

1,3-シクロヘキサジエン類の 光酸素酸化反応

山 本 和 正

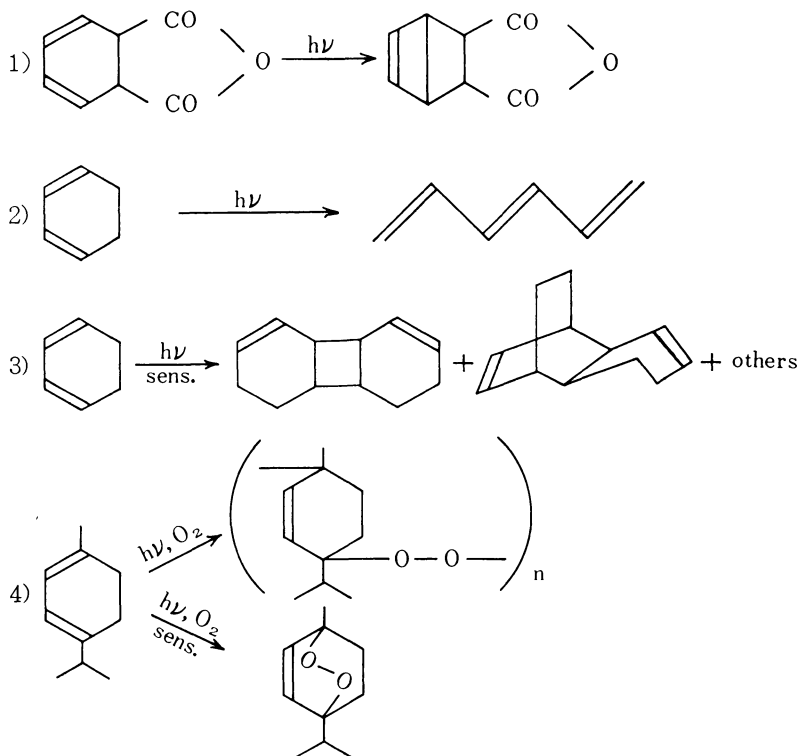
1, 3-シクロヘキサジエンは酢酸中、酸素雰囲気下光照射によって主生成物にシスおよびトランス-1, 4-ジヒドロキシシクロヘキセン・モノアセテートを与えた。1-フェニル-1, 3-シクロヘキサジエンと1, 4-ジフェニル-1, 3-シクロヘキサジエンは、同様な光反応条件下でそれぞれビフェニル、ターフェニルを与えた。

1 緒 言

1, 3-シクロヘキサジエンおよびその誘導体の光化学反応については、1) から 4) に示すように分子内環化反応¹⁾、開裂反応²⁾、環化付加反応³⁾、酸素酸化反応⁴⁾などの諸反応が知られている。

Schenck⁵⁾ らは環状ジエン化合物の光酸素酸化反応を詳細に研究して、直接光照射ではポリペルオキシドが生成し、メチレンブルーやクロロフィル等を光増感剤に用いたときはエンドペルオキシドが得られると報告している。その後の研究によって、⁶⁾ 後者は光励起した増感剤により三重項酸素が一重項酸素となり、これが環状ジエンに1, 4付加してエンドペルオキシドを与えることが明らかになった。

著者は以前にアセチレンおよびアレン化合物の光極性付加反応を試みて、これらの化合物と溶媒との1:1付加体が得られることを見出し⁷⁾、今回はその研究の一環として、環状共役ジエンである1, 3-シクロヘキサジエン類のプロトン性溶媒（酢酸）中での光反応（窒素雰囲気下および酸素雰囲気



気下)を試みた。

1, 3-シクロヘキサジエンにおいては, 窒素雰囲気下, 直接照射では生成物はまったく得られなかったが, 酸素雰囲気下では酸素がジエンに付加した化合物, エンドペルオキシドとエポキシドの生成が確認または推定され, それらが熱反応および酢酸と反応したと考えられる化合物(4-ヒドロキシシクロヘキサノンおよび1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサノール・モノアセテート)を得た。他方, フェニル置換-1, 3-シクロヘキサジエンの酸素雰囲気下での光反応は脱水素反応が優先して起こり, ベンゼン誘導体を与えた。以上の光反応の結果をここに報告する。

