

# テトラクロロ-*o*-ベンゾキノンと 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\*  
(受理 昭和51年5月31日)

## THE PHOTOREACTION OF TETRACHLORO-*o*-BENZOQUINONE WITH TETRACHLOROETHYLENE

Sanetada KUMAMOTO, Kenichi SOMEKAWA  
and Shunsuke IDE\*

The photoreaction of tetrachloro-*o*-benzoquinone with tetrachloroethylene was attempted with a high-pressure mercury lamp to give perchloro-1, 4-benzodioxene and three new compounds.

These three products were perchloro-1, 2-diethoxyphenylene (mp. 242-244°C), perchloro-2-methyl-1, 3-benzodioxole (mp. 137-139°C) and perchloro-5, 6, 11, 12-tetraoxa-5, 5a, 6, 11, 11a, 12-hexahydro-naphthacene (mp. 286-287°C), which were deduced to be formed by migration of a chlorine radical.

### 1. 緒 言

種々のキノン類が自然界で重要な役割をしていることもあって、キノン類の光化学反応は興味ある研究対象の一つである。そのような反応のうち光付加反応例だけでも、テトラクロロ-*o*-ベンゾキノン（以下 TOB と略記する）と各種不飽和化合物との 1:1 環状付加<sup>1)</sup>、クロラニルとシクロオクテンとの 1:2 付加およびスピロ環形成反応<sup>2)</sup>、フェナンスラキノンとジオキサソヤベンズアルデヒドなどとの、また TOB と *iso*-ブチルアルデヒドなどとの水素移動によるオキシ基をもつ、エーテル型付加物や 1, 4-ベンゾジオキシン型付加物の生成<sup>3)</sup>、2-アルコキシ-1, 4-ナフトキノンと多種オレフィンとの間での、転移を伴うテトラヒドロピラン環生成反応<sup>4)</sup>など、キノンの種々の光反応形式が発見され、天然物合成への利用も試みられている<sup>5a)</sup>。

著者らは多塩素化環状化合物を用いて各種の反応を行ってきたが<sup>5), 6)</sup>、本報では TOB とテトラクロロエチレン（以下 TCE と略記する）との光化学反応で、付加反応と複雑な塩素移動反応による新規化合物が生成したことについて報告する。

### 2. 結果と考察

TOB と TCE の溶液に高圧水銀灯で光照射し、カラムクロマトグラフィーによる分離を行なったところ、3.2 で示す分析データをもつ生成物 [1], [2], [3] および [4] が得られた。このうち [2] はパークロロ-1, 4-ベンゾジオキセン<sup>7)</sup>であった。

#### 2.1 [1], [3] および [4] の構造

IR スペクトルでは、[2] を含めていずれも、カルボニル吸収はなく<sup>8a)</sup>、1350~1460 $\text{cm}^{-1}$  に大きな、特徴的ピークをもっているが、これは多塩素化ベンゼン誘導体の特性吸収<sup>6), 8)</sup>である。さらに 1150 $\text{cm}^{-1}$  と 1030 $\text{cm}^{-1}$  付近に多塩素化フェニルエーテルの  $\nu_{C-O-C}$ 、950 $\text{cm}^{-1}$  以下には種々の  $\nu_{C-Cl}$  と判断されるピークがあるが、どの生成物も官能基に大きな差のないことが分る。

UV スペクトルでは [1]~[4] とともに 230~250 nm に 1 ケ所、288~313 nm に 2 か所それぞれ極大吸収があり、また類似の吸収曲線を示し、これらの化合物が類似の共役系と置換基をもつことを示す<sup>8a)</sup>。

以上のことと元素分析結果を満足し、それぞれの MS スペクトルから推定される構造は、[1] がパークロロ-1, 2-ジエトキシ・フェニレン、[3] がパークロ

\* 現在は北九州工業高等専門学校

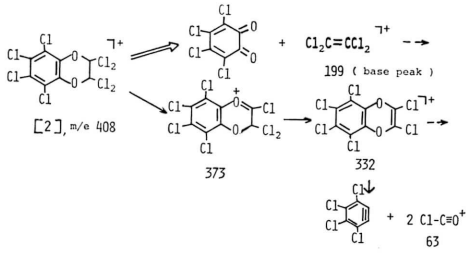


図1

ロ-2-メチル-1, 3-ベンゾジオキソール, [4] がパー  
クロロ-5, 6, 11, 12-テトラオキサ-5, 5a, 6, 11, 11a,

12-ヘキサヒドロナフタセンである。

すなわち, 既知化合物 [2] やパークロロフェネ  
ール<sup>6)</sup> のMSスペクトルの解析から, この種  
の多塩素化合物は図1に示したようにSP<sup>3</sup>-  
炭素が関与する解裂を起こし易く, それ  
が存在したフラグメントがイオンになり  
易い, と判断されるが, これを参考して  
[1], [3] および [4] のMSピークを解  
釈すると図2, 図3, 図4のようである。

