The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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 …… 13

第 4 節　総　　括 …… 19

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 …… 21

第 1 節　緒　　言 …… 21

第 2 節　実　　験 …… 21

第 3 節　結果および考察 …… 25

第 4 節　総　　括 …… 34

第 4 章　フエニルアゾトリフエニルメタンおよびナフチルアゾトリ
フエニルメタン誘導体と二酸化イオウとの反応 …… 36

第 1 節　緒　　言 …… 36

第 2 節　結果および考察 …… 37

第 3 節　実　　験 …… 46

第 4 節　総　　括 …… 55

第 5 章　二酸化イオウ――酸素系におけるトリフエニルメチルラジカルのトリフエ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づき、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]やフエニルラジカル[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影響するかである。(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の電子受容性に基ずき、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. Fraday 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).

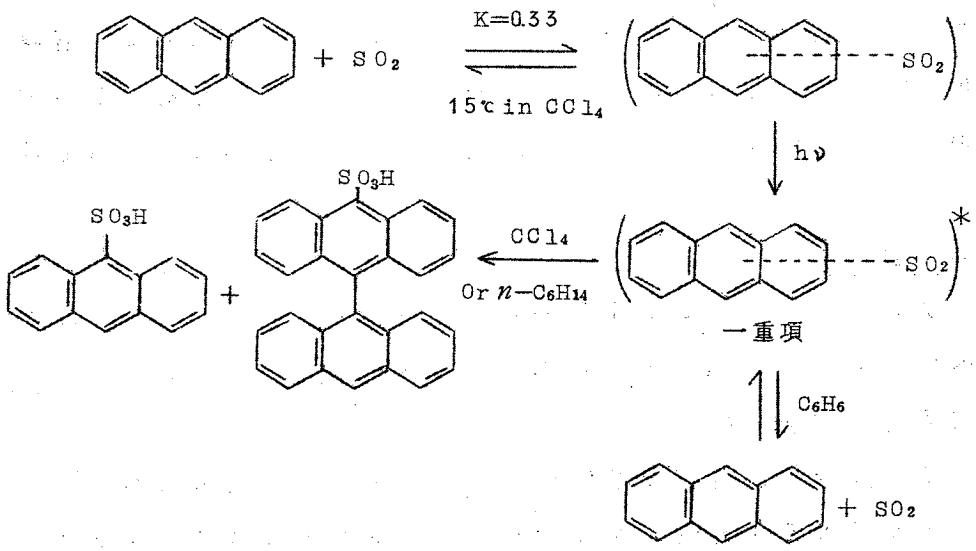
8) J. M. Squire and W. A. Waters, J. Chem. Soc., 2068(1962).

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、n ―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つた。

第 2 節　実　　験

物　　質

アントラセンはクロマトグラフイーで精製し、融点 215－215.5℃のものを使用した。液体 SO_2は P_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イ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1ℓ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℃あるいは90℃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℃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。残査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。

残査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査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－アンスロニルフエニルスルホン（I）（6.7％）とオリゴマーII *b*（4.3 *g*）を順次溶出させた。

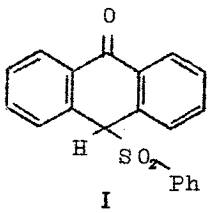
ジフエニルジスルホン。[8] 融点190℃（四塩化炭素から再結

* 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)。ν_{max}^{nujol} 1350、1140 cm^{-1} (νSO_2)。λ_{max}^{MeOH} 240 $m\mu$[9] ($log\varepsilon$ 4.12)。元素分析値：C,51.00;H,3.31%。理論値($C_{12}H_{10}O_4S_2$)：C,51.05;H,3.57%。

アントラキノン(Ⅲ)．融点280－281℃。標品[10]との混融、IRの一致で確認。

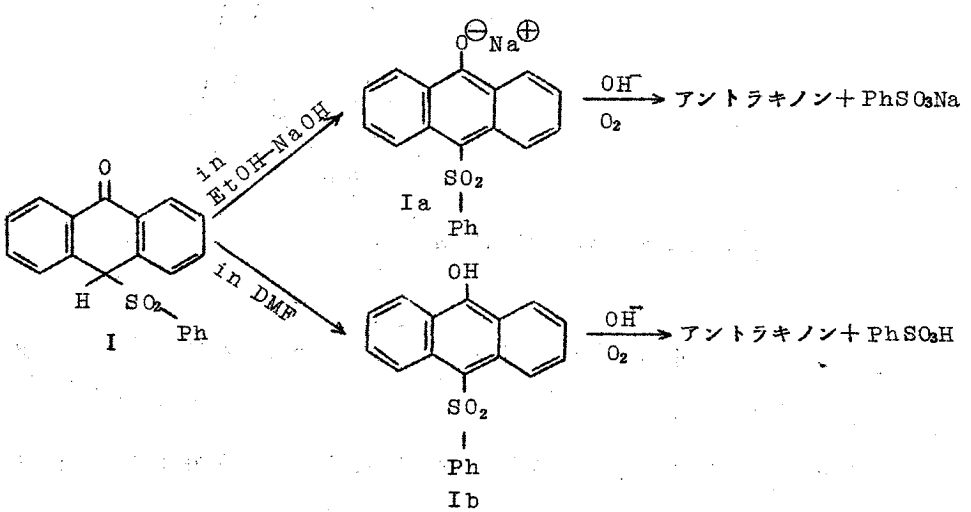
9－アンスロニルフエニルスルホン(Ⅰ)．融点216℃(四塩化炭素から再結晶)。ν_{max}^{nujol} 1310、1140 cm^{-1} (νSO_2)、1660 cm^{-1} ($\nu C=O$)。λ_{max}^{EtOH} 267 $m\mu$ ($log\varepsilon$ 4.14)。



元素分析値：C,71.80;H,4.16;S,9.64%。理論値($C_{20}H_{14}O_3S$)：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)。

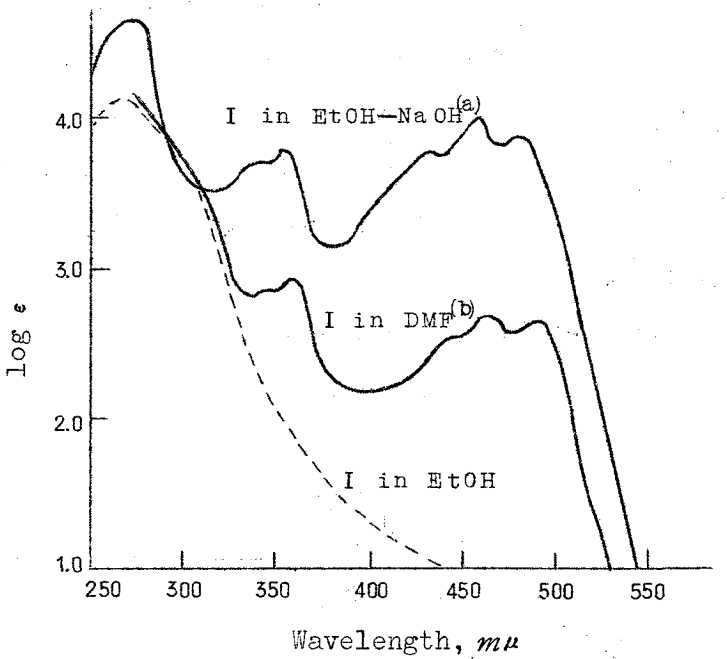
IはScheme 2－2に示したごとく異性化した。

Scheme 2－2



EaOH—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。

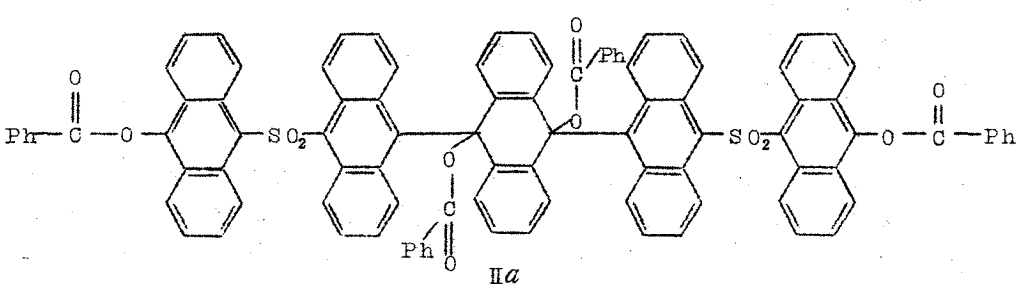
<u>オリゴマー</u>. II a およびII b はクロマトグラフイーの下層および上層より得られたものであり、それぞれ四塩化炭素およびアセトンに溶し、メタノールに加えて再沈殿させて精製した。各々の化合物は再びシリカゲルクロマトグラフイーにかけてもIRスペク

トルは変わらなかつた。

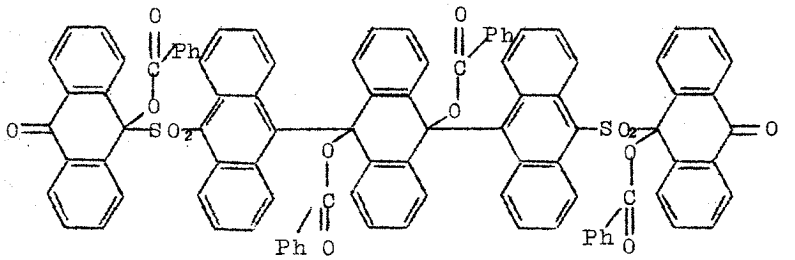
融点Ⅱa 216－217℃、Ⅱb 240－243℃。両化合物のＩＲスペクトルは γ_{max}^{nujol} 1310、1150 cm^{-1}（γSO_2）、1730 cm^{-1}（γ c=0）および1660 cm^{-1}（γ c=0 of quinone）しかし1660 cm^{-1}の吸収はⅡaでは非常に弱かつた。$\lambda_{max}^{dioxane}$ of Ⅱa：258.5 $m\mu$（$\log\varepsilon$ 5.36）、360（4.32）、378（4.45）および399（4.46）。$\lambda_{max}^{dioxane}$ of Ⅱb：259 $m\mu$（$\log\varepsilon$ 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1－4τ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：Ⅱa：C，79.00，H，4.41；S，4.26％。理論値（$C_{98}H_{60}O_{12}S_2$）：C，78.80；H，4.05；S，4.29％。Ⅱb：C，77.44；H，3.86；S，4.95％。理論値（$C_{98}H_{60}O_{14}S_2$）：C，77.15；H，3.96；S，4.20％。分子量：Ⅱa 1350（理論値1493）、Ⅱb 1620（理論値1525）。

これらの化合物は $NaOH$—H_2O—$MeOH$－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ＩＲスペクトルの比較により確認した。そしてケン化価は399（Ⅱa）と404（Ⅱb）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。



Ⅱa



IIb

実　験　2

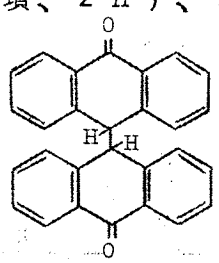
スルホン化合物の生成がベンゼンとSO_2との相互作用*により抑制されるかどうかを検討するため、実験1のn－ヘプタンの代わりにベンゼンを溶媒として用い、80℃で14時間反応させた。

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℃、少量。標品とのＩＲスペクトルの一致および混融で確認。

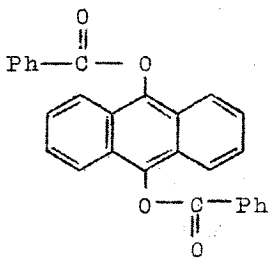
9，9′－ジアンスロン（Ⅳ）。融点266℃（アセトンから再結晶），32.6％。NMR（*in* $CDCl_3$）：τ；5.32（メチン、一重項、2H）、2.1－3.4（芳香核、多重項、16H）。別法合成[11]したものとの混融とＩＲスペクトルの一致で確認。



Ⅳ

*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）、11.3％。ν_{max}^{nujol} 1720 cm^{-1}（ν c=o）、1240、1060および1080 cm^{-1}（ν c—o）。λ_{max}^{MeOH} 229、254、371および392 $m\mu$（$log\ \varepsilon$ 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（$C_{28}H_{18}O_2$）：C，80.37；H，4.34％。



V

実験2では、スルホン化合物は得られずフエ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－アンスロニルフエニルスルホン（I）はアンスロニルスルホニルラジカルよりはむしろ、フエ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％）、およびジフエニルジスルホン（2.3％）。

