

# フェナントロ〔9, 10-d〕トリアゾールと ニトロクロルベンゼン類との縮合反応

安田 伍朗・井上 真一・堀 卓也

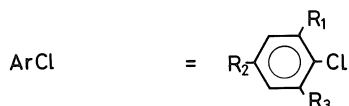
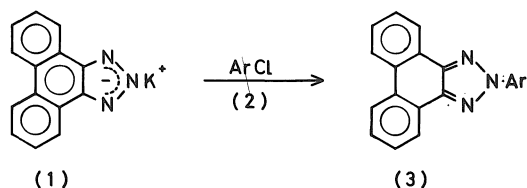
## CONDENSATION of PHENANTRO〔9, 10-d〕TRIAZOLE with NITROCHLOROBENZENES

Gorou YASUDA, Shinichi INOUE, and Takuya HORI

フェナントロ〔9, 10-d〕トリアゾールと2-ニトロクロルベンゼン, 2,4-ジニトロクロルベンゼン, 2,4,6-トリニトロクロルベンゼンとの縮合反応より, それぞれ 2-(2-ニトロフェニル)フェナントロ〔9, 10-d〕トリアゾール, 2-(2,4-ジニトロフェニル)フェナントロ〔9,10-d〕トリアゾール, 2-(2,4,6-トリニトロフェニル)フェナントロ〔9,10-d〕トリアゾールを得た。

### 1 緒 言

ベンゾトリアゾールは互変異性で存在するが窒素原子に置換基があると, 二つの異性体が得られる。縮合反応からは1N置換体が2N置換体にくらべて多く得られている。たとえばベンゾトリアゾールのアルキル化では1N-アルキル体が37~65%, 2N-アルキル体が23~33%で得られる。条件が激しいと1N体のみである<sup>1)</sup>。さらに5-ニトロベンゾトリアゾールのアルキル化でも, 2N体は得られていない<sup>2)</sup>。この傾向はニトロフェニル基についても見られる。すなわち, ベンゾトリアゾールと2-ニトロクロルベンゼンとの反応からは2.4 : 1,<sup>3)</sup> 2,4-ジニトロクロルベンゼンでは2.3 : 1, 2,4,6-トリニトロクロルベンゼンでは3 : 1で, いずれも1N体が多く得られている。5-ニトロベンゾトリアゾールと2,4-ジニトロクロルベンゼンとの反応では1N体のみ得られる<sup>4)</sup>。TANAKA等は1N体が2N体より多く得られることを1,2,3-トリアゾールのCNDO計算で導いている<sup>5)</sup>。フェナントロトリアゾールについても, その配向性を調べることは興味あるところである。ところがフェナントロトリアゾールは合成のむずかしさからか, その反応について調べられていない。そこでフェナントロトリアゾールのカリウム塩(1)とニトロクロルベンゼン(2)との縮合反応を行いフェナントロトリアゾールの配向性を調べた。



- a:  $R_1 = \text{NO}_2$ ,  $R_2 = R_3 = \text{H}$   
 b:  $R_1 = R_2 = \text{NO}_2$ ,  $R_3 = \text{H}$   
 c:  $R_1 = R_2 = R_3 = \text{NO}_2$

### 2 実 験

#### 2.1 フェナントロ〔9,10-d〕トリアゾールと2-ニトロクロルベンゼン (2a) の反応

フェナントロ〔9,10-d〕トリアゾールを濃水酸化カリウム水溶液に溶解させ, 活性炭を加え放冷後, 折出したリン片状結晶を乾燥して, カリウム塩(1)として使用した。

