

大有機化学

第十二卷

芳香族化合物IV

大有機化学

12

芳香族化合物 IV

小竹無二雄監修

朝倉書店

大有機化学編集委員

井 本 稔	大阪市立大学教授・工学博士
久 保 田 尚 志	大阪市立大学教授・理学博士
後 藤 良 造	京 都 大 学 教 授・理学博士
目 武 雄	大阪市立大学教授・理学博士
島 村 修	東 京 大 学 教 授・理学博士
湯 川 泰 秀	大 阪 大 学 教 授・理学博士

(五十音順)

序

科学全般についていえることなのであろうが、戦前のわが国の化学、わけでも有機化学は、先輩の人々の異常な精進と教知によって世界の檣舞台に登場して見劣りしないまでになっておったのである。それが思いあがって戦争の渦中に没入して、各国の文化から目も耳も完全に蔽われ結局は一人とりのこされる破目に立入ってしまったのである。ちょうど先輩達が丹精に丹精をつんで育てた花のすでに蕾もすくすくとのび始めたのを、不心得にも雪や霜にあてて蕾ばかりか葉も茎も萎えしぼませてしまったのに似ており、一時は最早枯れて再生は不可能と思ひあきらめた人さえ少なかったのである。いや今度の場合はとり残されたというばかりでなく、この十年余りの鎖国の中に外国の有機化学は言葉にも想像にも絶した空前の進歩と発展をしたのであって、戦後の数年の間は外国の文献を手に入れ、これを人に先んじて読むことに優越感をもつ人が多かったほどで、これすら無理からぬことに思われて来たのである。

しかし幸なことに苦難に堪えうる国民性からか、あるいは若い学徒のたゆまぬ努力と学問に対する愛着の心からか、恐らくはこの双方からであろうがここ数年は着々と恢復の域にむかい立派な研究が続々と完成されて、再び花咲く春がまたれるまでになってきておる。とはいふもののそうでなくてさえ、言葉の上での負担に喘いでおるところへ、学制の変革はこの負担を倍にも三倍にも大きくして、これからの進歩は別としても、この十五年ばかりの各国の文献を整理してなどということは研究の片手間では到底なしうる事柄ではなくなってしまうのである。この点を解決するにはいかなる困難を排しても、できるだけ詳細な、少くとも重要な事柄や性質を洩れなく記載した邦書を刊行するよりほかに途がない。

幸い戦後はもはや戦前のような独善主義ではこれからの科学の進歩に追隨

することができないという自覚が醒め、一方六十年の科学的訓練がわが国の科学者の心身を成長させたので、学界に明朗な協調の精神がみなぎり、各方面の研究者が一つになって母国の有機化学の確立と発展のために、この困難を克服しようとする気運が勃興して来た。わが国の有機化学のためには、まことに悦びにたえぬことである。このように、ちょうど溶液が自然に濃度を増して来て、ついに過飽和の状態にまでなつて来ておったところへ、偶然私が一片の種を投じたため一度に結晶にかたまつたとも思えるように、この大有機化学の刊行が決行されることになったのである。その編集の形式などに従来のしきたりとは幾分違ふところがあり、見る人々によっては奇異の感を抱かれるかもしれないが、これは編集委員の非常な熱意と検討の結果であつていくらか理想に走つた傾もあるが、諒としていただきたいと思う。またほとんど日本の有機化学界を総動員しての仕事なのでぜひ分注意をしては来たが、重複や誤植もさけないと思う。この点は諸賢の御厚意によって補正して行きたいと考えておる。御叱正をいただくことができれば幸甚である。

昭和32年5月

小 竹 無 二 雄

第12卷 芳香族化合物Ⅳ

執 筆 者

まし 増 尾 富 士 雄

京都工芸繊維大学 教授, 工学博士

お 小 田 良 平

京都大学工学部 教授, 工学博士

おか の 野 正 弥

京都大学化学研究所 助教授, 工学博士

さえ 三 枝 武 夫

京都大学化学研究所, 工学博士

よし 吉 田 善 一

京都大学工学部, 工学博士

(執筆順)

