

## 光誘起された vic-ジニトロ化合物からのニトロ基の還元的脱離

(1983年8月1日受理)

福永 公寿\*・木村 允

vic-ジニトロ化合物 [1a~f] の溶液に光照射を行なったところ, ベンゼン環を含む [1a~d] は二つのニトロ基を脱離して対応する不飽和化合物 [2a~d] を好収率で生成した。この脱離反応は  $E_{RC}$  機構を経て進行すると推定された。9,9'-ジニトロ-9,9'-ビフルオレニル誘導体 [1a~c] から生成する 9,9'-ビフルオレニリデン誘導体 [2a~c] は DMF 溶媒中では 9,9'-ビフルオレニル誘導体 [3a~c] にさらに光還元されたが, ベンゼン溶媒中では光還元されなかった。meso- および dl-1,2-ジニトロ-1,2-ジフェニルエタン (meso- および dl-[1d]) から生成したスチルベン [2d] は DMF 溶媒中でもシクロヘキサン溶媒中でもただちに光環化してフェナントレン [4] を生成した。純脂肪族系の 1,1'-ジニトロ-1,1'-ビシクロヘキシル [1e] および 2,3-ジニトロ-2,3-ジメチルブタン [1f] は光反応を受けなかった。

## 1 緒言

vic-ジニトロ化合物 [1] からの硫化ナトリウム<sup>1)</sup>, 塩化スズ(II)<sup>2)</sup>, カルシウムアマルガム<sup>3)</sup>, およびトリブチルスズ水素化物<sup>4)</sup> などの一電子還元試薬による中間ラジカルアニオン, および遊離基を含む一分子の関与したニトロ基の連鎖的脱離反応 ( $E_{RC}$  1 反応) は新しい不飽和化合物 [2] の合成法として興味をもたれている。このたび著者らは溶媒中の [1] に室温で光照射するだけで  $\alpha, \beta$ -ジアリール vic-ジニトロ化合物 [1a~d] はニトロ基を脱離して対応する不飽和化合物 [2a~d] を生成し, それらの化合物はさらにその化学的性質に応じて後続の光反応を受けることを見いだした。

$E_{RC}$  反応は一般に光照射下で行なわれているが<sup>1)3)</sup>, 還元試薬を用いずに光だけを単独で用いて行なった反応例はいままでみられない。本反応は  $E_{RC}$  機構に対する光照射の効果を理解する上でも, また [1] からの新しい one-pot の炭化水素合成の可能性があり興味をもたれる。

## 2 結果と考察

芳香族系の [1] として 9,9'-ジニトロ 9,9'-ビフルオレニル [1a], 2,2'-ジアセチル-9,9'-ジニトロ-9,9'-ビフルオレニル [1b], 2-アセチル-9,9'-ジニトロ-9,9'-ビフルオレニル [1c], dl-

および meso-1,2-ジニトロ-1,2-ジフェニルエタン [1d], また純脂肪族系の [1] として 1,1'-ジニトロ-1,1'-ビシクロヘキシル [1e] および 2,3-ジニトロ-2,3-ジメチルブタン [1f] を使用した。以下, 各反応ごとに述べる。

## 2.1 9,9'-ジニトロ-9,9'-ビフルオレニル誘導体 [1a~c] の光反応

DMF 溶媒中での光照射による [1a] の吸収スペクトルの変化を図 1 に示す。[1a] の DMF 溶液は最初は無色であるが, 光照射を始めるとただちに黄褐色に着色し, 460 nm に極大吸収を有する生成物による新しい吸収が現われる。この吸収は 300 nm に等吸収点を示しながら照射時間とともにその吸光度を増しているが, さらに照射をつづけると図 1-(b) のように逆に吸光度が減少し, 300 nm 以下に新しい吸収帯が現われる。[1a] の高濃度 DMF 溶液 ( $5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) の光照射を行なって 460 nm に吸収極大を有する生成物を単離同定したところ 9,9'-ビフルオレニリデン [2a] であり, 一方, 最終生成物は 9,9'-ビフルオレニル [3a] であることがわかった。

また, 図 2 に示すように別途合成した [2a] の DMF 溶液を光照射したところ [3a] が容易に得られた。さらに重水素化 DMF (DMF- $d_7$ ) を溶媒とした [1a] および別途合成した [2a] の光照射最終生成物は 9,9'-位が重水素化された [3a] であった<sup>5)</sup>。これらのことから, [2a] から [3a] への光還元において DMF が水素供給源となっていることが明白になった。

小野ら<sup>6)</sup>は遊離基中間体を経るニトロ基の水素による直接置換反応を報告しているので, [1a] から [3a] への直接変換の可能

山口大学工学部, 755 宇部市常盤台

- 1) N. Kornblum, S. D. Boyd, H. W. Pinnick, R. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4316(1971).
- 2) K. Fukunaga, *Synthesis*, **1975**, 442; K. Fukunaga, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1107(1979).
- 3) N. Kornblum, L. Cheng, *J. Org. Chem.*, **42**, 2944(1977).
- 4) N. Ono, H. Miyake, R. Tamura, I. Hamamoto, A. Kaji, *Chem. Lett.*, **1981**, 1139.