安息香酸フエニル。　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。

ジフエニルジスルフイド。　融点57－58℃、6.2％。λ_{max}^{MeOH} 240 $m\mu$（$log\ \varepsilon$ 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（$C_{12}H_{10}S_2$）：C，66.11；H，4.62％。

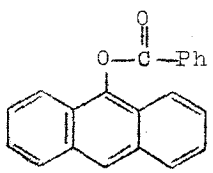
実験3では、ジフエニルジスルホン、ベンゼンスルホン酸、およびジフエニルジスルフイドのようなフエニルスルホニルラジカルからの生成物の収率は、実験1でのそれよりずつと多かつた。

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。

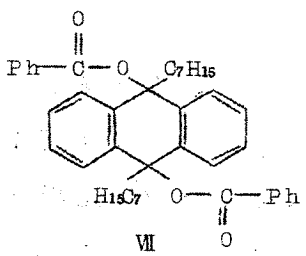
ベンゼン（28.8％）、安息香酸（33.4％）、アントラキノン（1.3％）、および9，9'-ジアンスロン（微量）。

9－ベンゾイルオキシアントラセン（Ⅵ）。融点166－167℃、3.7％。ν_{max}^{nujol} 1730 cm^{-1}（ν c=0）、1250および1090 cm^{-1}（ν c－0）。λ_{max}^{EtOH} 254、347、364および384 $m\mu$（$log\ \varepsilon$ 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（$C_{21}H_{14}O_2$）：C，84.54；H，4.73％。



Ⅵ

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）。



Ⅶ

不定形液体状態、約10℃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イーで繰り返し精製した。ν_{max} 2900、1450 cm^{-1}（νCH_2）、1380 cm^{-1}（νCH_3）、1710 cm^{-1}（ν c=0）、1260および1090 cm^{-1}（ν c－0）。$\lambda_{max}^{n\text{-}heptane}$ 231、253 $m\mu$

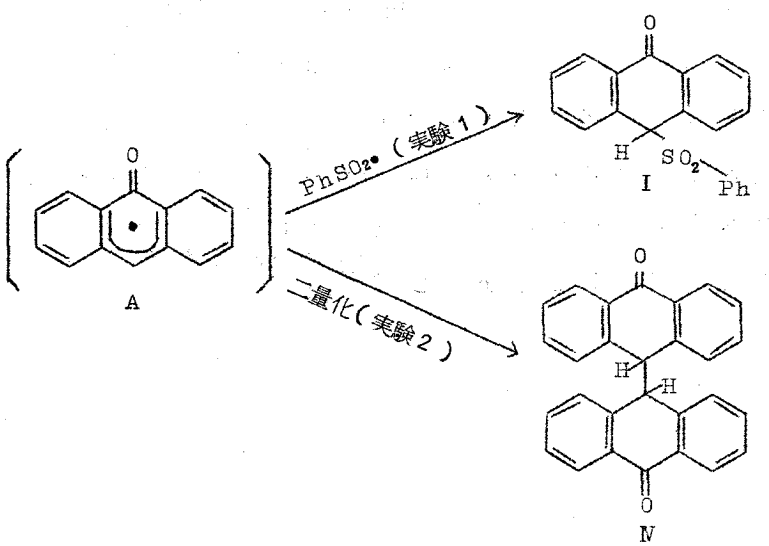
（$log\ \varepsilon$ 4.66、4.52）、NMR（*in* CCl_4）：τ；9.10（メチル）、8.75（メチレンとメチン）および2.65（芳香核）に幅広いピークの中心を持ちこれらの面積比は1.0：1.2：1.2。この相対面積比から、C_7H_{15}基は*n*－ヘプチルでなく、分枝したヘプチル基である。しかしその基の微細構造は明確でない。元素分析値：C，81.83；H，8.11％。理論値（$C_{42}H_{48}O_4$）：C，81.78；H，7.84％。分子量；640（理論値619）。

第3節　結果および考察

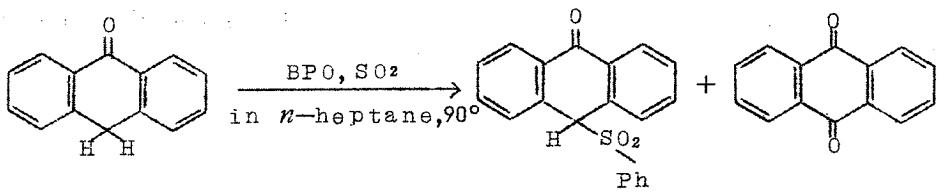
(1) 9－アンスロニルフエニルスルホン（I）の生成

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（IV）の生成にとつて変る。

Scheme 2—3



また、アンスロン（10mmole）—BPO（50mmole）—n—ヘプタン（200mℓ）の系にSO_2ガス90gを通じつつ90℃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。



I　　Ⅲ
5.6%　　24.1%

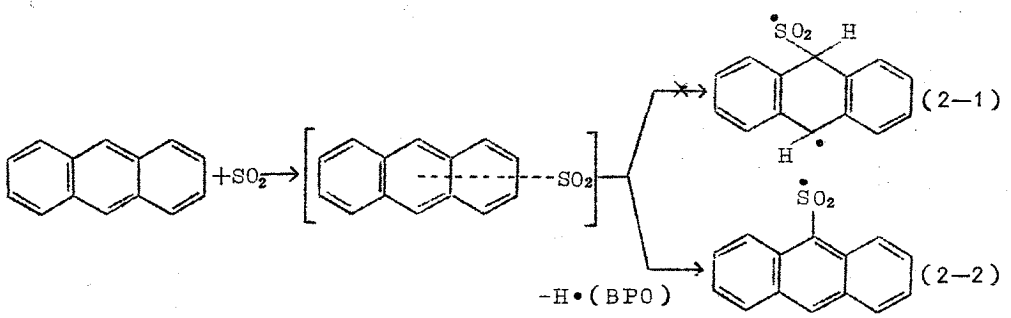
また、さらに実験1の系よりアントラセンを抜いた実験3では、$PhSO_2$・からの生成物を多量に与える。

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エ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）とフエ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

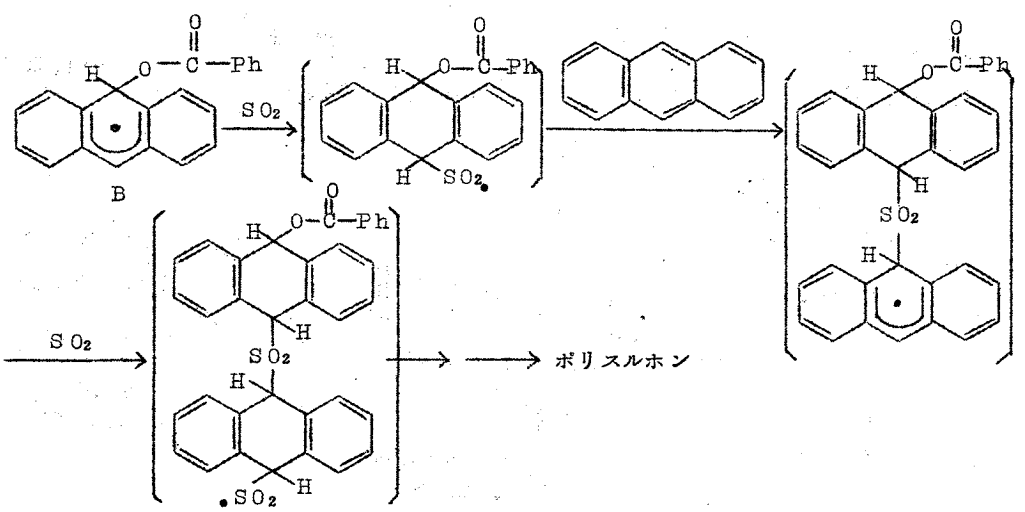
アントラセンスルホン（Ⅱa、Ⅱb）の生成機構を検討するため、実験1に使用したBPOを1/100量にした実験を行なつたところ、反応に用いたアントラセンはほぼ全量未反応で回収された。この事実は、アントラセンが式（2－1）のようにSO_2と反応するのではなく、式（2－2）のようにBPOによる水素引抜反応で生成したアンスリルラジカルがSO_2と反応して、アンスリルスルホニルラジカルを生成することを示している。

Scheme 2－4



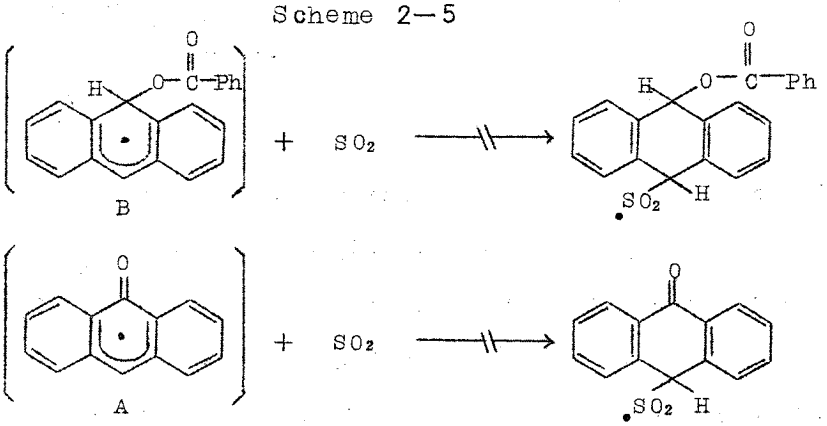
アントラセンスルホンの生成がアントラセン－SO_2電荷移動型錯体を経ていることは、ベンゼン溶媒を用いた実験2ではアントラセンのスルホン化合物の生成がなかつたことから支持される。

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。



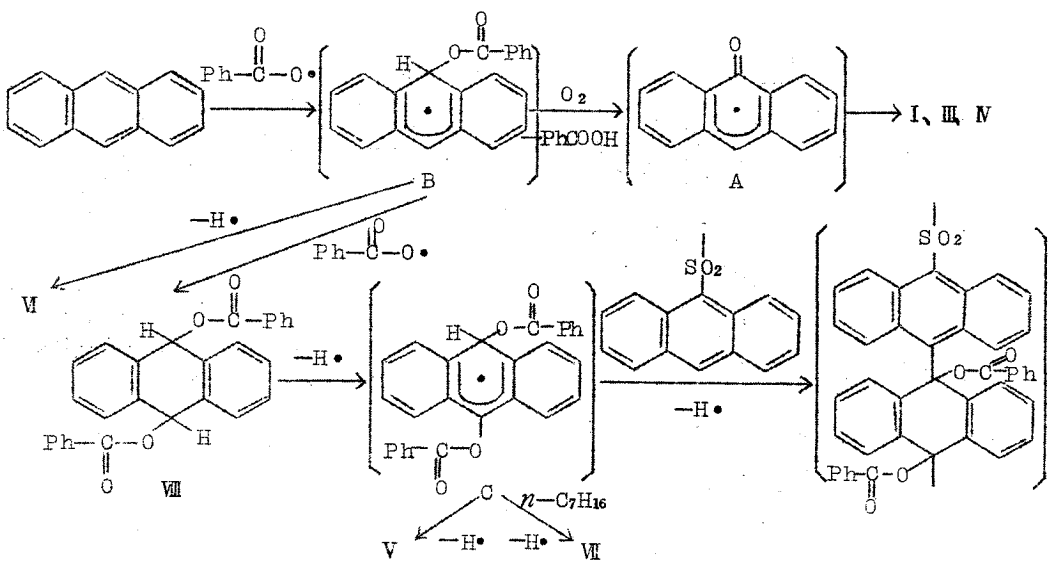
しかし、少量の BPO とアントラセンの反応でアントラセンのスルホン化合物の生成がないことは、Bのタンプのラジカルが SO_2 と反応しないことを意味する。このことは、Iの生成においてもアンスロニルラジカルが SO_2 と反応したのではないということから支持される。

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（VIII）が関係していることを示している。

Scheme 2—6

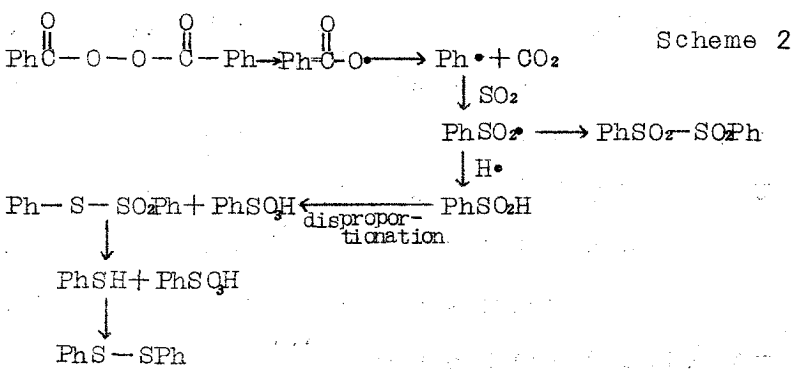


Ⅷより脱水素反応で、9－ヒドロ－9，10－ジベンゾイルオキシアンスリルラジカル（C）が生じ、このラジカルがアントラセンスルホンの生成に関与しているものと考えられる。このことはⅤおよびⅦの生成から支持される。