装 幀 原 弘

目 次

アントラセン、フェナントレン、クリセン、ピレン、
ペリレンおよびその他の多核芳香族化合物

4. 多核芳香族化合物 (ベンゼン環 4 個以上).....	1
4.1 多核芳香族炭化水素の命名法.....	1
4.2 多核芳香族炭化水素の結合距離.....	2
4.3 多核芳香族炭化水素の電子密度.....	4
4.4 多核芳香族炭化水素の分離.....	5
4.5 多核芳香族炭化水素の合成.....	6
4.6 多核芳香族炭化水素およびその誘導体.....	11

キノ ン 類

1. ベンゾキノンとその誘導体.....	47
1.1 ベンゾキノンとその核置換体.....	47
1.2 ビキノンとポリキノイル.....	77
1.3 ベンゾキノンのカルボニル置換体.....	78
2. ナフトキノン.....	99
2.1 1,2-ナフトキノンおよびそのイミド, オキシム.....	101
2.2 1,4-ナフトキノンおよびそのオキシム, イミド.....	111
2.3 2,6-ナフトキノン.....	119
2.4 ヒドロナフトキノン.....	119
2.5 アルキルまたはアリール-1,2-ナフトキノン.....	120
2.6 アルキルまたはアリール-1,4-ナフトキノン.....	121
2.7 ハロゲン化ナフトキノン.....	136
2.8 ニトロナフトキノン.....	146
2.9 アミノナフトキノン.....	148
2.10 オキシナフトキノンおよびアルコキシナフトキノン.....	162

2.11	アシルナフトキノソ	211
2.12	トリケトヒドロナフタリン類	212
2.13	ナフトジキノソ類	214
3.	アントラキノソならびにその誘導体	217
3.1	アントラキノソ	217
3.2	アントラキノソのカルボニル基の化学的挙動	219
3.3	アルキル置換アントラキノソ類	223
3.4	アントラキノソスルホン酸類	224
3.5	オキシアントラキノソ類	228
3.6	オキシアントラキノソスルホン酸	238
3.7	ハロゲンオキシアントラキノソ類, ニトロオキシアントラキノソ類	240
3.8	ニトロアントラキノソ	242
3.9	ハロゲンアントラキノソ	245
3.10	アミノアントラキノソ	248
3.11	アルキルアミノおよびアリールアミノアントラキノソ	250
3.12	ハロゲンアミノアントラキノソ類とスルホン酸	258
3.13	ニトロアミノアントラキノソ	263
3.14	アントラキノソのカルボニル誘導体	265
3.15	そのほかのアントラキノソの窒素置換誘導体	270
3.16	アントラキノソの含イオウ置換誘導体	278
3.17	ジアントラキノニル	285
3.18	ジアントラキノニルアミン	290
3.19	1,2- および 1,4-アントラキノソならびに誘導体	292
4.	アントラキノソ系染料	297
4.1	位置づけ, 特徴および分類	297
4.2	発展の歴史	297
4.3	アントラキノソ系染料の性質	298
4.4	識別と評価	313
4.5	応 用	314
4.6	アントラキノソ系媒染染料	315

4.7	アントラキノン系酸性染料	320
4.8	アントラキノン系建染染料	330
4.9	アントラキノン系分散染料	368
4.10	アントラキノン系カチオン染料	376
4.11	アントラキノン系直接染料	379
4.12	アントラキノン系ナフトール染料	380
4.13	アントラキノン系反応性染料	381
4.14	アントラキノン系顔料	382
索 引		385

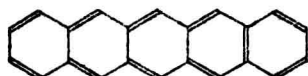
アントラセン、フェナントレン、クリセン、ピレン、ペリレンおよびその他の多核芳香族化合物

4. 多核芳香族化合物（ベンゼン環 4 個以上）*

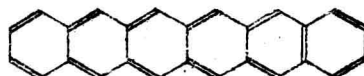
4.1 多核芳香族炭化水素の命名法¹⁾

a. ビレン、トリフェニレン、ナフタセン、クリセン、ペリレン、ピセン、コロネン、ビオラントレンなどは慣用名にしたがう。

b. ベンゼン環が 5 個またはそれ以上一直線に縮合した炭化水素は、数をあらわす語に「セン」をつける。

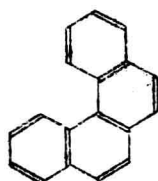


ペンタセン



ヘキサセン

c. オルト縮合またはオルトペリ縮合の多ベンゼン環炭化水素で慣用名をもっていないものは、それを形づくる基本環の名称に残余の部分の名称を接頭語としてつけて命名する。基本環は認められた慣用名をもっているかぎり、最多数の環をふくむことを要し、それに縮合する残余の部分はできるだけ簡単でなければならない。