- 5) 吸収スペクトルの測定により生成した [2a] が完全に光還元されていることを確認したが, 同濃度の DMF 溶液よりも光還元に必要な時間がかかり長かった。これは重原子効果であると思われる。

- 6) N. Ono, H. Miyake, R. Tamura, A. Kaji, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 1705.

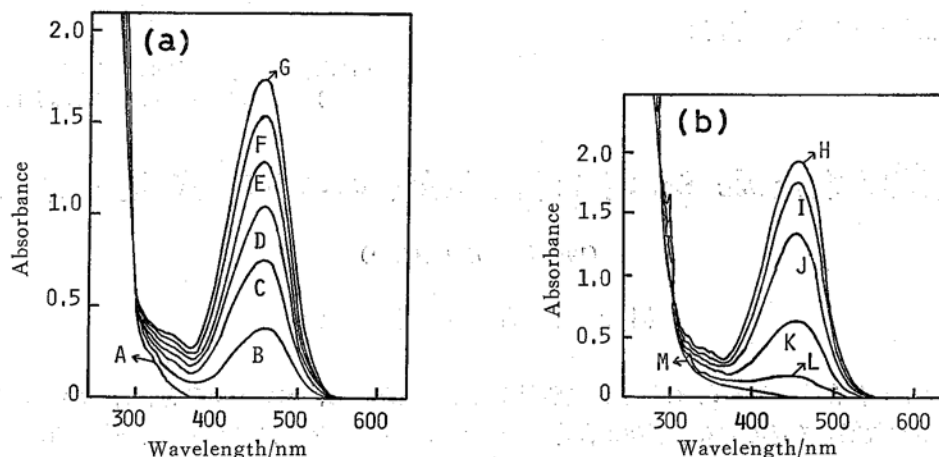


Fig.1 Absorption spectral change of a  $1.73 \times 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup> solution of [1a] in DMF upon photoirradiation

Irradiation times:

A; 0, B; 5 s, C; 10 s, D; 15 s, E; 20 s, F; 30 s, G; 40 s, H; 11.7 min, I; 15 min, J; 18.3 min, K; 21.7 min, L; 24.3 min, M; 27.7 min

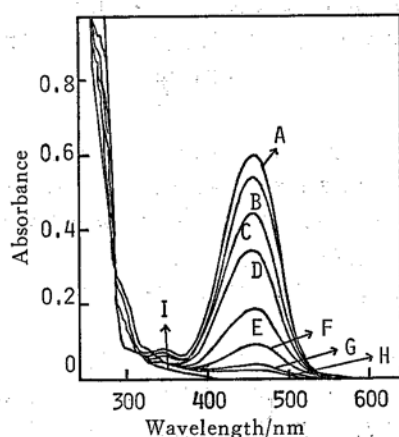


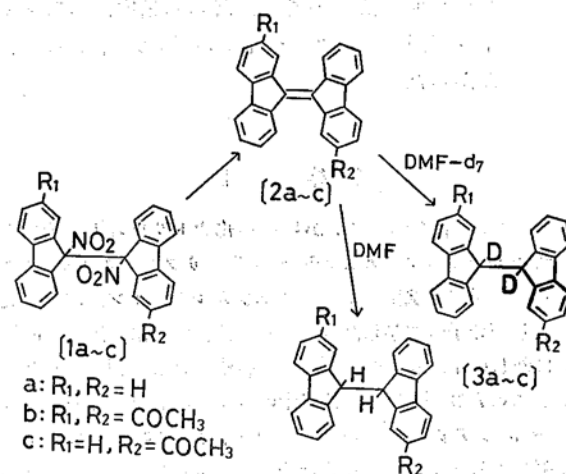
Fig.2 Absorption spectral change of a  $2.6 \times 10^{-5}$  mol·dm<sup>-3</sup> solution of authentic [2a] in DMF upon photoirradiation

Irradiation times (min).

