

フェナントレンの化学

第1報 フェナントレン誘導体の合成

堀 卓也 安田 伍朗

Chemistry of Phenanthrene Synthesis of Phenanthrene Derivatives

Takuya HORI Goro YASUDA

一連のフェナントレン誘導体 ($C_{14}H_9Br$, $C_{14}H_9CN$, $C_{14}H_9COCH_3$, $C_{14}H_9C(CH_3)NOH$, $C_{14}H_9NH_2$, $C_{14}H_9NHCOCH_3$, $C_{14}H_9COOH$, $C_{14}H_9COCl$, $C_{14}H_8(NH \cdot OH)_2$, $C_{14}H_8(NH_2 \cdot HCl)_2$, $C_{14}H_8(NH_2)_2$) の合成について報告する。

1. 緒言

我々はフェナントレン環の構造や9.10位の二重結合性とその反応性に興味を持った。フェナントレンは同列縮合環芳香族化合物のアントラセンの共鳴エネルギー84 kcal/molより大きい92kcal/molの共鳴エネルギーを持っている。又反応に際して両側の環の芳香性が保持されるため、いずれも9.10位で起りやすい、アントラセンでは12kcal/mol (84-2×36)、フェナントレンでは20kcal/mol (92-2×36)の共鳴エネルギーが犠牲になる。しかしフェナントレンでは両側の環が共役しているのでその値は0-8kcal/mol だけまだ小さくなる。今回の実験では9位又は9.10位の置換体についてのみの各種フェナントレン化合物の合成を試みたので報告する。

2. 実験

1) 9-ブロモフェナントレン (II) *1

50g (0.28mol) の純粋なフェナントレンを75mlの乾燥四塩化炭素に溶かし、攪拌機・滴下ロート・温度計を取りつけた300ml三つ口フラスコ中で約65°Cに保ちながら臭素45g (0.28mol) を約3時間にわたって滴下する。さらに約2時間臭化水素が完全に放出するまで加熱攪拌し反応を終了する。エバポレーターにより溶媒を完全に除去し放冷する。このものは9-シアノフェナントレンの合成原料として十分であるが純粋のものは、さらに減圧蒸留 (148-149°/1mm) し、エタノールにより再結晶を2-3度くりかえす。収量28.0g 収率40.0%。黄白色粉末結晶、融点53-55°

2) 9-シアノフェナントレン (III) *2

攪拌機・還流冷却器・温度計をつけた 200cc四つ口フ

ラスコに9-ブロモフェナントレン50.0g (0.195mol) とD・M・F約25mlを加え、約2時間にわたり加熱しながらシアン化第一銅20g (2.23mol) を徐々に加える。反応終了後冷却し目的物をベンゼンで抽出する。溶媒を除去した後減圧蒸留 (190-195°/2mm) する収量25.0g、収率63.2%、黄色針状晶、融点103-105°

3) 9-アセチルフェナントレン (IV) *3

1ℓの三つ口フラスコに攪拌機・還流冷却器・窒素導入管を取りつけ、窒素を通しながらよく乾燥した後、金属マグネシウム4.38g (0.18mol)、ヨウ化メチル25.92g (0.18mol) エーテル45mlよりなるグリニヤール試薬を調製し9-シアノフェナントレン20.85g (0.103mol) とベンゼン210mlとともにすばやく加える。混合物を3時間攪拌しながら還流した後、フラスコを氷浴上で0°に冷却しながら、180mlの6N塩酸を徐々に加える。この際、フラスコ内の温度が0°以上にならないよう注意する。混合物を8時間還流し冷却後有機層を分離して、10%炭酸水素ナトリウム溶液と水で洗浄する。溶媒を除去した後、折出した赤色物質に石油エーテルを加えて抽出する。折出した結晶をエタノールにより再結晶する。収量4.75g、収率29.6%、黄白色針状晶、融点71-73°