(3) フエニルスルホニルラジカルの生成

(a) ベンゼン－SO_2相互作用。実験1では、$PhSO_2$・の収率はⅠ、ジフエ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ではベンゼンスルフオ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SO_2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－SO_2相互作用で Ph・ とSO_2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－SO_2相互作用。実験1からアントラセンを抜いた実験3では、ジフエニルジスルフイドの生成機構は Scheme 2－7 のように考えられるので、$PhSO_2$・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－SO_2相互作用で$PhSO_2$・の生成が抑制されたものと考えられる。この場合、フエ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でフエ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、フエ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－SO_2相互作用が関係していると考えられる。



Scheme 2－7

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エ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（Ar•）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

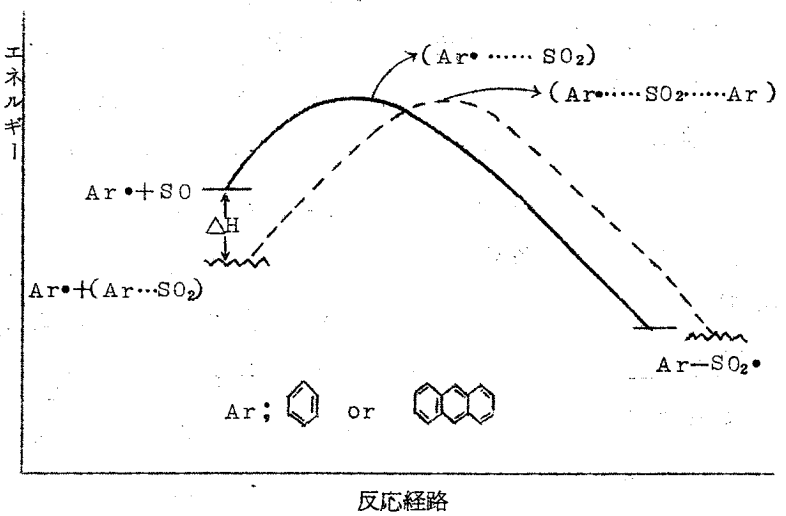
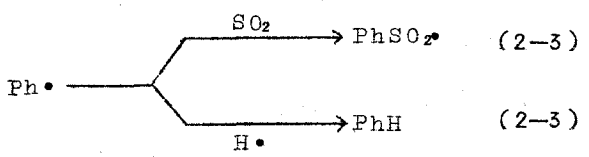


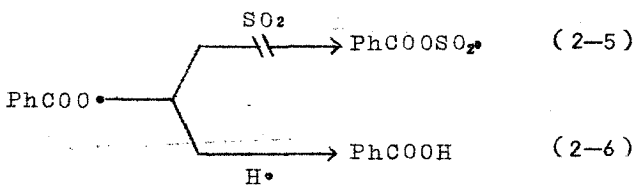
Fig. 2—2 のように、Ar•（アンスリルラジカルあるいはフエニルラジカル）とSO_2の反応においてベンゼンあるいはアントラセンが存在すると、原系が芳香族化合物とSO_2の相互作用（アントラセン－SO_2の電荷移動型錯体生成の△H＝－4.8 Kcal/mole[2]、ベンゼン－SO_2では△H＝－1.03 Kcal/mole[1]）で安定化するが、遷移状態ではPh•とSO_2は原系で離れていたものが近づいているため、芳香族化合物とSO_2の相互作用は原系ほど大きく現われてこないと考えられる。また、このタイプのラジカル反応は大きい発熱反応なので、生成系のエネルギー変化より原系のエネルギー変化で活性化エネルギーが変化しやすいと考えられる。[13,14]

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ものと考えられる。

(C) フエ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、Ph・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、PhCOO・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PhCOO・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く、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（フエ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つているため、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充分に期待され、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'－アゾビス－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イーにかけた。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％）、ビフエニル（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

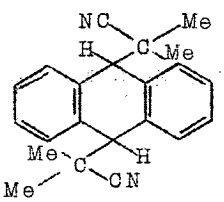
BPO（0.100 *mole*）をベンゼン400 *mℓ* に溶した溶液は、

80℃で14時間150gのSO_2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イーにかけ、ジフエニルジスルホン（7.1%）、ビフエニル（4.25%）および未反応 BPO（10.8%）を単離し確認した。

実　験　5

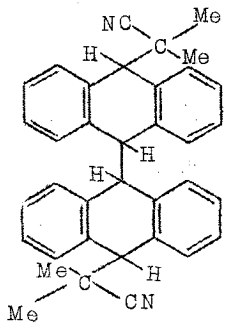
アントラセン（0.04*mmole*）とAIBN（0.089*mole*）を355*mℓ*の*n*－ヘプタンに溶して、90℃で7時間105gのSO_2ガスを通じつつ加熱した。次の化合物を単離し確認した。

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（Ⅸ）[16,17]。融融点188℃（95%エタノールから再結晶）、28.0%。ν_{max}^{KBr} 1370、1470および3000cm^{-1}（νCH_3）、2270cm^{-1}（$\nu C{\equiv}N$）。λ_{max}^{EtOH} 265 $m\mu$（$log\,\varepsilon$ 2.63）。NMR（*in* CCl_4）：τ；8.55（メチル、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（$C_{22}H_{22}N_2$）：C，84.04；H，7.05；N；8.91%。分子量310（理論値314.4）。



Ⅸ

9，9′－ビス（2′－シアノ－2′－プロピル）－9，9′，10，10′－テトラヒドロジアンスリル－10，10′（Ⅹ）。融点196.5℃（アセトンから再結晶）、6.25%。ν_{max}^{KBr} 1490および3000cm^{-1}（νCH_3），2260cm^{-1}（$\nu C{\equiv}N$）。$\lambda_{max}^{dioxane}$ 265，271.5$m\mu$（$log\,\varepsilon$ 3.13，3.05）。NMR（in $CDCl_3$）：τ；8.55（メチル，二重項，12H），



X

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℃[18]、52.0％。

アントラキノン（Ⅲ）。融点280－281℃、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（300W）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

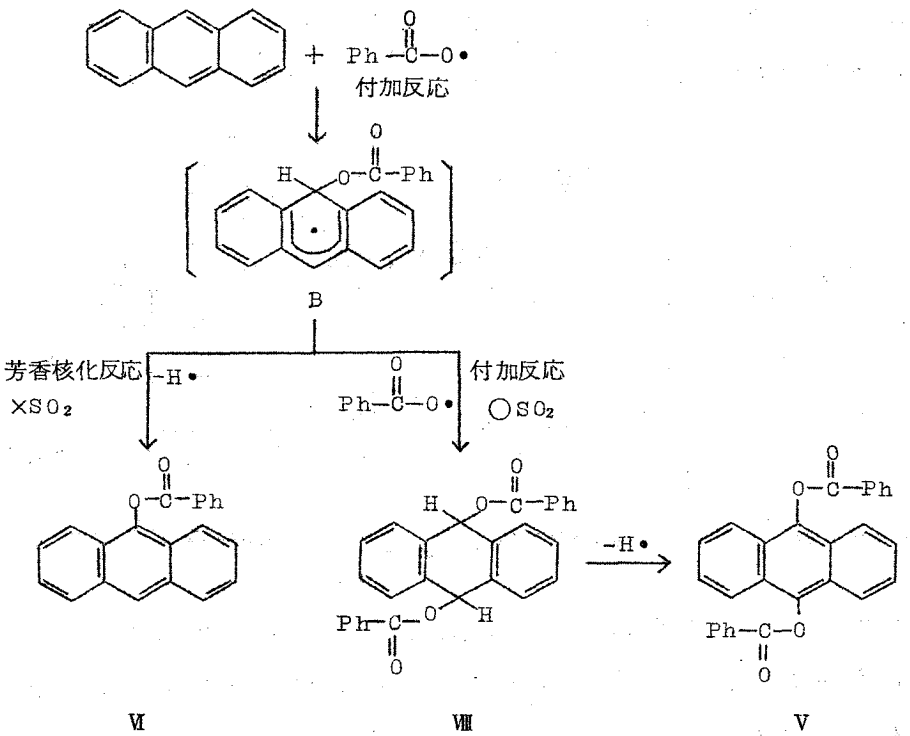
	生成物(%)				
	Ⅸ	Ⅹ	Ⅺ	Ⅲ	未反応アントラセン
実験5	28.0	6.25	52.0	微量	20.75
実験6	29.0	12.1	70.3	微量	28.4
実験7	33.8	12.6	54.7	—	8.1
実験8	25.5	12.4	61.8	—	28.5

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



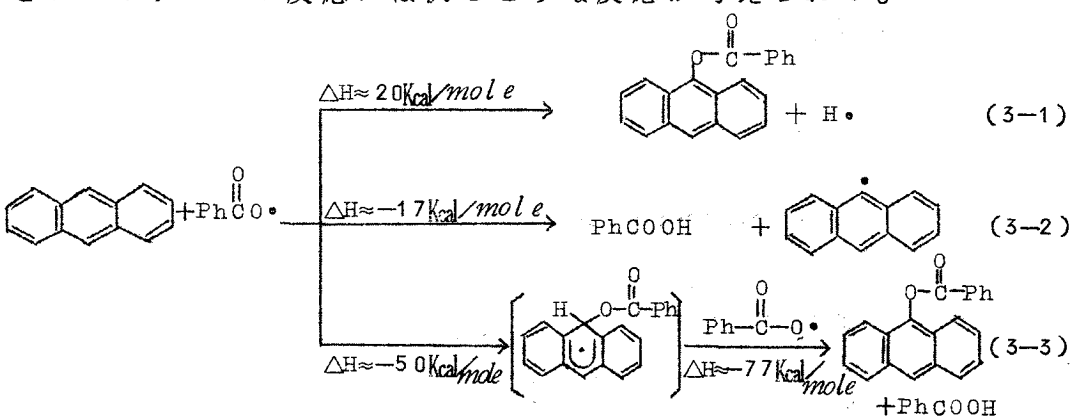
SO_2 が存在している場合、SO_2 の電子受容性によりラジカルBの10－位に電子を局在化する作用を高め、ベンゾイルオキシラジカルの付加反応が起り、Ⅷを生成しさらに水素引抜反応でⅤになると考えられる。

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、Phcoo・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Phcoo・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。それゆえ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考えられる。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、Phcoo・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[14]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