A; 0, B; 2, C; 6, D; 8, E; 12, F; 16, G; 20, H; 22, I; 30

性を確かめるため [1a] から [2a] への転化率が低い (10~50 mol%) 光反応混合物の <sup>1</sup>H-NMR 測定を行なった。その結果、スペクトル中には [3a] の 9,9'-位のメチン水素原子がまったく存在しなかったため、[3a] は [1a] の一次反応生成物である [2a] が DMF から水素を奪って二次的に生成したものと考えられる。

[2a] の [3a] への光還元はいままで Donckt ら<sup>7)</sup> および De Gunst<sup>8)</sup> によってアルコール類およびアセトン溶媒中で起こることが報告されているが、DMF 溶媒での反応例ははじめてである。ベンゼンを溶媒にして [1a] の光反応 ( $6.60 \times 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup>, 1 時間) を試みたところ、[2a] が 23.4% の収率で生成したが [3a]



Scheme 1

はまったく生成しなかった。この結果は [2a] から [3a] への光還元はアルコール類やアセトンのような水素供与性の溶媒中でしか起こらないという Donckt ら<sup>7)</sup> の結果と一致する。

同様に、図には示していないが [1b] および [1c] の DMF 溶液に光照射したときの吸収スペクトルの変化から [1b, c] の挙動は [1a] のそれと定性的に同じで、別途合成した 2,2'-ジアセチル-9,9'-ビフルオレニリデン [2b] の挙動も [2a] のそれと定性的に同じであったので、DMF 溶媒中では最初に生成した [2b] および 2-アセチル-9,9'-ビフルオレニリデン [2c] は、光還元を受けてそれぞれ 2,2'-ジアセチル-9,9'-ビフルオレニル [3b] および 2-アセチル-9,9'-ビフルオレニル [3c] に変化すると考えられる (図式 1)。

図 3 に DMF 溶媒中の [1a~c] の光照射による [2a~c] の濃度の時間変化を示す。これらの結果から短時間 (2 分以内) の光照射で 70~90% の収率で生成する [2a~c] は後続の [3a~c] への光還元を主とする光反応によりすべて消失することがわかる。

DMF 溶媒中での光反応の濃度限界をみるために行なった [1a] の各種濃度溶液での反応結果を表 1 に示す。Donckt ら<sup>7)</sup> は 2-ブ

7) J. Nasielski, M. Jauquet, E. V. Donckt, A. Van Sinoy, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 4859; E. V. Donckt, P. T. Claude, C. Van Vooren, A. Van Sinoy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 72, 2301 (1976).

8) G. P. De Gunst, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 88, 801 (1969).

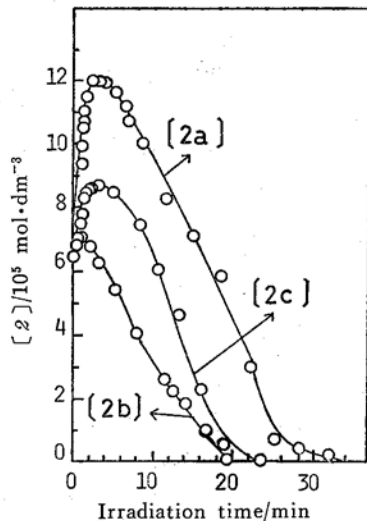


Fig. 3 Plots of [2 a~c] vs. irradiation time for the photoreactions of [1 a~c] in DMF

The concentrations were as follows:

- [1 a] =  $1.73 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- [1 b] =  $8.24 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- [1 c] =  $1.26 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Table 1 The concentration of [2 a] at a given reaction time during the photoreactions of [1 a] in DMF

[1 a] (mol·dm <sup>-3</sup> )	The concentration of [2 a] (mol·dm <sup>-3</sup> ) <sup>a)</sup>		
	Irradiation time		
	1 min	30 min	90 min
$1.65 \times 10^{-4}$	$1.16 \times 10^{-4}$	0	0
$1.63 \times 10^{-3}$	$8.15 \times 10^{-4}$	$1.14 \times 10^{-3}$	0
$4.75 \times 10^{-2}$	$9.12 \times 10^{-4}$	$4.56 \times 10^{-3}$	$4.56 \times 10^{-3}$

a) The concentration was determined spectrophotometrically.

ロパノール中の [2 a] の光還元はその濃度が  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  を超えない溶液でのみ起こり、 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の濃度ではすでに [3 a] 以外の反応生成物が多くなることを報告している。DMF 溶媒中での光反応においては [1 a] が  $1.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (最初に生成する [2 a] の濃度にする  $1.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) の溶液

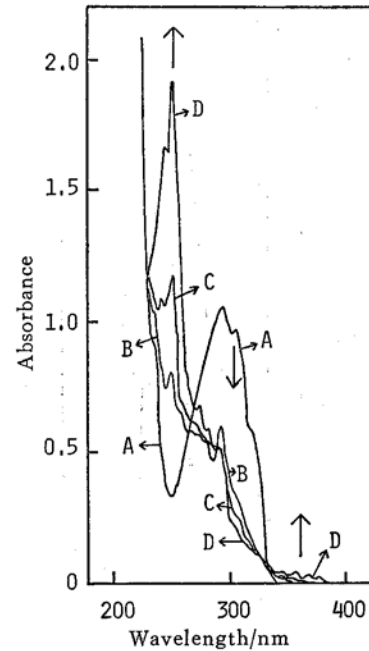


Fig. 4 Absorption spectral change of a  $1.73 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  solution of *dl*-[1 d] in cyclohexane upon photoirradiation

