



Title	芳香核を含むラジカルと二酸化イオウとの反応に関する研究
Author(s)	竹内, 寛
Citation	大阪大学, 1970, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/991
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

芳香核を含むラジカルと二酸化
イオウとの反応に関する研究

竹 内 寛

目 次

第 1 章	緒 言	1
第 2 章	アントラセン— 過酸化ベンゾイル — 二酸化イオウ系の反応	4
第 1 節	緒 言	4
第 2 節	実 験	5
第 3 節	結 果 お よ び 考 察	1 3
第 4 節	総 括	1 9
第 3 章	アントラセンのラジカル反応における 二酸化イオウの影響	2 1
第 1 節	緒 言	2 1
第 2 節	実 験	2 1
第 3 節	結 果 お よ び 考 察	2 5
第 4 節	総 括	3 4
第 4 章	フェニルアゾトリフェニルメタンおよびナフチルアゾトリ フェニルメタン誘導体と二酸化イオウとの反応	3 6
第 1 節	緒 言	3 6
第 2 節	結 果 お よ び 考 察	3 7
第 3 節	実 験	4 6
第 4 節	総 括	5 5

第 5 章	二酸化イオウ——酸素系におけるトリフェニルメチルラジカルのトリフェニルメチルカチオンへの変化	59
第 1 節	緒 言	59
第 2 節	結果および考察	60
第 3 節	実 験	70
第 4 節	総 括	75
第 6 章	結 語	77

第 1 章 緒 言

本研究は大阪大学工学部応用化学教室において、戸倉仁一郎教授、永井利一助教授の御指導のもとに行なつた芳香核を含むラジカルと二酸化イオウの反応に関する一連の研究である。

二酸化イオウ (SO_2) はその電子受容性に基つき、いろいろの電子供与性物質 (ベンゼン¹⁾、アントラセン²⁾等) と電荷移動型錯体を生成する。

また、 SO_2 は大きい双極子能率 (1.61 Debye)³⁾ を有しており、溶媒として用いる場合、その電子受容性のためカチオンが系内で生成しても溶媒和は起らず裸のイオンとなつているため、ビニルモノマーのカチオン重合⁴⁾、ベックマン転位⁵⁾等のカチオンを経る反応の良好な非プロトン極性溶媒として知られている。

SO_2 の有機化合物との反応としては、ビニルモノマー (スチレン、プロピレン等) とのラジカル重合によるポリスルホンの生成⁶⁾、アルキルラジカル⁷⁾ やフェニルラジカル⁸⁾ との反応によるスルホニルラジカルの生成等が知られている。

従来までの SO_2 に関する研究は上述のような断片的なもので、 SO_2 の物性と有機化学反応性についての総合的な研究はなされていない。

それ故、有機化合物と SO_2 の反応において上記のような SO_2 の性質がどのように影響するかを検討することは、 SO_2 の物性と有機反応性の関連性において興味あるところである。

そこで本研究では、代表的な芳香核を含むラジカルと SO_2 の反応に関する研究をおもに次の四つの問題点を検討するために行なつ

た。

- (1) スルホン生成におよぼす芳香族化合物（ベンゼン、アントラセン）と SO_2 との相互作用。
- (2) アントラセンへのラジカルの付加反応と置換反応に対する SO_2 の影響。
- (3) π 性ラジカルあるいは σ 性ラジカルに対する SO_2 の反応性。
- (4) SO_2 — O_2 系におけるラジカルからカチオンへの熱的一電子移動。

(1)と(2)は、 SO_2 の電子受容性がスルホンの生成およびアントラセンのラジカル反応にいかに関与するかである。(3)は、 SO_2 をラジカル反応の試薬として用いた場合に、 SO_2 の電子受容性に基き、 SO_2 と反応するラジカルと反応しないラジカルとの分類である。(4)は、 SO_2 の大きい双極子能率とカチオン反応促進効果によつて生ずる SO_2 — O_2 系の特殊な作用の発現である。

なお本研究に関する報文は次の通りである。

- (1) 竹内寛、永井利一、戸倉仁一郎 Tetrahedron, 23, 1783 (1967).
The Reaction of Anthracene with Sulfur Dioxide in the Presence of Benzoyl Peroxide.
- (2) 竹内寛、永井利一、戸倉仁一郎 Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2375 (1967).
The Effect of Sulfur Dioxide in the Radical Reactions of Anthracene.
- (3) 竹内寛、永井利一、戸倉仁一郎 Tetrahedron, 25, 2987 (1969).
The Thermal Reactions of Phenylazotriphenylmethane and Naphthylazotriphenylmethane Derivatives with Sulfur Dioxide.

- (4) 竹内寛、永井利一、戸倉仁一郎 Bull. Chem. Soc. Japan, 投稿中
The Transformation of the Triphenylmethyl Radical into
the Triphenylmethyl Cation in Sulfur Dioxide-Oxygen System.
- (5) 竹内寛、永井利一、戸倉仁一郎 Bull. Chem. Soc. Japan, 投稿中
The Isomerization of Gomberg's Trityl by Acid Catalysts.

第 1 章 の 引用 文 献

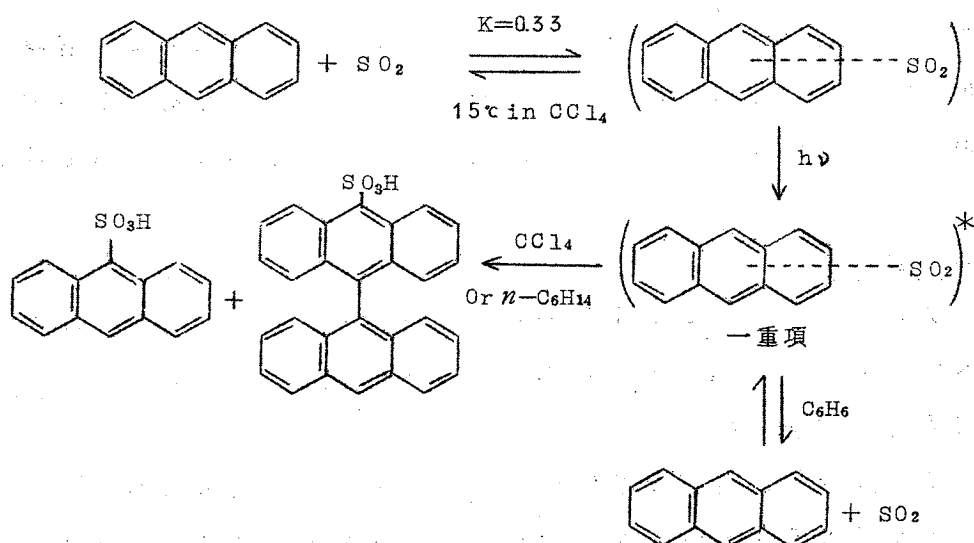
- 1) D. Booth, E. S. Dainton and K. J. Ivin, Trans. Faraday Soc., 55, 1293(1959).
- 2) T. Nagai, K. Terauchi and N. Tokura, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 868(1966).
- 3) F. Daniels and R. A. Alberty, Physical Chemistry, Fohn Wiley & Sons, Inc., New York, 82 page (1955).
- 4) N. Tokura, M. Matsuda and M. Iino, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 278(1963).
- 5) N. Tokura, T. Kawahara and S. Ikeda, ibid. 37, 138(1964).
- 6) 飯野雅、大塚一郎、戸倉仁一郎、工化, 69, 118 (1966).
- 7) A. Good and J. C. J. Thynne, Trans. Faraday Soc., 63, 2708 (1967); 63, 2720(1967).
- 8) J. M. Squire and W. A. Waters, J. Chem. Soc., 2068(1962).

第 2 章 アントラセン—過酸化ベンゾイル—二酸 イオウ系の反応

第 1 節 緒 言

アントラセンは二酸化イオウ (SO_2) と相互作用のない溶媒 (四塩化炭素) 中では、電子スペクトルの測定からアントラセンと SO_2 は 1 : 1 電荷移動型錯体を形成している²⁾。アントラセンと SO_2 の光化学反応では、ベンゼンのような SO_2 と相互作用のある溶媒中では反応が起らないが、 η -ヘキサン、四塩化炭素のような SO_2 と相互作用のない溶媒中ではアントラセン 9-スルホン酸、9, 9'-ジアンスラニル-10-スルホン酸のようなアントラセンのスルホン酸を生成する。もしこの反応がアントラセンの三重項状態を経ているものなら、スルホン化合物の生成が期待されるが、その生成が見られないことから、アントラセンと SO_2 の電荷移動型錯体を経た一重項状態からの反応であると考えられている²⁾。

Scheme 2-1



そこで本研究では、アントラセン- SO_2 系の光化学反応での光照射の代わりに過酸化ベンゾイル (BPO) を用いたラジカル反応を行ない、アントラセンのスルホン化合物が生成するかどうか、およびこのようなラジカル反応において光化学反応において見られたような溶媒効果が存在するかどうかについての検討を行なった。

第 2 節 実 験

物 質

アントラセンはクロマトグラフィーで精製し、融点 $215 - 215.5^\circ\text{C}$ のものを使用した。液体 SO_2 は F_2O_5 で脱水後蒸留した。BPO は市販品を用いた。 n -ヘプタンとベンゼンは常法で精製し、ガスクロマトグラフィーで純品であることを確認した。

実験方法

温度計、攪拌装置、冷却器および SO_2 ガス導入管のついた 1 ℓ 四つ口丸底フラスコに一定量のアントラセン、BPO および溶媒を加えて 80°C あるいは 90°C で一定量の SO_2 ガスを導入しつつ一定時間攪拌した。反応混合物は実験 1 - 4 に述べたように処理した。

実験 1

アントラセン (0.045 mole) と BPO (0.100 mole) は *n*-ヘプタン 400 ml に加えて SO_2 ガス 120 g を通じつつ、 90°C で 7 時間加熱した。

反応混合物は冷却後溶媒を減圧で蒸留した。蒸留物から、ベンゼン (3.75%) を標品との UV スペクトルとガスクロマトグラフィーの比較により確認した。残渣の水可溶分からベンゼンスルホン酸 (1.2%)^{*}をそのナトリウム塩として、標品との IR スペクトルの比較により確認した。

残渣の水不溶分はベンゼンに溶し、炭酸ソーダー水溶液 (約 5%) で抽出し、この水溶液層を塩酸で酸性にして安息香酸 (54.0%) を得た。安息香酸は標品との混融ならびに IR スペクトルの比較により確認した。

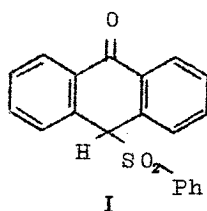
ベンゼン蒸留後の残渣はクロロホルムを溶出剤として、シリカゲルカラムクロマトグラフィーでオリゴマー II a (12.0 g)、ジフエニルジスルホン (0.25%)、アントラキノン (III) (5.4%)、9-アンスロニルフェニルスルホン (I) (6.7%) とオリゴマー II b (4.3 g) を順次溶出させた。

ジフエニルジスルホン。⁸⁾ 融点 190°C (四塩化炭素から再結晶)
^{*} アントラセン骨格を持たない生成物の収率は BPO に基づき、アントラセン骨格を持つ生成物の収率はアントラセンに基づく。

晶)。 $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}}$ 1350、1140 cm^{-1} (νSO_2)。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 240 $\text{m}\mu^9$ ($\log \epsilon$ 4.12)。元素分析値：C, 51.00; H, 3.31%。理論値 ($\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2$)：C, 51.05; H, 3.57%。

アントラキノン (III)。融点 280–281 $^{\circ}\text{C}$ 。標品との混融、IR の一致で確認。

9-アンスロニルフェニルスルホン (I)。融点 216 $^{\circ}\text{C}$ (四塩化炭素から再結晶)。 $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}}$ 1310、1140 cm^{-1} (νSO_2)、1660 cm^{-1} ($\nu \text{C}=\text{O}$)。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 267 $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$ 4.14)。

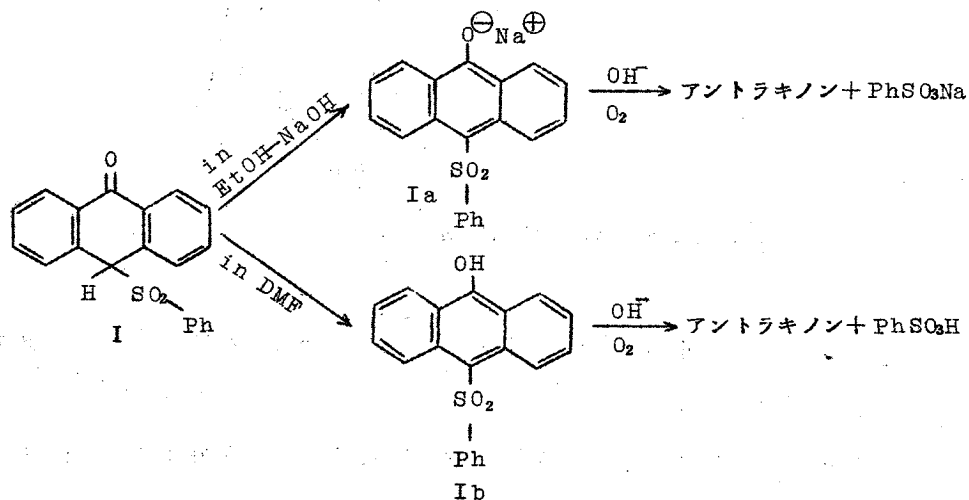


元素分析値：C, 71.80; H, 4.16; S, 9.64%。理論値 ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$)：C, 71.84; H, 4.22; S, 9.59%。分子量：344 (理論値 334)。NMR (*in* CDCl_3)： τ ; 4.45 (メチル、一重項、1H)、2.0–3.4

(芳香核、多重項、13H)。

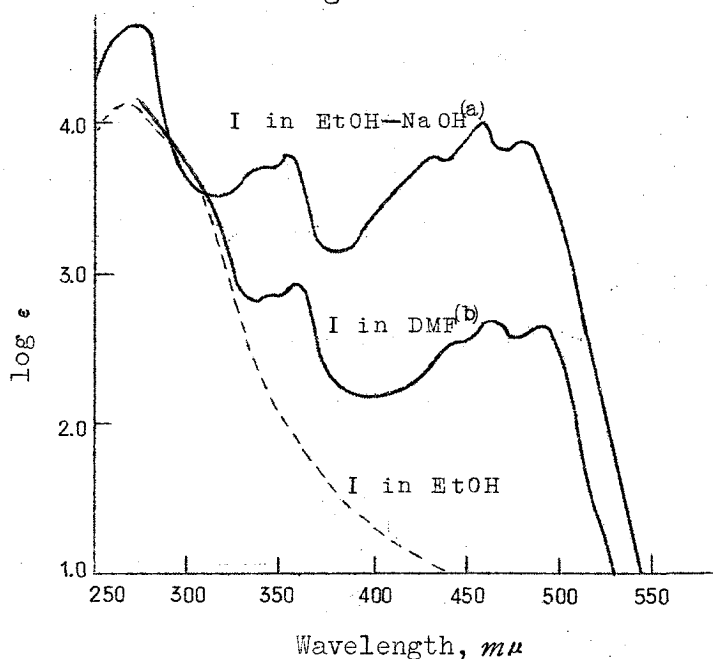
I は Scheme 2-2 に示したごとく異性化した。

Scheme 2-2



EtOH-NaOH 溶液あるいはジメチルホルムアミド (DMF) 溶液中で I の色は Fig. 2-1 の UV スペクトルに示したようにただちに黄変し、短時間後に脱色した。この事実は、I a や I b のような 9-アンスラノレートアニオンの誘導体が中間体として生成していることを示す。中間体を含む黄色溶液はただちにアントラキノンとベンゼンスルホン酸あるいはそのナトリウム塩に変化する。I a、I b の酸化反応は OH^- の存在で空気中の酸素によるものと考えられる。¹⁰⁾ この異性化反応での生成物は上記の方法で確認した。

Fig. 2-1



(a), (b) I を溶解後ただちに測定した。

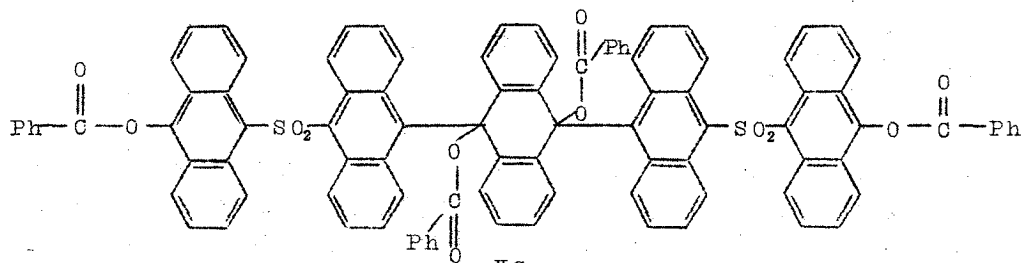
オリゴマー。 II a および II b はクロマトグラフィーの下層および上層より得られたものであり、それぞれ四塩化炭素およびアセトンに溶し、メタノールに加えて再沈殿させて精製した。各々の化合物は再びシリカゲルクロマトグラフィーにかけても IR スペク

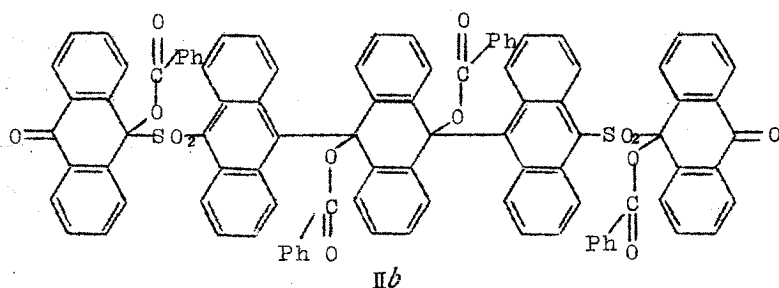
トルは変わらなかつた。

融点 II a 216—217℃、II b 240—243℃。両化合物の I R スペクトルは $\gamma_{\text{max}}^{\text{nujol}}$ 1310、1150 cm^{-1} (γSO_2)、1730 cm^{-1} ($\gamma \text{C=O}$) および 1660 cm^{-1} ($\gamma \text{C=O of quinone}$) しかし 1660 cm^{-1} の吸収は II a では非常に弱かつた。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{dioxane of}}$ II a : 258.5 μ ($\log \epsilon$ 5.36)、360 (4.32)、378 (4.45) および 399 (4.46)。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{dioxane of}}$ II b : 259 μ ($\log \epsilon$ 5.25)、360 (4.32)、379 (4.37) および 398 (4.36)。これらの UV スペクトルは、両化合物がアントラセン核を有することを示している。

NMR (*in* CCl_4): 両化合物は 1—4 τ にだけ幅広い吸収を有しており、芳香核プロトンの存在を示す。元素分析値: II a : C, 79.00, H, 4.41; S, 4.26%。理論値 ($\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_{12}\text{S}_2$): C, 78.80; H, 4.05; S, 4.29%。II b : C, 77.44; H, 3.86; S, 4.95%。理論値 ($\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_{14}\text{S}_2$): C, 77.15; H, 3.96; S, 4.20%。分子量: II a 1350 (理論値 1493)、II b 1620 (理論値 1525)。

これらの化合物は $\text{NaOH-H}_2\text{O-MeOH}$ —ジオキサン系で加水分解すると、安息香酸ソーダを標品との I R スペクトルの比較により確認した。そしてケン化価は 399 (II a) と 404 (II b) であり、各々の化合物はいくつかのベンゾイルオキシ基の存在を示す。これらの構造は次のようなものとして表わすことができる。





実験 2

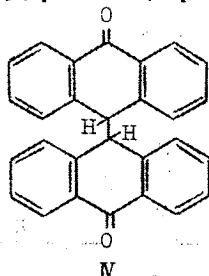
スルホン化合物の生成がベンゼンと SO_2 との相互作用^{*}により抑制されるかどうかを検討するため、実験 1 の *n*-ヘプタンの代わりにベンゼンを溶媒として用い、 80°C で 14 時間反応させた。

