

塩素化フェノキノン型分子化合物

隈 元 実 忠*

MOLECULAR COMPOUNDS OF CHLORINATED PHENOQUINONE TYPE

Sanetada KUMAMOTO

Eight of chlorinated and methylated p-quinones and twelve of phenols and mainly chlorinated derivatives were prepared. Then combining these p-quinones (1 mol. respectively) with phenols (2 mols. respectively) and dissolving them in benzene, CCl₄, CHCl₃, CS₂ to be left for several days, along with the evaporation of solvent, crystals in beautiful color were yielded, several tens of molecular compounds (MC) being formed.

Among p-quinones, tetramethyl-p-quinone was revealed easiest to form MC. On the other hand, the formation of MC were observed difficult as hydrogen atoms of the nucleus of p-quinone was substituted with too much chlorine atoms. Some of MC were acknowledged to have suddenly changed from each proper color to yellow at their respective discolouration temperature even below the melting point.

This discolouration temperature is to be supposed as the temperature where the intermolecular hydrogen bond of $\text{>C=O}\cdots\text{H-O-}$ is cut off and decomposed to individual constituents. The existence of intermolecular hydrogen bond in the crystalline state was acknowledged through the infrared spectra.

After all, it was concluded that these crystals were nothing but molecular compounds of the analogous phenoquinone type formed by intermolecular hydrogen bond binding between p-quinones (1 mol.) and phenols (2 mols.).

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Kagoshima University: Kamoike-dori, Kagoshima-shi,
Kagoshima-ken, Japan.

Received June 5, 1961.

1. 緒 言

p-ベンゾキノン1分子とフェノール2分子とからフェノキノンなる分子化合物がえられることは古くから知られている。著者らりはテトラクロール-1, 3, 5-キシレノール異性体とアルコール類との反応をカコクな条件でおこなえば、2, 6-ジクロール-3, 5-ジメチル-p-キノン (E) と同時に赤色結晶を生成することを見出した。この赤色結晶 (26) は (E) 1分子と 2, 4, 6-トリクロール-1, 3, 5-キシレノール2分子とから容易に生成するもので、フェノキノン類似の分子化合物であろうと推論した。一般に p-キノン類と一価のフェノール類とからフェノキノン類がえられる²⁾。しかし、

ハロゲン化 p-キノン類とハロゲン化フェノール類とから、このような分子化合物を生成するという報告はほとんど見られない。僅かに Glead ら³⁾が 1, 2, 6-キシレノールのハロゲン置換体の研究中に 3, 5-ジブロム-2, 6-ジメチル-p-キノン1分子と 4-クロール-3, 5-ジブロム-1, 2, 6-キシレノール2分子とから形成される深紅色結晶, mp 141~142°C をえて、キンヒドロン類似型の分子化合物であろうと報告している。また、近年 Müller ら⁴⁾は 1, 3, 5-キシレノール, 1, 2, 5-キシレノールの塩素化について研究中 2, 4, 4, 6-テトラクロール-3, 5-ジメチル-2, 5-シクロヘキサジエノン-1 を 80%酢酸または 70%メタノールと熱すると 75%の収率で 2, 6-ジクロール-3, 5-ジメチル-p-キノンをえたが、その副生物として赤色結晶をえたとして同系列の分子化合物数種類を合成している。著者は3種類

* 応用化学教室

の2, 6-ジハロ-3, 5-ジメチル-p-キノンと6種類の2, 4, 6-トリハロ-1, 3, 5-キシレノールとから(26)と同じ型の赤色から濃赤色の分子化合物18種類およびその他3種類の分子化合物を合成し, その性状などについて既報した⁵⁾。

しかるに, ハロゲン化p-キノン類とハロゲン化フェノール類とから, このような分子化合物を系統的に合成し, その生成条件を検討し, その性状を比較した研究は全く見られない。それゆえ, 著者は8種類のp-キノン類と12種類のフェノール類とから1:2のモル比で各種の組合せをつくつて(表3参照)1:2型分子化合物の生成条件, 性状を比較検討し, さらに紫外・赤外吸収スペクトルおよび粉末X線回折などを測定した結果, 分子化合物の性質, 構造などについて若干の知見をえた。

2. 実 験

2-1. フェノール類およびその誘導体の調製

1, 3, 5-キシレノール*1(I)は石油エーテルで数回再結晶してmp 63~64°C⁶⁾に達したものを使用した。1, 2, 5-キシレノール(II)はp-キシレンより常法によつてp-キシレンモノスルホン酸ソーダとし, アルカ