Irradiation times:

- A; 0, B; 10 s, C; 20 s, D; 15 min

でも 18 時間の光照射により、生成した [2 a] が完全に消失したが、この濃度ではじめて単離した光反応生成物の IR および NMR 吸収スペクトルにアルキル基の吸収がみられ生成物は純粋な [3 a] だけではなくなる。

これらの結果から  $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  以下の [1 a] の希薄 DMF 溶液では [1 a] → [2 a] → [3 a] の光反応は短時間、好収率で起こるが、それを超える DMF 溶液では短時間の光照射では [2 a] から [3 a] への光還元はほとんど起こらず、しかも [1 a] から [2 a] への反応収率はいちじるしく低下することがわかる。

## 2.2 1,2-ジニトロ-1,2-ジフェニルエタン [1 d] の光反応

つぎに *dl*- および *meso*-[1 d] の DMF およびシクロヘキサン溶液に光照射を行なった。DMF 溶媒では吸収スペクトルの測定

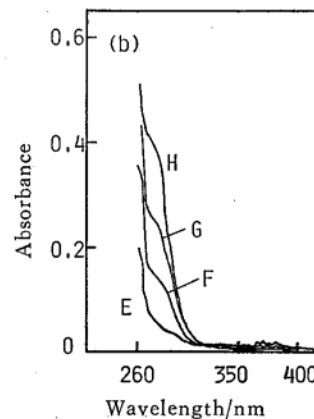
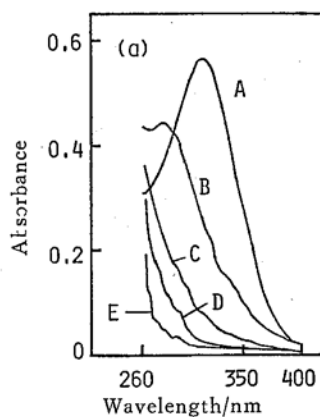


Fig. 5 Absorption spectral change of a  $4.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  solution of *meso*-[1 d] in DMF upon photoirradiation

Irradiation times:

- A; 0, B; 20 s, C; 40 s, D; 1 min, E; 10 min, F; 20 min, G; 30 min, H; 40 min

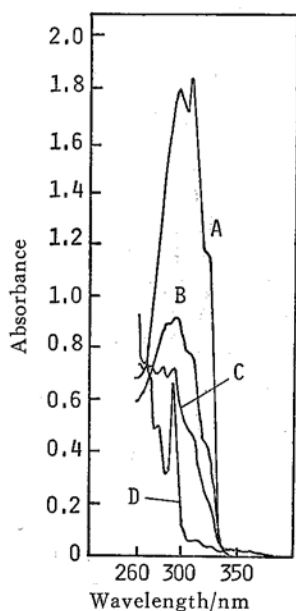


Fig. 6 Absorption spectral change of a  $6.48 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  solution of *trans*-[2d] in DMF upon photoirradiation

Irradiation times (min):

A; 0, B; 1.5, C; 2.5, D; 33

可能な最短波長は 270 nm であり, 吸収スペクトルの時間変化のわかりやすいシクロヘキサン溶媒中での *dl*-[1d] の吸収スペクトルの変化を図 4 に示す。*meso*-[1d] については DMF 溶媒中のそれを図 5 に示す。*dl*-および *meso*-[1d] と同じ最終生成物を与えることがわかり, *dl*-[1d] の  $8.08 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  DMF 溶液の光照射液から生成物を単離同定した結果, 生成物はフェナントレン [4] と同定された (収率 68%)。

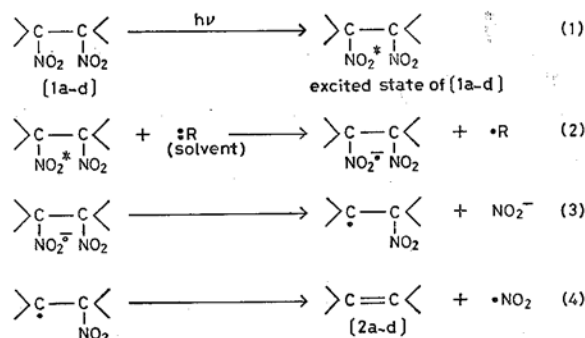
*cis*-[2d] は直接, また *trans*-[2d] は *cis*-[2d] への光異性化を経て溶存酸素やヨウ素などの酸化剤の共存下で [4] に環化する事実が知られている<sup>9)</sup>ので, [1a~c] の場合と同様に最初にニトロ基を脱離して [2d] を生成し, [2d] が後続の光環化反応を受けて [4] が生成すると解釈すればうまく説明される。別途合成した *trans*-[2d] の DMF 溶液に光照射を行ない, その吸収スペクトルの変化を測定したところ, 図 6 のように [1d] の光挙動と一致したが, *trans*-[2d] の方が同濃度としても反応時間が長い。これは [1d] の場合は, Blacet ら<sup>10)</sup>および Pitts ら<sup>11)</sup>によって 313 および 316 nm の光照射で二酸化窒素 ( $\text{NO}_2$  または  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) は容易に一酸化窒素と原子状酸素に分解することが報告されているので, ニトロ基の脱離反応により生成した二酸化窒素が溶存酸素に加えて酸化剤として有効に作用しているためと考えられる。この二酸化窒素の生成については後で述べる。

