

2-メチルおよび2-クロル-O-フェナントロリン の N-オキシド化反応

N-Oxidation of 2-Methyl and 2-Chloro-o-Phenanthroline

小川昭二郎*・後藤 信行*

OGAWA Shōjirō and GOTOH Nobuyuki

1. 緒 言

o-フェナントロリン (I) は N-オキシド化によりモノオキシド (II) となり¹⁾, 性質, 反応性が変わるので, 金属配位子としての性質と関連して, また種々の誘導体を得るための中間体として重要と思われる. 非対称置換体の N-オキシド化からは2つの異性体を得ることが期待される.

これまで Diazine 類の N-オキシド化反応での隣接置換基効果に対する考察がいくつかなされており, たとえば, キノキサリンの2置換体²⁾および, ピリダジンの3置換体³⁾では置換基がメチル基の場合は N-O 基がメチル基の隣りにあるものが多く得られ, クロル基の場合は遠い位置に N-O 基を作るといふ報告がなされている. すなわち, 前者では明らかにメチル基の電子供給効果が立体効果に優先している. われわれは o-フェナントロリンに対し, このような置換基効果を考察する目的で, 2-メチル体および 2-クロル体の N-オキシド化反応を行ない, 生成物の確認を行ない, あわせてそのいくつかの性質を考察した.

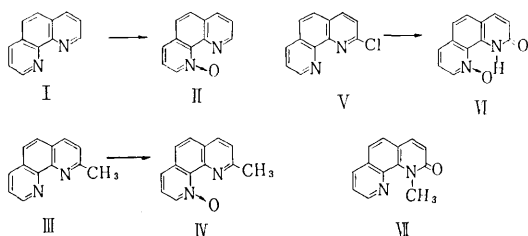


図1 o-フェナントロリン誘導体とその N-オキシド

2. 実 験

2.1 2-メチル-o-フェナントロリン (III) Irving らの方法⁴⁾⁵⁾に従い, o-ニトロアニリンのグリセリンとの Skraup 反応により得た 8-ニトロキノリンを 8-アミノキノリンに還元し, これをクロトンアルデヒドとの Skraup 反応で得た. 黄色粘性液体で bp. 185° (2 mmHg). 空气中の水分により白色針状晶の 2 水物になる. mp. 83° (文献値^{4)53°})

2.2 2-クロル-o-フェナントロリン (V) o-フェナントロリン 5g をベンゼン 100 ml に溶解し, ジメチル硫酸 15 ml を加え 2 時間煮沸すると四級塩が析出する. 収率

80%. この水溶液を 20% カセインゾル溶液と交互に 5° 以下でフェリシアン化カリ水溶液に滴下すると収率 85% で 1-メチル-2 (1H) -o-フェナントロリンを得た. これを五塩化リンおよびオキシ塩化リンと共に煮沸し, 収率 90% で 2-クロル-o-フェナントロリンを得た. m. p. 130°. (別法については文献 5) 6) を参照.)

2.3 N-オキシド化反応 試料 750 mg を氷酢酸 4.5 ml に溶解し, 30% H₂O₂ 0.5 ml を加え, 60° で 3 hr さらに H₂O₂ 0.5 ml を加え, 60° で 3 hr 加温後, 水 5 ml を加え減圧蒸留で約 5 ml とする. これに Na₂CO₃ 水溶液を加えアルカリ性とし, CHCl₃ に抽出, 溶媒留去し, 生成物を得た.

3. 結果および考察

3.1 2-メチル-o-フェナントロリンの N-オキシド化生成物生成物を CHCl₃ に溶解し, アルミナクロマトグラフィーを行なった (展開剤 CHCl₃). 微量の未反応物を得た他は, 各フラクションの融点および IR スペクトルを検討した結果すべて一致したことから単一物質を得たことを明らかにした. 収量 590 mg, mp 115°

元素分析値 (C₁₃H₁₀N₂O · H₂O として)

理論値 (%) C, 68.31; H, 5.30; N, 12.27

実測値 (%) C, 67.50; H, 5.21; N, 11.98

IR スペクトル (KBr): ν_{N-O} 1268 cm⁻¹

また, 図 2 b に NMR スペクトルを示す. 大きな溶媒効果があるが, メタノールを溶媒にすると各シグナルがよく分離した. 比較のため a に o-フェナントロリン N-オキシドのスペクトルを示す. a は o-フェナントロ

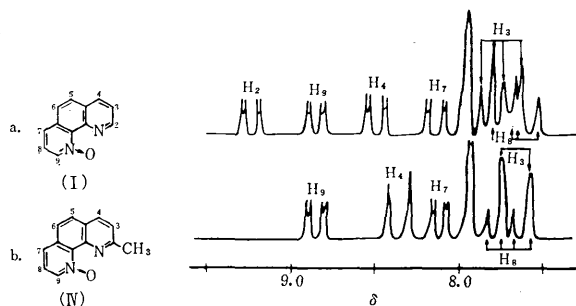


図2 o-フェナントロリン N-オキシド (II) および 2-メチル-o-フェナントロリン-10-オキシド (V) の NMR スペクトル (溶媒メタノール)