リ熔融によつて合成し, 石油エーテルで再結晶した。2, 4, 6-トリメチルフェノール(III)も同じくメシチレンモノスルホン酸ソーダのアルカリ熔融によつて製し, 石油エーテルで再結晶した。2, 4, 6-トリクロールフェノール(IV), ペンタクロールフェノール(V)は市販品をそれぞれ石油エーテル, ベンゼンから再結晶した。4-クロール-1, 3, 5-キシレノール(VI)⁷⁾, 4-ブロム-1, 3, 5-キシレノール(VII)⁸⁾, 2, 4-ジクロール-1, 3, 5-キシレノール(VIII)⁹⁾, 2, 4, 6-トリクロール-1, 3, 5-キシレノール(X)¹⁰⁾はそれぞれ文献にしたがつて1, 3, 5-キシレノールから合成した。4, 6-ジクロール-1, 2, 5-キシレノール(IX)は(II)10gをクロロホルムに溶解して0~5°Cに保つて攪拌しながら塩化スルフル 22g(2モル)を少量づつ滴下反応させ, クロロホルムを留去して後, 石油ベンゼンで再結して, mp 82~83°Cの無色結晶, 7.5gをえた(文献値mp 84°C⁴⁾)。2-ニトロ-1, 3, 5-キシレノール(XI)および4-ニトロ-1, 3, 5-キシレノール(XII)はAdamsら¹¹⁾の報告にしたがつて合成した。

以上(I)→(XII)までのフェノール類およびその誘導体の融点は表1の通りである。

表 1 フェノール類およびその誘導体

フェノール類	融 点	
	実 験 値	文 献 値
(I) 1, 3, 5-キシレノール	63 — 64	94.5 ⁶⁾
(II) 1, 2, 5-キシレノール	74 — 75	75 ⁶⁾
(III) 2, 4, 6-トリメチルフェノール	68 — 69	68 — 69 ⁶⁾
(IV) 2, 4, 6-トリクロールフェノール	67.5 — 69	—
(V) ペンタクロールフェノール	189 — 190	—
(VI) 4-クロール-1, 3, 5-キシレノール	114 — 115	114 — 115 ⁷⁾
(VII) 4-ブロム-1, 3, 5-キシレノール	115 — 116	115 — 116 ⁸⁾
(VIII) 2, 4-ジクロール-1, 3, 5-キシレノール	93 — 94	95 — 96 ⁹⁾
(IX) 4, 6-ジクロール-1, 2, 5-キシレノール	82 — 83	84 ⁵⁾
(X) 2, 4, 6-トリクロール-1, 3, 5-キシレノール	174 — 175	175 ¹⁰⁾
(XI) 2-ニトロ-1, 3, 5-キシレノール	64.5 — 65.5	66 ¹¹⁾
(XII) 4-ニトロ-1, 3, 5-キシレノール	107 — 108	107 — 108 ¹¹⁾

2-2. p-キノン類の調製と性状

メチル-p-キノン(A)はm-クレゾールからえられた4-アミノ-3-メチルフェノールを硫酸と重クロ

ム酸ナトリウムで酸化して調整し, 石油エーテルで再結晶して黄輝色針状結晶をえた。3, 5-ジメチル-p-キノン(B)は(XII)を還元して4-アミノ-1, 3, 5-キシレノールとして二酸化マンガンと硫酸で酸化し, 水蒸気蒸留で留出した黄色結晶を石油エーテルで再結

*1 八幡化学工業株式会社からいただいた凝固点58.4°Cのものをを使用した。

晶した。2,5-ジメチル-p-キノン (C) は (II) を氷サク酸溶媒中、発煙硝酸でニトロ化して¹²⁾ (B) の場合と同じ方法で還元し、さらに酸化して製した。メタノールから再結晶し黄輝色鱗片状結晶をえた。テトラメチル-p-キノン (D) はデューレンより Organic syntheses 記載の方法¹³⁾にしたがつて合成し、黄輝色針状結晶をえた。

2,6-ジクロル-3,5-ジメチル-p-キノン (E), 3,6-ジクロル-2,5-ジメチル-p-キノン (F), 2,5,6-トリクロル-3-メチル-p-キノン (G) およびテトラク

ロル-p-キノン (クロラニル) (H) はそれぞれ相当する塩素化フェノール類または過塩素化物を常法によつて硝酸 (d=1.42) と加温酸化後、水中に投入すれば黄輝色結晶が析出する。メタノールまたはベンゼンからそれぞれ再結晶した。すなわち、(E) は (X) から、(H) は (V) から、また (F) は (II) の過塩素化物 2,3,4,4',6-ペンタクロル-2,5-ジメチル-5-シクロヘキセノン-1⁴⁾から、(G) は m-クレゾールの塩素化物 2,4,5,6-テトラクロル-m-クレゾールからえた。