### 2.3 1,1'-ジニトロ-1,1'-ビスシクロヘキシル [1e] および 2,3-ジニトロ-2,3-ジメチルブタン [1f] の光反応

[1e] および [1f] の DMF およびシクロヘキサン溶液に光照射したが, 吸収スペクトルにもまったく変化はなく, 単離実験でも原料が回収された。したがって純脂肪族系の [1] は光反応を受けないことがわかった。

### 2.4 反応機構

以上の反応結果から [1a~d] の光反応での主反応は二つのニトロ基の脱離反応による不飽和結合の生成であり, この反応機構は [1] の一電子還元試薬による  $E_{\text{RC}}$  機構を経る還元的脱離反応と同様であると推定される。一般に光電子移動の起こりやすい基質は電荷を全体に非局在化させる構造, すなわち芳香族化合物であり, 一方, カルボニル化合物やニトロ化合物および脂肪族化合物ではイオンラジカルの電荷が局在化されやすいことが知られている<sup>12)</sup>。したがって芳香環を含むビアリール [1] の励起寿命は芳香族炭化水素のそれ (10 ナノ秒以上) に近く, 拡散律速的に電子移動が起こり得るものと思われ, 基底状態では溶媒からの電子移動は起こらないが [1a~d] を光励起するとその励起エネルギー分だけ還元電位が低くなるので電子移動反応が誘起され, 図式 2 に示すように脱離反応が進行するものと考えられる<sup>4)12)</sup>。



Scheme 2

ここで生成した不飽和化合物 [2a~d] は [2] の化学的性質に応じて後続の光反応を受ける。

[2a] 分子の構造上の外見は対称であるが, その炭素-炭素二重結合は異常に高い極性を有しているため, 通常の炭素-炭素二重結合が還元されないナトリウムアルコキシドのような弱い還元試薬によっても [2a] は容易に還元されて [3a] を生成する<sup>13)</sup>。その反応機構についてはラジカル中間体を經由することが示唆されており, 本光還元では DMF のラジカル反応における挙動<sup>14)</sup>を考慮すると, [2b, c] はその構造的類似性から反応性も [2a] とまったく同じと考えてよいので, DMF 溶媒中の [2a~c] の光反応に対して図式 3 のような反応式が推定される。

一方, [2d] については  $E_{\text{RC}}$  反応は一般に立体特異的ではないので, *meso*-および *dl*-[1d] ともいったん *trans*-[2d] を生成し, それが *cis*-[2d] に光異性化してから環化すると考えるのがもっとも一般的である。しかし図 4~6 から判断すると *trans*-[2d] の吸収はまったく認められないので, *dl*-[1d] のみならず

9) F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3094 (1964); C. S. Wood, F. B. Mallory, *J. Org. Chem.*, **29**, 3373 (1964).

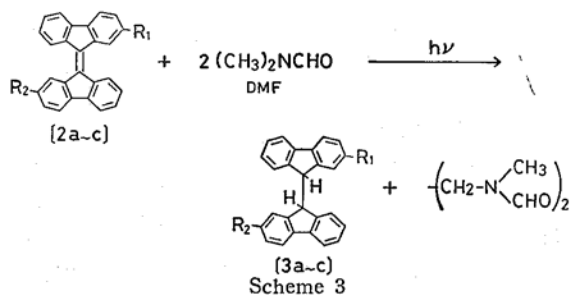
10) F. Blacet, T. Hall, P. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4011 (1962).

11) J. Pitts, Jr., J. Sharp, S. Chan, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3655 (1964).

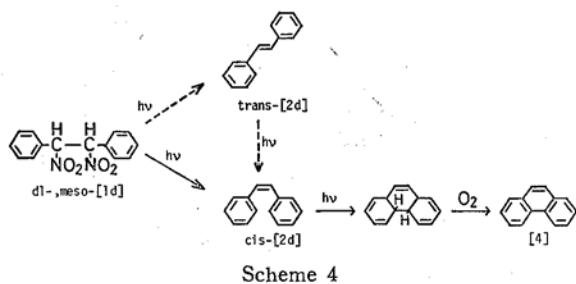
12) 朴 鐘震, 桜井 洗, 有合化, **41**, 667 (1983).

13) S. Kajigaeshi, S. Fujisaki, Y. Nakashige, S. Murakami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 833 (1982).