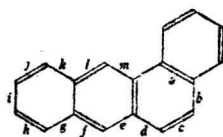
ベンゾフェナントレン

d. 異性体を区別するために、基本環と接頭語であらわされる環とに共通な辺をあらわす文字 a, b, c などを挿入する。a は基本環の 1, 2 に、b は 2, 3 に、以下同様である。縮合の辺はアルファベットのなるべくはじめに近い文字であらわす。接頭語であらわす環の方の縮合している場所は、必要なら位置番号を文字の前につける。その位置番号はその環の番号のつけ方と一致するかぎり小さい番号をもちい、その番号の順

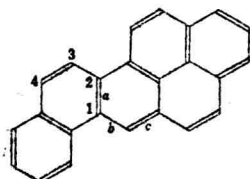
* 執筆担当 増尾富士雄。

1) 遠原義之, “大有機化学”, 別巻 1 (有機化学命名法), p. 60, 朝倉 (1957)。

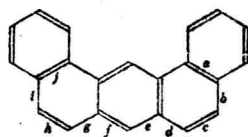
は基本環の辺の文字符号の順に合致す。位置番号と文字は角括弧に入れ接頭語のすぐ後におく。このあらわし方はただ基本環と接頭語であらわされる環との縮合を規定するだけであって、全環系の位置番号は e. の番号法でつけなす。



ベンゾ[a]アントラセン



ナフト[2,1-a]ピレン

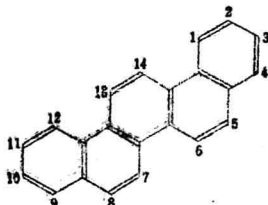
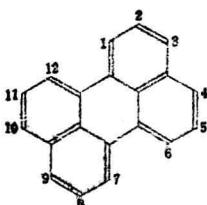
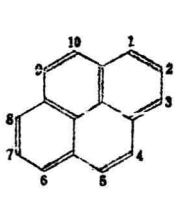


ジベンゾ[a, j]アントラセン

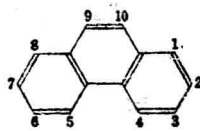
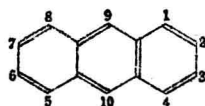
e. 位置番号をつけるためつぎのように画く。

