

二、三の 1,10-フェナントロリン誘導体の合成

Syntheses of Some Derivatives of 1,10-Phenanthroline

小川 昭二郎*・中島 利誠**・後藤 信行*

Shojiro OGAWA, Toshinari NAKAJIMA and Nobuyuki GOTOH

1,10-フェナントロリンはヨウ化メチル1分子と反応し、モノメチオダイドをつくり、これはフェリシアン化カリによる酸化、次いで五塩化リン、オキシ塩化リン混合物の作用で2-クロル-1,10-フェナントロリンとなる¹⁾。

われわれは2-クロルおよび2-メチル-1,10-フェナントロリン (IV, IX) に対して同様の反応を行ない、それぞれ2,9-ジクロルおよび2-クロル-9-メチル-1,10-フェナントロリン (VII, XII) を得た。

W. C. Sykes は、4,7-フェナントロリンの3-置換体 (I) はヨウ化メチルと反応し、7-メチオダイド (II) になると報告した²⁾。すなわち得られたメチオダイドはフェリシアン化カリで酸化するとすべて3,4-ジヒドロ-4-メチル-3-オキソ-4,7-フェナントロリンの8-置換体 (III) になり、その構造を確認できた。これは明らかに3-位の置換基の立体障害によるものであるが、1,10-フェナントロリンの2-置換体のどちらのNにヨウ化メチルが付加するかという場合、置換基の立体障害の差はIほど大きくなく、むしろ電子効果が付加位置を決定することも考えられる。そこで電子効果の異なる2つの置換基 Cl

と CH₃ をそれぞれ2-位にもつフェナントロリン誘導体について反応を行なった。(電子効果の差は次の pKa の値³⁾ から明らかである。ピリジン: 5.17, 2-メチルピリジン: 5.97, 2-クロルピリジン: 0.72)

しかしこれらとヨウ化メチルより得たモノメチオダイドをフェリシアン化カリで酸化した場合、生成物はいずれも1,2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-1,10-フェナントロリン (XIV) ではなかった。この結果よりIV, IXは1-メチオダイド (VIII, XIII) をつくらず、10-メチオダイド (V, X) となることが明らかとなった。すなわち、VIII, XIII であれば酸化物は XIV となるはずである⁴⁾。VおよびXをオキシ塩化リンと五塩化リンとの混合物と反応させ、それぞれVIIおよびXIIを得た。以上の結果よりIVからVを得ることは立体効果、電子効果共に予想されることであるが、IXからXを得たことは、置換基の N-1, N-10 におよぶ立体効果の差が予想より大きく、電子効果に優先するためと思われる。

実 験

1. 2-クロル-1,10-フェナントロリン (IV)

1,10-フェナントロリンより常法¹⁾ により合成した。

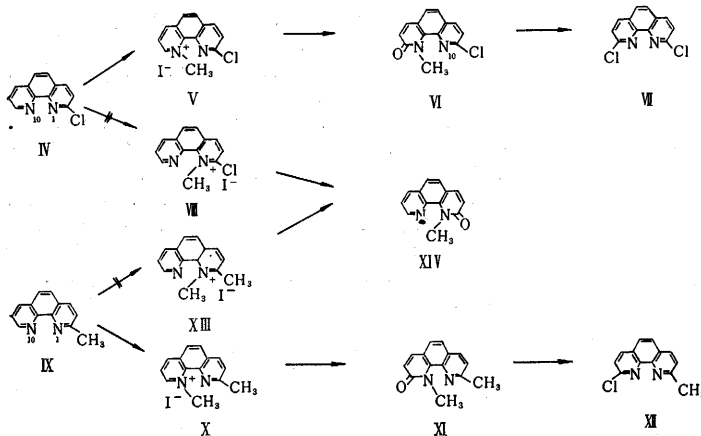
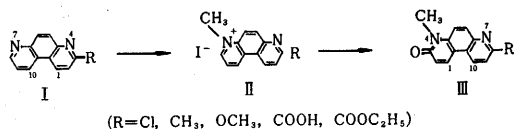
無色針状結晶, m. p. 128.5~130°

2. 2-クロル-1,10-フェナントロリンメチオダイド (V)

1,10-フェナントロリン2.98 g (0.015 mol) をニトロベンゼン 70 ml に溶解し、ヨウ化メチル 6.9 g (0.048 mol) を加え、38° に保つと次第に黄色針状結晶が析出してくる。24時間後、結晶を濾別し濾液をベンゼン 300 ml に注入し濾過する。両固体をアルコールで再結晶すると m. p. 191~193° の黄色針状結晶を得た。収量1.04g (92%), 窒素分析値 7.40% (理論値 7.48%),

3. 9-クロル-1,2-ジヒドロ-1-メチル-2-オキソ-1,10-フェナントロリン (VI)

フェリシアン化カリ 2.5 g (0.076 mol) を 8 ml の水に溶解し氷冷する。これを 5°C 以下に保ちかきまぜながら V の水溶液 [V 950 mg (0.025 mol), 水 50 ml)] および 20%



* 東京大学生産技術研究所 第4部

** 研究員 お茶の水大学助教授

研究速報

カセイソーダ水溶液 30 ml を交互に滴下した。滴下終了後、濾過、水洗、乾燥し、黄色固体をベンゼン 100 ml と煮沸熱濾過する。濾液より溶媒を留去し、m. p. 147~150° の淡黄色針状結晶を得た。収量 614mg。これは IV の Cl 基のないものの場合¹⁾と同様に減圧下 80°C で乾燥しても固体は 1/4 分子の溶媒を吸着しているものと思われる。窒素分析値 10.54% (C₁₃H₉ON₂Cl に対する計算値 11.45%, C₁₃H₉ON₂Cl 1/4 C₆H₆ に対する計算値 10.60%)