4) 9-アセチルフェナントレンオキシム (V) *4

9-アセチルフェナントレン2.0g (0.009mol) と塩酸ヒドロキシルアミン1.6g (0.0023mol) を無水エタノール7.5mlとピリジン2.8mlの溶液に溶かした混合物を3時間還流する。溶媒をほとんど除去し、残留物を水中に注ぐ、折出した結晶をメタノールから再結晶する。収量はほぼ定量的。白色板状晶。融点196-198°

5) 9-アミノフェナントレン (VI) *5

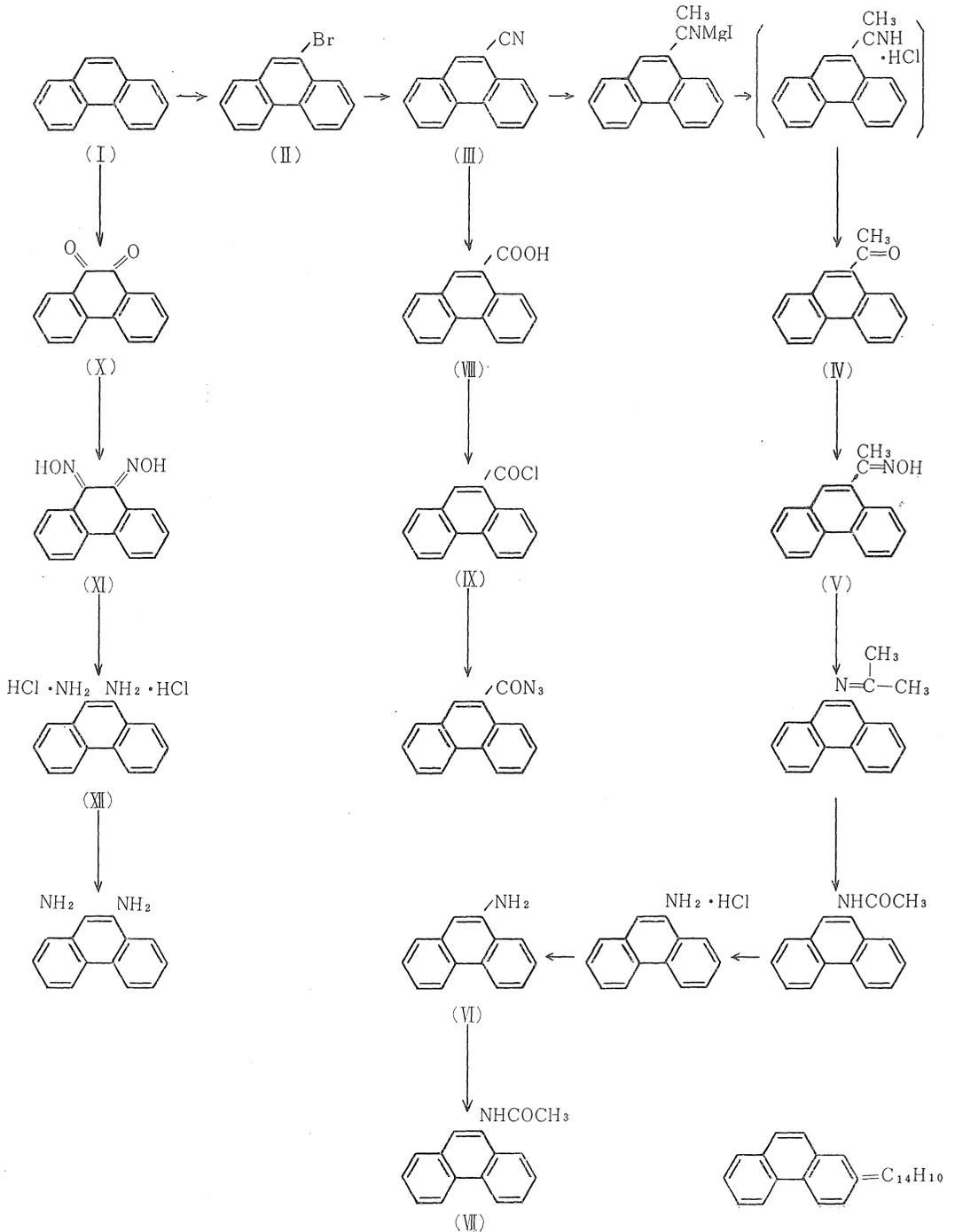
9-アセチルフェナントレンオキシム8.0g (0.034mol) を無水エーテル 60ml に溶かし, これに五塩化リン7-8g (3.4-3.8mol) を徐々に加える。エーテルを除去した後, 残渣に水25ccを加え, 次に水酸化ナトリウムで

