

ヘキサクロル—2, 4—およびヘキサクロル— 2, 5—シクロヘキサジエノンの光二量化

井手 俊 輔・井手 宏 子
染 川 賢 一・隈 元 実 忠

(受理 昭和 47 年 5 月 31 日)

THE PHOTODIMERIZATION OF HEXACHLORO-2, 4- AND HEXACHLORO-2, 5-CYCLOHEXADIENONE

Shunsuke IDE, Hiroko IDE, Kenichi SOMEKAWA
and Sanetada KUMAMOTO

Irradiation of hexachloro-2, 4-(I) or hexachloro-2, 5-cyclohexadienone (II) in CCl_4 gave isomeric photodimers. Namely, I gave III and IV, and II gave III, IV and V. The dimer (III) is octachloro-3-cyclohexenone substituted by pentachlorophenoxy group (PPG), whereas IV and V are octachloro-2-cyclohexenone substituted by PPG.

In ethyl ether or cyclohexan both I and II gave pentachlorophenol. The photoreactions of I and II are possibly initiated by dissociation into PPG radical and chlorine.

1. 緒 言

近紫外外部光線によつて有機化合物が従来にない反応性を示すことがわかつてきた。シクロヘキサジエノン系化合物についても種々光化学反応が検討され、シス—ジエンケテン化合物への開環反応¹⁾、フェノール誘導体への光転位反応、ルミ型ケトン、シクロペンテンへの光異性化反応²⁾、複素環化合物からの $\pi + \pi$ による二量化および四員環化反応³⁾、およびテトラクロルエチレン—ケトジヒドロナフタレン (TKN) の phototropy⁴⁾ などの報告がある。また応用面としては最近多塩素化ケトンの大きな光化学反応性を利用してプラスチックを分解する方法が紹介され、興味をひいた。当研究室では多塩素化フェノール類の合成およびその種々の反応を研究してきたが、今回はこれまで全く検討されていないヘキサクロル—2, 4—およびヘキサクロル—2, 5—シクロヘキサジエノンの、四塩化炭素溶媒中でのその独特な光二量化反応について報告する。

2. 実 験

2・1 試 薬

I はペンタクロルフェノールのナトリウム塩を四塩化炭素溶媒中にけん濁させて、5°C 以下で塩素ガスを

通じて塩素化し、生成物を石油エーテルで再結晶して (黄色結晶, mp: 51~52°C, UV: λ max 261 m μ (ϵ 8100), 280~300 m μ (ϵ 2000), λ max 330 m μ (ϵ 1000)) を使用した。II はペンタクロルフェノールを氷酢酸に溶解し、少量の濃塩酸を添加して 30°C~50°C で塩素を導入し、生成物を石油ベンジンで再結晶して (微黄色結晶, mp: 105~106°C, UV: λ max 262/268 m μ (ϵ ~16000), 290~300 m μ (ϵ 1200), λ max 330 (ϵ 800)) を使用した⁵⁾。四塩化炭素、ベンゼン、石油エーテル、石油ベンジン、エチルエーテルおよびシクロヘキサンは常法により精製して使用した。

2・2 反応と分離

I または II の 7% 四塩化炭素溶液に、窒素ガスを吹き込みながら、室温で大科工業製の内部照射型—低圧水銀灯 (60~65 W, 石英フィルター使用) または—高圧水銀灯 (100~150 W, パイレックスフィルター) を用いて照射を行なつた。途中適時 サンプリングし、IR で反応を追跡した。すなわち、原料の特性吸収 (I は 1720 cm^{-1} , II は 1695 cm^{-1}) がほぼ消失したところで光照射をやめ、減圧下溶媒を留去した後、沈でんを濾別してベンゼンで再結晶する。最初に析出した白色結晶を濾別 (V: mp 220~220.5°C) し、濾液を放置するとりん片状白色結晶 (IV: mp 198~