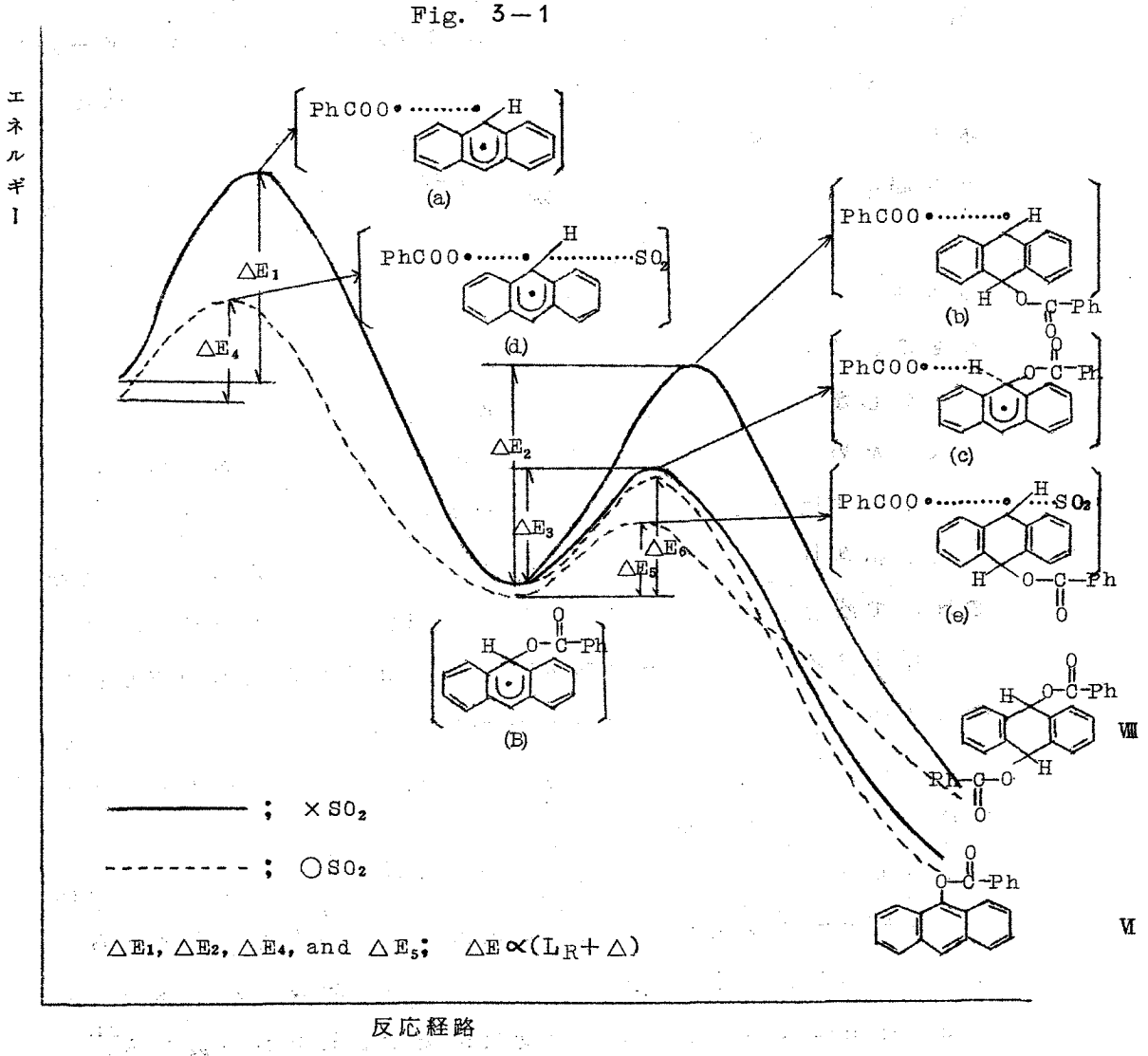


Fig. 3－1に示したごとく、SO_2のない系ではPhcoo•とアントラセンの反応はまず両者が近づいて(a)のような遷移状態を経てラジカルBとなる。これに必要な活性化エネルギー△E_1は（L_R＋

$\triangle_1$) 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、$\triangle_1$：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・が付加していくには活性化エネルギー$\triangle E_2 \propto (L_{R'} + \triangle_2)$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/mole[23]から約27 Kcal/mole と推定される)。しかし、ラジカルBからのPhcoo・による水素引抜反応*の活性化エネルギー$\triangle E_3$は$\triangle E_2$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、SO_2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$\triangle E_4$はSO_2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SO_2が相互作用するため)$\triangle E_1$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Ⅷ**になる活性化エネルギー$\triangle E_5$は$\triangle E_2$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、$\triangle E_6$は$\triangle E_3$とはほとんど変わらないと考えられる。それゆえ、$\triangle E_5$は$\triangle E_6$より低くなりⅧを経てⅤが生成したものと考えられる。

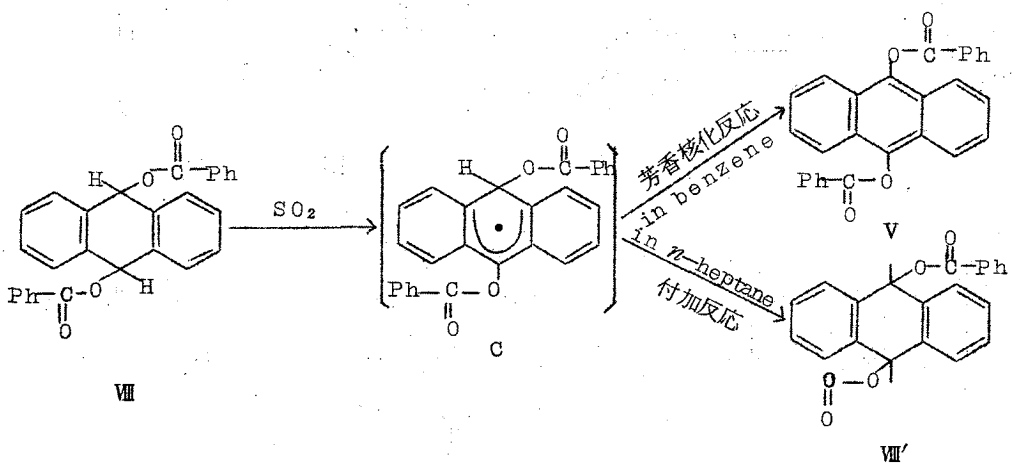
このような反応の活性化エネルギーは低いので、もし少しの活性化エネルギーが変化しても、反応が選択的になつたものと考えられる。この場合とよく似た例として、ラジカルと溶媒の錯合体あるいは相互作用によるエネルギーの効果に関する研究が多数ある[24]。

* ラジカルBへのPhcoo・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SO_2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ない。

** もしⅧ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－SO_2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SO_2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−SO_2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。

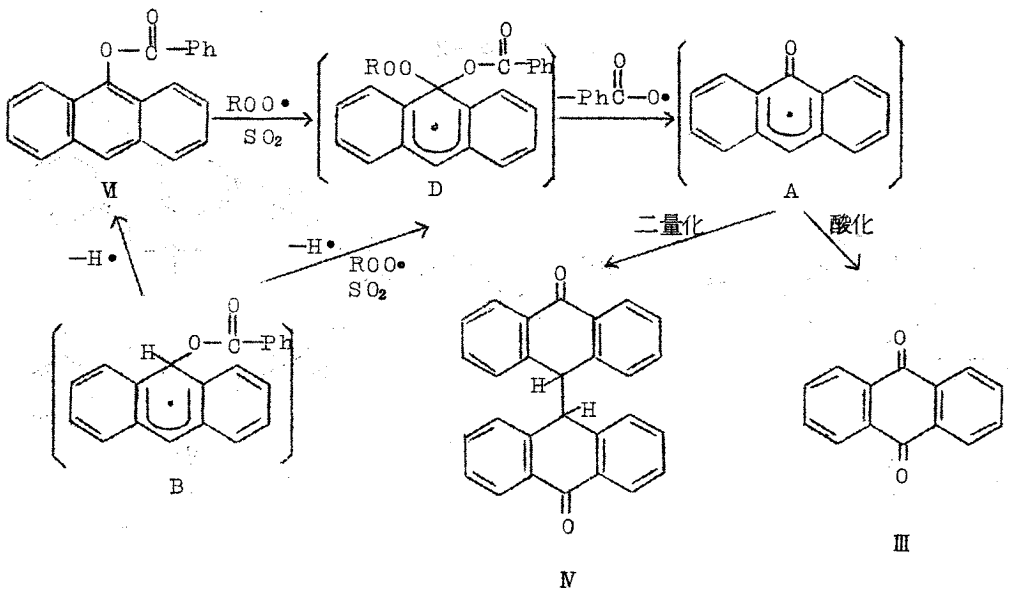
(2) アントラキノン（Ⅲ）および9，9′−ジアンスロン（Ⅳ）の生成。

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SO_2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−アンスロニルフェニルスルホン（Ⅰ）の収率がSO_2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を行なつた。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

SO_2が有効であることを示している。

Scheme 3−3



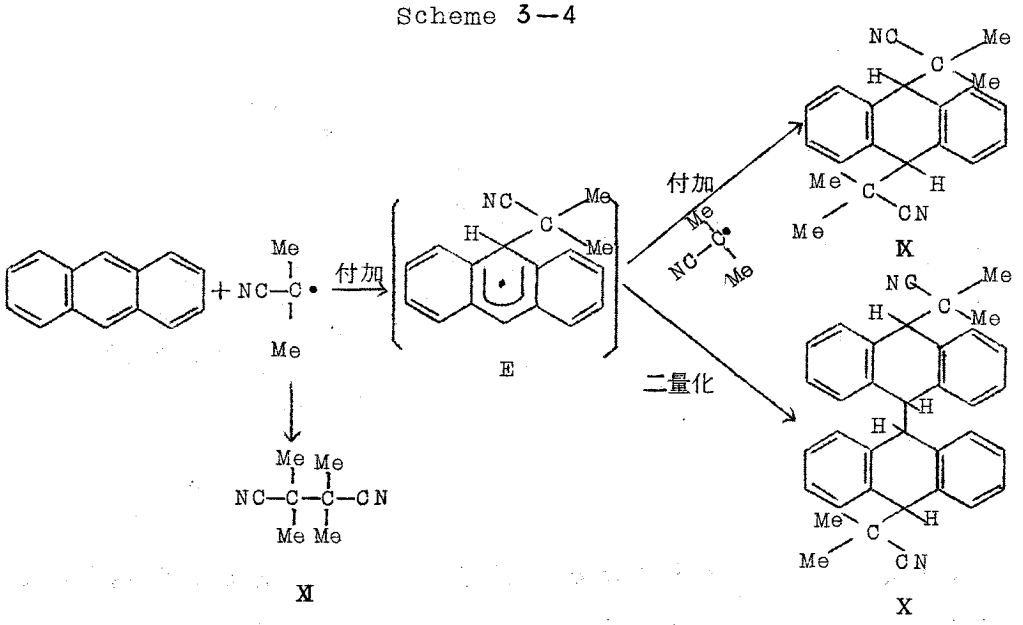
Scheme 3−3 に記たごとく、VIの電子の局在化が SO_2の電子受容性によつて促進されるため、VIは BPO と空気中の O_2によつて生成されると考えられるパーオキシラジカル（Roo•）と反応し、Dとなり、Phcoo•が脱離してアンスロニルラジカル(A)を与えると考えられる。この際のPhcoo•の脱離の証拠は、PhcooHの収率が使用した BPO に対して122.5%であつたことからも示される。

(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 SO_2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 SO_2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、SO_2の有無で反応に変化があるかどうかもあわせて検討した。

実験５－８でⅨ、ⅩおよびⅪが主生成物であつた。

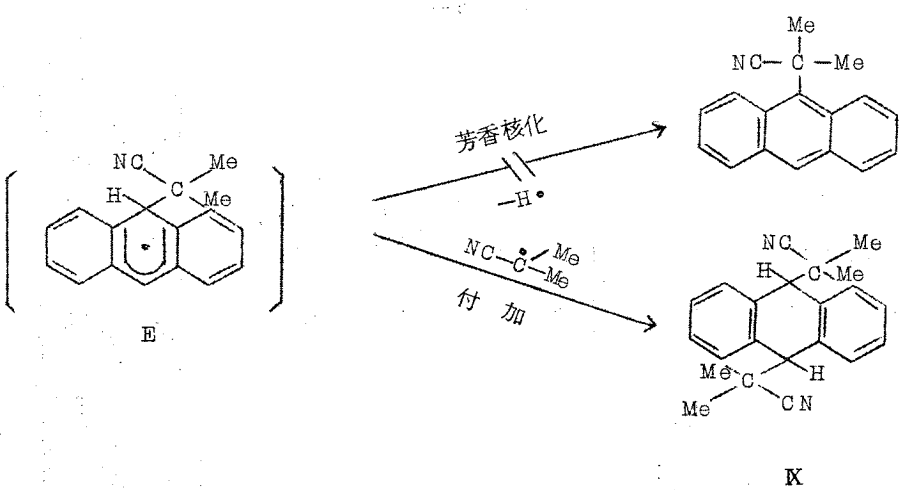
Scheme 3－4



Ⅸ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い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Ⅸ（5.1*mmole*）－BPO（7.65*mmole*）SO_2－ベンゼン（50*mℓ*）系で80℃で7時間加熱しても、Ⅸ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Ⅸ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

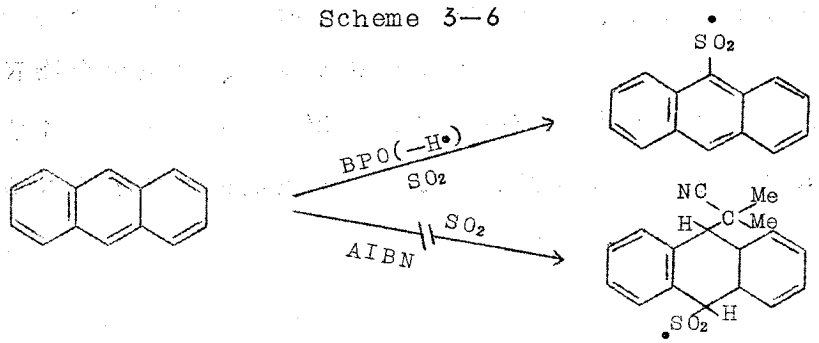


それ故、ＡＩＢＮを用いた系の反応では BPO を使つた場合のような水素引抜による芳香化反応が付加反応と競争せず付加反応だけとなるので、SO_2の有無で反応生成物が変わらなかつたと考えられる。