2 実 験

2・1 反応条件および生成物の単離

光源は15W 低圧水銀灯または100W高圧水銀灯を使用し、窒素気流下または酸素気流下紫外線を照射した。光照射後、使用した溶媒を減圧下にて留去したのち、残留物からガスクロマトグラフィー (Sillicone DC-550. 0.6m×φ3mm. 130°C. He) で生成物を分離精製した。

2・2 1, 3-シクロヘキサジエン類の光反応および自動酸化反応

2・2・1 1, 3-シクロヘキサジエン [1a] の酢酸中、低圧水銀灯照射による光反応

[1a] 1.0g と酢酸 250ml の混合物を酸素雰囲気下で12時間光照射して、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキセン・モノアセテート [3a] (シス:トランス=2:3) 0.27g (14%), 1, 4-ジヒドロキシシクロヘキセン・ジアセテート [4a] (シス:トランス=2:3) 0.05g (2%) および4-ヒドロキシシクロヘキセノン [5] 0.03g (2%) を得た。

2・2・2 [1a] の酢酸中、高圧水銀灯照射による光反応

[1a] 1.0g と酢酸 250ml の混合物を酸素雰囲気下で4時間または8時間光照射した。4時間では [3a] (シス:トランス=2:3) 0.33g (17%), [4a] (シス:トランス=2:3) 0.05g (2%), [5] 0.04g (3%), 8時間では [3a] (シス:トランス=2:3) 0.48g (25%), [4a] (シス:トランス=2:3) 0.07g (3%) および [5] 0.06g (4%) を得た。

これらの化合物は、低圧または高圧水銀灯照射のいずれの場合も窒素雰囲気下においてはまったく生成せず、その他の生成物も確認されなかった。

2・2・3 [1a] の酢酸中での光増感反応

[1a] 1.0g, ベンゾフェノン0.2g および酢酸250ml の混合物を窒素雰囲気下高圧水銀灯で4時間光照射して、トランス-シス-トランス-トリシクロ [6.4.0.0^{2,7}] ドデカー-3, 11-ジエン とそのシス-シス-シス異性体の混合物 (生成比; 25:1) 0.12g (12%) を得た。

2・2・4 1-フェニル-1, 3-シクロヘキサジエン〔1b〕の酢酸中での光反応

〔1b〕 1.0g と酢酸250ml の混合物を酸素雰囲気下, 低圧水銀灯で15時間光照射してピフェニル〔2b〕 0.95g (96%) を得た。窒素雰囲気下での光照射は生成物を与えなかった。

2・2・5 1, 4-ジフェニル-1, 3-シクロヘキサジエン〔1c〕の酢酸中での光反応

〔1c〕 1.0g と酢酸 250ml の混合物を酸素雰囲気下, 高圧水銀灯で4時間光照射してターフェニル〔2c〕 0.63g (64%) および構造不明のタール状物質を得た。窒素雰囲気下では生成物は得られなかった。

2・2・6 〔1a〕の *n*-ペンタン中での光反応

〔1a〕 1.0g と *n*-ペンタン 250ml の混合物を 2・2・2 と同様にして6時間光照射したのち, 溶媒は水冷下減圧にて注意深く除去した。光反応生成物の IR は 1, 3-シクロヘキサジエン・エンドペルオキシドの吸収を示した。また, 光反応生成物を室温に放置すると, 除々に *n*-ペンタンに不溶のタール状物質が生成してくるが, エンドペルオキシドは安定であった。この光反応生成物からガスクロマトグラフィーにより〔5〕 0.04g (3%) を得た。

2・2・7 〔1a〕の *n*-ペンタン中での光反応生成物と酢酸との反応

〔1a〕 1.0g と *n*-ペンタンの混合物から 2・2・6 の方法によって得られた光反応生成物を水冷下酢酸 20ml を加えたのち, 減圧下で酢酸を留去して〔3a〕 (シス: トランス = 2 : 3) 0.40g (20%) および〔5〕 0.04g (3%) を得た。