反応混合物は実験 1 で述べたように処理し、次の化合物を単離し確認した。

ベンゼンスルホン酸 (微量)、安息香酸 (46.0%)、およびアントラキノン (III) (12.1%) は実験 1 と同様にして確認した。

ビフェニル。融点 $69-71^\circ\text{C}$ 、少量。標品との IR スペクトルの一致および混融で確認。

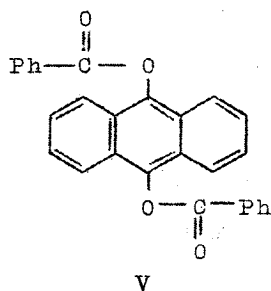
9,9'-ジアンスロン (IV)。融点 266°C (アセトンから再結晶)、32.6%。NMR (*in* CDCl_3): τ ; 5.32 (メチン、一重項、2H)、2.1-3.4 (芳香核、多重項、16H)。別法合



成¹⁾したものの混融と IR スペクトルの一致で確認。

* アントラセンのイオン化ポテンシャルはベンゼンのそれより低いので、アントラセンと SO_2 の相互作用はベンゼンと SO_2 の相互作用より大きいと考えられるが、実験 2 の条件ではベンゼンの量 (4.5 mole) はアントラセンの量 (0.045 mole) よりずっと多いので、アントラセンと SO_2 の相互作用はベンゼン溶媒中では減少するものと考えられる。

9, 10-ジベンゾイルオキシアントラセン (V)。 融点
 301-302℃ (ベンゼンから再結晶)、1.3%。 $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}}$
 1720 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)、1240、
 1060および1080 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$)。
 $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 229、254、371および
 392 μ ($\log \epsilon$ 4.56、4.57、2.88
 および2.81)。元素分析値：C, 80.52;
 H, 4.25%。理論値 ($\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{O}_2$) : C, 80.37;
 H, 4.34%。



実験2では、スルホン化合物は得られずフェニルスルホニルラジカルから生成したと考えられるベンゼンスルホン酸が微量得られるだけである。

実験 3

実験1で生成した9-アンスロニルフェニルスルホン (I) はアンスロニルスルホニルラジカルよりはむしろ、フェニルスルホニルラジカルから生成したものと考えられたので、実験1よりアントラセンを抜いた系での反応を行なつたところ、次の生成物を単離し確認した。

ベンゼン (6.6%)、安息香酸 (51.0%)、ベンゼンスルホン酸 (20.0%)、およびジフェニルジスルホン (2.3%)。

安息香酸フェニル。 融点64-66℃、2.5%。標品とのIRスペクトルの一致と混融により確認した。

ジフェニルジスルフィド。 融点57-58℃、6.2%。

$\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 240 μ ($\log \epsilon$ 4.24)。NMR (in CCl_4) : τ ;
 2.7-3.3 (芳香核)。UVスペクトルは文献と一致¹²⁾。元素分析
 値：C, 66.60; H, 4.87%。理論値 ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2$) : C, 66.11; H,
 4.62%。

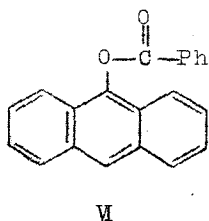
実験 3 では、ジフェニルジスルホン、ベンゼンスルホン酸、およびジフェニルジスルフィドのようなフェニルスルホニルラジカルからの生成物の収率は、実験 1 でのそれよりずつと多かつた。

実験 4

実験 2 では、ベンゼンと SO_2 の相互作用でスルホン化合物の生成が抑制されたので、実験 1 の系から SO_2 を抜いた実験 4 が実験 2 と同様の生成物を与えることが考えられたので、本実験を行なつたところ次の化合物を単離し確認した。

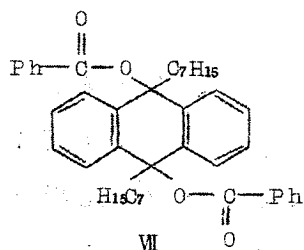
ベンゼン (28.8%)、安息香酸 (33.4%)、アントラキノ (1.3%)、および 9, 9'-ジアンスロン (微量)。

9-ベンゾイルオキシアントラセン (VI)。融点 $166-167^\circ\text{C}$ 、3.7%。 $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}}$ 1730 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)、 1250 および 1090 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$)。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 254 、 347 、 364 および $384\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4.69$ 、 3.55 、 3.71 および 3.68)。元素分析値：C, 84.26; H, 4.66%。理論値 ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2$)：C, 84.54;



H, 4.73%。

9, 10-ジヒドロ-9, 10-ジベンゾイルオキシ-9, 10-ジヘプチルアントラセン (VII)。



不定形液体状態、約 10°C で粘調液体になる。5.3%。結晶化しなかつたので、シリカゲルクロマトグラフィーで繰り返し精製した。 ν_{max} 2900 、 1450 cm^{-1} (ν_{CH_2})、 1380 cm^{-1} (ν_{CH_3})、 1710 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)、 1260 および 1090 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$)。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{n-heptane}}$ 231 、 $253\text{ m}\mu$

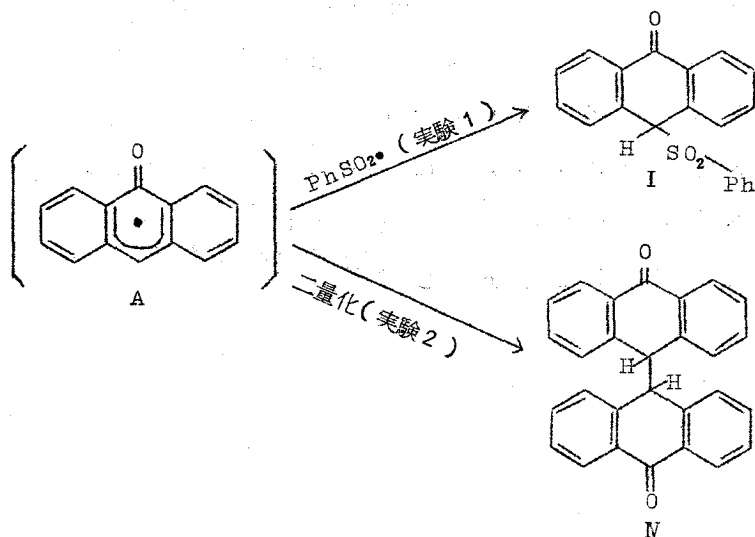
($\log \epsilon = 4.66, 4.52$)、NMR (in CCl_4) : τ ; 9.10 (メチル)、8.75 (メチレンとメチン) および 2.65 (芳香核) に幅広いピークを持ちこれらの面積比は 1.0 : 1.2 : 1.2。この相対面積比から、 C_7H_5 基は *n*-ヘプチルでなく、分枝したヘプチル基である。しかしその基の微細構造は明確でない。元素分析値 : C, 81.83; H, 8.11%。理論値 ($\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{O}_4$) : C, 81.78; H, 7.84%。分子量 ; 640 (理論値 619)。

第 3 節 結果および考察

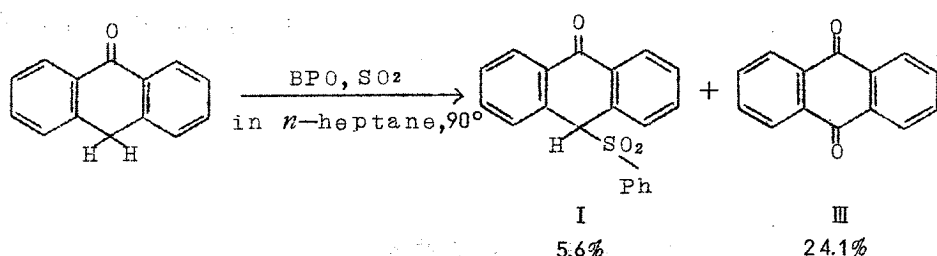
(1) 9-アンスロニルフェニルスルホン (I) の生成

実験 1 では I が生成するが、スルホン化合物がほとんど生成しない実験 2 では I の生成は見られず、9,9'-ジアンスロン (N) の生成にとつて変る。

Scheme 2-3



また、アンスロン (1 0mmole) —BPO (5 0mmole)—*n*—ヘプタン (2 0 0ml) の系に SO₂ ガス 9 0 g を通じつつ 9 0 °C で 7 時間反応させたところ、I とアントラキノン (III) が得られた。



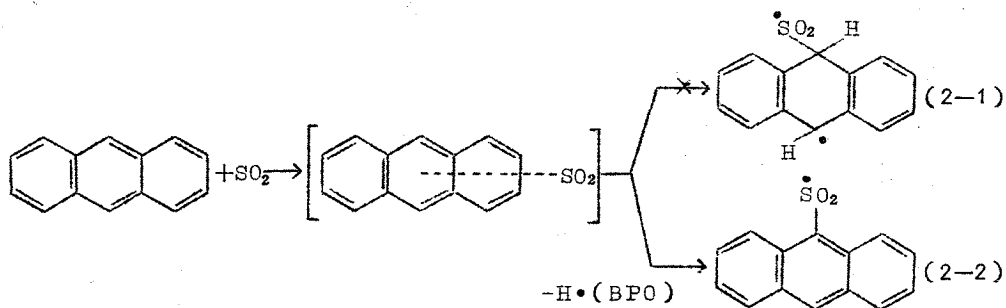
また、さらに実験 1 の系よりアントラセンを抜いた実験 3 では、PhSO₂• からの生成物を多量に与える。

これらの事実から、I の生成はアンスロニルスルホニルラジカルとフェニルラジカルのカップリングよりはむしろ、アンスロニルラジカル (A) とフェニルスルホニルラジカルのカップリングによるものと考えられる。

(2) アントラセンスルホンの生成

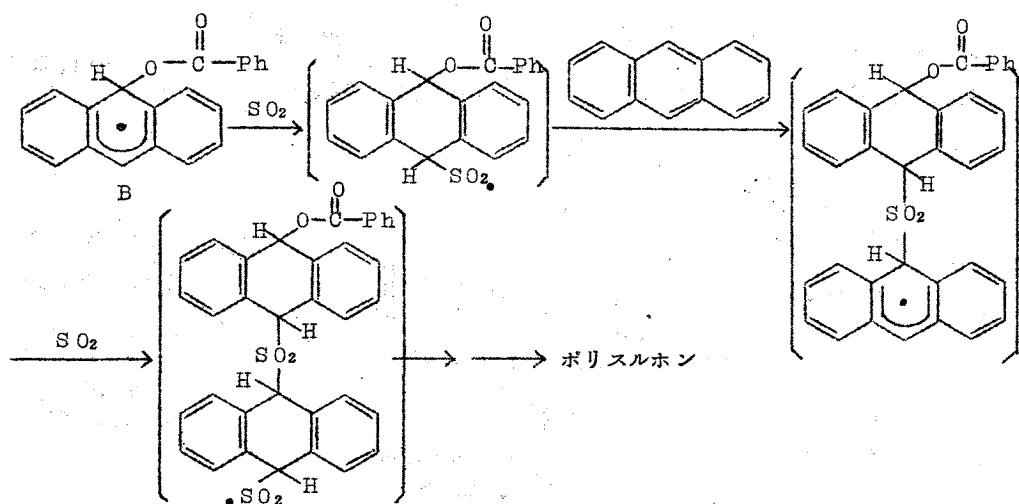
アントラセンスルホン (II a、II b) の生成機構を検討するため、実験 1 に使用した BPO を 1/100 量にした実験を行なつたところ、反応に用いたアントラセンはほぼ全量未反応で回収された。この事実は、アントラセンが式 (2-1) のように SO₂ と反応するのではなく、式 (2-2) のように BPO による水素引抜反応で生成したアンスリルラジカルが SO₂ と反応して、アンスリルスルホニルラジカルを生成することを示している。

Scheme 2-4



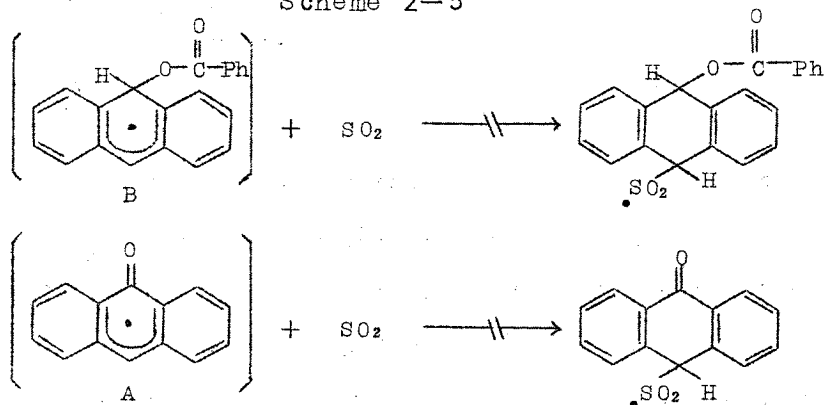
アントラセンスルホンの生成がアントラセン— SO_2 電荷移動型錯体を経ていることは、ベンゼン溶媒を用いた実験2ではアントラセンのスルホン化合物の生成がなかつたことから支持される。

少量の BPO とアントラセンの反応で、9, 10—ジヒドロ—9—ベンゾイルオキシアンスリルラジカル (B) が当然生成するので、このラジカルが SO_2 と反応することが可能なら生成したスルホニルラジカルがアントラセンに反応し、更にそれに SO_2 が反応し、次々と反応が起こつて、下記のようにアントラセンのポリスルホンを生成するはずである。



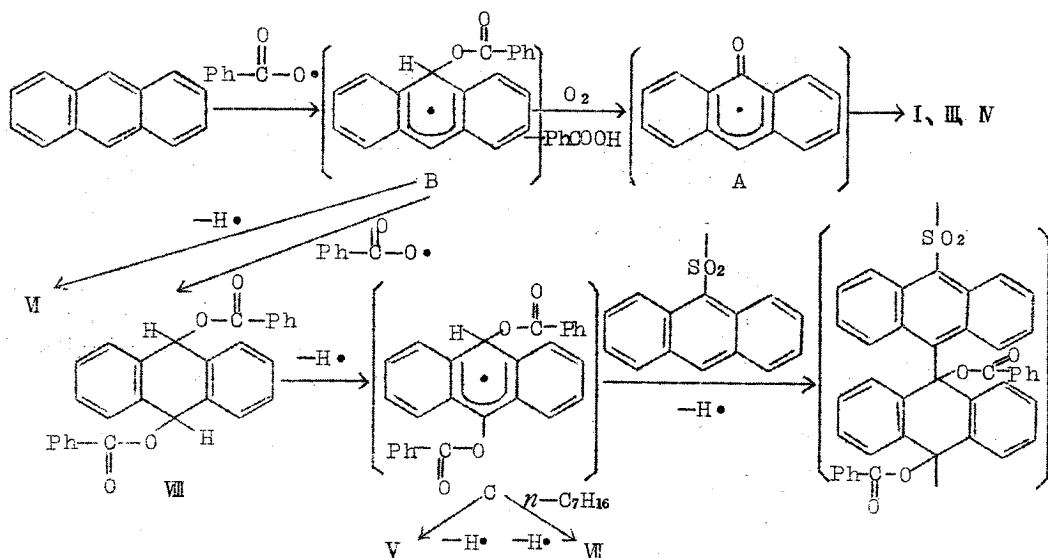
しかし、少量の BPO とアントラセンの反応でアントラセンのスルホン化合物の生成がないことは、B のタンブのラジカルが SO_2 と反応しないことを意味する。このことは、I の生成においてもアンソロニルラジカルが SO_2 と反応したのではないということから支持される。

Scheme 2-5



一方、II a、II b の構造はこれらの生成に 9, 10-ジヒドロ-9, 10-ジベンゾイルオキシアントラセン (VII) が関係していることを示している。

Scheme 2-6

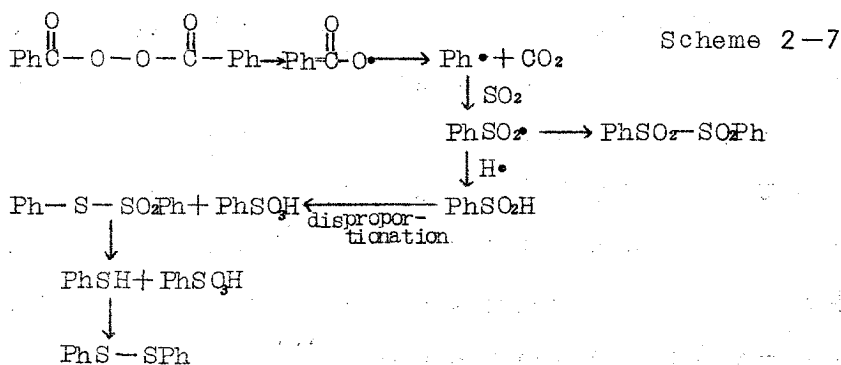


VIIより脱水素反応で、9-ヒドロ-9, 10-ジベンゾイルオキシアンスリルラジカル(C)が生じ、このラジカルがアントラセンスルホンの生成に関与しているものと考えられる。このことはVおよびVIIの生成から支持される。

(3) フェニルスルホニルラジカルの生成

(a) ベンゼン-SO₂相互作用。実験1では、PhSO₂•の収率はI、ジフェニルジスルホンおよびベンゼンスルホン酸から8.15%であるが、実験2ではベンゼンスルホン酸が微量しか生成しない。このことは、実験1では溶媒がSO₂と相互作用のないn-ヘプタンであるが、実験2では溶媒がベンゼンであるため、ベンゼン-SO₂相互作用でPh•とSO₂との反応が抑制されたものと考えられる。

(b) アントラセン-SO₂相互作用。実験1からアントラセンを抜いた実験3では、ジフェニルジスルフィドの生成機構はScheme 2-7のように考えられるので、PhSO₂•の収率は28.5%であり実験1よりずいぶん高い。このことは、アントラセン-SO₂相互作用でPhSO₂•の生成が抑制されたものと考えられる。この場合、フェニルラジカルとアントラセンの相互作用も考えられるが、実験1でフェニルアントラセン誘導体は得られずアントラセンスルホンが得られることから、フェニルラジカルとアントラセンの相互作用よりアントラセン-SO₂相互作用が関係していると考えられる。



アントラセンスルホンの生成でのベンゼンの溶媒効果およびここで述べたフェニルスルホニルラジカルの生成でのベンゼンとアントラセンの作用はいずれも芳香核ラジカル ($\text{Ar}\cdot$) と SO_2 の反応における芳香族化合物 (アントラセンおよびベンゼン) と SO_2 の相互作用の影響である。

Fig. 2-2

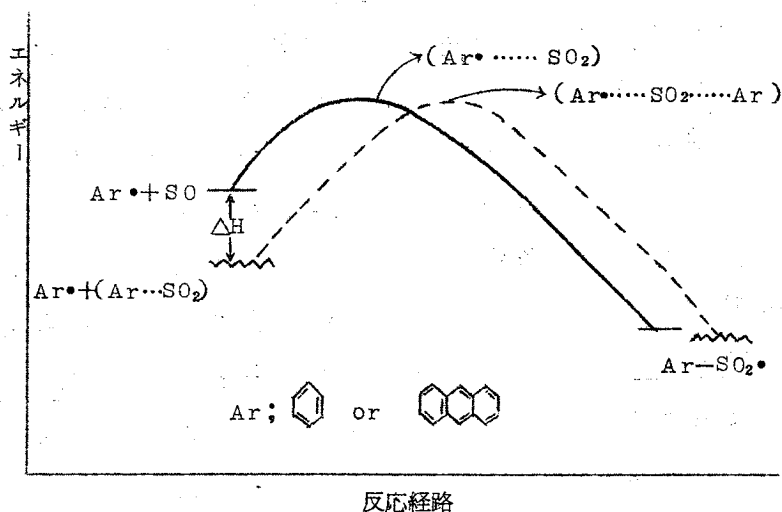
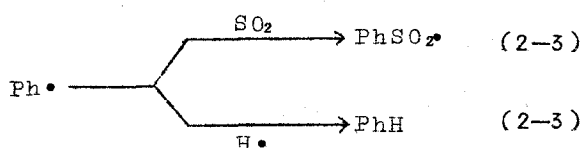


