α -ニトロナフタリンの光化学還元^{*1,*2}

(昭和 43 年 7 月 24 日 受理)

橋本 静信・加納 航治^{*3}

α -ニトロナフタリンをイソプロピルアルコール中、塩酸存在下、アントラキノ-2,6-ジスルホン酸ジナトリウム塩を増感剤として用い、高圧水銀灯を内部照射すると、 α -ナフチルヒドロキシルアミンが第 1 次還元生成物として得られ、ついでこれが塩酸と反応して 4-クロル-1-ナフチルアミンが生成した。4-クロル-1-ナフチルアミンは光照射により、かなり収率よく脱塩素化し、 α -ナフチルアミンが最終的に得られた。

1 緒 言

染料中間体として重要な芳香族アミン類は、対応するニトロ化合物の Béchamp 還元、硫化アルカリ還元等で合成されている。著者らはこれまで芳香族ニトロ化合物およびその関連化合物の新しい還元法とし、水素供与性溶媒中における光化学還元につき検討を行なっているが^{*2,1,2)}、今回は α -ニトロナフタリンのイソプロピルアルコール中における光化学還元を行ない、その反応過程の解明を目的として研究したので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

α -ニトロナフタリン：市販 1 級品をメタノールから再結晶したものを用いた。mp 60°C。 α -ナフチルヒドロキシルアミン：文献³⁾記載の方法により合成、精製した。mp 77.5~78.5°C。4-クロル-1-ナフチルアミン：文献⁴⁾記載の方法により合成、精製した。mp 96.5~97.5°C。その他の試薬はすべて市販特級品、または前報^{*2}に用いたものを使用した。

2.2 光化学還元

代表的反応例を次に示した。 α -ニトロナフタリン 0.5 mmol、濃塩酸 5 ml、およびアントラキノ-2,6-ジスルホン酸ジナトリウム塩 (AQ) 10 mg をイソプロピルアルコール (IPA) にて 250 ml に希釈した溶液を反応フラスコに入れ、系内を脱気、窒素置換後、IPA の沸点下、高圧水銀灯 (130 W) を内部照射した。反応時間ごとに窒素圧を利用して反応液を採取、このものを分析用試料とした。

2.3 生成物の確認

生成アミン (α -ナフチルアミンおよび 4-クロル-1-ナフチルアミン) の確認は、薄層クロマトグラフィー (シリカゲル：洞海化学社製 Q 22、展開剤：2% 塩酸水) を行ない、 R_f 値 0.27 (4-クロル-1-ナフチルアミン) および 0.43 (α -ナフチルアミン) 付近のスポットを水にて溶出、この溶液に少量のカセイソーダ水溶

液を加えた後、ベンゼン抽出し、ベンゼン留去後、それぞれのアミンの融点を測定することにより行なった。また同時に生成アミンのペーパークロマトグラフィー (東洋濾紙 No. 50 使用、展開剤：4:1=n-ブタノール：濃塩酸、発色法；ジアゾ化後、1-ナフトール-4-スルホン酸ナトリウムとカップリングさせることによるアゾ色素の形成) を行ない、 R_f 値、発色後の色調を既知試料のそれと比較した。各種アミンの R_f 値、アゾ色素の色調、およびアゾ色素の 20% ピリジン水溶液中での可視部最大吸収波長 (λ_{max}) を次に示す； α -ナフチルアミン：0.78~0.79、赤紫色、520 m μ 、4-クロル-1-ナフチルアミン：0.85~0.87、赤橙色、520 m μ 。

光化学還元により生成する α -ナフチルヒドロキシルアミンの確認は、その紫外部吸収スペクトルを測定することにより行なった。標準の α -ニトロナフタリン、 α -ナフチルヒドロキシルアミン、4-クロル-1-ナフチルアミンおよび α -ナフチルアミンの紫外部吸収スペクトルを図 1 に示した (日立 124 型分光光度計使用)。

