化作用による異常な数値の出現は認められない。これは、恐らく *t*-ブチルベンゼンの塩基性が 5-*t*-ブチル-*m*-キシレンのそれに比べてはるかに低いために、*t*-ブチルベンゼンのクロル化がほとんど関与せず、正常な転移反応が進行するためであろう。

この転移反応に対する塩化アンチモン (V) の作用は極めて強力で、II と *m*-キシレンの混合液中へ触媒を添加すると直ちに反応液は濃紫色になり、激しい塩化水素の発生が認められる。この発泡は反応中絶えず続いており、炭化水素のクロル化が連続的に進行していることを示している。塩化アンチモン (V) による反応生成物のガスクロマトグラム上には反応時間の経過とともに、今まで他の触媒を使用した場合には認められなかったかなり複雑な多数のピークの出現が認められるようになるから、塩化アルミニウムや塩化鉄 (III) 触媒では見られないような副反応がかなり生じていることは確かである¹²⁾。したがって、触媒として塩化鉄 (III) または塩化アンチモン (V)、受容体として *m*-キシレンを使用し、II から離脱した *t*-ブチルカチオンが副反応によって消費されないような適当な反応条件を選べば、*t*-ブチル基の転移によっていったん生成した I が再びクロル化されて II を与えること

により循環反応が可能となるから、原料 II から 100% 以上の収率で IV を合成することも不可能ではないと考えられる。

しかしこれらの点に関しては検討を試みなかった。

この点に関してさらに興味のあることは、2・1 において塩素による直接クロル化で I から II を合成した際に、ヨウ素を触媒に用いると希望しない副生物 III が II に比して 1/4 量以上生成したが、塩化鉄 (III) をクロル化剤として使用した場合には主として II のみを得られることである。したがって塩化鉄 (III) は II の合成において非常に選択性の秀れた試薬になり得ることが判るから、この試薬の転移触媒としての能力をクロル化剤としての作用と併用し、I の直接クロル化反応と適当に組み合わせれば、*m*-キシレンより 2-クロル-*m*-キシレンを高収率で合成することが可能といえる。

¹⁴C および ³H によるトルエンの熱分解反応の研究

(昭和 40 年 12 月 2 日 受理)

竹内 豊三郎・手塚 昌郷・山形 良男*1

トルエン-1-¹⁴C (I) およびトリチウムガス気流中 (II) における通常のトルエンの熱分解を 800~1100°C の温度範囲で行ない、主にガス状生成物中における ¹⁴C および ³H の分布をしらべた。その結果、(I) では、800°C でもとのトルエンの cpm/mol にくらべメタンの値は約 1/20 で、C₂ 化合物の値は約 2 倍であった。また、1000°C では生成物のグラム原子当りの cpm がすべて相等しくなった。(II) では、800°C においてメタンとベンゼンの cpm/mol はおおよそ同じで、C₂ 化合物はもとのトリチウムの約 2 倍であった。また、900~1100°C の温度範囲でメタン対ベンゼンのモル当りの cpm の比は 1:6 であった。以上のことから、800°C ではメタンはメチル基から、また C₂ 化合物の炭素はトルエンの 1 の位置の炭素から作られること、高温では初期にベンジルラジカルを経てトロピリウムラジカルができ、その逆反応により 1 の位置にあった ¹⁴C が均等に分布されること、およびベンゼン中の水素はその構造をとる以前に共存する水素分子と交換を行なうことを推定した。

1 緒 言

トルエンは加熱¹⁻⁴⁾によって分解する以外に、 γ 線⁵⁾あるいは電子衝撃⁶⁻⁸⁾などによっても容易に分解を起すが、その反応生成物は必ずしも等しくない。したがって、その反応機作も一様には論ぜられない。著者らは先にトルエンの熱による分解反応中、メタンおよび水素の生成速度が 900°C 付近で急激に変るとい

kahashi²⁾による報告から、分解反応の機作もこれに伴って変ることを期待して、その前後における炭素原子の挙動をトルエン-1-¹⁴C を用いてしらべた。その結果、¹⁴C の各分解生成物中における分布が異なることを見出した⁹⁾。