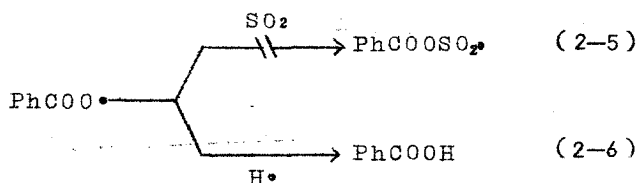
Fig. 2-2 のように、 $\text{Ar}\cdot$ (フェニルラジカルあるいはアントラセンラジカル) と SO_2 の反応においてベンゼンあるいはアントラセンが存在すると、原系が芳香族化合物と SO_2 の相互作用 (アントラセン- SO_2 の電荷移動型錯体生成の $\Delta H = -4.8 \text{ Kcal/mole}^{2)}$ 、ベンゼン- SO_2 では $\Delta H = -1.03 \text{ Kcal/mole}^{1)}$ で安定化するが遷移状態では $\text{Ph}\cdot$ と SO_2 は原系で離れていたものが近づいているため芳香族化合物と SO_2 の相互作用は原系ほど大きく現われてこないと考えられる。また、このタイプのラジカル反応は大きい発熱反応なので、生成系のエネルギー変化より原系のエネルギー変化で活性化エネルギーが変化しやすいと考えられる。^{B,14)}

ラジカル反応は一般に、活性化エネルギーが低い競争反応が多数存在しているので、ある反応の少しの活性化エネルギーの変化で反応の選択性が出てくると考えられる。

(C) フェニルラジカルの反応性。実験1および実験3のベンゼンの収率が3.75%および6.6%であるに対して、 SO_2 を抜いた実験4では28.8%と非常に大きい。これらのことは、 $\text{Ph}\cdot$ は水素引抜反応よりも SO_2 と優先的に反応することを示す。



しかし、 $\text{PhCOO}\cdot$ が SO_2 と反応した化合物は実験1-3で得られず、 PhCOOH が得られることから $\text{PhCOO}\cdot$ は SO_2 と反応しないことを示す。



第 4 節 総 括

(1) アントラセンと SO_2 が少量の触媒量のBPOを用いても重合反応しないことから、アントラセンがバイラジカル的となり SO_2 と重合反応することはない、しかもラジカルAやBと SO_2 が反応するのでもない (Scheme 2-5)。それ故、アントラセンスルホンの生成は式(2-2)のように、BPOがアントラセンの水素引抜反

応を起して生成するアンスリルラジカルと SO_2 の反応が関係していると考えられる。

(2) 芳香核ラジカル (フェニルラジカルおよびアンスリルラジカル) と SO_2 の反応により、新しいスルホン化合物を合成した。これらのスルホン化合物の生成は芳香族化合物 (ベンゼンおよびアントラセン) - SO_2 の相互作用により抑制される。これは相互作用による原系の安定化による活性化エネルギーの増大のためである。一般に、ラジカル反応は活性化エネルギーの低い反応が並行していくつも系内で起っているため、少しの活性化エネルギーの変化が系内のある反応で起こると、反応の選択性が大きく変つてくると考えられる。それ故、ラジカル反応に電荷移動の効果が働いて反応の方向性が大きく変化する可能性が十分に期待され、今後の研究の発展が望まれる。

第 2 章の引用文献

- 9) H. J. Backer and H. Kloosterziel, Rec. Trav. Chim., 73, 129(1954).
- 10) E. Funakubo, T. Nagai and K. Shimoda, Z. Phy. Chem. 228, 66 (1965).
- 11) O. Dimroth, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 34, 219(1901).
- 12) L. Bauer and J. Cymerman, J. Chem. Soc., 109(1950).
- 13) G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc., 80, 4987(1958).
- 14) G. S. Hammond, ibid., 77, 334(1955).

第 3 章 アントラセンのラジカル反応における二酸化 イオウの影響

第 1 節 緒 言

第 2 章に述べたごとく、¹⁵⁾ BPO の存在においてアントラセンと SO_2 の反応では、 SO_2 と相互作用のない溶媒 (*n*-ヘプタン) 中ではアントラセンスルホン、9-アンスロニルフエニルスルホン、ジフエニルジスルホンやベンゼンスルホン酸などのスルホン化合物が生成したが、 SO_2 と相互作用のあるベンゼンを溶媒とすると、上記のようなスルホン化合物の生成は抑制されてアントラキノン (Ⅲ)、9, 9'-ジアンスロン (Ⅳ)、9, 10-ジベンゾイルオキシアントラセン (Ⅴ) の生成に置きかわる。

さらに、 SO_2 の存在しないアントラセンと BPO の *n*-ヘプタン溶媒中の反応では 9-ベンゾイルオキシアントラセン (Ⅵ) を得たが、Ⅴの生成はなかつた。

この章では、スルホン基を含まないⅢ、Ⅳ、ⅤおよびⅥの生成が SO_2 の存在のいかんでどのように変わるかを検討する。また、BPO の代わりに α , α' -アソビス-イソブチロニトリル (AIBN) を用いた反応を行なつてさらに検討を加える。

第 2 節 実 験

物 質

AIBN は市販品を用いた。その他の物質は、第 2 章第 2 節で述

べた方法により得られた。

実験方法

実験 1-8 に述べているように、アントラセンと BPO あるいは AIBN を一定量の溶媒に溶して、一定条件で処理した。溶媒を蒸発後、反応残査をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけた。この時溶出剤としてクロロホルムを使つた。反応生成物は特に述べていないものは、標品との混融と IR スペクトルの比較により確認した。

実験 1

アントラセン (0.045 mole) と BPO (0.100 mole) をベンゼン 400 ml に溶し 80℃ で 14 時間加熱した。そして次の生成物を単離し確認した。

9-ベンゾイルオキシアントラセン (VI) (43.0 %)、ピフェニル (8.05 %)、安息香酸 (43.0 %) および未反応アントラセン (20.9 %)。

実験 2

9-ベンゾイルオキシアントラセン (5.1 mmole) と BPO (7.65 mmole) を 45 ml ベンゼンに溶し、80℃ で 14 時間加熱した。そして次の生成物を単離し確認した。

9, 9'-ジアンスロン (IV) (31.4 %)。アントラキノン (III) (13.5 %) および安息香酸 (BPO に対し 122.5 %)。

実験 3

この実験は実験 2 から BPO を除去した系の実験である。この際使用した 9-ベンゾイルオキシアントラセンが未反応で回収された。

実験 4

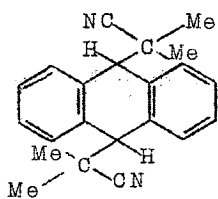
BPO (0.100 mole) をベンゼン 400 ml に溶した溶液は、

80℃で14時間150gのSO₂ガスを通じつつ加熱した。溶媒のいくらかを蒸留し、残査を熱水で振り、ベンゼンスルホン酸(26.2%)と安息香酸(28.6%)を抽出した。残査は、ベンゼン蒸発後実験方法で記したようにシリカゲルクロマトグラフィーにかけ、ジフェニルジスルホン(7.1%)、ビフェニル(4.25%)および未反応BPO(10.8%)を単離し確認した。

実験 5

アントラセン(0.04mmole)とAIBN(0.089mole)を355mlの*n*-ヘプタンに溶して、90℃で7時間105gのSO₂ガスを通じつつ加熱した。次の化合物を単離し確認した。

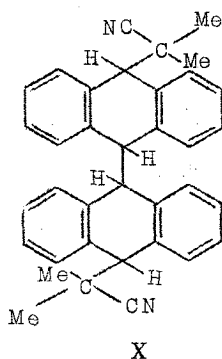
トランス-9,10-ビス(2'-シアノ-2'-プロピル)9,10-ジヒドロアントラセン(K^{16,17})。融点188℃(95%エタノールから再結晶)、28.0%。 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1370、1470および3000cm⁻¹(ν_{CH_3})、2270cm⁻¹($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$)。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ 265m μ (log ϵ 2.63)。NMR(in CCl₄): τ : 8.55(メチル、



K

一重項、12H)、5.80(メチン、一重項、2H)、2.5-3.0(芳香核、多重項、8H)。元素分析値: C, 84.25; H, 6.97; N, 8.85%。理論値(C₂₂H₂₂N₂): C, 84.04; H, 7.05; N, 8.91%。分子量310(理論値314.4)。

9,9'-ビス(2'-シアノ-2'-プロピル)-9,9',10,10'-テトラヒドロジアシスリル-X。融点196.5℃(アセトンから再結晶)、6.25%。 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1490および3000cm⁻¹(ν_{CH_3})、2260cm⁻¹($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$)。 $\lambda_{\text{max}}^{\text{dioxane}}$ 265, 271.5m μ (log ϵ 3.13, 3.05)。NMR(in CDCl₃): τ : 8.55(メチル、二重項, 12H),



5.98 (9, 9'-メチン、一重項、2H)、
 4.10 - 4.20 (10, 10'-メチン、
 多重項、2H)、2.5 - 4.0 (芳香核、
 多重項、16H)。元素分析値：C,
 87.05; H, 6.75; N, 5.63%。理論値
 ($C_{36}H_{32}N_2$) : C, 87.76; H, 6.55; N, 5.63
 %。分子量 477 (理論値 492.6)。

テトラメチルサクシノジニトリル (XI)。融点 165 - 168
 °C、52.0%。

アントラキノン (III)。融点 280 - 281°C、微量。標品
 との混融と IR スペクトルの比較によつて確認。

未反応アントラセン。20.75%。

実験 6 - 8

実験 6 : 実験 5 から SO_2 を除いた。

実験 7 : 実験 5 の *n*-ヘプタンの代わりにベンゼンを使用。

実験 8 : 実験 5 で高圧水銀灯 (300 W) を照射した。

これらの実験から、Table 3-1 に示したような生成物を単離し確認し
 た。

Table 3-1

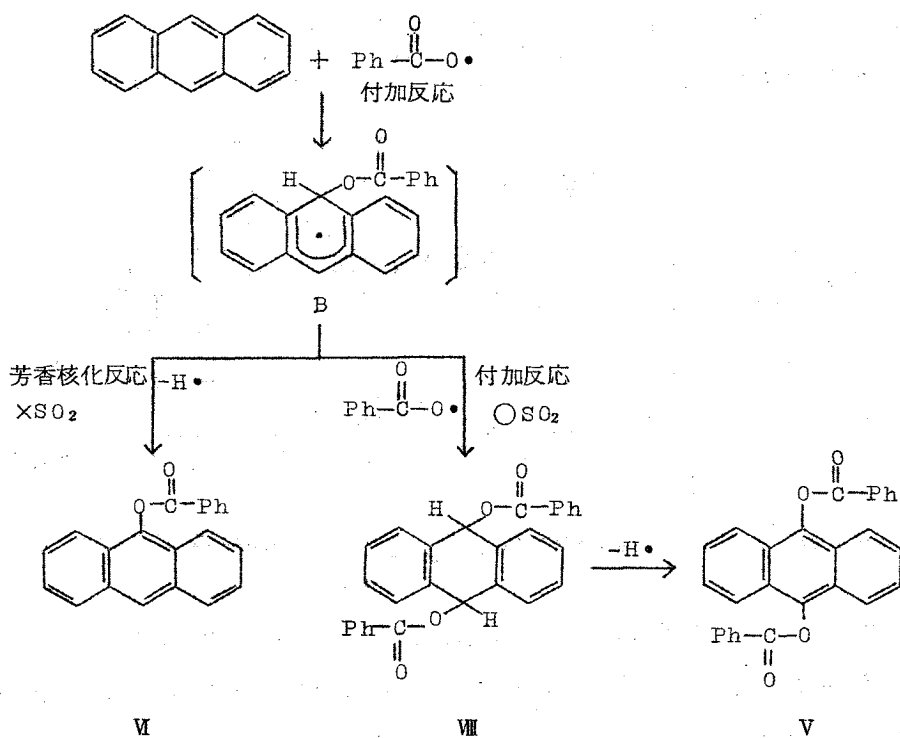
	生成物 (%)				
	IX	X	XI	III	未反応アントラセン
実験 5	28.0	6.25	52.0	微量	20.75
実験 6	29.0	12.1	70.3	微量	28.4
実験 7	33.8	12.6	54.7	—	8.1
実験 8	25.5	12.4	61.8	—	28.5

第 3 節 結果および考察

(1) 9-ベンゾイルオキシアントラセン (VI) および 9,10-ジベンゾイルオキシアントラセン (V) の生成。

実験 1 では VI が生成するが、V は生成しない。しかし、実験 1 の系に SO_2 を存在させた系の反応 (第 2 章実験 2) では V が生成するが、VI は生成しない。

Scheme 3-1



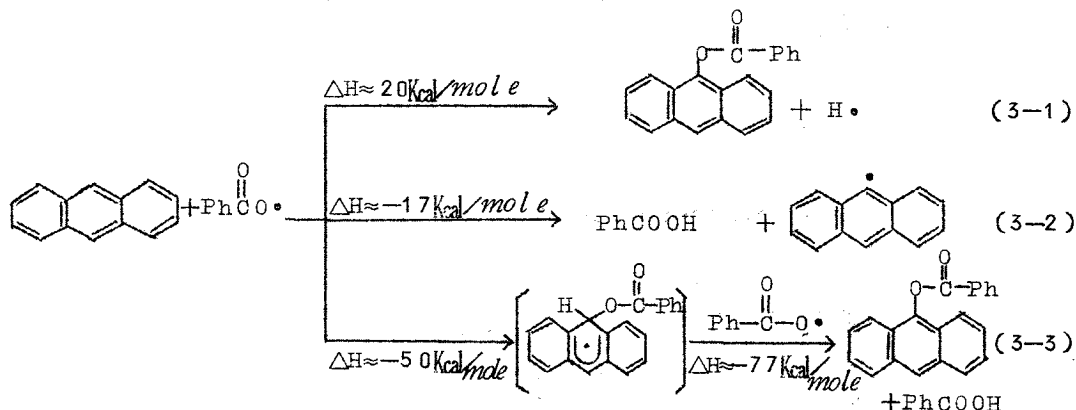
SO_2 が存在している場合、 SO_2 の電子受容性によりラジカル B の 10-位に電子を局在化する作用を高め、ベンゾイルオキシラジカルの付加反応が起り、VIII を生成しさらに水素引抜反応で V になると考えられる。

しかし、 SO_2 が存在しない場合、上記のようなラジカル B の局在化

作用はないため水素引抜反応が起り分子内芳香化によつてⅥが生成する。

このようなメカニズムは、ラジカル B が SO_2 と反応しないが、 SO_2 と相互作用をすることを意味している。Schem 2-5 で述べたごとく、ラジカル B は SO_2 とは反応しない。また式 (2-3) に記したように、ベンゾイルオキシラジカルは SO_2 と反応しないので、ラジカル B への攻撃は B が SO_2 と相互作用しても起こりうると考えられる。^{*}

一般のラジカルの芳香族化合物への置換反応から考え、 $\text{PhCOO}\cdot$ とアントラセンの反応には次のような反応が考えられる。



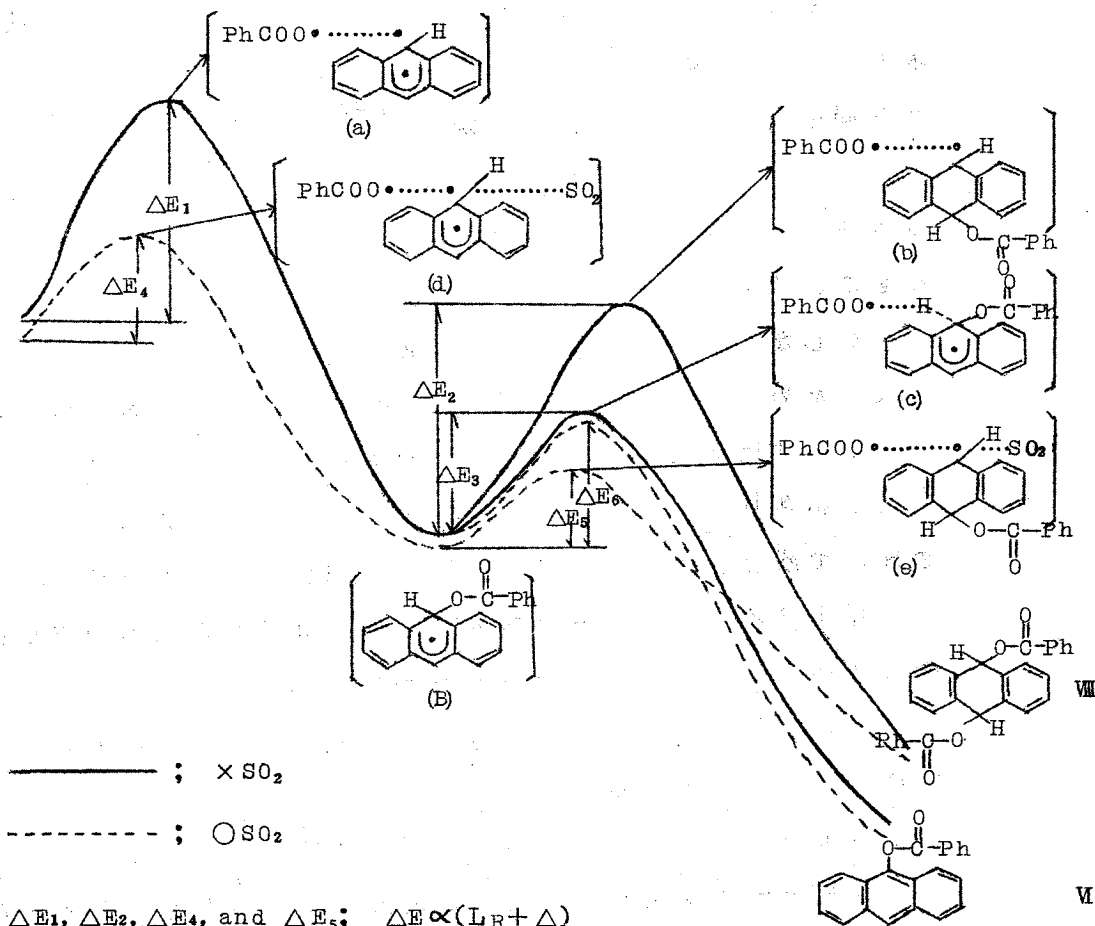
結合エネルギーの計算に基づけば式 (3-1) は吸熱反応であるが式 (3-3) は大きい発熱反応であり式 (3-1) のような一段階メカニズムより式 (3-3) の二段階メカニズムが優利であ

^{*} Fig. 3-1 の (d) や (e) に示されたようにアントラセンあるいはラジカル B と SO_2 の相互作用が $\text{PhCOO}\cdot$ に対する反応性を妨げたとしても、この妨げる作用はエントロピー効果と思われる。それゆゑ低活性化エネルギー反応ではエントロピー効果より活性化エネルギーにより反応性が大きく関係すると思われる。またこのような相互作用にかかわらず (d) や (e) のように 9-位に局在化しているラジカルはバックサイド攻撃により $\text{PhCOO}\cdot$ と反応することが可能であると思われる。というのは 9-位に局在化したラジカルは Hammond の仮定にもとづき多くの π -性と少しの σ -性をもつと考えられるからである。

る。また式(3-2)は副反応となると予想される。これと同様の考察がPh・とPhHの反応について報告されている^{19,20)}。

Fig. 3-1

エネルギー



反応経路

Fig. 3-1 に示したごとく、 SO_2 のない系では $\text{PhCOO}\cdot$ とアントラセンの反応はまず両者が近づいて(a)のような遷移状態を経てラジカルBとなる。これに必要な活性化エネルギー ΔE_1 は $(L_R +$

Δ_1) に比例する²¹⁾と考えられる。(L_R: アントラセンの局在化エネルギー、33 Kcal/mole、 Δ_1 : アントラセンの局在化構造と非局在化構造での混成の変化ならびに溶媒和の差に基づくエネルギー差)次に、ラジカル B にさらに PhcOO $\cdot$ が付加していくには活性化エネルギー $\Delta E_2 \propto (L_R' + \Delta_2)$ が必要である。(L_{R'}: アントラセンのパラ局在化エネルギー、60 Kcal/mole²³⁾から約 27 Kcal/mole と推定される)。しかし、ラジカル B からの PhcOO $\cdot$ による水素引抜反応^{*}の活性化エネルギー ΔE_3 は ΔE_2 より低いため、VI が優先的に生成するものと考えられる。

しかしながら、SO₂ のある系では遷移状態(d)を経てラジカル B の生成のための活性化エネルギー ΔE_4 は SO₂ の電子受容性のため(あるいは反応進行中にアントラセンの局在化してくる電子と SO₂ が相互作用するため) ΔE_1 より低下すると考えられる。同様の理由で、遷移状態(e)を経て^{**}VII になる活性化エネルギー ΔE_5 は ΔE_2 より低下する。しかし、遷移状態(c)を経て VI になる水素引抜反応は遷移状態での局在化はないので、 ΔE_6 は ΔE_3 とはほとんど変わらないと考えられる。それゆえ、 ΔE_5 は ΔE_6 より低くなり VII を経て V が生成したものと考えられる。