最大ピークがそれぞれ, [1] で C<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub><sup>+</sup>, [2] で  
C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>+</sup> および [3] で CCl<sub>3</sub><sup>+</sup> であることは  
推定構造を強く支持している。また, [4] では  
最大ピークが親イ

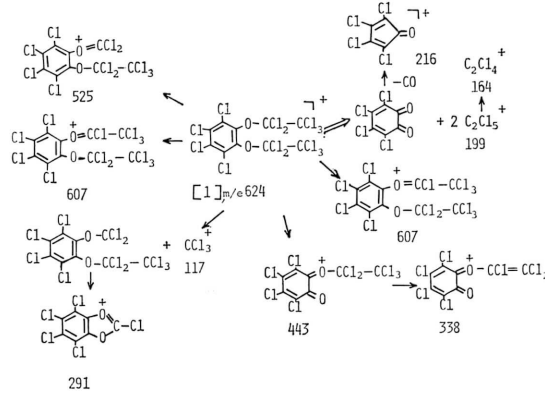


図2

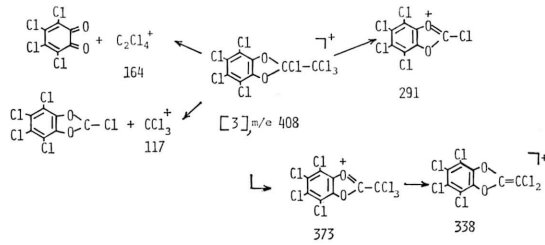


図3

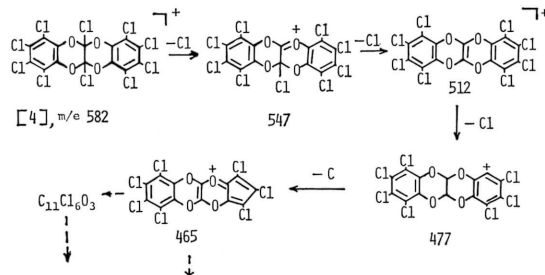


図4

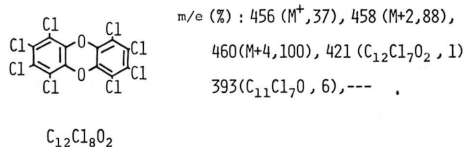


図5

オンであり、一方で塩素および炭素原子の段階的脱離による小さなピーク群がみられるが、このことは上式のごとき共役系の伸びたフラグメントイオンの式により、よく納得される。オクタクロロジベンゾ-1, 4-ジオキシン<sup>8)</sup>のMSスペクトルは図5に示すように分子イオン関係のピークが特に大きく、[4]はこれと同様の傾向にあると判断されたことを付記する。

なお、各ピークとそれに付随する同位体ピークとの相対強度比は、親イオンを含めて、計算値とよく一致していた。この知見により各分子およびフラグメントイオンの塩素含有個数と元素組成がはっきりし、構造推定が確実なものになったと考える。

## 2.2 TOBのTCE中での光反応過程

各生成物の生成過程を考察する。まず、TOBとTCEの1:1のDiels-Alder型環化付加物である[2]は100°Cの加熱だけでは得られなかったので、[2]の生成は熱による環化<sup>1)</sup>ではなく、TOBの光励起によるDiels-Alder反応<sup>1)</sup>によるものと考えられる。

[1]、[3]および[4]の生成は塩素の関与なしには考えられない。ところで、[2]は過酸化水素存在下で光化学的变化をし<sup>7)</sup>、[2]のTCE中の単独光照射をUVで追跡したところ297nmの強度が徐々に減少した。また、TOBのTCE溶液を長時間(35時間)

光照射したところ、[1]、[3]および[4]はその収率がそれぞれ3、10、18(%)となり、短時間より少し減少しただけであったが、[2]の生成は確認されなかった。このようなことから、光反応の初期における[2]からの塩素の脱離が十分考えられる。その際、TOBが、水素引抜き反応<sup>3a)</sup>に類似した[2]からの光化学的塩素引抜き反応を速めている可能性がある。[4]はそれによって生成したパークロロ-1, 4-ベンゾジオキシン(下に示す図6のHBD)にTOBがもう1分子逆electron-demand的に速くDiels-Alder付加<sup>9)</sup>したものと理解される。

