2,3,4,5,6,6-ヘキサクロル-2,4 シクロヘキサジエノンの Diels-Alder 反応^{*1}

(昭和 44 年 2 月 28 日 受理)

染 川 賢 一・植 村 寿 子・隈 元 実 忠^{*2}

2,3,4,5,6,6-ヘキサクロル-2,4-シクロヘキサジエノン (A) を不飽和の酸, エステル, ケトン, ニトリル, ハライド, エーテル, スルホンおよびアリール化合物と反応させて, 新しく 20 種類の Diels-Alder 付加物を得た。しかし (A) はクロトン酸, 桂皮酸およびそれらのエステル, 1,1-ジフェニルエチレン, シクロヘキセン, 2-ブテン-1,4-ジオールなどとは付加物を生成せず, 未変化かもしくは好収率でペンタクロルフェノール (PCP) となった。

これらのことより付加物が得られるための不飽和化合物の置換基効果を考察した。すなわち, Alder 則に合致して一置換エチレンはよく反応すること, 二置換の *trans*-体は (A) の 6-位の *gem*-塩素との立体障害が起こるので反応しないことおよび α, α -二置換体はその置換基が小さいときは立体障害がないので反応すること, などの結論を得た。

また, (A) は KBr 錠剤法の IR で 1384 と 1352 cm^{-1} にペンタクロルフェノキシンの強い骨核吸収をもつことから, 条件によっては (A) は不安定となることがわかり, PCP の生成はそのような状態での水素引き抜き反応であると推論した。

1 緒 言

Diels-Alder 反応についてはすでに数多くの報告があり, 総説¹⁾も発表されているが, 今日でも, まだ十分の理論が確立されたとはいえない²⁾。とりわけ, ジエンに共役したカルボニル基を持つ化合物³⁾やヘキサクロルシクロペンタジエンなどのポリハロジエンの Diels-Alder 反応も多く報告があるが, 一般の Diels-Alder 反応機構との関連において論じられているものは非常に少ない。また, Diels-Alder 反応における置換基の立体効果に関する研究も非常に少ない。

さきに著者らの一人, 隈元⁴⁾はポリクロル-2,4-シクロヘキサジエノン類を合成し, シクロペンタジエン, 無水マレイン酸との Diels-Alder 反応についても簡単に報告した。一般に 2,4-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, 精しく研究されている⁵⁾が, 熱的付加反応については研究例は少ない。一方, 多塩素化された共役ジエン化合物, たとえばヘキサクロルシクロペンタジエンからは Diels-Alder 反応によりドリン系の優秀な殺虫剤が製造され, 合成化学上重要な中間原料となっている。

そこで, 著者らは 2,3,4,5,6,6-ヘキサクロル-2,4-シクロヘキサジエノン (A) と多くの不飽和化合物との反応で, 新しく Diels-Alder 付加物を合成し, それらの反応について考察する。

2 実 験

2.1 試 料

(A) はペンタクロルフェノール (PCP) のナトリウム塩を粉末にして, 四塩化炭素中に懸濁させ 5°C 以下で塩素ガスを通じ, 反応後, 溶媒を留去して得られた結晶を石油エーテルで再結晶して,