(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。

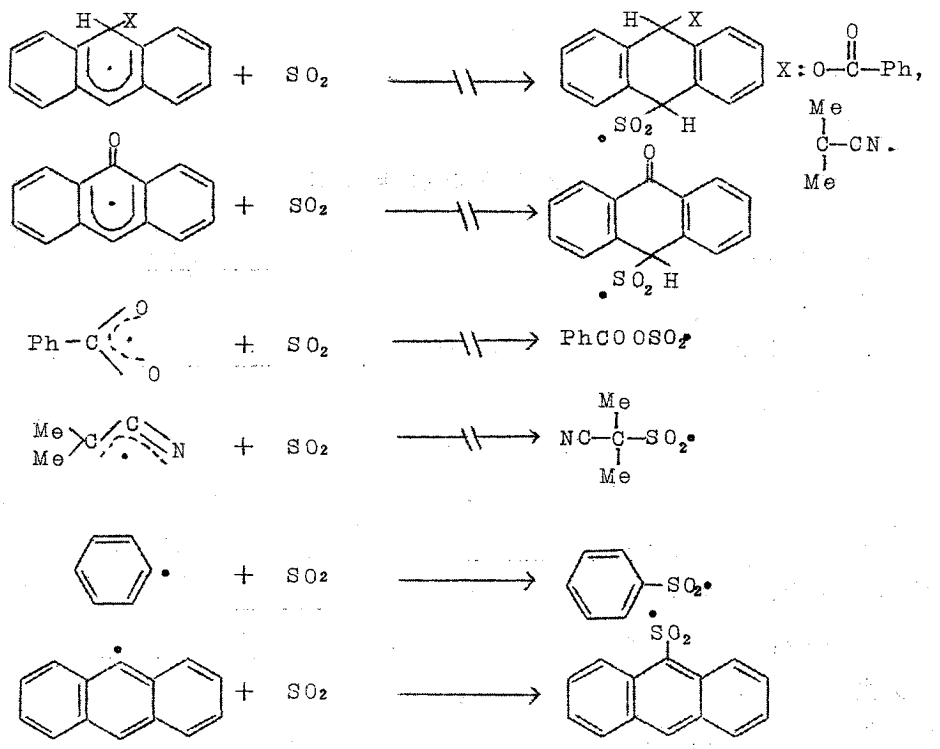
ＡＩＢＮを用いた反応でスルホン化合物の生成がないことは Scheme 3—6 のように、BPO で見られたようなアントラセンからの水素引抜反応が起らず、またＥのようなラジカルには SO_2が反応しないことを示す。

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PhCOO•や(Me)$_2$Ċ 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エ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存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 の電子受容性に基づき、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(2950).

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. Taylar and E. H. Drew, ibid., 89, 129(1967).

第 4 章　フエニルアゾトリフエニルメタンおよびナフチルアゾトリフエ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－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、フエ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[25]。

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、フエニルアゾトリフエニルメタン（Ｉ）とその誘導体ならびにナフチルアゾトリフエ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た化合物として選び、これらのアゾ化合物とSO_2の反応を行なつた。

ＩとSO_2の反応では、トリフエニルメチルフエニルスルホン（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 Villiger[26]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。

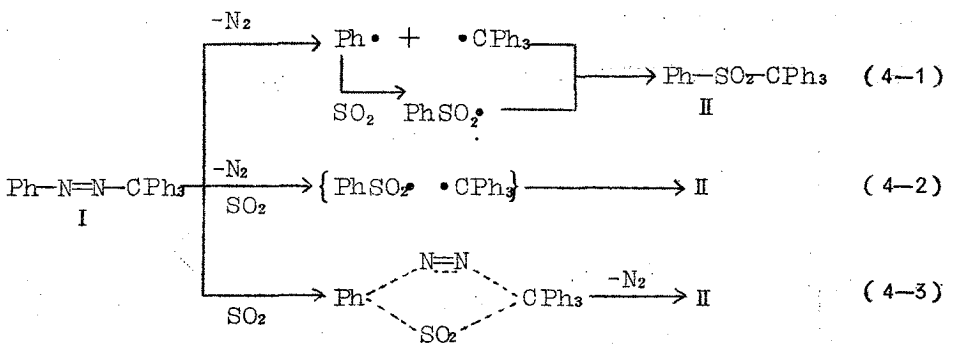
第 2 節　結果および考察

(1)　フエニルアゾトリフエニルメタン（Ⅰ）と SO_2 の反応。

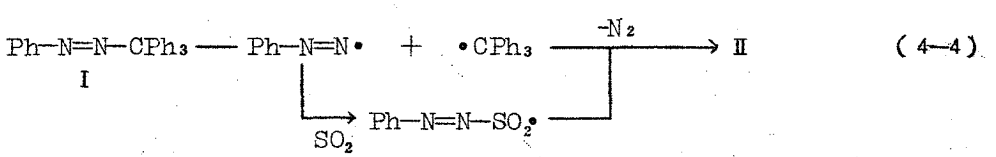
実験1および実験2で示したように、Ⅰは SO_2 とベンゼン溶媒中あるいは n ーヘプタン溶媒中での反応で、トリフエニルメチルフエニルスルホン（Ⅱ）を良好な収率で与える。

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



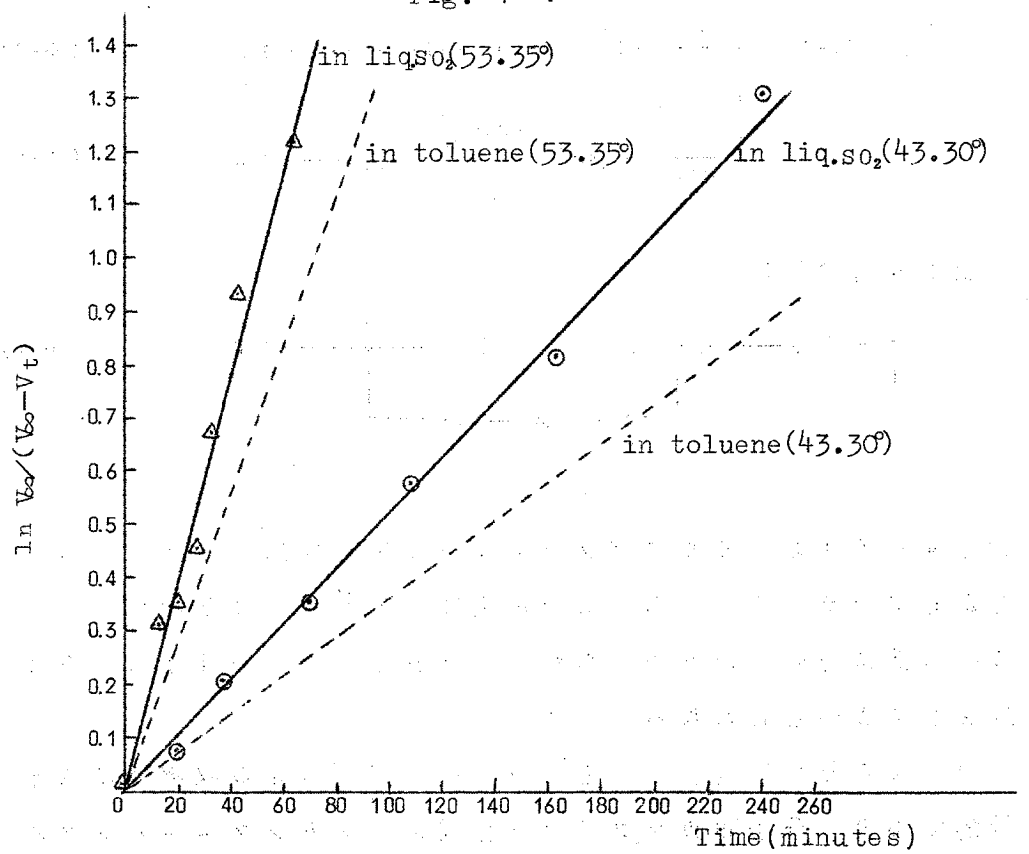
式（４－４）のようなアゾラジカルと SO_2 の反応が考えられる。しかし、アゾラジカルからの N_2 の消失は Denny[27] らにより示されたように非常に速いものと考えられる。それ故、式（４－４）の経路は無視してよいと思われる。

(a)　Ⅰの分解速度。　Ⅰと SO_2 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エニルジスル

ホンやかご内反応生成物であるテトラフエニルメタン等は得られない。一方、ジフエ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の分解においてかご内反応生成物としてテトラフエニルメタン(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%かご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ご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つ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つ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$\Delta S^{\neq}$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

	℃	$k_1 \times 10^4$ sec.$^{-1}$	E_A Kcal/mole	$\Delta S^{\neq}$ 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$\Delta S^{\neq}$の値は、トルエン中[31]でのこれらの値と大きく異なつていない。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$\Delta S^{\neq}$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があるように思われる。

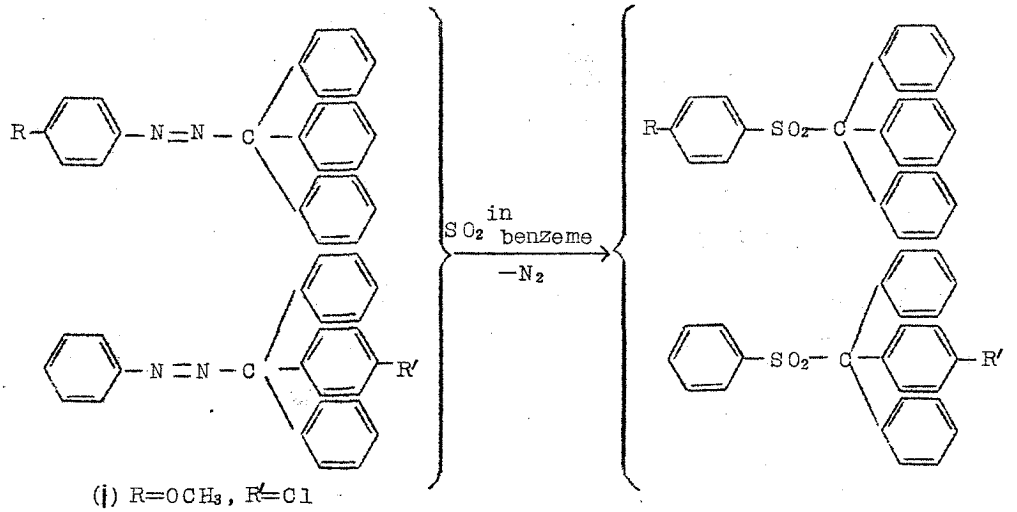
(b) 交差反応についての実験。 Ⅱの生成は（４－２）式を経ているように思われたので、Ⅱの生成反応が非常に速いなら、二つの化学的にラベルされたアゾ化合物の間で交差化合物が生成しないと予想される。そこで二つの交差反応を行なつた。それらの各々の反応では、およそ同じ速度で分解する二つのアゾ化合物が選ばれた。

ｐ－アニシルアゾトリフエニルメタン（Ⅲ）；分解速度 $2.13\times10^{-4}sec^{-1}$（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 $2.28\times10^{-4}sec^{-1}$（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 $1.41\times10^{-4}sec^{-1}$（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 $1.87\times10^{-4}sec^{-1}$（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 SO_2 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イーあるいは薄層クロマトグラフイ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イ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イ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のフエニル環と 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対[34]（フエニルスルホニルラジカルとトリフエニルメチルラジカル）の geminate recombination[35] よりなると考えられる。

(C) ラジカル捕捉剤の影響。 この反応は *n*－ブチルメルカプタン（*n*－BuSH）のようなラジカル捕捉剤の添加によつて抑えられて、主生成物として *n*－ブチルトリフエニルメチルスリフイドを与えた。この場合、Ｉへの *n*－BuSH の二当量の添加（*n*－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*－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*－BuSH のような反応性に富んだラジカル捕捉剤はフエニルスリホニルラジカルとトリフエ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事実[36]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SO_2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。

