3・13 改良法による 2,4-ジブロム-6-カルボニルアミノフェノールの合成 (反応例)

還流冷却器、温度計、滴下漏斗およびカキマゼ機を取りつけた四つ口フラスコに 1N ナトリウムメトキシド 22.5 ml を入れ、氷冷下に VII を 1.48 g (0.005 mol) 加えて溶解し 1/2 mol/l の臭素-メタノール溶液を 10 ml とり、氷冷しておき 45 分間にゆっくり加えたが、その間反応溶液は 0~2°C に保った。滴下終了後さらに 10 分間かきまぜを続け、反応溶液を 3 倍量の水で希釈し

希酢酸で酸性とした。遊離した白色結晶をろ過水洗し約 2 倍モル量の水酸化ナトリウム溶液に溶解したのち、炭酸ガスを吹込んで析出した結晶をとり出し、よく水洗した。ベンゼンから再結晶、収率 73.4%, mp 255°C。

(昭和 42 年 4 月、日本化学会第 20 年会講演)

この研究を行なうに当って鶴見 武、杉山英雄、横塚 健、寺山睦夫、諸氏の協力を得た。

チオフェノール類によるパラフィンの酸化防止

(昭和 43 年 4 月 15 日受理)

吉田 善一・三好 宏^{*1}

パラフィン (mp 52~53°C) の自動酸化に対するチオフェノール類の酸化防止効果を自動記録ワールブルグ検圧計を用いて 150°C で検討した。無置換および電子供与基を有する置換チオフェノール類を用いた場合には誘導期を過ぎるまで、ほとんど酸素の吸収が認められず、誘導期を過ぎると急激に酸素の吸収が始まる。誘導期は置換基の電子供与性の大小によって $\text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_3 > \text{H}$ の順に長い。これに対して電子吸引基を有する置換チオフェノールの存在下では、初期にある程度酸素の吸収が起こるが、一定量に達すると酸素の吸収速度は遅くなり、その後急激な吸収が起こるまでかなり長時間を要する。一方ベンゼンスルフィン酸類の存在では、核置換基の電子的性質の如何に関せず初期に特に顕著な酸素の吸収が起こることなく、徐々に酸素を吸収する。この場合核置換基として電子供与基をもつベンゼンスルフィン酸の存在下では対応するチオフェノール類の存在する場合よりも誘導期が長くなる。チオフェノール類およびベンゼンスルフィン酸類の挙動から無置換および電子供与基をもつチオフェノール類の存在ではベンゼンスルフィン酸がほとんど生じないが、電子吸引基 (とくに NO_2) をもつチオフェノール類ではベンゼンスルフィン酸類を生ずる可能性が考えられる。

1 緒 言

有機イオウ化合物は酸化防止剤として多く用いられ、その酸化防止効果は過酸化水素分解作用に由来するとされている¹⁾。このさい特にスルフィド類はスルホキシドを生成し、このものが有効であるという報告もある²⁾。著者らは、チオール類が活性な水素をもつこと、最終酸化生成物に至るまで種々の中間体が存在すること³⁾に興味を持ち、またチオール類の自動酸化について塩基性ではかなり研究がある⁴⁾が、中性ではあまり行なわれていないことに注目し、パラフィンの自動酸化に対するチオフェノール類の影響を検討した。これまでの報告において自動酸化防止効果は脂肪族チオールで大きく、芳香族チオールでは小とされている⁵⁾。しかし芳香族チオールは置換基効果の定量的取扱いが可能であるから研究上便利である。そこで著者らは、パラフィンの自動酸化に

対する各種置換基をもつチオフェノール類の挙動を検討した。

2 実 験

2・1 X-置換チオフェノールの合成

(1) Cl- , $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{CH}_3\text{O-}$, $m\text{-NO}_2\text{-}$: 対応する核置換アニリン ($X = p\text{-Cl}$, $m\text{-Cl}$, $o\text{-Cl}$, $p\text{-CH}_3$, $m\text{-CH}_3$, $o\text{-CH}_3$, $p\text{-CH}_3\text{O-}$, $m\text{-CH}_3\text{O-}$, $o\text{-CH}_3\text{O-}$, $m\text{-NO}_2$) より出発し、常法にしたがってそのジアゾ化物をキサントゲン酸エステルと作用させ、ついで加水分解することにより対応するチオフェノールを得た⁶⁾。