黄色板状結晶 (mp 50~51°C) を調製し使用した⁶⁾。

不飽和化合物としては, アクリル酸, アクリル酸メチル, アクリル酸エチル, アクリル酸 *n*-プロピル, アクリル酸 *n*-ブチル, メタクリル酸, メタクリル酸メチル, メタクリル酸 *iso*-ブチル, クロトン酸, クロトン酸メチル, クロトン酸エチル, 桂皮酸, 桂皮酸エチル, ビニル酢酸, 酢酸ビニル, メチルビニルケトン, アクリロニトリル, 臭化アリル, 塩化アリル, エチル・ビニルエーテル, アリル・フェニルエーテル, 酢酸アリル, スチレン, α -メチルスチレン, 1,1-ジフェニルエチレン, ジビニルスルホン, シクロヘキセン, 2-ブテン-1,4-ジオールなどを用い, ビニル酢酸は常法により合成した純品を, その他は, 市販の試薬 (東京化成 (株); 試薬特級または一級) についてそのまままたは再蒸留してそれぞれ IR, またはガスクロマトグラフで純度 (95% 以上) を確認したものを使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 (A) と不飽和化合物の反応 (A) 5.0 g に当量ないしは数倍量の不飽和化合物を添加して, (i) 温浴上で加熱する, (ii) 四塩化炭素の溶液にして加熱還流する, (iii) 氷冷または室温で放置する, (iv) 四塩化炭素溶液にして氷冷放置する方法のいずれかを選んで適用した。反応終了は色調の変化, 結晶の析出状態などの定性的判断によった。反応生成物から結晶が析出したものは石油エーテル, 石油ベンジンまたはベンゼンのいずれかで再結晶した。生成物が結晶として得られないときはシリカゲル・カラムクロマトグラフ (ワコーゲル C-100 使用) で分離した。

2.2.2 薄層クロマトグラフ 薄層クロマトグラフ用ワコーゲル B-5, 呈色試薬: プロムクレゾールグリーン, 展開溶媒: シクロヘキサンを使用して, 反応生成物の種類を検討した。

2.2.3 赤外吸収スペクトル 赤外分光光度計は日本分光製 DS 301 型を使用した。結晶の試料は KBr 錠剤法で, 液体の試料は液膜法または溶液法 (四塩化炭素, 二硫化炭素溶媒) で測定した。

3 結果および考察

(A) と不飽和化合物の反応条件および付加物の融点, 収率を表 1 に, それら付加物の元素分析値を表 2 に示した。各付加物 [1] ~ [20] の元素分析値はいずれも Diels-Alder 反応による付加物

6) a) L. Denivelle, R. Fort, *Compt. rend.*, 235, 1514 (1952); b) 隈元実忠, 工化, 63, 2168 (1960)。

*1 この報告を「シクロヘキサジエノン類の反応に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Kenichi SOMEKAWA, Hisako UEMURA, Sanetada KUMAMOTO 鹿児島大学工学部応用化学科: 鹿児島市鴨池町。

1) J. Sauer, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 6, 16 (1967).
2) 井本 稔, 戸倉仁一郎, “有機反応機構 (第 5 巻) 付加反応”, 東京化学同人 (1967) p. 161.
3) R. Pummerer, H. Fiesselmann, *Ann.*, 544, 206 (1940).
4) 隈元実忠, 工化, 64, 188 (1961).
5) G. Quinkert, *Angew. Chem. Intern. Edit. Engl.*, 4, 213 (1965).

表 1 (A) と不飽和化合物との反応

不飽和化合物	反応条件		付 加 物		
	反応方法	時 間 (hr)	付 加 物 号	融 点 (°C)	収 率 (%)
ア ク リ ル 酸	(ii)	3.5	[1]	232~234	62
アクリル酸メチル	(ii)	10	[2]	105~107	79
アクリル酸エチル	(ii)	5	[3]	97~99	74
アクリル酸 n-プロピル	(ii)	8	[4]	57~60	40
アクリル酸 n-ブチル	(ii)	8	[5]	49~51	40
メ タ ク リ ル 酸	(i)	4.5	[6]	228~229	85
メタクリル酸エチル	(ii)	10	[7]	76~77	70
メタクリル酸 iso-ブチル	(ii)	14	[8]	38~39	85
ク ロ ト ン 酸	(i)	40		PCP ^{a)}	(65) ^{b)}
クロトン酸メチル	(i)	16		PCP	(30)
クロトン酸エチル	(i)	15		PCP	(27)
ケ イ 皮 酸	(ii)	20	(反応しない)		
ケイ皮酸エチル	(i)	10		PCP	(30)
ビ ニ ル 酢 酸	(ii)	5.5	[9]	229~231	61, (5)
酢酸ビニル	(ii)	9	[10]	144~146	25
メチルビニルケトン	(ii)	6.5	[11]	156~157	55
アクリロニトリル	(i)	6.5	[12]	118~120	27
臭 化 ア リ ル	(i)	21	[13]	87~88.5	50
塩 化 ア リ ル	(i)	21	[14]	95~97	12
エチルビニルエーテル	(iv)	24	[15]	115~117	96
エチルビニルエーテル	(ii)	9	[15]	〃 (PCP)	48, (10)
アリルフェニルエーテル	(ii)	11	[16]	118~120	45
酢酸アリル	(i)	15	[17]	82~83.5	15
ス テ レ ン	(ii)	10	[18]	133~134	55
α-メチルスチレン	(ii)	15	[19]	147~150	61
1,1-ジフェニルエチレン	(ii)	24		PCP	(65)
ジビニルスルホン	(ii)	6	[20]	174~175	38
シクロヘキセン	(iii)	44		PCP	(90)
2-ブテン-1,4-ジオール	(ii)	10		PCP	(70)