本報は同様な方法で更にくわしく生成物中の ¹⁴C の分布をしらべる外に、分解反応をトリチウム気流中で行い、分解生成物に含まれるトリチウムの分布状態を ¹⁴C のそれと対比することから、トルエンの熱分解反応の機作をより明確にしようとした研究についてのものである。

2 実験方法

トルエン-1-¹⁴C は New England Nuclear Co. 製のもので、

*1 Toyosaburo TAKEUCHI, Yoshisato TEZUKA, Yoshio YAMAGATA 富山大学文理学部：富山市五福。

- 1) H. Szwarc, *Proc. Roy. Soc.*, **A**, **207**, 5 (1951).
- 2) M. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 801 (1960).
- 3) H. Blades, A. T. Blades, E. W. R. Steacie, *Can. J. Chem.*, **32**, 1142 (1954).
- 4) R. A. Meyer, J. G. Burr, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 478 (1963).
- 5) R. B. Ingalls, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1605 (1961).
- 6) D. O. Schissler, D. P. Stevenson, *J. Chem. Phys.*, **22**, 151 (1954).

- 7) P. Rylander, S. Meyerson, H. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 842 (1957).
- 8) L. Gale, B. Gordon, G. Steinberg, C. D. Wagner, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1538 (1962).
- 9) 竹内、阪口、富樫、渡辺：有機反応機構討論会要旨集。p. 65 (1964)；*Bull. Chem. Soc. Japan* に掲載予定。

その比放射能は $1.23\text{mc}/\text{mmol}$ である。これを放射性炭素を含まないトルエンで希釈して $2.63\text{mc}/\text{mol}$ にした。希釈に用いたトルエンは市販特級品を蒸留精製されたのち、金属ナトリウムにより乾燥した。得られたものの純度は、ガスクロマトグラムから求めた結果、99.9% 以上であった。トリチウムは England Radio Chemical Centre 製のトリチウム水 ($90\text{mc}/\text{mmol}$) を蒸留水で希釈して $1.8\text{mc}/\text{mmol}$ にしたのち、その一部を真空中で約 400°C に熱せられた亜鉛粉末と接触させることによって作られ、さらに液体窒素浴に冷却された活性炭の入ったトラップを通すことにより精製された。この場合 1.5×10^5 に希釈されたものを接触分解したから、得られたものは主として $^1\text{H}^3\text{H}$ と $^1\text{H}_2$ との混合物であって、 $^3\text{H}_2$ は $^1\text{H}^3\text{H}$ に比べて遙かに少ないとみなしてよい。

反応の装置は図1に示した通りで、 10^{-6}mmHg まで真空にすることが可能である。Aは試料だめ、直径2cm、長さ50cmの石英の反応管Bに接続されている。Bの中には磁製棒状の小片が詰められている。Bの温度はこれと電気炉との間に挿入された Pt-Pt. Rh の熱電対により測定される。Dは水銀の入った安全ビンで、酸素の取り入れに用いられる。 $U_1 \sim U_4$ はいずれもドライアイスまたは液体窒素浴で冷却されたトラップで、 M_1 および M_2 はU字型水銀圧力計 および McLeod圧力計である。また、Vはガスだめ、トリチウムガスが入れられている。Gはトリチウムおよび ^{14}C 測定のための G-M 管で、その容積は約 50ml である。また、高圧電源、直流増幅器および計数装置はこの G-M 管のためのものである。