光反応生成物を室温にして, タール状物質生成後に酢酸を加えたところ, 〔3a〕 および〔4a〕は生成せず, 〔5〕 0.03g (2%) のみが得られた。

2・2・8 〔1a〕の 2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノール存在下での光反応

〔1a〕 1.0g, 2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノール 0.01g および酢酸 250 ml の混合物を酸素雰囲気下, 高圧水銀灯で12時間光照射して痕跡量の〔4〕を得た。

2・2・9 [1a] の自動酸化反応

[1a] 1.0g と酢酸 100 ml の混合物に暗室下室温にて酸素を48時間吹き込んだのち、酢酸を減圧下で留去して、残留物から [3a], [4a] および [5] (生成比: 58: 4: 10) の混合物0.01g を得た。

2・2・10 [1a] の AIBN 存在下における自動酸化反応

[1a] 1.0g, AIBN 0.05g および酢酸100ml の混合物に80℃にて酸素を1時間吹き込んだのち、酢酸を留去して、残留物から [3a], [4a], [5] (生成比; 10: 8: 3) の混合物0.15g を得た。

2・2・11 [1a] の 2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノール存在下での自動酸化反応

[1a] 1.0g, 2, 4, 6-トリ-*t*-ブチルフェノール0.01g, 酢酸100ml の混合物を暗室下室温にて100時間酸素を吹き込んだ。しかしながら、生成物は得られず原料がほぼ定量的に回収された。

2・3 生成物の化学変換**2・3・1 [3a] のアセチル化**

[3a] (シス: トランス= 2: 3) 0.2g, ピリジン0.5g およびエーテル 10 ml の混合物をアセチルクロライドを用いて常法に従ってアセチル化した。生成物の IR. NMR は化合物 [4a] (シス: トランス= 2: 3) と一致した。

2・3・2 [4a] の水素化

[4a] (シス体) 30mg. 5% Pd-C 触媒 7 mg およびメタノール15ml の混合物を常温、常圧でかきまぜながら水素化した。同様に [4a] (トランス体) 50mg を水素化した。

2・3・3 [4a] の 水素化物の加水分解

2・3・2で得られた [4a] (シス体) の水素化物は常法に従って加水分解した。生成物の IR. NMR は標品のシス-1, 4-シクロヘキサジオールのそれと一致した。同様な方法で [4a] (トランス体) の水素化合物を加水分解した。生成物の IR. NMR はトランス-1, 4-シクロヘキサジオールのそれと一致した。

2・4 標品合成

2・4・1 化合物〔5〕の合成

⁸⁾ 既報によって合成した。生成物の IR, NMR は〔5〕のそれと一致した。

2・4・2 1, 4-シクロヘキサジエン・エンドペルオキシドの合成

⁹⁾ 既報に従って合成した。生成物は加熱により, 除々に〔5〕に異性化するため単離しなかった。

3 結果と考察

1, 3-シクロヘキサジエン, 1-フェニルおよび1, 4-ジフェニル-1, 3-シクロヘキサジエンの酢酸中空素雰囲気下, 直接照射においては, いずれの場合も溶媒との1:1付加体およびその他の生成物は確認できなかった。他方, 1, 3-シクロヘキサジエンの酢酸中, ベンゾフェノンによる光増感反応においては, ジエンの二量体が得られた。¹⁰⁾

一般に, 環状モノオレフィンと溶媒との光極性付加反応で, オレフィンの励起三重項が反応に関与することが知られているが, 環状ジエンの1, 3-シクロヘキサジエンでは, その励起三重項は溶媒とは反応せず, もう1分子のジエンとの〔2+2〕付加反応が優先することが理解される。

1, 3-シクロヘキサジエンの酸素雰囲気下における光反応の結果を式1, 表1および表2に示す。

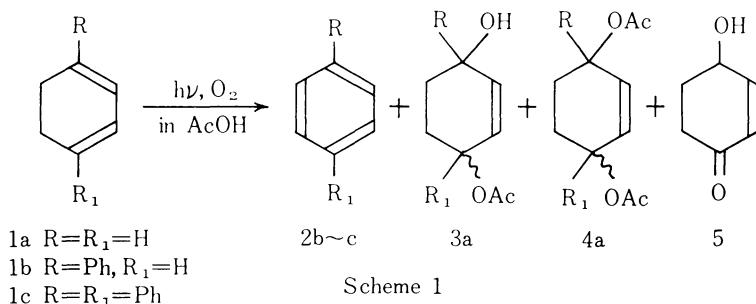


Table 1 The products of the photooxidation of cyclic 1, 3-dienes in acetic acid.

