芳香族スルフィドに対するフェノールの水素結合

(昭和43年9月9日受理)

吉田 善一・三好 宏*

フェノールと芳香族スルフィド（プロトン受容体）との間にどのような水素結合が生ずるかを調べる目的で、*p*-置換チオアニソール、*p*-置換ジフェニルスルフィドおよびジ-*n*-ブチルスルフィドをプロトン受容体として選び、四塩化炭素（またはクロロホルム）中、フェノール濃度 1.5×10^{-2} mol/l 以下、スルフィドとフェノールのモル比 30~100 : 1 の条件で 3200~3600 cm^{-1} 近傍にあらわれる OH 基準伸縮振動帯を回折格子型赤外分光器で測定 (29°C) した。得られたスペクトルを Lorenz 分割し、自由な (ν_{OH}^f) および水素結合 OH (ν_{OH}^b) 吸収帯ならびに水素結合シフト ($\Delta\nu = \nu_{\text{OH}}^b - \nu_{\text{OH}}^f$) を求めた。その結果、上記芳香族スルフィドは、置換基がニトロ基の場合を除き、いずれも O-H...S ならびに O-H... π 両タイプの水素結合を生ずることが判った。このことから、(電子) 基底状態では、芳香族スルフィドのベンゼン核の π 電子とイオウとの共鳴は余り大きくないことが示唆された。O-H...S、O-H... π 両水素結合は電子供与性置換基により生じやすくなる。ニトロ基が存在する場合には、O-H...S、O-H... π 両水素結合ともに認められず、O-H...O₂N 型水素結合の生成が示唆された。

1 緒 言

従来、チオエーテルのイオウ (3p 電子) が水素結合のプロトン受容体となりうるかどうか明確ではなかったが、最近、R-S-R 型脂肪族スルフィド (R は脂肪族残基) のイオウがプロトン受容体となることが報告された¹⁻³⁾。しかし、Ar-S-Ar 型および Ar-S-R 型の芳香族スルフィド (Ar: 芳香族残基) においては、脂肪族スルフィドと異なり、芳香族の π 電子系とイオウの 3p 電子との共鳴が可能であるため、イオウが水素結合のプロトン受容体となりうるかどうか疑問である。というのは、最近、著者の研究室で *N*-メチルアニリンおよび *N,N*-ジメチルアニリンをプロトン受容体とする水素結合研究 (溶媒: 四塩化炭素) から、この場合にはプロトン化⁴⁾の場合と異なり、フェノール OH の水素結合はアミノ窒素にはまったく起こらず、すべてベンゼン核の π 電子との間にのみ起こることが見出されているからである⁵⁾。したがって、芳香族スルフィドをプロトン受容体とする水素結合が π 電子との間に起こるか、それともイオウの非結合電子 (nonbonding electron) との間に起こるかは、この化合物の基底状態における電子の性質に関する情報を得る意味で重要である。

他方、芳香族スルフィド系酸化防止剤 (たとえば Santonox) がポリプロピレンの自動酸化防止に有効なことがよく知られているが、ポリプロピレンの自動酸化に基づく劣化は、高温 (200~300°C) のみならず低温 (常温~100°C) でもよく起こる。高温の場合には自動酸化で生ずる過酸化物質と酸化防止剤との衝突による過酸化物質の分解が酸化防止上重要と考えられているが、低温ではこのような機構による酸化防止のほか (あるいはそれよりむしろ) 自動酸化系で生ずる活性ラジカルが酸化防止剤と錯体生成に

より安定化し、ラジカル反応を抑制する機構が可能と考えられる。活性ラジカルが π 電子あるいは *n* 電子に配位することにより安定化することはすでに速度論的に推定されているところである⁷⁾。ラジカルは閉殻構造形成により安定化しようとする性質のため親電子性を有するが、一般にその寿命が短いため上記錯体生成を分光学的に研究することは容易でない。この点、近似的手段であるが、ラジカルのかわりにラジカル同様親電子性のプロトン供与体 (電子受容体) と芳香族スルフィドとの (水素結合) 錯体なら、極めて容易に、しかも錯体生成が π 電子部分か *n* 電子部分のいずれに起こるかを適確に赤外法で研究しうるから、ラジカルと芳香族スルフィドとの錯体生成に関する一つの手がかりが与えられるであろう。

