(日本化学会誌, 1977, (11), p.1684~1687)

塩化ロジウム(III)による 1,4-ナフトキノンの二量化

(1977 年 6 月 6 日 受理)

平山良一・山岸敬道・三田勝久・北島三郎・飛田満彦*

1,4-ナフトキノンをエタノール中窒素下で塩化ロジウム(III)と 20 時間煮沸すると、暗赤色のクロロロジウム錯体とともに白色の生成物 [1] が得られた。[1] は酸化鉛(IV)、塩化鉄(III)あるいは酸素などの比較のおだやかな酸化剤によって青色の色素 [2] を与えた。スペクトルおよび元素分析の結果、[1] は 4,4'-ジエトキシ-1,1'-ジヒドロキシ-2,2'-ビナフタレンであることがわかった。[2] は別途合成によって得られた 4,4'-ジエトキシ-2,2'-ビ(1H-ナフチリデン)-1,1'-ジオン(Russig Blue) と一致した。

1 緒 言

著者らはハロアントラキノンの Ullmann 縮合反応の機構に関する研究の一環として、ハロアントラキノンの銅への配位に注目し検討を加えているが、いまだ確信のある結論に達していない。これは配位子としてのハロアントラキノンのいくつかの配位点があること、また低原子価銅の価数が配位反応において不安定であるためであると考えられる¹⁾。このために、無置換アントラキノンの低原子価錯体をつくりやすいと考えられるロジウムとの錯体生成に注目した。しかしながら、現在までのところアントラキノンの用いた金属錯体についての報告は皆無であり、*p*-キノンとして 2,3,5,6-テトラメチル-*p*-ベンゾキノンの 1,4-ナフトキノンの用いたロジウムとの π 錯体生成が、Schrauzer²⁾, Aleksandrov³⁾, Khandkarova⁴⁾ らによって報告されているにすぎない。

そこでまず、低原子価ロジウムと *p*-キノンとの錯体について基礎資料をうるために、Khandkarova らの報告にしたがい、1,4-ナフトキノンのロジウムとの錯体生成を行なってみた。ところが、暗赤色の 1,4-ナフトキノンのクロロロジウム錯体のほかに、ロジウムを含まない白色の生成物が得られた。このものは容易に酸化されて青色の色素を与える新化合物であり、後で述べるように 1,4-ナフトキノンの還元体が酸化二量化した骨格を有する。この生成機構ならびに、この化合物生成に対するロジウム錯体の寄与については明らかではないが、得られた白色化合物の構造を決定したので報告する。

2 実 験

2.1 試薬および分析装置

1,4-ナフトキノンは市販特級品をシリカゲル-ベンゼンでクロマトグラフィーにより精製し、窒素気流下でベンゼンから再結晶したものを使用した。塩化ロジウム(III) $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は和光純

薬市販のものをそのまま使用した。エタノール、ベンゼンは常法により精製して使用した。スペクトル用のクロロホルムは特級品をそのまま使用した。窒素ガスは還元銅により脱酸素して使用した。

電子スペクトルは島津製作所製 UV-200 を用い、クロロホルム中で測定した。IR スペクトルは日本分光製 IRA-1 を用い KBr 法で測定した。NMR スペクトルは日立製作所製 R-24 を用い、重アセトンあるいは重クロロホルム中で測定した。質量スペクトルは日本電子製 D-100 を用い 75 eV で測定した。

2.2 反 応

2.2.1 1,4-ナフトキノンの塩化ロジウム(III)の反応: 1,4-ナフトキノンを 2.43 g (1.54×10^{-2} mol) と塩化ロジウム 0.392 g (1.45×10^{-2} mol) を 300 ml の三口フラスコにとり、窒素置換後エタノール 300 ml を加え、窒素気流下沸点で約 20 時間反応させた。加熱とともに暗赤色の均一溶液となり、数時間で黒色の金属ロジウムが壁に付着し始めた。反応後溶媒を留去すると褐色の油状物質が得られた。ベンゼンにより抽出し、不溶部(金属ロジウムと暗赤色のロジウム錯体⁵⁾)を除き、抽出液を濃縮後シリカゲルカラム(Wakogel C-300)を用いてベンゼンにより展開分離し、白色生成物 [1] を 1.82 g 得た(粗収率 63.2%)。さらに少量のベンゼンに浸してろ過し、わずかに共存する褐色および青色の化合物を除いて精製した。収量 0.715 g (mp 179°C (分解))。