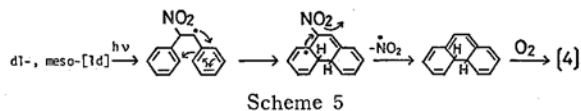
14) K. Schwetlick, *Angew. Chem.*, **72**, 208 (1960).



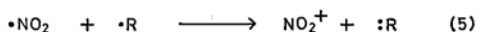
meso-[1d] からも直接 cis-[2d] が生成している可能性が大きい。このことは図式2の反応(4)を引き起こす遊離基中間体の内部回転が cis-[2d] の生成に有利な方向に起こることを意味しており、通常の  $E_{RC}$  反応における遊離基中間体の回転方向<sup>4)</sup>とは逆であるが光励起されているために可能であると考えられる<sup>15)</sup>。



また、オレフィンに二酸化窒素の存在下でニトロ基の付加した遊離基中間体を経て trans→cis の異性化反応を起こすことが知られているので<sup>16)</sup>、図式5のような経路をとる反応機構も考えられる。



二酸化窒素は図式2における(4)の反応で生成した二酸化窒素ラジカルが直接カップリング、またはつぎの(5)および(6)式によって生成すると考えられる。



小野ら<sup>17)</sup>も  $\beta$ -ニトロスルホン類の  $E_{RC}$  1 反応において、生成機構は断定できないが、ニトロ基は二酸化窒素として脱離すると述べており、著者ら<sup>2)</sup>も塩化スズ(II)による [1] から [2] の生成時に二酸化窒素の発生を定性的に認めた。

いずれにしても二酸化窒素は酸化剤としても異性化促進剤としても、[1d] からの [4] の生成に有効に作用し得ると思われる。

### 3 結 言

ベンゼン環を含む [1a~d] は溶液中での光照射により  $E_{RC}$  機構でニトロ基を脱離して不飽和化合物 [2a~d] を好収率で生成する。DMF 溶媒中では生成した [2a~c] は飽和炭化水素 [3a~c] に容易に光還元されるが、ベンゼンのような水素供与性のない溶媒中での光照射では [2a~c] の [3a~c] への光還元は起こらないが、[1a~c] から [2a~c] への転化率は非常に低い。[1a~c] の場合は短時間の光照射で [2a~c] を収率よく得ることが可能であるが、[1d] の場合は生成した [2d] は DMF 溶媒中でもシクロヘキサン溶媒中でもただちに光環化して [4] を生成するので、[2d] の段階で反応を停止させることは困難である。したがって、本光反応は [1a~c] から [3a~c]、[1d] から [4] などのビアリール [1] からの飽和炭化水素の one-pot 合成法として有用と考えられる。純脂肪族系の [1] は光照射のみでは  $E_{RC}$  反応を受けない。

### 4 実 験

#### 4.1 試 料

ビアリール [1] として用いた [1a] (mp 174~175°C), [1b] (mp 165°C), [1c] (mp 155~156°C), meso-[1d] (mp 230°C), および dl-[1d] (mp 149~150°C), また純脂肪族系の [1] として用いた [1e] (mp 215~216°C) および [1f] (mp 212~213°C) はすべて既報<sup>2)18)</sup>の方法により合成した。DMF, シクロヘキサン, およびベンゼンは紫外吸収スペクトル用試薬(東京化成工業製)を使用した。DMF-d<sub>4</sub> はフランス原子力庁製のもの、その他の溶媒ならびに試薬は市販特級品を用いた。

#### 4.2 反応方法

すり合わせ栓付きの石英セル(光路 10 mm)に  $10^{-5} \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  程度の [1] の溶液を 3 cm<sup>3</sup> 入れ、10 cm の距離でバイレックフィルター下、100W 高圧水銀灯(ウシオ電機製)で光照射した。所定時間ごとに光反応にともなう吸収スペクトルの変化を分光光度計(日立 330 型)で測定した。なお、反応はとくに系内の酸素を除去することなく行なった。以下、各反応ごとに述べる。

4.2.1 [1a] の光反応: [1a] の  $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  DMF 溶液を 3 cm<sup>3</sup> 石英セルに入れ、20 分間光照射した。同じ操作を 10 回行なって、合わせた反応液を大量の氷水に注ぎ、塩化ナトリウムで塩析して析出した結晶性沈殿を濾取、水洗して 0.5 g のオレンジ色の反応混合物を得た。この混合物をベンゼンを展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを行ない、赤色の溶出帯を濃縮して得た結晶をエタノールから再結晶して 0.1 g ([2a] として収率 20.3%) の赤色針状結晶 (mp 182~183°C) を得た。この化合物の IR および NMR スペクトルは既報<sup>2)</sup>の方法で合成した [2a] とまったく一致し、混融しても融点降下が認められなかったので [2a] と同定された。したがって [1a] の光反応にともなう [2a] の生成濃度は DMF 中の 460 nm におけるそのモル吸光係数  $2.30 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  を用いて分光光度定量して求めた。