最多数の環が水平の列になるように、また最多数の環が上と右にあるように向ける。もしこの要求に合う向きが一つより多いときは最少数の環が左下にあるようにする。

以上のように画いた環系は右上の環の最初の独立した角から時計の針の方向に位置番号をつける。2環または3環に共通な原子は除外する。



f. アントラセン、フェナントレンは、この位置番号法の例外である。

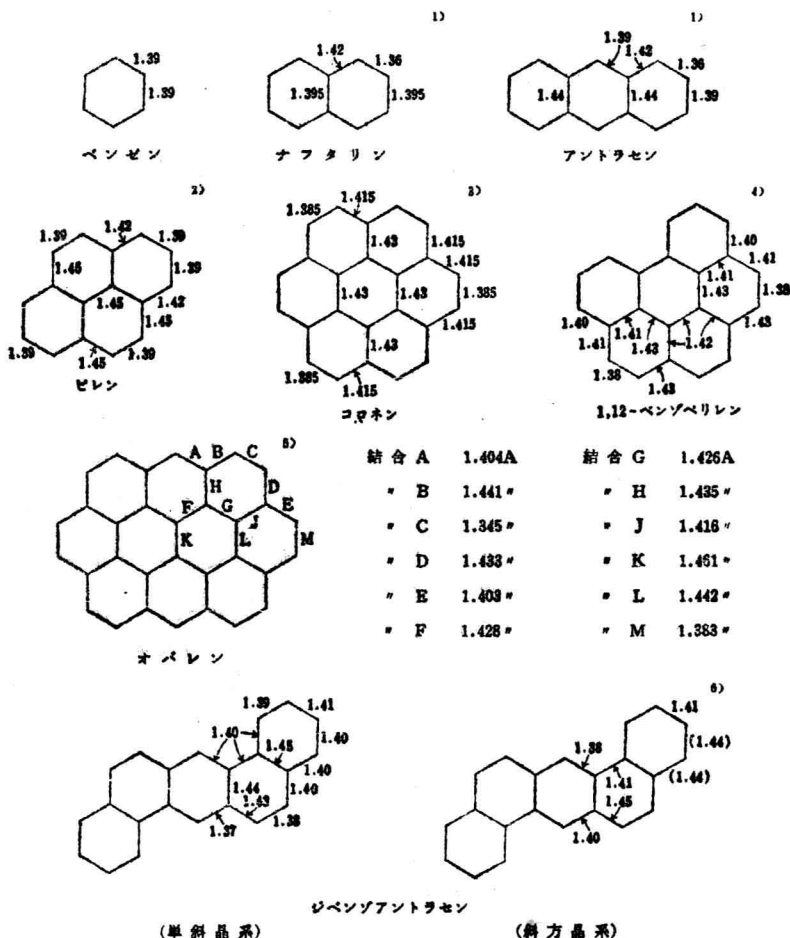


4.2 多核芳香族炭化水素の結合距離¹⁾

縮合多環炭化水素の炭素-炭素結合距離は化合物によって、またその位置によって変化する。性質および反応性と密接な関係がある。ダイヤモンドやパラフィンの C-C 単結合は

1) G. M. Badger, "Structures and Reactions of Aromatic Compounds", p. 161, Cambridge Univ. Press (1954); C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", p. 177, Cornell Univ. Press (1953).

1.54 Å であり、エチレンの単純二重結合は 1.34 Å である。芳香環の C-C 結合は混成結合であるから、単結合と二重結合の中間の値をもっている。あるものは短く二重結合に近いものがあり、短いものほど反応性に富んでいる。多環炭化水素の結合距離は、X線的研究により求められているが、その一部をつぎに示す。