[1] の分析値

UV (CHCl_3) (nm): 250 (log ϵ 4.61), 264 sh (4.46), 326 sh (4.17), 337 (4.19)

IR (KBr) (cm^{-1}): 3080, 2980~2870, 1630, 1600, 1310

NMR (CD_2COCD_2 , TMS): δ 8.30 (m, 4H, α -ArH), 7.95 (s, 2H, -OH), 7.58 (m, 4H, β -ArH), 6.90 (s, 2H, Olefin), 4.25 (q, $J=7.0$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.50 (t, $J=7.0$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$)

3) G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchkov, V. S. Khandkarova, S. P. Gubin, *J. Organometal. Chem.*, **25**, 243 (1970).

4) V. S. Khandkarova, S. P. Gubin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1968, 1898.

5) IR スペクトルよりナフトキノンの配位しているものと推定されるが、詳細は未検討である。

* 東京都立大学工学部工業化学教室, 158 東京都世田谷区深沢

1) S. Arai, T. Yamagishi, S. Ototake, M. Hida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 547 (1977).

2) G. N. Schrauzer, K. C. Dewhirst, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3265 (1964).

MS(*m/e*): 374(66), 345(15), 328(20), 317(12), 299(100), 271(30), 243(20), 215(32)

分析値 C 76.90%, H 5.80%

$C_{24}H_{12}O_4$ としての計算値 C 76.98%, H 5.92%

M=374

2.2.2 2,2'-ビ(1,4-ナフトキノ)〔4〕⁹⁾⁻¹⁰⁾: 1,4-ナフトキノ 5.00g (3.16×10^{-2} mol) を Schlenk 管にとり, エタノール 30 ml, 酢酸 5 ml, キノリン 843 mg を加え, 浴温を 60°C にたもつ。2時間ぐらいで黄色の沈殿が生じた。約7時間反応させ, 放冷後黄色の沈殿を濾別し, 褐色の濾液の色がつかなくなるまでエタノールで洗浄して 1.18 g を得た (収率 23.8%)。480 ml のクロロベンゼンに2~3滴の酢酸を加え, 活性炭を用いて脱色し, 黄色の針状結晶 (フェルト状) を 884 mg (74.8%) 得た。mp 310°C (分解)。有機溶媒に対して難溶性。

UV(CHCl₃) (nm): 246(log ϵ 4.47), 252 sh(4.45), 267(4.32), 341(3.81)

IR(KBr) (cm⁻¹): 3100, 3070, 3040, 1660, 1585, 1570

MS(*m/e*): 314(41), 297(33), 286(3), 269(30), 258(5), 241(2), 230(20), 202(32), 104(52), 76(100)

分析値 C 76.25%, H 2.80%

$C_{22}H_{10}O_4$ としての計算値 C 76.42%, H 3.21%

M=314

2.2.3 2,2'-ビ(1,4-ナフトキノ)〔4〕の還元:〔4〕196 mg (6.25×10^{-4} mol) を Schlenk 管にとり, 窒素置換後エタノール 10 ml を加え, さらに SnCl₄·2H₂O を 2g, 濃塩酸 2 ml を加え, 煮沸還流させる。10 分程度で黄緑色の均一溶液となり, 15 分後には白色の沈殿が生じる。45 分反応後放冷し, 10 ml の水を加えて反応を停止し, 白色の沈殿を濾別する。水でよく洗浄して減圧乾燥後, 1,1',4,4'-テトラヒドロキシ-2,2'-ビナフタレン〔5〕を 286 mg (収率 144%⁹⁾) 得た。〔5〕は非常に不安定で次第に緑色を帯びた。有機溶媒に難溶性。

IR(KBr): 3600~2800 cm⁻¹ 幅広い強い吸収

NMR(CD₃COCD₃, TMS): δ 8.60(s, 2H, -OH), 8.25(m, 4H, α -ArH), 7.95(s, 2H, -OH), 7.25(m, 2H, β -ArH), 6.85(s, 2H, Olefin)