[1]と[3]の生成は、上述の塩素(ラジカル)とTCEとの結合<sup>10)</sup>で生成したペンタクロロエチルラジカル(以下ERと略記する)とTOBとの反応によるものと考察される。すなわち、[1]はTOBと2倍モルのERとの付加によるものであり、[3]はTOBとERの等モル付加後下式に示すように塩素が脱離し、分子内で炭素-酸素結合が出来て生成したものと考えられる。

以上をまとめると図6のようになる。

なお、[1]~[4]とも使用した光源で徐々に分解していくので、初期後の反応は、他の多塩素化物の場合<sup>11)</sup>と同様にかなり複雑であろう。

## 3. 実 験

TOBは常法でカテコールから合成したものを再結晶し、TCEは市販特級試薬を常法で精製し、使用した。融点は未補正である。IRスペクトルはKBr錠剤法であり、UVスペクトルはシクロヘキサン溶媒の値であり、MSスペクトルの衝撃エネルギーは70eVである。

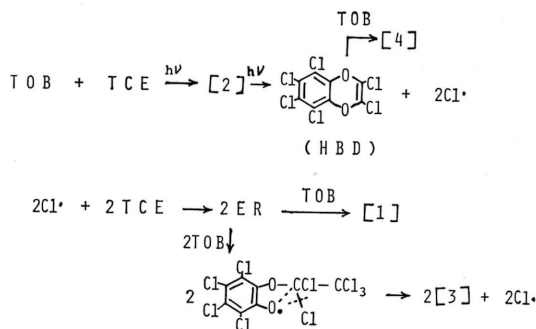


図6

## 3.1 光化学反応と生成物の分離

3.0gのTOBを200mlのTCEに溶解し、窒素ガスを流入させながら、150Wの内部照射型高圧水銀灯(バイレックスガラス)で照射し、TOBのIR特性吸収である $1,193\text{cm}^{-1}$ のピークが消失した時点(約4時間)で照射を止めた。その後室温、減圧でTCEを留去し、得られた粘稠物に、石油エーテル(低沸点のものから高沸点のものに徐々に変化させた)を展開剤とし、ワコーゲルC-100を用いたカラムクロマトグラフィーを行ない、次の結果を得た。まず、最初の溶出液から白色結晶〔1〕が0.30g(5%)得られた。mp $242\sim 244^\circ\text{C}$ (bp $45^\circ\text{C}$ 以下の石油エーテルから再結晶)。次の溶出部から白色結晶〔2〕が0.65g(17%)得られた。なお〔2〕は分析データからパークロロ-1,4-ベンゾジオキセン<sup>7)</sup>であった。次から白色結晶〔3〕が0.50g(13%)得られた。mp $137\sim 139^\circ\text{C}$ (石油エーテルから)。高沸点石油エーテル溶出部から白色結晶〔4〕が1.4g(25%)得られた。mp $286\sim 287^\circ\text{C}$ (石油ベンジンから)。

## 3.2 生成物〔1〕～〔4〕の各種測定値

- 〔1〕: 分析値 C 13.70%, Cl 75.57%  
 $\text{C}_{10}\text{Cl}_{14}\text{O}_2$  としての計算値 C 18.52%, Cl 76.55%  
 IR( $\text{cm}^{-1}$ ); 1395, 1370, 1180, 1065, 996, 960, 835, 760  
 $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\epsilon)$ ; 230(12300), 294(520), 302(580)  
 MS, m/e(%); 642( $\text{M}^+$ , 0.6), 644( $\text{M}+2$ , 1.9), 646( $\text{M}+4$ , 3.8), 648( $\text{M}+6$ , 5.4), 607( $\text{C}_{10}\text{Cl}_{13}\text{O}_2$ , 0.9), 525( $\text{C}_9\text{Cl}_{11}\text{O}_2$ , 1.0), 443( $\text{C}_8\text{Cl}_9\text{O}_2$ , 5.4), 338( $\text{C}_8\text{Cl}_6\text{O}_2$ , 1.9), 291( $\text{C}_7\text{Cl}_5\text{O}_2$ , 5.7), 216( $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}$ , 4.6), 199( $\text{C}_2\text{Cl}_5$ , 83), 201( $\text{C}_2\text{Cl}_5+2$ , 100), 164( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , 11), 117( $\text{CCl}_3$ , 13).
- 〔2〕: mp $114\sim 116^\circ\text{C}$ ( $128\sim 130^\circ\text{C}$ <sup>7)</sup>)  
 IR( $\text{cm}^{-1}$ ); 1411, 1106, 1022, 995, 965, 778, 735.  
 $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\epsilon)$ ; 240(7800), 288(374), 297(359).  
 MS, m/e(%); 408( $\text{M}^+$ , 6.9), 410( $\text{M}+2$ , 13), 412( $\text{M}+4$ , 14), 414( $\text{M}+6$ , 9.6), 373( $\text{C}_8\text{Cl}_7\text{O}_2$ , 7.0), 338( $\text{C}_8\text{Cl}_6\text{O}_2$ , 5.5), 291( $\text{C}_7\text{Cl}_5\text{O}_2$ , 28), 216( $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}$ , 23), 164( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , 87), 166( $\text{C}_2\text{Cl}_4+2$ , 100), 63( $\text{CClO}$ , 63).