図1 装置

トルエン-1- ^{14}C の熱分解の方法は次の通りである。試料約 0.2ml をAに入れ、液体窒素浴によって凍結と排気を繰返してから、反応管の温度を 800°C または 1000°C に上げたのち、Aの液体窒素浴をとりはずして 45°C の水浴に換え、試料を一定の蒸気圧に保ちながら蒸発させて反応を開始した。ただし、 45°C におけるトルエンの蒸気圧は 75mmHg である。Aの中の試料が蒸発してから、液体窒素浴の U_1 に凝結しないもの、すなわち水素およびメタンのうちの水素を 300°C に熱せられた酸化銅の燃焼管Eを通し、水素を水に換えてトラップ U_2 に凝結させた。この凝結による圧力もとの圧力との差からメタンおよび水素の量を求めた。つぎにトラップ U_1 をドライアイス浴に換え、 C_2 化合物をベンゼンおよび未反応トルエンから分離し、それらの量を圧力の読みから求めた。ベンゼンおよび未反応トルエンは、 C_2 化合物を排

気したのち、トラップ U_1 を室温にして蒸発させたときの圧力から求めた。このようにして得られた値の一部を質量分析計による値と比較した結果、10% 以内で一致することがわかった。各生成ガス留分における ^{14}C の定量は既報¹⁰⁾ の方法によった。すなわち、G-M 管の印加電圧は 2200V で、増幅ガスとして PR ガスが用いられた。反応後、反応管を約 1000°C に保ちながら、Dから酸素を導入して、内部の磁製小片に析出した炭化物を酸化して系外に排気した。

トリチウム気流中におけるトルエンの熱分解においては ^{14}C を含まないトルエンが用いられた。約 0.1ml のトルエンをAに入れ、先に述べた実験におけるのと同じ方法でガス抜きしてから、あらかじめ真空にしてある反応管を所定の温度に保ち、約 130mmHg のトリチウムガスを反応管に導入し、この中へAの試料を蒸発させることにより反応させた。反応の温度は 800°C から 1100°C の範囲で種々に換えられた。トルエンに対するトリチウムのモル比は約3である。生成物の分離の方法はトルエン-1- ^{14}C の場合と同様である。トリチウムの定量には、増幅ガスとしてQガスが用いられ、印加電圧は 950V である。測定の詳細は既報の通りである。

3 結 果

3.1 トルエン-1- ^{14}C の熱分解

反応管の出口に多量のタール物質が生成したが採集が困難なためそれらの物質の確認および ^{14}C の測定は行なわれなかった。定量されたものについての ^{14}C の分布の状態を表1および表2に示す。

表1 800°C における生成物中の ^{14}C の分布

実験番号	生成物	モル数 $\times 10^3$	cpm/mol $\times 10^{-7}$	cpm/炭素グラム原子 $\times 10^{-7}$
1	H_2	0.486		
2		0.363		
1	CH_4	0.224	1.51	1.51
2		0.164	2.20	2.20
1	C_2 化合物	0.011	90.0	45.0
2		0.015	88.0	44.0
1	C_6H_6	0.998	32.1	4.87
2	C_7H_8	0.591	39.2	5.94

(もとのトルエン-1- ^{14}C : $46.0\text{cpm}/\text{mol} \times 10^{-7}$)

表2 1000°C における生成物中の ^{14}C の分布

実験番号	生成物	モル数 $\times 10^3$	cpm/mol $\times 10^{-7}$	cpm/炭素グラム原子 $\times 10^{-7}$
1	H_2	2.21		
2		1.11		
1	CH_4	0.52	6.0	6.0
2		0.26	6.1	6.1
1	C_2 化合物	0.30	11.1	5.5
2		0.26	12.6	6.3
1	C_6H_6	0.33	38.4	6.4
2	C_7H_8	0.18	34.1	5.7

(もとのトルエン-1- ^{14}C : $46.0\text{cpm}/\text{mol} \times 10^{-7}$)

表1から、 800°C における反応ではメタンのモル当りの cpm はもとのトルエンのそれにくらべて約 $1/20$ 以下の極めて小さな値であること、および C_2 化合物はその生成量は極めて少ないがモル当りの cpm は非常に大きくもとのトルエン-1- ^{14}C の約2倍であることがわかる。

表2に示された 1000°C の結果より、各生成物の炭素数当りの cpm がすべてほとんど相等しく、もとのトルエンの値とおおよ

10) 竹内、阪口、立島: *Radioisotopes*, 10, 106 (1961).

