

ベンゾ[b]フラン-2,3-ジオン類と 2,3-ジメチル-2-ブテンとの光化学反応

Photochemical Reactions of Benzo[b]furan-2,3-diones with 2,3-Dimethylbut-2-ene

立木次郎[†], 伊藤貴賢[†]

Jiro Tatsugi and Takayoshi Ito

Abstract: Photochemical reactions of benzo[b]furan-2,3-diones with 2,3-dimethylbut-2-ene in degassed solutions were investigated. Photoreaction of benzo[b]furan-2,3-diones with 2,3-dimethylbut-2-ene in degassed nonpolar solvents selectively gave dioxene derivatives, [4+2]photocycloadduct in excellent yields. On the other hand, photoreaction of benzo[b]furan-2,3-diones with 2,3-dimethylbut-2-ene in degassed polar solvents underwent not only [4+2]photocycloaddition but also [2+2]photocycloaddition of substrates to give dioxene derivatives and oxetan derivatives in moderate yields. In addition, oxetan derivatives underwent photolysis to give isopropylidene derivatives.

1. 緒言

カルボニル基は多彩な励起状態、光反応性を持つことから光化学反応の研究者にとって魅力的な研究項目である。1909年に Paterno らによって、アルケンとケトンとの光反応では[2+2]光付加環化反応を起こし、オキセタン環の光合成反応が報告された。¹⁾ オキセタンの合成反応は[2π+2π]型環形成反応であるため、通常の熱条件下では進行しないため、この報告により光化学反応が有機合成化学の分野において非常に優れた手法のひとつであることが立証された。また、ベンゾフラン骨格は抗生物質、抗真菌性物質などの合成中間体として注目されており、その合成範囲の拡大が求められている。

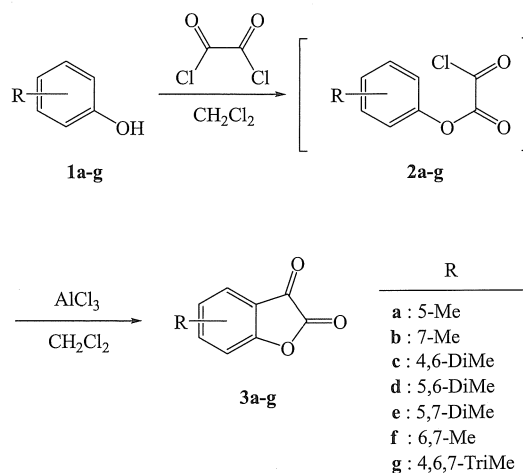
そこで本研究では、空間的に固定され、隣接したカルボニル基を有した環状隣接ジケトンであるベンゾ[b]フラン-2,3-ジオン類に注目し、2,3-ジメチル-2-ブテンとの光化学反応の検討を行った。

2. 実験

2.1 ベンゾ[b]フラン-2,3-ジオン類の合成

メチル置換ベンゾ[b]フラン-2,3-ジオン類の合成は、市販のメチル置換フェノール(1a-g)をオキサリクロリドで処理し、酸クロリド(2a-g)とし、次いで塩化アルミニウムを

用いて閉環し、それぞれ対応するベンゾ[b]フラン-2,3-ジオン類(3a-g)を合成した。基質はすべて、カラムクロマトグラフィー(シリカ 60 [230-400 mesh] : 展開溶媒は CH₂Cl₂) および昇華精製(100°C)にて精製し、機器分析(UV, FT-IR, NMR)でその構造を決定した。



2.2 光照射実験

2.2.1 照射溶液の脱気操作

光照射に用いる各種溶媒は、予め、30 分間超音波照射処理により脱気したものを用いた。溶媒には、非極性溶媒としてベンゼンおよびトルエンを用い、極性溶媒としてジ

[†] 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

クロロメタン、クロロホルム、アセトニトリルを用いた。それぞれのベンゾ[b]フラン-2,3-ジオン類を各種溶媒に溶解させ、1 mM または 2 mM 溶液を調製した。この溶液に 2,3-ジメチル-2-ブテンを 1.5 倍当量加え、1 分間超音波照射処理を行ったのち、2 mL ずつ Pyrex 製照射管に入れ、氷水中で冷却しながら、まずアルゴンガスを 5 分間照射溶液内に静かに流し、照射管内をアルゴンガスで置換した後、さらに 15 分間超音波で処理しながら脱気を行い、その後、プチルゴム製の栓を用いて密栓した。²⁾

2.2.2 光照射

脱気した基質溶液を英光社製メリーゴーラウンド型 300W 高圧水銀ランプを用いて水温下で光照射を行った。反応追跡および化合物の同定は ¹H-NMR で行った。

3. 結果と考察

3.1 非極性溶媒中での光化学反応について

ベンゾ[b]フラン-2,3-ジオン類をベンゼンに溶かし、2,3-ジメチル-2-ブテンを基質の 1.5 倍当量加え、アルゴン気流下で、超音波照射させながら光照射溶液の脱気を行ったのち、300W 高圧水銀ランプを用いて光照射を行った。その結果を Table 1 に示した。