以上に述べた目的から、Ar-S-R および Ar-S-Ar 型スルフィドをプロトン受容体とし、フェノールをプロトン供与体とする水素結合について研究を行なったので報告する。

2 実 験

2.1 水素結合の測定

水素結合の検出の手段としては従来赤外吸収スペクトルの測定がほとんどである。著者らも精度および分解能の点で特によくれている回折格子型赤外吸収測定装置 (日本分光 KK 製 DS-402G) を用いて 3200~3600 cm^{-1} 近傍にあらわれる OH 基準伸縮振動吸収帯の測定を行なった。温度は 29°C、セルの厚さは 2 mm を用いた。溶媒としては主として四塩化炭素を用い、四塩化炭素に溶解しないニトロ化合物などに対してはクロロホルムを用いた。フェノールの濃度は 1.5×10^{-2} mol/l 以下とし、スルフィドとフェノールのモル比は 30~100 : 1 を用いた。測定曲線をローレンツ分割し、フリー (ν_{OH}^f) および結合 (ν_{OH}^b) 両 OH 伸縮振動吸収帯を求めた。波長は水蒸気の吸収線を用いて校正した。平衡定数 (*K*) は水素結合錯体組成を 1 : 1 とし、自由なフェノールの OH 吸収より次式にしたがって算出した⁸⁾。

7) G. A. Russel, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2977 (1957) およびその後の関連論文; K. L. Nelson, H. C. Brown, "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons" (Ed. B. T. Brooks), Vol. 3, p. 549 (1955), Reinhold, New York.

*3 プロトン供与体 (フェノール) に対しプロトン受容体の濃度を 30~100 倍 (モル比) 用いたときには、生成する水素結合錯体の組成が 1 : 1 であることはすでに著者らの研究室で確かめられている。

*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。

1) A. W. Baker, A. T. Shulgin, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5388 (1958).

2) P. von Schleyer, R. West, *ibid.*, **81**, 3164 (1959).

3) R. West, D. L. Powell, *ibid.*, **84**, 3221 (1962).

4) R. West, D. L. Powell, M. K. T. Lee, L. S. Whatley, *ibid.*, **86**, 3227 (1964).

5) B. B. Wayland, R. S. Drago, *ibid.*, **86**, 5240 (1964).

*2 NMR 研究からプロトン化はアミノ窒素に起こることが判っている⁶⁾。

6) E. Osawa, T. Kato, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.*, **32**, 2803 (1967).

$$R = \frac{C}{P_f \cdot B_f} = \frac{P_0 - P_f}{P_f(B_0 - C)} = \frac{P_0 - P_f}{P_f(B_0 - P_0 + P_f)}$$

この式で、 C ：水素結合錯体の濃度、 P_f ：自由なフェノールの濃度、 B_f ：自由なスルフィドの濃度、 P_0 ：フェノールの全濃度、 B_0 ：スルフィドの全濃度である。

P_f はあらかじめ作成した検量線より求める。 P_0 、 B_0 は当初の重量より得たものである。回折格子型分光器の高分解能は、微少な変化をも明確に捉え、水素結合帯を分解することができた。

四塩化炭素およびクロロホルムは、同仁薬化学研究所のスペクトログレードを使用した。フェノールは使用直前に蒸留し、とくに脱水に留意した。

2.2 供試試料の合成

2.2.1 ジ- n -ブチルスルフィド 市販硫化ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 58.4 g を 300 ml のエタノールに加熱溶解せしめ還流、かきまぜ下に n -ブチルプロミド 53 g を徐々に滴下する。2 時間後にエタノールを留去し未反応の硫化ナトリウムを別、分液し上層を水洗、ボウ硝にて乾燥、常圧にて 188~188.5°C の留分をとる。ガスクロマトグラフにて不純分のないことを確認。

2.2.2 チオアニソール類の合成

a. チオアニソール 文献の方法⁸⁾により合成したチオフェノール 22 g を 10% カセイソーダ 240 ml に溶解、40°C にてかきまぜ下ジメチル硫酸 38 g を徐々に加える。分離したオイルを水洗し、ボウ硝にて乾燥、78~79°C/15 mmHg の留分を採る。分取ガスクロマトグラフ (柳本製作所製 GCS-1016) にて分取精製し試料とした。

