銅(II)およびコバルト(II)のメトキシ錯塩による 2,6-キシレノールの酸化カップリング

(昭和44年4月1日受理)

庄野 利之・森 允 美・新良 宏一郎^{*1}

$\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_2$ 形錯体 (Lは2座配位子の1価アニオン) から合成したジ- μ -メトキシ錯体 ($\text{Cu}^{\text{II}}\cdot\text{L}\cdot\text{OCH}_3$)_n を触媒として, 2,6-キシレノールの酸化カップリング重合を行なった。Lとしてはアセチルアセトン, ジピバロイルメタン, アセト酢酸エチル, サリチルアルデヒドの4種を用いた。重合反応の溶媒はクロロホルムとピリジンの混合溶媒系を用い, 2,6-キシレノールの1/8モル量の錯体の存在によって高分子量のポリフェニレンエーテルが得られた。またL=アセチルアセトンのメトキシ錯体をクロロホルム中で

2,6-キシレノールと反応せしめ $\left(\text{Cu}^{\text{II}}\cdot\text{acac}\cdot\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\right)_n$ に一致する褐色錯体を単離した。この錯体は2,6-キシレノールの重合

触媒としてもすぐれた能力をもっている。これらの結果は重合反応の第1段階は2,6-キシレノールが銅に配位し, ついで1電子移動反応が起こることを示すものである。同様なコバルト(II)のメトキシ錯体では触媒活性は低かった。 $\text{Cu}^{\text{II}}\cdot\text{acac}\cdot\text{OCH}_3$ 錯体のジフェニルメタン中の熱分解反応, およびトリフェニルホスフィンとの反応も併せおこなった。

1 緒 言

酸化カップリング重合は種々のフェノール性化合物, アセチレン化合物, アミン類からリグニン, アルカロイドなどの植物成分が生合成される主要な過程の一つとして認められている¹⁻⁴⁾が, 一方 Hay らの発見にもとづく G・E 社の PPO 樹脂の生産における, 錯体触媒を使った酸化カップリング重合は, 工業的規模で均一錯体触媒が利用されている興味のある例である。1959年に Hay⁵⁾ らは2,6-置換フェノール類が銅のアミン錯体の存在で酸素と反応し高分子量のポリフェニレンエーテルを生ずることを発表した。

Hay らの発表と前後して種々の酸化剤の使用による2,6-キシレノールからのポリフェニレンエーテルの合成が報告されたが, えられているポリフェニレンエーテルの重合度は一般に低いものである。著者ら⁶⁾も種々のマンガン(III)錯体が酸化カップリングの有力な触媒となることを見出して発表している。著者らの触媒系の特長は2,6-キシレノールの1/10モル量の触媒量で高分子量のポリフェニレンエーテルがえられることであり, 酸化~還元サイクルが成立することである。

さて Hay⁷⁾ らの酸化カップリング重合では触媒について多数の変形が知られているが, 基本的な組合せは塩化銅(I)とピリジンの組合せであり, ピリジン中では塩化銅(I)はつぎのように酸素を吸収して銅(II)塩となる。

Aの銅(II)塩は純粋な塩としての単離は困難であり, また一般の銅(II)塩は酸化カップリング反応の触媒とならないといわ

れている。しかし銅(II)アンミン塩でも当量の強アルカリで処理すると触媒活性を示すようになってくるし, またピリジン中で水酸化銅(II)は触媒活性を示さないが当量の塩化水素を加えると触媒活性を示すようになる。これらの事実から Hay はこの反応の活性種として(A)のような塩基性銅塩を考えた。

前述したように(A)は純粋な形では単離が困難であるが, 水酸基がメチル化されたものは $(\text{Cl}\cdot\text{Cu}\cdot\text{OCH}_3\cdot\text{Py})_n$ の組成のものを純粋に合成することができ, すぐれた触媒活性をもっている。この化合物の銅の酸化数は+2であり, 作用機構はメトキシ基とフェノキシ基との配位子交換とそれに続く1電子移動反応であろうと考えられている。

この反応に対する配位子としてのピリジンの効果は酸化カップリング反応のC-Cカップリングによるジフェノキノン生成, またはC-Oカップリングによるポリフェニレンエーテル生成を支配することで重要性をもっている。すなわちピリジンと銅の比(リガンド比)が小さいときには主としてC-Cカップリングによるジフェノキシノンの生成が, また, リガンド比が増加するとC-Oカップリングが優勢となりポリフェニレンエーテルが生じてくる。