(2) $p\text{-ニトロチオフェノール}$: 相当するジスルフィドを合成、水酸化ナトリウムで還元することにより合成した⁷⁾。

2・2 二置換ジフェニルジスルフィド類の合成

常法により合成した。すなわち相当する置換チオフェノールを水酸化ナトリウム水溶液に溶解、氷冷しこれに 30% 過酸化水素水を加えてジスルフィドとした⁸⁾。

2・3 X-置換ベンゼンスルフィン酸の合成

(1) $X = p\text{-CH}_3\text{-}$, $p\text{-Cl}$, $p\text{-NO}_2\text{-}$ の場合: Gattermann の方法⁹⁾により合成した。

(2) $X = p\text{-CH}_3\text{O-}$, H の場合: $p\text{-メトキシベンゼンスルホン酸クロリド}$ (ベンゼンスルホン酸クロリド) を亜硫酸ナトリウム

*1 Zen-ichi YOSHIDA, Hiroshi MIYOSHI 京都大学工学部合成化学教室：京都市左京区吉田本町。

- 1) 根来健二, 有機合成化学, 23, 227 (1965); W. L. Hawkins, H. Sautter, *J. Polym. Sci.*, A-1, 3499 (1963) など。
- 2) D. Barnard, L. Bateman, M. E. Cain, T. Colclough, J. I. Cunneen, *J. Chem. Soc.*, 1961, 5339.
- 3) E. Vinkler, F. Klivényi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 11, 15 (1957); J. L. Kice, N. E. Pawlowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4898 (1964); H. J. Backer, H. Kloosterziel, *Rec. trav. chim.*, 73, 129 (1954).
- 4) H. Berger, *ibid.*, 82, 773 (1963); T. J. Wallace, A. Schriesheim, *J. Org. Chem.*, 27, 1514 (1962).
- 5) I. A. Rubinshtein, E. P. Sobolov, *Khim. i Tekhnol. Topliv i Masel*, 10(1), 45 (1965).

6) "Org. Syn", Coll. Vol., 3, p. 809 に準じて行なう。

7) C. C. Price, G. W. Stacy, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 498 (1946).

8) C. C. Price, G. W. Stacy, *Org. Syn.*, 28, 14 (1948).

9) L. Gattermann, *Ber.*, 32, 1136 (1899); M. E. Hanke, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1321 (1923).

で還元して合成した¹⁰⁾。

なおベンゼンスルホン酸については、*p*-Cl 置換体は市販品を用い、*p*-NO₂ 置換体はスルフィン酸を酸化して用いた¹¹⁾。

2.4 ジフェニルジスルフィドの酸化物の合成

ベンゼンチオールベンゼンスルホネート¹²⁾、ベンゼンチオールベンゼンスルフィネート³⁾、ベンゼンスルフィニルベンゼンスルホン¹³⁾およびジフェニルジスルホン¹⁴⁾はいずれも文献記載の方法によって合成した。なおジスルフィドの酸化物ではないがジフェニルジチオサルファイトも合成し試験に供した¹⁵⁾。

2.5 芳香族スルフィド

(1) チオアニソール：チオフェノールの水酸化ナトリウム水溶液にジメチル硫酸を作用せしめて合成した。

(2) *p*-ニトロジフェニルスルフィドおよび *p, p'*-ジニトロジフェニルスルフィド：前者は *p*-ニトロクロルベンゼンとチオフェノールのナトリウム塩¹⁶⁾ から、後者は *p*-ニトロクロルベンゼンと硫化ナトリウム¹⁷⁾ から合成した。

以上のように合成した置換チオフェノール、ジ置換ジフェニルスルフィド置換ベンゼンスルフィン酸および芳香族スルフィドを使用直前によく精製し2.6の実験に用いた。これら合成した物質の融点(沸点)，文献値を表1に掲げる。