b. 4-クロルおよび 4-メチルチオアニソールの合成 4-クロルアニリン 128 g を濃塩酸 220 ml、水 350 ml 中に溶解、5°C にて亜硝酸ナトリウム 76 g、水 350 ml にてジアゾ化し、この溶液をキサントゲン酸カリウム⁹⁾ 180 g、水 220 ml の 40°C の溶液に滴下反応せしめる。10% カセイソーダ 150 ml で洗浄、水層をベンゼンにて抽出、両者水洗、塩化カルシウムにて乾燥、ベンゼンを留去、生成物をメタノール 620 ml に混合、カセイカリベレット 210 g を還流冷却器より徐々に投入する。加え終ってから 6 時間還流、メタノールを留去、水 500 ml を加え溶解せしめ、エーテルによりアルカリ不溶のオイルを除く。6 N 硫酸 500 ml にて酸性にする。無機物を除き、水層をベンゼン抽出、水洗、塩化カルシウムにて乾燥、bp 110°C/31 mmHg の留分 30 g を得る (文献値 4-クロルチオフェノールの bp 205~207°C/760 mmHg)。このものを、2.2.2 a の方法と同様にメチル化し、4-クロルチオアニソールを得る。bp 131~132°C/37 mmHg。4-メチルチオアニソールも同様にして合成した。bp 125.5~126.5°C/43 mmHg。いずれも分取ガスクロマトグラフにて分取精製し、測定に供した。

2.2.3 ジフェニルスルフィド類の合成

a. ジフェニルスルフィドの合成 文献の方法¹⁰⁾により合成した。

b. 4-クロル¹¹⁾ および 4-メチルジフェニルスルフィド⁹⁾ の合成 4-クロルアニリンを 2.2.2 b の方法にてジアゾ化し、チオフ

エノール 34 g、カセイソーダ 60 g、水 300 ml 中にて 40°C で反応せしめる。生成したオイルを分液し、水層をベンゼン抽出し、水層をベンゼン抽出し、合わせて水洗、乾燥後ベンゼンを留去、bp 140°C/2 mmHg の留分 42 g を得る。4-メチルジフェニルスルフィドも同様にして得る。bp 140~141°C/3 mmHg。

2.2.4 ニトロ体の合成

a. 4-ニトロチオアニソールの合成 常法¹²⁾にて 4,4'-ジニトロジフェニルスルフィドを得、硫化ナトリウムにて、4-ニトロチオフェノール (mp 75~75.5°C) とし、2.2.2 a の方法でメチル化し、目的物を得る。mp 68~69°C。

b. 4-ニトロジフェニルスルフィドの合成 常法¹³⁾にて 4-クロルニトロベンゼンとチオフェノールのナトリウム塩より合成。mp 55°C。

3 結果と考察

測定結果を表 1 に示す。

表 1 スルフィド存在下におけるフェノール水酸基の基準伸縮振動

溶媒	スルフィド	$\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{OH}}^{\text{I}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{OH}}^{\text{II}}$ (cm^{-1})	スルフィド濃度 C (mol/l)
四塩化炭素	(フェノールのみ)	3609	—	—	—
"	($n\text{-C}_4\text{H}_9$) ₂ S	3610	—	3366	0.95
"	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$	3608	3558	3441	0.7
"	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$	3613	3558	3438	1.0
"	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$	3603	3575 ^{a)}	3448	0.6
"	(C_6H_5) ₂ S	3606	3565	3458	0.89
"	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_5$	3608	3564	3458	1.2
"	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_5$	3606	3564	3472	1.2
クロロホルム	(フェノールのみ)	3598	—	—	—
"	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SCH}_3$	3593	3553	3418	0.7
"	$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SCH}_3$	3596	3499 ^{b)}	—	1.3
"	$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SC}_6\text{H}_5$	3596	3510 ^{b)}	—	1.2

註 a) $\nu_{\text{OH}}^{\text{I}}$ が $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ に非常に接近しているため、表の値の精度は多少低い (図 4C 参照)。

b) これらの吸収帯は $\nu_{\text{OH}}^{\text{II}}$ に属するものではない。詳細は本文参照。

c) フェノール濃度は 1.5×10^{-2} mol/l

水素結合帯 I ($\nu_{\text{OH}}^{\text{I}}$) は著者らの研究室における研究¹⁴⁾から、ベンゼン核の π 電子をプロトン受容体とする水素結合 (π 水素結合) に、また水素結合帯 II ($\nu_{\text{OH}}^{\text{II}}$) はジ- n -ブチルスルフィドをプロトン受容体とする水素結合の特性 (水素結合シフトおよび半値幅) から O-H...S 型水素結合 (n 水素結合) に基づくと考えられる^{*4}。