Diene	Irradiation Conditions		Product (yield %) ^a				Recoverd Diene (%) ^b
			2	3	4	5	
1a	Hg-Low	12hr	—	14	2	2	50
	Hg-High	4hr	—	17	2	3	56
	Hg-High	8hr	—	25	3	4	37
1b	Hg-Low	15hr	96	—	—	—	0
1c	Hg-High	4hr	64	—	—	—	30

a) Isolated yield, b) Estimated by GLC.

Table 2 Spectroscopic data of products

Product	M S (m/e)	I R (cm ⁻¹)	N M R (δ)
(3a) (trans)	113 (M ⁺ -CH ₃ CO) 96 (M ⁺ -CH ₃ COOH)	3420 (ν_{O-H}), 1720 ($\nu_{C=O}$) 1640 ($\nu_{C=C}$), 1240 (ν_{C-O})	4.1~4.8 (m, 2H, -CH=CH-), 4.9~5.2 (bs, 1H, >CH-OAc), 5.7~6.0 (bs, 1H, >CH-OH), 7.7~8.6 (m, 5H, -OH, -CH ₂ -), 8.0 (s, 3H, -OCOCH ₃)
(3a) (cis)	113 (M ⁺ -CH ₃ CO) 96 (M ⁺ -CH ₃ COOH)	3400 (ν_{O-H}), 1725 ($\nu_{C=O}$) 1640 ($\nu_{C=C}$), 1230 (ν_{C-O})	4.1~4.8 (m, 2H, -CH=CH-), 4.9~5.2 (bs, 1H, >CH-OAc), 5.7~6.0 (bs, 1H, >CH-OH), 7.7~8.6 (m, 5H, -OH, -CH ₂ -), 8.0 (s, 3H, -OCOCH ₃)
(4a) (trans)	138 (M ⁺ -CH ₃ COOH)	1730 ($\nu_{C=O}$), 1230 (ν_{C-O})	4.1~4.7 (m, 2H, -CH=CH-), 4.8~5.3 (bs, 2H, >CH-OAc)
(4a) (cis)	138 (M ⁺ -CH ₃ COOH)	1730 ($\nu_{C=O}$), 1230 (ν_{C-O})	7.8~8.5 (m, 4H, -CH ₂ -), 8.0 (s, 6H, -OCOCH ₃)
(5)		3400 (ν_{O-H}), 1680 ($\nu_{C=O}$), 1630 ($\nu_{C=C}$), 1060 (ν_{C-O})	4.1~4.7 (m, 2H, -CH=CH-), 4.8~5.3 (bs, 2H, >CH-OAc) 7.7~8.4 (m, 4H, -CH ₂ -), 8.0 (s, 6H, -OCOCH ₃) 3.1, 4.1 (m, 2H, -CH=CH-), 5.7~6.0 (m, 1H, >CH-OH) 7.4~8.5 (m, 5H, -OH, -CH ₂ -)

生成物の構造決定は分光学的手段および標品を合成し、比較することによって行なった。

1, 3-シクロヘキサジエンの酸素雰囲気下、直接光照射は酸素のジエンへの付加反応が起こり、他方、フェニル置換体においては脱水素反応が優先して起こることが認められた。

1, 3-シクロヘキサジエンの光酸素酸化反応で、生成物〔3a〕および〔5〕の前駆体に、それぞれ3, 6-エポキシシクロヘキセン, 1, 3-シクロヘキサジエン・エンドペルオキシドが推定される。これら中間体の生成の有無を確認するために、*n*-ペンタン中における光酸素酸化を試みた。

その結果、反応生成物の IR にジエンのエンドペルオキシドの存在を示す吸収を確認した。エンドペルオキシドはガスクロマトグラフィー (130°C) に通すことにより〔5〕に異性化した。