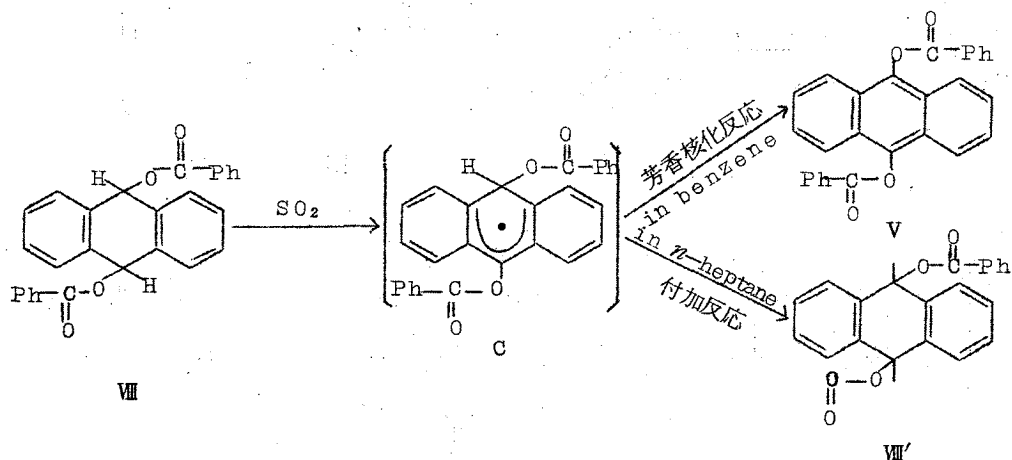
このような反応の活性化エネルギーは低いので、もし少しの活性化エネルギーが変化しても、反応が選択的になつたものと考えられる。この場合とよく似た例として、ラジカルと溶媒の錯合体あるいは相互作用によるエネルギーの効果に関する研究が多数ある。²⁴⁾

* ラジカル B への PhcOO $\cdot$ の攻撃あるいは B からの水素引抜反応で、このラジカル B が BPO の誘発分解を起こす可能性がある。²²⁾しかし、実験 1 でアントラセンの約 20% が未反応であることから考えて(系内に SO₂ がある場合第 2 章実験 2 ではアントラセンはすべて反応してしまう)この誘発分解は可能性があるように思われぬ。

** もし VII の生成がアントラセンと BPO の分子誘発反応で起こるなら、V の生成はアントラセン-SO₂ 相互作用により抑制されるべきである。しかし、V の生成は SO₂ の存在において見い出される。

これと同じ観点に立てば第2章実験2ではVが得られるが第2章実験1ではVIII'を骨格とするオリゴマー(IIa、IIb)が生成するのをうまく説明できる。

Scheme 3-2



Scheme 3-2 に示したように、*n*-ヘプタンを溶媒とした場合ベンゼンを溶媒としたようにベンゼン-SO₂相互作用がないため、ラジカルCの10-位の局在化が大きくなり、芳香化反応より付加反応が優先するためであると考えられる。

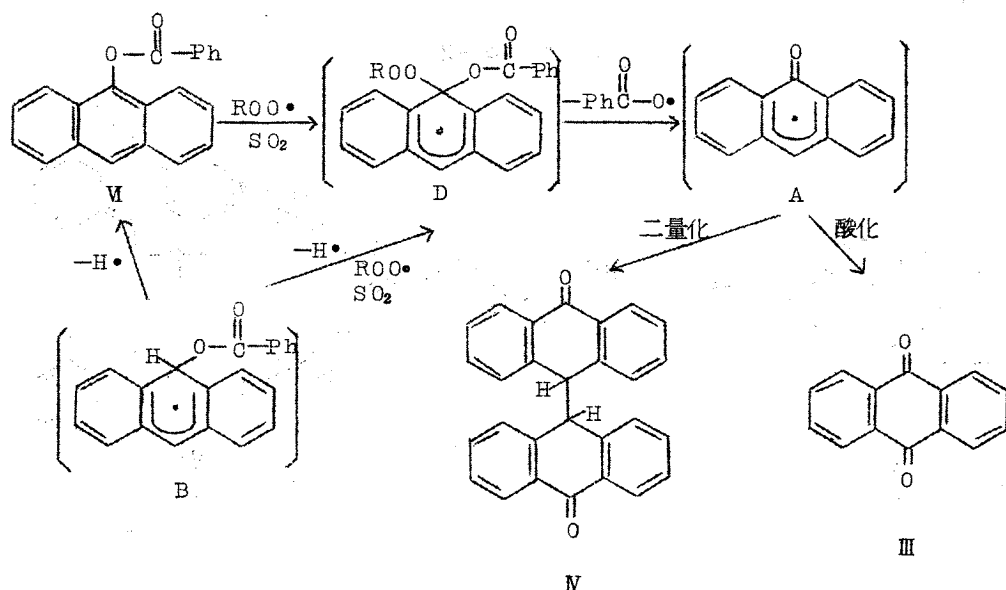
(2) アントラキノン(III)および9,9'-ジアンスロン(IV)の生成。

第2章実験1、2、4および本章の実験1より溶媒がベンゼンでも*n*-ヘプタンでもSO₂が存在すると、アンスロニルラジカルからの生成物III、IVおよび9-アンスロニルフエニルスルホン(I)の収率がSO₂が存在しない場合とくらべて高い。

そこで、アンスロニルラジカルの生成機構を検討するため、実験2を行なった。それによると、VIからIIIとIVを生成した。しかし実験2からBPOを除いた実験3では、VIは未反応でほとんど回収された。これらの結果は、アンスロニルラジカルの生成にはBPOと

SO₂が有効であることを示している。

Scheme 3-3



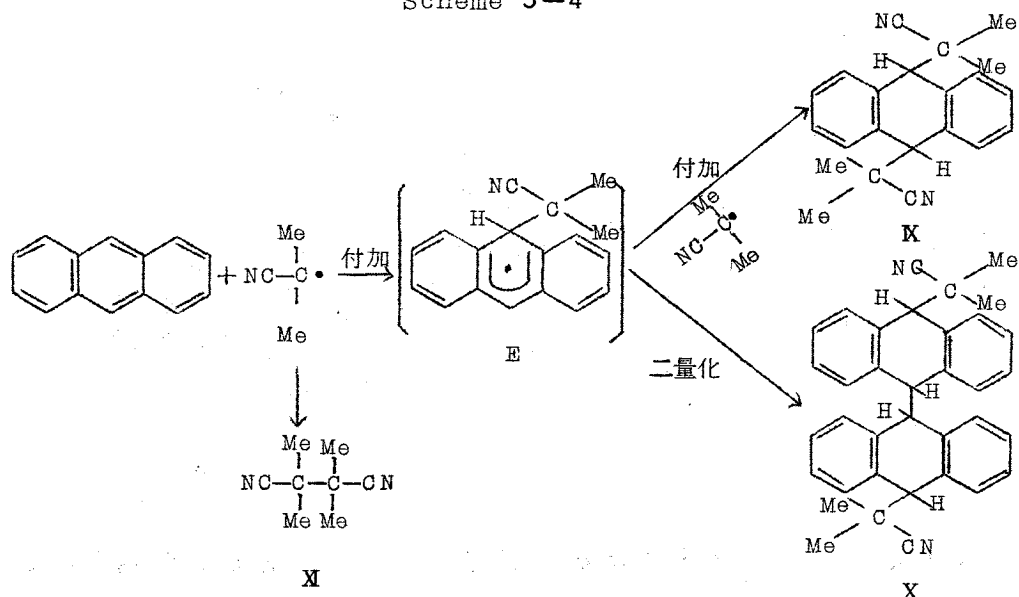
Scheme 3-3 に記たごとく、V の電子の局在化が SO₂ の電子受容性によつて促進されるため、V は BPO と空気中の O₂ によつて生成されると考えられるパーオキシラジカル (ROO•) と反応し、D となり、PhCOO• が脱離してアンスロニルラジカル (A) を与えると考えられる。この際の PhCOO• の脱離の証拠は、PhCOOH の収率が使用した BPO に対して 122.5% であつたことから示される。

(3) AIBN とアントラセンの反応。

今迄は、水素引抜反応を起す BPO を使用した系の反応での SO₂ の効果についての研究であるが、次に BPO の代わりに AIBN を用いた反応を行ない、スルホン化合物が SO₂ と相互作用のない *n*-ヘプタンのような溶媒で生成するかどうかを検討した。また、このような系の反応で、SO₂ の有無で反応に変化があるかどうかをあわせて検討した。

実験 5-8 で K、X および XI が主生成物であつた。

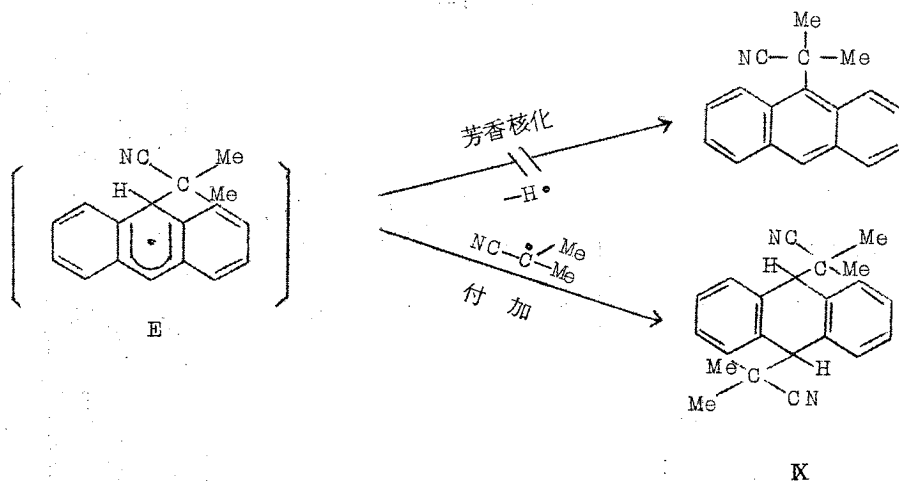
Scheme 3-4



K や X のような付加化合物の生成は、E のラジカルが中間に生じていることを示している。このことは、Scheme 3-1 に示したのと類似のアントラセンに対するラジカルの付加反応が起つてゐることを支持している。

実験 5-8 で明らかなように、付加化合物のメチン水素の引抜反応は見られない。事実 K (5.1 mmole) - BPO (7.65 mmole) SO₂-ベンゼン (50 ml) 系で 80℃ で 7 時間加熱しても、K は未反応であることより、また実験 8 で光照射でも付加化合物のメチン水素が除去されないこと等から、ラジカル E、付加化合物 K および X からのメチン水素は 2'-シアノ-2'-プロピル基と 1 位と 8 位の水素原子との立体障害があるため、引抜反応が妨害されると考えられる。

Scheme 3-5

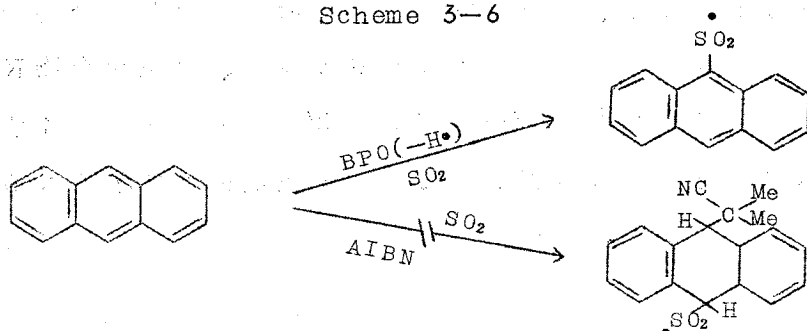


それ故、AIBNを用いた系の反応では BPO を使った場合のような水素引抜による芳香化反応が付加反応と競争せず付加反応だけとなるので、 SO_2 の有無で反応生成物が変わらなかつたと考えられる。

(4) 二酸化イオウと π 性ラジカルあるいは σ 性ラジカルとの反応性。

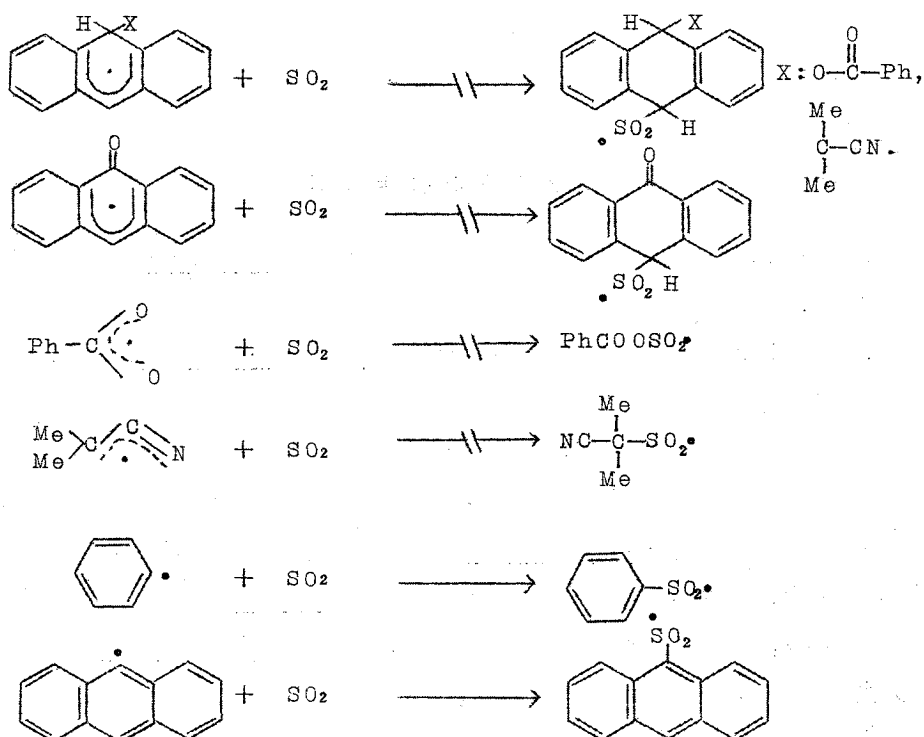
AIBNを用いた反応でスルホン化合物の生成がないことは Scheme 3-6 のように、BPO で見られたようなアントラセンからの水素引抜反応が起らず、また E のようなラジカルには SO_2 が反応しないことを示す。

Scheme 3-6



ラジカル E は A、B、C 等のラジカルと同様に π 性ラジカルと考えられる。また同様に、 π 性ラジカルと考えられる $\text{PhCOO}\cdot$ や $(\text{Me})_2\dot{\text{C}}\text{CN}$ と SO_2 が反応した生成物は得られない。今迄検討してきたところによると、これらの π 性ラジカルはいずれも SO_2 と反応しないと考えられる。しかし、 σ 性ラジカルと考えられるアンスリルラジカルやフェニルラジカルはいずれも SO_2 と反応してスルホニルラジカルを生成する。このような反応性の相違は、 π 性ラジカルでは共鳴構造の寄与のため一定位置のラジカルの電子密度が減少するので、電子受容性の SO_2 との反応性がないと考えられる。一方、 σ 性ラジカルではラジカルが局在化しているので、その電子密度は大きく、 SO_2 と反応しうるものと考えられる。

Scheme 3-7



第 4 節 総 括

(1) アントラセンと BPO の反応で、電子の局在化を経て進むと考えられる芳香核へのラジカルの付加反応が SO_2 が存在すると促進する事実から、 SO_2 は電子受容性のため芳香核の電子の局在化を起すと考えられる。それゆえ、多くの芳香核へのラジカルの付加反応を SO_2 が速めることが期待される。

(2) SO_2 をラジカル反応の試薬にした場合、 SO_2 の電子受容性に基き、 SO_2 と反応する σ 性ラジカルと反応しない π 性ラジカルに二分類することができる。このような SO_2 のラジカル反応性は、 SO_2 の関与するラジカル反応のメカニズムの考察、いろいろのスルホン化合物の合成に非常に有意義であると思われる。

第 3 章の引用文献

- 15) H. Takeuchi, T. Nagai and N. Tokura, Tetraheron, 23, 1783 (1967).
- 16) A. F. Bickel and E. C. Kooyman, Rec. Trav. Chim., 71, 1137 ((1952).
- 17) C. la Lan, ibid., 73, 931(1954).
- 18) G. S. Hammond, Chin-Hua. S. Wu, O. D. Trapp, J. Warkentin and R. T. Keys, J. Am. Chem. Soc., 82, 5394(1960).
- 19) J. Perkins and G. H. Williams, J. Chem. Soc., 3412(1964).
- 20) M. Levy, M. Steinbery and M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 76, 3439(1954).
- 21) a) M. Szwarc, J. Phys. Chem., 61, 40(1957).
b) M. Levy and M. Szwarc, J. Chem. Phys., 22, 1621(1954):

J. Am. Chem. Soc., 77, 1949(1955).

22) a) K. Nozaki and P. D. Bartlett, ibid., 68, 1686(1946);
69, 2299(1947).

b) C. G. Swain, W. H. Stockmeyer and J. T. Clarke, ibid.,
72, 5426(1950).

c) W. Cooper, J. Chem. Soc., 2408(1952).

d) W. R. Foster and G. H. Williams, ibid., 2862(1962).

23) R. D. Brown, ibid., 691(1950).

24) a) G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc., 79, 2977(1957); G. A.
Russell, A. Ito and G. Hendry ibid., 85, 2976(1963); 文献
13.

b) C. Walling and A. Padwa, ibid., 84, 2845(1962); 85,
1593(1963).

c) J. C. Martin, J. W. Taylor and E. H. Drew, ibid., 89,
129(1967).