Hay らの見出した N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンのような2座配位子をピリジンの代りに用いるとリガンド比が2(すなわち銅とアミンが1:1)でC-Oカップリングが優先的に起こるようになる。この報文では以上のような背景で著者らが見出した事実, すなわちアミンとしては単座配位子であるピリジ

^{*1} Toshiyuki SHONO, Masayoshi MORI, Koichiro SHINRA
大阪大学工学部応用化学教室: 大阪府吹田市宇山田上。

- 1) W. I. Taylor, A. R. Battersby, "Oxidative Coupling of Phenols" Marcel Dekker Inc., New York (1968).
- 2) A. I. Scott, *Quarterly Rev.*, 19, 1 (1965).
- 3) K. Freudenberg, *Science*, 148, 595 (1965).
- 4) B. Frank, G. Blaschke, G. Schlingloff, *Angew. Chemie*, 75, 957 (1963).
- 5) A. S. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 6335 (1959).
- 6) 庄野利之, 山野井邦彦, 松下降之, 新良宏一郎, 工化, 70, 2062 (1967).
- 7) A. S. Hay, *Adv. Polymer Sci.*, 4, 496 (1967).

ンを使い、 β -ジケトンのような2座配位子をもつ銅(II)とコバルト(II)のメトキソ錯体による2,6-キシレノールの酸化カップリング重合について述べる。このようなメトキソ錯体そのものについてはBertrand⁸⁾の報告があり、銅(II)については平面、2量体構造のジ- μ -メトキソ-ビス(2,4-ペンタンジオナト)ジ銅の形(B)のものが合成され、種々の物性からこの構造が支持されている。

一方、銅以外の金属、たとえばコバルト(II)、ニッケル(II)、マグネシウム(II)についてはその組成が $[\text{ML}(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}]_x$ であることが報告されている⁹⁾(ここでLは2座配位子)。

最近(B)については二、三の興味ある触媒作用が報告されており、たとえばHoughton¹⁰⁾は β あるいは γ 位に窒素原子をもつカルボン酸エステルの加水分解およびエステル交換反応に触媒作用のあることを認めており、また三枝¹¹⁾らは一酸化炭素との反応で炭酸ジメチルの生成する事実を認めている。

2 実験

2.1 種々のジ- μ -メトキソ銅(II)錯体の合成

Bertrandの方法⁸⁾に従って合成した。ただし2座配位子としてはBertrandはアセチルアセトンのみを用いているが、著者らはアセチルアセトン以外にジピバロイルメタン、アセト酢酸エチル、サリチルアルデヒドなどを使用した。

2.1.1 ジ- μ -メトキソ-ビス(アセチルアセトナト)ジ銅(II)

1.8 g (0.007 mol)のビス(アセチルアセトナト)銅(II)を350 mlの脱水メタノールに加えて加熱溶解させ、還流しながら0.39 g (0.007 mol)の水酸化カリウムを加え、さらに2時間還流する。反応液を熱時にロ別すると紫色の微結晶がえられた。収量0.95 g (71.5%)、銅分析値32.5%、 $(\text{CuC}_6\text{H}_{10}\text{O}_3)_2$ としての計算値32.8%。

2.1.2 ジ- μ -メトキソ-ビス(ジピバロイルメタナト)ジ銅(II)

ビス(ジピバロイルメタナト)銅(II)を脱水メタノールに溶解させ、5倍量の水酸化カリウムを加え加熱すると赤色沈殿を生ずる。2時間還流してから熱時ロ過すると、うすい青色の微結晶がえられる。銅分析値22.9%、 $(\text{CuC}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3)_2$ としての計算値22.5%。

2.1.3 ジ- μ -メトキソ-ビス(エチルアセトアセト)ジ銅(II)

ビス(エチルアセトアセト)銅(II)を脱水メタノールに溶解して加熱、攪拌する。1時間後析出した沈殿をロ別し、脱水メタノールで洗浄する。銅分析値28.4%、 $(\text{CuC}_7\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$ としての

計算値28.4%。

2.1.4 ジ- μ -メトキソ-ビス(サリチルアルデヒダト)ジ銅(II)