198.5°C)と結晶形の大きい白色固体(Ⅲ: mp 194~194.5°C)が析出する。これらの三種類の結晶はおののベンゼンで再結晶することにより精製した。二種類の生成物が得られる場合も、同様にベンゼンに対する溶解度の差によつて分離、精製を行なつた。滷液についてはシリカゲルカラムクロマトグラフィー(吸着剤: ワコーゲル 200メッシュ, 150g, 展開溶媒: 石油エーテル, 四塩化炭素, カラム管径: 2cm)により溶解している成分を分離した。またⅠまたはⅡのエチルエーテル溶液に光照射を行なつたところペンタクロルフェノールが得られ、シクロヘキサン溶液の場合も同様にペンタクロルフェノールを得た。

2・3 分析

分析に用いた赤外吸収スペクトルは日本分光製 DS 301型, 紫外スペクトルは, EPS-3型日立自記分光光度計, そして分子量は日立 Perkin-Elmer 115型で測定した。

3. 結果および考察

ⅠまたはⅡの四塩化炭素溶媒中での光化学反応について, その条件と結果を表1と表2に示した。

表1 (Ⅰ), (Ⅱ)の光化学反応

原料	反応条件		生成物		
	光源	照射時間	生成率	二量体	収率
Ⅰ	L*1	48	52	Ⅲ	33
Ⅰ	H*2	10	39 15	Ⅲ Ⅳ	25
Ⅱ	L	50	22 45	Ⅲ Ⅴ	23
Ⅱ	H	4	15 28 21	Ⅲ Ⅳ Ⅴ	20

* 1. 低圧水銀灯

* 2. 高圧水銀灯

表2 光化学反応生成物の元素組成と分子量

生成物	融点(°C)	元素分析値(%)			分子量
		C	H	Cl	
Ⅲ	194~194.5	24.27	0.04	70.68	598
Ⅳ	198~198.5	24.06	0.00	70.65	596
Ⅴ	220~220.5	24.27	0.02	70.71	603
計算値 (C ₁₂ Cl ₁₂ O ₂ として)		23.96	0	70.72	601.6

たとえば, Ⅰは低圧水銀灯の48時間光照射ではほぼ消失し, 融点194~194.5°Cの白色結晶生成物(Ⅲ)が得られた。表2に示されるようにⅢはその元素分析および分子量測定の結果よりⅠの二量体であることがわかる。高圧水銀灯下ではⅠからはⅢとともに, 融点198~198.5°Cの白色結晶生成物(Ⅳ)が得られたが表2に示したようにⅣもⅠの二量体である。Ⅱからは低圧水銀灯照射の場合, Ⅲに加えてやはり二量体の, 融点220~220.5°Cの白色結晶生成物(Ⅴ)が得られた。高圧水銀灯照射の場合, 得られた生成物はⅢ, ⅣそしてⅤであつた。Ⅳは高圧水銀灯照射下でのみ得られた。表1における収率とは理論収量に対する実際に得られた生成物(混合物)の割合であり, 生成率とは反応終点における四塩化炭素溶媒中のⅢ, ⅣおよびⅤをそのIR特性吸収スペクトル(各々876, 1040, 1013cm⁻¹)で定量したものである。

Ⅰ, Ⅱの各々の光化学反応における反応率と生成率を反応時間の経過につれてIRで追跡した。その結果を図1~4に示す。いずれの原料についても高圧水銀灯照射の方が, 低圧水銀灯照射よりも反応時間は短かく, 照射開始後1時間前後で原料の反応率は50%に達し, 約4時間後には反応は完結する。一方低圧水銀灯下では, いずれの場合も約20時間経過後

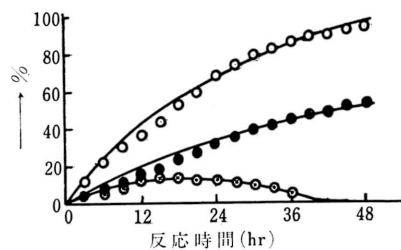


図1 Ⅰの光化学反応(L)

○: Ⅰの反応率 ◐: Ⅱの生成率
●: Ⅲの生成率

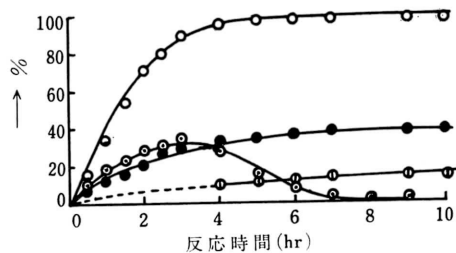


図2 Ⅰの光化学反応(H)