図 1 紫外部吸収スペクトル (IPA 溶液)

—: α -ニトロナフタリン, ---: α -ナフチルヒドロキシルアミン
: α -ナフチルアミン, - · - ·: 4-クロル-1-ナフチルアミン

2.4 α -ニトロナフタリンの定量

α -ニトロナフタリンは柳本製作所製 PA-102 型交直両用ポーラログラフィーにより、その直流ポーラログラフィー (vs. SCE) を行ない、その還元波 ($E_{1/2} = -0.57$ V) の波高を測定し、定量した。測定試料の pH およびイオン強度はフタル酸水素カリウム-水酸化ナトリウム緩衝溶液にて常に一定にした (pH=5.5, $\mu=0.12$)。

2.5 生成アミンの定量

前報^{*2}と同じ方法により行なった。ただしアゾ色素のペーパー

*1 この報文を「芳香族ニトロ化合物およびその還元中間生成物の光化学還元に関する研究 (第 5 報)」とする。

*2 前報 (第 4 報), 橋本静信, 加納航治, 砂本順三, 工化, 71, 864 (1968)。

*3 Shizunobu HASHIMOTO, Koji KANO 同志社大学工学部工業化学教室：京都市上京区烏丸今出川。

1) S. Hashimoto, J. Sunamoto, H. Fujii, K. Kano, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 1249 (1968)。

2) 橋本静信, 藤井宏紀, 砂本順三, 工化, 70, 316 (1967)。

3) R. Willstätter, H. Kubli, *Ber.*, 41, 1936 (1902)。

4) H. H. Hodgson, D. Bailey, *J. Chem. Soc.*, 1948, 1186。

クロマトグラフィー展開溶媒には8%アンモニア水を用いた。

3 結果および考察

α -ニトロナフタリンおよび α -ナフチルヒドロキシルアミンの光化学還元条件および結果を表1に示した。

表1 反応条件および生成アミン

No.	出発物質 (mmol)	添加物 濃塩酸 (ml)	AQ (mg)	生成アミン (最大収率 %) ^{c)}
1	α -ニトロナフタリン(0.05) ^{a)}	—	—	α -ナフチルヒドロキシルアミン
2	α -ニトロナフタリン(0.5) ^{a)}	5	—	4-クロル-1-ナフチルアミン(19.3), α -ナフチルアミン(11.7)
3	α -ニトロナフタリン(0.5) ^{a)}	5	10	4-クロル-1-ナフチルアミン(22.8), α -ナフチルアミン(15.9)
4	α -ナフチルヒドロキシルアミン(0.5) ^{a)}	—	—	未知物質 ^{d)}
5	α -ナフチルヒドロキシルアミン(0.25) ^{a)}	5	—	4-クロル-1-ナフチルアミン(25.0), α -ナフチルアミン(17.0)
6	α -ナフチルヒドロキシルアミン(0.5) ^{b)}	5	—	4-クロル-1-ナフチルアミン(30.0)

a) すべて出発物質、塩酸、AQ等の混合物をIPAにて250mlに希釈し、窒素雰囲気中IPAの沸点下で高圧水銀灯(130W)を内部照射した。

b) 本反応に限り暗黒下で反応した(窒素雰囲気中IPAの沸点下)。

c) α -ニトロナフタリン初濃度に対する収率。

d) 505m μ に可視部最大吸収を有する化合物であり、ジアゾ化、NW酸ナトリウムとのカップリング反応に対し陰性であった。

3.1 α -ニトロナフタリンの光化学還元

α -ニトロナフタリンのIPA中での光化学還元生成物は、塩酸共存下の反応では、4-クロル-1-ナフチルアミンおよび α -ナフチルアミンの2種類であり、他の第一級アミンは全く生成しなかった。