ビス(サリチルアルデヒダト)銅(II)1 g、サリチルアルデヒド1 mlを脱水メタノール600 mlに溶解し、加熱しながら水酸化カリウム0.9 gを加え、攪拌を続けると黄緑色の針状結晶が析出する。ロ別して脱水メタノールで洗浄する。収量0.62 g (87.0%)、銅分析値29.3%、 $(\text{CuC}_8\text{H}_8\text{O}_3)_2$ としての計算値29.5%。

2.2 コバルト(II)メトキソ錯体の合成

Bertrandの方法⁹⁾に従って合成した。すなわち紫色のビス(アセチルアセトナト)コバルト(II)をメタノールに溶解し、還流しながら水酸化カリウムの当量を加えると定量的収率で赤色のコバルト(II)メトキソ錯体がえられた。分析値は $\text{Co}^{\text{II}}(\text{acac}) \cdot (\text{OCH}_3)\text{CH}_3\text{OH}$ に一致した。

2.3 メトキソ錯体による2,6-キシレノールの酸化カップリング重合

2.1および2.2で合成した5種のメトキソ銅およびコバルト錯体をつぎのように略記する。

ジ- μ -メトキソ-ビス(アセチルアセトナト)ジ銅(II)

..... $\text{Cu}(\text{acac}) \cdot \text{OCH}_3$

ジ- μ -メトキソ-ビス(ジピバロイルメタナト)ジ銅(II)

..... $\text{Cu}(\text{DPM}) \cdot \text{OCH}_3$

ジ- μ -メトキソ-ビス(エチルアセトアセト)ジ銅(II)

..... $\text{Cu}(\text{EAA}) \cdot \text{OCH}_3$

ジ- μ -メトキソ-ビス(サリチルアルデヒダト)ジ銅(II)

..... $\text{Cu}(\text{SA}) \cdot \text{OCH}_3$

メトキソ-(アセチルアセトナト)コバルト(II)

..... $\text{Co}(\text{acac}) \cdot \text{OCH}_3$

重合に用いた2,6-キシレノールはEastman社製品を n -ヘキサンより2回再結晶して使用した。重合条件は溶媒としてピリジン、クロロホルム混合系を用い、反応温度35°C、反応時間4時間、酸素通気ででない、後処理は前報⁸⁾と同様に行なった。固有粘度はクロロホルム溶媒で、30°Cで測定した。

表1 銅およびコバルトメトキソ錯体による重合結果

錯体 (mol)	2,6-キシレノール (mol)	溶媒組成 Pyridine(ml) CHCl ₃ (ml)	ポリマー収率 (%)	固有粘度
$\text{Cu}(\text{acac}) \cdot \text{OCH}_3$	0.001	0.008	30/0	70.0 0.20
"	"	"	10/20	75.3 0.46
"	"	"	15/15	80.0 0.56
"	"	"	25/5	91.5 0.70
"	"	"	10/10	90.0 0.69
"	"	"	12/3	91.2 0.67
"	"	*	20/20	100.0 1.44
$\text{Cu}(\text{DPM}) \cdot \text{OCH}_3$	"	0.008	30/0	63.6 0.21
"	"	"	20/10	85.2 0.47
$\text{Cu}(\text{EAA}) \cdot \text{OCH}_3$	"	"	30/0	63.1 0.18
"	"	"	20/10	90.0 0.47
$\text{Cu}(\text{SA}) \cdot \text{OCH}_3$	"	"	30/0	73.1 0.22
"	"	"	20/10	92.1 0.51
$\text{Co}(\text{acac}) \cdot \text{OCH}_3$	"	0.004 (反応時間 15 hr)	30/0	55.0 0.10
"	"	0.004 (反応時間 30 hr)	"	85.0 0.19
"	"	0.004 (反応時間 60 hr)	"	95.0 0.21

* 原料は $\eta_{\text{inh}}=0.69$ のポリマーを用いた(0.008 mol)。

2.4 反応中間体の単離

緒言にも記したようにメトキソ錯体の作用機構はメトキシ基とフェノキシ基との配位子交換が第1段階であると思われる。した

8) J. A. Bertrand, R. I. Kaplan, *Inorg. Chem.*, 4, 1657 (1965).

9) J. A. Bertrand, D. Caine, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2298 (1964).

10) R. P. Houghton, C. S. Williams, *Tetrahedron Letters*, 50, 5091 (1967).