○: Ⅰの反応率 ◐: Ⅱの生成率
●: Ⅲの生成率 ◑: Ⅳの生成率

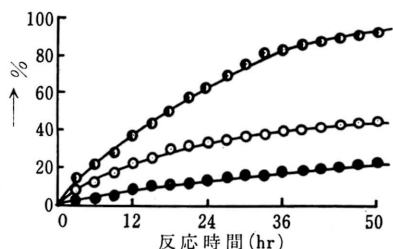


図3 IIの光化学反応(L)

●: IIの反応率 ●: IIIの生成率
○: Vの生成率

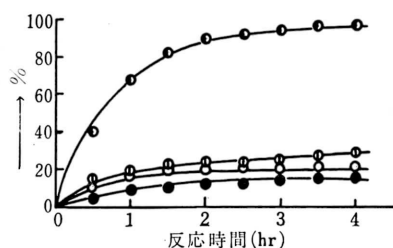


図4 IIの光化学反応(H)

●: IIの反応率 ●: IIIの生成率
○: IVの生成率 ○: Vの生成率

に反応率50%となり、45時間後にほとんど反応は終る。また、Iには高圧あるいは低圧水銀灯のいずれの光源を使用した場合も、反応の途中で一部IIへの異性化がみられるのは興味深い。なお、反応後沈でんを除いた滲液のカラムクロマトグラフィー分離では、先ず石油エーテルで展開すると、ヘキサクロルベンゼン、IV、III、Vの順で微量の生成物が得られ、次に四塩化炭素で展開すると、ペンタクロルフェノールがやはり微量得られた。途中、黄色粘稠物も少量確認されたが、その構造および物性については不明である。

次に二量体III、IVおよびVのIRスペクトルを示した(図5)。いずれも類似した吸収をもち、特にIVとVについてはその傾向が大きい。IIIの1767および1587 cm^{-1} の特性吸収はカルボニル基C=Oと二重結合C=Cとが共役していないオクタクロル-3-シクロヘキサセノンのC=O吸収、1779 cm^{-1} ⁵⁾に近いこと、および当研究室でのこれまでのポリハロゲンシクロヘキサエノンおよびジエノンについての結果と考察⁶⁾から、IIIはポリクロル-3-シクロヘキサセノンを有すると推定される。また、1375および1355 cm^{-1} に枝分れた第1吸収が存在するが、これはビスペンタクロルフェニルエーテルの第1吸収1378、1355 cm^{-1} など⁷⁾と同じく、多塩素化されたフェノキシ骨

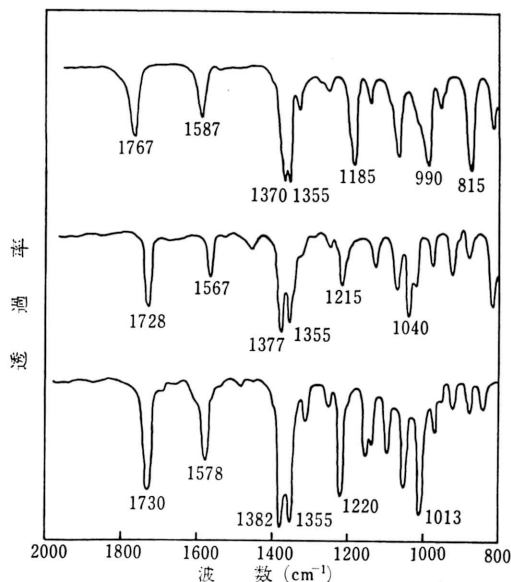
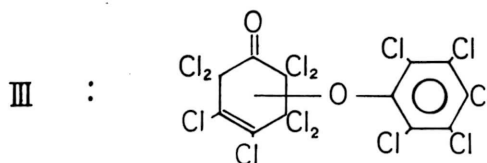
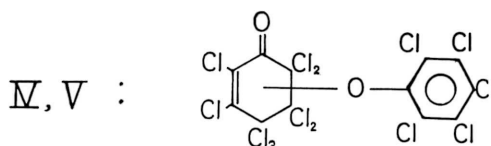