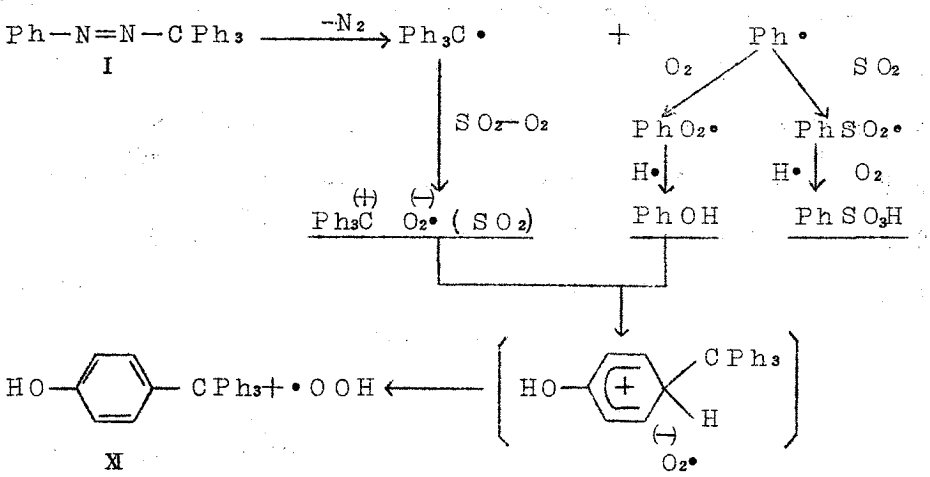
(2) IとSO_2の反応における酸素の影響。

実験4で、IとSO_2のベンゼン溶媒中のO_2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エニルメタン（XI）、ベンゼンスルホン酸および少量のフエノールを与えた。しかし、この反応でIIあるいはビス－トリフエ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O_2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SO_2とO_2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SO_2－O_2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。

＊ヨウ素はフエ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



Russell[39]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。

$$R\cdot + O_2 \xrightarrow{k_O} [R\cdot O_2 \leftrightarrow R^{(+)} O_2^{\cdot(-)} \longleftrightarrow R O_2\cdot] \longrightarrow \longrightarrow$$

$$R\cdot + R'H \xrightarrow{k_H} RH + R'\cdot$$

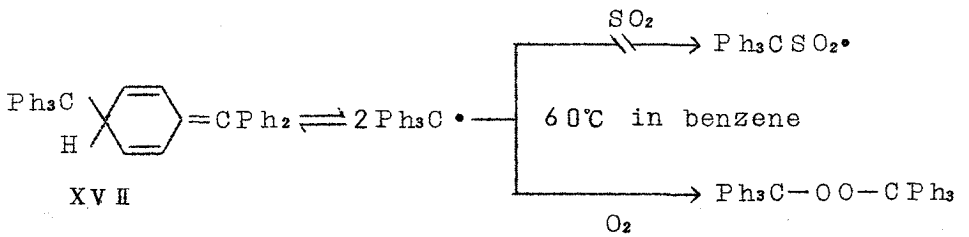
彼等は、フエニルラジカルに対する k_O/k_H (10^3) とベンジルタイプのラジカルに対する値 (10^{10}) の相違がベンジルタイプのカルボニウムイオンよりもフエニルカルボニウムイオンの高エネルギーを反映したためであると提案した。

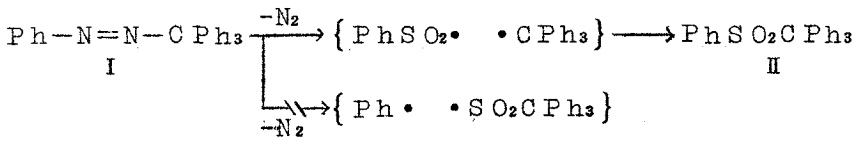
上に記したように、もしこの反応がイオン中間体を含むなら実験4のメカニズムはうまく説明できる。事実、Busch および Knoll は Ph_3CCl と PhOH からの XI の生成はほぼ定量的 (98 %) であることを報告している[40]。Scheme 4－4 に記したような電子移動反応は、SO_2 と O_2 の存在での N－ビニルカルバゾールの重合反応でも認められている[41]。

(3) SO_2とトリフエニルメチルラジカルの反応。

1－ジフエニルメチレン－4－トリチル－2，5－シクロヘキサジエン（ XVII ）から生成するトリフエ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、O_2とは反応してビストリフエニルメチルパーオキサイド（ X ）を与える[43]。このことはIIがトリフエ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、フエ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





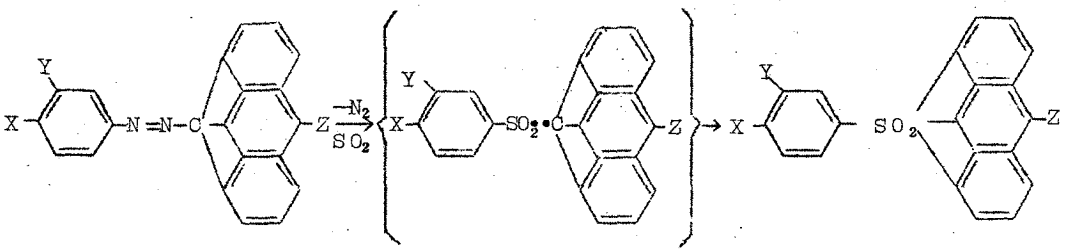
(4) フエニルアゾトリフエニルメタン誘導体と SO_2の反応。

置換基のあるフエニルラジカル（σ性ラジカル**）と SO_2の反応の電子効果を研究するため、フエニルアゾトリフエニルメタン誘導体を合成して、それらと SO_2の反応を実験9－13のようにして行なつた。

* トリフエ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。

** フエ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_o＝18.1、a_m＝6.4およびa_p＝0 gauss である。

Scheme 4—6



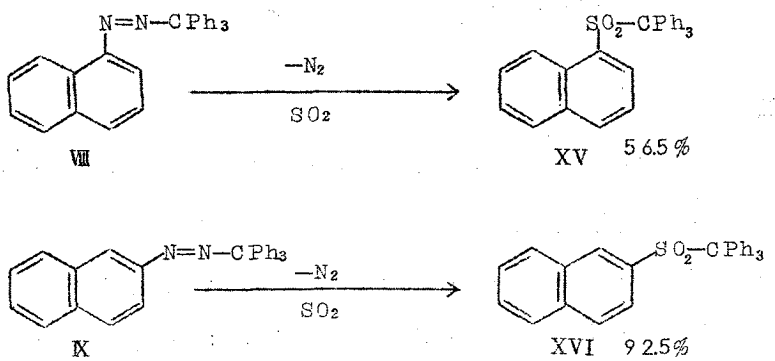
X	H	OCH_3	Cl	H	H	H
Y	H	H	H	NO_2	H	H
Z	H	H	H	H	OCH_3	Cl

電子供与基を持つ*p*—メトキシフエニルラジカル以外に、電子吸引基を持つたフエニルラジカル（*p*—クロロフエニルラジカルや*m*—ニトロフエニルラジカル）も SO_2と反応して、ほぼ定量的に対応するフエ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エ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つた。

Scheme 4—7



実験１７と実験１８を比較すると、α－ナフチルトリフエニルメチルスルホンの収率５６.５％はβ－ナフチルトリフエニルメチルスルホンの収率９２.５％より少い。このことは、スルホニル基とペ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のそれよりずつ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 x10^4 sec^{-1}	E_A Kcal/mole	$\Delta S^{\neq}$ 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考えられる。

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。

フエニルアゾトリフエニルメタン（Ⅰ）：融点１１１℃、[46]、p－アニシルアゾトリフエニルメタン（Ⅲ）：融点１１３℃[47]、p－

クロルフエニルアゾトリフエニルメタン（Ⅳ）：融点１０７℃[48]、*m*－ニトロフエニルアゾトリフエニルメタン（Ⅴ）：融点１０９℃はCohenとWang により報告された方法[31]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*－メトキシベンゾフエノン（エーテルから再結晶し融点６１℃）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*－メトキシベンゾフエ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℃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℃[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*－クロルベンゾフエ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℃を与える）。*p*－クロルベンゾフエ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℃[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℃。Ⅶ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Na2CO3飽和水溶液と30%H2O2 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（$C_{25}H_{19}ClN_2$）：C、78.42；H、5.00；Cl 9.26；N、7.32%。

α－ナフチルアゾトリフエニルメタン（Ⅷ）。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て振り、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% H2O2 40mlとNa2CO3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エニルメタン（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′－トリフエニルメチルヒドジンに変えた（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% H2O2 15mlと35mlNa2CO3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、残査をベンゼン－メタノール混合

溶媒から再結晶した、3.0g、36%、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（45mmole）を300mlのベンゼンに溶かし、その溶液を60℃で2時間85g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、別合成したトリフエ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イーにかけたところ、次の化合物を単離して確認した。

トリフエニルメチルフエニルスルホン（II）。融点167℃（ベンゼン－I－テル混合溶媒から再結晶）、95%。ν_{max}^{nujol} 1300および1130 cm^{-1}（νSO_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イーでは加水分解してトリフエニルカルビノールに変つた。

トリフエニルメタン。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、1H）、2.5－3.2（芳香核、多重項、15H）。元素分析値：C、93.23；H、6.93%。理論値（$C_{19}H_{16}$）：C、93.40；H、6.60%。

ビスートリフエ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つた。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で得られたのとほぼ同じ収率であつた。

実　験　3

I（15*mmole*）をベンゼン100*mℓ*に溶かして60℃で2時間O_2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ィーにかけた。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サイド（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。

フエノール。　微量。亜硝酸を用いたフエノールテストおよび$FeCl_3$を用いたフエノールテストで確認した。

実　験　4

I（21*mmole*）はベンゼンの140*mℓ*に溶し、60℃で2時間70*g*のSOガスおよびO_2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％）およびフエノール（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エニルメタン（Ⅺ）。　融点２８０℃（クロロホルム－石油エーテル混合溶媒から再結晶）、２４.０％。ν_{max}^{nujol} ３５５０ cm^{-1}（ν_{OH}）。別法合成した試料[40]との混融と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－ブチルトリフエニルメチルスルフイド。　融点４７.５℃（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（$C_{23}H_{24}S$）：Ｃ、８３.０８；Ｈ、７.２８％。

一方*n*－ＢｕＳＨをＩに対して４当量加えた場合、Ⅱの生成はなかつた。

実　験　６

ヨウ素（Ｉに対して１当量）が実験５の*n*－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つた。

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の紫色は消えなかつた。

実　験　7

I（7.5*mmole*）とI_2（7.5*mmole*）を*n*－ヘプタン50*mℓ*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16*g*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（3.4*mmol*）をベンゼン50*mℓ*に溶して、60℃で2時間SO_2ガス30*g*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。

トリフエニルメチル－*p*－メトキシフエニルスルホン（XII）。融点157℃（ベンゼンから再結晶）、～100%。ν_{max}^{nujol} 1300、1130 cm^{-1}（νSO_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：　IVを実験1のIの代わりに用いた。

トリフエニルメチル－*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}（νSO_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。

トリフエニルメチル－*m*－ニトロフエニルスルホン（XIV）。

融点152℃（ベンゼン－エーテル混合溶媒から再結晶）、～100％。ν_{max}^{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（$C_{25}H_{19}NO_4S$）：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。

ジフエニル－*p*－アニシルメチルフエニルスルホン（XV）。融点151℃（ベンゼン－Ⅰ－テル混合溶媒から再結晶）、96％。ν_{max}^{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（$C_{26}H_{22}O_3S$）：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。

ジフエニル－*p*－クロルフエニルメチルフエニルスルホン（XVⅠ）。融点145℃（ベンゼン－エーテル混合溶媒から再結晶）、99％。ν_{max}^{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（$C_{25}H_{19}ClO_2S$）：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℃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イーにかけたが、交差化合物のスルホンは得られなかつた。さらに、シリカゲル（*Wakogel* B－5）を使

つて薄層クロマトグラフイーにかけた（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；Rf＝0.45、XVI；Rf＝0.55）

実験15

IV（3.4mmole）とVI（2.6mmole）をベンゼン40mℓに溶して、その溶液を50℃で6時間SO_2ガスの66gを通じつつ加熱した。薄層クロマトグラフイ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；Rf＝0.44、XV；Rf＝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イ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－ジフエニルメチレン－4－トリチル－2，5－シクロヘキサジエン[54]をベンゼンの80mℓに溶してその溶液を60℃で2時間SO_2ガス30g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。

トリフエニルメチル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％。ν_{max}^{nujol} 1300、1125 cm^{-1}（νSO_2）。λ_{max}^{EtOH} 287 mμ（log ε 3.82）。元素分析値：C、80.03；H、5.14；S、7.42％。理論値（$C_{29}H_{22}O_2S$）：C、80.15；H、5.10；S、7.38％。

