

## フェナントレンの化学 第2報

1-ニトロソフェナントロトリアゾールの脱酸素  
によるデヒドロフェナントレンの生成

堀 卓也\* 安田 伍朗\* 井上 真一\*

## Phenanthrene Derivatives No.2

## The Formation of Dehydrophenanthrene on 1-Nitrosophenanthrotriazole

Takuya HORI, Goro YASUDA, shin-ichi INOUE

われわれは今まで前駆体として使用されたことのない、1-ニトロソフェナントロトリアゾール〔Ⅲ〕を使い、デヒドロフェナントレン〔Ⅳ〕中間体の確認を試み、テトラフェニルシクロペンタジエノンで捕捉すると、相当する化合物、1,2,3,4-テトラフェニルトリフェニレン〔Ⅴ〕を得た。デヒドロベンゼン発生に前駆体として使用された1-ニトロソトリアゾール環からアリーの生成が一般的なものであり、デヒドロフェナントレン発生にも使用されることをみつけたので報告する。

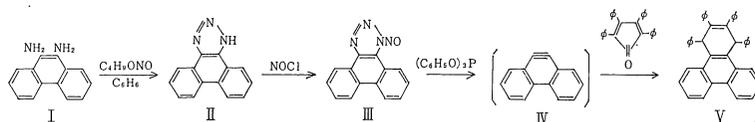


Fig1. The Formation of Dehydrophenanthrene

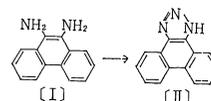
## 1 緒言

デヒドロフェナントレン〔Ⅳ〕については、9-クロロフェナントレンと有機リチウム化合物<sup>1)</sup>、9-リチオ10-フェノキシフェナントレンの加熱<sup>2)</sup>、9-フルオロフェナントレンとブチルリチウム<sup>3)</sup>、1-アミノ9,10トリアゾールフェナントレンと四酢酸鉛など各種前駆体より合成が行われ、アントラセン、フラン、テトラフェニルシクロペンタジエノンのような捕捉剤を使い相当する化合物を得ている。われわれは今まで使用されたことのない1-ニトロソフェナントロトリアゾール〔Ⅲ〕を前駆体として、亜リン酸トリフェニルで脱酸素、続く脱窒素で生ずるデヒドロフェナントレンをテトラフェニルシクロペンタジエノンで捕捉し、予想された化合物、1,2,3,4-テトラフェニルトリフェニレン〔Ⅴ〕を得た。デヒドロベンゼンの前駆体として使用された1-ニトロソトリアゾール環からのアリーの生成が一般的なものであり、フェナントレンの場合にも適用できることが確認された。

## 2. 実験

(2-1)フェナントロトリアゾール<sup>4)</sup>〔Ⅱ〕

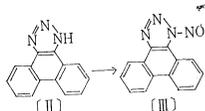
ベンゼン(100ml)中の塩酸ジアミノフェナントレン<sup>5)</sup>〔Ⅰ〕7.4g(0.0311mol)と無水酢酸ナトリウム2.5g(0.0309mol)<sup>6)</sup>の還流混合物に、45分かかって、亜硝酸ブチル5.0mlを加える。1時間半後、混合物を冷やし、石油エーテル(b.P.30~50°C)でうすめる。その結晶を集め、温かい希水酸化ナトリウム液で抽出する。抽出液を酢酸で中和することにより、やや白色がかった結晶を得る。収量1.62g 収率24.9% 融点285~288°C(文献融点<sup>7)</sup>294~298°C, 306°C)

(2-2)1-ニトロソフェナントロトリアゾール<sup>8)</sup>〔Ⅲ〕

ナス形フラスコに塩酸(60ml)と硝酸(20ml)を入れ塩化ニトロシルを発生させる。発生した塩化ニトロシルを導入管で四塩化炭素中に拡散してあるフェナントロトリアゾール(1g)の懸濁液の中へ導びく、2時間後結晶を集める。収量1,135g 収率95% 融点300°C以上色は

