

フェナントレンの化学 第3報

フェナントロトリアゾールの新合成法

堀 卓也* 安田 伍朗* 井上 真一*

Phenanthrene Derivatives III

The Formation of Phenanthrotriazole *via* an Aryne

Takuya HORI Goro YASUDA shin-ichi INOUE

われわれは前報¹⁾で、9,10-ジアミノフェナントレン〔V〕よりフェナントロトリアゾール〔IV〕を合成し、ニトロソ化したのち、フェナントリール〔III〕を発生させ、その確認を行ったが、今回はフェナントリール〔III〕を経由して、フェナントレン〔I〕からフェナントロトリアゾール〔IV〕への行程数の減少、収率の向上による好結果が得られ、実験室法として利用できることをみつけたので報告する。

1. 緒言

最近アリーン（たとえば、ベンザイン、ナフタリール、フェナントリールなど）は種々の捕捉剤を使って化学的に、また種々の分析機器の出現により物理的に証明され、その存在は疑う余地のないところである。アリーンはその不安定さ、すなわち、活性の大きさのため、今後合成の手段として多いに利用されるであろう。

アリーンを経て、ブロム化合物からトリアゾール環化化合物の生成が報告された²⁾。そこで0-ジアミノフェナントレン〔V〕から合成していたフェナントロトリアゾール〔IV〕を、9-ブロムフェナントレン〔II〕からフェナントリール〔III〕を経て合成を試みたところ、比較的好収率で閉環反応が起り、フェナントロトリアゾール

〔IV〕の生成を確認した。

2. 実験

アリン冷却器を付けたエルレンマイヤーフラスコにジメチルスルホキシド (DMSO) と9-ブロムフェナントレンをはかりとり、攪拌して溶かす。tert-ブトキシドとアジ化ナトリウムもそれぞれはかりとり、すばやく溶かす。室温で所定の時間、マグネチック・スターラーにて攪拌を続ける。反応後、減圧下で溶媒のDMSOを除去し、残渣を酢酸、つづいてメタノールで洗い、乾燥のちエタノールで再結を行う。

〔注〕DMSOは減圧蒸留で精製したものを使用する。

tert-ブトキシドは生成したてのものか、空気中の水分を断って保存したものを使用する。

3. 結果および考察

フェナントロトリアゾールの確認は前報で合成したものととの混融試験、I・Rスペクトルの一致により決定した。反応条件は表1により、tert-ブトキシドは9-ブロムフェナントレンに対して倍量 (No.1) か4倍量で行った。DMSOも一定量 (15mlか9ml)で行った。アジ化ナトリウムは9-ブロムフェナントレンに対して等量 (No.1, 3) 1.5倍量 (No.8, 9, 10) 倍量 (No.5, 11, 12, 17, 20) と

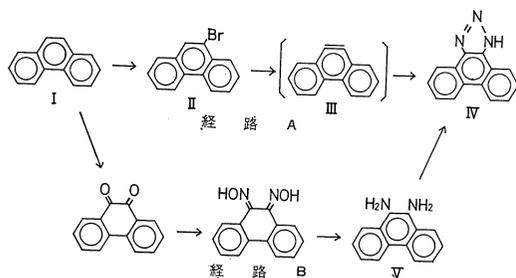


図1 フェナントロトリアゾールの合成経路

* 応用化学科

表I 反応条件および結果

実験 番号	9-ブロム フェナン トレン		NaN ₃	Me ₃ COK	DMSO	反応 時間	収率 %
	m. mol	m. mol	m. mol	ml	時間		
№1.	4	4	8	15	48	21.6	
3.	4	4	16	15	48	52.4	
5.	2	4	8	9	48	49.7	
8.	2	3	8	9	46.5	67.7	
9.	2	3	8	9	114	36.1	
10.	2	3	8	9	48	46.3	
11.	2	4	8	9	48	54.2	
12.	2	4	8	9	48	67.7*	
15.	2	14	8	9	48	(56.4)*	
17.	2	4	8	9	24	14.7	
20.	2	4	8	9	120	20.3	

* 融点42~52°Cとの混合物で粗収率である。

7倍量(№15)で行ったが, №15の場合, 相当量の未反応9-ブロムフェナントレンが回収された。反応時間は24時間(№17) 48時間(№5, 11, 12) 120時間(№20), または46~48時間(№8, 10) 114時間(№9)の比較から, あまり短い反応時間(24時間)でも良くないが, 長

すぎても収率が悪くなり, 48時間ぐらいが適当である。

室温より比較的高い温度(40°C~60°C)で行った予備実験では, いずれも収率の低下がみられ, 室温で行うのが適当であろう。窒素気流下での反応を行ったが, わずかな収率の向上がみられるだけであり, あまり影響はないため, №5~10以外の実験は空気中で行った。以上の実験結果より, 最適条件としては, 空気中, 室温で№5あるいは№8の方法が良いであろう。これらの実験より平均して50%の収率がみこまれるとすると, フェナントレンからの総収率が20%(経路A)となり, 前報で0-ジアミノフェナントレンから合成した方法(経路B)に比べ, 四行程から二行程への行程数の減少, その結果として, フェナントレンからフェナントロトリアゾールへの総収率が2.2%から20%へ増加した。また特殊な条件も必要としないため, 実験室法として利用できる方法である。

今回, ブロムフェナントレンからの開環反応により, フェナントロトリアゾールを合成したが, 今回の方法がブロム化合物一般に行える方法であるか, その限界について調べてみるのが今後の課題であろう。

文 献

- 1) 堀 卓也・安田伍朗・井上真一, 愛知工大研報 **9** 231 (1974)
 - 2) R. L. Viavattene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste & L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** 4342 (1974)
A. S. LANKEY & M. A. OGLIARUSO, *J. Org. Chem.*, **36** 3339 (1971)
J. S. BRADSHAW, N. B. NIELSEN & D. P. REES, *J. Org. Chem.*, **33** 259 (1968)
G. Wittig & P. Fritze, *Angew. Chem.*, **78** 905 (1966)
 - 3) J. W. Barton & S. A. Jones, *J. Chem. Soc. Perkin I* **1972** 634
- cf R. E. DAMSCHRODER & W. D. PETERSCHN, *Org. Syn.*, Coll. Vol. **3** 106
M. D. Coburn, *J. Heterocyclic Chem.*, **10** 743 (1973)