中和する。乾燥後エタノールから再結晶する。収量5.0g, 収率75.8%, 黄色針状晶。融点135-137。

6) 9-アセチルアミノフェナントレン (VII) *6

9-アミノフェナントレン 1.93g (0.01mol) と無水酢酸1.5g (0.15mol) の混合物を還流する。この後,

フェナントレン誘導体の合成



水を加えて加熱し、無水酢酸を分解後冷却し、折出した結晶をエタノールから再結晶する。収量0.82g、収率43.6%

7) 9-フェナントロ酸 (VIII) *7

9-シアノフェナントレン 15g (0.074mol) に、エチレングリコールモノエチルエーテル60mlを加え、温溶液にし、その中に水酸化カリウム15gを水7mlに溶かした溶液を加える。

この溶液を、二酸化炭素を通しながら、(発生するアンモニヤガスにより、0.1N塩酸1mlが5分以内に中和しない速度で)、6時間還流させる。還流後、少し冷し濃塩酸26.1ml (0.715mol) に、水225mlを加えた溶液の中に、攪拌しながら加える。一夜放置した後、沈殿した9-フェナントロ酸を口過し、水で洗浄した後、乾燥させる。収量15.7g、収率95.2%、白色粉末状結晶。融点238—242°

8) 9-フェナントロ酸塩化物 (IX) *7

9-フェナントロ酸10g (0.045mol)、乾燥ベンゼン10mlと蒸留したばかりの塩化チオニル10mlを混合して2時間還流すると透明な溶液が得られる。この溶液を、減圧下100°Cで溶媒および未反応の試薬を留去し、残分を、ベンゼン—ヘキサン溶液から再結晶する。収量9.46g、収率90.4%、針状黄色結晶、融点98—101°

9) フェナントレンキノ (X)

9-a) 硫酸による方法*8

還流冷却器、攪拌機、滴下ロートをそなえた三つ口フラスコにフェナントレン 15g (0.084 mol) と三酸化クロム36.5g (0.36mol) を水150mlに溶かした溶液とを加える。攪拌をしながら濃硫酸67.5mlを滴下ロートから、隠やかな沸騰を起こすぐらいの速さで加える。その後、水75mlに三酸化クロム36.5g (0.36mol) を溶かした溶液を注意深く加える。生じた混合物は20分還流煮沸する。室温で放冷したのち、同量の水に注ぎ氷浴で10°に冷やす。沈殿物を吸引口過し、冷水でクロムの緑色がなくなるまで完全に洗浄する。沈殿物は、三回100mlの沸騰水中で粉碎し口過する。次に数回、100mlの40%亜硫酸水素ナトリウム温溶液中で粉碎し口過する。その口液を集め、水浴で5°に冷やし沈殿するものを吸引口過で集め、ふたたび水100ml中で粉碎し、このケンダク液に炭酸ナトリウム溶液165mlを攪拌しながら加える。遊離した橙色のフェナントレンキノンは、吸引口過し、冷水でよく洗浄し乾燥させる。収量8.26g、収率41.5%、橙色針状晶。融点206—210°