2.2.4 4,4'-ジエトキシ-1,1'-ジヒドロキシ-2,2'-ビナフタレン〔1〕の脱エチル化

(1) 塩化アルミニウムによる方法:〔1〕36.8 mg (0.98×10^{-4} mol), 塩化アルミニウム 291 mg を Schlenk 管にとり, 窒素置換後乾燥ベンゼン 20 ml を加える。煮沸還流させると褐色の結晶と思われるものが析出してくる。4時間半反応させたとこで塩化アルミニウム 145 mg を追加し, さらに1時間煮沸する。生成した結晶を加圧濾過, 減圧乾燥後, 濃塩酸 2 ml, 水 20 ml を加えると褐色の沈殿は青紫色に変化する。水で洗浄後エーテル抽出し, 60.1 mg を得た。エーテル-ヘキサンで再沈殿させ, 青色の固体を濾別し, 乾燥後 IR スペクトルを測定した。脱エチル化は不完全であることがわかった。

6) E. Rosenhauer, F. Braun, R. Pummerer, G. Riegelbauer, *Ber.*, 70, 2281(1937).

7) R. Pummerer, A. Pfaff, G. Riegelbauer, E. Rosenhauer, *ibid.*, 72, 1623(1939).

8) 井上 聰, 嶋田吉英, 小西謙三, 有合化, 14, 715(1956).

9) スズ塩が不純物として含まれているものと思われる。

(2) ビリジニウムプロミドによる方法:〔1〕162 mg (4.33×10^{-4} mol), ビリジニウムプロミド 15 g を Schlenk 管にとり, 窒素置換後窒素気流下で, 浴温を 220~230°C にたもつつ 30 分間反応させた。冷却後, 固化したものに 30 ml の水を加え, 加熱して過剰の塩を溶かす。白色物質が不溶部として残り, 水で洗浄後濾別し, 減圧乾燥して 129 mg の白色固体を得た。IR, NMR スペクトルを測定した。この結果, 脱エチル化は進行したが, テトラヒドロキシ体〔5〕とはスペクトルが一致しなかった。

2.2.5 4,4'-ジエトキシ-1,1'-ジヒドロキシ-2,2'-ビナフタレン〔1〕の酸化

(1) 硝酸による方法:〔1〕55.4 mg (1.48×10^{-4} mol) に濃硝酸 5 ml を加えると, 赤褐色の気体を発生しつつ, 褐色を経て黄色の沈殿となる。濾別水洗後 60°C で加熱乾燥して 40.7 mg (収率 87.6%) を得た。この黄色生成物の IR スペクトルは〔4〕とまったく一致した。

(2) 酸化鉛(IV)による方法:〔1〕174 mg (4.65×10^{-4} mol) にベンゼン 13 ml を加えて加温し, 溶解する。還流が始まったら酸化鉛(IV) 2g を加える。溶液は青変し, 20~30 分煮沸後酸化鉛(IV)を熱濾過により濾別する。酸化鉛(IV)に付着している青色物質を熱ベンゼンでよく洗浄し, 溶媒量 10 ml に濃縮して結晶化させ, 青色針状結晶 114 mg (収率 66.0%) を得た。このものの IR スペクトルは別途合成による Russig Blue〔2〕とまったく一致した。

2.2.6 Russig Blue〔2〕の合成

(1) 4-エトキシ-1-ナフトール〔3〕¹⁰⁾: 1,4-ナフトキノ 3.97 g (2.51×10^{-2} mol), SnCl₄·2H₂O 6.75 g (2.99×10^{-2} mol) をエタノール 30 ml に溶かし, 加温し, 沸点付近で 29% エタノール性塩酸 11.3 g を滴下する。約2時間煮沸をつづけ, 放冷後水を加えて結晶を析出させる。濾過水洗後, 減圧乾燥して桃色がかった白色針状結晶〔3〕を 3.70 g (収率 78.2%) 得た (mp 98.1~100.5°C)。ベンゼンから再結晶し, mp 100.7~102.0°C (文献値¹⁰⁾ 100~101°C) のものを得た。