表1のNo.2およびNo.3の反応条件下では、4-クロル-1-ナフチルアミンの生成には誘導期は存在しなかったが、 α -ナフチルアミンの生成には約60分の誘導期が認められた。No.3の反応における原料減少およびアミン生成曲線を図2に示した。図2より明らかなように、 α -ニトロナフタリンは見かけ上0次で減少し、反応開始後120分では全くポーラログラム上にその還元波は認められなかった。しかし4-クロル-1-ナフチルアミンおよび α -ナフチルアミンの生成は、 α -ニトロナフタリンが完全に消失した後においても明らかに認められた。この結果は、 α -ニトロナフタリンから4-クロル-1-ナフチルアミンを生成するのに中間体Aを経、また α -ナフチルアミンの生成に誘導期が見られることから、 α -ナフチルアミンの生成にも中間体Bが存在することを示

図2 α -ニトロナフタリンの光化学還元(表1のNo.3)

○: α -ニトロナフタリン, ●: 4-クロル-1-ナフチルアミン
●: α -ナフチルアミン

すものと思われる。

ニトロベンゼンをIPA中、窒素雰囲気下、その $n \rightarrow \pi^*$ 吸収に相当する波長の紫外線を照射すると、第1次還元生成物としてフェニルヒドロキシルアミンが生成することはすでに知られている^{1,5)}。本研究の反応においても、 α -ニトロナフタリンの第1次還元生成物は、フェニルヒドロキシルアミンに対応する α -ナフチルヒドロキシルアミンと考えられる。そこで α -ニトロナフタリンのIPA溶液に紫外線を照射し、紫外外部吸収スペクトルの経時変化および第一級アミン類の生成の有無を調べた(表1のNo.1)。結果を図3に示す。紫外線照射後、 α -ニトロナフタリンの特性吸収である330m μ の吸収が減少し、かわって235m μ および270~300m μ の吸収が次第に大となった。図1の標準 α -ナフチルヒドロキシルアミンのIPA溶液におけるスペクトルと比較すると、本反応における生成物とよく類似しており、 α -ニトロナフタリンの光還元における第1次還元生成物(中間体A)は、 α -ナフチルヒドロキシルアミンと思われる。このものが系内の塩酸と反応して4-クロル-1-ナフチルアミンを生ずるものと推測される。一方、本反応においては α -ナフチルヒドロキシルアミン以外のアミン類は全く検出されなかった。

芳香族ニトロ化合物

の一般的な還元では、その第1次還元生成物はニトロソ化合物であり、その点、ニトロベンゼンおよび α -ニトロナフタリンの光化学還元は特異的であり興味もたれる。また複素環化合物である4-ニトロピリジン *N*-オキシドの窒素雰囲気下、IPAまたはエタノール中、あるいは酸素存在下、グリセリン中での光還元反応においても第1次還元生成物

図3 α -ニトロナフタリンの光化学還元(表1のNo.1)

測定は採取した試料1mlをIPAにて10mlに希釈し、日立124型分光光度計により行なった

はヒドロキシルアミン体(4-ヒドロキシルアミノピリジン *N*-オキシド)であると報告されている^{6,7)}。Hurleyら⁷⁾は、ニトロベンゼンのIPA中での光還元でフェニルヒドロキシルアミンの生成する反応は次のように進行するものと考えており、 α -ニトロナフタリンまたは4-ニトロピリジン *N*-オキシドの場合も同様に説明され得るものであろう。

5) R. Hurley, A. C. Testa, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4330 (1966).

6) C. Kaneko, S. Yamada, I. Yokoe, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 4729.

7) N. Hata, E. Okutsu, I. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1767 (1968).