9-b) 酢酸による方法*9

フェナントレン17.8g (0.1mo) を氷酢酸150mlに溶

かし、50—60°に保つ、そこへ三酸化クロム35g (0.35 mol) ・水25ml ・氷酢酸60mlの混合液を、3時間で滴下し、同温に1—2時間保つ、反応後蒸留により酢酸70—90mlを回収する。その後水1ℓに溶かし、2%炭酸ナトリウム水溶液400mlと共に熱しジフェン酸を除く、不溶部に10%亜硫酸水素ナトリウム溶液500mlを加え50—55°で30分熱し、すぐ熱口過する。口液に炭酸ナトリウム60gを加え一夜放置しキノンを折出させる。吸引口過し、乾燥する。収量13.03g、収率62.3%橙針状晶、融点206—210°

10) フェナントレンキノンジオキシム (XII) *10

フェナントレンキノ 10g (0.048mol) ・塩酸ヒドロキシルアミン22.5g (0.324mol) ・炭酸バリウム24g (0.207mol) ・エタノール250mlの混合物を、5時間還流煮沸する。その後熱口過し、冷却して吸引口過する。口液を濃縮し、折出物を塩酸、水で洗い、アルコールで再結晶すれば得られる。収量6.1g、収率43.8%黄色柱状晶、融点200—202°。

11) 塩酸ジアミノフェナントレン (XII) *11

濃塩酸12mlに塩化第一スズ4.8g (0.017mol) を溶かした溶液中へ、エタノール40mlにフェナントレンキノンジオキシム1gを溶かした溶液を除々に加える。放冷し、微細な塩酸ジアミノフェナントレンを分離し、アルコールとエーテルで数回洗浄する。収量0.37g、収率32.5%、白色針状晶、融点300°以上

3. 結果及び考察

今回の実験では、9-シアノフェナントレンで溶媒にD・M・Fを使用し操作法の簡便化をはかった。9-アセチルフェナントレンのグリニヤール反応が収率的に問題のある段階で常法どおり湿気をふせぐ必要がある。フェナントレンキノ合成の酸化反応では、不純物からのアントラキノンやジフェン酸を完全に除く必要がある。続くジオキシムの反応では文献どおりではモノオキシムである融点158°を持った黄緑色結晶が得られたのみであった。そこで前記の方法を行いジオキシムを得た。以上述べた以外の合成反応では収率的には満足のものがある。今回合成した化合物について、UV、IR、NMR、MSを使い次回詳細に述べることにする。

最後に本研究に協力された、滝順一君・伊藤達康君・古村順司君・山崎逸司君に謝意を表します。

4. 文 献

*1 Org. Syn. coll vol III134
CHARLES. C. PRICE J.Am.Chem. Soc.,

58 2101 (1936)

- M.A. GOLDBERG, E. P. ORDAS, & G. CARSCHE
 ibid, 69 260 (1947)
- *2 Org. Syn Coll Vol III 212
- *3 ibid Coll Vol III 26
 Org. Functional G. P. Prep., 176
- *4 W. E. BACHMANN & CHARLOTTE,
 H. BOATEER J. Am. Chem. Soc.,
58 2097 (1936)
- *5 奥村重雄 実験有機化学 II 433
 M. A. GOLOBERG, E. P. ORDAS &
 G. CARSCHE J. Am. Chem. Soc.,
69. 261 (1947)
- *6 赤堀四郎 木村健二郎 実験化学事典 586
 岩本健二: 太田悦郎 有機合成化学協会誌,
23. 51 (1965)
- G. H. KEYES. & L. G. S. BROOKER
 J. Am. Chem. Soc., 59. 74 (1937)
- *7 M.A. GOLDBERG, E.P. ORDAS &
 G. LARSH ibid 69 261 (1947)
- *8 Org Syn Coll Vol, III 106
 日本化学会 実験化学講座 17 (上) 143
- *9 加藤信八郎・前沢衛・橋本順一
 有機合成化学協会誌. 15 404 (1957)
- *10 JULIUS SCHMIDT und JULIUS SÖLL
 Chem. Ber., 40, 2455 (1907)
- *11 R. PSCHORR und J. SCHRÖTER
 Chem. Ber., 35, 2738 (1902)