UV(CHCl₃) (nm): 246(log ϵ 4.32), 332(3.78), 332(3.76)

IR(KBr) (cm⁻¹): 3270, 3070, 2980, 2940, 2900, 1630, 1600, 1270

NMR(CD₃COCD₃, TMS): δ 8.51(s, 2H, Olefin), 8.33(m, 2H, α -ArH), 7.59(m, 2H, β -ArH), 6.87(s, 2H, Olefin), 4.17(q, $J=7.0$ Hz, 2H, -CH₂-), 1.44(t, $J=7.0$ Hz, 3H, -CH₃)

(2) 酸化二量化による Russig Blue〔2〕の合成¹¹⁾:〔3〕2.06 g (1.09×10^{-2} mol) をベンゼン 130 ml に溶かし, 加温し, 沸騰後酸化鉛(IV) 20g を加えるとただちに青色の溶液となる。熱濾過により酸化鉛(IV)を除き, 熱ベンゼンで濾液が透明になるまでくり返し洗浄する。溶媒を留去し Russig Blue〔2〕を 1.38 g (収率 67.8%) 得た。ベンゼンから再結晶し, mp 231.1~231.7°C のものを 1.22 g (88.1%) 得た。青色針状結晶で, 有機溶媒に難溶性であるが, 熱ベンゼン, クロロホルムには比較的溶ける。

UV および可視スペクトル(CHCl₃) (nm): 280(log ϵ 4.42), 320(4.15), 640(4.28)

IR(KBr) (cm⁻¹): 3060, 2980, 2950, 2880, 1620, 1605, 1270

10) 井上 聰, 黒木宜彦, 小西謙三, 有合化, 17, 773(1959).

11) St. Goldschmidt, H. Wesspecher, *Ber.*, 61, 372(1928).

NMR(CDCl₃, TMS) : δ 8.82~7.55(10H), 4.52(q, $J=7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.64(t, -7.2 Hz, 6H, $-\text{CH}_3$)

分析値 C 77.45%, H 5.45%

C₂₄H₂₀O₄ としての計算値 C 77.40%, H 5.92%

M=372

3 結果および考察

[1] の IR スペクトルには 2985, 2935, 2870 cm⁻¹ にアルカンの C-H 伸縮振動が現われ、溶媒として使用したエタノールが反応していることがわかる。また 1660 cm⁻¹ にあった 1,4-ナフトキノンのカルボニルの伸縮による吸収バンドは消失している。3000 cm⁻¹ 付近には芳香族および脂肪族の C-H 伸縮振動と重なってヒドロキシル基によると思われる吸収が見られる。試料を重メタノールに溶かし、ヒドロキシル基の H-D 交換を行なうと、明らかに 3000 cm⁻¹ 付近の吸収強度が相対的に減少し、2540 cm⁻¹ に新しい吸収が現われた。また、低波数側の 1400~1300 cm⁻¹ 付近の C-O 伸縮および O-H 変角からなる吸収も強度に変化がみられた。メタノールによりふたたび D-H 交換をすると、もとの吸収にもどることもわかった。以上の結果からヒドロキシル基の存在が確実となった。

質量スペクトルで親イオンが m/e 374 に認められたことから推定すると、1,4-ナフトキノン(分子量 158) が二量化し、エタノールが2分子反応した C₂₄H₂₂O₄ に相当する。また元素分析はこの分子式が妥当であることを示している。

NMR スペクトルからはさらに確かな情報が得られた(図 1)。高磁場側にたがいにカップリングしたメチルプロトン(a)とメチレンプロトン(b)が観測された。この二つの吸収は通常のエチル基のものとは違って低磁場側にシフトしていて、エトキシ基として存在していることが考えられる。6.90 ppm の一重線(c)は 1,4-ナフトキノンでも観測され、オレフィン性プロトンと考えられる。ベンゼン環の α 位および β 位のプロトンが(f),(d)に多重線で現われ、その間の 8 ppm にある一重線(e)はヒドロキシル基によるものである。これは重メタノールによる H-D 交換により吸収が消失したことから確実である。また質量スペクトルも図 2 に示した開裂パターンに対応したピークを与えている。