2.6 酸素吸収の実験

ワールブルグ検圧計の内部液に水銀を用い、開管部に抵抗線を通じ、液面の変化を自記記録させ、一度に多数の試料を測定できるようにした⁴²⁾。その原理図を図1に示す。

基質としてはパラフィン (mp 52~53°C, メルク社製) を用いた。このものは nmr 測定により C₁₈H₃₈ 付近の炭化水素である

図1 ワールブルグ検圧計の原理図

a: 恒温槽, b: フラスコ(主室), c: フラスコ(側室), d: ガス排出コック, e: 酸素導入口, f: 三方コック, g: 閉管, h: 開管, i: 水銀, j, k: ニクロム線, l: 標準可変抵抗, m: 自記記録計, n: 電源

表1 供試サンプルの融点および沸点

化合物	実測値-融点(沸点)	文献値-融点(沸点)	文献
X-置換チオフェノール			
H	(168°C)	(166~169°C)	18
<i>p</i> -CH ₃ O	(115°C/20mm)	(227°C)	19
<i>o</i> -CH ₃ O	(104.5~106.5°C/10mm)	(218~219°C)	20
<i>p</i> -CH ₃	42.5~43°C	43°C (195°C)	21
<i>m</i> -CH ₃	(102~103°C/51mm)	(90~93°C/25mm)	22
<i>o</i> -CH ₃	(97~98°C/46mm)	15°C (188°C)	23
<i>p</i> -Cl	54°C	53~54°C	24
<i>m</i> -Cl	(62~63.5°C/3.5~4mm)	(205~207°C)	23
<i>o</i> -Cl	(73~74°C/8.5mm)	(205~206°C)	23
<i>p</i> -NO ₂	76°C	77°C	25
<i>m</i> -NO ₂	(91°C/22mm)	—	26
X, X'-置換ジフェニルスルフィド			
H, H	61.5~62.5°C	62°C	27
<i>o</i> -CH ₃ , <i>o'</i> -CH ₃	117~118°C	119°C	28
<i>p</i> -CH ₃ , <i>p'</i> -CH ₃	46~47°C	48°C	29
<i>o</i> -CH ₃ O, <i>o'</i> -CH ₃ O	120°C	(119~120°C)	30
<i>p</i> -OCH ₃ , <i>p'</i> -OCH ₃	46°C	45~46°C	31
<i>p</i> -Cl, <i>p'</i> -Cl	72°C	70~71°C	32
<i>p</i> -NO ₂ , <i>p'</i> -NO ₂	182~183°C	182°C	33
芳香族スルフィド			
CH ₃ -S-C ₆ H ₅	(78°C/10mm)	(58~60°C/6mm)	34
NO ₂ -C ₆ H ₄ -S-C ₆ H ₅	55~56°C	55°C	35
NO ₂ -C ₆ H ₄ -S-C ₆ H ₄ -NO ₂	162~163°C	161°C	7
X-置換ベンゼンスルフィン酸			
<i>p</i> -CH ₃ O	92~94°C	98~99°C	36
<i>p</i> -CH ₃	86°C	85°C	37
H	84~85°C	83°C	36
<i>p</i> -Cl	97~98°C	99°C	38
<i>p</i> -NO ₂	158~160°C	159°C	39
X-置換ベンゼンスルホン酸			
<i>p</i> -Cl	66~68°C	68°C	40
<i>p</i> -NO ₂	96°C	95°C	41
ジフェニルジスルフィドの酸化物その他			
C ₆ H ₅ S·SO ₂ C ₆ H ₅	45.5~46°C	44~45°C	12
C ₆ H ₅ S·SO·C ₆ H ₅	69°C	69~70°C	3
C ₆ H ₅ SO·SO ₂ C ₆ H ₅	66~67°C	66~67°C	13
C ₆ H ₅ SO ₂ ·SO ₂ C ₆ H ₅	191°C	193~194°C	14
C ₆ H ₅ ·S·SO·S·C ₆ H ₅	38~39°C	39~40°C	15