トリフエニルメチル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％。ν_{max}^{nujol} 1300、

1125 cm^{-1}（νSO_2）。λ_{max}^{EtOH} 260、267 cm^{-1}（各々の $log\,\varepsilon$ 3.72）。元素分析値：C、80.13；H、5.12；S、7.06％。理論値（$C_{29}H_{22}O_2S$）：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 SO_2 7 $m\ell$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 SO_2を完全に除去した各々をトルエン10 $m\ell$に溶かして、未反応のアゾ化合物は加熱して発生する N_2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 $m\ell$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 N_2の時間の関数の関係から決定された。

第4節　総　　括

(1)　フエニルアゾトリフエニルメタン（I）と SO_2との反応によつて、トリフエニルメチルフエ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エニル核と SO_2の相互作用より成る特殊なかご内でのフエニルスルホニルラジカルとトリフエ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)　フエニルアゾトリフエニルメタンの SO_2と O_2の存在下の反応での p－ハイドロキシテトラフエニルメタンの生成は、トリフエニルメチルラジカルが SO_2系でトリフエニルメチルカチオンになり、系内のフエノールと反応したものと考えられた。

(3) トリフエ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エニルラジカル（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　二酸化イオウ一酸素系におけるトリフエニルメチルラジカルのトリフエニルメチルカチオンへの変化

第 1 節　緒　　言

フエニルアゾトリフエニルメタン（Ⅰ）とSO_2の反応で、トリフエニルメチルフエニルスルホン（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、*p*－ハイドロキシテトラフエニルメタン（Ⅲ）が生成し、Ⅱやビス－トリフエ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系でトリフエ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変り、フエ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系にフエノールを加え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－ジフエニルメチレン－4－トリチル－2, 5－シクロヘキサジエン（Gomberg's trityl）（Ⅴ）を用い、フエ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)　フエニルアゾトリフエニルメタン（Ⅰ）とフエ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、トリフエニルメチルフエニルスルホン（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エニルメタン（Ⅲ）が生成し、ビス－トリフエニルメチルパーオキサイド（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エノールの反応によると考えられたので、Ⅰに対して５当量のフエノールを加えた実験１を行なつたところ、Ⅲの収率は５８％となりフエ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、Scheme５－１のようにトリチルカチオンとフエ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]

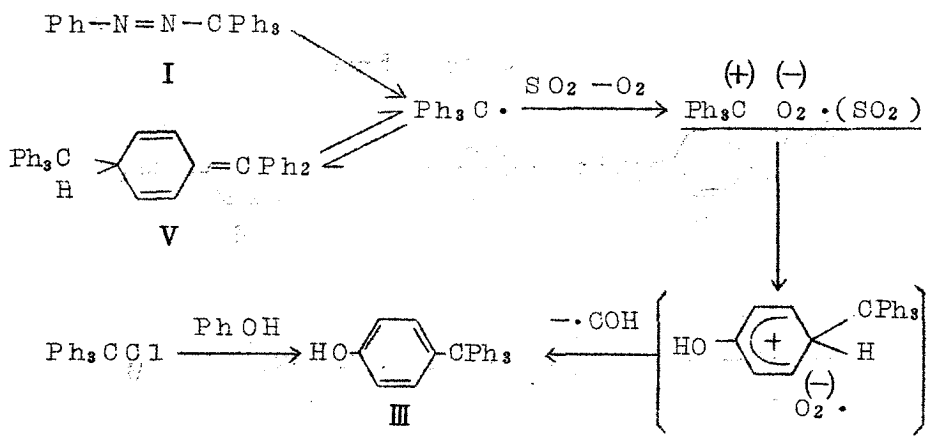
(2)　１－ジフエニルメチレン－４－トリチル－2,５－シクロヘキサジエン（Ⅴ）とフエノールの反応におけるSO_2－O_2の影響

実験３のように、SO_2－O_2系でⅤとフエノールが反応して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エニルメタン（Ⅵ）（４５％）とⅢが少量生成する。

これらの結果は、Scheme５－１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、フエノールと反応し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エニルメタン（Ⅵ）の生成

実験５で、Ⅵが生成するが、SO_2が存在しない実験６でもⅥが生成する。また、フエノールの代わりにHClを用いた実験７でもⅥが得られる。しかし、実験６のフエ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。

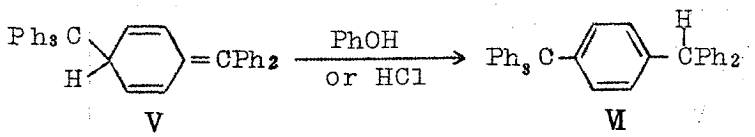
一方、Ⅵの生成がトリチルラジカルに特有な反応ならⅤの代わりにⅠを用いてもⅥの生成があるはずだが、（５－２）式のようにⅥは得られない（実験９）。このことから、Ⅵの生成はトリチルラジカルに特有な反応ではなく、Ⅴに特有な反応であると考えられる。

Ⅵの生成において、ⅤがHClでトリフエ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。WeicKelら[56]によると、トリフエ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つているようである。実験１０で、実験６と同一条件でトリフエニルメタンとトリチルクロライドからⅥが得られなか

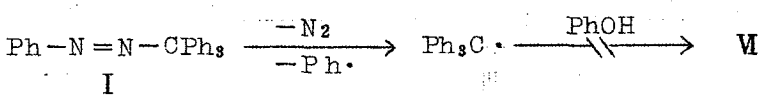
つた。

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。

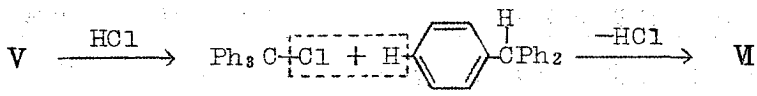
Scheme 5－2



（5－1）



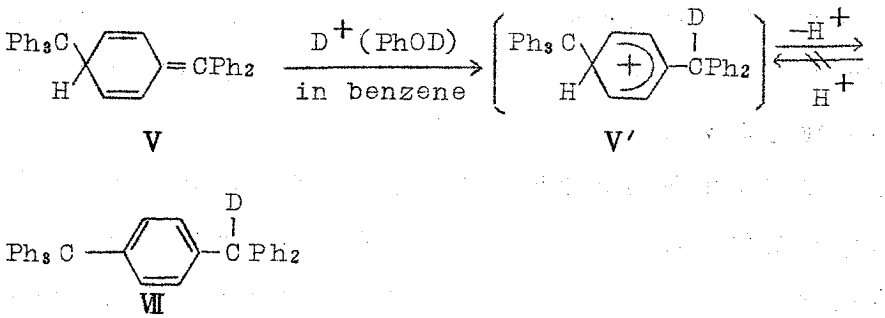
（5－2）



（5－3）

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とフエノール－d（６９.０％）－フエノール（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つたp－（ベンズヒドリル－α－d）テトラフエニルメタン（Ⅶ）を得た。ⅦはＩＲスペクトル（ν_{C-D} ２３３０cm^{-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。フエ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_H/k_D＝１.０３が計算された。ただし、Ⅵをフエノール－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つた（実験１２）。

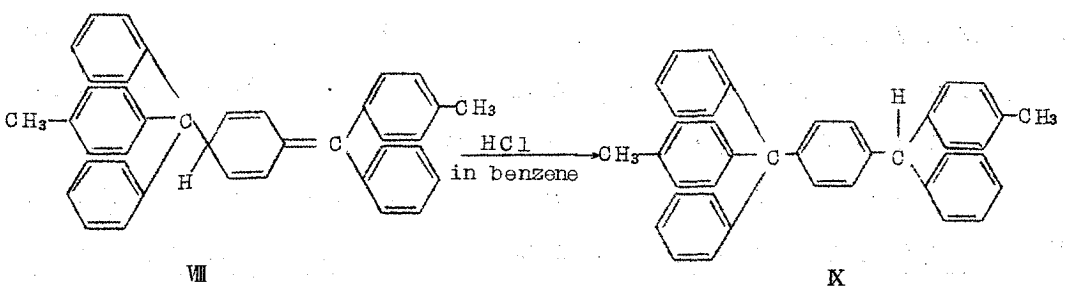
Scheme 5－3



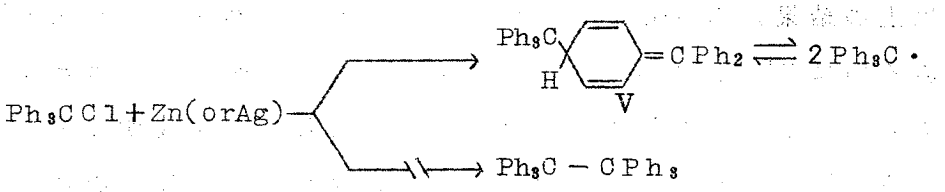
以上の結果から、Scheme 5－3 のように、Vの末端メチレンにD^+（あるいはH^+）が付加してV′ のようなシクロヘキサジエニルカチオンとなり、H^+ が脱離してⅦ（あるいはⅥ）を生成すると考えられる。同位体効果から、おそらくH^+ の脱離がこの反応の律速段階であると思われる。

Vの代わりに1－(フエニル－*p*－トリルメチレン)－4－(ジフエニル－*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'－トリフエニル－α，α－ジトリル－*p*－キシレン（Ⅸ）を生成する（実験13）。

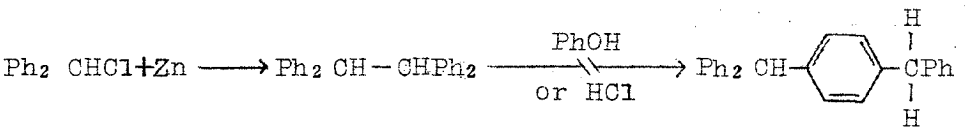
Scheme 5－4



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]によりトリフエ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）に変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つていることを示している。



しかしジフエニルクロルメタンは Zn 粉末と処理すると1，1，2，2－テトラフエ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え HCl やフエ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 Ph_3C-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 $Ph_3C\cdot$ に解離しVと $Ph_3C\cdot$ の平衡反応に変わるものと予想される。

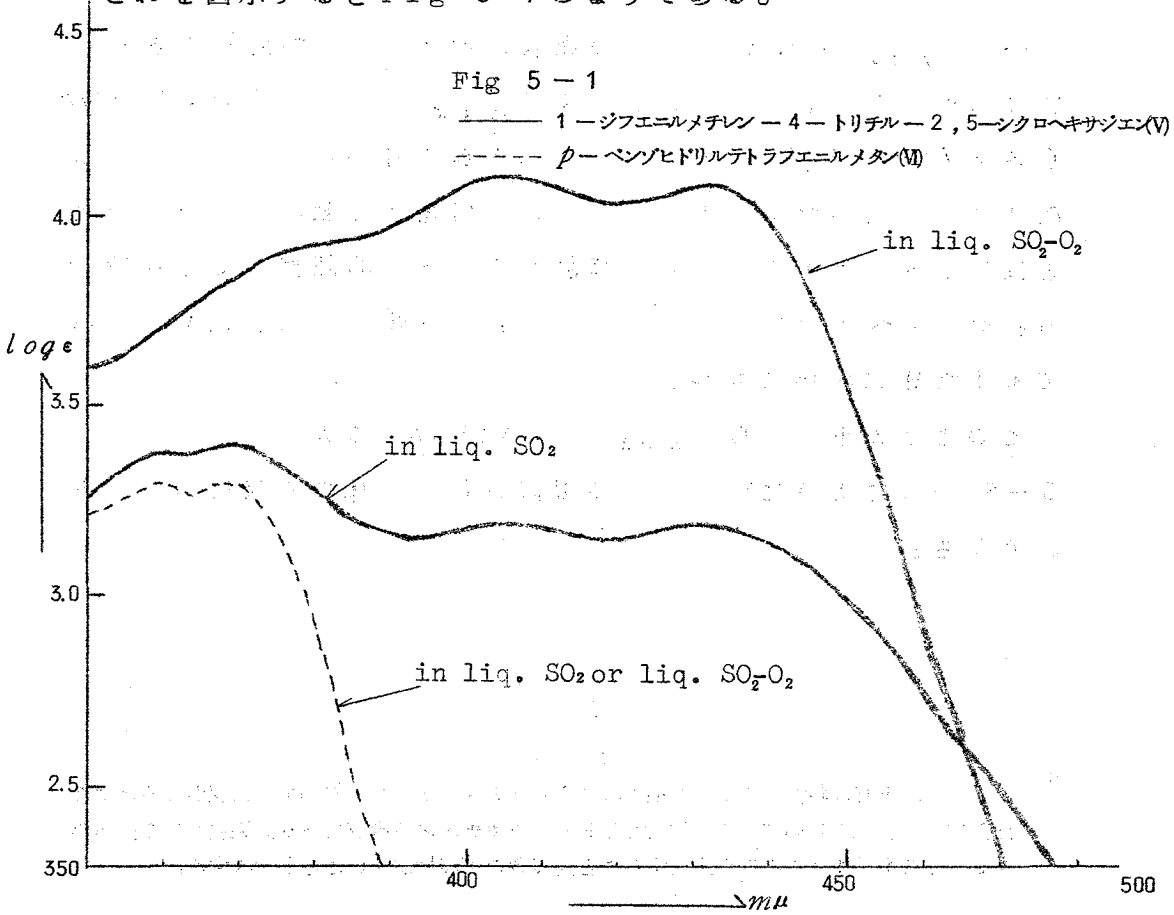
(4) SO_2-O_2 系におけるトリチルラジカルのトリチルカチオンへの変化のUVスペクトルおよびNMRスペクトルによる確認と理論的根拠。