また、光反応生成物の一部は室温で除々に *n*-ペンタン不溶のタール状物

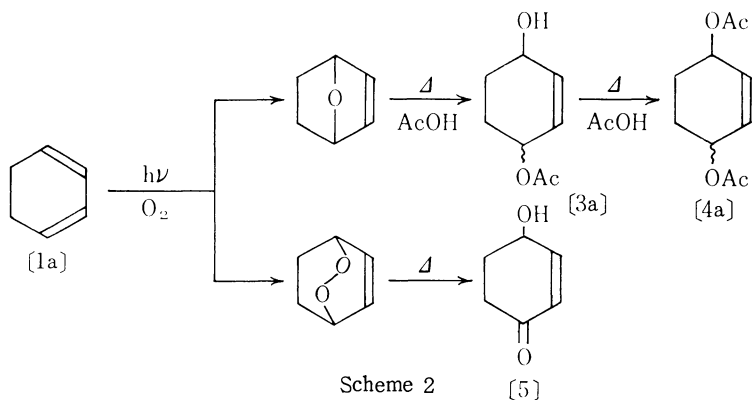
質に変化した。

光反応生成物はタール状物質生成前に酢酸で処理すると化合物〔3a〕および〔5〕が得られるのに対して、生成後に酢酸で処理した場合は〔5〕のみが得られた。

すなわち、光酸素酸化において、3, 6-エポキシシクロヘキセンは生成するが、不安定で重合しやすく、酢酸存在下では酢酸とただちに反応して化合物〔3a〕を与えられとされる。

アルキル置換環状ジエンの直接光酸素酸化において、エポキシドが生成することは知られており、¹²⁾ 本反応の場合もエポキシドが生成していることを実験結果は強く示唆している。

化合物〔4a〕は〔3a〕と酢酸との熱反応で容易に生成することを確認した。化合物〔3a〕、〔4a〕および〔5〕の生成機構を式2に示す。



1, 3-シクロヘキサジエンの酢酸中、室温下における自動酸化およびAIBNを触媒に用いた自動酸化は、いずれも直接光酸素酸化と同じ生成物を与え、〔3a〕+〔4a〕:〔5〕の生成比もほぼ同じであった。また、直接光酸素酸化反応において、ラジカル禁止剤のトリ-2, 4, 6-*t*-ブチルフェノールを加えると光酸素酸化が著しく阻害された。

これらの結果は、1, 3-シクロヘキサジエンの光酸素酸化反応が通常の

ラジカル連鎖機構で進行していることを示唆している。¹³⁾

文 献

- 1) E. E. van Tamelen and S. P. Pappas, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3297 (1963)
- 2) R. Sirinivasan, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2806 (1961)
- 3) G. O. Schenck, S. P. Mannsfeld, G. Schomburg and C. H. Krauch, Z. Naturforsch., B, 19, 18 (1964); D. Valentine, N. J. Turro, Jr., and G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5202 (1964); Y. L. Bahurel, D. J. MacGregor, T. L. Penner and G. S. Hammond, *ibid.*, 94, 637 (1972)
- 4) G. O. Schenck, Angew. Chem., 64, 12 (1952); G. O. Schenck and D. E. Dunlup, *ibid.*, 68, 248 (1956)
- 5) G. O. Schenck and D. E. Dunlup, Angew. Chem., 68, 248 (1956)
- 6) C. S. Foote, Acc. Chem. Res., 1, 104 (1968)
- 7) K. Fujita, K. Yamamoto and T. Shono, Tetrahedron Lett., 39, 3865 (1973); K. Fujita, K. Matsui, T. Shono, J. Amer. Chem. Soc., 97, 6256 (1975)
- 8) K. K. Maheshwari, P. de Mayo and D. Wiegand, Can. J. Chem., 48, 3265 (1970)
- 9) G. O. Schenck and D. E. Dunlup, Angew. Chem., 68, 248 (1956)
- 10) D. Valentine, N. J. Turro, Jr., and G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5202 (1964)
- 11) J. A. Marshall, Acc. Chem. Res., 2, 33 (1969); H. Kato and Kawanisi, Tetrahedron Lett., 895 (1970); P. J. Kroop, E. J. Peardon, Jr., Z. L. F. Galibel, K. F. Williard and J. H. Hattaway, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 95, 7058 (1973)
- 12) A. Halpern, J. Amer. Phar. Asso., 40, 68 (1951)
- 13) F. R. Mayo, Acc. Chem. Res., 1, 193 (1968)