まず、ジ- n -ブチルスルフィドをプロトン受容体とした場合の水素結合帯 ($\nu_{\text{OH}}^{\text{I}}$) の形状は図 1 のようである。この図に見られるように、O-H...S 型水素結合帯は非常に幅広い、大きな吸収帯を与える。フェノールについての検量線から、水素結合生成の平衡定数を求めると図 2 のようになる。低濃度での値は、実験誤差が大きくなりやすいので、この部分をとると 29°C における平衡定数は 0.9 程度となる^{*5}。

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

13) W. R. Waldron, *ibid.*, 45, 2403 (1923).

14) Z. Yoshida, E. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1467 (1965).

*4 π 電子をプロトン受容体とする水素結合を π 水素結合、 n 電子をプロトン受容体とする水素結合を n 水素結合と呼ぶことにする。

*5 この値は West ら⁴⁾の求めた値 ($-\Delta F = 0.041$) に比し、多少小さいが、これは他のプロトン受容体についての West の測定データが文献値に比し高すぎるところから考え O-H...S 型水素結合の場合も West の測定値が高いものと考えられる。

8) W. W. Hartman, L. A. Smith, J. B. Dickey, "Org. Syn. Col. Vol. II", p. 242.

9) C. C. Price, G. W. Stacy, "Org. Syn. Col. Vol. III", p. 668.

10) R. Adams, C. S. Marvel, "Org. Syn. Col. Vol. I", p. 504.

11) M. Rolla, M. Sanesi, *Annal. Chim. (Rome)*, 44, 664 (1954).

図 1 ジ-*n*-ブチルスルフィドをプロトン受容体とした場合の水素結合帯 ($\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ 、 $\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$)

スルフィド: 0.95 mol/l, フェノール: 1.5×10^{-2} mol/l, 溶媒: 四塩化炭素

図 2 フェノール-ジ-*n*-ブチルスルフィド間水素結合生成の平衡定数とジ-*n*-ブチルスルフィド濃度との関係 (溶媒: 四塩化炭素)

つぎに、イオンの両側に π 水素結合可能なベンゼン核が結合したジフェニルスルフィドをプロトン受容体とした場合、その水素結合帯は図 3 のようになる。この図にみられる 3458 cm^{-1} の水素結合帯は、ジ-*n*-ブチルスルフィドをプロトン受容体とする場合のデータから $\text{O-H}\cdots\text{S}$ 型水素結合帯に帰属される。水酸基の水素結合帯を自由な OH 吸収帯同様、対称帯と考え、図 3 の $\text{O-H}\cdots\text{S}$ 型水素結合帯の右半分をピークを軸として高波数側に折り返し、全吸収曲線より差引いたものにつき、ローレンツ分割を行なうと、吸収波数 3565 cm^{-1} と 3608 cm^{-1} の二つの吸収帯に分離

図 3 ジフェニルスルフィドをプロトン受容体とした場合のフェノール OH の伸縮振動帯

スルフィド: 1.38 mol/l, フェノール: 1.5×10^{-2} mol/l, 溶媒: 四塩化炭素
A: 実測のスペクトル

B: Aにおける 3458 cm^{-1} より低波数側の曲線を高波数側へ折り返して得る対称な曲線を A より差引いたもの

C: B のローレンツ分割により得られた曲線の一つ ($\nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$)。別に $\nu_{\text{OH}}^{\text{f}}$ がローレンツ分割で得られるが、これは図が複雑になるため外してある。

できる。前者は自由な O-H の、後者は $\text{O-H}\cdots\pi$ 型水素結合にあずかる O-H の吸収帯にそれぞれ帰属される^{*6}。

さて、表 1 にみられるように置換チオアニソールおよび置換ジフェニルスルフィドにおいて、水素結合帯 ($\text{O-H}\cdots\text{S}$) が二つあらわれるという事実は (電子) 基底状態で S の n 電子とベンゼン核の π 電子との共役があまり大きくないことを示唆するものと解釈される^{*7}。なぜなら、*N*-メチルアニリンおよび *N,N*-ジメチルアニリンのように、核置換基の n 電子とベンゼン核の π 電子との共役が十分大な場合には、水素結合は共役がベンゼン環から N 上にまで広がった π 系をプロトン受容体とする水素結合帯が一つだけしか観察されないからである⁸。