11) 三枝武夫, 津田鉄雄, 諫山克彦, 西島清明, 伊勢川 洋, 有機合成化学総合研究発表講演会(昭43.11), 要旨集 p. 11.

がって条件を適当に選べば、ジ-μ-フェノキソ-銅錯体がえられるはずである。

2・4・1 2,4,6-トリクロルフェノールと $\text{Cu}(\text{acac})\cdot\text{OCH}_3$ との反応 著者らはまずフェノールとして重合性をもたない 2,4,6-トリクロルフェノールを選びメトキシ錯体とフェノールとの反応を行なった。 $\text{Cu}(\text{acac})\cdot\text{OCH}_3$ をクロロホルムに溶解し、これに 2,4,6-トリクロルフェノールを 2 倍モル加えると溶液は褐色に変化した。これをロータリーエバポレーターを用いてクロロホルムを室温で留去し、えられた褐色固体を石油エーテルで洗浄し乾燥した。銅分析値 17.4%, $\text{CuC}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_3$ としての計算値 17.7%。つぎにこの褐色錯体 102.4 mg に 50 ml のメタノールを加え、加熱すると紫色錯体 51.7 mg がえられた。この反応がつぎの式に従うとすると紫色錯体の理論生成量は 55.2 mg であるので、ほぼこの式に従って反応が起こったものと考えられる。えられた紫色錯体は出発物質の $\text{Cu}(\text{acac})\cdot\text{OCH}_3$ と赤外線吸収スペクトルが完全に一致した。

すなわち $\text{Cu}(\text{acac})\cdot\text{OCH}_3$ 錯体は 1070 cm^{-1} にメトキシ基にもとづく吸収を示し、褐色錯体では 1070 cm^{-1} の吸収が消失し、他は保持されたまま、新たに $1240, 870, 850, 815, 800, 770$ および 740 cm^{-1} に 2,4,6-トリクロルフェノールにもとづく吸収が現われる。

2・4・2 2,6-キシレノールと $\text{Cu}(\text{acac})\cdot\text{OCH}_3$ との反応

$\text{Cu}(\text{acac})\cdot\text{OCH}_3$ をクロロホルムに溶解し、 N_2 気流中でこれに 2 倍モルの 2,6-キシレノールを加えると溶液は褐色となる。ロータリーエバポレーターを用い、室温でクロロホルムを留去して、乾固し、えられた褐色固体を石油エーテルでよく洗浄すると過剰の 2,6-キシレノールは取り去られる。えられた褐色錯体の銅分析値は 22.1% で $\text{CuC}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ としての計算値は 22.4% である。これによってつぎの反応が起こったことがわかる。

この褐色錯体 100.2 mg に 50 ml のメタノールを加えると紫色錯体 65.7 mg がえられ、メタノール中に 2,6-キシレノールが検出された。すなわちつぎの反応が起こったものと考えられる。

この反応が起こったものとして計算した紫色錯体の生成量は、68.4 mg であり、ほぼ定量的に反応が進んでいる。図 1 は褐色錯体と紫色錯体の赤外線吸収スペクトル ($1800\sim 650\text{ cm}^{-1}$)、図 2 は、遠赤外領域の吸収スペクトル ($650\sim 300\text{ cm}^{-1}$) を示した。2・4・1 で示したと同じように紫色錯体→褐色錯体→紫色錯体の反応による、最初の錯体と最後の錯体は吸収スペクトルの全波数で完全に一致した。2,6-キシレノールの配位した褐色錯体では、 1070 cm^{-1} のメトキシ基にもとづく吸収が消失し、 $1210, 1090, 845$ および 755 cm^{-1} に 2,6-キシレノールにもとづく吸収があらわれる。遠赤外領域ではビス(アセチルアセトナト)銅(II)の銅-配位子にもとづく吸収位置¹²⁾とほぼ同じ、 $600\sim 700\text{ cm}^{-1}$ に 3 本、 $400\sim 500\text{ cm}^{-1}$ に 2 本の吸収を示すが 550 cm^{-1} 附近の強い吸収はビス(アセチルアセトナト)銅にみられず、 $\text{Cu}(\text{acac})\cdot\text{OCH}_3$ に特有の吸収である。2,6-キシレノールの配位した褐色錯体には 530 cm^{-1} 附近に弱い吸収を示すのみで、 550 cm^{-1} の吸収はみられない。

図 1 錯体の赤外線吸収スペクトル

図 2 錯体の赤外線吸収スペクトル

- 12) 三上, 中川, 島内, *Spectrochimica Acta*, 23 A, 1037 (1967).