表 2 p-キノン類および塩素化 p-キノン類の融点

p-キノン類	融点	
	実測値	文献値
(A) メチル-p-キノン	67 — 68	67 ¹⁴⁾
(B) 3,5-ジメチル-	72 — 73	72 — 73 ¹⁵⁾
(C) 2,5-ジメチル-	122 — 123	125 ¹⁶⁾
(D) テトラメチル-	109 — 110	109 — 110 ¹⁸⁾
(E) 2,6-ジクロル-3,5-ジメチル-	175.5 — 176.5	178 ¹⁷⁾
(F) 3,6-ジクロル-2,5-ジメチル-	175 — 176	176 — 178 ⁴⁾
(G) 2,5,6-トリクロル-3-メチル-	233 — 234	233 ¹⁸⁾
(H) テトラクロル-	約 289 (一部昇華)	—

2.3. 分子化合物の合成

これら 8 種類の p-キノン類 (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H) 各々 1 モルに対して (I)~(X II) までのフェノール類 (表 1) 各 2 モルの割合に秤量して組合せをつくり、それぞれ三角フラスコに秤取してベンゼン、四塩化炭素、二硫化炭素などの適当な溶媒に溶解放置して溶媒を自然に蒸発させると、黄・橙・赤・エビ茶・紫黒色などの美しい結晶を析出した。えられた結晶 (分子化合物) の性状は表 3 の通りである。なお、p-キノン類とフェノール類とを 1:1 (モル比) の割合に混合し溶解放置すれば、溶媒の蒸発にともなつて分子化合物と共に p-キノン成分も析出

し、1:2 のモル比に混合した場合と同じ結晶 (分子化合物) しかえられなかつた。また、融点を測定する際に、融点以下の一定温度で鋭敏にそれぞれの分子化合物に特有の色から黄色に変る温度、すなわち明確に変色温度が認められたものは融点の幅も広く混合物の融点としか考えられない。

表 3 の整理番号をつけた結晶 (分子化合物) については、炭素、水素およびハロゲンの元素分析をおこなつた結果を表 4 に示した。これらの元素分析値はそれぞれ p-キノン成分 1 モルとフェノール成分 2 モルとから構成された (1:2) 型分子化合物としての計算値とよく一致している。

表 3 分子化合物の性状

- (i) 各欄には p-キノン成分 (1 モル) とフェノール成分 (2 モル) とからえられた分子化合物の整理番号 (), 色と性状, 融点 (C°) [融点の下に括弧した数値は変色温度] を上から順に記した。
- (ii) 各欄の左上端に付した ⊙, ○, △ の印はそれぞれ下記のことを意味する。
 ⊙…分子化合物が定量的収量でえられたもの。○…70—90%程度の収量でえられたもの。
 △…分子化合物の結晶と構成成分の結晶が混在または別々に析出して、収量も悪く、純粋にえられなかつたもの。
- (iii) 各欄の右上端に付した [] 内の英文字は分子化合物の生成に使用した溶剤の種類を示す。[B]…ベンゼン, [T]…四塩化炭素, [C]…クロロホルム, [S]…二硫化炭素,

(iv) ×印は溶媒〔(iii)に記した各種溶媒について試験した〕が蒸発した後に、分子化合物を生成せず、p-キノン成分とフェノール成分が別々に析出したものを示す。

(v) 空白の欄は組合せをつくらなかつたもの。

P-キノン成分 フェノール成分	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)
	(I)	エビ茶色粘稠物 〔B〕	○(5)〔T〕 赤橙色針状 35—38	○(7)〔T〕 黄色針状 38—40	◎(11)〔B〕 橙色板状 80—81	○(20)〔B〕 黄色針状 81—82	○(28)〔B〕 黄色針状 82—84	○(33)〔B〕 橙色針状 85—87
(II)	黒褐色針状 〔B〕	濃赤色粘稠物 〔T〕	△〔T〕 橙色針状 45—50	△〔C〕 赤橙色板状 50—55	◎(21)〔B〕 赤色針状 52—54	△〔B〕 橙色針状	×	×
(III)				○(12)〔C〕 紫黒色棒状 50—55	○(22)〔B〕 赤橙色棒状 54—57		○(34)〔B〕 紫黒色結晶 56—58	
(IV)	△〔T〕 橙色針状 63—67	○(6)〔T〕 黄色板状 69—70	○(8)〔T〕 橙色針状 61—63	○(13)〔B〕 淡黄色板状 65—67.5	×	×	×	×
(V)	○(1)〔B〕 エビ茶色針状 105—148 (101—102)			◎(14)〔B〕 黄色板状 141—142	◎(23)〔C〕 橙色長方形 126—151 (120—121)	◎(29)〔C〕 橙色板状 132—153 (120—122)	×	×
(VI)				◎(15)〔B〕 赤橙色板状 130—131	◎(24)〔S〕 暗赤色柱状 114—115	○(30)〔C〕 暗赤色針状 118—120	×	×
(VII)	○(2)〔C〕 エビ茶色棒状 80—82		○(9)〔B〕 赤色板状 85—86.5	◎(16)〔B〕 深赤色板状 144—145	◎(25)〔S〕 深暗赤色柱状 126—127			
(VIII)				△〔C〕 赤橙色柱状	△〔B〕 橙色粒状	△〔C〕 黄橙色粒状	×	×
(IX)				◎(17)〔C〕 橙色柱状 75—76	△〔B〕 赤色針状 101—104	△〔C〕 暗赤色針状 97—120	△〔B〕 紫黒色棒状 85—92	×
(X)	○(3)〔C〕 赤橙色針状 93—160 (80—82)		○(10)〔B〕 橙色針状 67—125 (91—92)	○(10)〔B〕 橙色板状 128—144 (?)	◎(26)〔B〕 赤色板状 125—147 (115—116)	◎(31)〔C〕 赤色長方形 139—149 (124—125)	◎(35)〔C〕 濃赤色板状 155—181 (102—103)	×
(XI)	×			×	×	×	×	×
(XII)	○(4)〔C〕 橙色板状 101—103			◎(19)〔B〕 茶黄色板状 136—137	○(27)〔C〕 赤色長方形 103—104.5	○(32)〔C〕 紅色板状 107—109	×	×

