

ポリクロロ-シクロヘキサ-エノンおよび-ジエノンと

テトラクロロエチレンとの光化学反応

隈元実忠・染川賢一・井手俊輔*・井手宏子**

(受理 昭和49年5月31日)

THE PHOTOREACTION OF POLYCHLORO-CYCLOHEXA-ENONES OR -DIENONES WITH TETRACHLOROETHYLENE

Sanetada KUMAMOTO, Kenichi SOMEKAWA,

Shunsuke IDE* and Hiroko IDE**

Photo-irradiation of hexachloro-2, 4-cyclohexadienone (I), hexachloro-2, 5-cyclohexadienone (II), octachloro-3-cyclohexenone (III) or octachloro-2-cyclohexenone (IV) with tetrachloroethylene mainly gave a same product, decachlorophenetole (V, mp. 173. 5-174°C). It was thought that the reaction was initiated by photo-decomposition of I, II, III or IV to give intermediates of pentachlorophenoxy and pentachloroethyl radicals.

V was converted to several products by a few treatments. One of these is a treatment of V with zinc powder to give pentachlorophenyl trichlorovinyl ether (mp. 71-72°C).

Meanwhile, as a IR peak of 2140 cm^{-1} was observed when I or II in tetrachloroethylene was irradiated by a high pressure mercury lamp, we studied about this peak.

(IV) とテトラクロロエチレンとの光化学反応で得られる生成物と、その2, 3の誘導体について述べる。

1. 結 言

シクロヘキサエノンおよびシクロヘキサジエノン系化合物の光化学反応については、現在まで多くの研究室で種々の新しい反応形式が発見され、反応機構が推定されている。たとえば原子価異性化¹⁾、開環反応²⁾、二量化³⁾など、またエチレン誘導体とはシクロブタン環⁴⁾やオキセタン環形成⁵⁾などの反応がある。しかしこの系で多塩素化された化合物についての光化学反応の報告はほとんど見られない。

当研究室では多塩素化環状化合物の合成と反応の研究を行っており、先にヘキサクロル-2, 4-シクロヘキサジエノン (I) またはヘキサクロル-2, 5-シクロヘキサジエノン (II) の四塩化炭素溶液中での独特な光二量化反応について報告したが⁶⁾、本報では、I, II, オクタクロル-3-シクロヘキサエノン (III) またはオクタクロル-2-シクロヘキサエノン

2. 実 験

2.1 試 料

I, II, IIIおよびIVの合成は前報の方法⁷⁾によった。テトラクロロエチレンおよび四塩化炭素は和光純薬の特級を再蒸留して用い、他の溶剤は常法によって精製した。またカラムクロマト用シリカゲルにはワコーゲルC-200を用いた。

2.2 光化学反応操作

I, II, IIIまたはIVをテトラクロロエチレンの10%溶液とし、窒素雰囲気下、大科工業製内部照射型150W高圧水銀灯(バイレックスフィルター)または10W低圧水銀灯を用いて室温で光照射するか、または溶液を200cc三角フラスコに入れて太陽光線下に置いた。

* 現在北九州工業高専

** 元鹿児島大学工学部助手

I, IIについてはさらに, IまたはIIとテトラクロルエチレンとの等モルもしくは1:10モル比のものを四塩化炭素溶液に光照射した. 反応経過はIRスペクトルにより, I, II, IIIまたはIVのそれぞれのカルボニル吸収の減衰で判断した.

後処理としては, 減圧下溶媒を留去して後シリカゲルカラムクロマトを行なうか, 残留沈殿をベンゼンで再結晶した.

2.3 デカクロルフェネトール(V)の2, 3の反応

加熱反応: V 1.0gを試験管に入れ, ある温度に10時間加熱し, IRで変化を調べ, 変化したものについてはベンゼンで再結晶した.

アルカリ性アルコールとの反応: V 1.5gをカセイソーダ・メタノール飽和溶液 60mlに溶解し, 15時間還流した後水中に注いで沈殿物を汙別, 乾燥し, メタノールで再結晶した.