- 〔3〕: 分析値 C 22.88%, Cl 69.31%  
 $\text{C}_8\text{Cl}_8\text{O}_2$  としての計算値 C 23.34%, Cl 68.89%  
 IR( $\text{cm}^{-1}$ ); 1413, 1105, 1017, 995, 960, 830, 760, 730.  
 $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\epsilon)$ ; 232(18600), 291(302), 301(278).  
 MS, m/e(%); 408( $\text{M}^+$ , 13), 410( $\text{M}+2$ , 25), 412( $\text{M}+4$ , 28), 414( $\text{M}+6$ , 21), 373( $\text{C}_8\text{Cl}_7\text{O}_2$ , 15), 338( $\text{C}_8\text{Cl}_6\text{O}_2$ , 7.1), 291( $\text{C}_7\text{Cl}_5\text{O}_2$ , 32), 211( $\text{C}_5\text{Cl}_5$ , 44), 164( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , 40), 117( $\text{CCl}_3$ , 100), 119( $\text{CCl}_3+2$ , 93).
- 〔4〕: 分析値 C 28.67%, Cl 59.52%  
 $\text{C}_{14}\text{Cl}_{10}\text{O}_4$  としての計算値 C 28.66%, Cl 60.43%  
 IR( $\text{cm}^{-1}$ ); 1460, 1419, 1114, 1057, 1013, 980, 906, 868, 738.  
 $\lambda_{\text{max}}(\text{nm})(\epsilon)$ ; 250(59300), 300(2430), 313(2050).  
 MS, m/e(%); 582( $\text{M}^+$ , 23), 584( $\text{M}+2$ , 68), 586( $\text{M}+4$ , 100), 588( $\text{M}+6$ , 84), 547( $\text{C}_{14}\text{Cl}_9\text{O}_4$ , 6.5), 512( $\text{C}_{14}\text{Cl}_8\text{O}_4$ , 5.3), 477( $\text{C}_{14}\text{Cl}_7\text{O}_4$ , 3.5), 465( $\text{C}_{13}\text{Cl}_7\text{O}_4$ , 3.5), 418( $\text{C}_{12}\text{Cl}_6\text{O}_4$ , 5.3), 390( $\text{C}_{11}\text{Cl}_6\text{O}_3$ , 18).

## 文 献

- 1) A. Schönberg, N. Latif, *J. Chem. Soc.*, 1952, 446.
- 2) D. Bryce-Smith, A. Gilbert, *Tetrahedron Letters*, 1964, 3471.
- 3) a) M. B. Rubin, *J. Org. Chem.*, 28, 1949 (1963).  
 b) K. Maruyawa, T. Miyazawa, Y. Kishi, *Chem. Lett.*, 1974, 721.
- 4) T. Otsuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 47, 3089 (1974).
- 5) K. Somekawa, T. Matsuo, S. Kumamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 3499 (1969).
- 6) 隈元実忠, 染川賢一, 井手俊輔, 井手宏子, 鹿児島大学工学部研究報告, 16, 53 (1974).
- 7) D. R. Maulding, B. G. Roberts, *J. Org. Chem.*, 37, 1458 (1972).
- 8) L. Denivelle, R. Fort, P. H. Hai, *Bull. Soc. Chim. France*, 1538 (1960).
- 9) J. Sauer, H. Wiest, *Angew. Chem.*, 74, 353 (1962).
- 10) G. Huybrechts, L. Meyers, *Trans. Farad. Soc.*, 62, 2191 (1966).
- 11) 井手俊輔, 井手宏子, 染川賢一, 隈元実忠, 鹿児島大学工学部研究報告, 14, 63 (1972).