* 東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

リンとの比較で容易に各シグナルの帰属ができ、これを b と比較するとピリジン環の α プロトンが存在せず、オキソ環のプロトン H_7 , H_8 , H_9 がほとんど一致することから、得られたものは 10-オキソ (IV) であることが明らかである。またアルカリ水溶液中で II, IV の紫外スペクトルは極めて類似しており、いずれも酸性にすることにより 270 $m\mu$ 付近の吸収が長波長にシフトする。pH 10 の吸収曲線を中性分子、pH 3 の吸収曲線をカチオンの吸収曲線として解離定数を求めると pKa 値 (22°) は II で 6.86 (文献¹⁾ 6.63) IV で 7.81 であった。すなわち隣接メチル基により塩基性が増し、ここでもオキソ化が 10 位に起こっていることを示している。

表 1 o-フェナントロリン N-オキソ (II) および 2-メチル-o-フェナントロリン-10-オキソ (IV) の紫外吸収スペクトル

	pH 10 $m\mu$ (log ϵ)			pH 3 $m\mu$ (log ϵ)		
II	216,	240,	268 (4.44)	216,	240,	276 (4.33)
IV	211,	241,	269 (4.43)	213,	241,	282 (4.42)

3.2 2-クロル-o-フェナントロリンの N-オキソ化生成物

CHCl₃ を展開剤としてアルミナクロマトグラフィーを行なうと第一フラクションより黄色結晶 170 mg を得たが、これは IR および NMR スペクトルが原料と一致した。第二フラクションからは収量 210 mg で黄色結晶を得た。m. p. 267°。この物は塩素が存在せず、元素分析値スペクトルは次に示す通りであり、これよりこの構造が 2-(1H)-o-フェナントロリン-10-オキソ (VI) であることを確認した。

元素分析値 (C₁₂H₈O₂N₂ として)

計算値 (%) C, 67.91; H, 3.80; N, 13.20

実測値 (%) C, 67.13; H, 3.81; N, 12.98

IR スペクトル (KBr)

1660 cm^{-1} に II, IV にみられない C=O の吸収が認められる。

マススペクトル

m/e 212 (M⁺) と共に N-オキソ化合物に特有の M-16 ピークである m/e 196 (相対強度 98%) を示した。また m/e 168 (91%) は 196-CO によるものでありピリドン環の存在を示している。

NMR スペクトル

メタノールに不溶のためメチルセロソルブ中で測定を行なったところ、 δ_{H_7} =8.20, δ_{H_8} =7.73, δ_{H_9} =8.75 で II のオキソ環の各プロトンのシグナルとはほぼ一致した。また、 δ_{H_3} =6.95 および $J_{3,4}$ =9.8 は 1-メチル-2-(1H)-o-フェナントロリン (VII) の同溶媒での δ_{H_3} =6.90, $J_{3,4}$ =9.2 に近いことから C₂ はカルボニル基であることがわかる。

紫外スペクトル

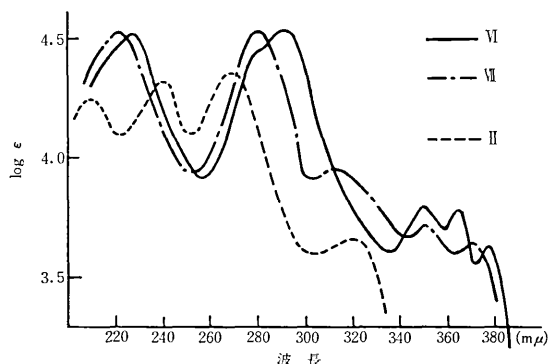


図3 2-(1H)-o-フェナントロリン-10-オキソ (VI), 1-メチル-2-(1H)-o-フェナントロリン (VII) および o-フェナントロリン N-オキソ (II) の紫外吸収スペクトル (pH 10)

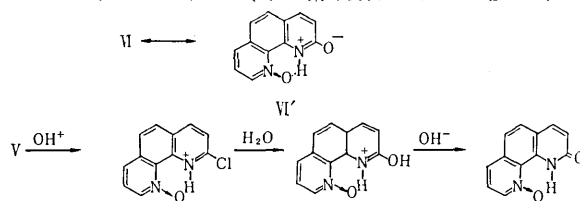


図4

pH 2~11 で吸収曲線は変化せず、Lactam 形をとっていることを示している。また対応する吸収極大が VII より長波長にあるが (図3), オキソ化による波長の変化は少ないことからこれは水素結合により双生イオン (VI') が安定化するためと考えられる。

このような生成物を得たことは N-オキソ化に伴い、求核反応が起こりやすくなり図4 ような反応を経たためと考えられる。

2-クロル-o-フェナントロリンの塩素原子は比較的反応性が高いのであるが、(たとえば 100° 以上でアミノ体となる⁶⁾) 室温付近で加水分解されることはない。この場合プロトン付加が塩素原子から遠い N に起こることはピリジンおよび 2-クロルピリジンの pKa (それぞれ 5, 17, 0.72) および三フッ化酢酸中での NMR スペクトルから容易に推察できるが、このため塩素原子の反応性はプロトン付加によって高くない。しかし、10 位がオキソになると水素結合のため 1 位の N へのプロトン付加が容易になり、求核反応が起こりやすくなると考えられる。

なお研究の一部を担当された研究生山辺泰治氏に感謝いたします。(1970年2月24日受理)

文 献

- 1) E. J. Corey et al., J. Org. Chem. **30**, 288 (1965)
- 2) 乙益, 薬学雑誌, **82**, 1434 (1962)
- 3) M. Ogata et al., Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), **11**, 29 (1963)
- 4) H. Irving et al., J. Chem. Soc., **1953**, 3417
- 5) 小川, 中島, 後藤, 生産研究, **21**, 474 (1969)
- 6) B. E. Halcrow et al., J. Chem. Soc., **1946**, 155