図5 III、IVおよびVのIRスペクトル

格の吸収である。さらにペンタクロルフェノキシ基のエーテル結合に帰属される強い1185、991 cm^{-1} の吸収も存在する。よつて元素分析および分子量測定値と考えあわせ、IIIの構造は下に示すオクタクロル-3-シクロヘキサセノンの塩素1個がペンタクロルフェノキシ基で置換されたものに相当する。



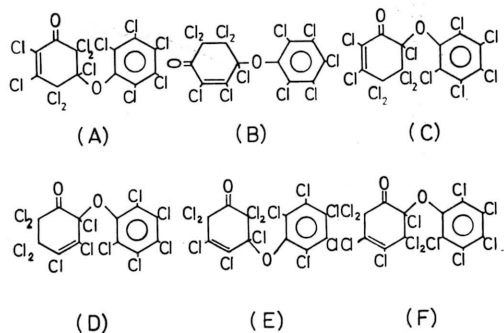
IVおよびVのIR特性吸収、1728および1567 cm^{-1} と、1730および1578 cm^{-1} は共役二重結合が存在するオクタクロル-2-シクロヘキサセノンのカルボニル基C=O吸収、1745 cm^{-1} に近い。一方でIIIと同様にペンタクロルフェノキシ基が存在する。これらのことからIVおよびVは次に示す構造で、置換位置異性体と推定される。



以上スペクトル的に構造解明を進めたが、置換の位

置を知るため分子模型から構造推定を試みた。まず、先に当研究室の隈元はデカクロルシクロヘキサノン合成しようと試みたが得られず、一方オクタクロル-2-シクロヘキサノンおよびオクタクロル-3-シクロヘキサノンは簡単に得られている。次にこれらの各分子模型で立体的に最も安定と思われる構造を組立て各塩素原子間距離を測定し、最短であつた値を表3に示した。以上と、塩素原子の共有結合半径は 0.99 \AA 、ファンデルワールス半径は 1.8 \AA であることを考慮すると塩素原子間は少しのひずみは許されるが 2.5 \AA 以下の接近はできないと推定される。ところで、2-シクロヘキサノン型及び3-シクロヘキサノンのそれぞれの考えられる二量体の構造は次の6種類である。

これらの構造のそれぞれについて各々の塩素原子間距離のうち最短の値を表4に示す。上にあげた条件から存在可能な構造は (B), (C), (D) および



(F) の4種類が考えられる。従つて二量体 (III) の構造として (D) または (F) が、また、IV および V については (B) または (C) が推定される。

次に UV スペクトルでは、III, IV および V はたがいに類似しており、ペンタクロルフェノールのそれと比較してもよく似ている (図6) ことから、これらの

表3 各塩素原子間最短距離

化合物名	型	塩素原子の位置	原子間距離
デカクロルシクロヘキサノン	イス型	$3ax^{*3} \leftrightarrow 5ax$	2.5 \AA
	フネ型	$3ax \leftrightarrow 5ax$	2.4 \AA
オクタクロル-2-シクロヘキサノン	フネ型	$4ax \leftrightarrow 6ax$	3.3 \AA
	フネ型	$5eq^{*4} \leftrightarrow 6eq$	3.3 \AA
オクタクロル-3-シクロヘキサノン	イス型	$5ax \leftrightarrow 6eq$	3.3 \AA
	フネ型	$5eq \leftrightarrow 6eq$	3.2 \AA

* 3 3位の axial 塩素原子

* 5 5位の equatorial 塩素原子

表4 各塩素原子間距離

二量体	記号	ペンタクロルフェノキシ基の位置	塩素原子の位置	原子間距離
2-シクロヘキサノン型の二量体	A	5	$4 \leftrightarrow 2'$ $6 \leftrightarrow 6'$	2.5 \AA 2.5
	B	4	$5 \leftrightarrow 6'$ $3 \leftrightarrow 2'$	3.1 3.1
	C	6	$4 \leftrightarrow 2'$ $6 \leftrightarrow 6'$	3.5 3.5
3-シクロヘキサノン型の二量体	D	2	$2 \leftrightarrow 2'$ $3 \leftrightarrow 3'$	3.8 3.8
	E	5	$4 \leftrightarrow 2'$ $6 \leftrightarrow 6'$	2.0 2.0
	F	6	$4 \leftrightarrow 2'$ $4 \leftrightarrow 6'$	3.5 3.5