a) ペンタクロルフェニルを示す。

b) () 内は PCP の収率を示す。

表 2 生成物の元素分析結果

生成物の 記 号	元 素 組 成 (%)							
	C		H		Cl		そ の 他	
	実測値 ^{a)}	計算値 ^{a)}	実測値 ^{a)}	計算値 ^{a)}	実測値 ^{a)}	計算値 ^{a)}	実測値 ^{a)}	計算値 ^{a)}
[1]	28.99	28.91	1.33	1.07	56.82	57.00		
[2]	31.43	31.04	1.04	1.56	54.80	54.99		
[3]	32.68	32.89	1.84	2.00	53.55	53.12		
[4]	34.72	34.74	2.19	2.43	51.33	51.27		
[5]	36.38	36.43	2.55	2.71	50.05	49.90		
[6]	31.12	31.04	1.64	1.56	55.17	54.99		
[7]	34.94	34.94	2.55	2.43	51.18	51.27		
[8]	38.19	37.87	3.33	3.41	47.86	47.92		
[9]	31.12	31.07	1.66	1.56	54.42	54.99		
[10]	31.34	31.04	1.48	1.56	54.97	54.99		
[11]	32.43	32.38	1.70	1.63	57.45	57.36		
[12]	30.41	30.55	0.80	0.86	60.50	60.18	3.78	3.96 (N)
[13]	25.42	25.63	1.19	1.19	50.63	50.44	18.93	18.95 (Br)
[14]	28.69	28.65	1.32	1.34	65.36	65.78		
[15]	32.03	32.21	2.26	2.16	57.19	57.05		
[16]	41.25	41.42	2.35	2.32	48.96	48.91		
[17]	33.28	32.95	2.16	2.01	52.73	53.06		
[18]	41.53	41.48	1.84	1.98	52.63	52.50		
[19]	42.81	42.95	2.33	2.38	50.97	50.82		
[20]	28.50	28.67	1.53	1.44	50.51	50.78	7.89	7.65 (S)

a) 付加反応としての計算値

としての計算値によく一致した。また、薄層クロマトグラフは、それぞれ種類の成分しか認められなかった。

3.1 (A) の IR

(A) の IR を溶液法と KBr 錠剤法で測定すると、大きな相違がある。その IR 図を図 1 に示した。しかし、KBr 錠剤法に使用した試料から四塩化炭素で (A) を抽出して、四塩化炭素溶液として測定すると、溶液法の IR にまったく一致した。溶液法の IR は 2,4-シクロヘキサジエノン環の構造を支持する^{6b)}。一方、KBr 錠剤法による IR では、 $\nu_{C=O}$ (1691 cm^{-1}) が 14 cm^{-1} ほど低波