第 4 章 フェニルアゾトリフェニルメタンおよびナフチルアゾトリフェニルメタン誘導体と二酸化イオウの反応

第 1 節 緒 言

前章までは、BPO あるいは AIBN の存在でのアントラセンと SO_2 の反応について検討した。これらの反応で、9、10-ジヒドロ-9-ベンゾイルオキシアンスリルラジカル、9，10-ジヒドロ-9-2'-シアノー-2'-プロピルアンスリルラジカルやアンスロニルラジカルのような π 性ラジカルは SO_2 と反応しないが、フェニルラジカルやアンスリルラジカルのような σ 性ラジカルは SO_2 と反応してスルホニルラジカルを生成することを示した。²⁶⁾

そこで本研究においては、 SO_2 とラジカルの反応に関してさらに知見を得ることを目的とした。ここでは、フェニルアゾトリフェニルメタン (I) とその誘導体ならびにナフチルアゾトリフェニルメタン誘導体を σ 性ラジカルと π 性ラジカルの両ラジカル源を持つ化合物として選り、これらのアゾ化合物と SO_2 の反応を行なった。

I と SO_2 の反応では、トリフェニルメチルフェニルスルホン (II) をほぼ定量的に与える。その他のアリルアゾトリアリルメタンも対応するスルホン化合物を高収率で生成する。

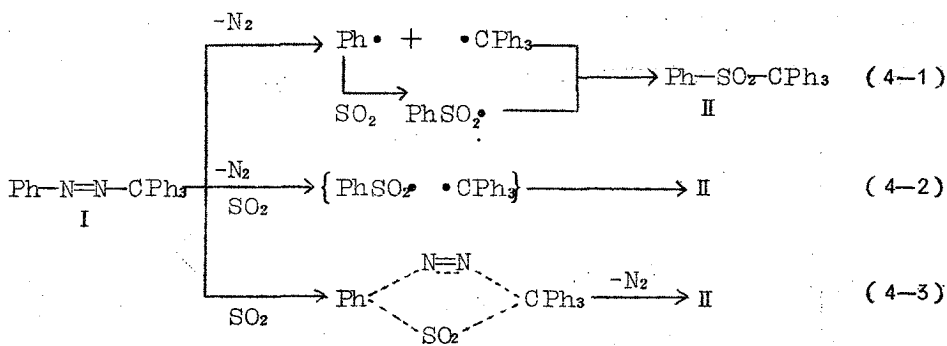
Baeyer および Villiger²⁶⁾ は以前に、 PhSO_2Na と Ph_3CCl の反応からの II の合成を報告している。しかし、I と SO_2 の反応による II の合成はほとんど定量的で新しい合成法となり、また反応のメカニズムについても新しい興味をよび起こす。

100

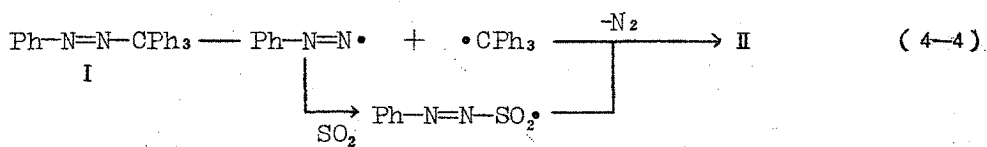
あるいは *n*-ヘプタン溶媒中での反応で、トリフェニルメチルフェニルスルホン (II) を良好な収率で与える。

この反応の可能な反応経路としては、Scheme 4-1 に示したようなものが予想される。

Scheme 4-1



上記の経路の他に



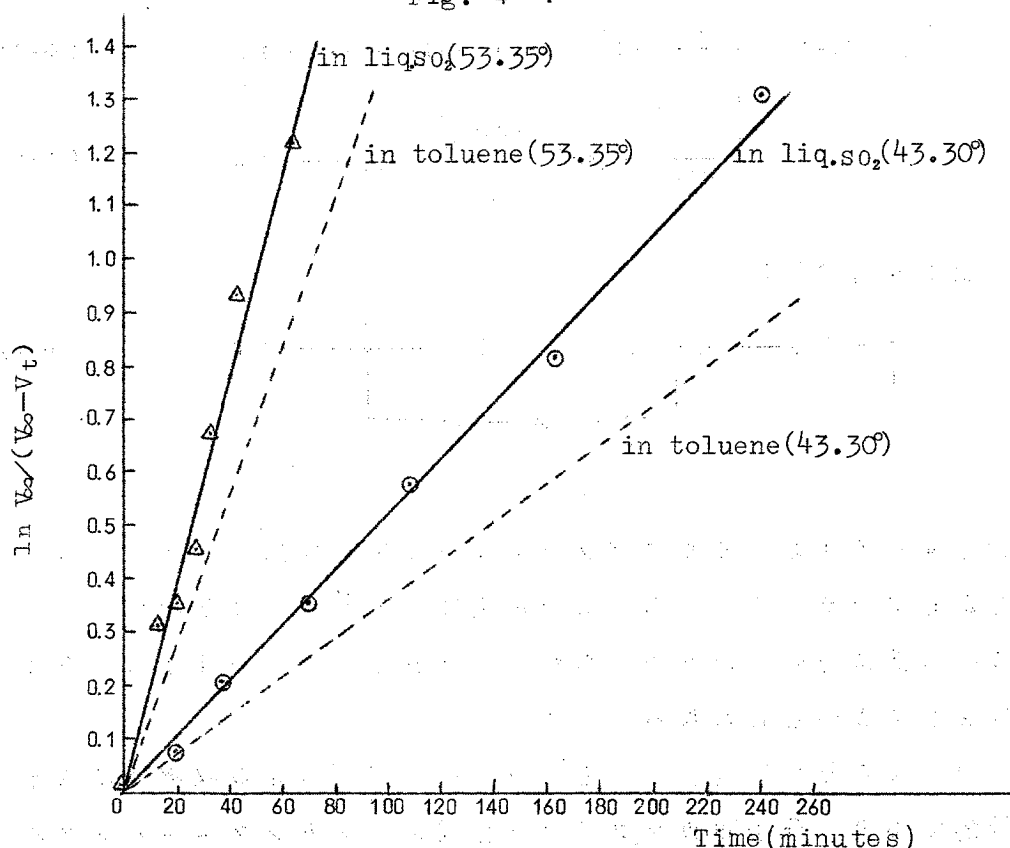
式(4-4)のようなアゾラジカルと SO_2 の反応が考えられる。しかし、アゾラジカルからの N_2 の消失は Denny²⁷⁾ により示されたように非常に速いものと考えられる。それ故式(4-4)の経路は無視してよいと思われる。

(a) I の分解速度。 I と SO₂ の反応による II の収率はほぼ定量的であり、分子間カップリング生成物であるジフェニルジスル

ホンやかど内反応生成物であるテトラフェニルメタン等は得られない。一方、ジフェニルジスルホンの生成は BPO と SO_2 との反応で起こるし、⁸⁾ I の分解においてかど内反応生成物としてテトラフェニルメタン (5%) が得られている。²⁸⁾ また、芳香族溶媒中での I の分解で約 10% かど内再結合反応が起こるとの報告もある。^{29,30)} このようなことから、I から II の生成は (4-3) 式のような四中心型反応とか、(4-2) 式のような分子内かど反応によることを示唆している。

もしもこの反応が (4-3) 式のような反応経路で進むなら、I の液体二酸化イオウ溶媒中での分解の活性化パラメーターは、液体二酸化イオウ以外の溶媒例えばトルエン溶媒中での分解の活性化

Fig. 4-1



パラメーターと大きく違ってくることが予想される。アゾ化合物 I の液体二酸化イオウ中での分解速度が、発生する N_2 の容積 (V_t) を時間の関数として二つの違った温度で測定することにより決定された。時間に対する $\ln V_\infty / (V_\infty - V_t)$ の直線プロットは、この分解が一次式に従うことを示している。速度定数はプロットの傾斜から決定された。活性化エネルギー E_A は Arrhenius 式を適用して二つの温度の速度定数から計算された。活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ は遷移状態説に基づいて計算された。これらの結果は Table 4-1 にまとめた。

Table 4-1

	°C	$k_1 \times 10^4$ sec. ⁻¹	E_A Kcal/mole	$\Delta S^\ddagger$ e.u.
in liq. SO_2	53.35	3.10	26.5	3.7
	43.30	0.85		
in toluene*	53.35	2.25	27.4	4.8
	43.30	0.60		

* このデータは文献 31 より引用した。

液体二酸化イオウ中での E_A と $\Delta S^\ddagger$ の値は、トルエン中での³¹⁾これらの値と大きく異なっていない。原系での I の溶媒和は電子受容性溶媒中より電子供与性溶媒中での方が大きい³²⁾ので、遷移状態での脱溶媒和は液体二酸化イオウ中よりトルエン中で大きいと考えられる。この場合、 E_A と $\Delta S^\ddagger$ の間の補償が起つている³³⁾。それゆえ、活性化パラメータのこの例程度の違いは、遷移状態が原系より溶媒和が少ないとする場合の通常の溶媒効果に依存していると考えられる。この結果は (4-3) 式のような四中心型反応を除外し、(4-2) 式の反応経路が可能性のあるように思われる。

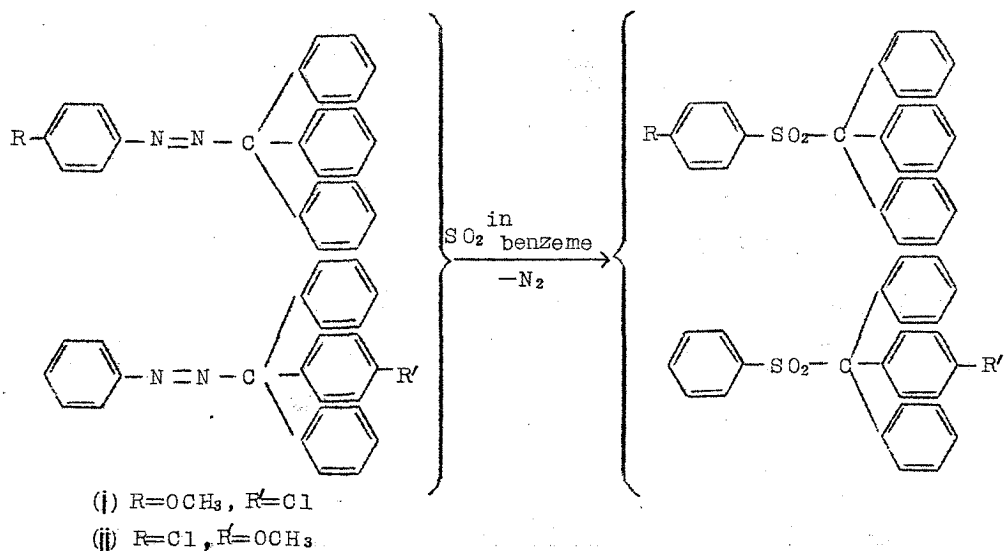
(b) 交差反応についての実験。 IIの生成は(4-2)式を経ているように思われたので、IIの生成反応が非常に速いなら、二つの化学的にラベルされたアゾ化合物の間で交差化合物が生成しないと予想される。そこで二つの交差反応を行なつた。それらの各々の反応では、およそ同じ速度で分解する二つのアゾ化合物が選ばれた。

p-アニシルアゾトリフエニルメタン(III)；分解速度 $2.13 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ (54.0℃) およびフエニルアゾ-p-クロルフエニルジフエニルメタン(VII)；分解速度 $2.28 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ (53.2℃)。p-クロルフエニルアゾトリフエニルメタン(IV)；分解速度 $1.41 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ (54.6℃) およびフエニルアゾ-p-アニシルジフエニルメタン(VI)；分解速度 $1.87 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ (53.2℃)。

初めの交差反応として、実験14に述べたようにIIIとVIIをベンゼン中でSO₂と反応させた。交差化合物は再結晶法、シリカゲルカラムクロマトグラフィーあるいは薄層クロマトグラフィーでも見出されなかつた。しかし、非交差化合物は薄層クロマトグラフィーで二つのスポットとして現われた。

他の交差反応として、実験15のようにIVとVIを実験14と同様に取り扱かつた。薄層クロマトグラフィーおよびマススペクトル分析の両方とも交差化合物の存在を示さなかつた。

Scheme 4-3



このような二つの交差反応からこのタイプの反応が分子内反応であることを示す。この分子内ラジカル反応は、おそらく(4-2)式に示したようなIのフェニル環と SO_2 の相互作用より成る特殊なかご内での反応と考えられる。この特殊なかご内反応は、 SO_2 分子によりとりかこまれたラジカル³⁴⁾対(フェニルスルホニルラジカルとトリフェニルメチルラジカル)の geminate recombination³⁵⁾よりなると考えられる。

(C) ラジカル捕拮剤の影響。この反応は n -ブチルメルカプタン($n\text{-BuSH}$)のようなラジカル捕拮剤の添加によつて抑えられて、主生成物として n -ブチルトリフェニルメチルスリフイドを与えた。この場合、I への $n\text{-BuSH}$ の二当量の添加($n\text{-BuSH}$ の初期濃度 0.30 mole)はIIの約10%の生成がまだ見られ、I に対する $n\text{-BuSH}$ の4当量の添加でIIの生成は完全に抑えられた。それゆえ、 $n\text{-BuSH}$ のような反応性に富んだラジカル捕拮剤はフェニルスルホニルラジカルとトリフェニルメチルラジカルのラジ

カル対の分子内結合反応と競争しうるものと考えられる。AIBNの分解反応に対して、 n -BuSHの1当量の添加(四塩化炭素溶媒中初期濃度 0.2 mole)でかごからぬけ出たフリーラジカルをほとんどすべて捕捉する³⁶⁾事実は上のことを支持する。

(d) ヨウ素の添加。 実験6に示したごとく、ヨウ素のような通常のラジカル捕捉剤はベンゼン溶媒あるいは n -ヘプタン溶媒中でもIIの生成を抑制しない。Iに対するヨウ素の1/10当量の添加でさえヨウ素の紫色は消えない。実験7は、IIがヨウ素を含む化合物から生成したのではないことを示している。これらの結果は、ヨウ素がSO₂と錯合体を形成しており、ラジカル捕捉剤として働いていないことを意味する。

(2) IとSO₂の反応における酸素の影響。

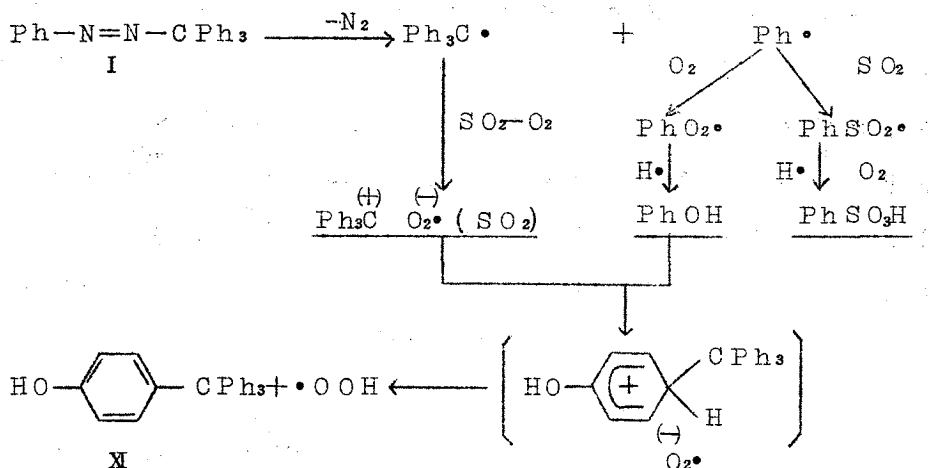
実験4で、IとSO₂のベンゼン溶媒中のO₂の存在下攪拌しての反応において、 p -ハイドロキシテトラフェニルメタン(XI)、ベンゼンスルホン酸および少量のフェノールを与えた。しかし、この反応でIIあるいはビス-トリフェニルメチルパーオキサイド(X)の生成はなかつた。だが一方、IとO₂の反応ではXが生成してXIは生成しない(実験3)。さらに、IIはSO₂とO₂の存在下での実験4の条件では分解しない(実験8)。

これらの結果は、この反応がSO₂-O₂系で次のようなイオンメカニズムを含むことを示唆している。

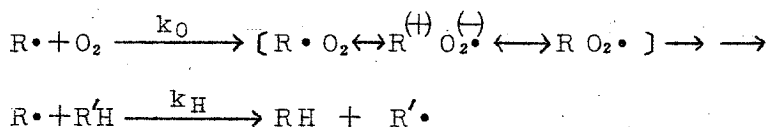
* ヨウ素はフェニルラジカルの良好な捕捉剤であることはよく知られているところである。³⁷⁾

** 攪拌しない条件ではIIの約40%が得られた。

Scheme 4-4



Russell³⁹⁾等は、ラジカルと O_2 の反応が下記のようなイオンメカニズムを含むことを以前に報告した。



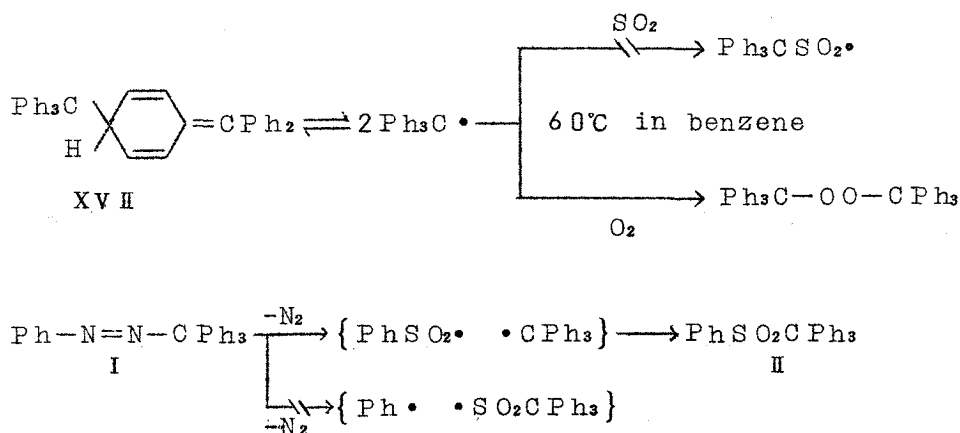
彼等は、フェニルラジカルに対する k_0/k_H (10^3) とベンジルタイプのラジカルに対する値 (10^{10}) の相違がベンジルタイプのカルボニウムイオンよりもフェニルカルボニウムイオンの高エネルギーを反映したためであると提案した。

上に記したように、もしこの反応がイオン中間体を含むなら実験4のメカニズムはうまく説明できる。事実、BuschおよびKnollは Ph_3CCl と PhOH からの X の生成はほぼ定量的 (98%) であることを報告している⁴⁰⁾。Scheme 4-4 に記したような電子移動反応は、 SO_2 と O_2 の存在での N-ビニルカルバゾールの重合反応でも認められている⁴¹⁾。

(3) SO₂とトリフェニルメチルラジカルの反応。

1-ジフェニルメチレン-4-トリチル-2,5-シクロヘキサジエン (XV II) から生成するトリフェニルメチルラジカル (π 性ラジカル^{*}) は SO₂ と反応しないが、O₂ とは反応してビス-トリフェニルメチルパーオキシド (X) を与える。⁴³⁾ このことは II がトリフェニルメチルスルホニルラジカルから生成したのでなくて、フェニルスルホニルラジカルから生成したことを示している。

Scheme 4-5



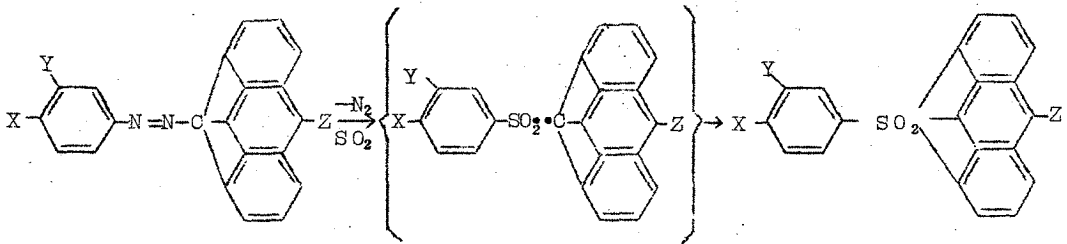
(4) フェニルアゾトリフェニルメタン誘導体と SO₂ の反応。

置換基のあるフェニルラジカル (σ 性ラジカル^{**}) と SO₂ の反応の電子効果を研究するため、フェニルアゾトリフェニルメタン誘導体を合成して、それらと SO₂ の反応を実験 9-13 のようにして行なった。

* トリフェニルメチルのようなラジカルは不対電子が芳香核 π 電子系に共鳴して配向しており、ESR で観察される超微細構造の結合定数は単純原子価法から出した値と良く一致している。

** フェニルラジカルの不対電子はベンゼン環の平面に配向した σ -C-H 結合をラジカルで置き換えたものであり、ESR の結合定数は $a_0 = 18.1$ 、 $a_m = 6.4$ および $a_p = 0$ gauss である。

Scheme 4-6



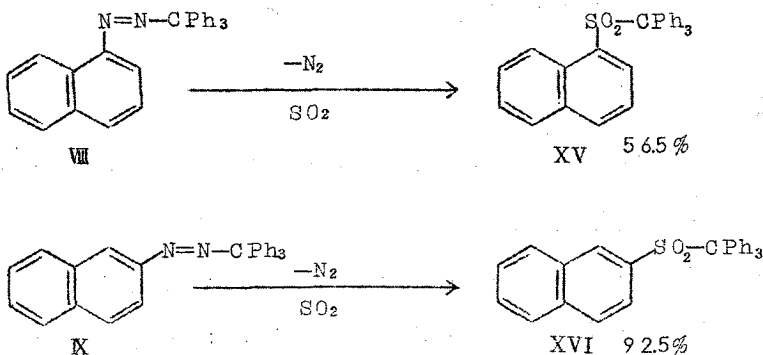
X	H	OCH ₃	Cl	H	H	H
Y	H	H	H	NO ₂	H	H
Z	H	H	H	H	OCH ₃	Cl

電子供与基を持つ *p*-メトキシフェニルラジカル以外に、電子吸引基を持ったフェニルラジカル (*p*-クロロフェニルラジカルや *m*-ニトロフェニルラジカル) も SO_2 と反応して、ほぼ定量的に対応するフェニルスルホニルラジカルを生成する。

(5) ナフチルアゾトリフェニルメタン誘導体と SO_2 の反応。

α -ナフチルラジカルあるいは β -ナフチルラジカルのような σ 性ラジカルに対して上記の反応を適用するため、VIII と IX が合成された。そして、実験 17 と実験 18 のように反応を行なった。

