

# O-キノイド型過塩素化フェノール—シクロペンタ

## ジエン付加物の構造

隈 元 実 忠\*

### THE STRUCTURE OF CYCLOPENTADIENE ADDUCTS OF PERCHLORINATED PHENOLS OF THE O-QUINONOID TYPE

Sanetada KUMAMOTO

Perchlorinated phenols of the O-quinonoid type reacting with cyclopentadiene derived the adducts of Diels-Alder reaction.

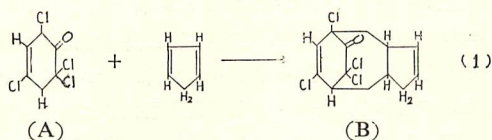
The author applied to cyclopentadiene adducts, the fact that a hydrogen atom of methylene on adjacent carbon in C=C was substituted with a bromine atom by the bromination depend on NBS (Wohl-Ziegler reaction).

And then, the Infra-red spectra of the compound obtained by this bromination and the adduct were comparatively studied. From the results, the form in addition was confirmed.

Received May 31, 1962

O-キノイド型過塩素化フェノール類 (2,4-シクロヘキサジエン-1-オン環の構造) にシクロペンタジエンを反応させると (1) 式に示す Diels-Alder 反応によって、シクロペンタジエン付加物 (以下単に付加物と略する) を生成し、その性状などを明らかにした<sup>1)</sup>。

(1) 式



たとえば、2, 4, 6-テトラクロル-2, 4-シクロヘキサジエン-1-オン (A) にシクロペンタジエンを反応させてえられた付加物 (B) の赤外吸収スペクトルの  $\nu_{C=O}$  に関する考察から付加物は 3-シクロヘキサ-1-オン環の構造をもち、図 1 の (I) のように 2, 4-シクロヘキサジエン-1-オン環の 2, 5-位にシクロペンタジエンが付加したものと結論することができた。しかし、シクロペンタジエンの付加の型式が図 1 の (II) の型式か、(III) の型式かを明らかにするには至らなかった。

著者は、その後 N-ブロムコハク酸イミド (NBS) による臭素化 (Wohl-Ziegler 反応<sup>5)</sup>) を適用して、付加物 (B) の臭素誘導体をえて、その赤外吸収スペクトルを検討して、シクロペンタジエンの付加は (A)

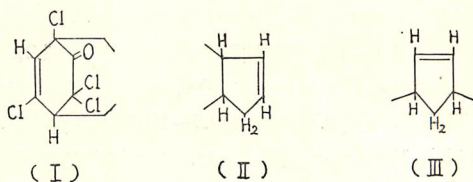
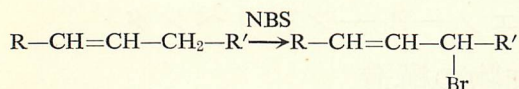


図 1

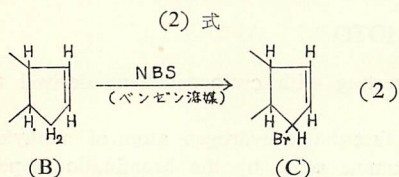
の 2, 5-位に (II) の型式で付加することを確認できた。

さて、O-キノイド型過塩素化フェノール類とシクロペンタジエンとの反応は両方とも共役ジエンをもっているため、無水マレイン酸の付加<sup>1)</sup>と同等に論ずることはできない。シクロペンタジエンが dienophile として付加する場合に、図 1 の (II), (III) のような二通りの付加の型式が考えられる。(II) の付加の場合、付加は 4 コの異性体が可能であり、(III) の場合も 2 コの異性体が可能である。しかるに取得しえたシクロペンタジエン付加物は 1 種類である。それゆえ、まず (II) 型の付加か、(III) 型の付加かを検討するために、Wohl-Ziegler 反応を適用した。NBS による臭素化は Wohl-Ziegler 反応<sup>2-4)</sup>といわれ、二重結合の隣りのメチレン基またはメチル基に臭素を導入する方法である。通常臭素化では二重結合に先に反応するが、この場合は二重結合は変化をうけない特徴をもっている<sup>5)</sup>。また、メチル基よりもメチレンが反応しやすく、第 3 級の H は一般に反応しない<sup>5)</sup>。

