1,10-フェナントロリン誘導体の *N*-オキシドの合成とその NMR スペクトル^{*1}

(昭和 46 年 6 月 11 日 受 理)

小 川 昭二郎・後 藤 信 行^{*2}

1,10-フェナントロリンの *N*-オキシド化反応における置換基効果を考察する目的で 2-メチルおよび 2-クロル-1,10-フェナントロリンの酢酸中、過酸化水素水による *N*-オキシド化反応を行い、主として NMR により生成物の確認を行なった。その結果 2-メチル-1,10-フェナントロリンからは 1-オキシドと 10-オキシドが 2:5 の割合で得られメチル基の立体効果が電子効果にやや優先しているが、2-クロル-1,10-フェナントロリンからはその 10-オキシドは得られず、その加水分解生成物である 2(1H)-1,10-フェナントロリン-10-オキシド (mp 267°C) のみが得られ、オキシド化に伴い、クロル基が活性化されることがわかった。

1 緒 言

1,10-フェナントロリン (I) は他の含窒素ヘテロ環化合物と同じく、*N*-オキシド化することによりその性質、反応性が変わることが考えられ、金属配位子としての性質を検討する意味からも、また本研究におけるごとき種々の誘導体を得るためにも *N*-オキシド化の研究は重要と考えられる。これまでキノキサリン¹⁾、ピリダジン²⁾、シンノリン³⁾のようなジアジン類の *N*-オキシド化反応において、置換基効果に対する考察がいくつかなされているが、1,10-フェナントロリン誘導体に関してはそのような報告はない。そこでわれわれは 2-メチル (III) および 2-クロル-1,10-フェナントロリン (VI) につき、Corey らの I の *N*-オキシド化の方法に準じ *N*-オキシド化反応を行ない⁴⁾、その置換基効果を考察し、また主として NMR により生成物の構造確認を行ない、図 1 に示すように反応結果を推論した。

2 実 験

2-1 2-メチル-1,10-フェナントロリン (III)

文献⁵⁾にしたがい III を得た。黄色粘性液体で bp 185°C (2 mm Hg)。空気中の水分により白色針状結晶となる。分析値よりこれは 1/2 水和物と思われる。mp 74~76°C (文献では mp 53°C で 2 水和物と報告されている)。

元素分析値：C 77.41%，H 5.12%，N 13.22% (1/2 水和物

$C_{13}H_{10}N_2 \cdot 1/2 H_2O$ としての計算値：C 76.82%，H 5.45%，N 13.78%）

2-2 2-クロル-1,10-フェナントロリン (VI)

ほぼ前報⁶⁾に準じたが、この場合ベンゼンを使用せず、そのため中間物の溶解度が大きくなり、スケールアップが容易となった。収率、純度は前報⁶⁾とほとんど変わらない。

I の 1 水和物 5.0 g をジメチル硫酸 20 ml と 110°C に加熱し、冷却後エーテルに投入すると定量的に四級塩を析出する。これをロ別し、その水溶液と 20% 水酸化ナトリウム水溶液とを交互に 5% 以下でフェリシアン化カリウム水溶液に滴下し、1-メチル-2(1H)-1,10-フェナントロリン 4.5 g を得た。収率 85%。これを前報と同様に五塩化リンとオキシ塩化リンの混合物で処理し、VI 4.1 g を得た。mp 130°C。I からの通算収率 77%。

2-3 2-メチル-1,10-フェナントロリン (III) の *N*-オキシド化

Corey の方法⁴⁾に準じ、III 750 mg を氷酢酸 4.5 ml に溶解、30% 過酸化水素水 0.5 ml と反応させ、生成物を得た。

この生成物をクロロホルムを展開剤とし、アルミナカラムによるクロマトグラフィーを行ない得られた生成物を四塩化炭素から再結晶し、mp 115°C の生成物を得た。収量 590 mg、元素分析値：C 67.50%，H 5.21%，N 11.98% (III の *N*-オキシド 1 水和物 $C_{13}H_{10}N_2O \cdot H_2O$ としての計算値：C 68.31%，H 5.30%，N 12.27%)。この NMR スペクトル^{*3)}を II および III のスペクトル