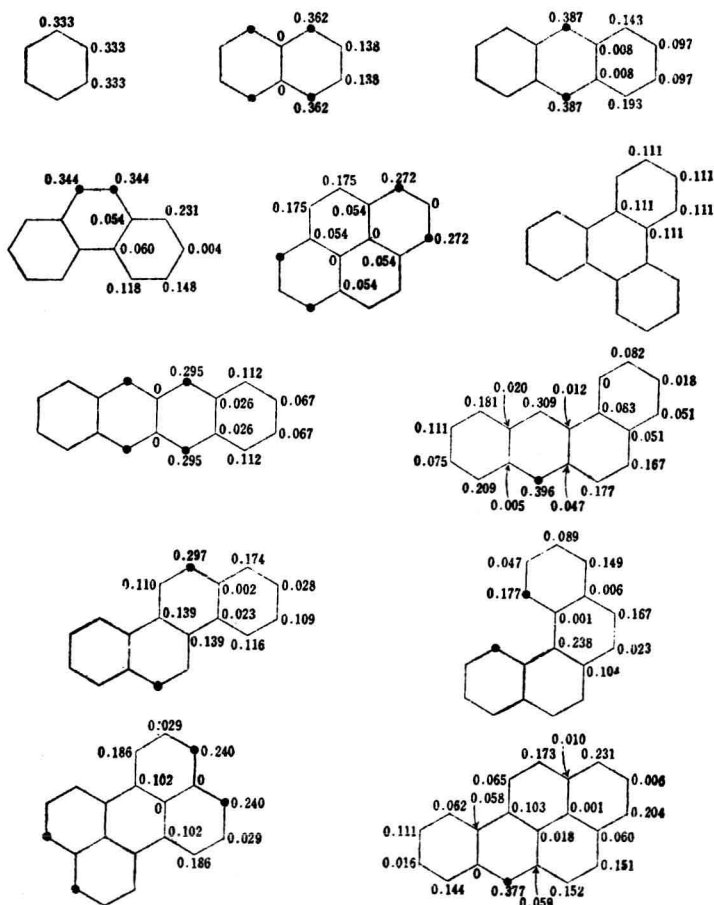


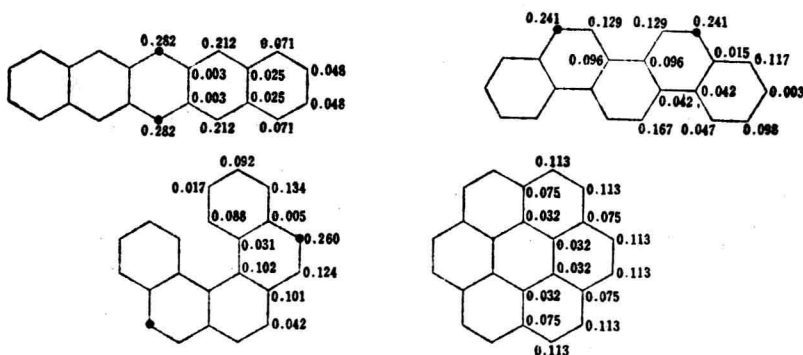
- 1) S. C. Abraham, J. M. Robertson, J. G. White, *Acta Cryst.*, 2, 233, 238 (1949); 3, 251 (1950).
 2) J. M. Robertson, J. G. White, *J. Chem. Soc.*, 1947, 358. 3) J. M. Robertson, J. G. White, *J. Chem. Soc.*, 1948, 607. 4) J. G. White, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1398. 5) D. M. Donaldson, J. M. Robertson, *Nature*, 184, 1002 (1949). 6) J. M. Robertson, J. G. White, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1001; J. M. Robertson, *Acta Cryst.*, 1, 101 (1948).

これらの結合距離と二重結合性, 結合次数 (bond order) の関係が縮合多環炭化水素の構造および化学反応性研究の重要な手がかりとなっている¹⁾.

4.3 多核芳香族炭化水素の電子密度

分子軌道法により各炭素の電子密度を計算し, 各炭素位置の化学反応性を説明し予想することができる. つぎの図は福井¹⁾らの計算結果を示したものである. ●印はもっとも電子密度の高いところを示す.





福井らはこれらの化合物の置換反応経過の考察にもとづいて遷移状態付近において起こるべき電子移動に関連して、反応に際して特に重要な役割をはたす分子軌道をフロンティア軌道 (frontier orbital), その軌道の電子をフロンティア電子 (frontier electron) と名づけた。フロンティア軌道は求電子的置換に際しては最高被占軌道, 求核的反應に際しては最低空軌道, ラジカル的反應においては最高被占軌道と最低空軌道に対応する分子軌道であるとし、このフロンティア電子密度で求電子的, 求核的, ラジカル的配向を論じ、実験結果とよく一致することを示した。また付加反応についても考察を行なっている。また縮合多ベンゼン環炭化水素の発ガン (癌) 性に関しても論及している²⁾。

4.4 多核芳香族炭化水素の分離

コールタールの 300~500° の留分には、約 50 種類の多核芳香族炭化水素の存在が認められ、適当な方法で分離することができる。たとえば、希硫酸および希カセイソーダで洗浄した 370~390° で留出するコールタール 2.4kg に同量のナフサ (bp 140~180°) を加え、160° に加熱して金属ナトリウム 300g を加え、3 時間加熱しながらかきまぜる。粉状の析出物をろ過しトルエンでよく洗って水で分解する。この部分から約 800g のテトラヒドロフルオランテンが得られる。ナトリウム化合物を分離した油から、溶媒を留去し減圧分留を行なうと、約 700g の主留分が得られ結晶化する。トルエンから 2 回再結晶して純ビレン 150g が得られる²⁾。

(前頁文献) 1) G. M. Badger, "Structures and Reactions of Aromatic Compounds", p. 165, Cambridge Univ. Press (1954).

1) 福井謙一, 米沢貞次郎, 永田親義, 新宮春男, *J. Chem. Phys.*, 20, 722 (1952); 22, 1433 (1954); *Bull. Chem. Soc. Japan*, 27, 423 (1954). 2) 福井謙一, 永田親義, *化学の領域*, 10, 373 (1956). 3) O. Kruber, *Ber.*, 84, 84 (1931).