亜鉛末を用いた反応: V 1.0gと亜鉛 2.5gを含むベンゼン溶液を25時間還流した後, 亜鉛末を汉別し, 溶媒を留去して得られた結晶を石油ベンゼンで再結晶した.

2.4 IR 2140 cm^{-1} 吸収の検討

たとえば, II 6.0gのテトラクロルエチレン 200ml溶液中での光照射液(2140 cm^{-1} 吸収が存在)に対しIIと等モルのエタノールなどを添加しIRで変化を検討した. また光反応温度を変えて実験し, 2140 cm^{-1} 吸収とVの特性吸収である1380 cm^{-1} との吸光度比, D_{2140}/D_{1380} を調べた.

2.5 構造分析

分子量測定は日立 Perkin-Elmer 115, IRスペクトルは日本分光 DS 301, UVスペクトルはEPS-3形日立自記分光光度計, MSスペクトルは日立 RMU-6で測定した.

3. 結果および考察

3.1 光反応生成物

I, II, IIIまたはIVのテトラクロルエチレン溶液の光化学反応では主生成物として同一生成物(V)(白色結晶, mp. 173.5~174°C)が得られた. 副生成物は微量のヘキサクロルベンゼンである. その際の反応条件とVの収率を表1に示した. なお, IRでの反応追

表1 テトラクロルエチレン中, I, II, IIIまたはIVの光化学反応

反応物	濃度 g/ml	光源	反応時間 (時間)	生成物 (%) ^{b)}
I	10/100	H ^{a)}	4	V, 35
II	30/200	太陽光	240	V, 61
II	10/100	H	4	V, 36
III	10/100	H	9	V, 40
IV	10/100	H	4	V, 50

a) 内部照射型高圧水銀灯

b) 再結晶収率(ベンゼン)

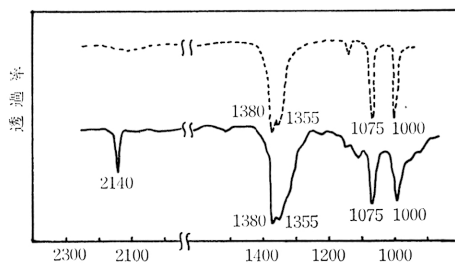


図1 IIの光反応終点のIR(—)と生成物VのIR(---)

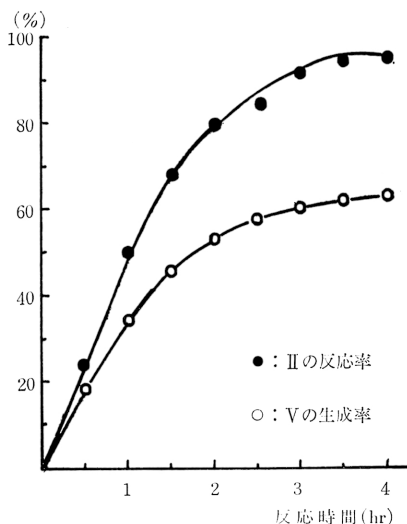
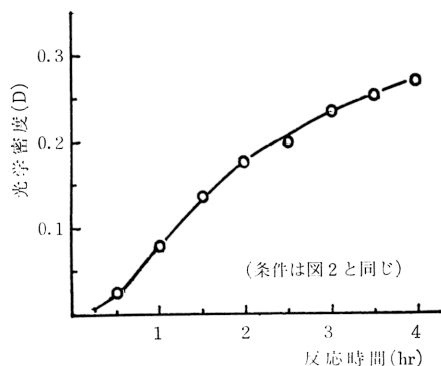