そ一致していることを知ることができる。

3・2 トリチウム気流中のトルエンの熱分解

800°C から 1100°C までの温度変化による各生成物に含まれるトリチウムの変化量を図2に示す。ただし、縦軸は生成物のモル当りの cpm をあらかじめ導入された水素原子のモル当りの cpm で割った値 (これを α 値^{*2}とよぶ) を示している。これらの値は各生成物に含まれた気相中からの水素原子の割合を表わし、たとえば α が1であれば生成物があらかじめ導入しておいた気相の水素から1原子もらったことを示している。また破線は、反応後の気相中の水素と生成したメタンの混合物における cpm を表わしている。

表3に 815°C と 1005°C との2温度における反応生成物中のガス留分についての質量分析計による定量の結果を示す。

この表から C_6 および C_7 混合留分における未反応トルエンの割合が 20% 以下であること、また水素に対するメタンの割合が 10% 以下であることがわかるから、図2における $C_6 \sim C_7$ 混合物の α 値の変化を主としてベンゼンにおける変化量であるとし、またメタンおよび水素の混合ガスの変化は水素中に含まれるトリチウムの変化量であるとしてさしつかえない。

図2 生成物中におけるトリチウムの分布

—○—: メタン —×—: C_2 化合物 —●—: ベンゼンおよびトルエン
—△—: 反応後の気相トリチウム

$$\alpha = \frac{(\text{cpm}/1 \times 10^{-7} \text{ mol})}{(\text{cpm}(^3\text{H} \cdot ^1\text{H})^*/1 \times 10^{-7} \text{ mol})}$$

* 印は反応前の気相トリチウムを示す。 ** 印は反応後の気相トリチウムを示す。

表3 水素ガス共存中の熱分解生成物

反応温度 (°C)	生成量 (体積百分率)				
	H_2	CH_4	C_2H_2	C_6H_6	C_7H_8
815	92.50	4.73	—*	2.11	0.42
1005	97.39	1.16	—*	0.44	0.13

* 印は「こん跡」

*2
$$\alpha = \frac{\text{生成物モル当りのトリチウム濃度}}{\text{反応前の気相中の水素ガスモル当りのトリチウム原子濃度}}$$

図2から C_2 化合物の α 値の温度による変化は気相の水素のそれとほとんど平行した直線で示されるが、メタンおよびベンゼンはこれとは異なり、いずれも 900°C 付近で急激に折れ曲る折線で示されることがわかる。

4 考 察

さきに, Takahashi²⁾ はトルエンの熱分解の活性化エネルギーが 900°C 付近から上では約 20 kcal 大きいことを報告した。この場合の活性化エネルギーは反応による水素およびメタンの生成量の和から分解の速度を決定することにより得たものである。しかしながら、この反応において水素の生成経路はメタンの生成経路と異なり、その増減に対する温度効果も複雑であると考えられるから、それらの和から速度を決定することには難点がある。したがって、報告された数値を分解反応の真の活性化エネルギーであるとは断定できない。しかし、求められた値と温度との関係が特定温度で急変したことは反応の機作に変化が起こったことを示唆している。本実験で測定された ^{14}C およびトリチウムの分布状態が 800°C 付近と 900°C 以上の温度で著しく異なることが見出された。この結果は、トルエンの熱分解の反応機作がこの温度で変化するという先の予測を否定していない。

Szwarc¹⁾ はトルエンの熱分解では初期にメチル基からの水素1個の離脱が起こる次に示すような連鎖反応によりメチル基からメタンができることを提案している。

(I)

または

表1におけるように、800°C でメタンのモル当りの cpm がもとのトルエンにくらべて極めて小さいことは、Szwarc らが提唱したように、メタンが主としてトルエンのメチル基から生成したことを示している。