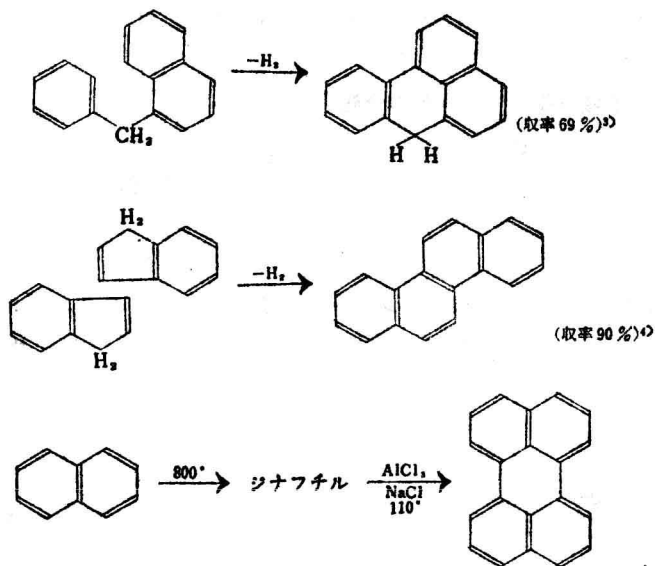
石炭, タールなどを高温 (約 450°), 高压で水素添加した場合, 各種の多核芳香族炭化水素, ビレン, ジヒドロビレン, メチルビレン, ジメチルビレン, ベンゾペリレン, コロネンなどが得られる。コールタールの bp 300° 以下の部分を除き 520° , 70 気圧で 0.6 % の鉄粉, 0.9 % の塩酸の存在で水素添加する。生成物の $420\sim 460^{\circ}$ の留分からクリセンが析出する。ベンゼンから再結晶して純クリセンが得られる。収量はこの留分の約 20 % に相当する¹⁾。コールタールの分留, 結晶化ではクリセンは得にくく, 水素添加はタールの精製法としてもちいられていることになる。

4.5 多核芳香族炭化水素の合成

コールタール, 石油タール, 水添タール中に多くの多核芳香族炭化水素がみだされているが, 大部分のものは少量しか分離精製できないので, 合成法によっている。

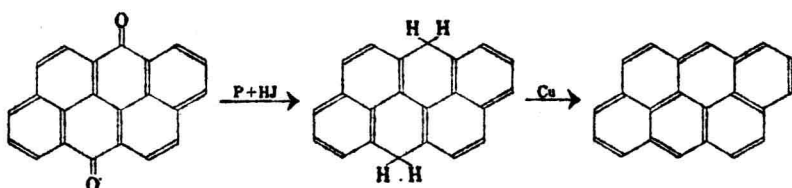
4.5.1 熱縮合反応

低分子炭化水素を高温に加熱した反応管のなかをとおして多核炭化水素とする方法であり, 1-ベンジルナフタリンからベンゾアントレンを, インデンからクリセンが好収率で得られる。ナフタリンは 800° でジナフチルを生成するが, これを塩化アルミニウム-食塩で 110° に加熱し脱水素縮合でペリレンを生成する²⁾。

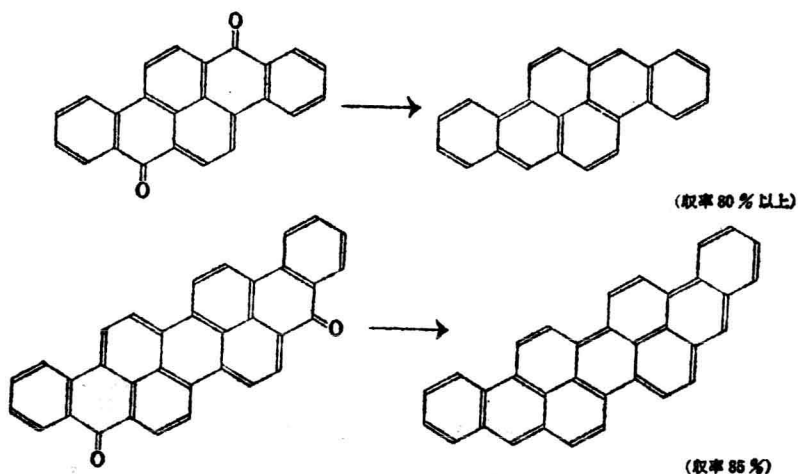


4.5.2 キノンの還元

縮合多ベンゼン環キノンは、建築染料として製造され、研究も多いのでこれらを原料として還元し、生成するヒドロ化合物はこれを銅粉と加熱して脱水素して目的の炭化水素を得る方法がある¹⁾。たとえばアントアントロン 4g を赤リン 2g とヨウ化水素酸 ($d=1.7$) 80cc とを8時間、190~200° に加熱し、生成したジヒドロアントアントレンをベンゼンで溶取し、ジヒドロ化合物は銅粉と 20mm Hg, 500° に加熱すると脱水素反応によりアントアントレンとなり昇華する。