ベンゾ[b]フラン-2,3-ジオン類と 2,3-ジメチル-2-ブテンとのベンゼン中での光化学反応は、2 位と 3 位のカルボニル基とアルケンとが [4+2] 光付加環化したジオキセン誘導体 (4a-g) を高選択的に与えた。

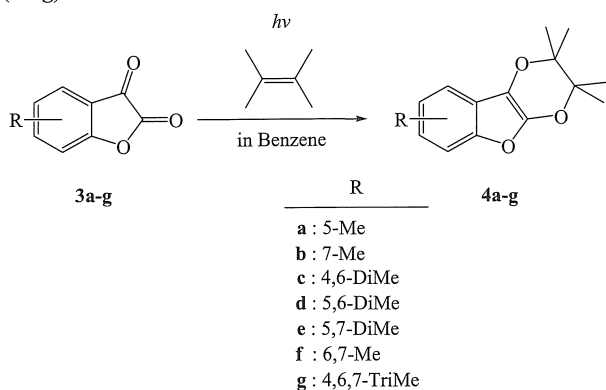


Table 1. Photochemical Reactions of Benzo[b]furan-2,3-diones with 2,3-Dimethylbut-2-ene in Benzene

Compd.	Conc./mM	Irr.Time/min	Conver./%	Product/%
				4
3a	1	300	3	100
3b	2	300	4	100
3c	2	90	40	100
3d	1	300	6	100
3e	1	300	8	100
3f	1	300	11	100
3g	2	50	29	100

この結果から、4,6-ジメチルベンゾ[b]フラン-2,3-ジオン (3c) をモデル化合物に選び、以下の検討を行った。

次に、基質 3c と 2,3-ジメチル-2-ブテンとのトルエン中での光化学反応の結果を Table 2 に示した。

ベンゼン中と同様に、[4+2] 光付加環化体であるジオキセン誘導体 (4c) が高選択的に与えた。

Table 2. Photochemical Reactions of 4,6-Dimethylbenzo[b]furan-2,3-dione with 2,3-Dimethylbut-2-ene in Toluene

Irr.Time/min	Conver./%	Product/%
		4c
2	8	100
6	36	100
10	59	100

3.2 極性溶媒中での光化学反応について

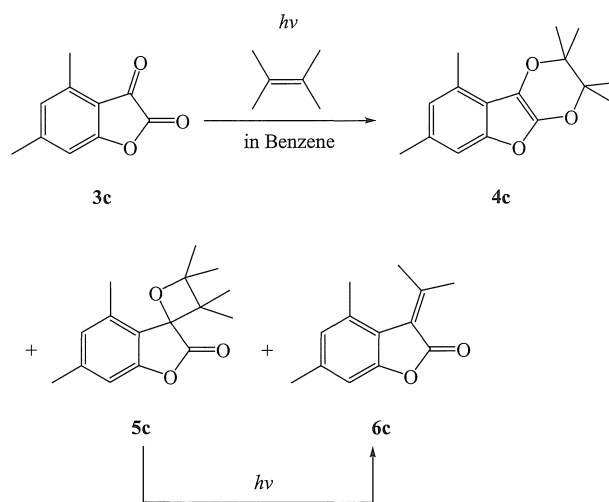


Table 3. Photochemical Reactions of 4,6-Dimethylbenzo[b]furan-2,3-dione with 2,3-Dimethylbut-2-ene in polar solvents

Solvent	Irr.Time/min	Conver./%	Product/%		
			4c	5c	6c
CH ₂ Cl ₂	5	28	44	56	<i>n.d.</i>
	15	54	43	57	<i>n.d.</i>
	30	60	41	50	9
CHCl ₃	5	22	11	89	<i>n.d.</i>
	15	44	15	83	2
	30	55	17	67	16
MeCN	5	10	20	80	<i>n.d.</i>
	15	27	15	80	5
	30	30	16	65	19

n.d. : not detected

基質 3c を極性溶媒(ジクロロメタン、クロロホルムおよびアセトニトリル)中に溶かし、2,3-ジメチル-2-ブテンを基質の 1.5 倍当量加え、アルゴン気流下で、超音波照射させながら光照射溶液の脱気を行ったのち、300W 高圧水銀ランプを用いて光照射を行った。その結果を Table 3 に示した。

ベンゾ[b]フラン-2,3-ジオン類と 2,3-ジメチル-2-ブテンとの極性溶媒中での光化学反応は、[4+2]光付加環化体であるジオキセン誘導体(4c)だけでなく、2位のカルボニル基とアルケンとが[2+2]光付加環化したオキセタン誘導体(5c)が主生成物として生成した。また、照射時間が長くなるに従って、イソプロピリデン誘導体(6c)の生成比率が多くなった。