1000°C の結果において、各生成物の炭素数当りの cpm がすべてほとんど相等しく、またもとのトルエンの値ともおよそ一致していた。このことは、トルエンが分解する以前にトルエンのメチル基を含むすべての炭素原子が水素について対等であるような構造を経てから分解したとすれば説明できる。

Szwarc の提案に従い、反応の初期にベンジルラジカルが生成するとすれば、ベンジルラジカルが高温において次のような構造に変わりうる。

すなわち、トロピリウムラジカル ($\text{C}_7\text{H}_7\cdot$) が生成し、これとベンジルラジカルとの間の正逆反応 B の進行によって 1 の位置の放射性炭素が水素に対して均等化され、その位置が任意に変わったベンジルラジカルが分解すると考える。このように考えると 800°C において生じたメタンにもわずかながら放射能があったことも、B の反応がこの温度でいくらか起こっているとするにより説明できる。

Raylander⁷⁾ らはメチル基あるいはベンゼン核を重水素で置換されたトルエンの電子衝撃分解を行ない、重水素の分布状態からトロピリウムイオンの存在を予言したが、その後 Gale⁸⁾ らはトルエン- α - ^{14}C を用いた電子衝撃の実験から、その存在を否定している。本実験の結果は Gale らの結果と相反するから、熱分解と電子衝撃とは本質的に反応の機作が異なることが結論される。

C_2 化合物のモル当りの cpm は 800°C でもとのトルエン-1- ^{14}C の約 2 倍である。このことは生じた C_2 化合物の炭素は 2 個ともトルエンの 1 の位置からのものであることを示している。先に示した Szwarc の機作からメチル基の切断によって生じるフェニルラジカルが 2 個結合してジフェニルを生成することが考えられる。また、Steacie⁹⁾ は 722°C でトルエンの熱分解を行ない、生成物にジフェニルおよびその誘導体を含んでいることを認めている。これらのことが 800°C でも起こるとすれば、 C_2 化合物の生成には次のような経路が考えられる。

(III)

ただし * 印は ^{14}C , $[\text{C}]$ は炭化物, $n=1\sim 3$ をそれぞれ示す。

すなわち、メチル基の切断によって生じたフェニルラジカル同志の反応で特に切断された位置の炭素が C_2 化合物になるものとする。このように C_2 化合物ができるとすれば、その cpm がもとのトルエンの約 2 倍であることが説明される。この場合の C_2 化合物までの詳細な反応の経路については本実験の結果のみからは決定できない。

図 2 に示された 800°C における反応ではメタンおよびベンゼンの α 値がおおよそ等しい。このことは両者とも同じ数の水素を気相からもらったことを示している。これら両物質の生成を先に提案したトルエンの脱メチル化を考慮に入れると、生じたメチルおよびフェニルラジカルはトルエン分子自体からではなく、次式に示すように気相の水素と反応して生成したといえる。

(IV)

ただし、これらのうち、(2'), (3') および (4) は第三物質の存在においてのみ起こりうる。本実験には、反応管に多量の磁製片が存在しているから、(2') および (3') が優先して起ると考えてもよからう。図 2 からわかるように、メタンおよびベンゼンに含まれるトリチウム数は $0.32\sim 0.36$ でいずれも 1 よりもかなり小さい。先に述べたように、 α 値が 1 であることはその生成物

に平均して気相の水素原子 1 個が含まれていることになるから、1 より小さい理由として、分解によって生じたラジカルが気相の水素 ($^1\text{H}_2 + ^1\text{H}^3\text{H}$) と反応する場合、 $^1\text{H}^3\text{H}$ よりも $^1\text{H}_2$ と反応しやすいこと、すなわち同位体効果を考える。Wijner および Steacie¹¹⁾ らはメチルラジカルと水素との反応の活性化エネルギーが $^1\text{H}_2$ にくらべ $^2\text{H}_2$ の方が約 2 kcal も大きいことを報告している。したがって、トリチウムにおいては更に活性化エネルギーの差が大きいことが予想される。