また多環キノンを亜鉛末乾留して直接対応する多環炭化水素とする方法もある。普通の亜鉛末乾留では収率がわるいが、キノン1部、食塩1部、塩化亜鉛5部、亜鉛末1部を210~280° に融解し、冷後塩酸に溶解し、生成した炭化水素を炭酸ガス気流中で昇華させると、80%以上の収率でキノンに対応する炭化水素が得られる²⁾。

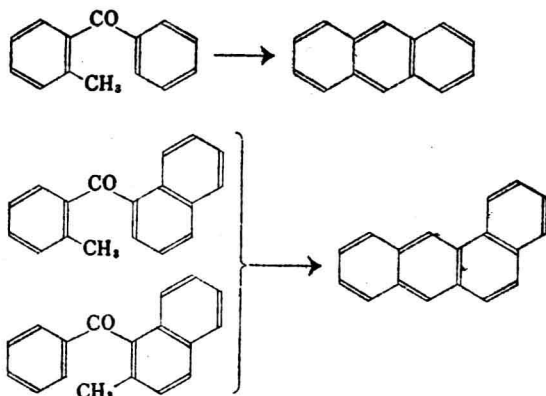


(参考文献) 1) I. G., D. R. P., 699,805 (1934).

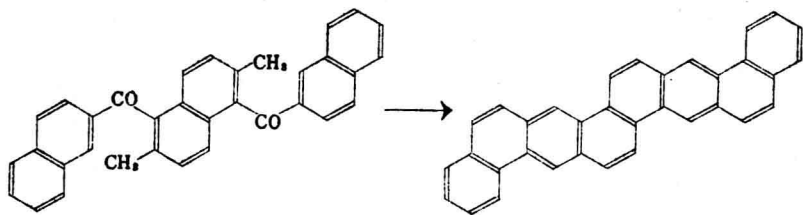
2) P. Roell, D. R. P., 586,878 (1980) (次頁へ)

4.5.3 Elbs 反応¹⁾

オルト位にメチル基を有するシアリールケトンを高温に加熱すれば、水がとれ環化して芳香族化合物を生成する。多核芳香族炭化水素の合成法として重要な反応であり、Elbs 反



応とよばれている。加熱温度は $400\sim 450^\circ$ であり、収率は $10\sim 50\%$ でよいとはいえないが、操作が簡単であるから広くもちいられる。ある場合、亜鉛末、銅粉などを加えることがある。原料のケトンはいソイルクロリドの縮合によるか、アリールニトリルとハロゲン化アリールマグネシウムの反応によって合成する。o-トルオイル-1-ナフタリン、o-ペンゾイル-1-(2-メチルナフタリン) はともにベレゾ [a] アントラセンを生成するが、ナフタリンの β 位への反応である前者の方が反応しやすく、収率も良好である。ジケトンも



(前頁より) [Friedl., 19, 930]; F. Kuhrmann, D. R. P., 608,135 (1932) [Friedl., 20, 1430]; F. Kuhrmann, P. Nawiaskey, O. Grosskinsky, D. R. P., 637,256; 638,002 (1933) [Friedl., 23, 1125]. 3) C. Wulff, E. Roell, A. Krause, D. R. P., 594,564 (1932) [Friedl., 20, 1399]. 4) C. Wulff, M. Treppenhauer, D. R. P., 596,191 (1932) [Friedl., 20, 1430].

(前頁文献) 1) R. Scholl, K. Meyer, Ber., 67, 1229 (1934). 2) E. Clar, Ber., 72, 1645 (1939).

1) L. F. Fieser, "Organic Reactions", Vol. 1, p. 129 (1945); G. M. Badger, "Structures and Reactions of Aromatic Compounds", p. 323, Cambridge Univ. Press (1954).