(日本化学会誌, 1976, (12), p. 1952~1953)

o-ベンゾキノン類の光還元

(1976 年 7 月 12 日 受理)

表 美守・西尾建彦・池田 豊・小松俊彦*

1 緒 言

キノン類の光化学反応としては水素引き抜き, 二量体化, オレフィンへの付加などが知られているが¹⁾, それらは主として p-キノン類についての研究であり, o-キノン類についての研究例は少ない。しかもその例は 9,10-フェナントレンキノンや o-クロナールのような比較的安定な o-キノンの不飽和結合への付加または水素引き抜きにともなう付加に関するもので²⁾, 一般の o-ベンゾキノン類の水素引き抜きによる光還元については報告がほとんどない。

著者らはドーパメラニン生成機構の研究の一環として o-ベンゾキノン類の反応性を検討してきたが³⁾, その途上で o-ベンゾキノン類が 2-プロパノール中で光還元を受けることを見いだしたので報告する。

Table 1 Yields of catechols in photochemical reduction of o-benzoquinones

Compound	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Yield (%)
[1]	H	C(CH ₃) ₃	H	H	30
[2]	H	C(CH ₃) ₃	H	C(CH ₃) ₃	31
[3]	H	CH ₃	H	H	18
[4]	Cl	Cl	Cl	Cl	28
[5]	H	C(CH ₃) ₃		H	38

2 結果と考察

4-*t*-ブチル-o-ベンゾキノン [1] を 2-プロパノール中, 高圧水銀灯を用いて光照射すると [1] に相当する紫外吸収 ($\lambda_{\max}$ 380 nm) が消失し, 新しく [6] に相当する吸収 ($\lambda_{\max}$ 280 nm) が現われた。他方, [1] を 2-プロパノール中, 暗所に放置しても [6] は得られなかった。

生成物の構造決定は, カテコール誘導体を単離することなしに無水酢酸-ピリジンでアセチル化し, その標品と IR, NMR を比較する方法によった。他のキノン ([2]~[5]) も同様の条件で光照射すると相当するカテコール ([7]~[10]) を与えた。結果は表 1 にまとめて示す。収率は得られたカテコールのアセチル体についてガスクロマトグラフィーを行なって決めた。なお [6] の収率は照射時間をさらに長くすると減少を示し, 生成カテコールがさらに光によって変化したものと考えられたが, それ以上は追求しなかった。

3 実 験

3.1 原料の合成と精製

o-ベンゾキノン類 ([1]~[5]) は相当するカテコール類 ([6]~[10]) を酸化銀で酸化してつくり, 光照射前に昇華して精製した。mp: [1] 65~67°C (67~70°C⁴⁾), [2] 113~114°C (113~114°C⁵⁾), [3] 83°C (85°C⁶⁾), [4] 130°C (133°C⁷⁾), [5] 90°C⁸⁾。

3.2 反応条件と生成物の単離

光源は 450 W 高圧水銀灯を用い, アルゴン気流中, パイレックスフィルターを通して照射した。照射後, 使用した溶媒を減圧下で除去し, 残留物をピリジンを含む無水酢酸で処理し, カテコールのアセタートに誘導してから, シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離精製した。収率はアセタートのガスクロマトグラフィー (SE-30, 1m, 200°C, N₂ 圧 1.2 kg/cm²) によって求めた。

3.3 o-ベンゾキノンの光還元

4-*t*-ブチル-o-ベンゾキノン [1] (390 mg) を含む 2-プロパノール (100ml) 溶液を 450 W 高圧水銀灯で 2 時間照射した。照射

- 1) I. Buben, J. Pospíšil, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **34**, 1991(1969).
- 2) W. Flaig, T. Ploetz, H. Biergans, *Ann.*, **597**, 196(1955).
- 3) L. Horner, W. Durckheimer, *Z. Naturforsch.*, **146**, 741(1959).
- 4) R. L. Datta, J. C. Bhoomik, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 303(1921).
- 5) Y. Omote, T. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2333(1976).

* 筑波大学化学系, 300-31 茨城県新治郡桜村

- 1) A. Schönberg, "Preparative Organic Photochemistry", Springer-Verlag N. Y. Inc. (1968) p. 182; S. Patai (ed.), "The Chemistry of the Quinoid Compounds", John Wiley & Sons, An Interscience Publication (1974) p. 465.
- 2) S. Farid, D. Hess, G. Pfundt, K.-H. Scholz, G. Steffan, *Chem. Commun.*, **1968**, 412; D. Bryce-Smith, A. Gilbert *ibid.*, **1968**, 1318; H. Klinger, *Ann.*, **382**, 211(1911); M. B. Rubin, *J. Org. Chem.*, **28**, 1949(1963).
- 3) Y. Omote, T. Hiramatsu, T. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1957(1974); Y. Omote, T. Komatsu, *Chem. Commun.*, **1974**, 792; Y. Omote, T. Komatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 3128(1974).

後、溶媒を減圧除去し、残留物に数滴のピリジンを含む無水酢酸 (10 ml) を加え、80°C で 30 分熱する。無水酢酸を留去したのち、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼン：酢酸エチル=40:1) で分離し、カテコールのアセタート (166mg)

を得た。標品と IR, NMR が一致した。収率 28%, 他の o-ベンゾキノ類も同様の操作で光照射および生成物の単離精製を行った。

Photoreduction of o-Benzoquinones

Yoshimori OMOTE, Takehiko NISHIO, Yutaka IKEDA
and Toshihiko KOMATSU

*Department of Chemistry, The University of Tsukuba;
Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki 300-31 Japan*

o-Benzoquinones, [1] ($R_2=t\text{-Bu}$), [2] ($R_2=R_4=t\text{-Bu}$), [3] ($R_2=\text{CH}_3$), [4] ($R_1=R_2=R_3=R_4=\text{Cl}$) and [5] ($R_2=t\text{-Bu}$, $R_3=\text{morpholino}$) are reduced by irradiation in isopropanol to the corresponding catechols in 18~38% yield.

~~~~~