中間体 A は α -ナフチルヒドロキシルアミンであると推論したが、このことをさらに確かめ、また α -ナフチルアミンの生成の中間体 B を明らかにするため、 α -ナフチルヒドロキシルアミンの塩酸-IPA 溶液の光反応および暗黒下での反応を試みた。

3.2 α -ナフチルヒドロキシルアミンの光反応および暗黒下での反応

α -ナフチルヒドロキシルアミンの IPA 溶液 (塩酸, AQ 添加せず) に紫外線を照射すると (表 1 の No. 4), 反応液は次第に赤色に変化し, その可視部吸収スペクトルの経時変化を測定すると, 505 m μ に分子吸光係数のかなり大きい極大吸収が現われた。またスペクトルには 390 m μ に等吸収点が認められた。この 505 m μ に極大吸収を有する化合物はその分子内に $-N=N-$ 結合を有するものと思われるが, まだ十分確認されていない。本反応においては第一級アミン類は全く生成しなかった。

一方, α -ナフチルヒドロキシルアミンの塩酸-IPA 溶液を暗黒下に反応させると (表 1 の No. 6), 生成アミンは 4-クロル-1-ナフチルアミンのみであり, 2-クロル-1-ナフチルアミンあるいは α -ナフチルアミンは全く検出されなかった。4-クロル-1-ナフチルアミンの最大収率は反応開始後 45 分における 30% であった。本反応はフェニルヒドロキシルアミンのアルコール溶液の塩酸存在下での反応により, p -アミノフェノール, p -アルコキシアニリン, アニリン以外に p -クロルアニリンが生成するいわゆる Bamberger 反応⁸⁾ と類似しているが, α -ナフチルヒドロキシルアミンの反応では生成物が多岐にわたらず, 4-クロル-1-ナフチルアミンのみであり, フェニルヒドロキシルアミンの反応^{8,4)} とは若干異なった。

α -ナフチルヒドロキシルアミンの塩酸-IPA 溶液に紫外線を照射すると (表 1 の No. 5), 生成アミンは 4-クロル-1-ナフチルアミンおよび α -ナフチルアミンの 2 種類であった。 α -ナフチルヒドロキシルアミンの反応はかなり速く, 温度を室温から IPA の沸点に上げるまでに大部分反応し, 4-クロル-1-ナフチルアミンを生じた。一方, α -ナフチルアミンは α -ニトロナフタリンからの反応と同様に, 約 15 分の誘導期が存在し, しかも光の照射により始めて生成することより, α -ナフチルアミンは 4-クロル-1-ナフチルアミンの光脱塩素化反応により生成するものと思われ, 中間体 B は 4-クロル-1-ナフチルアミンであると推測される。

以上の結果は, α -ニトロナフタリンの塩酸-IPA 溶液中での光還元における第 1 次還元生成物は, α -ナフチルヒドロキシルアミン (中間体 A) であり, このものが塩酸と反応し 4-クロル-1-ナフチルアミン (中間体 B) を生成, 4-クロル-1-ナフチルアミンの光脱塩素化により α -ナフチルアミンを生成するものであることを示唆する。

ただし, 塩素化ナフチルアミンの生成には上記以外の反応も考えられる。すなわち Letsinger ら⁹⁾は, ニトロベンゼンの濃塩酸溶液に紫外線 ($>2900 \text{ \AA}$) を照射すると, 2,4,6-トリクロルアニリンおよび 2,4-ジクロルアニリンが生成し, この反応はプロトン化された励起ニトロベンゼンの塩素アニオンによる置換反応が進行するものであろうと報告している。著者らの実験においてもプロトン化された励起 α -ニトロナフタリンへの Cl^- による陰性置換反応で, 直接塩素化ナフチルアミンが生成する可能性があり, このことを検討するために, $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ α -ニトロナフタリンの 0.24 mol/l 塩酸水溶液に, 窒素雰囲気中, 100°C で高圧水銀灯 (130 W) を内部照射した。光照射後 1 時間でわずかに第一級アミンがペーパークロマトグラム上に検出されたが, 3 時間後には多量のタール状物質が生成しており, 第一級アミンはその 2 次的分解反応によりほとんど消失した。アミン生成量は非常に小であり確認することはできなかったが, 第一級アミンが生成したことより, Letsinger らと同様の反応が進行し得るものと思われる。しかし見かけ上のアミン生成速度は極めて小であり, α -ニトロナフタリンの塩酸-IPA 溶液中での光反応では, 励起 α -ニトロナフタリンの IPA からの水素引き抜きにより, ヒドロキシルアミン体が生成する反応が優先的に起こるものと思われる。