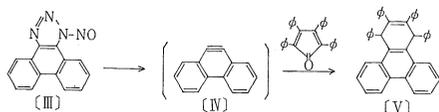
\*応用化学科

フェナントロトリアゾールにくらべ、やや濃い乳白色。



### (2-3)デヒドロフェナントレン〔IV〕の発生及び1.2.3.4-テトラフェニルトリフェニレン〔V〕の生成

三つ口フラスコに滴下ロート、窒素導入管、窒素排出口を取り付け、ベンゼン (10ml)・テトラフェニルシクロペンタジエノン0.21g (0.00058mol) 1-ニトロソフェナントロトリアゾール0.2g (0.00087mol) を入れよく攪拌する。次に滴下ロートより亜リン酸トリフェニル0.5g (0.00162mol) を注意深く滴下していく。24時間後結晶を集め、石油エーテル(b.P.30~60°C) ベンゼンで5回洗浄する。収量0.150g 収率34.2%融点290~298°C (文献値<sup>10)</sup>292~293°C)



### 3. 結果及び考察

前報<sup>5)</sup>で合成した塩酸ジアミノフェナントレンを出発原料としてフェナントロトリアゾールの合成をまず行い文献よりいくらか融点の低い結晶が得られた。続くN-ニトロソ化反応については亜硝酸ナトリウムや塩化ニトロシルを使ってニトロソ化する方法があるが、われわれは、塩酸と硝酸とからの簡単な方法でニトロソ化を行い、良収率で1-ニトロソフェナントロトリアゾールを得た。その赤外吸収スペクトルはN-NOに帰属される領域<sup>11)</sup>(1430~1500 $cm^{-1}$ )で新しいピークが表われた。また他の文献<sup>12)</sup>では、N-NOを1387 $cm^{-1}$ に帰属しているが、そこにも新しいピークが表われた。トリアゾール環上のニトロソ基がどちらのピークに帰属されるか結論はでなかったがLiebermann試験を行い陽性であることによりニトロソ化は進んだものとしてデヒドロフェナントレンの発生を行った。テトラフェニルシクロペンタジエノンを捕捉剤として1.2.3.4-テトラフェニルトリフェニレンが合成された。いくぶん融点に巾があるが、その赤外吸収スペクトルは1450,1200,990,760,750,720 $cm^{-1}$ と非常に吸収の少ないチャートとなり、対象の良い物質が生成したことが予想される。文献<sup>10)</sup>どおり、濃硫酸で紫色に発色し目的物質ができていることを確認した。

われわれは新しい前駆体として1-ニトロソフェナントロトリアゾールを選んだがデヒドロベンゼンで使われた前駆体を応用すればいろいろのものが考えられる。前報で報告した一置換体からもデヒドロフェナントレンを生成し今回合成したものとの一致をみるつもりである。

最後に本研究に協力された、加藤悟実君・小泉哲君に謝意を表わします。

### 4. 文献

- 1) R.Huisgen, J.Sauer, und A.Hauser *Chem. Ber.*, **91**, 2366, (1958) S. Huisgen, W. Mack, and L.Möius *Tetrahedron*, **9**, 29, (1960)
- 2) G.wittig, W.Uhlenbrock *Chem. Ber.*, **95**, 1692, (1962)
- 3) フィザー最新有機化学 丸善 P9
- 4) J. W. Barton, A. R.Grinharn, *J.Chem. Soc., Parkin I* **1972** 634
- 5) 堀 卓也, 安田伍朗 愛知工大研報 **8** 39 (1973)
- 6) *Org.Syn.*, coll.vol. II 108
- 7) R. Epsztein, *Bull. Soc. Chim. belges.*, 1957, **66**, 438.
- 8) J.I.G. Cadogan, J.B. Thomson, *Chem. Comm.*, 770 (1969)
- 9) S.A.Sandler, *Organic Functional group Prepration*, Academic. Press, (1968) P424.
- 10) W.Dilthey, S.Henkels, und A.Schaefer, *Chem. Ber.*, **71**, 974 (1938)
- 11) 中西香爾 赤外線吸収スペクトル 南江堂(昭和40年) P.54
- 12) C.G. Overberger, J .P.Anselme, *J. Org.Chem.*, **28**, 592 (1963)
- 13) 杉山 登 有機化合物の微量確認法・培几館(昭和41年) P.170