化学的な方法により[1]の構造の妥当性をさらに確認することを試みた。[1]を硝酸で酸化して得た黄色化合物は、文献記載の方法により合成した 2,2'-ビ(1,4-ナフトキノン)[4]と同一物質であることが IR スペクトルにより明らかになった。さらに[1]を脱エチル化したものと[4]を還元して得た 1,1',4,4'-テトラ

Fig. 1 NMR spectra of compound [1]

Fig. 2 Mass spectral fragmentation pattern of [1]

Fig. 3 Reaction schemes

ヒドロキシ-2,2'-ビナフタレン[5]と比較した。脱エチル化剤としては塩化アルミニウム、ピリジニウムブロミドを用いた。塩化アルミニウムによる方法では、IR スペクトルによるとアルキル基の吸収が消えておらず、かつ、 1650 cm^{-1} にはカルボニルの吸収が見られた。生成物についての検討は行なっていないが、脱エチル化が完全には行なわれておらず、条件あるいは操作法を工夫する必要がある。

ピリジニウムブロミドによる方法では脱エチル化はほぼ完全に進んだと思われるが、そのスペクトルは[5]と一致しなかった。IR スペクトルにはヒドロキシル基の存在を示し、NMR スペクトルからは一種類のヒドロキシル基のみが存在することがわかった。反応温度が $220\sim 230^\circ\text{C}$ という融解状態で実験が行なわれたことを考えると、脱水により[6]のようなフラン環が形成されたと考えることもできる。以上のように[1]を脱エチル化して、[1]の構造の妥当性を確認するにはいたらなかった。

[1]を硝酸で酸化すると[4]が得られるが、酸化剤として比較的小さな酸化鉛(IV)、塩化鉄(III)などを使用すると 640 nm に極大吸収をもつ青色色素が得られる。これは[1]が空气中で容

易に酸化されて青色になることに対応している。この物質の構造としては[2] ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$) が予想される。[2]は Russig Blue(または Russig Indigo) として知られており、Russig¹²⁾によって 4-メトキシ-1-ナフトール[3] ($\text{R}=\text{CH}_3$) をアルカリ水溶液中で空気酸化することにより合成された。その構造は Goldschmidt¹¹⁾によって確認されている。そこで文献にしたがって[2] ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$) を合成し、さらに[1]を酸化鉛(IV)で酸化したものがこれと一致することを確認した。なお別途に合成した[2]のスペクトルはその構造に十分一致することを確認した。

以上の結果から、1,4-ナフトキノンの塩化ロジウムとのエタノール中での反応生成物である白色生成物が[1]であることが結論される。このものは容易に酸化されて青色の生成物[2]を与える。生成機構およびロジウムの作用などについては未検討であるが、ロジウムが還元され、塩化水素が発生していることは事実であるので、ロジウムが還元される過程がなんらかの寄与を行なうと考えられる。この点については引きつづき検討中である。

質量分析のお世話をいただいた東京都経済局工業技術センター、案田欣二氏、碓井正雄氏に感謝いたします。

(1977年4月、日本化学会第36春季年会発表)

12) F. Russig, *J. Pract. Chem.*, [2], 62, 50(1900).

Dimerization of 1,4-Naphthoquinone by Rhodium(III) Chloride

Ryoichi HIRAYAMA, Takamichi YAMAGISHI, Katsuhisa MITA,
Saburo KITAJIMA and Mitsuhiko HIDA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology,
Tokyo Metropolitan University; Fuchazawa,
Setagaya-ku, Tokyo 158 Japan

When 1,4-naphthoquinone was treated with rhodium(III) chloride in a refluxed ethanol for 20 hr under nitrogen, a white product [1] was obtained along with a small amount of dark-red chlororhodium complex. The product [1] was identified as 4,4'-diethoxy-1,1'-dihydroxy-2,2'-binaphthalene on the basis of spectral data and elemental analysis. The structure of [1] was further confirmed by the fact that [1] was oxydized to well known blue dye (Russig Blue: 4,4'-diethoxy-2,2'-bi(1*H*-naphthylidene)-1,1'-dione) by relatively mild oxydizing agents such as lead(IV) oxide, iron(III) chloride, or oxygen.