- 18) "Org. Syn.", Coll. Vol., I, p. 504.
- 19) L. Gattermann, *Ber.*, 32, 1148 (1899).
- 20) R. Leuckart, *J. prakt. Chem.*, 41[ii], 192 (1890).
- 21) T. Zincke, *Ber.*, 43, 837 (1910).
- 22) "Org. Syn.", Coll. Vol., III, p. 809.
- 23) G. Schwarzenbach, H. Egli, *Helv. Chim. Acta*, 17, 1176 (1934).
- 24) F. Taboury, *Bull. Soc. Chim. France.*, 31 [iii], 648 (1904).
- 25) G. M. Bennett, W. H. Berry, *J. Chem. Soc.*, 1927, 1668.
- 26) R. Leuckart, *J. prakt. Chem.*, 41, 197 (1890).
- 27) R. Leuckart, *J. prakt. Chem.*, 41, 179 (1890).
- 28) F. Taboury, *Ann. Chim. (Paris)*, 15, 47 (1908).
- 29) K. H. Slotta, W. Franke, *Ber.*, 63, 681 (1930).
- 30) L. Gattermann, *ibid.*, 32, 1148 (1899).
- 31) F. Mauthner, *Ber.*, 39, 3596 (1906).
- 32) F. Taboury, *Compt. rend.*, 138, 982 (1887).
- 33) T. Zincke, R. Leuckardt, *Ann.*, 400, 7 (1913).
- 34) C. M. Suter, Hansen, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 4101 (1932).
- 35) A. Bourgeois, *Bull. Soc. Chim.*, 9, 947 (1911).
- 36) C. G. Overberger, J. J. Godfrey, *J. Polym. Sci.*, 40, 179 (1959).
- 37) "Org. Sym.", Coll. Vol., I, p. 492.
- 38) M. E. Hanke, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 1321 (1923).
- 39) T. Zincke, *Ann.*, 400, 15 (1913).
- 40) K. Meyer, *Ann.*, 433, 333 (1923).
- 41) L. Blanksma, *Rec. Trav. Chim.*, 20, 129 (1901).
- 42) 吉田善一, 三好 宏, 工化誌投稿中.

- 10) C. G. Overberger, J. J. Godfrey, *J. Polym. Sci.*, 40, 179 (1959).
- 11) F. Bell, *J. Chem. Soc.*, 1928, 2776.
- 12) C. S. Marvel, R. S. Johnson, *J. Org. Chem.*, 13, 822 (1948); A. Greco, G. Modena, P. E. Todesco, *Gazz. Chim. Ital.*, 90, 671 (1960).
- 13) H. Brederick, A. Wagner, H. Beck, R. J. Klein, 93, 2736 (1960).
- 14) T. P. Hilditch, *J. Chem. Soc.*, 93, 1524 (1908).
- 15) L. Field, W. B. Lacefield, *J. Org. Chem.*, 31, 3555 (1966).
- 16) H. Gilman, H. S. Broadbent, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2055 (1947).
- 17) R. Nietzki, Bothof, *Ber.*, 27, 3261 (1894).

と考えられる。パラフィン約 2 g および所要イオウ化合物を精秤し、容積約 50 ml のフラスコ（主室）に入れる。モレキュラーシーブ 10 X を 300°C で 2~3 時間焼成したものを側室に入れる（生成する水や炭酸ガスを除くため）。内部を酸素で置換、150°C の油浴に浸し、酸素吸収実験を行ない誘導期を測定した。

3 結果と考察

パラフィンの自動酸化の誘導期におよぼす置換チオフェノール、二置換ジフェニルジスルフィド、ジフェニルジスルフィドの酸化物、芳香族スルフィドおよび置換ベンゼンスルフィンの影響を示すと表 2~5 ならびに図 2 のようである。なお図 2 は得られた酸素吸収曲線をモデル的にあらわしたものである。表 2~5 ならびに図 2 から次のことが明らかである。

まず電子供与基をもつチオフェノール類（無置換を含む）を加えた場合には誘導期に至るまでは、ほとんど酸素を吸収せず、誘導期に達すれば急激に酸素の吸収が始まる。誘導期は $\text{CH}_3\text{O} > \text{CH}_3 > \text{H}$ と置換基の電子供与性の順に長く、置換基の位置の影響は少ない。これは置換フェノール類において置換基の電子供与性が大きいほど禁止剤としての効果^{*2}が大きいことと同様に論ずることができる⁴³⁾。すなわち S-H の解離エネルギーが電子供与基