図

1

*1 この報文を「ヘテロ大環状化合物に関する研究 (第 2 報)」とする。前報、小川、後藤、工化、74, 83 (1971)。

*2 Shojiro OGAWA, Nobuyuki GOTOH 東京大学生産技術研究所：東京都港区六本木。

1) 乙益、薬学、82, 1434 (1962)。

2) M. Ogata, H. Kano, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 11, 29 (1963)。

3) M. Ogata, H. Kano, K. Tori, *ibid.*, 11, 1527 (1963)。

4) E. J. Corey, A. L. Borror, T. Foglia, *J. Org. Chem.*, 30, 288 (1965)。

5) H. Irving, M. J. Cabell, D. H. Mellor, *J. Chem. Soc.*, 1953, 3417。

6) 小川、後藤、工化、74, 83 (1971)。

*3 NMR の測定は R-20 A 型日立高分解能核磁気共鳴装置を使用して重クロロホルム中で行なった。

図 2 1,10-フェナントロリン(I), 1,10-フェナントロリン *N*-オキシド(II), 2-メチル-1,10-フェナントロリン(III)および2-メチル-1,10-フェナントロリン-10-オキシド(IV)のNMRスペクトル

(図2)と比較すると $\delta=7.54, 8.13$ の2つのダブルレットはIIIに似ており、また各カルテットはIIに類似していることから上記生成物がIIIの10-オキシド(IV)であることが明らかになった(図2-IV)。

また、同じ生成物をクロロホルムの代わりに重クロロホルムで抽出し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、直ちにNMRを測定したところ、IVのメチル基の他に $\delta=2.77$ にシグナルがみられ、また $\delta=9.30$ に強度が1/3のカルテット($J=4.2, 1.5$)が存在し、これらは異性体の1-オキシド(V)のメチル基および9-プロトンであると考えられ、この結果、VはIVの約40%存在すると考えられる。

2-4 2-クロル-1,10-フェナントロリン(VI)の*N*-オキシド化

V 750 mg を2-メチル誘導体(III)と全く同様な方法で*N*-オキシド化し、生成物をクロロホルムを展開剤としてアルミナカラムクロマトグラフィーにより分離し、第1フラクションから黄色結晶170 mg(未反応物)、第2フラクションから黄色結晶210 mg(mp 267°C)を得た。

元素分析値: C 67.1%, H 3.81%, N 12.98%, Cl 0% (フェナントロリン-*N*-オキシド $C_{12}H_8O_2N_2$ としての計算値: C 67.91%, H 3.80%, N 13.20%)

元素分析によりClが存在せず、またIRスペクトルでは 1660 cm^{-1} にII, IVに見られない強いC=Oの吸収を認めた。マスペクトル^{*4} $m/e=212(M^+)$ の

図 3 2(1H)-1,10-フェナントロリン-10-オキシド(VII) 1-メチル-2(1H)-1,10-フェナントロリン(VIII)および1,10-フェナントロリン-*N*-オキシド(II)の紫外吸収スペクトル(pH 10)

親ピークとともに、*N*-オキシド化合物に特有の M-16 ピーク⁶⁾である $m/e=196$ (相対強度98%)を示した。また $m/e=168$ (相対強度91%)のピークは 196-CO によるもので、ピリドン環の存在を示す⁷⁾。この生成物はつぎに述べるようにNMRによる解析、UVスペクトルの結果などから2(1H)-1,10-フェナントロリン-10-オキシド(VII)であると結論した。

3 *N*-オキシド化生成物のNMRによる解析

および考察

一般にピリジン類は*N*-オキシドになると α -プロトンと γ -プロトンに著しい高磁場シフトが見られる。IとIIの*N*-オキシド(II)のNMRスペクトルを比較すると、*N*-オキシド化された環のプロトンは特に H_2, H_4 で著しく高磁場シフトするが、*N*-オキシド化されない環のプロトン(H_7, H_8, H_9)はむしろ低磁場シフトをしており、特に H_9 においてそれが著しく、またカップリング定数 J_{89} は J_{23} より大きくなっているのは興味深い(表1, 図2)。