表4 分子化合物の元素分析結果

分子化合物の整理番号	構成成分の組合せ	分子化合物の予想実験式	元素分析値					
			C (%)		H (%)		ハロゲン (%)	
			計算値	実測値	計算値	実測値	計算値	実測値
(1)	(A)+2(V)	C ₁₉ H ₈ O ₄ Cl ₁₀	34.85	34.63	1.23	1.42	54.15	55.01
(2)	(A)+2(VII)	C ₂₃ H ₂₄ O ₄ Br ₂	52.69	52.75	4.61	4.88	30.49	30.78
(3)	(A)+2(X)	C ₂₃ H ₂₀ O ₄ Cl ₆	48.20	48.45	3.52	3.76	37.12	37.87

(4)	(A)+2(XI)	$C_{23}H_{24}O_8N_2$	60.52	60.91	5.30	5.57	(N:6.14	6.40)*
(5)	(B)+2(I)	$C_{24}H_{28}O_4$	75.76	74.64	7.42	7.68		
(6)	(B)+2(IV)	$C_{20}H_{14}O_4Cl_6$	45.23	45.56	2.66	2.92	40.06	40.38
(7)	(C)+2(I)	$C_{24}H_{28}O_4$	75.76	75.31	7.42	7.74		
(8)	(C)+2(IV)	$C_{20}H_{14}O_4Cl_6$	45.23	45.02	2.66	2.75	40.06	40.88
(9)	(C)+2(VII)	$C_{24}H_{26}O_4Br_2$	53.55	53.82	4.87	4.68	29.69	30.03
(10)	(C)+2(X)	$C_{24}H_{22}O_4Cl_6$	49.09	48.74	3.78	3.85	36.23	36.91
(11)	(D)+2(I)	$C_{26}H_{32}O_4$	76.44	76.32	7.90	8.01		
(12)	(D)+2(III)	$C_{28}H_{36}O_4$	77.03	76.24	8.31	8.04		
(13)	(D)+2(IV)	$C_{22}H_{18}O_4Cl_6$	47.26	48.15	3.25	3.48	38.05	39.21
(14)	(D)+2(V)	$C_{22}H_{14}O_4Cl_{10}$	37.92	38.10	2.02	2.08	50.88	51.04
(15)	(D)+2(VI)	$C_{22}H_{14}O_4Cl_2$	65.41	65.48	6.33	6.46	14.85	14.99
(16)	(D)+2(VII)	$C_{26}H_{30}O_4Br_2$	55.14	55.31	5.34	5.46	28.22	28.50
(17)	(D)+2(IX)	$C_{26}H_{28}O_4Cl_4$	57.16	57.48	5.17	5.29	25.96	26.21
(18)	(D)+2(X)	$C_{26}H_{26}O_4Cl_6$	50.76	50.66	4.26	4.34	34.58	34.76
(19)	(D)+2(XII)	$C_{26}H_{30}O_8N_2$	62.64	62.25	6.07	6.21	(N:5.62	5.55)*
(20)	(E)+2(I)	$C_{24}H_{26}O_4Cl_2$	64.14	64.02	5.83	5.92	15.78	15.90
(21)	(E)+2(II)	$C_{24}H_{26}O_4Cl_2$	64.14	64.25	5.83	5.98	15.78	15.64
(22)	(E)+2(III)	$C_{26}H_{30}O_4Cl_2$	65.41	64.36	6.33	6.57	14.85	15.91
(23)	(E)+2(V)	$C_{20}H_8O_4Cl_{12}$	32.56	32.44	1.08	1.10	57.67	57.88
(24)	(E)+2(VI)	$C_{24}H_{24}O_4Cl_4$	55.61	55.26	4.67	4.79	27.37	27.83
(25)	(E)+2(VII)	$C_{24}H_{24}O_4Cl_2Br_2$	47.47	47.88	3.98	4.01	38.00	38.25
(26)	(E)+2(X)	$C_{24}H_{20}O_4Cl_8$	43.94	43.81	3.07	3.11	43.24	43.49
(27)	(E)+2(XII)	$C_{24}H_{24}O_8Cl_2N_2$	53.44	53.41	4.49	4.65	(N:5.19	5.22)*
(28)	(F)+2(I)	$C_{24}H_{26}O_4Cl_2$	64.14	64.30	5.83	5.99	15.78	15.21
(29)	(F)+2(V)	$C_{20}H_8O_4Cl_{12}$	32.57	32.88	1.09	1.21	57.67	58.03
(30)	(F)+2(VI)	$C_{24}H_{24}O_4Cl_4$	55.61	54.95	4.07	4.60	27.37	28.11
(31)	(F)+2(X)	$C_{24}H_{20}O_4Cl_8$	43.94	43.67	3.07	3.24	43.24	43.48
(32)	(F)+2(XII)	$C_{24}H_{24}O_8Cl_2N_2$	53.44	53.68	4.49	4.77	(N:5.19	5.26)*
(33)	(G)+2(I)	$C_{23}H_{28}O_4Cl_3$	58.80	57.88	4.93	4.90	22.64	23.62
(34)	(G)+2(III)	$C_{25}H_{27}O_4Cl_3$	60.31	59.34	5.47	5.26	21.36	22.41
(35)	(G)+2(X)	$C_{23}H_{17}O_4Cl_9$	40.84	41.02	2.53	2.66	47.17	47.32

