塩化トリブチルスズ添加によるアルカリ溶液中での芳香族多環式炭化水素の亜臭素酸ナトリウムによる酸化

(1992 年 2 月 24 日 受理)

谷田部 純・森 安健二・守谷 治[†]・影山 俊文*

亜臭素酸ナトリウム (NaBrO_2) が安定であるアルカリ溶液において芳香族多環式炭化水素の酸化について検討した。

ジオキサン溶液に原料の芳香族多環式炭化水素を溶解し、これに少量の塩化トリブチルスズを添加して少量の水に溶かした亜臭素酸ナトリウム (NaBrO_2) 水溶液を加え室温で 24 時間反応させた。 NaBrO_2 は芳香族多環式炭化水素に対してほぼ化学量論量で酸化反応を生じ、アントラセン [1], 9, 10-ジヒドロアントラセン, フルオレン, フェナントレン, アセナフチレンおよびアセナフテンから相応するキノン類であるアントラキノ [2], 9-フルオレノン, 9, 10-フェナントレンキノンおよびアセナフテンキノンが高収率で得られることがわかった。

推定される反応式は以下の通りである。

1 緒 言

アントラセン, フェナントレンなどの芳香族多環式炭化水素の酸化については従来酸化剤として CrO_3 ¹⁾, OsO_4 ²⁾, PhCOOOH ³⁾ などを用いた例が報告されているが、芳香族多環式炭化水素からキノン類を与える反応は CrO_3 では 44~48%, 反応時間は OsO_4 で 4 か月, PhCOOOH は 6 日と非常に長い。著者らはこれまでに亜臭素酸ナトリウム (NaBrO_2) を用いる一連の酸化に関する研究^{4)~8)}を行っている。 NaBrO_2 水溶液は pH 10~13 でありこのままの溶液では反応が起こらない。 NaBrO_2 に酸を加えることによって活性化させて酸化反応を起こさせること、またはアルカリ水溶液に Cu, Fe, Ru などの金属イオンを添加して NaBrO_2 を活

性化させてそれぞれ価値ある生成物を与えることを報告している。

本報ではアルカリ性水溶液中活性化剤として塩化トリブチルスズ ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$) を添加して各種芳香族多環式炭化水素化合物の酸化を検討した結果、ほぼ化学量論量の NaBrO_2 でキノン類を与えることを見いだしたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

NaBrO_2 は日本シリカ工業(株)製 $\text{NaBrO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (NaBrO_2 ; 70.4%, H_2O ; 28.6%, NaBrO_3 ; 0.7%, NaOH ; 0.3%) をそのまま使用した。またこの純度の分析は既報の方法⁹⁾に従った。

添加する触媒は関東化学製塩化トリブチルスズ ($(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$) をそのまま使用した。

また被酸化物の芳香族多環式炭化水素は市販特級品を、他の試薬は市販一級品をそのまま使用した。

2.2 反応と処理

反応は特別に記してある場合を除いて次の要領で行った。

芳香族多環式炭化水素 10 mmol をジオキサン 50 ml に溶解し、これに $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$, 1 mmol を添加し室温でかきまぜながらこれに $\text{NaBrO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 15 mmol を水 10 ml に溶かした水溶液を約 30 分かけて滴下しそのまま合計 24 時間反応させた。

反応終了後、反応生成物をクロロホルム (20 ml × 5) で抽出し、

9) 影山俊文, 吉田幸夫, 杉崎俊夫, 日化, 1978, 1695.

† 関東学院大学工学部工業化学科, 236 横浜市金沢区六浦町

防衛大学校化学教室, 239 横須賀市走水

1) H. W. Underwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 646 (1936).

2) K. Miescher, *Helv. Chem. Acta.*, **33**, 1840(1950).

3) P. Karrer, *ibid.*, **32**, 1932(1949).

4) T. Kageyama, Y. Tobito, A. Katoh, Y. Ueno, M. Okawara, *Chem. Lett.*, **1983**, 1481.

5) T. Kageyama, S. Kawahara, K. Kitamura, Y. Ueno, M. Okawara, *ibid.*, **1983**, 1097.

