

ノ ー ト

1,4-ビス(フェナントロ [9,10-d] イミダゾール-2-イル)  
ベンゼン誘導体の合成とそのクロミズム

安田 伍朗・井上 真一・堀 卓也

Synthesis and Chromotropic Properties of  
1,4-Bis (phenanthro<sup>\*</sup>[9,10-d]<sup>\*</sup>imidazol-2-yl)  
benzene Derivatives

Goro YASUDA, Shinichi INOUE and Takuya HORI

A new bislophine derivatives was prepared on ferricyanide oxidation of 1,4-bis (phenanthro [9,10-d] imidazol-2-yl) benzene. This compound shows not photochromism but piezochromism.

1. 緒 言

2,4,5-トリフェニルイミダゾール(ロフィン)(1)の酸化生成物は光照射, 加熱, 加圧により, それぞれホトクロミズム, サーマクロミズム, ピエゾクロミズムを示すことが良く知られている。この可逆の色調現象は, 二量体ラジカル平衡の移行に由来していることが報告されている<sup>1)</sup>。また, その二量体の構造についても, 詳細に調べられている<sup>2)</sup>。ロフィンを光照射すると, 2-フェニルフェナントロ [9,10-d] イミダゾール(2)が好収率で得られるが<sup>3)</sup>, (2)の酸化生成物はサーマクロミズムとピエゾクロミズムを示すが, 固体および溶液中でホトクロミズムは示さない事が報告されている<sup>4)</sup>。これはロフィンの4,5位のフェニル環が光環化してフェナントロ環になったことを原因にあげている。

一方, 1,4-ビス(4,5-ジフェニルイミダゾール-2-イル)ベンゼン(3)の酸化生成物(4)のホトクロミズムとサーマクロミズムの報告がある<sup>5)</sup>。そこで(3)の4,5位のフェニル環が環化した1,4-ビス(フェナントロ [9,10-d] イミダゾール-2-イル)ベンゼン(5)の酸化生成物(6)の合成と, そのクロミズムについて検討した。

2. 実 験

2.1 1,4-ビス(フェナントロ [9,10-d] イミダゾール-2-イル)ベンゼン(5)の合成

Davidson らの方法<sup>6)</sup>に準じ, フェナントラキノン2.08

g (0.01mol), テレフタルアルデヒド0.7g (5.2mmol), および酢酸アンモニウム12gを氷酢酸200mlに溶かし, 1時間加熱還流する。冷却後1lの氷水にあげ, 析出物をろ過し, エタノールで再結する。収量2.0g 収率75.3% mp460° (454°C)<sup>7)</sup>。

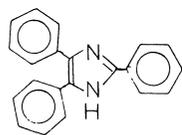
2.2 (5)の酸化反応

99%エタノール50mlに(5)0.5g (1mmol) KOH 6gを溶かし, 冷暗所で1% K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>水溶液2.25mlを4時間かけて滴下する。溶液の色は黄一青一青緑色にかわる。滴下後さらに1時間攪拌を続ける。得られた深緑色溶液中の固体をろ過し, 水洗して, 風乾すると, 緑色固体(6)が得られる。収量0.4g。

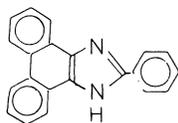
なお, 溶液は暗所に保存すれば, 黄色であるが, 光があたると, 黄一緑一青色へと変化する。

3. 結果および考察

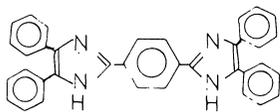
まず, 固体のホトクロミズムについて検討した。(4)と(6)を並べ, 光照射すると, (4)の表面が黄色から緑色に変化する。(6)は変化せず緑色のままであった。次に溶液中でのホトクロミズムについて検討した。ベンゼンを加えると(4)は緑色に, (6)は青緑色に変色した。光照射で, いずれも色がうすくなり, 暗所で放置しておくとう黄色となる。そのまま, ベンゼンが蒸発するまで放置すると, 両者とも黄色固体が残った。ふたたび, ベンゼンを加えた時, (4)は緑色となるが, (6)は黄色のままで, 一部溶解し



(1)



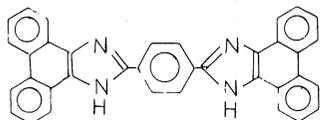
(2)



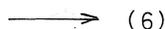
(3)



(4)



(5)



(6)

ない。

ロフィンの酸化生成物はピエゾクロミックな化合物で、二量体A, B, Cの混合物であり、酸化生成物をベンゼン-n-ヘキサンで再結晶するとホトクロミックなAが、ベンゼン中で還流すると、ホトクロミックなBと、サーモクロミックなCが得られると報告されている<sup>2)</sup>。そこで(6)について同様に、ベンゼン-n-ヘキサンでの再結晶と、ベンゼン中での還流を行った、いずれも、黄色結晶を得たが、ホトクロミックな化合物ではなかった。(3)のベンゼン溶液を光照射しながらTLCを取ると(5)が生成する。(4)の光照射中にも、部分的に光環化が起ると考

えられる。完全な光環化反応が起れば(4)は(6)に移行し、ホトクロミズムを示さないことになる。4,5-位のフェニル環とホトクロミズムには相関があり、ラジカル、共役系の長さ以外に、フェニル環が結晶構造に影響を及ぼす物理的原因等も考えられる。(6)はTLCで数スポットがあらわれるが、そのいずれにもホトクロミックな化合物はなかった。(6)は加圧により緑色より暗緑色に変化し、暗所で、もとにもどることより、ピエゾクロミックな化合物である。

#### 4. 文 献

- 1) 林 太郎・前田候子：日本化学雑誌，**90**，325(1969)  
K. MAEDA, and T. HAYASI: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 429 (1970)  
T. GOTO, H. TANINO and T. KONDO: *Chem. Letters* **1980**, 431.
- 2) H. TANINO, T. KONDO, K. OKADA and T. GOTO: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1474 (1972)
- 3) 永井洋一郎・境野芳子：日本化学雑誌，**90**，309(1969)  
J. L. COOPER and H. H. WASSERMAN: *Chem. Comm.*, **1969**, 200
- 4) Y. SAKAINO, H. KAKISAWA and T. KUSUMI: *J. Chem. Soc. Perkin I* **1975**, 2361
- 5) Y. SAKAINO: *J. Org. Chem.* **44**, 1241 (1979)
- 6) D. DAVIDSON, M. WEISS and M. JELLING: *J. Org. Chem.*, **2**, 319 (1975)
- 7) B. KRIEG and G. MANECKE: *Z. Naturforsch.*, **22b**, 132 (1967)

(受理 昭和60年1月30日)