* (N:) 内の数値は N の計算値, 実測値である。

2.4. 分子化合物の紫外吸収スペクトル

表 3 の分子化合物 (11) およびその構成成分である (D) と (I) の紫外吸収スペクトルを n-ヘキサン溶媒で測定し, 図 1 の結果をえた。すなわち (11) では 257m μ (ϵ : 21600), 266m μ (ϵ : 22600), 281m μ (ϵ : 3390) に極大吸収がある。また, (D) は 258m μ (ϵ : 21000), 265m μ (ϵ : 20500) [文献¹⁹⁾では 265m μ の極大吸収は 264m μ と記載してある] に, (I) は 273m μ (ϵ : 1510) と 281m μ (ϵ : 1820) に極大吸収があり, (11) の吸収曲線は (D) と (I) の吸収曲線を重ね合わせた形としてえられた。

2.5. 分子化合物の赤外吸収スペクトル

分子化合物 (26) および p-キノン (E) の赤外吸収スペクトルを四塩化炭素溶媒 (飽和溶液 2.5%) および Nujol mull 法で測定し, 2.5~6.5 μ の I. R. 図を 図 2 に示した。

しかし, (26) は四塩化炭素に対する溶解度が小さいので, 溶解度が大きい分子化合物 (11) をえらび, (11) およびその構成成分である (D) と (I) の赤外吸収スペクトルを四塩化炭素溶媒 (濃度 8~10%)

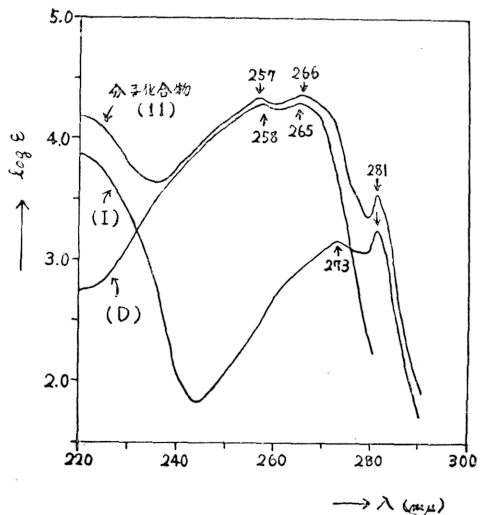


図 1 分子化合物 (11) の紫外吸収スペクトル (溶媒: n-ヘキサン)

測定濃度 (mol/l)

分子化合物 (11)	4.71×10^{-5}
テトラメチル-p-キノン (D)	5.96×10^{-5}
1,3,5-キシレノール (I)	1.08×10^{-4}

