン溶液を光照射するとただちに溶液の色は黄色から橙黄色に変化することが認められた。薄層クロマトグラフィーを用いて(1)の消失を追跡した

ところ、約10時間で(1)は全て反応することが認められた。反応終了後反応混合物を精製すると、いずれの場合にもベンゾ[b]クリセン-7,12-ジオン(3a~d)が

単離できた。(3a~d)の構造は生成物のMS, IR, NMR, UVスペクトルの詳細な解析と生成物の化学反応を検討することから決定した。(3a~d)の収率とMS, NMR値をTable 1に示した。

MSスペクトルにおいては強い分子ピークを示すことがこの化合物の共通の特徴である。またベンゾ[b]クリセ-7,12-ジオン類(3)では13位の水素核のNMR吸収は特徴的に低磁場に現われる。すなわち(3a), (3b), (3c), (3d)でそれぞれ9.60, 9.67, 9.64, 9.41ppmの化学シフト値をもつ。この吸収は14位が無置換のベンゾ[b]クリセ-7,12-ジオン(3a~c)では二重線として, 14位にメチル基が存在する(3d)では一本線として観測できる。このことは14位の水素核とのカップリングとして説明でき, 低磁場のNMR吸収が13位の水素核によるものであることを支持する事実と考えられる。また

Table 1. Yields and some physical properties of benzo[b]chrysene-7, 12-diones.

Benzo[b]chrysene-7, 12-dione	Yield (%)	MS(m/e)	NMR(CDC1 ₃)(δ)
(3a)	12	384(M^+)	7.0-8.5(m, 15H) 9.60(d, 1H, J=10Hz)
(3b)	9	434(M^+)	6.8-7.2(m, 17H) 9.67(d, 1H, J=9Hz)
(3c)	26	434(M^+)	6.9-8.5(m, 16H) 8.50(s, 1H) 9.64(d, 1H, J=9Hz)
(3d)	21	448(M^+)	2.84(s, 3H) 6.3-8.5(m, 16H) 9.41(s, 1H)

13位の水素核のNMR吸収の低磁場シフトは12位のカルボニル基の磁気異方性によるものであると推定できる。同様な低磁場シフトは同じ部分構造を有するベンゾ[a]アントラセン-7,12-ジオンの1位の水素核のNMR吸収においても観測される^{1,2)}。すなわち(1)と(2a)との光化学反応の結果得られる他の生成物である(4)(収率: 20

%)では1位の水素核のNMR吸収の化学シフト値は9.85ppmである(2.2.参照)。

つぎに(3c)を選んでさらに化学反応を検討した。(3c)を水素化リチウムアルミニウムを用いて還元すると, 74%の収率で5-2'-ナフチルベンゾ[b]クリセン(5)が得られた。また, (3c)を亜鉛末-無水酢酸の系で還元的アセチル化することにより7,12-ジアセトキシ-5-2'-ナフチルベンゾ[b]クリセン(6)が得られた(収率; 64%)。この還元的アセチル化反応はキノン環に特有の反応である。これら化学反応の結果は全て光化学反応生成物がベンゾ[b]クリセ-7,12-ジオン骨格をもつことを支持するものである。

以上の検討の結果, 本光化学反応における共通の生成物はベンゾ[b]クリセ-7,12-ジオン誘導体であると結論した。

3.2. 1-アリール-1'-1'-ナフチルエチレン(2a~d)の構造と反応性 本光化学反応では(2a)を用いた場合には1-ナフチル基とフェニル基の両者が(2b~d)の場合には1-ナフチル基が閉環した結果生成すると考えられる化合物が得られる。

1,4-ナフトキノン類とオレフィン類との光化学反応の第一段階は光励起されたキノンのオレフィンに対する[2+2]型の付加反応である。事実, (1)の2位にブrom原子のない2-メトキシ-1,4-ナフトキノンはオレフィンとの光化学反応の結果, [2+2]付加反応によりシクロブタン環を含む付加生成物を与える。さらに出発オレフィンにアリール基が存在するとシクロブタン環を含む光付加体において, このアリール基とキノン類に由来する2-シクロヘキセン-1,4-ジオン環との間で分子内CT相互作用による安定化が認められることをわれわれはすでに報告した⁹⁾。本光化学反応では上述のシクロブタン環を含む光付加体単離できない。これはキノン環に存在するブrom原子が反応途上臭化水素として容易に脱離するためであると考えられる。しかし本光化学反応においても反応の遷移状態としてシクロブタン型の光付加体, もしくはそれと同様に上述の分子内CT相互作用をし得る化学種が存在しその時の相互作用による安定化の程度が, 最終生成物の分布に影響をもつものと考えられる。事実(1)と1-フェニル-1-置換フェニルエチレンとの光化学反応の生成物である置換ベンゾ[a]アントラセン-7,12-ジオンの2種の異性体分布と置換基の性質との関係から反応途上分

* 1) (1)と(2c)との光化学反応では2-ナフチル基が閉環に関与したと考えられる生成物も少量認められている。構造など詳細については目下検討中である。

分子内相互作用の存在を仮定すると、その相互作用の安定化に寄与する程度の大きいアリール基の方が閉環に有利であるとの結論が得られる²⁾。シクロブタン型付加体を仮定し、分子模型を用いて1-ナフチル基あるいは2-ナフチル基と2-シクロヘキセン-1,4-ジオン環との重なり程度から分子内CT相互作用の大小を比較すると、1-ナフチル基の方が相互作用による安定化に有利であると推定される。この結果(2c,d)では1-ナフチル基が閉環反応をした結果ベンゾ[b]クリセン-7,12-ジオン(3c,d)が主生成物となるものと考えられる。さらに1-ナフチル基と比較して2-ナフチル基の方が閉環反応に不利である他の原因として、2-ナフチル基が閉環反応する際の立体的な要因も考慮することが必要である^{*1)}。

(2a)の場合には、上述の分子内CT相互作用を考えると1-ナフチル基の方がフェニル基よりも有利であるものと考えられるが閉環位置についての確率因子、立体的に容易であることもあつて、フェニル基が閉環したベンゾ[a]アントラセン-7,12-ジオン(4)が、ベンゾ[b]クリセン-7,12-ジオン(3a)とともに生成するものと推定できる。

文 献

- 1) K.Maruyama, T.Otsuki, *Chem. Lett.*, **1957**, 87
- 2) K.Maruyama, T.Otsuki, K.Mitsui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 3361 (1976)
- 3) K.Maruyama, K.Mitsui, T.Otsuki, *Chem. Lett.*, **1977**, 853
- 4) Ng. ph. Buu-Hoi' Ng, Hoan, P. Jaquignon, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1381
- 5) W.Davies, Q.N.Porter, *J.Chem. Soc.*, **1957**, 4967
- 6) E.Clar, C.C.Mackay, *Tetrahedron*, **27**, 5943 (1971)
- 7) cf. R.B.Woodward, F.Sondheimer, D.Taub, K. Heusler, W.M.McLamore, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4223 (1952); L.F.Fieser, R.H.Brown, *ibid.*, **71**, 3609 (1949)
cf. R.Stoermer, M.Simon, *Ber.*, **37**, 4163 (1904);
P.Feiffer, P.Schneider, *J. prakt. Chem.* **129**, 136 (1931)
T.Otsuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2596 (1976)