図2 IIの光化学反応とVの生成


 図3 2140 cm⁻¹ 吸収の変化

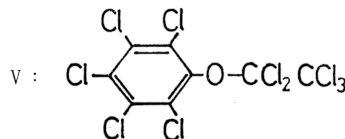
跡ではV以外に2140cm⁻¹に鋭い、かなり大きなピークが確認された。Ⅱのテトラクロールエチレン溶液の高圧水銀灯での光反応を例にとり、反応終了時のIRとVのIRを図1に、各物質の特性吸収で見積った反応過程を図2、3に示す。すなわち、図2はⅡのカルボニル吸収1700cm⁻¹ピークとVのエーテル吸収1000cm⁻¹ピークから各時間におけるⅡの反応率とVの生成率を求めたものであり、図3は2141cm⁻¹吸収物質の生成過程をIRの吸光度、Dで示したものである。図1から生成物は主にVと2140cm⁻¹吸収物質であることが分る。図2ではVの生成率は63%に達しているが表1の再結晶収率では36%ということであった。また、Vの特性吸収1380cm⁻¹はεの大きいピークなので、図1と図3から2140cm⁻¹吸収物もかなりの量生成していると予想される。Ⅱの反応を温度を変えて行なった場合の2140cm⁻¹と1380cm⁻¹の吸光度比D₂₁₄₀/D₁₃₈₀を表2に示した。2140cm⁻¹吸収物もかなり安定である。

 表2 2140 cm⁻¹ の 1380 cm⁻¹ に対する吸光度比

Ⅱ の 反 応 温 度	D ₂₁₄₀ /D ₁₃₈₀
40°C	0.27
23°C	0.33
5°C	0.57

つぎに生成物Vの元素組成と分子量を記す。これらと以下に述べるVのIR、UVおよびMSスペクトルに対する考察からVをデカクロールフェネトールと推定した。

元素分析 (%)	C	H	Cl
分析値	20.70	0.02	75.66
計算値	20.59	0.00	75.98
			(C ₈ Cl ₁₀ O として)
分子量	測定値 469	計算値 466.6	

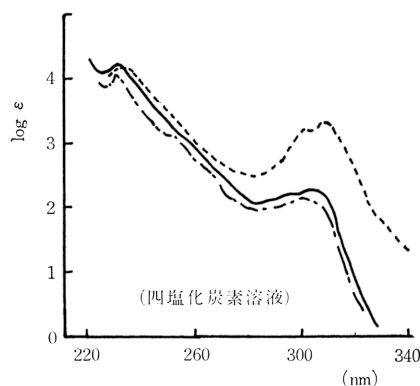

 表3 Vと多塩素化ベンゼン誘導体のIR特性吸収帯(KBr法, cm⁻¹)

V: 1380*, 1355, 1075, 1000, 843, 703.
ヘキサクロールベンゼン: 1340*, 1295, 690.
ビスペンタクロールフェニルエーテル ^{a)} :
1378*, 1355, 1340, 1010, 781, 705.
エチル・ペンタクロールフェニルエーテル:
1413, 1386, 1358*, 1025, 860, 775, 715.

a) L. Denivelle, R. Fort and P. H. Hai, Bull. Soc. Chim. France, 1960, 1538.

* 第1吸収

まず、表3のVとその類縁化合物のIRの比較からVの1,380cm⁻¹と1,355cm⁻¹はペンタクロールフェニル骨核吸収、1,075cm⁻¹と1,000cm⁻¹はエーテル結合、843cm⁻¹と703cm⁻¹は炭素-塩素結合による吸収と推定される。ここで多塩素化されたフェニル骨核


 図4 Vおよび類縁化合物のUVスペクトル
 —; V
 ...; ペンタクロールフェノール
 -.; ヘキサクロールベンゼン

の, ϵ の大きな低波数吸収が特徴的であることを述べておく. つぎに図4のUV曲線によるとVはヘキサクロルベンゼンやペンタクロルフェノールとよく似ており, 少なくともペンタクロルフェニル基は存在すると推定される. VのMSスペクトルはこの推定をさらに確実なものにする. すなわち, $m/e = 462$ (6%) に存在するのが $C_6Cl_{10}O$ の分子イオンピークであり, 263 (45) は C_6Cl_5O , 基準ピークの 199 (100) は C_2Cl_5 と解析され, その他 392 (22, $C_6Cl_5OCClCCl_2$), 247 (34, C_6Cl_5), 164 (48, C_2Cl_4), 117 (42, CCl_3) などのピークが存在し, 塩素の同位体ピークの形もよく一致していることよりVの構造は先の推定のものである.