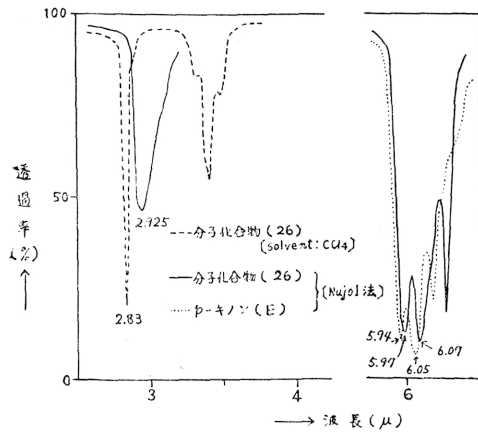


図2 分子化合物(26)および(E)のIR図
で測定し、2.5~6.5 μ のI.R.図を図3に示した。

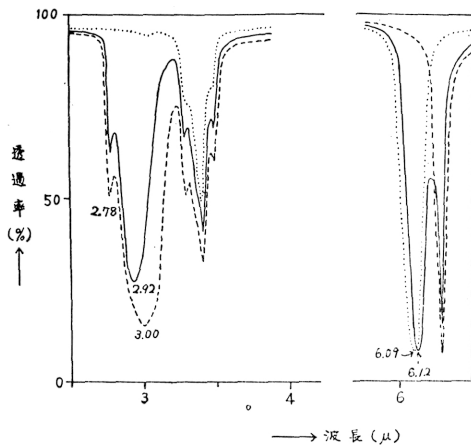


図3 分子化合物(11)およびその構成成分
(D)と(I)の赤外吸収スペクトル

— 分子化合物(11)の四塩化炭素 8.80% 溶液
 p-キノン(D)の四塩化炭素 8.05% 溶液
 - - - 1,3,5-キノレール(I)の四塩化炭素 9.61% 溶液

2.6. 分子化合物の粉末X線回折

分子化合物(26)およびその構成成分である(E)と(X)の粉末X線回折図を図4に示した。(26)では主回折線は $2\theta^\circ$ 、11.2, 26.4にあり、(E)では10.6, 21.4, 32.2にある。また(X)は12.6, 30.6, 33.8にある。

3. 結果および考察

3.1. 分子化合物の定性的生成条件

8種類のp-キノン成分と12種類のフェノール成分

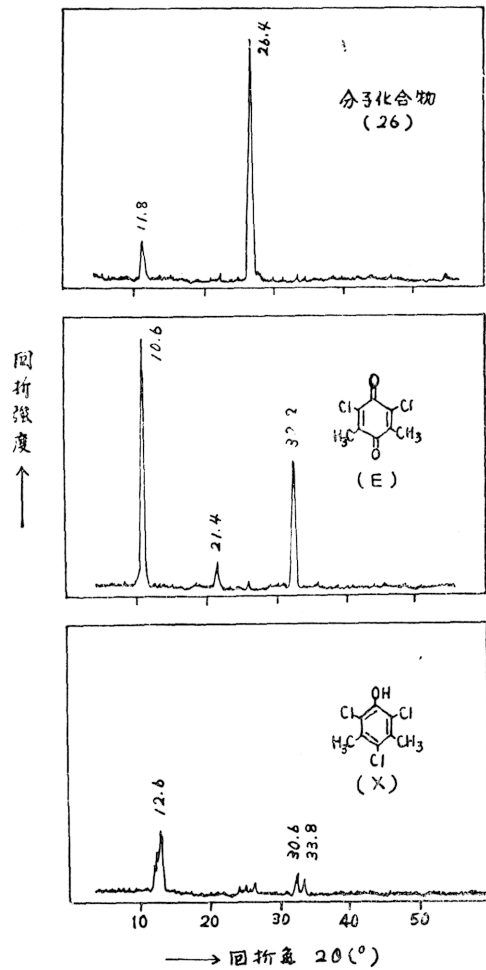


図4 粉末法X線回折図

との組合せによってえられた表3の(1:2)型分子化合物について考察すれば、p-キノン成分の種類によって分子化合物生成の難易の傾向が認められた。すなわち、p-ベンゾキノンの核の水素が全部メチル基で置換されたテトラメチル-p-キノン(D)は、ほとんどすべてのフェノール成分と定量的収量で分子化合物を生成する。一方、p-ベンゾキノンの核の水素を全部塩素で置換したテトラクロル-p-キノン(H)ではほとんど分子化合物をつくりえないことがわかる。すなわち、p-ベンゾキノンの核の水素全部をメチル基と塩素で置換したp-キノン[(D)~(H)]ではメチル基が多いほど分子化合物を生成しやすく、逆に塩素が多く置換するにしたがって生成し難くなることがわかった。

