

Title	ベンゼンスルフェンアニリド類及び2-ニトロベンゼンスルフェンアニリド類の酸化反応の研究
Author(s)	道田, 隆
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33564
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	道田 隆
学位の種類	薬学博士
学位記番号	第 5844 号
学位授与の日付	昭和 57 年 12 月 4 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	ベンゼンスルフェンアニリド類及び 2-ニトロベンゼン スルフェンアニリド類の酸化反応の研究
論文審査委員	(主査) 教授 枘井雅一郎 (副査) 教授 北川 勲 教授 富田 研一 教授 田村 恭光

論文内容の要旨

緒言

サルファ剤の合成研究の一端として、種々の酸化剤を用いてスルフェンアミドからスルホンアミドを得ようとする試みがなされ、若干の成功例が得られている。



- 1) H_2O_2 in CH_3COOH
- 2) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in H_2O
- 3) HNO_3 in CH_3COOH
- 4) KMnO_4 in CH_3COOH

しかし、多くの場合、タールしか回収されず、従ってスルフェンアミド類の酸化反応機構の詳細は全く不明であった。

佐用等は、アセトニトリル中グラッシーカーボン陽極を用いてベンゼンスルフェン-4'-アニシダイド及びベンゼンスルフェン-4'-トルイダイドを酸化した所、2,7-ジメトキシフェナジン及び2,7-ジメチルフェナジンをそれぞれ得たと報告している。

これらの生成機構を明らかにする事は、スルフェンアミド類の酸化反応機構の解明につながると著者は考え、ベンゼンスルフェンアニリド類及び2-ニトロベンゼンスルフェンアニリド類の過酸化鉛

及び電解による酸化を詳細に検討した。

第1章 過酸化鉛による酸化

第1節 電子スピン共鳴(ESR)スペクトルによる研究

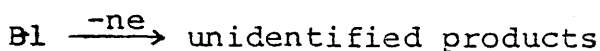
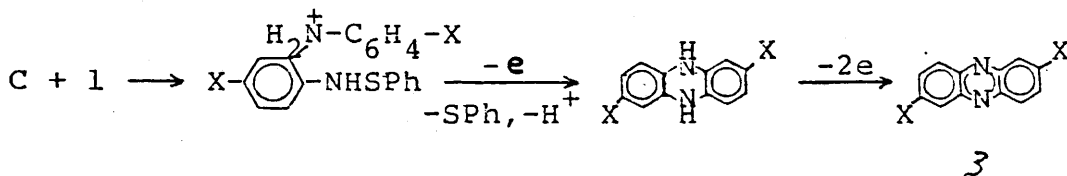
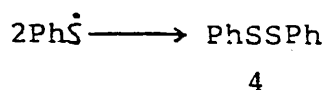
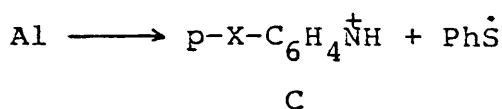
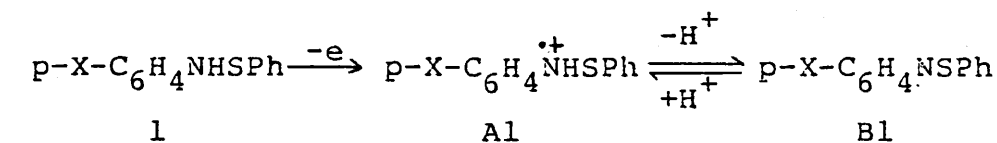
4'-置換ベンゼンスルフェンアニリド類(4'-OMe(1a), 4'-Me(1b), 4'-H(1c), 4'-Cl(1d))及び4'-置換2-ニトロベンゼンスルフェンアニリド類(4'-OMe(2a), 4'-Me(2b), 4'-H(2c), 4'-Cl(2d))のベンゼン溶液をPbO₂で酸化した所, ESRスペクトルが得られた。不対電子は, 主にアニリン部分に分布している。アセトニトリル溶液を用いてもESRスペクトルは得られたが, ベンゼン溶液中に比べて生成したラジカルは不安定であり, 1c, 1d, 2c, 2dから発生したラジカルは特に不安定で, その半減期は1分以下であった。