以上のように, VはIまたはIIの1個の塩素がテトラクロルエチレンへ移動した後1:1に付加したものと解析されたので, 四塩化炭素溶媒中でのこれらの等モルおよび10倍モルの高圧水銀灯での光照射を試みた. 先の二量化反応⁶⁾と関連して興味を持たれた. そのカラムクロマトで定量した結果を表4に示す. なお

表4 四塩化炭素中, IまたはIIとテトラクロルエチレンとの光化学反応

反応物 (g)	C_2Cl_4 に対する モル比	CCl_4 (cc)	反応時間 (時間)	生成物 (%)
I 5.0	1/1	200	2	V 9, VI 5, VII 8
I 5.0	1/10	200	1	V 20, VI 14, VII 8
II 10.0	1/1	200	8	V 16, VI 3, VII 3
II 10.4	1/10	200	8	V 34, VI 4, VII 3

VI: ヘキサクロルエタン

VII: ヘキサクロルベンゼン

いずれの反応でも 2140cm^{-1} 吸収は見られ, また, IRで二量体が大部分と判断される粘稠物が1g程度ずつとペンタクロルフェノール(PCP)も微量得られた. このように出所が必ずしも明らかでないPCPを含めて, 反応が多様化してきたが, とにかく等モル反応でもVが得られることが分った.

つぎに 2140cm^{-1} に吸収を示すものの検討であるが, 光照射終了時にたとえば1-ブタノールを反応液に加えIR測定を行ったところ 2140cm^{-1} 吸収は消失し, 新たに, 1740cm^{-1} と 1200cm^{-1} にエステルと推定される吸収が現われた. 他のアルコールでも同様であった. ジクロルケテンがまず考えられたが, これは 1940cm^{-1} にケテン吸収をもつと報告されている⁸⁾ ので否定される. これらのことから 2140cm^{-1} はIIなどが変化し

て生じたケテン結合によるものと推定されるが, いずれも単離には成功していない. しかしシクロヘキサジエノン系の光照射のうち室温付近でケテン吸収⁹⁾が認められた例は他にないと思われる. なおIおよびIIのテトラクロルエチレン溶液に低圧水銀灯で光照射しても 2140cm^{-1} 吸収は認められず, 波長特性があることが分った.

3.2 Vの2, 3の反応

加熱反応: Vを 200°C まで加熱した場合変化は見られなかったが, 250°C に10時間加熱したところ68%の収率(ベンゼン)でヘキサクロルベンゼンが得られた.

低圧水銀灯照射: V5gと四塩化炭素200ccの溶液を16時間, 低圧水銀灯で照射したところ収率57%(ベンゼン)でヘキサクロルベンゼンが得られた.

アルカリ性アルコールとの反応: Vをエタノールの苛性ソーダ飽和溶液と接触させた反応ではペンタクロルフェネートルが収率32%(エタノール)で得られた. メタノール中同様の反応ではペンタクロルアニソールが収率33%(メタノール)で得られた.

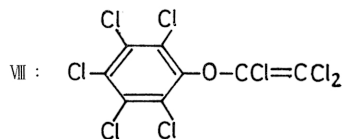
亜鉛末を用いた反応: Vと亜鉛末との反応ではmp $71\sim 72^\circ\text{C}$ の白色結晶(VIII)が収率82%(石油ベンゼン)で得られた. VIIIの分析データを下に示した.