Scheme 4-7



実験 17 と実験 18 を比較すると、 α -ナフチルトリフェニルメチルスルホンの収率 56.5% は β -ナフチルトリフェニルメチルスルホンの収率 92.5% より少い。このことは、スルホニル基とベリ位の水素の間に立体障害⁴⁵⁾があることを意味している。このような立体障害は、Table 4-2 のように VIII の分解速度が IX のそれよりずっと速いということから支持される。それは、VIII は IX より N_2 の発生による立体障害の除去と、原系での共鳴不安定化の解消の両者が大きいことに基づく。

Table 4-2

	℃	$k \times 10^4$ sec^{-1}	E_A Kcal/mole	$\Delta S^\ddagger$ e.u.
VIII	53.10	1.63	30.1	15.5
	60.10	4.30		
IX	53.35	0.738	40.4	50.6
	60.05	2.60		

このような立体障害のため、VIII と SO_2 の反応では α -ナフチルスルホニルラジカルとして、かご内に留まることが困難となり、対応するスルホン XV の収率が減少してくると思われる。

第 3 節 実 験

物 質

液体二酸化イオウは P_2O_5 で脱水後蒸留した。 n -ヘプタンとベンゼンは常法で精製した。

フェニルアゾトリフェニルメタン (I) : 融点 111°C 、⁴⁶⁾
 p-アニシルアゾトリフェニルメタン (III) : 融点 113°C 、⁴⁷⁾ p-

クロルフエニルアゾトリフエニルメタン (IV) : 融点 107°C ⁴⁸⁾、
m-ニトロフエニルアゾトリフエニルメタン (V) : 融点 109°C ³⁹⁾ は Cohen と Wang により報告された方法³⁹⁾で合成された。

フエニルアゾ-p-アニシルジフエニルメタン (VI)。 アニソールとベンゾイルクロライドを二硫化炭素中で AlCl_3 と処理して、p-メトキシベンゾフェノン (エーテルから再結晶し融点 61°C) を合成した⁴⁹⁾。ジフエニル-p-アニシルカルビノールはエーテル中でフエニルマグネシウムブロマイドと p-メトキシベンゾフェノンを作用させて合成し、エーテル-石油エーテル混合溶媒から再結晶し、融点は 81°C を示した⁵⁰⁾。このカルビノールとフエニルヒドラジンを酢酸に溶し 1 週間空気と接触させて放置した。その後ろ過して、エーテルからアゾ化合物を再結晶させた。：融点 112°C ⁵¹⁾。

フエニルアゾ-p-クロルフエニルジフエニルメタン (VII)。 p-クロルベンゾフェノンが二硫化炭素中でクロルベンゼンとベンゾイルクロライドを AlCl_3 と処理して合成された⁵²⁾ (エーテル-エタノール混合溶媒から再結晶し融点 75°C を与える)。p-クロルベンゾフェノンはエーテル中でフエニルマグネシウムブロマイドと反応させる⁵²⁾。この反応混合物は NH_4Cl 水溶液で処理し、水で洗い、乾燥後乾燥 HCl ガスを導入してジフエニル-p-クロルフエニルクロルメタンに変え、リグロインから再結晶した：融点 83°C ⁵²⁾。N-フエニル-N'-ジフエニル-p-クロルフエニルメチルヒドラジンは 16.7 g (53.4 mmole) のジフエニル-p-クロルフエニルクロルメタンと 12 g (111 mmole) のフエニルヒドラジンを 100 ml 無水エーテル中で 1 時間環流する反応で合成された。この反応混合物はろ過し、ろ液は濃縮してヒドラゾ化合物を石油エーテルから再結晶した、 13.2 g 、 64.5% で融点

109℃。VIは上記のヒドラゾ化合物の6.0gを80mlのエーテルに溶し、40mlの Na_2CO_3 飽和水溶液と30% H_2O_2 18mlを7時間室温で攪拌した。その後、エーテル溶液を水で洗いエーテルを蒸発させ、アゾ化合物VIIをエーテル—エタノール混合溶媒から再結晶させた、4.8g、80.5%、融点99℃⁵³⁾。元素分析値：C、78.49；H、4.95；Cl、9.38；N、7.54%。理論値 ($\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ClN}_2$): C、78.42；H、5.00；Cl 9.26；N、7.32%。

α -ナフチルアゾトリフェニルメタン (VII)。 α -ナフチルヒドラジン7.8g (49mmole)は35mlの乾燥ピリジンに溶し35mlの乾燥ピリジンに溶したトリチルクロライド13.7g (49mmole)の溶液と混合し、0℃から25℃に温度を上げながら1時間反応させた。反応混合物は100mlエーテルで希釈して水で繰り返し振り、不溶物をろ過し、メタノールとエーテルで洗浄した、10.9g、55%、融点155℃⁴⁶⁾。このヒドラゾ化合物10.0gは500mlクロロホルムに溶し、30% H_2O_2 40mlと Na_2CO_3 飽和水溶液200mlと室温で7時間攪拌して酸化させてアゾ化合物に変えた。溶媒を減圧蒸留後、アゾ化合物はベンゼン—メタノール混合溶媒から再結晶させた、4.0g、40%、融点113℃⁴⁶⁾。

β -ナフチルアゾトリフェニルメタン (IX)。 β -ナフチルヒドラジン8.0gは上に述べた方法でN- β -ナフチル-N'-トリフェニルメチルピドジンに変えた (エタノール—石油エーテルから再結晶、8.0g、41%、融点105℃)。このヒドラゾ化合物は60mlエーテル—20mlクロロホルム混合溶媒に溶し、30% H_2O_2 15mlと35ml Na_2CO_3 飽和水溶液を加え、4時間攪拌して酸化した。溶媒を減圧で除き、残渣をベンゼン—メタノール混合

溶媒から再結晶した、3.0 g、3.6%、融点 116℃。元素分析値：C、87.51；H、5.59；N、7.01%。理論値 ($C_{29}H_{22}N_2$)：C、87.41；H、5.57；N、7.03%。

実験 1

I (4.5 mmole) を 300 ml のベンゼンに溶かし、その溶液を 60℃ で 2 時間 85 g の SO_2 を通じつつ加熱した。溶媒を減圧で除去後、残査を IR スペクトルにかけたところ、別合成したトリフェニルメチルフエニルスルホン (II)²⁶⁾ と一致した。この反応生成物はベンゼンを溶出剤としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけたところ、次の化合物を単離して確認した。

トリフェニルメチルフエニルスルホン (II)。融点 167℃ (ベンゼン-エーテル混合溶媒から再結晶)、95%。 γ_{max}^{nujol} 1300 および 1130 cm^{-1} (γ_{SO_2})。元素分析値：C、78.18；H、5.44%。理論値 ($C_{25}H_{20}O_2S$)：C、78.10；H、5.24%。別合成した試料²⁶⁾との混融と IR スペクトルの一致で確認。この生成物は活性アルミナクロマトグラフィーでは加水分解してトリフェニルカルビノールに変った。

トリフェニルメタン。融点 92℃ (メタノールから再結晶)、3.3%。NMR (*in* CCl_4)： τ ；4.5 (メチン、一重項、1 H)、2.5-3.2 (芳香核、多重項、15 H)。元素分析値：C、93.23；H、6.93%。理論値 ($C_{19}H_{16}$)：C、93.40；H、6.60%。

ビス-トリフェニルメチルパーオキサイド (X)。融点 183℃ (トルエンから再結晶)、3%。NMR (*in* $CDCl_3$)： τ ；2.6-2.9 (芳香核、多重項)。元素分析値：C、88.12；H、5.95%。理論値 ($C_{38}H_{30}O_2$)：C、88.00；H、5.85%。別合成した試料との混融と IR から確認。

実 験 2

n-ヘプタンを実験1のベンゼンのかわりに使った。反応混合物は実験1と同様に処理された。蒸留物からベンゼン(2.2%)を標品とのUVスペクトルの比較により確認した。他の反応生成物は実験1で得られたのと同様収率であつた。

実 験 3

I (15mmole) をベンゼン100mlに溶かして60℃で2時間O₂を吹き込みながら加熱した。ベンゼンを減圧で除去後、反応混合物はベンゼンを溶出剤としてシリカゲルカラムクロマトグラフイーにかけた。そして次の化合物を単離して確認した。

ビストリフエニルメチルパーオキシド(41.3%)とトリフエニルメタン(2.1%)を前に述べたようにして確認した。

ビフエニル。融点69-71℃、6.0%。この化合物を標品との混融およびIRスペクトルの一致より確認した。

トリフエニルカルビノール。融点164℃、16.1%。別合成した試料との混融とIRスペクトルから確認した。

フェノール。微量。亜硝酸を用いたフェノールテストおよびFeCl₃を用いたフェノールテストで確認した。

実 験 4

I (21mmole) はベンゼンの140mlに溶し、60℃で2時間70gのSO₂ガスおよびO₂を通じつつ攪拌のもとに加熱した。次の生成物を単離し確認した。

トリフエニルメタン(5.4%)およびフェノール(微量)を前に述べたようにして確認した。

ベンゼンスルホン酸。61.0%。反応混合物を水で振り、水可溶分を濃縮後、ナトリウム塩に変えて、標品とのIRスペクトルの一致で確認した。

p -ハイドロキシテトラフェニルメタン (XI)。 融点 280°C (クロロホルム-石油エーテル混合溶媒から再結晶)、 24.0% 。 $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}}$ 3550 cm^{-1} (ν_{OH})。別法合成した試料との混融⁴⁰⁾とIRスペクトルの一致から確認した。

実験 5

n -ブチルメルカプタン (I に対して 2 当量) がラジカル捕捉剤として実験 1 の系に加えられた。そして、次の生成物を単離し確認した。

II (10.1%) は上記のようにして確認した。

n -ブチルトリフェニルメチルスルフィド。 融点 47.5°C (メタノールから再結晶)、 76.5% 。NMR (*in* CCl_4) : τ , $9.0-9.4$ (メチル、多重項、3H)、 $8.4-9.0$ (β -および γ -メチレン、多重項、4H)、 $7.7-8.1$ (α -メチレン、多重項、2H)、 $2.5-3.0$ (芳香核、多重項、15H)。マススペクトル : m/e ; 275、243、165、56。元素分析値 : C、83.01; H、7.17%。理論値 ($\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{S}$) : C、83.08; H、7.28%。

一方 $n\text{-BuSH}$ を I に対して 4 当量加えた場合、II の生成はなかった。

実験 6

ヨウ素 (I に対して 1 当量) が実験 5 の $n\text{-BuSH}$ の代わりに使用された。この実験では、II がほぼ定量的に得られた。

この場合、 n -ヘプタンをベンゼンの代わりに溶媒として用いたが、反応生成物は変わらなかった。

また I_2 (I に対して 1/10 当量) がベンゼン溶媒で使われたが、 I_2 の紫色は消えなかった。

実験 7

I (7.5mmole) と I_2 (7.5mmole) を *n*-ヘプタン 50ml に溶して、その溶液を 60℃ で 1 時間加熱した。反応が進むにつれてヨウ素の紫色が減少してきた。その後、 SO_2 ガスの 16g を 60℃ で 1 時間かかつて通じた。この実験では、II は生成しなかつた。

実験 8

II (3.4mmol) をベンゼン 50ml に溶して、60℃ で 2 時間 SO_2 ガス 30g と O_2 を通じながら加熱したが、II は未反応で回収された。

実験 9-13

置換アゾ化合物が実験 1 の I の代わりに使われた。

実験 9 : III を実験 1 の I の代わりに用いた。

トリフェニルメチル-*p*-メトキシフェニルスルホン (XII)。

融点 157℃ (ベンゼンから再結晶)、~100%。 ν_{max}^{nujol} 1300、1130 cm^{-1} (ν_{SO_2})。NMR : τ (in CCl_4) ; 6.2 (メトキシ、一重項、3H)、2.3-3.4 (芳香核、多重項、19H)。元素分析値 : C、75.15 ; H、5.54 ; S、7.53 %。理論値 ($C_{26}H_{22}O_3S$) : C、75.34 ; H、5.35 ; S、7.74 %。

実験 10 : N を実験 1 の I の代わりに用いた。

トリフェニルメチル-*p*-クロルフエニルスルホン (XIII)。

融点 156℃ (ベンゼンから再結晶)、~100%。 ν_{max}^{nujol} 1304、1140 cm^{-1} (ν_{SO_2})。元素分析値 : C、72.39 ; H、4.77 ; S、7.11 ; Cl、8.43 %。理論値 ($C_{25}H_{19}ClO_2S$) : C、71.67 ; H、4.57 ; S、7.65 ; Cl、8.46 %。

実験 11 : V を実験 1 の I の代わりに用いた。この反応温度は 65℃ であつた。

トリフェニルメチル-*m*-ニトロフェニルスルホン (XIV)。

融点 152°C (ベンゼン-エーテル混合溶媒から再結晶)、 $\sim 100\%$ 。 $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}}$ 1305 、 1140 cm^{-1} (νSO_2)。元素分析値：C、 69.88 ；H、 4.54 ；S、 7.74 ；N、 3.14% 。理論値 ($\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NO}_4\text{S}$)：C、 69.91 ；H、 4.46 ；S、 7.47 ；N、 3.26% 。

実験 12： VI を実験 1 の I の代わりに用いた。

ジフェニル-*p*-アニシルメチルフェニルスルホン (XV)。

融点 151°C (ベンゼン-エーテル混合溶媒から再結晶)、 96% 。 $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}}$ 1300 、 1130 cm^{-1} (νSO_2)。NMR (*in* CCl_4)： τ 、 6.2 (メトキシ、一重項、 3H)。 $2.3-3.4$ (芳香核、多重項、 19H)。元素分析値：C、 75.71 ；H、 5.40 ；S、 7.93% 。理論値 ($\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$)：C、 75.34 ；H、 5.35 ；S、 7.74% 。

実験 13： VII を実験 1 の I の代わりに用いた。

ジフェニル-*p*-クロルフエニルメチルフェニルスルホン

(XVI)。融点 145°C (ベンゼン-エーテル混合溶媒から再結晶)、 99% 。 $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}}$ 1300 、 1130 cm^{-1} (νSO_2)。元素分析値：C、 72.07 ；H、 4.65 ；S、 7.80 ；Cl、 7.92% 。理論値 ($\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{ClO}_2\text{S}$)：C、 71.67 ；H、 4.57 ；S、 7.65 ；Cl、 8.46% 。

実験 14

III (6.3 mmole) と VII (6.3 mmole) をベンゼンの 85 ml に溶かして、その溶液を 60°C で 2 時間 SO_2 ガスの 24 g を通じつつ加熱した。XII、 67.4% (III に基づく収率) および XVI、 54.5% (VII に基づく収率) を単離し確認した。この実験での反応混合物をシリカゲルクロマトグラフィーにかけたが、交差化合物のスルホンは得られなかった。さらに、シリカゲル (Wakogel B-5) を使

つて薄層クロマトグラフィーにかけた（溶出剤にベンゼンを使用した）ところ、交差化合物のスポットは示さず、非交差化合物の二つのスポットを得えた。（XII ; $R_f = 0.45$ 、XVI ; $R_f = 0.55$ ）

実験 15

N (3.4 mmole) と VI (2.6 mmole) をベンゼン 40 ml に溶して、その溶液を 50℃ で 6 時間 SO₂ ガスの 66 g を通じつつ加熱した。薄層クロマトグラフィーとマススペクトル分析は交差化合物が存在しないことを示した。しかし、非交差化合物のスポット (XIII ; $R_f = 0.44$ 、XV ; $R_f = 0.30$) とマススペクトルのピークは見い出された。この薄層クロマトグラフィーの条件では、上記のスルホン化合物は対応するカルビノールに分解しなかつた。

実験 16

1-ジフェニルメチレン-4-トリチル-2, 5-シクロヘキサジエン⁵⁴⁾をベンゼンの 80 ml に溶してその溶液を 60℃ で 2 時間 SO₂ ガス 30 g を通じつつ加熱した。この反応混合物は、S テストがマイナスであつた。

実験 17 あるいは 18

実験 1 の I の代わりに VIII あるいは IX が使われた。各々の実験で XV あるいは XVI を単離し確認した。

トリフェニルメチル α -ナフチルスルホン (XV)。 融点 145℃ (ベンゼン-エーテル混合溶媒から再結晶)、56.5%。
 γ_{max}^{nujol} 1300、1125 cm^{-1} (γ_{SO_2})。 λ_{max}^{EtOH} 287 m μ ($\log \epsilon$ 3.82)。元素分析値：C、80.03；H、5.14；S、7.42%。理論値 (C₂₉H₂₂O₂S)：C、80.15；H、5.10；S、7.38%。

トリフェニルメチル β -ナフチルスルホン (XVI)。 融点 164.5℃ (ベンゼンから再結晶)、92.5%。
 γ_{max}^{nujol} 1300、

1125 cm^{-1} (ν SO₂)。λ_{max}^{EtOH} 260、267 cm^{-1} (各々の $\log \epsilon$ 3.72)。元素分析値：C、80.13；H、5.12；S、7.06%。理論値 (C₂₉H₂₂O₂S)：C、80.15；H、5.10；S、7.38%。

熱力学的測定

I (350 mg) を耐圧管に入れ、液体 SO₂ 7 ml に溶した。これと同じ溶液をいくつかつくり、それらの各々を 43.3℃ と 53.35℃ で一定時間加熱した。その後液体 SO₂ を完全に除去した各々をトルエン 10 ml に溶かして、未反応のアゾ化合物は加熱して発生する N₂ の体積の測定から決定された。

Ⅷ (300 mg) あるいはⅨ (300 mg) はベンゼンの 15 ml に溶かして、それらの分解速度は二つの異なる温度で発生する N₂ の時間の関数の関係から決定された。

第 4 節 総 括

- (1) フェニルアゾトリフェニルメタン (I) と SO₂ との反応によつて、トリフェニルメチルフェニルスルホンをほぼ定量的に生成する。この反応は I の分解速度の溶媒効果、交差反応、ラジカル捕捉剤の影響などから、原料のアゾ化合物のフェニル核と SO₂ の相互作用より成る特殊なかご内でのフェニルスルホニラジカルとトリフェニルメチルラジカルの分子内反応であることが決められた。
- (2) フェニルアゾトリフェニルメタンの SO₂ と O₂ の存在下の反応での *p*-ハイドロキシテトラフェニルメタンの生成は、トリフェニルメチルラジカルが SO₂ 系でトリフェニルメチルカチオンになり、系内のフェノールと反応したものと考えられた。

(3) トリフェニルメチルラジカル (π 性ラジカル) は SO_2 と反応しないが、電子供与性基あるいは電子受容性基を持つ置換フェニルラジカル (σ 性ラジカル) と反応してスルホニルラジカルを生成する。同様に、 σ 性ラジカルと考えられるナフチルラジカルは SO_2 と反応するが、 α -ナフチルラジカルは β -ナフチルラジカルに比して立体障害のため SO_2 との反応性が減少する。

第 4 章 の 引用 文 献

- 25) H. Takeuchi, T. Nagai and N. Tokura, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2375(1967).
- 26) A. Von Baeyer and V. Villiger Ber. Dtsch Chem. Ges. 36, 2789(1903).
- 27) D. B. Denny and N. F. Newman, J. Am. Chem. Soc., 89, 4692 (1967).
- 28) H. Wieland, E. Popper and H. Seefried, Ber. Dtsch Chem. Ges., 55, 1816(1922).
- 29) J. F. Grast and R. S. Cole, Tetrahedron Letters, 679(1963).
- 30) G. A. Russell and R. F. Bridger, ibid., 737(1963).
- 31) S. G. Cohen and C. H. Wang, J. Am. Chem. Soc., 75, 5504 (1953).
- 32) M. G. Alder and J. E. Leffler, ibid., 76, 1425(1954).
- 33) G. L. Davies, D. H. Hey and G. H. Williams, J. Chem. Soc., 4397(1956).
- 34) E. L. Eliel, M. Eberhardt and O. Simamura, Tetrahedron Letters, 749(1962).
- 35) R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 77, 2042(1955).
- 36) G. S. Hammond, J. N. Sen and C. E. Boozer, ibid., 77 3244 (1955).
- 37) B. C. Lamb, J. G. Pacific, J. Phys. Chem., 70, 314(1966).
- 38) L. C. Schroeter, Sulfur Dioxide, Pergamon Press, New York, 1966.
- 39) G. A. Russell and R. F. Bridger, J. Am. Chem. Soc., 85, 3765(1963).
- 40) M. Busch and R. Knoll. Ber. Dtsch Chem. Ges., 60, 2240(1927).
- 41) T. Nagai, T. Miyazaki and N. Tokura, J. Polymer Sci., B , 6, 345(1968).
- 42) F. C. Adam and S. I. Weissmaa, J. Am. Chem. Soc., 80, 2057

(1958).