第2節 生成物の研究

1a及び1bのベンゼン溶液をPbO₂で酸化すると, それぞれ対応する2,7-二置換フェナジン(3a)と(3b)及びジフェニルジスルフィド(4)が得られた。2a-dのベンゼン溶液及びアセトニトリル溶液をPbO₂で酸化しても生成物が得られなかった為1%トリフルオロ酢酸(TFA)を含むアセトニトリル中2a-d及び4'-置換2-ニトロベンゼンスルフェンアニリド類(4'-COOEt(2e), 4'-COMe(2f), 4'-NO₂(2g))をPbO₂で酸化するとそれぞれ対応する2,7-二置換フェナジン類(3a-g)及びN-(2-ニトロフェニルチオ)アセトアミド及び2,2'-ジニトロジフェニルジスルフィド(5)が得られた。

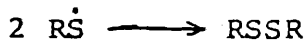
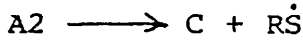
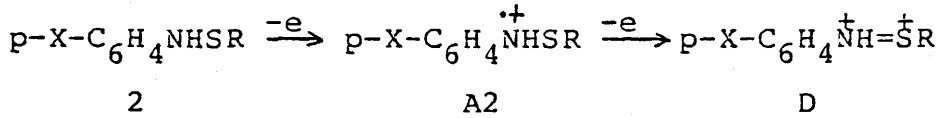
第3節 過酸化鉛によるベンゼンスルフェンアニリド類及び2-ニトロベンゼンスルフェンアニリド類の酸化反応機構

ベンゼン中での1の酸化反応機構を以下に示した。

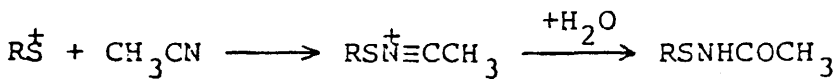
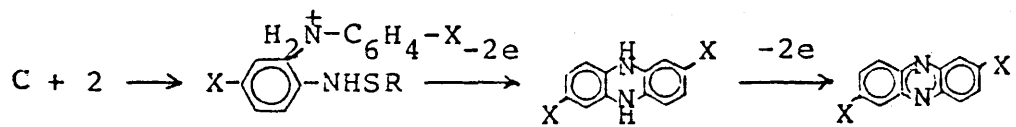


Ph: Phenyl

酸性条件下での2の酸化反応機構を以下に示した。



5



R: 2-Nitrophenyl

第2章 ベンゼンスルフェンアニリド類の陽極酸化反応

第1節 ベンゼンスルフェンアニリド類のサイクリックボルタンメトリー(C.V.)

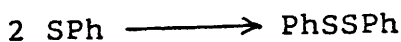
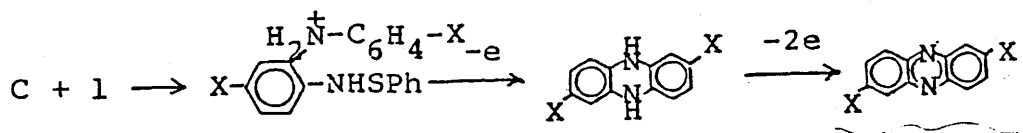
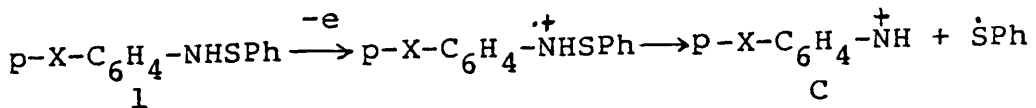
1a (1mM-30mM) のアセトニトリル溶液について、グラッシーカーボン電極を用いてC.V.を行なった所、濃度Cを増大させると第1波の ip/C は減少した。(ip: 第1波のピーク電流値)