元素分析 (%)	C	H	Cl
分析値	24.32	0.00	71.83
計算値	24.28	0.00	71.68

(C_6Cl_8O として)

分子量 測定値 398 計算値 396.1

IR $\nu_{\max}(CCl_4)$: 1630, 1383, 1363, 1140, 1005, 940, 850 (cm^{-1})

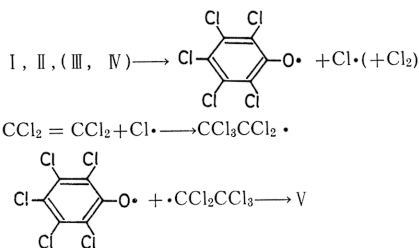


IRで 1630cm^{-1} は炭素・炭素二重結合, 1140cm^{-1} はエーテル結合と解析されるので他の情報と考え合わせるとこの化合物は目的の, うえのペンタクロルフェニル・トリクロルビニルエーテルと推定される.

3.3 Vおよびケテン化合物生成過程の推察

まずVの生成過程について考察する. I, II, IIIおよびIVは室温付近では安定であり, またテトラクロル

エチレンは空気を吹き込むと光酸化を受け、トリクロル酢酸クロリドなどを生成する⁹⁾が本実験でテトラクロルエチレンに単独で光照射してみたがほとんど変化しなかった。一方、ⅠとⅡは、四塩化炭素中での光反応でペンタクロルフェノキシ基をもつ光二量体を与え、活性水素をもつ溶媒中ではPCPを与えたので⁶⁾、他の塩素化物の光ラジカル化¹⁰⁾の場合と同様、この二量化を、まずⅠまたはⅡから光によりペンタクロルフェノキシと塩素ラジカルが生成しこれらがⅠまたはⅡに攻撃したものと解釈した。本実験でもⅠまたはⅡとテトラクロルエチレンの光照射を四塩化炭素溶媒中で行なった場合にはⅤが得られ、クロロホルム、メタノールまたはベンゼンで行なった場合はⅤが得られずPCPが主を得られた。従って、本報の反応も同様に、光により結合の弱いsp³の炭素-塩素結合のラジカル開裂がまず起り、下式のように反応が進行したものと推定される。



つぎにケテン化合物についてであるが、これはジクロルケテンではなく、またⅤはテトラクロルエチレン溶液の高圧水銀灯照射ではほとんど変化しないこと、およびケテン生成には波長特性があることなどから、この物質はやはりⅠ、Ⅱ、ⅢまたはⅣから、ペンタクロルフェノキシ化とは別のルートで、光により生成するものと考えられる。

ⅠとⅣからのケテン生成は文献に見られるような1,6-結合の開裂¹¹⁾で考えられるがⅡとⅢからは原子価異性化もしくは塩素の移動を考える必要がある。

終りに、本実験に協力を得た本学卒業生、石田秀史、藤本朝昭および牟田英昭の諸君に感謝の意を表します。

文 献

- 1) H. E. Zimmerman and J. S. Swenton, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1436 (1964).
- 2) D. H. R. Barton and G. Quinkert, J. Chem. Soc., **1960**, 1.
- 3) H. Ziffer, N. E. Sharpless and R. O. Kan, Tetrahedron, **22**, 3011 (1966).
- 4) E. J. Corey, J. D. Bass, R. LeMahieu and R. B. Mitra, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5570 (1964).
- 5) D. J. Patel and D. I. Schuster, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5137 (1968).
- 6) 井手俊輔, 井手宏子, 染川賢一, 隈元実忠, 鹿大工研究報告, **14**, 63 (1972).
- 7) 隈元実忠, 鹿大工紀要, **10**, 8 (1963).
- 8) W. T. Brady, H. G. Liddell and W. L. Vaughn, J. Org. Chem. **31**, 626 (1966).
- 9) D. M. Frankel, C. E. Johnson and H. M. Hill, J. Org. Chem., **22**, 1119 (1957).
- 10) G. Scheibe and F. Feichtmayr, J. Phys. Chem. **66**, 2449 (1962).
- 11) O. L. Chapman and J. D. Lassila, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2449 (1968).