図 1 (A) の IR 図

数に移動し、新しく 1384 cm^{-1} と 1352 cm^{-1} に強い吸収が表われる。Denivelle ら⁷⁾ によれば、ヘキサクロルベンゼン、ビスペンタクロルフェニルエーテルのベンゼン骨核振動の吸収はそれぞれ 1340 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} および 1378 cm^{-1} , 1355 cm^{-1} に第一吸収帯として存在することが報告されている。以上の事実を考慮すれば、KBr 錠剤法の (A) の 1384 および 1352 cm^{-1} の吸収はベンゼン骨核の存在を示すものと考えられる。すなわち、2.1 で述べた (A) の合成過程を考え合わせると、KBr 錠剤中では、その原因は不明であるが、(1) 式の平衡状態または (A) と (A') の中間状態にあるものと推察される。

3.2 付加物の構造

付加物の一つ、メチルビニルケトン付加物 [11] の IR 図を図 2 に示した。[11] の IR は無水マレイン酸、シクロペンタジエン付加物の場合⁴⁾ と同じく 3-シクロヘキセン環の $\nu_{C=O}$ (1762 cm^{-1}), $\nu_{C=C}$ (1585 cm^{-1}) の吸収があり、一方ではメチルケトンの $\nu_{C=O}$ (1725 cm^{-1}) の吸収がある。また、ビニル基に基づく特性吸収は消失しているので、この生成物はメチルビニルケトンが (A) の 2,5-位に付加した Diels-Alder 反応型付加物と推定される。[1]~[20] の IR 特性吸収を表 3 に示した。表 3 より、各付加物ともに $\nu_{C=O}$: $1775\sim 1755\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{C=C}$: $1590\sim 1575\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあってポリクロル-3-シクロヘキセン環の存在を推定

図 2 メチルビニルケトン付加物の IR 図 (KBr)

7) L. Denivelle, R. Fort, Van Hai, *Bull. Soc. Chim. France*, 1960, 1538; *Chem. Abst.*, 56, 2440 h (1962).

表 3 付加生成物の IR 特性吸収帯

付加物の 記号	3-シクロヘキセノン 環の吸収 (cm ⁻¹)		不飽和化合物の置換基 からの吸収 (cm ⁻¹)	
	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=O}$	およびその他の吸収
[1]	1762	1582	1712	3000~2500, 1430, 1235
[2]	1760	1598	1740	1445, 1370, 1215
[3]	1760	1580	1740	1445, 1380, 1243
[4]	1763	1584	1717	1450, 1380, 1215
[5]	1766	1585	1718	1450, 1380, 1213
[6]	1763	1588	1720	3000~2500, 1445, 1385
[7]	1757	1590	1718	1445, 1390, 1255
[8]	1762	1582	1725	1452, 1385, 1248
[9]	1775	1586	1705	3000~2500
[10]	1763	1582	1755	1445, 1380, 1214
[11]	1762	1585	1725	1450, 1363
[12]	1772	1582		2262
[13]	1757	1574	1705	
[14]	1764	1578		
[15]	1754	1577		1373, 1118
[16]	1758	1585		1595, 1494, 1257
[17]	1775	1577	1753	1248, 1234
[18]	1754	1574		1495, 1447
[19]	1754	1580		1497, 1447, 1393
[20]	1764	1578		1317, 1128(SO ₂)

させる。また、各不飽和化合物のオレフィン結合の吸収は消失するが、それぞれに固有の置換基の特性吸収は存在することから、[11] と同じ型の付加物と推定した。

これらの付加物の中で、(A) に $CH_2=CH-Z$ (Z : $COOH$, $COOCH_3$, $C\equiv N$, $COCH_3$, OC_2H_5) が付加したものについては、5- および 3,5-位に水素をもつポリクロル-2,4-シクロヘキサジエノンの付加物とともに、NMR を解析、比較して (2) 式の立体構造 (C) を結論した⁸⁾。

3.3 付加物の性質

[1] をメチル-, エチル, *n*-プロピル-および *n*-ブチルアルコールで、常法にしたがって塩酸を少量添加してエステル化した生成物の融点および IR は表 1 の付加物 [2], [3], [4], [5] のそれに一致した。また、[1]~[5] は塩酸性溶液には安定であるが、アルカリ溶液中では次第に着色して変化した。