1%の水を添加したアセトニトリル中でC.V.を行なうと、 ip/C の値は増加した。これは1が酸性条件下では容易に分解を受ける為である。

第2節 ベンゼンスルフェンアニリド類の定電位電解

1a-dを0.1MNaClO₄を支持塩としてアセトニトリル中定電位電解した所、1c以外はそれぞれ対応する3及び4が得られた。

この陽極酸化反応機構は次に示した。



4

Ph: Phneyl

第3章 2-ニトロベンゼンスルフェンアニリド類の陽極酸化反応

第1節 2-ニトロベンゼンスルフェンアニリド類のサイクリックボルタンメトリー

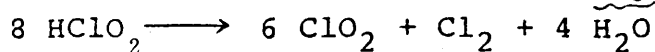
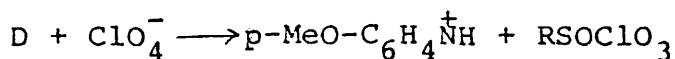
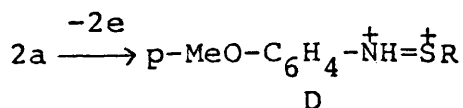
2aを用いてアセトニトリル中グラッシーカーボン電極でC. V.を行なった。NaClO₄を支持塩としてC. V.を行ない、2aの濃度(C)を増加するとip/Cは減少した。

支持塩を、ethyl tributylammonium trifluoromethanesulfonateに代えるか、1%の水を添加すれば、ip/Cの減少は小さくなった。生成したジカチオン(D)が過塩素酸イオンと反応し、酸化剤であるHClO₂が発生する為であると考えた。

第2節 2-Nitrobenzenesulfen-4'-anisidideの定電位電解と、過塩素酸及び、トリフルオロメタンスルホン酸による分解

0.1M NaClO₄を含むアセトニトリル中、2aを定電位電解すると、3a(29.4%)、2-nitrobenzenesulfonic acid(6)(40.8%)及び、p-アニシジンが得られた。

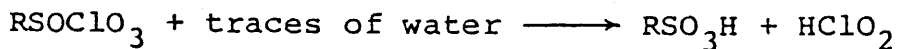
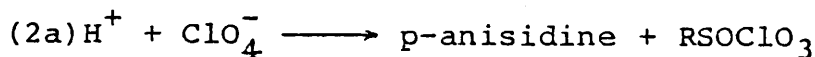
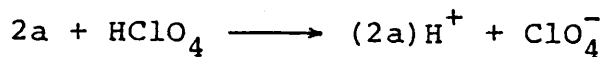
電解による6の生成機構は、次の式で示される。



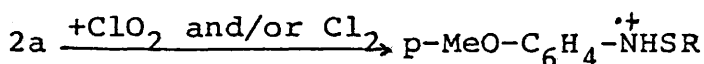
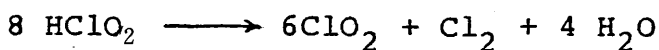
アセトニトリル中2aを、HClO₄を含む酢酸溶液で分解すると3a(16.8%)、5(12.9%)、p-アニシジン(18.5%)及び6(48.3%)が得られた。

同様に2aをCF₃SO₃Hを含む酢酸溶液で分解すると、3a(19.6%)、5(100.3%)、p-アニシジン(26.9%)が得られた。

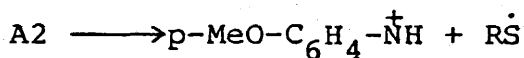
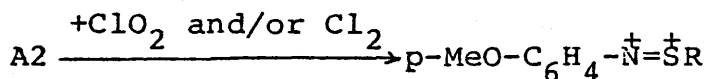
HClO₄による2aの分解は次式で示される。