しかし、フェノール成分の方からは分子化合物の生成条件について、はつきりした傾向は見出しえなかつた。ただ (I) とその塩素化物 (VI), (VIII), (X) と各 p-キノン成分とからの分子化合物の生成について表 3 を考察すると、対称的分子構造をもつ (I) と (X) が最も分子化合物を生成しやすく、(VI), (VIII) の順であり、非対称的位置に塩素が 2 コ置換した (VIII) ではいづれの p-キノンとも好収量で分子化合物を生成しえない。

また、2-ニトロ-1, 3, 5-キシレノール (XI) はいづれの p-キノン類とも分子化合物をつくらないが、4-ニトロ-1, 3, 5-キシレノール (XII) からは (4), (19), (27), (32) などの分子化合物をえた。この事実は (XI) は 0-位のニトロ基と OH 基との間に分子内水素結合が存在して p-キノン類の $>C=O$ 基の間には、もはや分子間水素結合を形成しえない。しかし、(XII) では分子内水素結合は存在せず、p-キノン類の $>C=O$ 基と分子間水素結合を形成して分子化合物がえられるのではないかと考える。

3.2. 分子化合物の変色温度とその構造

表 3 の分子化合物の中で明瞭な変色温度を示したものは (1), (3), (10), (23), (26), (29), (31), (35) などであるが、たとえば、(26) では融点を測定する際に、融点以下の $115\sim 116^{\circ}C$ ($118\sim 120^{\circ}C^4$) で極めて鋭敏に赤色結晶の色が黄色に変わり (フェノール成分は無色、キノン成分は黄輝色である), mp $125\sim 147^{\circ}C$ ($138\sim 154^{\circ}C^4$) で融点の幅がきわめて広い。この事実は単一化合物の融点とは考えられない。なお、変色温度で黄色に変じたものを放冷すれば、もとの赤色結晶 (26) になる。しかし、表 4 の元素分析結果を見ると、変色温度が明確に認められたものも定量的収量で分子化合物を生成し、その他のシャープな融点を示した分子化合物と同じく (1:2) 型分子化合物としての計算値と元素分析値はよく一致している。また分子化合物 (18) は定量的収量で橙色結晶としてえられ、元素分析値もよく一致しているが、結晶の色が黄色に近いために融点の幅が広いにもかかわらず変色温度は認められなかつた。すなわち、一部の分子化合物に見出された変色温度は、それぞれの分子化合物の $>C=O\cdots H-O$ 間の分子間水素結合が切れて各構成成分に分解する温度であろう。

3.3. 紫外・赤外吸収スペクトル

3.3.1. 紫外吸収スペクトル

図 1 のように分子化合物 (11) の吸収曲線はその構

成成分である (D) の吸収曲線と (I) の吸収曲線が重なった形とあらわれ、特性吸収は見られなかつた。おそらく、 $10^{-5}mol/l$ 程度の濃度ではその構成成分に分解しているものとする。しかし、これらの分子化合物の多くは構成成分とは異なつた美しい色をもっているから、もし分子化合物が溶液の状態安定に存在すれば、構成成分の一つの p-キノン類 (黄色) とは異つた吸収が可視部に見られるはずであるが、いづれの分子化合物も p-キノン類と同じ型の吸収曲線がえられた。すなわち、n-ヘキサン溶媒では $10^{-2}\sim 10^{-3}mol/l$ 程度の濃度でも各構成成分に分解していると思われされる。

3.3.2. 赤外吸収スペクトル

分子化合物 (26) は四塩化炭素に対する溶解度が小さく飽和溶液 (2.5%) でも図 2 のように遊離した OH 伸縮振動の吸収帯が 2.83μ ($3534cm^{-1}$) に強くあらわれ、分子間水素結合した OH の吸収帯は認められない。Nujol mull method で測定すれば、 2.925μ ($3419cm^{-1}$) に幅広い吸収帯があり、 5.97μ ($1675cm^{-1}$) と 6.07μ ($1647cm^{-1}$) に 2 本に枝分れした $C=O$ 伸縮振動とおもわれる吸収帯があり、P-キノン (E) も $C=O$ 伸縮振動によるとおもわれる吸収帯が 5.94μ ($1684cm^{-1}$) と 6.05μ ($1653cm^{-1}$) にある。 $C=O$ 伸縮振動の吸収帯について両者を比較すると、分子化合物 (26) の方が 0.03μ 長波長に移動している。また、分子化合物 (11) の場合には、図 3 のように四塩化炭素の 8~10% 程度の濃度でも 2.78μ ($3597cm^{-1}$) に遊離した OH 伸縮振動の吸収帯が認められ、(I) では会合した OH の幅広い吸収帯が 3.00μ ($3333cm^{-1}$) にあり、(11) では (I) より 0.08μ 短波長の 2.92μ に幅広い吸収帯があらわれた。 $C=O$ 伸縮振動の吸収帯は分子化合物 (11) では 6.12μ ($1634cm^{-1}$) に、p-キノン (D) では 6.09μ ($1642cm^{-1}$) にあらわれ、図 2 の場合と同じく 0.03μ 長波長に移動している。これらの事実は図 5 の例のように p-キノン成分の $>C=O$ 基とフェノール成分の OH 基との分子間水素結合による影響と考える。