- 43) M. Gomberg and L. H. Cone, Ber. Dtsch Chem. Ges., 37, 3538 (1904).
- 44) J. E. Bennett, B. Mile, and A. Thomass, Chem. Comm., 265 (1965).
- 45) E. Berliner, M. J. Quinn and P. J. Edgerton, J. Am. Chem. Soc., 72, 5305(1950).
- 46) M. Gomberg and A. Campbell, ibid., 20, 780(1898).
- 47) H. Wieland, A. Hintermaire and J. Dennstedt, Ann., 452, 1 (1927).
- 48) D. H. Hey and G. S. Misra, J. Chem. Soc., 1807(1947).
- 49) L. Gattermann, R. Ehrhardt and H. Maisch, Ber. Dtsch Chem. Ges., 23, 1199(1890).
- 50) H. Kauffmann and P. Pannwitz, ibid., 45, 767(1912).
- 51) A. Baeyer and Villiger, ibid., 36, 2774(1903).
- 52) M. Gomberg and L. H. Cone, ibid., 39, 3274(1906).
- 53) D. H. Hey, M. J. Perkins, and G. H. Williams, J. Chem. Soc., 110(1965).
- 54) M. Gomberg and L. H. Cone. Ber. Dtsch Chem. Ges., 37, 2033 (1904).

第 5 章 二酸化イオウ-酸素系におけるトリフェニルメチルラジカルのトリフェニルメチルカチオンへの変化

第 1 節 緒 言

フェニルアゾトリフェニルメタン (I) と SO_2 の反応で、トリフェニルメチルフェニルスルホン (II) をほぼ定量的に生成する。しかし、この反応系に O_2 が存在すると、パーハイドロキシテトラフェニルメタン (III) が生成し、II やビス-トリフェニルメチルパーオキサイド (IV) の生成は抑えられる。これらのことから、第 4 章第 2 節(2)での III の生成は SO_2 - O_2 系でトリフェニルメチルラジカル (トリチルラジカル) がトリチルカチオンになり、フェノールと反応したことによると考えた。

そこで本章ではこのことを確かめるため、I- SO_2 - O_2 系にフェノールを加え III の収率が増大するかどうかをみた。さらに、トリチルラジカル源に 1-ジフェニルメチレン-4-トリチル-2,5-ジクロヘキサジエン (Gomberg's trityl) (V) を用い、フェノールとの反応を行ない、III が生成するかどうかを検討した。

またこのような化学反応的証拠以外に、UV スペクトルと NMR スペクトルによる物理的手段で、 SO_2 - O_2 系においてトリチルラジカルのトリチルカチオンへの変化を確認し、その変化の理論的根拠について考察した。

さらに、この研究の際、V が酸で異性化する反応を見い出したので、この反応についても検討した。

第 2 節 結果および考察

(1) フェニルアゾトリフェニルメタン (I) とフェノールの反応における SO_2 - O_2 の影響。

第 4 章では、⁵⁵⁾I と SO_2 の反応で、トリフェニルメチルフェニルスルホン (II) をほぼ定量的に生成するが、この系に O_2 が存在すると、*p*-ハイドロキシテトラフェニルメタン (III) が生成し、ビス-トリフェニルメチルパーオキシド (IV) および II の生成が抑制されることを述べた。III の生成はトリチルカチオンとフェノールの反応によると考えられたので、I に対して 5 当量のフェノールを加えた実験 1 を行なつたところ、III の収率は 58% となりフェノールを加えない実験での III の収率 18~24% と比較してずいぶん増加した。そして実験 1 で O_2 が存在しない系では実験 2 のように III を生成することなく、II が得られた。これらの結果は、Scheme 5-1 のようにトリチルカチオンとフェノールの反応により、III が生成したことを示している。実際に、 Ph_3CCl と PhOH の反応で III がほぼ定量的に生成する。⁴⁰⁾

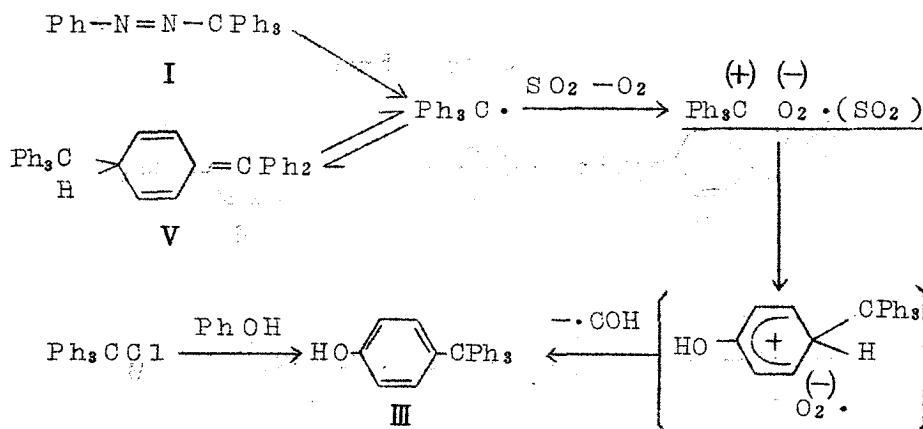
(2) 1-ジフェニルメチレン-4-トリチル-2,5-シクロヘキサジエン (V) とフェノールの反応における SO_2 - O_2 の影響

実験 3 のように、 SO_2 - O_2 系で V とフェノールが反応して III (52%) が生成する。しかし、実験 4 のように SO_2 が存在しない O_2 だけを導入した系では、IV (41%) と III (微量) が生成する。さらに、実験 3 から O_2 を抜いた系では、実験 5 のように *p*-ベンゾヒドリルテトラフェニルメタン (VI) (45%) と III が少量生成する。

これらの結果は、Scheme 5-1 のように、 SO_2 - O_2 系でトリチルラジカルがトリチルカチオンとなり、フェノールと反応し III となるこ

とを示す。

Scheme 5-1



(3) p-ベンズヒドリルテトラフェニルメタン (Ⅵ) の生成

実験 5 でⅥが生成するが、SO₂ が存在しない実験 6 でもⅥが生成する。また、フェノールの代わりに HCl を用いた実験 7 でもⅥが得られる。しかし、実験 6 のフェノールの代わりにエタノールあるいはトリエチルアミンを用いた実験 8 ではⅥは生成しない。

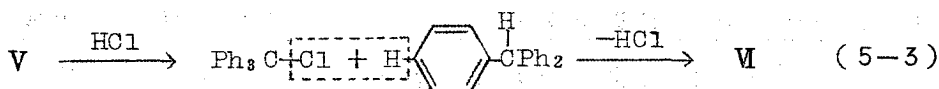
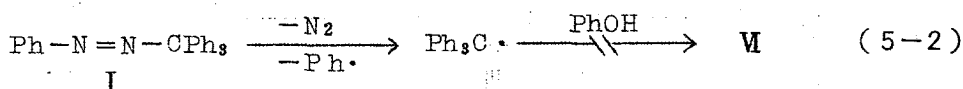
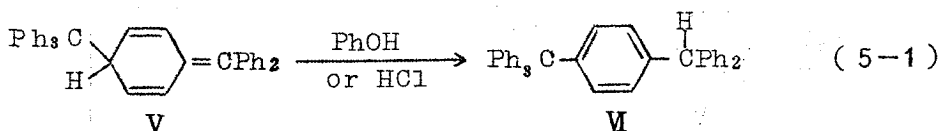
一方、Ⅵの生成がトリチルラジカルに特有な反応ならⅤの代わりにⅠを用いてもⅥの生成があるはずだが、(5-2) 式のようにⅥは得られない(実験 9)。このことから、Ⅵの生成はトリチルラジカルに特有な反応ではなく、Ⅴに特有な反応であると考えられる。

Ⅵの生成において、Ⅴが HCl でトリフェニルメタンとトリチルクロライドに分解して、(5-3) 式のようにしてⅥとなることも考えられる。Weickel⁵⁶⁾によると、トリフェニルメタンとトリチルクロライドから 6% の収率でⅥが生成することから、(5-3) 式のような反応機構を考えているが、6% という少い収率なので彼らも少し疑問を持っているようである。実験 10 で、実験 6 と同一条件でトリフェニルメタンとトリチルクロライドからⅥが得られな

つた。

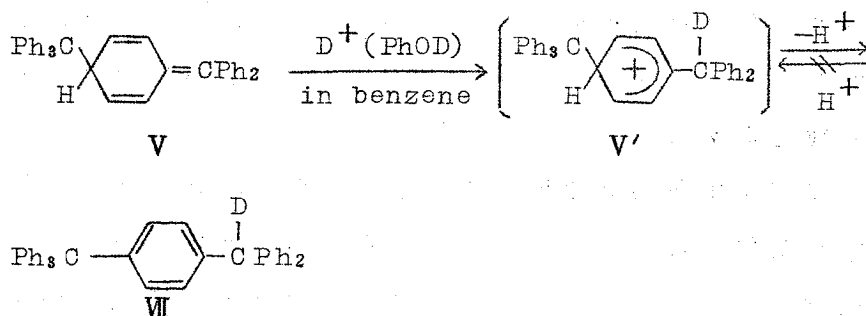
これらのことから考えて、V から VI の生成は (5-1) 式のような酸触媒による異性化反応と考えられる。

Scheme 5-2



さらに詳しく V から VI の生成機構を検討するため、実験 11 のように V とフェノール-*d* (69.0%) - フェノール (31.0%) を反応させたところ、VI のメチン水素が重水素に変わった *p*- (ベンズヒドリル- α -*d*) テトラフェニルメタン (VII) を得た。VII は IR スペクトル ($\nu_{\text{C-D}}$ 2330 cm^{-1}) およびマススペクトル (m/e ; 487, 410, 168) により確認した。この反応においては、VII : VI = 63.4 : 36.5 の割合で生成していることをマススペクトルの解析により求められた。フェノールの重水素の割合と生成物の重水素化合物の割合から、同位体効果 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.03$ が計算された。ただし、VI をフェノール-*d* と実験 11 の同条件で処理したが、VI のメチレン水素は重水素に変わらなかった (実験 12)。

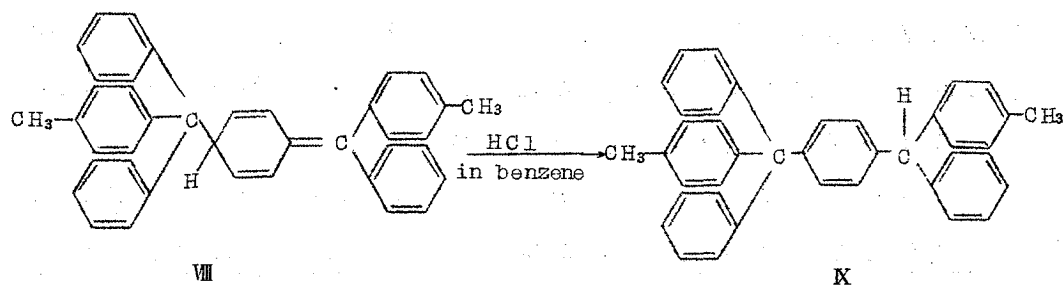
Scheme 5-3



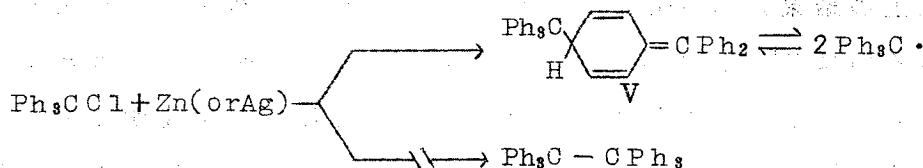
以上の結果から、Scheme 5-3 のように、**V** の末端メチレンに D^+ (あるいは H^+) が付加して **V'** のようなシクロヘキサジエニルカチオンとなり、 H^+ が脱離して **VII** (あるいは **VI**) を生成すると考えられる。同位体効果から、おそらく H^+ の脱離がこの反応の律速段階であると思われる。

V の代わりに 1-(フェニル-*p*-トリルメチレン)-4-(ジフェニル-*p*-トリルメチル)-2,5-シクロヘキサジエン (**VIII**) を合成して HCl と反応させたところ、同様に異性化が起つて α, α, α' -トリフェニル- α, α -ジトリル-*p*-キシレン (**IX**) を生成する (実験 13)。

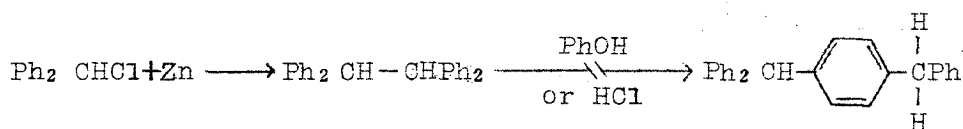
Scheme 5-4



Gomberg らによつてトリアリルクロルメタンを Zn や Ag で処理して得られる化合物はヘキサアリルエタンと考えられていたが最近 Lankamp 等⁵⁷⁾によりトリフェニルクロルメタンからはシクロヘキサジエン構造の V になることが報告されており、V や VIII が酸で異性化して安定な化合物 VI や IX (これらは白色でベンゼン中で還流しても何ら変化しない) になる事実からもヘキサアリルエタン構造と今迄考えられていたものはシクロヘキサジエン構造を持っていることを示している。



しかしジフェニルクロルメタンは Zn 粉末と処理すると 1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタンが生成する。このエタンは酸素などとは反応しない安定な化合物でそれゆゑ HCl やフェノールを加えても何ら変化しない (実験 14)。



このようなことから考えると Ph_3CCl と Zn の反応による V の生成は V が生成する前に $\text{Ph}_3\text{C}-\text{CPh}_3$ が前段階として初めに生成しこれは非常に不安定なためただちに $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ に解離し V と $\text{Ph}_3\text{C}\cdot$ の平衡反応に変わるものと予想される。

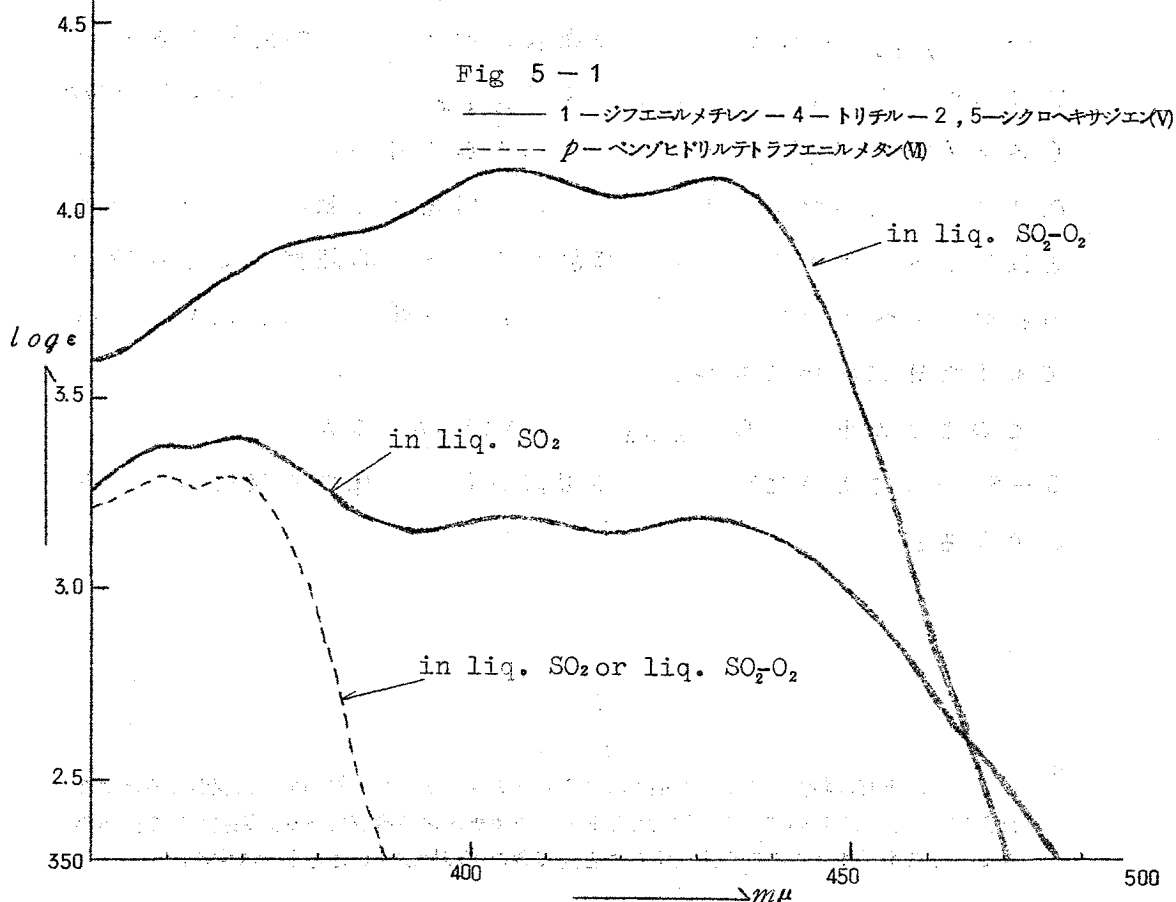
- (4) SO_2-O_2 系におけるトリチルラジカル・のトリチルカチオンへの変化の UV スペクトルおよび NMR スペクトルによる確認と理論的根拠。

液体 SO_2 中および液体 $\text{SO}_2 - \text{O}_2$ 系での V の UV スペクトルを測定したところ Table 5-1 のようになった。

Table 5-1

No.	$\log \epsilon$ in liq. SO_2				$\log \epsilon$ in liq. $\text{SO}_2 - \text{O}_2$		
	360 $m\mu$ max	368 $m\mu$ max	405 $m\mu$ max	434 $m\mu$ max	374 $m\mu$ shoulder	405 $m\mu$ max	434 $m\mu$ max
1	3.26	3.25	3.0	3.0	3.91	4.11	4.10
2	3.36	3.37	3.3	3.3	3.94	4.01	4.0
3	3.44	3.44	3.3	3.3			
平均	3.4	3.4	3.2	3.2	3.9	4.1	4.1

これを図示すると Fig. 5-1 のようである。



液体 SO_2 あるいは液体 SO_2-O_2 系いずれにおいても、トリチルラジカルに相当する吸収スペクトル⁵⁸⁾は現われない。液体 SO_2 中における $405\text{ m}\mu$ と $434\text{ m}\mu$ の $\log \epsilon$ の値は各々 3.2^* である。しかし、液体 SO_2-O_2 系のそれらの値は 4.1 である。トリチルカチオンの UV スペクトルはよく知られるところであり、次のようである。

トリチルクロライド ⁵⁹⁾	λ_{max}	$98\% \text{H}_2\text{SO}_4$	$430\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon 4.58$)
V	λ_{max}	H_3PO_4	$400, 440\text{ m}\mu$ (各々 $\log \epsilon 4.5$)
V	λ_{max}	POCl_3	$420, 440\text{ m}\mu$ (各々 $\log \epsilon 4.2$)

それ故、液体 SO_2-O_2 系での $405\text{ m}\mu$ と $434\text{ m}\mu$ のピークはトリチルカチオンの吸収に相当する。

一方、 $\lambda_{\text{max}}^{\text{SO}_2} 360, 368\text{ m}\mu$ の吸収は液体 SO_2 に特長的である。 VI のスペクトルも測定されたが、 $\lambda_{\text{max}}^{\text{SO}_2 \text{ or } \text{SO}_2-\text{O}_2} 360, 368\text{ m}\mu$ (各々 $\log \epsilon 3.3$) である。しかしながら、 VI の UV スペクトルが液体 SO_2-O_2 系でトリチルカチオンに相当する吸収は持たないことは、 VI がトリチルラジカルに解離しない化学的証拠とよく一致する。シクロヘキサン溶媒中では $360, 368\text{ m}\mu$ の吸収は V においても、また VI においても現われない。

このような事実から、 $\lambda_{\text{max}} 360, 368\text{ m}\mu$ の吸収は Scheme 5-5 の A のように、 V と SO_2 の電荷移動型錯体の吸収に帰すことができる。