\* 応用化学教室



そこで、図1の(II)型の付加であれば、二重結合に連なるメチレンがあるが、(III)型の付加では二重結合の隣りにメチレンはない。それゆえ、(II)型の付加であれば、NBSによる臭素化で、(2)式のように反応して臭素置換生成物(C)がえられるはずである。



### 実験

#### 1. 付加物(B)のNBSによる臭素化

(B) 2.0gとNBS 1.3gをベンゼン溶媒中で、1時間加温還流した後、放冷して析出したコハク酸イミドの結晶をろ別する。ベンゼン溶液は減圧で溶媒を留去して、メタノールに溶解放置すると、無色結晶1.2gをえた。さらに、メタノールで分別再結晶すると、無色透明結晶、(C)0.7g, mp 114.5~116°Cと白色結晶, mp125~130°Cが少量えられた。この無色透明結晶(C)の元素分析結果は、(B)のシクロペンテン環の水素1コを臭素で置換した生成物、すなわち、(2)式の反応でえられた(C)の構造としての実験式  $C_{11}H_7OCl_4Br$  と計算値がよく一致した。

元素分析値	$C_{11}H_7OCl_4Br$ として		
	C(%)	H(%)	Cl+Br(%)
計算値	35.05	1.87	58.83
実測値	35.18	1.96	58.52

#### 2. (B)および(C)の赤外吸収スペクトル

(B)および(C)の四塩化炭素溶媒で測定した赤外吸収スペクトル図(5~10 $\mu$ )を図2に示した。

(B)、(C)ともに  $\nu C=O$ , 5.62 $\mu$ ;  $C=C$ , 6.18 $\mu$  にあつて全く一致する。しかし、(B)のIR図に見られるシクロペンテン環の  $\delta CH_2$  (はさみ), 6.90 $\mu$  の吸収帯が(C)では消失して、6.8~7.3 $\mu$ の間には吸収帯が認められない。すなわち、(2)式のようにシクロペンテン環のメチレンの水素1コが Wohl-Ziegler 反応によ

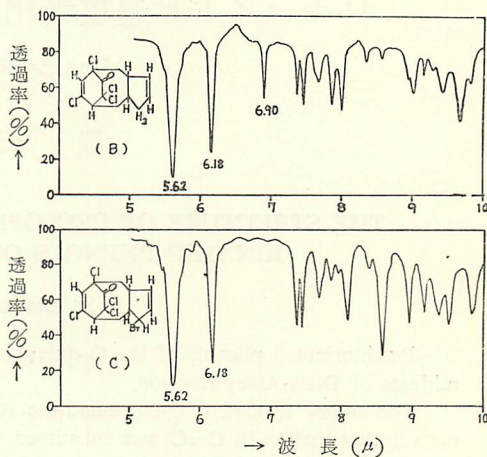


図2 (B)、(C)の赤外吸収スペクトル (CCl<sub>4</sub>溶媒)

つて臭素で置換されたために、 $\delta CH_2$  (はさみ)の吸収帯が消失したと考えられる。

それゆえ、(B)は図1の(I)のように3-シクロヘキセー1-オン環をもち、その2,5-位にシクロペンタジエンが(II)の型式で付加していることが明らかである。

### 考 察

以上のようにシクロペンタジエン付加物に Wohl-Ziegler 反応を適用して、二重結合に隣接したメチレンの存在を赤外吸収スペクトルの解析によつて確認できた。すなわち、0-キノイド型過塩素化フェノール類に対するシクロペンタジエンの付加の型式を明らかにすることができた。しかし、その立体構造については論ずるには至らなかつた。

### 文 献

- 1) 隈元実忠：工化誌，64巻，188~191 (1961)。
- 2) Wohl, Ber., 52, 51 (1919)。
- 3) Ziegler, Shenck, Krockow, Silbert, Weny, Weber, Ann., 551, 1 (1942)。
- 4) Ziegler, Späth, Schoaf, Schumann, Winkelmann, Ann., 551, 80 (1942)。
- 5) 村上，湯川：“人名有機反応集”，P48 (昭30) [朝倉書店]。