3.3 アセトンの生成確認について

基質 3c を D 化クロロホルム中に溶かし、2,3-ジメチル-2-ブテンを基質の 1.5 倍当量加え、NMR サンプルチューブ中で 300W 高圧水銀ランプを用いて照射を行った。その結果を Figure 1 に示した。

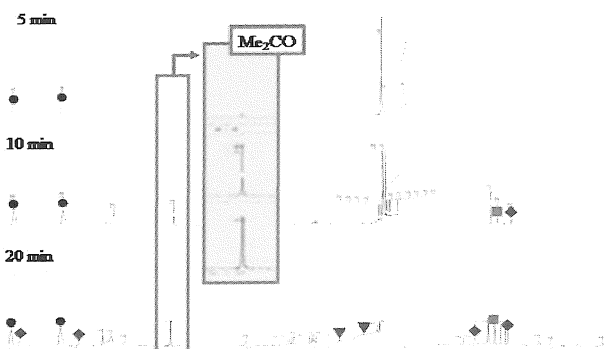


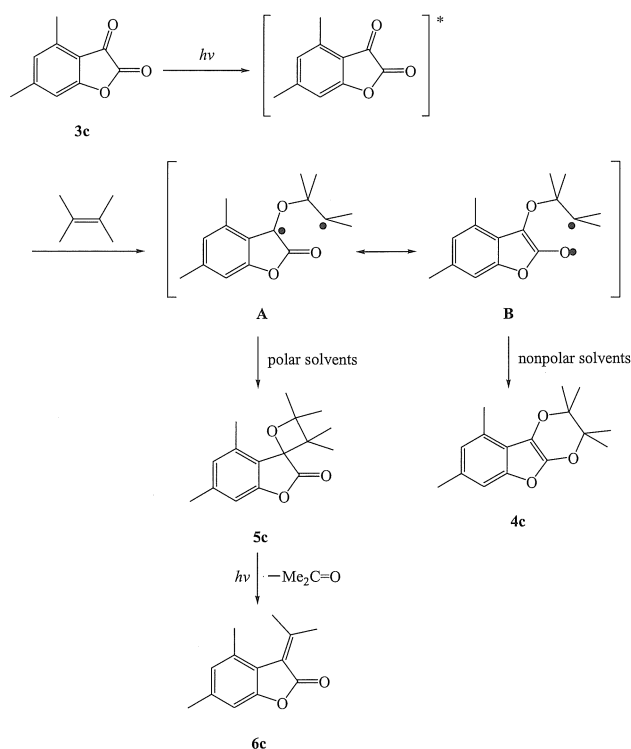
Figure 1. Photochemical Reactions of 4,6-Dimethylbenzo[b]furan-2,3-dione with 2,3-Dimethylbut-2-ene in Deuterated Chloroform. ○: 4,6-Dimethylbenzo[b]furan-2,3-dione; □: Dioxene derivative; ◇: Oxetane derivative; ▽: Isopropylidene derivative

基質の吸収の減少とともに、生成物の吸収の成長が確認された。照射時間が長時間になるに従って、イソプロピリデン誘導体(図中: ▽)の吸収の成長が確認され、それに伴う、アセトンの吸収から、その生成の確認ができた。

3.4 反応経路の検討

反応経路は、励起したベンゾ[b]フラン-2,3-ジオン類の 3 位のカルボニル基に 2,3-ジメチル-2-ブテンが付加し、ジラジカル中間体 A, B を形成し、極性溶媒中では中間体 A から閉環し、オキセタン誘導体(5c)が生成する。次いで、5c がさらに光分解し、脱アセトンし、イソプロピリデン誘導体(6c)を与えたと考えられる。また、非極性溶媒中では、ジラジカル中間体 B から閉環し、ジオキセン誘導体(4c)が生成すると考えられる。さらに詳しい反応経路の検討は

目下検討中である。



4 まとめ

本研究の結果、ベンゾ[b]フラン-2,3-ジオン類と 2,3-ジメチル-2-ブテンとの光化学反応について次のことが明らかとなった。

1. 非極性溶媒中での光化学反応では、高選択的に[4+2]光付加環化が進行し、ジオキセン誘導体が適度な収率で与えられた。
2. 極性溶媒中での光化学反応では、[4+2]光付加環化生成物であるジオキセン誘導体だけでなく、[2+2]光付加環化(Paterno-Büchi 反応)生成物であるオキセタン誘導体も与え、得られたオキセタン誘導体はさらに光分解し、イソプロピリデン誘導体へ変換された。

5. 参考文献

- 1) Paterno, E. *Gazz. Chim. Ital.*, **1909**, 39, 237, 341
- 2) 立木, 「超音波洗浄機併用による簡便な脱気およびアルゴン置換法」, *化学と工業*, 45, 3 号, p482 (1992)