* この吸収は非常にわずかの O_2 の混入によるトリチルカチオンに帰因する吸収か、あるいはまた液体 SO_2 中においてすでに生成したトリチルカチオンの吸収である。実験 5 で O_2 が存在しなくても約 10% の III が生成することは後者の可能性が高いことを意味する。

[illegible]

また、V の液体 $\text{SO}_2 - \text{O}_2$ 系中での NMR は (C) の状態のカチオンが 1-ジフエニルメチレン-2,5-シクロヘキサジエニルカチオンでなく芳香核プロトン (2.6-3.1 τ) のみを持つトリチルカチオンであることを示す。

$$\begin{array}{c} \text{SO}_2 - \text{O}_2 \\ \text{Ph}_3\text{C} \cdot \text{---} \left[\begin{array}{c} \text{---} \text{Ph}_3\text{C} \frac{(+)}{\text{O}_2} \cdot (n\text{SO}_2) \\ \text{---} \text{Ph}_3\text{C} \frac{(+)}{\text{SO}_2} \cdot (m\text{SO}_2) \end{array} \right. \\ \text{SO}_2 \end{array}$$

-67-

$$\begin{array}{c} (-) \\ \text{O}_2 \cdot \longleftrightarrow \text{SO}_2 \\ r_i \end{array} \quad E_1 = \sum_{i=1}^n \left\{ N(-e) \mu_{\text{SO}_2} \cos \theta_i / r_i^2 \right\} \quad (5-1)$$

$$\begin{array}{c} (-) \\ \text{SO}_2 \cdot \longleftrightarrow \text{SO}_2 \\ r_j \end{array} \quad E_2 = \sum_{j=1}^m \left\{ N(-e) \mu_{\text{SO}_2} \cos \theta_j / r_j^2 \right\} \quad (5-2)$$

e : 電子電荷 , μ_{SO_2} : SO_2 の双極子能率 (1.61 Debye)³⁾

r : 双極子とイオンの中心の間の距離。 θ : r と μ_{SO_2} の方向のなす角度。 N : アボガドロ数。

$(-)\text{SO}_2 \cdot$ は $(-)\text{O}_2 \cdot$ よりも立体的に大きいので、 r_i の値は r_j より小さい。

それゆえ、 $(-)\text{O}_2 \cdot$ と SO_2 との間の相互作用のエネルギーである E_1 は $(-)\text{SO}_2 \cdot$ と SO_2 との間の相互作用のエネルギーである E_2 より大きくなる。

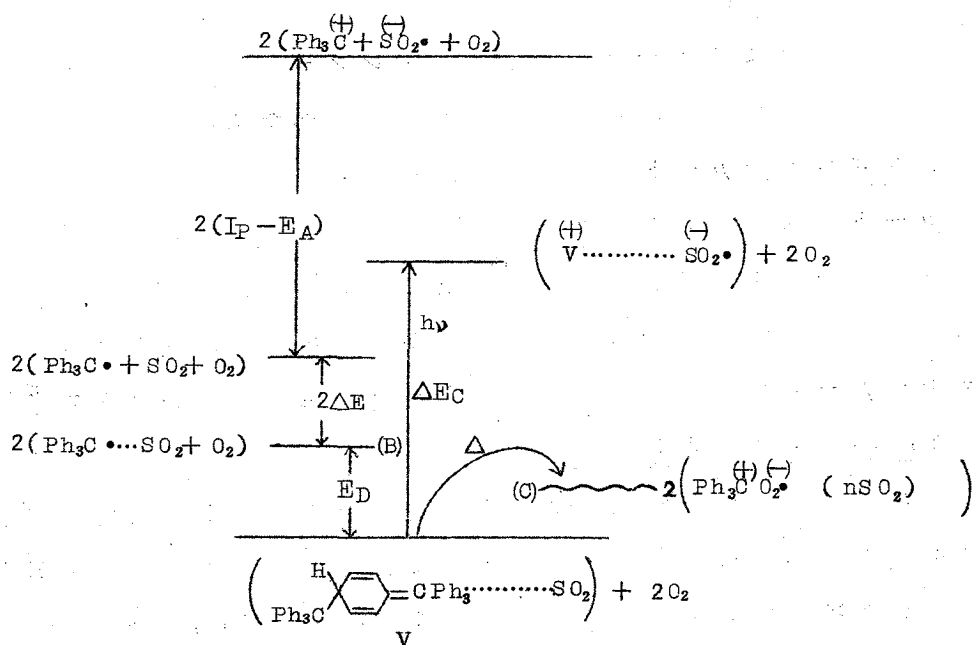
また、(0) と (I) の安定性の相異は $\text{Ph}_3\text{C}^{(+)}$ と $\text{O}_2^{(-)} \cdot$ によるクーロンエネルギー安定化が $\text{Ph}_3\text{C}^{(+)}$ と $\text{SO}_2^{(-)} \cdot$ によるクーロンエネルギー安定化より大きいことから起ると考えられる。

このように、立体的に小さい酸素対アニオンが生成することにより溶媒分子 (この場合は SO_2) の双極子との相互作用、ならびに対カチオン (この場合はトリチルカチオン) とのクーロン相互作用で安定化が起こり、前に述べた SO_2 と O_2 の電子親和力の違いによる酸素対アニオンの生成の困難さを十分に補償しうると考えることができる。

一般に、(0) のような電荷移動状態は電子供与体と受容体の電荷移動錯体が光吸収をした後溶媒分子が再配置して生じると考えられる。しかし、 SO_2 - O_2 系では上に記したように、立体的に小さい酸素対アニオンの対カチオンによるクーロン安定化と SO_2 分子の双極

子相互作用による溶媒効果により室温における熱振動エネルギーで電子移動反応が起こつたものと考えられる (Fig. 5-2)。

Fig. 5-2



E_D ; V のトリチルラジカルへの解離エネルギー, $11 \text{ Kcal/mole}^{61)}$

ΔE ; 電荷移動錯体生成による安定化エネルギー。 $^{62-63)}$

ΔE_C ; V と SO_2 の電荷移動錯体の励起エネルギー, 80 Kcal/mole

($360 \text{ m}\mu$ から計算する) 。

I_P ; トリチルラジカルのイオン化ポテンシャル,

$168 \text{ Kcal/einstein}^{64)}$

E_A ; SO_2 の電子親和力, $6 \text{ Kcal/mole}^{41)}$

第 3 節 実 験

物 質

液体 SO_2 は P_2O_5 で脱水後蒸留した。ベンゼンは常法で精製した。フェノールは市販品を用いた。フェニルアゾトリフェニルメタン (I) および 1-ジフェニルメチレン-4-トリチル-2,5-シクロヘキサジエン (V) は第 4 章で述べた方法で合成した。

ジフェニル-p-トリルクロルメタン。

p-トリルイル酸メチルエステルをフェニルマグネシウムブロマイドとエーテル中で反応させた。⁶⁵⁾ 反応混合物は NH_4Cl 水溶液で処理し、水で洗い、 Na_2SO_4 で乾燥後、乾燥 HCl ガスを導入してジフェニル-p-トリルクロルメタンに変えた。融点 $98-99^\circ\text{C}$ 。⁶⁵⁾

1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタン。

ベンゾヒドロール (0.32 mole) をトルエン (150 ml) に溶し、チオニルクロライド (0.34 mole) を加え 2 時間還流し、減圧蒸留によりベンズヒドリルクロライド ($161-162^\circ\text{C}$, 13 mm Hg) を得た。⁶⁶⁾ このベンズヒドリルクロライド (50 mmole) をベンゼン 5.0 ml に溶し、Zn 粉末 (0.3 mole) を加え攪拌しながら 80°C で 30 分加熱した。その後熱時ろ過し、ろ液を濃縮し、ベンゼン-石油エーテル混合溶媒から再結晶して 1, 1, 2, 2-テトラフェニルエタンを得た, 32%, 融点 210°C ⁶⁷⁾, NMR: τ ; 2.5-3.2 (芳香核、多重項, 20H), 5.25 (メチン、一重項, 2H)。

実 験 1

I (4.7 mmole) とフェノール (23.5 mmole) を 9.5 ml のベンゼンに溶して、 60°C で 2 時間 70 g の SO_2 ガスと O_2 を通じつつ攪拌して加熱した。その後、ベンゼンを減圧で除いて、残渣をベンゼンを溶出剤としてシリカゲルクロマトグラフィーにかけた。そして、

次の化合物を単離した。

p-ハイドロキシテトラフェニルメタン(Ⅲ)(58%)を標品との混融とIRスペクトルの比較で確認した。

実験 2

I(8.6 mmole)とフェノール(43 mmole)を60 mlのベンゼンに溶し、60℃で2時間30 gのSO₂ガスを通じつつ加熱した。ベンゼンを減圧で除去し、残査をメタノール-エーテル混合溶媒から再結晶してトリフェニルメチルフェニルエーテル(Ⅱ)を55%の収率で単離し、標品との混融とIRスペクトルの比較で確認した。

実験 3

V(4.7 mmole)とフェノール(47 mmole)を65 mlのベンゼンに溶して、60℃で2時間32 gのSO₂ガスとO₂を通じつつ攪拌して加熱した。ベンゼンを減圧で除去後、*p*-ハイドロキシテトラフェニルメタン(Ⅲ)(52%)を前に記したようにして確認した。

実験 4

この実験では、SO₂が実験3から除去された。ベンゼンを減圧で除去して、溶出剤にベンゼン-石油エーテルの混合溶媒を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけ、Ⅲ(3%)とビス-トリチルパーオキサイド(Ⅳ)(41%)を単離し前述のようにして確認した。

実験 5

この実験では、実験3のO₂の代わりにA_Tガスを用いた。反応混合物のベンゼンを減圧で除去後、石油エーテル-ベンゼン混合溶媒を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけて次の化合物を単離し確認した。Ⅲ(11%)を前述のようにして確認し

た。

p-ベンズヒドリルトetraフェニルメタン (V)。

融点 $225-226^{\circ}\text{C}^{58)}$ (ベンゼン-酢酸混合溶媒から再結晶), 45%, $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} 2880\text{cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C-H}}$), $\lambda_{\text{max}}^{\text{cyclohexane}} 263\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 3.11$), Shoulder; $255\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 3.15$), $269\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 2.99$) および $272\text{m}\mu$ ($\log \epsilon 2.67$). NMR: τ ; 2.6-3.1 (芳香核, 多重項, 29H), 4.6 (メチン, 一重項, 1H)。マズスペクトル: m/e ; 486, 409, 243, 167。元素分析値: C, 93.71; H, 6.41%。理論値 ($\text{C}_{38}\text{H}_{30}$): C, 93.79; H, 6.21%。

トリフェニルメタン。

融点 92°C (メタノールから再結晶), 6%, 標品との混融と IR スペクトルの比較により確認した。

実験 6

この実験では実験3の SO_2 と O_2 の代わりに Ar ガスを用いた。その結果、前述のようにして III (3%), トリフェニルメタン (3%) および VI (68%) を確認した。また、トリフェニルカルビノール (5%) を標品との混融と IR スペクトルの比較によつて確認した。

実験 7

V (2.9 mmole) を HCl ガスを飽和した 15 ml のベンゼンに溶して室温で 30 分間放置すると脱色した。その後ベンゼンを減圧で除去して、残渣に 25 ml のエーテルを加え VI (82%) を沈殿させて、前述のようにして確認した。

実験 8

実験6のフェノールの代わりにエタノール (90 mmole) あるいはトリエチルアミン (45 mmole) を用いたが、VI の生成は見ら

れなかつた。

実験 9

実験 6 の V の代わりに I を用いたが、VI は全く得られなかつた。

実験 10

トリフェニルメタン (10 mmole) とトリチルクロライド (10 mmole) を 70 ml のベンゼンに溶し、60℃で2時間加熱したが、VI は得られなかつた。

実験 11

重水 10 ml (0.5 mole) とフェノール (37 mmole) を 90℃で約2時間加熱処理したフェノール⁶⁸⁾ (マススペクトルの解析から PhOD/PhOH=69.0/31.0) と V (4.2 mmole) を A_r ガスで置換したベンゼン 20 ml に溶して、60℃で2時間加熱した。ベンゼンを減圧で除去して、残渣にエーテル 10 ml を加え沈澱させて、ベンゼン-石油エーテル混合溶媒から再結晶させて精製した。この物質は次に示すような理由から、VI および VII のメチン水素が重水素に変わつた *p*- (ベンゾヒドリル- α -*d*) テトラフェニルメタン (VII) の混合物である。

IR: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 2880 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$), $\nu_{\text{max}}^{\text{nujol}}$ 2330 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-D}}$).
マススペクトル: m/e ; 487, 410, 168 に VII に相当するピーク, 486, 409, 167 に VI に相当するピークを示し分子量のピークの相対強度の関係から、VI 36.6% と VII 63.4% の混合物である。

実験 12

V (0.8 mmole) と実験 11 に使用したのと同じ割合で PhOD の入つたフェノール (8 mmole) をベンゼン 5 ml に溶し、60℃で2時間加熱し、その後ベンゼンを減圧で除去し、少量のエーテルを加えて沈澱させた物質をマススペクトルで分析したところ、VI に相当

するピークのみを示し、VIIはまったく生成していなかった。

実験 1 3

ジフェニル-*p*-トリルクロルメタン (13 mmole) をベンゼン 30 ml に溶し、Zn 粉末 (0.14 mole) を Ar 置換のもとで加え、約 30 分室温で攪拌して、1-(フェニル-*p*-トリルメチレン)-4-(ジフェニル-*p*-トリルメチル)-2,5-シクロヘキサジエン (VIII) に変え、このベンゼン溶液を Ar 気流中でろ過した。ろ液に乾燥 HCl ガスを導入し室温で 30 分放置するとラジガルの橙色は脱色した。その後、溶媒を減圧で除去した残渣をベンゼン-石油エーテル混合溶媒を溶出剤としてシリカゲルクロマトグラフィーにかけ、次の化合物を単離し確認した。

α, α, α' -トリフェニル- α, α' -ジトリル-*p*-キシレン (K)。

融点 143-160°C, 42%, NMR: τ ; 2.5-3.7 (芳香核、多重項, 27H), 4.6 (メチン, 一重項, 1H), 7.7 (メチル, 一重項, 6H)。マススペクトル: m/e; 514, 437, 257, 181。

実験 1 4

1, 1, 2, 2-テトラフェニルメタン (3 mmole) をベンゼン 50 ml に溶し、乾燥 HCl ガスを飽和させ一日放置した。その後、溶媒を減圧で除去したが、1, 1, 2, 2-テトラフェニルメタンは未反応で回収された。また、1, 1, 2, 2-テトラフェニルメタン (3 mmole) とフェノール (24 mmole) をベンゼン 16 ml に加えて、60°C で 2 時間加熱したが、やはり全然反応は起こらなかった。

UV および NMR スペクトルの測定。

液体 SO₂ に溶解した O₂ は次の方法により除去された；脱水後蒸留した SO₂ は液体 N₂ で凍結させてから、約 10⁻³ mmHg の減圧

にしてから室温にまで温めて溶解させ Ar ガスで置換した。この操作を 6 回くり返した。このようにして、脱気した液体 SO_2 を UV あるいは NMR スペクトルの室温での測定に使用した。

第 4 節 総 括

- (1) フェニルアゾトリフェニルメタン (I) あるいは 1-ジフェニルメチレン-4-トリチル-2,5-シクロヘキサジエン (V) をトリチルラジカル源として SO_2-O_2 系で反応させると、*p*-ハイドロキシテトラフェニルメタン (III) が生成する。この反応で、トリチルラジカルが SO_2-O_2 系で一電子移動を起してトリチルカチオンに変化すると考えられた。事実、UV スペクトルと NMR スペクトルから、 SO_2-O_2 系でトリチルラジカルが室温でトリチルカチオンに変化することを示した。
- (2) SO_2-O_2 系で、トリチルラジカルがトリチルカチオンに室温で熱的に変化することは、立体的に小さい酸素対アニオンが溶媒として用いた SO_2 分子との双極子相互作用による安定化および酸素対アニオンのトリチル対カチオンによるクーロン安定化が起こるためであると考えられる。このように光照射を必要としないで熱的に一電子移動が起こることは、非常に興味のあるところであり、高分子の重合反応その他への応用が考えられる。
- (3) V が酸 (フェノールあるいは HCl) で異性化して、*p*-ベンズヒドリルテトラフェニルメタン (VI) になる反応機構を決定した。この反応からも、Gomberg によつて初めて合成された Gomberg's trityl はヘキサフェニルエタン構造でなく、シクロヘキサジエン骨格を持つた V であることを強力に支持している。

第 5 章 の 引用 文 献

- 55) H. Takeuchi, T. Nagai and N. Tokura, Tetrahedron, 25, 2987 (1969).
- 56) W. Schlenk, T. Weickel and A. Herzenstein, Ann. 372, 1(1910).
- 57) H. Lankamp, W. Th. Nauta and C. MacLean, Tetrahedron Letters, 249(1968).
- 58) W. Theilacker and M. L. W. Ewald, Ann., 594, 214(1955).
- 59) A. G. Evans, J. A. G. Jones and G. O. Osborne, J. Chem. Soc., 383(1954).
- 60) T. L. Chu and S. I. Weissman, J. Chem. Phys., 22, 21(1954).
- 61) K. Ziegler and L. Ewald, Ann., 473, 163(1929).
- 62) R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 74, 811(1952).
- 63) K. Fukui, A. Imamura, T. Yonezawa and C. Nagata, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1076(1961).
- 64) 小林道夫、遊離基の化学、8頁、南江堂、東京 (1967).
- 65) A. Bistrzycki and J. Gyr, Ber. Dtsch Chem. Ges., 37, 655 (1904).
- 66) H. Gilman and J. E. Kirby, J. Am. Chem. Soc., 48, 1733 (1926).
- 67) F. C. Whitmore and E. N. Thurman, ibid., 51, 1491(1929).
- 68) W. Williams, R. Hofstadter and R. C. Herman, J. Chem. Phys. 7, 802(1939).

第 6 章 結 語

第 2 章では、アントラセン-BPO-SO₂系の反応により、スルホン化合物の生成におよぼす芳香族化合物（ベンゼン，アントラセン）と SO₂ の相互作用の影響を検討した。一般に、ラジカル反応は活性化エネルギーの低い反応が競争して起こることが多く、それゆえラジカル反応に電荷移動の効果が新しく加われば、反応の方向性が大きく変わることが期待される。

第 3 章では、アントラセンと BPO の反応で SO₂ が存在すると SO₂ の電子受容性のため芳香核の電子の局在化を経て進行する芳香核へのラジカルの付加反応が促進されることを述べた。このような SO₂ の作用は、多くの芳香核へのラジカルの付加反応を速めることが予想され、興味深い。また、SO₂ は π 性ラジカルとは反応しないが、 σ 性ラジカルと反応してスルホニルラジカルを生成する。これはやはり、SO₂ の電子受容性に基づくことによると考えられる。このような SO₂ のラジカル反応性を利用すれば、ラジカル反応によるスルホン化合物の合成ならびに生成機構の考察に非常に有意義であると思われる。

第 4 章では、フェニルアゾトリフェニルメタンと SO₂ の反応によるトリフェニルメチルフェニルスルホンがほぼ定量的に生成する反応を見い出し、この反応機構を詳しく検討した。そして、この反応を多くのアリルアゾトリフェニルメタンに応用した。これらの一連の反応は第 3 章の SO₂ のラジカル反応性を有効に利用したよい例である。

第 5 章では、SO₂-O₂系において室温でトリチルラジカルがトリチルカチオンに熱的に一電子移動を起こすことを化学反応性およ

びUVスペクトルとNMRスペクトルにより見出し、その理論的根拠を考察した。この反応は光照射を必要とせず、重合反応その他への応用が考えられ非常に興味を与える。最後に、Gomberg's tritylの酸触媒による異性化反応を見出してその機構を検討した。この反応からも、Gomberg's trityl はヘキサフエニルエタン構造でなくてシクロヘキサジエン骨格を持つていることを強力に支持している。

以上本研究がラジカル反応の将来の研究にいささかでも寄与出来れば幸いである。

終りにのぞみ本研究を行なうにあたり終始御懇切な御指導を賜った大阪大学工学部教授 戸倉仁一郎先生および大阪大学工学部助教授 永井 利一先生に謹しんで深謝致します。