3a及び5は、HClO₂により2aが酸化されて生じたものである。



A2



5

R: 2-Nitrophenyl

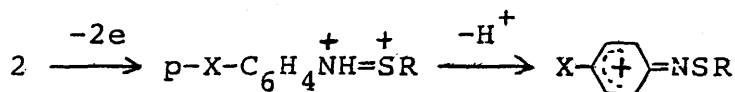
第3節 トリフルオロ酢酸又はピリジン共存下の4'-置換2-ニトロベンゼンスルフェン

アニリド類の陽極酸化反応

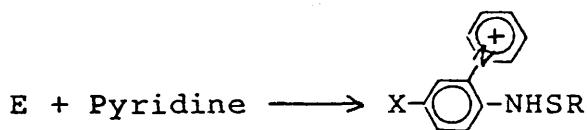
2a-gを1% TFAを含むアセトニトリル中定電位電解を行なうと、2c及び2g以外は、それぞれ対応する3を与え、その収率は、TFAを含まないアセトニトリル中で定電位電解した場合の収率よりも大きい。

2a-gを4% ピリジンを含むアセトニトリル中定電位電解を行なうと、2a-dは、それぞれ対応するピリジニウム塩(7)を与え、2e-fは、それぞれ対応するアゾベンゼン類を与え、2gは、p-ニトロアニリンを与えた。

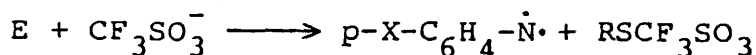
ピリジン共存下での2の酸化反応機構は、以下に示す通りである。



E

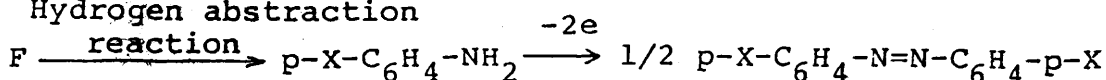


7



F

Hydrogen abstraction



第4節 ナイトレニウムイオンの反応挙動

1% TFA を含むアセトニトリル中、2-ニトロベンゼンスルフェン-3'-クロルアニリドを定電位電解した所、36.5%の5及び1.2%の3-クロル-N-(2'-ニトロフェニルチオ)-N'-(3'-クロルフェニル)-p-ベンゾキノンジイミンが得られた。

同様に、2-ニトロベンゼンスルフェン-2'-(4-クロルフェニル)-アミノ-4'-クロルアニリドを電解した所75%の5及び55%の2,7-ジクロフェナジンが得られた。

3'-置換体の場合発生したナイトレニウムイオンは、スルフェンアニリド類の4'-位に付加し、更に酸化されて、キノンジイミン誘導体となる。1及び2を電解した場合は、2'-位に付加し、更に酸化を受けて、ジヒドロフェナジン類を経て、3を生成する。

結論

- 1) ベンゼンスルフェンアニリド類は、1電子酸化を受けてカチオンラジカル(AI)となる。AIは3の前駆体であるナイトレニウムイオン(C)と4の前駆体であるフェニルチオラジカルに分裂する。
- 2) 2-ニトロベンゼンスルフェンアニリド類(2)をPbO₂で酸化すると2電子酸化を受けてジカチオン(D)が生成する。

酸性条件下では、DはCと2-ニトロフェニルチオカチオンに分裂し、後者は溶媒と反応する。

- 3) 2を電解酸化するとDが発生する。酸性条件下では、Dが支持塩と反応し、Cが発生する。Cは2と反応し更に酸化を受けて、2,7-ジ置換ジヒドロフェナジンから、2,7-ジ置換フェナジン類となる。塩基性条件下では、Dは速やかにカチオンになり、支持塩と反応し、ナイトレン(F)を発生する。Fは1級アミンとなり更に酸化される。

論文の審査結果の要旨

スルフェンアニリド結合を有する化合物の酸化反応の詳細な機構を、環上に各種の置換基を有する誘導体を多数合成した上それらについて、ESR、過酸化鉛酸化、電極酸化を用いて各種条件下実験を行い明らかにしたものである。研究の途上見出した他の幾つかの新しい事象も含めて興味深い研究成果をあげてをり、学位論文として価値あるものと認める。