液体SO_2中および液体SO_2-O_2系でのVのUVスペクトルを測定したところTable 5－1のようになつた。

Table 5－1

No.	log ε in liq. SO_2				log ε in liq. SO_2-O_2		
	360mμ max	368mμ max	405mμ max	434mμ max	374mμ shoulder	405mμ max	434mμ 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405mμと434mμのlogε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]：$\lambda_{max}^{98\%H_2SO_4}$ 430mμ（log ε 4.58）

V [60]：$\lambda_{max}^{H_3PO_4}$ 400，440mμ（各々log ε 4.5）

V [60]：$\lambda_{max}^{POCl_3}$ 420，440mμ（各々log ε 4.2）

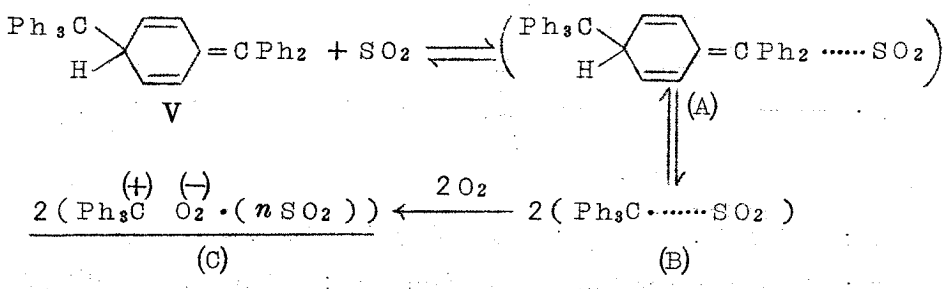
それ故、液体SO_2-O_2系での405mμと434mμのピークはトリチルカチオンの吸収に相当する。

一方、$\lambda_{max}^{SO_2}$ 360，368mμ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、$\lambda_{max}^{SO_2\ or\ SO_2-O_2}$ 360，368mμ（各々log ε 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360，368mμ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、λ_{max} 360，368mμ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。

Scheme 5－5

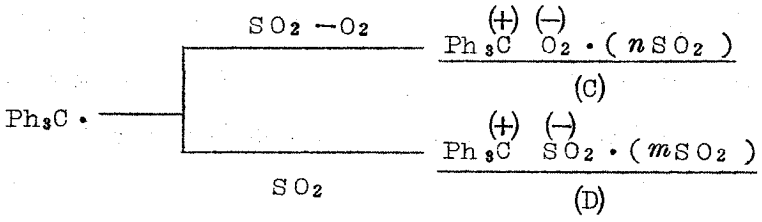


それ故、Vの(C)への変化は錯合体Aを経て進んでいるように思われる。

また、Vの液体 SO_2 －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。

SO_2 の電子親和力（0.2－0.3 eV）[41] は O_2 のそれ（0.15 eV）[41] より大きいにもかかわらず、SO_2 に比べて SO_2 －O_2 系でトリチルラジカルのトリチルカチオンへの変化が促進される。

Scheme 5－6



(C)および(D)のアニオンと双極子能率を持つた溶媒和した SO_2 分子間の相互作用のエネルギーは次式のように表わすことができる。

$$\overset{(-)}{O_2}\cdot \xleftrightarrow[r_i]{} SO_2 \qquad E_1 = \sum_{i=1}^{n}\left\{ N(-e)\mu_{SO_2} \cos\theta_i / r_i^{\,2} \right\} \quad (5\text{-}1)$$

$$\overset{(-)}{SO_2}\cdot \xleftrightarrow[r_j]{} SO_2 \qquad E_2 = \sum_{j=1}^{m}\left\{ N(-e)\mu_{SO_2} \cos\theta_j / r_j^{\,2} \right\} \quad (5\text{-}2)$$

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。

$\overset{(-)}{SO_2}\cdot$ は $\overset{(-)}{O_2}\cdot$ 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、$\overset{(-)}{O_2}\cdot$ と SO_2 との間の相互作用のエネルギーである E_1 は $\overset{(-)}{SO_2}\cdot$ 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。

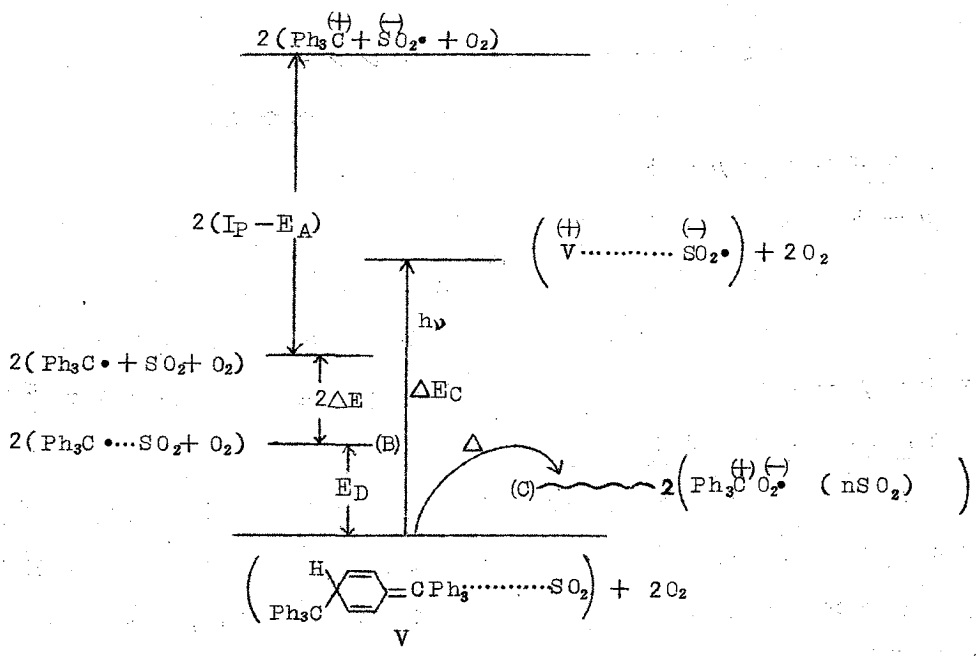
また、(C)と(D)の安定性の相異は $Ph_3\overset{(+)}{C}$ と $\overset{(-)}{O_2}\cdot$ によるクーロンエネルギー安定化が $Ph_3\overset{(+)}{C}$ と $\overset{(-)}{SO_2}\cdot$ によるクーロンエネルギー安定化より大きいことからも起ると考えられる。

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充分に補償しうると考えることができる。

一般に、(C)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 Kcal／mole.[61]

△E ； 電荷移動錯体生成による安定化エネルギー。[62−63]

$\triangle E_C$； VとSO2の電荷移動錯体の励起エネルギー，80 Kcal／mole（360 mμ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 Kcal／einstein.[64]

E_A ； SO2の電子親和力，6 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。フエノールは市販品を用いた。フエニルアゾトリフエニルメタン（Ｉ）および１－ジフエニルメチレン－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。

ジフエニル－*p*－トリルクロルメタン。

p－トルイル酸メチルエステルをフエ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エニル－*p*－トリルクロルメタンに変えた。融点９８－９９℃。[65]

１，１，２，２－テトラフエニルエタン。

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℃，１３ mmHg）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 50 ml に溶し、Zn 粉末（0.3 mole）を加え攪拌しながら８０℃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－テトラフエニルエタンを得た，３２％、融点２１０℃[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）とフエノール（23.5 mmole）を９５ ml のベンゼンに溶して、６０℃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、残査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エニルメタン（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）とフエノール（４３mmole）を６０mlのベンゼンに溶し、６０℃で２時間３０gのSO_2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エニルメチルフエニルスルホン（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）とフエノール（４７mmole）を６５mlのベンゼンに溶して、６０℃で２時間３２gのSO_2ガスとO_2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エニルメタン（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、SO_2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イーにかけ、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O_2の代わりにA_r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イ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－ベンズヒドリルテトラフエニルメタン（Ⅵ）。

融点225－226℃[58]（ベンゼン－酢酸混合溶媒から再結晶），45％，ν_{max}^{KBr} 2880 cm^{-1}（ν C－H），$\lambda_{max}^{cyclohexane}$ 263 mμ（log ε 3.11），Schoulder；255 mμ（log ε 3.15），269 mμ（log ε 2.99）および272 mμ（log ε 2.67）。NMR：τ；2.6－3.1（芳香核，多重項，29H），4.6（メチン，一重項，1H）。マススペクトル：m／e；486，409，243，167。元素分析値：C，93.71；H，6.41％。理論値（$C_{38}H_{30}$）：C，93.79；H，6.21％。

トリフエニルメタン。

融点92℃（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％），トリフエニルメタン（3％）およびⅥ（68％）を確認した。また、トリフエニルカルビノール（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、残査に25 mlのエーテルを加えⅥ（82％）を沈澱させて、前述のようにして確認した。

実験　8

実験6のフエ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

トリフエニルメタン（10mmole）とトリチルクロライド（10mmole）を70ml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10ml（0.5mole）とフエノール（37mmole）を90℃で約2時間加熱処理したフエノール[68]（マススペクトルの解析からPhOD/PhOH=69.0/31.0）とV（4.2mmole）をArガスで置換したベンゼン20ml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査にエーテル10ml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）テトラフエニルメタン（Ⅶ）の混合物である。

IR: ν_{max}^{KBr} 2880cm^{-1}（νC－H），ν_{max}^{nujol} 2330cm^{-1}（νC－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、Ⅵ36.6％とⅦ63.4％の混合物である。

実験12

Ⅵ（0.8mmole）と実験11に使用したのと同じ割合でPhODの入つたフエノール（8mmole）をベンゼン5ml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はまつたく生成していなかつた。

実験１３

ジフエニル－*p*－トリルクロルメタン（１３mmole）をベンゼン３０mlに溶し、Zn 粉末（0.14mole）をAr 置換のもとで加え約３０分室温で攪拌して、1－（フエニル－*p*－トリルメチレン）－４－（ジフエニル－*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分放置するとラジカルの橙色は脱色した。その後、溶媒を減圧で除去した残査をベンゼン－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イーにかけ、次の化合物を単離し確認した。

α，α，α′－トリフエニル－α，α′－ジトリル－*p*－キシレン（Ⅸ）。

融点１４３－１６０℃，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１４

1，1，2，2－テトラフエニルメタン（３mmole）をベンゼン５０ml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－テトラフエニルメタンは未反応で回収された。また、1，1，2，2－テトラフエニルメタン（３mmole）とフエノール（２４mmole）をベンゼン１６mlに加えて、６０℃で２時間加熱したが、やはり全然反応は起こらなかつた。

ＵＶおよびＮＭＲスペクトルの測定。

液体SO_2に溶解したO_2は次の方法により除去された；脱水後蒸留したSO_2は液体N_2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) フエニルアゾトリフエニルメタン(I)あるいは1－ジフエニルメチレン－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エニルメタン(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(フエノールあるいはHCl)で異性化して、*p*－ベンズヒドリルテトラフエニルメタン(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 はヘキサフエ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－SO_2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SO_2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SO_2が存在するとSO_2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SO_2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、SO_2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、SO_2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SO_2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、フエニルアゾトリフエニルメタンとSO_2の反応によるトリフエニルメチルフエ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エニルメタンに応用した。これらの一連の反応は第３章のSO_2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、SO_2－O_2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い出し、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い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つ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。