さきに述べたようにIIIの*N*-オキシド化ではNMRの解析により、64%の収率でその10-オキシド(IV)を得たことが示されるが、この場合も $J_{89}=6.0$ でIの J_{23} より大きくなっている。またクロロホルム易溶の1-オキシド(V)は2・3でのべたようにNMRの測定から異性体(IV)の約40%前後の割合で存在す

表 1 各化合物のNMRスペクトル

	化学シフト δ (ppm)								カップリング定数 (Hz)				
	H_2	H_3	H_4	H_5H_6	H_7	H_8	H_9	2-CH_3	J_{23}	J_{34}	J_{89}	J_{78}	J_{79}
I	9.24	7.65	8.27	7.80	8.27	7.65	9.24	—	4.2	8.3	—	—	1.5
II	9.40	7.64	8.31	7.84	7.82	7.73	8.82	—	4.2	8.3	6.0	—	—
III	—	7.51	8.13	7.74	8.24	7.59	9.21	2.96	—	8.3	4.2	8.3	1.5
IV	—	7.54	8.13	7.73	7.75	7.56	8.72	2.93	—	8.3	6.0	8.3	—
VI	—	7.63	8.22	7.82	8.29	7.75	9.27	—	—	8.3	4.2	8.3	—
VII	—	6.88	7.82	7.55 7.62	7.82	—	8.48	—	—	9.8	6.0	—	—

*4 日立RMU-6D型質量分析計を用い、イオン化電圧80eV, 全放射電流80 μA , ソースヒーター温度210°Cにおける直接導入方式で測定した。

6) T. A. Bryce, J. R. Maxwell, *Chem. Comm.*, 1965, 206.

7) D. M. Clugston, D. B. MoLean, *Can. J. Chem.*, 44, 781 (1966).

るものと考え。

2・4 でのべたⅥの *N*-オキシド化生成物は、前述の種々の実験事実から、フェナントロン-*N*-オキシド(Ⅶ)であると推定されるが、その NMR スペクトルはⅥにくらべ非常に高磁場($\delta=6.88$)にシグナルがあり、これはカルボニル基の隣りのプロトンによるものと推定される。なお $J_{34}=9.8$ であり、これらの値は 1-メチル-2(1H)-1,10-フェナントロン(Ⅷ)の $\delta H_3=6.70$, $J_{34}=9.2$ によく似ている。図3に紫外吸収スペクトルを示すが、この場合もⅥの *N*-オキシド化生成物(Ⅶ)のスペクトルはⅧと相似しており、またⅡやⅣの場合と異なり、pH 2~11 で吸収曲線は変化せず、ラクタム形をとっていることを示している。

以上の結果からⅥの *N*-オキシド化生成物が 2(1H)-1,10-フェナントロン-10-オキシドであることを確認したが、Ⅵの塩素原

子は比較的反応性が高く、容易にアンモニアと反応するが⁸⁾、酢酸中 60°C 付近では安定である。また 2・4 において過酸化水素水の代わりに水を使って、全く同じ条件でⅥを処理したが、加水分解は全く認められず、Ⅵのみを回収した。

Ⅵの *N*-オキシド化反応でⅥの *N*-オキシドが得られず、代わりにⅦを得たことは、10 位が *N*-オキシド化されることにより、水素結合のため 1 位の *N* へのプロトン付加が容易になった結果、2 位の塩素が活性化され加水分解を起こしたものと推定される。

種々御助言を賜った本所研究員、お茶の水大学助教授中島利誠博士に深謝の意を表します。なお本研究の一部は研究生三宅鐘太郎氏が担当され、併せて謝意を表します。

8) 小川、後藤、工化、74, 83 (1971)。

高温、無溶媒下でのトリプロピルボランの 1-ドデセンによる交換反応

(昭和 46 年 5 月 10 日 受理)

大滝 俊武^{*1}・藤森 邦昭^{*2}・伊藤 光臣^{*3}・鈴木 章^{*3}

トリアルキルボランのオレフィンによるアルキル基交換反応は従来ジグラム溶液中でその還流温度あるいはそれに近い温度で行い、またかなりの反応時間を必要とすることが報告されている。今回著者らは交換反応の速度を早めることを目的として、*n*-プロピルボランと 1-ドデセンとの交換反応を高温下、無溶媒で行なった。すなわち前記オルガノボランとオレフィンの当量混合物を 200~300°C で反応後、常法によりアルカリ性過酸化水素酸化し、生成したドデカノールおよびドデセンをガスクロマトグラフィーにより分析した。