また、 900°C 以上の温度領域では、メタンおよびベンゼンに含まれるトリチウムについての α 値は 800°C の場合よりも小さく、温度の変化にかかわらずほぼ一定値を示している。そしてメタンにくらべるとベンゼンの α 値が約 6 倍もの大きな値を示している。もし、メタンおよびベンゼンにおけるこのような α 値の差異が気相中の水素との (1)~(3) で示したような反応によって起こるとすれば、気相の水素の α 値が温度に対して直線的に変化している事実と調和しない。また、さきに ^{14}C をトレーサーにした実験の結果から高温領域においてトロピリウムラジカルが中間体として生ずることを推定した。この推定に基づき、(II) の A の逆反応によってトルエンがトリチウム化され、B の反応でその水素が均等化されてから分解するとすれば、メタンとベンゼンに含まれるトリチウムの比は 6:4 となり実験の結果と一致しない。また、ベンゼンのみの気相の水素との交換反応の進行を考えるためには金属触媒が共存しなければならない。

以上のことからメタンおよびベンゼンの α 値の差を次に示すように、ベンゼンが生成する以前における交換反応の惹起によるとして説明した。すなわち、メタンのトリチウム化は先に述べた (IV) の (2) または (2') によって起こるが、フェニルラジカルと水素との反応では、高温においてベンゼンの生成よりも交換反応がはるかに速やかであると考えられる。

(V)

このようなフェニルラジカルにおける交換反応が起ればメタンとベンゼンの比は 1:6 になり実験事実と一致する。

実験の結果では、メタンおよびベンゼンについての α 値の温度に対する変化が気相の水素のそれと異なっている。これらの物質を (V) に示したように生成するとすれば、これらの α 値の温度変化は水素のそれと同じ傾向になるはずである。しかし、メタンおよびベンゼンが (V) の反応で生成されるとしても、高温において重合物の分解反応が併発し、かつその速度が (V) にくらべて比較的くいならば必ずしも水素の α 値はメタンおよびベンゼンのそれとは同じ傾向にはならない。このように考えれば、水素の α 値との食い違いを説明することができる。

先に ^{14}C を標式したトルエンの分解の結果、フェニルラジカルの特定の炭素から C_2 化合物ができると推定した。しかるに C_2 化合物のトリチウムの変化が気相の水素のそれと比例したからそ

11) M. H. Wijnen, E. W. Steacie, *J. Chem. Phys.*, 20, 205 (1952); S. S. Roginski, "Theoretische Grundlagen. d. Isotopenchemie", Veb Deutschen Verlag d. Wissenschaften, p. 396 (1962).

の水素はフェニル基からのものでなく気相からのものといえる。また、 C_2 化合物の α 値が $800^\circ C$ において約 1.8 であることは気相から約 2 個の水素原子をもらったことになるが、もし $^3H^1H$ よりも 1H_2 の方が反応しやすいとすれば更に多くの水素をもらったことになる。

本実験における反応では磁製片が共存した。磁製片なしの反応についても試みたが、分析された物質の範囲では量的にいくらかの相異が見出されたにすぎなかった。しかしながら、この相異は反応管の熱的な理由によるか、または接触作用によるかは現段階では判定できない。

フェニルアゾトリフェニルメタンのベンゼン中の分解反応

(昭和 40 年 12 月 4 日 受理)

原田 雅人・伊藤 良一・右田 俊彦・島村 修^{*1}

フェニルアゾトリフェニルメタンをベンゼン中窒素下で分解させると、主生成物はビフェニルとトリフェニルメタンであった。この際ジヒドロビフェニルは全く生成しないことがわかったので、フェニルアゾトリフェニルメタンの分解で生じるフェニル基はベンゼンと反応して、過酸化ベンゾイルのときは異なる機構でビフェニルを生成することが結論される。酸素の存在でこの分解を行なうとフェノール、ビフェニル、トリフェニルメチルヒドロペルオキシド、過酸化トリフェニルメチルおよび含酸素樹脂状物を生成するが、反応温度が低くなるにつれてフェノールおよび含酸素樹脂状物が多く生成することは、ベンゼン中に溶存した酸素がフェニル基と反応し、溶解度の増加とともにフェニル基と酸素の反応量が増すことを示している。ビフェニル生成量からフェニル基の酸素またはベンゼンとの反応の速度の比は約 $10^3 \sim 10^4$ となり、両反応の活性化エネルギーは前者が約 5 kcal/mol 小さいことが見積られた。