3.3 4-クロル-1-ナフチルアミンの光脱塩素化

4-クロル-1-ナフチルアミンは光照射されることにより比較的容易に脱塩素化することが認められたが, 次にこのものの光脱塩

表 2 光脱塩素化条件および α -ナフチルアミン収率^{a)}

No.	原料 (mmol)	添加物		α -ナフチルアミン収率 ^{b)} (反応時間, min)
		濃塩酸(ml)	AQ(mg)	
7	0.5	—	—	69 (120)
8	0.5	5	—	57 (210)
9	0.5	5	10	74 (300)

a) 原料, 添加物は IPA にて 250ml に希釈, 窒素雰囲気中, IPA の沸点下, 高圧水銀灯 (130W) を内部照射した。

b) 反応した 4-クロル-1-ナフチルアミン濃度に対する収率。

図 4 4-クロル-1-ナフチルアミンの光脱塩素化

—: 4-クロル-1-ナフチルアミン, ---: α -ナフチルアミン
○, △: 表 2 の No. 7, ●, ▲: 表 2 の No. 8
○, ▲: 表 2 の No. 9

8) Bamberger 反応に関しては, E. Bamberger, *Ber.*, 27, 1347 (1894). 以後の *Ber.* や *Ann.* に多数報告されている。

*4 同様の条件におけるフェニルヒドロキシルアミンの反応については文献 1) に報告した。

9) R. L. Letsinger, G. G. Wubbels, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 5041 (1966).

素化反応の条件につき検討した。

表2に反応条件および生成 α -ナフチルアミンの最大収率を示した。また表2の No. 7, 8, 9 の反応における原料減少および α -ナフチルアミンの生成曲線を図4に示した。

4-クロル-1-ナフチルアミンの光脱塩素化反応は、添加物を全く用いない場合が最も速く、塩酸を添加すると反応は著しく遅くなった。原因は明らかでないが、このことは遊離の 4-クロル-1-ナフチルアミンよりも、その塩酸塩は光脱塩素化反応が起こり難いことを示すものであろう。また両反応(表2の No. 7, 8)において生成 α -ナフチルアミンの顕著な光化学的2次分解反応が認められた。一方、塩酸と AQ を用いた反応(表2の No. 9)でその反応速度は最も小となった。一般に AQ は光増感剤として作用するが、特にこのものは光還元反応に有効である^{*2, 10)}。本光脱塩素化反応において AQ は反応速度を増大させる作用は認められなかったが、 α -ナフチルアミンの収率を増加させる効果が見られた。 α -ナフチルアミンは 250~300 m μ に分子吸光係数(ϵ)が 7×10^3 以下の吸収があり、この範囲の波長を有する紫外線によりこのものは光化学的2次分解するものと思われるが、AQ も 250~300 m μ に ϵ が 3.86×10^4 以下の強い吸収帯が存在する。AQ を用いた時、 α -ナフチルアミン収率が良好であったのは、AQ の光増感

効果よりも内部ろ光効果により、 α -ナフチルアミンの光分解を抑制するためと思われる。

本脱塩素化反応の機構については詳細な検討を行っていないが、ブロムベンゼンに IPA 中紫外線を照射すると、非常に少量ではあるがベンゼンが生成する¹¹⁾ことから考えると、4-クロル-1-ナフチルアミンが光照射されることにより直接ナフチルラジカルと塩素原子とに分解し、このナフチルラジカルが IPA から水素を引き抜くことにより α -ナフチルアミンが生成する可能性は十分に考えられる。またジメチルアニリンとハロベンゼンの IPA あるいはメタノール溶液に紫外線を照射するとベンゼン収率がジメチルアニリンを添加せずに行なった場合よりも増大するという報告¹¹⁾があるが、著者らの実験においても同様の反応により脱塩素化することも考えられ、 α -ナフチルアミン以外の生成物の確認、励起 4-クロル-1-ナフチルアミンと基底状態の 4-クロル-1-ナフチルアミンとの間の CT-錯体形成の有無等を検討する必要がある。