図 2 パラフィンの自動酸化に対する各種イオウ化合物の効果（モデル図）

- I：パラフィンのみ、各種スルフィド、ジスルフィドおよびベンゼンスルホン酸（表 2, 3）、II：無置換および電子供与基をもつチオフェノール（表 1）、III：電子吸引基をもつチオフェノール^{a)}、IV：置換ベンゼンスルフィン酸^{b)}
 a) チオフェノールの量が少なくなると初期の吸収量が減り、かつ誘導期^{c)}が短くなるので II に近くなる。なおチオフェノール量の多い場合は立上りまでの酸素吸収が大きいので誘導期を永めていない。
 b) 誘導期についてはニトロ誘導体を除き非常にバラツキが大きい。
 c) ここに言う誘導期は急激な立上り部分を時間軸に外挿して求めた値である。

表 2 パラフィンの自動酸化に対する置換チオフェノールの効果

枝置換基	置換チオフェノール 0.5 ^{c)}			置換チオフェノール 0.125 ^{c)}		
	誘導期 ^{a)} (min)	σ ^{d)} (min)	実験個数	誘導期 (min)	σ ^{d)} (min)	実験個数
H	200	± 36	12	161	± 1.8	8
<i>o</i> -CH ₃	440	18	6	318	18	6
<i>m</i> -CH ₃	462	39	5	171	11	6
<i>p</i> -CH ₃	291	39	20	214	10	8
<i>o</i> -OCH ₃	441	59	6	329	26	6
<i>p</i> -OCH ₃	688	104	12	391	8	6
<i>m</i> -Cl	— ^{b)}	—	6	134	6	6
<i>p</i> -Cl	— ^{b)}	—	6	159	14	6
<i>m</i> -NO ₂	— ^{b)}	—	6	— ^{b)}	—	6
<i>p</i> -NO ₂	— ^{b)}	—	6	— ^{b)}	—	6

a) パラフィンのみの場合の自動酸化の誘導期は平均 58 分、 σ 9 分（実験個数 10）である。なお誘導期の定義については図 2 注 c) 参照。

b) 図 2 注 a) 参照。

c) パラフィン 100 部に対するチオフェノールの部数 (wt/wt)。

d) 標準偏差。

*2 禁止反応速度定数と連鎖伝播速度定数の比で比較している。

により減少する結果と解される。これに対し、電子吸引基（とくにニトロ基）をもつチオフェノール類は初期にかなりの速さで酸素を吸収するが、その後はゆるやかに酸素を吸収し、その期間がかなり長い。

次にジスルフィド類は置換基の電子的性質いかんに関せず、その誘導期はパラフィンのみの自動酸化とほとんど差がない。ニトロ化合物がビニル重合の遅延剤になることが知られ種々の機構が提出されている⁴⁴⁾。またラジカル遅延作用中に生ずる中間体を esr により検出した研究もある⁴⁵⁾。このような見解をさらに確かめる目的で *p*-ニトロジフェニルジスルフィド、*p*, *p'*-ジニトロジフェニルジスルフィドを加えて見たが、まったく影響は見られなかった。ゆえに電子吸引基 X（ニトロおよびクロル）を有するチオフェノールに見られた特異な酸素吸収挙動が $\text{X}-\langle \bigcirc \rangle-\text{SH}$ なる構

表 3 パラフィンの自動酸化の誘導期に対する二置換ジフェニルジスルフィドの効果

置換基	誘導期 (min)	σ (min)	実験個数
H, H	33	± 1.2	6
<i>o</i> -CH ₃ , <i>o'</i> -CH ₃	49	2.5	6
<i>p</i> -CH ₃ , <i>p'</i> -CH ₃	47	2.4	6
<i>o</i> -OCH ₃ , <i>o'</i> -OCH ₃	39	2.2	6
<i>p</i> -OCH ₃ , <i>p'</i> -OCH ₃	46	1.4	6
<i>p</i> -Cl, <i>p'</i> -Cl	32	3.1	6
<i>p</i> -NO ₂ , <i>p'</i> -NO ₂	40	2.7	6