4.2.2 [2a] の光反応: [1a] の希薄 DMF 溶液 ( $1.74 \times 10^{-4}$

- 15) 丸山和博, 大槻哲夫, “有機化学講座 5, 有機ラジカルおよび光化学”, 丸善 (1983) p.104, 165.
- 16) 長 哲郎, 佐藤 伸, 幸田清一郎, 吉田忠雄, 高橋 甫, 福永博夫, “共立ライブラリー 15, NO<sub>x</sub> の化学”, 共立出版 (1978) p.91.
- 17) N. Ono, R. Tamura, T. Nakatsuka, J. Hayami, A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 3295(1980).
- 18) 福永公寿, 木村 允, 日化, 1982, 1499.

mol·dm<sup>-3</sup>)を3cm<sup>3</sup>石英セルに入れ、50分間光照射した。その間にいったん生成した赤色の[2a]が完全に消失することが吸収スペクトルの測定により確認されたので(図1),同濃度の[1a]のDMF溶液を300cm<sup>3</sup>仕込んだ内部照射型光反応器(容量500cm<sup>3</sup>)でスケールアップした光反応を2回行なった。合わせた反応液を大量の水に注ぎ、塩化ナトリウムで塩析後、析出した結晶性沈殿を濾取、水洗して得た無色の結晶をベンゼンを展開溶媒とするアルミナカラムクロマトグラフィーにより精製して24mg([3a]として収率69.7%)の無色針状結晶を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 4.80 (s, 2H, 2CH), 6.6~7.6 (m, 16H, aromatic protons)

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3030, 1445, 740

これらのスペクトルデータは[2a]をナトリウムイソプロポキシドで還元<sup>13)</sup>して合成した[3a](mp 245°C, ベンゼン+エタノール(1:1)から再結晶)とまったく一致し、また別途合成した[2a]の2.62×10<sup>-5</sup>mol·dm<sup>-3</sup> DMF溶液の光照射を行ない、図2に示したように[1a]から*in situ*で生成した[2a]と同じ挙動が認められたのでこの化合物は[3a]であると同定できた。

4.2.3 [1b, c]の光反応: [1b, c]については反応生成物の単離は行なわなかったが、別途合成した[2b](mp 298~299°C, テトラリンから再結晶)の2.47×10<sup>-5</sup>mol·dm<sup>-3</sup> DMF溶液の光照射を行ない、15分後に465nmの吸収が消失することを確認した。[1b, c]のDMF中での光反応も[1a]の構造との類似性からも、実測したその吸収スペクトルの時間変化からも、[1a]と同様に[2b, c]を経て[3b, c]を生成することが推定される。反応で生成した[2b, c]の濃度の定量にはそれぞれのDMF中の吸収極大におけるモル吸光係数, [2b]: 2.37×10<sup>4</sup>dm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>(465nm), [2c]: 2.34×10<sup>4</sup>dm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>(462nm)<sup>19)</sup>を用いた。

4.2.4 DMF-d<sub>7</sub> 溶媒中での[1a]の光反応: [1a]の1.65×10<sup>-3</sup>mol·dm<sup>-3</sup>のDMF-d<sub>7</sub>溶液2cm<sup>3</sup>を石英セルに入れ、460nmの吸収が消失するまで2時間光照射したのち<sup>20)</sup>、試料を減圧濃縮して内部標準物質のテトラメチルシランを添加し、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定を行なった。また別途合成した[2a]の1.50×10<sup>-3</sup>mol·dm<sup>-3</sup>のDMF-d<sub>7</sub>溶液を2時間光照射したのち、同様に<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定を行なった。いずれの試料もDMF溶媒中で反応を行なった場合に得られた[3a]にみられる4.80ppm付近の9,9'-位のメチン水素の吸収シグナルが認められなかった。したがって9,9'-位が重水素化された[3a]が生成しているものと推定できる。

4.2.5 [1a]の初期光反応混合物中の[3a]の検出: [1a]から[3a]が直接生成しているかどうか確認するため、[1a]の1.70×10<sup>-3</sup>mol·dm<sup>-3</sup> DMF溶液をいろいろの時間光照射して注水分離し、反応混合物中の[2a]の生成収率が異なる(10.4, 20.5, 49.8%)反応初期混合物を得た。これらの試料の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定した結果、[3a]の9,9'-位のメチン水素の吸収がすべて認められなかった。

19) [2c]は[1c]の試料が少量しか入手できなかったので標準物質を合成することができず、モル吸光係数はその構造から[2a]と[2b]との中間の値をとるものとして推定した値を用いた。