最後に本研究を行なうにあたり実験の一部を担当していただいた今枝建夫君、ならびに試料の一部を御提供して下さったスガイ化学工業株式会社に感謝致します。

10) H. C. A. van Beek, P. M. Meertjes, F. M. Visscher, J. Soc. Dyers Colourists, 81, 400 (1965).

11) 土佐孝文, 朴 鐘震, 桜井 洗, “光化学討論会(1968年10月, 仙台)講演集”, p. 19.

オキシアゾベンゼン類の光化学還元^{*1, *1}

(昭和43年9月13日受理)

橋本 静信・加納 航治^{*3}

種々のオキシアゾベンゼン類(2-オキシアゾベンゼン, 4-オキシアゾベンゼン, および 1-フェニルアゾ-2-ナフトール)のイソプロピルアルコール中、アントラキノン光増感剤とした、光化学還元を行ない、アゾベンゼン, 4-メトキシアゾベンゼンの光還元と比較検討した。その結果、アゾベンゼンの光還元では、まずアゾベンゼンの *trans*→*cis* 異性化反応がおこった後、ヒドラゾベンゼンが生成した。ヒドラゾベンゼンはさらにアントラキノンの光増感効果により光還元され、第一級アミン(アニリン)となった。一方、オキシアゾベンゼン類の光還元反応は、アゾベンゼンのそれとは異なり、ヒドラゾベンゼン類を生成せず、オキシアゾベンゼン類のヒドラゾン構造より直接第一級アミン類が生成するものと思われた。

またオキシアゾベンゼン類として 1-フェニルアゾ-2-ナフトールを選び、種々の光増感剤を用いて光還元し、1-フェニルアゾ-2-ナフトールの最底励起三重項状態のエネルギー(E_T)を求めた。その結果 $E_T=65$ kcal/mol という値がえられ、また酸素効果も存在することから、1-フェニルアゾ-2-ナフトールの光還元は、その三重項状態から進行するものと推定された。

1 緒 言

著者らはすでにアゾキシベンゼンの光転位¹⁾で生成する 2-オキシアゾベンゼンに、イソプロピルアルコール中、窒素雰囲気下、アントラキノン-2,6-ジスルホン酸ジナトリウム塩を光増感剤として用い、紫外線を照射すると、アニリン(収率 70%)および

0-アミノフェノールが生成することを報告し、本光還元反応は、2-オキシアゾベンゼンのヒドラゾン構造を経て進行するものであると推論した²⁾。このことをさらに確かめる目的でオキシアゾベンゼン類(2-オキシアゾベンゼン, 4-オキシアゾベンゼン, および 1-フェニルアゾ-2-ナフトール)とアゾベンゼンおよび 4-メトキシアゾベンゼンとの光化学反応を行ない比較検討した。

一方、光増感反応は、反応基質の励起三重項状態のエネルギー(E_T)および反応の初期過程の知見を得る有効なる手段であり、本報では、1-フェニルアゾ-2-ナフトールのイソプロピルアルコール中での種々の光増感剤を用いた光分解(還元)反応を試みた。

*1 この報文を「芳香族ニトロ化合物およびその還元中間生成物の光化学還元に関する研究(第6報)」とする。

*2 前報(第5報), 橋本, 加納, 工化, 72, (1969)。

*3 Shizunobu HASHIMOTO, Koji KANO 同志社大学工学部工業化学教室:京都市上京区烏丸今出川。

1) G. M. Badger, R. G. Buttery, J. Chem. Soc., 1954, 2243.

2) 橋本, 加納, 砂本, 工化, 71, 864 (1968)。