4. 2,9-ジクロロ-1,10-フェナントロリン (VII)

VI 590 mg (0.024 mol) および五塩化リン 700 mg (0.034 mol) をオキシ塩化リン 25 g (0.163 mol) に加え、油浴で加熱、8 時間還流した。減圧蒸留によりオキシ塩化リンを留去し、残部に 40 g の氷水を加えアンモニア水でアルカリ性とし、白色固体を析出させた。m. p. 246~250°C。収量, 537 mg (83%), 窒素分析値 10.44% (理論値 10.45%)

5. 2-メチル-1,10-フェナントロリン (IX)

o-ニトロアニリンより常法⁵⁾により IX を得た。黄色粘性液体で b. p. 185° (2 mmHg) であった。これは文献

値⁵⁾と一致する。

6. 2-メチル-1,10-フェナントロリンメチオダイド (X)

2 と同様の操作により 86.8% の収率で X を得た。窒素分析値 8.15% (理論値 8.33%)

7. 12-ジヒドロ-1,9-ジメチル-2-オキソ-1,10-フェナントロリン (XI)

3 と同様の操作により XI を得た。m. p. 72~77°, ベンゼンより再結晶した固体は VII と同じく 1/4 分子のベンゼンを吸着していると思われる。窒素分析値 11.46% (C₁₄H₁₂ON₂ に対する計算値 12.49%, C₁₄H₁₂ON₂·1/4 C₆H₆ に対する計算値 11.49%)

8. 2-クロロ-9-メチル-1,10-フェナントロリン (XII)

4 と同様の操作により 83% の収率で VII を得た。m. p. 199~203°, 窒素分析値 12.05% (理論値 12.25%) 塩素分析値 15.83% (理論値 15.51%)

(1969年4月30日受理)

- 文献 1) B. E. Halcrow et al., J. Chem. Soc., 1946, 155.
 2) W. C. Sykes, *ibid.*, 1956, 3087.
 3) 大有機化学, 別巻 2, 597.
 4) Decker et al., *Ber.*, 38, 2773 (1905).
 5) H. Irving et al., J. Chem. Soc., 1953, 3417.

p. 43 よりつづく

表 2 過安息香酸の四塩化炭素溶液にはほぼ等モルのステレンを加えた直後のスペクトルのシフト

IR 6%	C ₆ H ₅ CO ₂ H		C ₆ H ₅ CO ₂ H+C ₆ H ₅ CH=CH ₂	
	ν _{OH} cm ⁻¹	ν _{CO} cm ⁻¹	ν _{OH} cm ⁻¹	ν _{CO} cm ⁻¹
	3265	1732	3260	1728
NMR 20%	δ 値 ppm		δ 値 ppm	
	11.58		11.70	

は高磁場へのシフトを、また温度の上昇も高磁場へのシフトを招くので、ステレンの添加により低磁場へシフトすることは、過酸水素の陽性が増加したためとしてよいと考えられる。

以上の結果は、エポキシ化反応中間体として I のような π 複合体の生成を支持するものと思われる。すなわち

酸素原子を持つ溶媒中では過酸と溶媒分子との分子間水素結合の形成により、分子内水素結合の生成は弱められ、そのため ΔH* は大きくなり、遷移状態での無秩序性が增大して ΔS* も大きくなる。酸素をもたない溶媒の効果については、スペクトルと速度定数の結果からは明確な結論が得られなかった。また α-メチルステレン-過安息香酸系での溶媒効果についての結果は⁵⁾、本実験結果とよく一致するのでオレフィンによる差異は少なく、溶媒の種類がエポキシ化反応の速度に大きく影響を与えるものと結論することができる。(1969年4月25日受理)

- 文献 1) Pummerer and Reindel, *Ber.*, 66, 335 (1933).
 2) 浅原照三, 雑賀大貳, 高橋正利, 生産研究, 19, 263 (1967).
 3) G. Braun, *Org. Syntheses*, Col. Vol. I., 431 (1956).
 4) Bartlett, *Record Chem. Progr.*, 11, 51 (1950).
 5) 武上善信, 西臨明, 日化, 85, 708 (1964).

正 誤 表 (6月号)

ページ	段	行	種 別	正	誤
表 2		5	目 次	研究解説	研究解説
2	右	16	本 文	観測するとき、 $u_e \geq u_f/M$ のとき	観測するとき、 $u_e \geq N_f/M$ のとき
11	"	下 4	"	の $(dV/V)_s$ は次のようなものである。 $(dV/V)_s = (dV/V)_T - (dV/V)_0 $ (3)	の $(dV/V)_s$ は次のようなものである。ここに $(dV/V)_T$ $(dV/V)_s = (dV/V)_T - (dV/V)_0 $ (3)
36	左	下 7	"	ここに $(dV/V)_T$ は応力を加えた…… them	は応力を加えた…… then
"	"	下 6	"	$H_{zj}(s) = \frac{2\zeta_j \nu_j s + \nu_j^2}{s^2 + 2\zeta_j \nu_j s + \nu_j^2}$ (12)	$H_{zj}(s) = \frac{2\zeta \nu_j s + \nu_j^2}{s^2 + 2\zeta_j \nu_j s + \nu_j^2}$ (12)
43			英文題名	Operating Characteristic of……	Operating Characteristics of……
表 3	左	2	筆者紹介	李 孝雄	季 孝雄