6) T. Kageyama, Y. Ueno, M. Okawara, *Synthesis*, **1983**, 815.

7) 影山俊文, 日化, 1972, 1064.

8) 影山俊文, 今村秀夫, 上野芳男, 大河原 信, 日化, 1983, 999.

無水硫酸マグネシウムで乾燥した。生成物の分析は薄層クロマトグラフにより確認し、分離精製にはシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて行った。得られた生成物の同定は融点および IR あるいは $^1\text{H-NMR}$ のスペクトルをそれぞれの文献値と比較して行った。

使用した赤外分光光度計は島津製作所製 IR-460 型、核磁気共鳴装置は日本電子 PMX-60 である。

3 結果および考察

これまでの報告^{4)~6)}では被酸化物に対して NaBrO_2 の水溶液を加え溶媒も水であったため被酸化物が完全に溶解していない状態であった。本報ではジオキサンに被酸化物を溶解し、前報までに用いた金属あるいは金属イオンに換えてジオキサンに溶解する $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ を添加し、 NaBrO_2 の水溶液も溶解する見かけ上均一系溶媒で行った。なお、ジオキサン-水溶媒の液性はアルカリ性であった。

3.1 NaBrO_2 によるアントラセン [1] の酸化におよぼす $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ 添加量の影響

2.2 に示した条件で [1] に対して添加する $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ のモル比を 0~0.3 (mol/mol) と変化させて酸化におよぼす影響について検討した。この結果を表 1 に示す。

表 1 に見られるように $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ が共存しない場合 8% の収率でアントラキノン [2] が得られ [1] の回収率は 92% であった。これに対して $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ を添加すると添加量 0.1 mol/mol でほぼ定量的に [2] が得られることが確認された。

反応生成物のシリカゲルクロマトグラフィーでは原料のほかの一つしか確認されず、 NaBrO_2 は [1] を選択的に [2] に酸化する価値ある酸化剤であることが確認された。

また、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ の添加量はモル比 $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}/[\text{1}], \text{mol/mol})$ で 0.1 が適当であることが認められたので以後の実験はこの条件で行った。

3.2 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ 存在下における NaBrO_2 の [1] に対するモル比 ($\text{NaBrO}_2/[\text{1}], \text{mol/mol}$) の影響

$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ を添加することによって高収率で [2] が得られることが明らかになったため、さらに NaBrO_2 の酸化効率を検討するため [1] に対する NaBrO_2 のモル比を 0.5~3.0 (mol/mol) に変化させ、反応を検討した。この結果を表 2 に示す。

表 2 に見られるように [1] に対する NaBrO_2 のモル比が 1.5 で [2] がほぼ定量的に得られることが認められた。さらにモル比が大きくなった場合でも [2] はそれ以上酸化されなかった。

3.3 [2] の収率におよぼす反応温度の影響

2.2 の条件において反応温度を氷冷下, 10, 室温, 50, 80 °C と変化させて [2] の収率におよぼす影響について検討した。その結果、氷冷下で若干 [2] の収率が低下するもののほかの条件下でも大きな変化はなく、以降の追究は室温で行った。

また NaBrO_2 水溶液の添加などにおける温度上昇は確認されなかった。

3.4 [2] の収率におよぼす反応時間の影響

3.1~3.3 で $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ の添加量 $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}/[\text{1}] = 0.1 \text{ mol/mol})$, [1] に対する NaBrO_2 のモル比 ($\text{NaBrO}_2/[\text{1}] = 1.5 \text{ mol/mol}$) などの条件が明らかになったので反応時間が

Table 1 Effect of amount of $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ on the yield of [2]

$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}/[\text{1}]$ (mol/mol)	[2]/Yield (%)
0	8
0.1	96
0.2	94
0.3	96

Table 2 Relation between molar ratio ($\text{NaBrO}_2/[\text{1}], \text{mol/mol}$) and yield of [2]

$\text{NaBrO}_2/[\text{1}]$ (mol/mol)	[2]/Yield (%)
0.5	31
1.0	60
1.5	96
2.0	96
3.0	94