注 ジスルフィドの添加量はパラフィン 100 部に対して 0.5 部である (wt/wt)。

表 4 パラフィンの自動酸化の誘導期に対する各種イオウ化合物の効果^{a)}

供試化合物	誘導期 (min)	σ (min)	実験個数
チオアニソール	44	± 1.0	6
ベンゼンチオールベンゼン	50	1.4	6
ルホネート	56	1.1	6
ジフェニルジスルホン	63	4.4	5
<i>p</i> -ニトロジフェニルジスルフィド	68	2.5	6
<i>p</i> , <i>p'</i> -ジニトロジフェニルジスルフィド	68	2.5	6
<i>p</i> -ニトロベンゼンスルフィン酸	1988 ^{b)}	249	6
α-クロルベンゼンスルホン酸	52	0.8	5
<i>p</i> -ニトロベンゼンスルホン酸	55	1.0	6

a) イオウ化合物の添加量はパラフィン 100 部に対して 0.5 部である (wt/wt)。

b) 置換ベンゼンスルフィン酸はニトロ誘導体をのぞき、他の誘導体では偏差が大きく誘導期を求めても無意味であるためはふいた。

表 5 誘導期に至るまでの置換チオフェノールおよび置換ベンゼンスルフィン酸の酸素吸収速度

枝置換基	酸素吸収速度 (O ₂ (g)/チオール(g)/hr)	酸素吸収速度 (O ₂ (g)/スルフィン酸(g)/hr)
<i>p</i> -CH ₃ O	0.04	0.02
<i>p</i> -CH ₃	0.01	0.02
H	0.01	0.02
<i>p</i> -Cl	I 0.13 S 0.02	0.04
<i>p</i> -NO ₂	I 0.15 S 0.04	0.02

注 I：初期の酸素吸収速度（チオールのみ）。

S：一定量吸収以降の酸素吸収速度。

43) D. S. Davies, H. L. Goldsmith, A. K. Gupta, G. R. Lester, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4926.

44) C. C. Price, D. A. Durham, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 757 (1943); P. D. Bartlett, G. S. Hammond, *J. Polym. Sci.*, 6, 617 (1951).

45) F. Tüdös, I. Kende, T. Bereznich, S. P. Szolodovnyikov, V. V. Vojevodskij, *Magyar Kémiai Folyóirat*, 69, 371 (1963).

造部分に由来するものではないことが示されたことになる。

スルフィン酸類は初期に特異な吸収を示すことなく徐々に酸素を吸収し、その酸素吸収の挙動は図2および表4に示すように、電子吸引基をもつチオフェノールの一定量酸素吸収後の挙動によく一致している。

これらの事実から、パラフィン自動酸化系に CH_3O , CH_3 および無置換チオフェノールを添加した場合は、ほとんどスルフィン酸を生ずることなく、酸化防止効果のない別の酸化物(対応するジスルフィド)*3を生ずるのに対し、クロル、ニトロを有するチオフェノールを添加した場合にはスルフィン酸を生成し*4、それが基質の酸化を抑制しているものと考えられる。従来、強塩基性

*3 生成物を抽出し、薄層クロマトグラフィーでジスルフィドの存在を確認している。

条件の酸化において直接スルフィン酸塩、スルホン酸塩を生ずることは知られているが⁴⁾、中性におけるスルフィン酸、スルホン酸の生成は可能性として酸素吸収量の上から推定されている^{4b)}程度である。スルフィン酸のこのような抑制作用は未知であるため、さらに詳細な検討を実施中である。

*4 *p*-クロルチオフェノールの酸化の初期の生成物の検討の結果、スルフィン酸の生成は認められず、 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{S}-\text{SO}_2$

$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$ と *p*-クロルベンゼンスルホン酸の存在が認められた。これはスルフィン酸が高温において不安定で複雑な反応の結果(不均化反応も含まれると思われる)これらに変化したものと考えられる。

46) C. G. Overberger, K. H. Burg, W. H. Daly, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4125 (1965).