置換チオアニソールおよび置換ジフェニルスルフィドにおいて $\text{O-H}\cdots\text{S}$ および $\text{O-H}\cdots\pi$ 両水素結合におよぼす置換基効果を検討するため、水素結合シフト $\Delta\nu$ ^{*8} ($\Delta\nu = \nu_{\text{OH}}^{\text{f}} - \nu_{\text{OH}}^{\text{b}}$) を求めると表 2 のようになる。

この表から、芳香族スルフィドとフェノールの水素結合は $\text{O-H}\cdots\text{S}$ の方が、 $\text{O-H}\cdots\pi$ より数段強いことが示される。しかも $\text{O-H}\cdots\text{S}$ 水素結合が対応する $\text{O-H}\cdots\text{O}$ 水素結合より大なることは興味あることである。またベンゼン核の置換基の影響として、電子供与性のメチル基は $\Delta\nu$ を高め (換言すると水素結合を強め)、電子吸引性のクロルは $\Delta\nu$ を低める (水素結合を弱くする) ことがわかるが、これはこれらの置換基によるイオウの電子密度の変化から理解される。他方、表 1 から $\text{O-H}\cdots\pi$ 型水素結合シフトに対する置換基効果は $\text{O-H}\cdots\text{S}$ 型水素結合ほど大でないが、傾向的には置換基の電子供与性が大になると $\Delta\nu$ が増大する。この様子は図 4 からわかる。この図の結合および自由な吸収帯の大

表 2 芳香族エーテルおよびチオエーテルをプロトン受容体とした場合のフェノール OH の水素結合シフト ($\Delta\nu$)

芳香族スルフィド	$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$		芳香族エーテル	$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$	
	$\text{O-H}\cdots\pi$	$\text{O-H}\cdots\text{S}$		$\text{O-H}\cdots\pi$	$\text{O-H}\cdots\text{O}$
<chem>c1ccc(cc1)S-CH3</chem>	50	167	<chem>c1ccc(cc1)O-CH3</chem>	54	150
<chem>Cc1ccc(cc1)S-CH3</chem>	55	175	<chem>Cc1ccc(cc1)O-CH3</chem>	68	175
<chem>Clc1ccc(cc1)S-CH3</chem>	28	155	<chem>Clc1ccc(cc1)O-CH3</chem>	37	145
<chem>c1ccc(cc1)S</chem>	49				
<chem>Cc1ccc(cc1)S</chem>	58				
<chem>c1ccc(cc1)S-c2ccccc2</chem>	41	148	<chem>c1ccc(cc1)O-c2ccccc2</chem>	54	119
<chem>Cc1ccc(cc1)S-c2ccccc2</chem>	44	150			
<chem>Clc1ccc(cc1)S-c2ccccc2</chem>	42	134			
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)S-CH3</chem>	97		<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)O-C2H5</chem>	93	
<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(cc1)S-c2ccccc2</chem>	86				
<chem>Cc1ccc(cc1)SCc2ccccc2</chem>	244		<chem>Cc1ccc(cc1)OCc2ccccc2</chem>		255

*6 $\text{O-H}\cdots\text{S}$ および $\text{O-H}\cdots\pi$ 両水素結合生成の平衡定数の算出を試みたところ、この場合のように水素結合帯を二つ有する場合には誤差が大きく、議論の対象となり得ないことがわかった。

*7 イオウの電子供与性共鳴のため、ベンゼン核 ($2p\pi$) とイオウ ($3p$) の間にある程度共役が起こっていることは、水素結合シフトがジ-*n*-ブチルスルフィドの場合 ($\Delta\nu$ 244 cm^{-1}) に比し、芳香族スルフィドでは 70~100 cm^{-1} $\Delta\nu$ が小さくなっていることから示唆される (表 2 参照)。

*8 水素結合シフト $\Delta\nu$ は自由な吸収帯と水素結合帯との差 (cm^{-1}) であって、この値は水素結合エネルギーの尺度となる。

図 4 *p*-X-置換チオアニソールをプロトン受容体とした場合のフェノールの OH の基準伸縮振動スペクトル

(溶媒: クロロホルム, 置換チオアニソール: フェノールのモル比, 60:1)