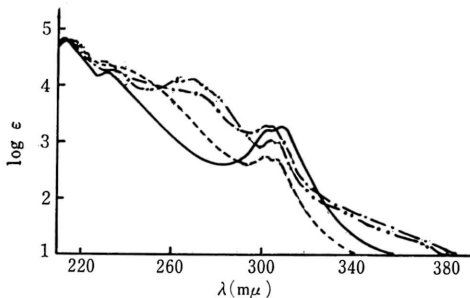
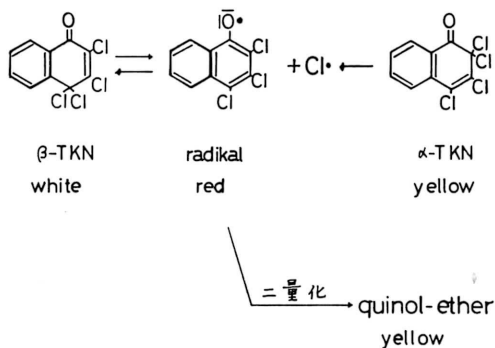


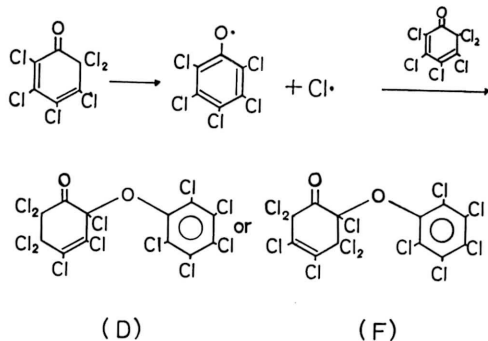
図6 III, IV, VおよびPCPのUVスペクトル
 ----: III - · - ·: IV - · - ·: V
 —: PCP

3種の異性体はいずれもペンタクロルフェノキシ基を含んでいる。このことはIII, IVおよびVの推定構造をさらに強く支持している。

ところで, I, IIと同じシクロヘキサジエノン型で多塩素化物である α -TKN, β -TKNは四塩化炭素中でだけ、常温での光照射で下式に示されるようにラジカルへの解離とPhototropy (またはquinol-etherの生成)を行なう⁴⁾。



本報の反応では、四塩化炭素溶媒中、IまたはIIが光吸収して上と同様のペンタクロルフェノキシラジカルと塩素ラジカルを生じ、これらがIまたはIIのC=C二重結合に付加してIII, IVおよびVのような二量体が生成したものと推定される。たとえばIの低圧水銀灯下の反応は



と考えられる。エチルエーテル、シクロヘキササン中でこの光化学反応ではIおよびIIはペンタクロルフェノールを生成したが、この反応はペンタクロルフェノキシラジカルによる水素引き抜き反応と理解されるので、上の機構を支持している。

結果は文献⁴⁾とも明らかに異なる。このように他のシクロヘキサジエノン系化合物と異なる型の生成物III, IVおよびVが得られたのはI, IIにおける塩素の離れやすさとペンタクロルフェノキシラジカルの適当な安定性⁸⁾およびI, IIに対する付加反応の容易さによるものと考えられる。

文 献

- 1) D. H. R. Barton, G. Quinkert, J. Chem. Soc., 1960, 1.
- 2) 松浦輝男, 野崎一編 “化学の領域増刊 (93号) 有機光化学” 南江堂 (1970) p. 141.
- 3) D. C. Neckers, “Mechanistic Organic Photochemistry”, Reinhold Publishing Co., New York (1967) p. 103.
- 4) G. Scheibe, F. Feichtmayr, J. Phys. Chem., 66, 2449 (1962)
- 5) 隈元実忠, 工化, 64, 188 (1961)
- 6) 染川賢一, 松尾拓, 隈元実忠, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 3499 (1969)
- 7) L. Denivelle, R. Fort, P. H. Hai, Bull. Soc. Chim. France, 1960, 1538.
- 8) 桜井英樹, 徳丸克己編 “化学の領域増刊 (81号) 遊離基の化学”, 南江堂 (1967) p. 161.