ウレタン生成反応におけるフェノール側置換基の効果^{*1}

(昭和43年6月19日受理)

米野 実・吉田 忠雄・阿部さつき・難波 桂芳^{*2}

高分子ニトロ化合物の合成研究の一部として、ニトロ基を有するポリウレタン生成に対するニトロ基の効果について知るため、ジオール側およびジイソシアナート側の双方にニトロ基を導入し、それらの重合反応性について検討した結果については前報までに報告した。今回は、水酸基をもつ環式化合物に導入された置換基の効果をj知るために、簡単なモデルとして置換フェノール類を選び、フェニルイソシアナートとの反応を、トリエチルアミンを触媒とし、ジオキサンを溶媒として行ない、置換フェノール類の酸度が反応速度に及ぼす影響について検討した。その結果、この反応条件のもとではつぎのことがわかった。(1)置換フェノール類とアミンとの錯体を経て進行するものと思われる。(2)フェノール類の初濃度が小さくないかぎり、反応速度はイソシアナート濃度のみに依存し、1次反応に近い。(3)解離定数が大きくない *o*-クレゾールの場合、速度はこれの濃度にも関係し、全体としてやや2次に近づく。(4)置換フェノール類の pK_a に対し、1次反応速度定数の対数をプロットすると、*o*-置換体を除いてかなり良い直線関係(傾斜 -0.32)を示す。置換フェノールの pK_a と σ^- との Hammett プロットで $\rho=2.3$ が知られており、これを用いて、本反応の ρ は -0.74 と推定した。

1 緒 言

著者らは、固体ロケット推進薬または火薬類への応用を目的とした高分子ニトロ化合物の合成研究の一環として、ニトロ基を有するポリウレタンの研究を行ってきた¹⁻³⁾。ニトロレゾルシン類、ニトロプロバンジオール類と、MDI および TDI との反応において、ジオール側のニトロ基が反応を阻害する効果を有することは、前報までに報告した^{1,4)}。一方、ジイソシアナート側に導入された置換基の効果については、Hammett 則を適用して整理し^{2,3)}、ニトロ基のような電子吸引性の基によって反応性が增大することがわかった。ニトロレゾルシン類におけるニトロ基の効果

は、脂肪族ジオールにおけるニトロ基の効果について検討した Fischer⁵⁾ の報告と定性的に一致するものであるが、官能基2個を有する化合物同士の反応であるため、その解析はかなり難しく、ニトロ基の効果を完全に解明するには至っていない。そこで今回は、水酸基を有する芳香族化合物に導入されたニトロ基のウレタン生成反応に対する影響についてより明確な知見を得るため、簡単なモデルとして置換フェノール類を選び、フェニルイソシアナートとの反応を前報までと同様の反応条件下で行ない検討した。

フェノールとフェニルイソシアナートとのウレタン生成反応については、Baker ら⁶⁾の研究、Farkas ら⁷⁾の研究がある。Baker ら⁶⁾はアミン存在下でのフェノールとフェニルイソシアナートとの反応を検討し、より酸性の弱いメタノールと比べて反応速度が遅いことを確認した。Farkas および Strohm⁷⁾は、トリエチルアミンと 1,4-ジアザ-[2,2,2]-ビシクロオクタン(トリエチレンジアミン)の2種の触媒を用いて反応機構を検討している。

著者らは、フェノール、*o*-, *m*- および *p*-ニトロフェノール、2,4-ジニトロフェノール、2,4,6-トリニトロフェノール(ピクリ

*1 本報を「ニトロ基を有するポリウレタンの研究(第4報)」とする。第1報, 工化, 69, 1300 (1966)。第2報, 工化, 70, 1442 (1967)。第3報, 工業火薬協, 28, No. 5, 414 (1967)。

*2 Minoru YONENO, Tadao YOSHIDA, Satsuki ABE, Keiichi NAMBA 東京大学工学部燃料工学科: 東京都文京区本郷7丁目。

1) 米野, 飯塚, 難波, 工化, 69, 1300 (1966)。
2) 米野, 阿部, 難波, 工化, 70, 1442 (1967)。
3) 米野, 阿部, 難波, 工業火薬協, 28, 414 (1967)。
4) 飯塚, 湯浅, 米野, 難波, 日本化学会第19年会講演(1966)。

5) J. R. Fischer, *Tetrahedron*, 19, Suppl. 1, 97 (1963)。

6) J. W. Baker, J. B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.*, 1949, 9。

7) A. Farkas, P. F. Strohm, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 4, No. 1, 32 (1965)。