なお、テトラクロル-p-キノン (H) およびテトラメチル-p-キノン (D) では $C=O$ 伸縮振動の吸収帯はそれぞれ 5.94μ ($1684cm^{-1}$), 6.09μ ($1642cm^{-1}$) に 1 本づつ存在するが、2, 6-ジクロル-3, 5-ジメチル-p-キノン (E) では枝分れしている。この事実は (E) の 2 個の $>C=O$ 基の α, α' -位の置換基がそれぞれ異なるためと考える。すなわち、一方の $>C=O$ 基は α, α' -

位に電気陰性度の大きい Cl が存在し、もう一方の >C=O 基の α, α' -位には Cl とは全く対称的に電気陰性度が小さい CH₃- が存在するため、これらの置換基の影響によつて C=O 伸縮振動の吸収帯が 2 本に枝

分れていると考える。すなわち、5.94 μ の吸収帯は α, α' -位に Cl が置換している方の C=O 伸縮振動で、6.05 μ の吸収帯は α, α' -位にメチル基が置換している方の C=O 伸縮振動である。

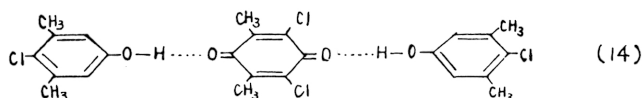


図 5

3.4. X線回折

図4の分子化合物(26)とその構成成分(E), (X)の回折図を比較すると、(26)の回折線は(E), (X)の回折図には見られない。すなわち、結晶状態における分子化合物はその構成成分とは全く異つた化合物であることを示している。

以上の事実を総合すれば、これらの分子化合物は結晶の状態では図5の例のように分子間水素結合によつてつらなつたフェノキノン類似型分子化合物と推論される。

4. 文 献

- 1) 隈元, 加藤: 工化 **60** 1325 (1957)
- 2) 村上: "構造有機化学" p. 427~430 (1956) 朝倉書店出版
- 3) S. W. Gleed, A. T. Peters: J. Chem. Soc. **1948** 209; Chem. Abst. **42** 4957h (1948)
- 4) H. Hüller, H. Linde: J. Prakt. Chem. [4] **4** 69 (1956); Chem. Abst. **51** 12023h (1957)
- 5) 隈元: 鹿児島大学紀要 **9** 155 (1960)
- 6) H. W. Schneider etc., Brenn. Chem. **32** 111 (1951)
- 7) V. Auwers, Fortsch: Chem. Phys. **18** 38 51 (1924); Beilsteins Org. Chemie, **6** 463 (Zweite Ergänzungswerk.)
- 8) V. Auwers, Borsche: Ber. **48** 1715.

- 9) R. Lesser, G. Gad, Ber. **56** 975 (1923); Beilsteins Org. Chemie, **6** 464 (Zweite Ergänzungswerk)
- 10) L. E. Hinkel, W. D. Williams: J. Chem. Soc. **121** 2498 (1922); Chem. Abst. **17** 553 (1923)
- 11) R. Adams, H. W. Stewart: J. Am. Chem. Soc. **63** 2859 (1941)
- 12) V. Auwers, Michaelie: Ber. **47** 1289, Ann. **4**.
- 13) A. H. Blatt: Organic Syntheses, Collective Vol. **2** p. 254.
- 14) Nietzki: Ber. **10** 833; Beilsteins Org. Chemie, **7** 645 (Isocyclische Reihe)
- 15) Noelting, Baumann: Ber. **18** 1151; Beilsteins Org. Chemie, **7** 657 (Isocyclische Reihe)
- 16) Nietzki: Ber. **13** 472; Ann. **215** 168; Beilsteins Org. Chemie, **7** 658 (Isocyclische Reihe)
- 17) Claus, Runschke: J. Prakt. Chem. [2] **42**, 124; Beilsteins Org. Chemie, **7** 658 (Isocyclische Reihe)
- 18) Seelig: Ann. **237** 145; Beilsteins Org. Chemie, **7** 651 (Isocyclische Reihe)
- 19) E. A. Braude: J. Chem. Soc. (1945) 490.

付記:

本研究の一部は九州大学工学部応用化学教室に在職中におこなつたもので、御指導を仰いだ加藤常太郎・竹下健次郎両教授に深く感謝いたします。また、試料の1,3,5-キシレノールを恵与くださった八幡化学工業株式会社、吉田尚氏に厚く御礼申し上げます。

(昭和35年4月、日化第13年会講演)