Table 3 Effect of reaction time on the yield of [2]

Reaction time (h)	[2]/Yield (%)
6	30
12	68
24	96
48	94

[2] の収率におよぼす影響を検討した。この結果を表 3 に示す。

表 3 に見られるように反応時間が進むに連れて [2] の収率は高くなり 24 時間以降は一定になった。反応生成物は原料のほかには [2] だけが得られることも含めて反応時間は 24 時間が適当であることが確認された。

また、反応時間は 24 時間と酸性溶液下の場合の 3~5 時間とくらべると非常に長いことから、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ による NaBrO_2 の分解は非常に遅いことが確認された。

3.5 反応機構の推定

反応の機構に関しては明確ではないが以下の式に従って反応が進行するものと考えられる。

3.1 の実験から明らかなようにまず NaBrO_2 と $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ とから活性種である $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnBrO}_2$ が生成しこれとアントラセンが反応してアントラキノンを与えるものと考えられる。

(1) 式に従って NaBrO_2 から $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnBrO}_2$ を生成し、これが [1] と反応して [2] を生成し、生じた $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnBr}$ が NaBrO_2 と反応して $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnBrO}_2$ を再び生成するなどの触媒反応が考えられた。

3.6 類型化合物の NaBrO_2 による酸化

触媒として $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ を用いた塩基性下での NaBrO_2 に

よる酸化の条件が判明したため、この条件下で各種芳香族多環式炭化水素の酸化を試みた。この結果を表4に示す。

表4から見られるように9,10-ジヒドロアントラセンからは〔1〕の場合と同様に〔2〕が92%, フルオレンからは9-フルオレンオンが86%, フェナントレンからは9,10-フェナントレンキノンが74%, アセナフチレンおよびアセナフテンからはアセナフテンキノンが69% および63% とそれぞれのキノン類を高収率で与えた。

なお、アセナフチレンおよびアセナフテンの収率については他と異なり若干低い。他の化合物からはほぼ化学量論量のキノン類が得られている。

4 結 論

NaBrO₂ を用いる芳香族多環式炭化水素の酸化において以下のことが明らかになった。

- 1) NaBrO₂ の分解反応をとまなわないアルカリ水溶液中において (n-C₄H₉)₃SnCl を添加することによって NaBrO₂ がほぼ化学量論的な酸化反応を示し、芳香族多環式炭化水素から選択的にキノンが得られた。
- 2) (n-C₄H₉)₃SnCl の添加量は NaBrO₂, 10 mmol に対して 1 mmol が適当であり、これ以上であっても酸化生成物の収率には影響をおよぼさない。
- 3) 反応は室温で、24 時間で終了する。
- 4) 簡便な方法でキノンを高収率で得ることができた。
- 5) 反応機構を推定した。

Table 4 Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons with NaBrO₂

Substrate	Product	Molar ratio ^{a)}	Yield/% ^{b)}
1.5	96
2	92
1	86
1.5	74
1.5	69
2	63

a) Substrate/NaBrO₂ (mol/mol).

b) Isolated yield.

Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Sodium Bromite in the Dioxane-Water Solution in the Presence of Tributyltin Chloride

Jun YATABE, Kenji MORIYASU, Osamu MORIYA† and Toshifumi KAGEYAMA*

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University; Mitsuura, Kanazawa-ku, Yokohama-shi 236 Japan

† Department of Chemistry, The National Academy; Hashirimizu, Yokosuka-shi 239 Japan

Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons with sodium bromite (NaBrO₂) proceeded effectively and stoichiometrically at room temperature for 24 h in a dioxane-water solution in the presence of small amount of tributyltin chloride ((n-C₄H₉)₃SnCl).

Anthracene, 9,10-dihydroanthracene, fluorene, phenanthrene, acenaphthylene and acenaphthene were oxidized to anthraquinone, 9-fluorenone, 9,10-phenanthrenequinone and acenaphthenequinone in high yield, respectively.

NaBrO₂ is a valuable oxidizing agent for polycyclic aromatic hydrocarbons. Reaction of oxidation is proposed as follows.