[1] のアセトン溶液に 28% アンモニア水を添加して 1 時間加温後、水を加えて得た白色沈殿をベンゼンから再結晶して mp 155~156.5°C の結晶を得た。元素分析値は C(%) 35.28, H(%) 1.76, N(%) 5.02, Cl(%) 51.86% である。表 2 の [1] の分析値と比較して Cl(%) が減少し、窒素を含有する生成物である。

8) K. Somekawa, T. Matsuo, S. Kumamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中。

また、その IR はポリクロル-3-シクロヘキセノン環の $\nu_{C=O}$ (表 3) は消失してアミドと思われる吸収すなわち ν_{N-H} (3380cm⁻¹, 3170 cm⁻¹) および第一吸収帯として $\nu_{C=O}$ (1670 cm⁻¹) が認められるが、その構造を確認するに至っていない。

3.4 (A) と不飽和化合物の反応

(A) と表 1 に示した各種不飽和化合物 28 種類との反応で、20 種類の付加物を新しく合成した。すなわち $CH_2=CH-Z$ (置換基 Z : $COOH$, $COOR$, CH_2COOH , $OCOCH_3$, $COCH_3$, $C\equiv N$, CH_2Br , CH_2Cl , OC_2H_5 , $CH_2OC_6H_5$, CH_3OCOCH_3 , C_6H_5 , $SO_2-CH=CH_2$) よりそれぞれの付加物として [1], [2], [3], [4], [5], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [20] が得られた。これらの各反応生成物の薄層クロマトグラフによる検討では、付加物は 1 成分しか認められなかった。すなわち、 $CH_2=CH-Z$ は (A) に対して立体特異的に付加して、(2) 式の立体構造 (C) を持つ付加物を与え、その付加は (A) の $C=C$ に対して置換基 Z が *endo*-位にあり、Alder 則に合致する。

一方、(2) 式の不飽和化合物 (B) の H_a をメチル基に置き換えたメタクリル酸およびそのエステル、 α -メチルスチレンでは付加物 [6], [7], [8], [19] が得られた。しかし、 H_a をフェニル基に置き換えた 1,1-ジフェニルエチレンは付加物を生成せず、長時間反応させると 65% の収率で PCP を生成した。また、 H_b を置換基 (CH_3 , C_6H_5) で置き換えたクロトン酸、クロトン酸エステルおよび桂皮酸、桂皮酸エステルなどは付加物を生成しない。その原因は、 H_b は *gem*-塩素と接近して位置し、水素以外のかさばった置換基では *gem*-塩素との間に大きな立体障害を生じ、付加物を生成し得ないと考える。なお、 α -メチルスチレンは付加するが、1,1-ジフェニルエチレンは付加物を生成しない原因も、 H_a 位に置換したフェニル基のオルト位の水素と *gem*-塩素間の立体障害が大きいためであろう。 H_a がメチル基になった場合は *gem*-塩素との立体障害は認められず、[6], [7], [8], [19] の付加物を与えた。したがって、(B) の H_a , H_b を置換基で置き換えた不飽和化合物の付加反応は (A) の *gem*-塩素と置換基との立体障害が支配的因子と推論される。

さて、(A) は条件によっては (1) 式のようにフェノキシ型 (A') を生じやすいことが予想される。シクロヘキセン、2-ブテン-1,4-ジオールなどは付加物は得られず、好収率で PCP を生成した。これはフェノキシラジカルの水素引き抜き反応に類似している⁹⁾。

(昭和 42 年 11 月、有機ハロゲン化合物討論会一部講演(東京))

本研究の試料の一部は三井東圧化学(株)から恵与いただいた。また、研究の一部を熱心に協力された巖崎 巖、小田耕一、堀え内正人の諸君に感謝する。

9) 桜井英樹、徳丸克己編、「遊離基の化学」、南江堂 (1967) p. 181.