20) 同濃度の[1a]のDMF溶液は90分で完全に[3a]に還元された。

4.2.6 ベンゼン溶媒中の[1a]の光反応: [1a]の6.60×10<sup>-4</sup>mol·dm<sup>-3</sup>のベンゼン溶液3cm<sup>3</sup>を石英セルに入れて光照射した。所定時間ごとに吸収スペクトルを測定して2分以後は460nmの吸光度が増加も減少もしないことがわかった。1時間光照射したのちの反応液から溶媒を減圧留去し、残留物をDMFで希釈して[2a]の生成収率を分光光度定量により求めた結果、23.4%であった。

4.2.7 [1a]の光反応における基質濃度の影響: 初濃度の異なった[1a]のDMF溶液(1.65×10<sup>-4</sup>, 1.63×10<sup>-3</sup>, 4.75×10<sup>-2</sup>mol·dm<sup>-3</sup>)のそれぞれに光照射を行ない、1, 30, 90分後の[2a]の濃度を分光光度定量した。結果は表1に示した。

4.2.8 [1d]の光反応: dl-[1d]の8.08×10<sup>-4</sup>mol·dm<sup>-3</sup> DMF溶液3cm<sup>3</sup>を石英セルに入れて40分間光照射した。その間にdl-[1d]は反応して消失することが吸収スペクトルの測定により確認されたので、同濃度のDMF溶液を300cm<sup>3</sup>仕込んだ内部照射型反応器でスケールアップした光反応を行なった。反応液を大量の水に注ぎ、50wt%硫酸水溶液を少量添加し、析出した生成物をジエチルエーテルで抽出した。エーテル相をとり水洗したのち、無水硫酸ナトリウムで脱水し、抽出溶媒を留去した。残留物をベンゼンを展開溶媒とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、さらにエタノールから再結晶して45mg([4]として収率68.2%)の無色板状結晶を得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>) δ (ppm): 7.6~8.5 (m, aromatic protons)

IR (KBr) (cm<sup>-1</sup>): 3030, 1460, 1040, 740

UV λ<sub>max</sub> (nm): 250 (ε=6.45×10<sup>4</sup>dm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>, メタノール中)

この化合物のスペクトルデータは[4]の標品のそれと一致したので最終生成物は[4]であると同定された。

dl-[1d]についてはさらにシクロヘキサン溶媒中での光反応(1.73×10<sup>-4</sup>mol·dm<sup>-3</sup>)も行ない、反応にともなう吸収スペクトル変化を測定した(図4)。また, meso-[1d]の4.76×10<sup>-5</sup>mol·dm<sup>-3</sup> DMF溶液の光反応も行なった(図5)。これらのスペクトルにおいて反応後半に現われる300~350nmの微細構造を有する吸収帯と290nmの吸収肩は[4]に特有なものであり, meso-[1d]の場合も最終生成物は[4]である。

4.2.9 trans-[2d]の光反応: 別途合成したtrans-[2d]の6.48×10<sup>-5</sup>mol·dm<sup>-3</sup> DMF溶液3cm<sup>3</sup>を石英セルに入れて光照射を行ない、反応にともなう吸収スペクトルの変化を測定した。結果は図6に示した。

4.2.10 [1e]および[1f]の光反応: [1e]では3.98×10<sup>-4</sup>mol·dm<sup>-3</sup>シクロヘキサン溶液および4.72×10<sup>-3</sup>mol·dm<sup>-3</sup> DMF溶液について石英セル内で最高10時間まで光照射を行なったが、吸収スペクトルに変化はみられなかった。また内部照射型反応器を用いて[1e]および[1f]のDMF溶液(濃度は上に述べたものと同じ)300cm<sup>3</sup>の光照射を行ない、注水して生成物の単離を行なったがIR吸収スペクトル測定の結果、[1e]および[1f]が回収されたものとわかった。

本研究に関していろいろ御助言をいただいた福山大学薬学部山口八郎教授ならびに広島大学工学部小倉文夫教授に感謝の意を表します。

Special Articles on  
Photochemical Reactions and Applications

Photoinduced Reductive Elimination of Nitro Groups from Vicinal Dinitro Compounds

Kimitoshi FUKUNAGA\* and Makoto KIMURA

Faculty of Engineering, Yamaguchi University; Tokiwadai, Ube-shi 755 Japan

Irradiation of 9,9'-dinitro-9,9'-bifluorenyls [1a~c] and *dl*- and *meso*-1,2-dinitro-1,2-diphenylethane (*dl*-[1d] and *meso*-[1d]) in DMF with a high-pressure Hg lamp caused reductive elimination of the nitro groups via a radical chain ( $E_{RC}$ ) mechanism to give the corresponding olefins [2a~d], which in turn gave 9,9'-bifluorenyls [3a~c] and phenanthrene [4], respectively, on further irradiation. The aliphatic vicinal dinitro compounds, 1,1'-dinitro-1,1'-bicyclohexyl [1e] and 2,3-dinitro-2,3-dimethylbutane [1f], did not photoreact in DMF or cyclohexane under similar reaction conditions.

---