DMSO 5mlに, (2a) 0.31g(1.95mmol)を加え, 攪

拌還流すると、結晶が折出した。ベンゼンで再結すると収率56.6%, 融点 174~175° の黄緑色粒状結晶を得た。

## 2.2 フェナントロ [9,10-d] トリアゾールと2,4-ジニトロクロルベンゼン (2b) の反応

(2b) 0.39g (1.95mmol) を使用して 2.1と同様の操作より収率52.6%・融点 268~270°の黄色柱状結晶を得た。

## 2.3 フェナントロ [9,10-d] トリアゾールと2,4,6-トリニトロクロルベンゼン (2c) の反応

(2c) 0.48g (1.95mmol) を使用して 2.1と同様の操作より収率46.4%融点 300° の黄色針状結晶を得た。

## 2.4 9-アミノ-10-(2-ニトロフェニルアゾ) フェナントレン(4)から 2-(2-ニトロフェニル) ーフエナントロ [9,10-d] トリアゾール (3a) の合成

(4) 0.10g (0.29mmol) を室温で無水ピリジン1.5ml に溶かし、さらに無水クロム酸-ピリジンコンプレックス懸濁液 (無水クロム酸0.11g (1.1mmol) と無水ピリジン 2 mlより作る) を攪拌しながら加える。室温で5時間、ついで 100°Cで2時間攪拌させた後、多量の水へ注ぎ込み、折出する沈殿を集め、ベンゼンで再結すると、収率34.3%融点 176~177°Cの黄色粒状結晶を得た。

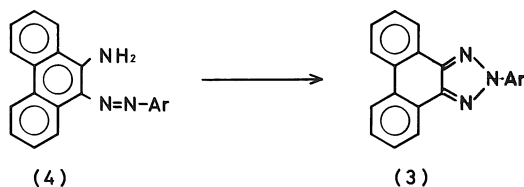


Table 1 Physical Properties

Compounds	Yield (%)	mp (°C)	Crystalform
3a	56.6	174-175	olivegreen powder
3b	52.6	263-290	Yellow needles
3c	46.4	300	Yellow needles

Table 2 Elemental Analysis Found. (Calcd.)

Compounds	C (%)	H (%)	N (%)
3a	70.79(70.58)	3.30(3.55)	16.72(16.46)
3b	62.21(62.34)	2.53(2.88)	18.12(18.18)
3c	55.75(55.82)	2.08(2.34)	19.36(19.53)

Table 3 Spectral Data

Compounds	I R (cm <sup>-1</sup> )				UVλ <sub>max</sub> nm (logε)	MS(M <sup>+</sup> , m/e)
3a	1605	1545	1345	1120	247.5(4.92)	340
3b	1590	1530	1340	835	247 (4.94)	385
3c	1610	1545	1340		244.5(4.59)	430

## 3 結 果

フェナントロ [9, 10-d] トリアゾールのカリウム塩 (1)とニトロクロルベンゼン (2a, 2b, 2c) から三種の化合物 (3a, 3b, 3c) を得た。3aに関しては、9-アミノ-10-(2-ニトロフェニルアゾ) ーフエナントレン(4)から別途合成した化合物との一致、およびそのスペクトルデータより、3b, 3c については同一の反応条件・反応状態とそのスペクトルデータより、2N置換体である。これは1,2,3-トリアゾールの場合と逆の配向が起った。

同様な条件で(1)とクロルベンゼン、ブロムベンゼン、3-ニトロクロルベンゼンと反応させたが原料回収に終わった。4-ニトロブロムベンゼンとの反応では、2N体を13.6%で得た。これはこの反応に *o*, *p*-電子吸引基によるフェニルカルボニウムイオンの安定化が必要である。このカルボニウムイオンはかさ高い為、1N位への立体障害が起り、2N位への選択的攻撃が起った。

## 4 文 献

- (1) F. R. BENSON, W. L. SAVELL, Chem. Revs. **46** 1 (1950)
- (2) O. L. BLADY, C. V. REYNOLDS, J. Chem. Soc. **1930** 2667
- (3) R. A. CARBONI, J. C. KAUER, J. E. CASTLE, H. E. SIMMONS, J. Am. Chem. Soc., **89** 2618 (1976)
- (4) M. KAMEL, M. I. ALI, M. M. KAMEL, Tetrahedron **23** 2863 (1967)
- (5) Y. TANAKA, S. I. MILLER, Tetrahedron **29** 3285 (1973)