その結果 220~300°C の温度範囲では反応時間 10 分で 65% 以上の良好な交換率で反応が進行し、280°C では 5 分間で 78% と高い交換率を示すことが明らかとなった。一方交換反応によって生成するドデシルボランは 230°C 以下では 1-ドデシルボランのみから成っているが、240°C, 30 分以上、260°C, 15 分以上および 280°C, 5 分以上では内部ドデシルボランの生成が認められた。

さらにトリドデシルボランの熱解離反応についても検討した。

1 緒 言

オレフィンとジボランとの反応(ハイドロボレーション)で容易に得られるトリアルキルボランを利用する有機合成が近年、数多く報告¹⁾されている。アルキルボランのもつ興味ある性質のうち比較的温和な条件下で容易に異性化すること²⁾および他のオレ

フィンによってアルキル基の交換が可能であること³⁾の二つの反応を組み合わせることにより、他の方法では困難な内部オレフィンを α -オレフィンへ異性化することが可能になる。著者らも先にこの方法を利用して 2-ペンテンから 1-ペンテンへの異性化反応⁴⁾、各種溶媒中でのアルキルボランの異性化反応⁵⁾およびヘキサジエン類の 1,4-ヘキサジエンへの異性化反応⁶⁾などについて報告した。

一般にアルキルボランのオレフィンによるアルキル基交換反応は従来ジグラム溶液中その還流温度(162°C)あるいはそれに近い温度で行ない、またかなりの反応時間を必要とすることが報告されている^{3a)}。著者らが先に報告したトリ-*n*-プロピルボランと 2-ペンテンとの交換反応ではダイグラム溶液中 160~300°C, 2 時間の反応条件で行なったが、その際の交換率は 23~53% であり、

*1 Toshitake OHTAKI 日本鉱業中央研究所：埼玉県戸田市新曽。

*2 Kuniaki FUJIMORI 日本鉱業水島製油所：岡山県倉敷市水島潮通り。

*3 Mitsuomi ITOH, Akira SUZUKI 北海道大学工学部合成化学教室：札幌市北 12 条西 8 丁目。

1) 総説として、a) H. C. Brown, *Accounts Chem. Res.*, 2, 65 (1969); b) 鈴木 章, 大塚齊之助編, “金属錯体による新しい合成反応”(化学の領域増刊 89 号), p. 213~233, 南江堂 (1970); c) 鈴木 章, 有機合成化学, 28, 288 (1970)。

2) a) G. F. Hennion, P. A. McCusker, E. C. Ashby, A. J. Rutkowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 5194 (1957); b) H. C. Brown, G. Zweifel, *ibid.*, 82, 1504 (1960); c) T. J. Logan, *J. Org. Chem.*, 26, 3657 (1961); d) H. C. Brown, U. S. P., 3078310 (1963); 3078312 (1963); e) H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1433 (1966); f) *Idem. ibid.*, 89, 561 (1967); g) F. M. Rossi, P. A. McCusker, G. F. Hennion, *J. Org. Chem.*, 32, 450 (1967)。

3) a) H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Org. Chem.*, 22, 1136 (1957); b) R. Köster, *Ann.*, 618, 31 (1958); c) H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 6434 (1959); d) H. C. Brown, M. V. Bhatt, *ibid.*, 82, 2074 (1960); 88, 1440 (1966); e) H. C. Brown, M. V. Bhatt, T. Munekata, G. Zweifel, *ibid.*, 89, 567 (1967)。

4) 伊藤光臣, 荒瀬 晃, 鈴木敬一, 鈴木 章, 工化, 71, 1653 (1968)。

5) 荒瀬 晃, 木原岡男, 増田 弦, 伊藤光臣, 鈴木 章, 工化, 73, 1155 (1970)。

6) 鈴木 章, 秋原 博, 伊藤光臣, 工化, 74, 1152 (1971)。