1 緒 言

Wieland はフェニルアゾトリフェニルメタンが熱分解すると次のようにフェニル基とトリフェニルメチル基を発生すると考えた¹⁾が、

Hey はこのフェニル基が芳香核に反応して核の水素を置換すること²⁾を示した。

それ以来フェニルアゾトリフェニルメタンは遊離基反応によるフェニル化剤として知られている³⁾。

他方同じようにフェニル化剤として使用するものに過酸化ベンゾイル⁴⁾が著名である。このものはたとえばベンゼン中で熱分解するときに、ホモリシスによって生じたフェニル基はベンゼンに付加しフェニルシクロヘキサジエニル基を生じ、これが不均化によってビフェニルとジヒドロビフェニルを与える⁵⁾ことが示され

^{*1} Masato HARADA, Ryoichi ITO, Toshihiko MIGITA, Osamu SIMAMURA 東京大学理学部化学教室：東京都文京区本郷。

- 1) H. Wieland, E. Popper, H. Seefried, *Ber.*, 55, 1816 (1922).
- 2) D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1966.
- 3) たとえば, G. H. Williams, "Homolytic Aromatic Substitution", Pergamon Press, Oxford (1960), p. 31 参照.
- 4) 文献 3), p. 34 参照.
- 5) D. F. DeTar, R. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4742 (1958).

ている。

著者らはフェニルアゾトリフェニルメタンによるフェニル化の詳細な機構と過酸化ベンゾイルによるものとの異同を明らかにしようとして、精密に規定した反応条件の下に分解を行ないその生成物を詳しく調べた。その結果は口頭で発表⁶⁾したが、その重要な結果の一つであるジヒドロビフェニルが生成しないという知見は、ほとんど同時に独立に行なわれた Eliel らの研究⁷⁾により確かめられた。著者らは酸素の存在下にもこの分解を行ない、フェニル基と酸素との反応についても知見を得た⁸⁾ので、この機会にフェニルアゾトリフェニルメタンの分解に関する著者らの研究の詳細を述べたい。

2 実験の部

2.1 試 料

ベンゼンは濃硫酸で処理したのち精密蒸留し (bp $80.0^\circ C$)、金属ナトリウム上に貯えた。

フェニルアゾトリフェニルメタンは次のように合成し精製した。塩化トリフェニルメチル⁹⁾を無水エーテル中でフェニルヒドラジンと反応させてフェニルヒドラゾトリフェニルメタン¹⁰⁾とし、これをエーテル中で臭素水と振って酸化しフェニルアゾトリフェニルメタン¹⁾とした。粗結晶をできるだけ少量のベンゼンにとかし、その半分ないし同体積のエタノールを加えて結晶を析出させた。mp $111 \sim 112^\circ C$ (分解)。元素分析値；C, 86.06；H, 5.83；

- 6) 原田, 伊藤, 右田, 島村, 日化第 16 年会 (1963) 講演要旨集, p. 223.
- 7) E. L. Eliel, M. Eberhardt, O. Simamura, S. Meyerson, *Tetrahedron Letters*, 749 (1962).
- 8) 原田, 伊藤, 島村, 日化第 18 年会 (1965) 講演要旨集, p. 184.
- 9) C. R. Hauser, B. E. Hudson, JR., "Organic Syntheses" Col. Vol. 3, John Wiley & Sons, Inc., New York (1955), p. 842.
- 10) M. Gomberg, H. W. Berger, *Ber.*, 36, 1089 (1903).