A: X=H, B: X=CH₃, C: X=Cl, D: X=NO₂

きさから、置換基がメチル基の場合、ベンゼン核の π 電子と水素結合にあずかるフェノール分子数は無置換体の場合に比し、かな

り大きく、したがって水素結合生成の平衡定数も大になると推定される。これに反し、置換基がクロルの場合にはベンゼン核と π 水素結合にあずかるフェノール分子数が無置換体の場合より小となる。置換基がニトロ基の場合、水素結合帯は図 4 にみられるように極めて特異的な一つの吸収帯のみ観察され、O-H...S 型水素結合体は見られない。しかしこの吸収帯の特性 (水素結合シフトおよび半値幅) から、この吸収帯は OH とベンゼン核の π 電子との水素結合でもなく、ニトロ基をプロトン受容体とする水素結合に基づくものと考えられる¹⁵⁾。

これらの水素結合研究結果とオルト位にアルキル基をもつ立体障害フェノールをプロトン受容体とする水素結合が水酸基の O の n 電子に起こらず、ベンゼン核の π 電子との間にも起こること⁶⁾を考え合せ、自動酸化系で発生する活性ラジカルと Santonox 型芳香族スルフィド^{*9}との間には錯体が生成されることが示唆され、しかも錯体生成はベンゼン核の π 電子部分にも、イオウの n 電子部分にも起こりうることが示唆される。

(昭和 39 年 11 月, 化学関係学会連合第 10 回秋季研究発表会講演)

15) W. F. Baitinger, *Tetrahedron*, 20, 1635 (1964).

*9 Santonox は次の構造を有する芳香族スルフィドである。

各種ベンゼン誘導体の 2 成分混合物の加熱変化^{*1}

(昭和 44 年 1 月 10 日 受理)

大谷 杉郎・小林 弘・井上正英・横田 清^{*2}

炭化の最初の段階における化学反応についての基礎的資料をうるために、各種のベンゼン誘導体の 2 成分混合物の加熱変化を、300°C から 600°C までの温度範囲で流通管方式を用いて研究した。実験に使用したベンゼン誘導体は、ベンズアルデヒド、アニソール、モノニトロベンゼン、ベンジルアルコール、アセトフェノン、ベンゼン、モノクロルベンゼン、アニリン、トルエンおよびフェノールである。

ビフェニルまたはその他の型で 2 つのベンゼン核の間を結ぶ化学結合の生成について、つぎの結果を得た。ニトロベンゼン、アニソールおよびベンズアルデヒドは、ベンゼンと混合することによってビフェニルの生成を促進した。トルエンに対してベンズアルデヒドまたはアニソールを加えると、ビフェニルの生成は抑制され、トルエンにニトロベンゼンを加えると、ビフェニルとジベンジルの生成が促進された。アニリン-ベンズアルデヒド、アニリン-アニソールおよびアニリン-ベンジルアルコールの混合物を加熱すると、ベンジリデンアニリンの生成が主反応になった。フェノールは一般に混合物の反応を抑制した。トルエン-ニトロベンゼンおよびベンジルアルコール-ニトロベンゼンの混合物の場合には、熱反応の開始温度が著しく低下した。

1 緒 言

有機物の炭化機構を研究してゆくうちに、芳香環に置換された官能基の熱反応性に関する知識が、炭化初期反応についての最も基礎的な資料の一つとして重要な位置を占めるものであると考えられるようになった。ベンゼン誘導体はこの目的のための最も簡

単なモデル物質である。1 置換ベンゼン誘導体の熱分解については、これまでに数多くの研究がある。その内容は、ベンゼンやトルエン、キシレン、エチルベンゼンなどのアルキルベンゼンに関するものが多く、アルキルアリルエーテル、ニトロベンゼン、ビフェニルについての研究も少なくない。これらの内容については別に紹介した¹⁾。著者らも、本報告で用いた 10 種の 1 置換ベンゼン誘導体についての結果²⁾を報告した。これらの結果から、ベンゼン環に置換された各種官能基の熱的挙動をある程度概観する

*1 この報文を「芳香族化合物の炭化に関する研究 (第 2 報)」とする。前報は文献 2)。

*2 Sugio OTANI, Hiroshi KOBAYASHI, Masahide INOUE, Kiyoshi YOKOTA 群馬大学工学部合成化学科: 桐生市天神町。

1) 大谷, 小林, 炭素, 1968 (No. 52) 13.

2) 大谷, 小林, 炭素, 1967 (No. 51) 2.