2.4.3 2,6-キシレノールの配位した褐色錯体による 2,6-キシレノールの重合 褐色錯体 0.001 mol と 2,6-キシレノール 0.008 mol とをピリジン 24 ml, クロロホルム 6 ml の混合溶媒に溶解し, 2.3 に示したのと同じ条件で 2,6-キシレノールの重合を行なった。その結果固有粘度 0.65 を示すポリフェニレンエーテルが 102.5% の収率でえられた。錯体中に配位している 2,6-キシレノールの量を補正すると 89.6% の収率となる。

2.5 $\text{Cu}(\text{acac}) \cdot \text{OCH}_3$ 錯体の反応性

2.5.1 $\text{Cu}(\text{acac}) \cdot \text{OCH}_3$ 錯体の熱分解反応 $\text{Cu}(\text{acac}) \cdot \text{OCH}_3$ 錯体 500 mg とジフェニルメタン 15 g とを攪拌しながら 200°C で 3 時間加熱した。ついで, 減圧蒸留でジフェニルメタンを留去し, 残渣を少量のメタノールで洗浄したのち, ベンゼン不溶物とベンゼン可溶物にわけた。ベンゼン可溶物からは微量のテトラフェニルエタンとアセチルアセトン銅がえられ, テトラフェニルエタンは標品との混融で確認した。アセチルアセトン銅は赤外吸収スペクトルが標品と完全に一致することで確認した。ベンゼン不溶物は金属銅であった。これらの結果からこの反応はつぎの式に示したように, 加熱によって生成したメトキシラジカルがジフェニルメタンの水素を引抜き, テトラフェニルエタンを生じ, 銅(II) のアセチルアセトン錯体と金属銅が生成する不均化反応が起こったものと考えられる。

2.5.2 $\text{Cu}(\text{acac}) \cdot \text{OCH}_3$ とトリフェニルホスフィンとの反応

$\text{Cu}(\text{acac}) \cdot \text{OCH}_3$ 500 mg にトリフェニルホスフィン 5 g を加え, 窒素気流中で 80°C , 2 時間加熱したのち, 過剰のトリフェニルホスフィンをエーテルで洗浄して除去した。えられた淡黄色の錯体の赤外吸収スペクトルは図 3 に示したように 1570 cm^{-1} 附近の強い吸収と 770 cm^{-1} 附近の弱い吸収で示されるようにアセチルアセトンおよび 730 cm^{-1} 附近にみられる吸収で示されるよう

図 3 錯体の赤外吸収スペクトル

にトリフェニルホスフィンを配位しており, また銅分析値は 9.25% を示した。NMR スペクトルは $\tau=2.8, 4.6, 8.2$ 附近にそれぞれシングレットとして現われ, 強度比は 30:1:6 で強度比から, それぞれ 6 個のベンゼン環, アセチルアセトンの 7 位の水素, および 2 個のメチル基に帰属される。これらのことからこの錯体は次のように銅 1 価の錯体がえられたものと考えられる。

3 考 察

緒言でのべたように $(\text{Cl} \cdot \text{Cu} \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Py})_n$ 形の錯体による 2,6-キシレノールの酸化カップリングの反応機構は C-C, C-O 両カップリング反応が起こる前段階としてまずメトキシ基とフェノキシ基の配位子交換反応が起こるといわれている。著者らの用いた触媒系は塩素配位子の代りに β -ジケトンのような 2 座配位子をもっている複核の錯体であるが, 実験の部でのべたようにメトキシ基がフェノキシ基に交換したと考えられる錯体をピリジンの存在しない系で単離することに成功した。この錯体の構造は錯体をメタノールにとかすことによってメトキシ基をもった出発物質に

もどるので確認することが出来る。この錯体はピリジンが存在すると電子移動によってポリフェニレンエーテルが生じるようになる。

そこでピリジンのある系での反応機構を前頁のように考えた。

(ここで Py はピリジンを、 はアセチルアセトンを示す)。

この反応機構によれば (a) の複核錯体はピリジン中ではピリジンの配位によって単核錯体 (b) となることを仮定している。このことは (a) のピリジン中の分子量測定結果、および H. Finkbeiner¹³⁾ らの報告にもあるように、ピリジン濃度の高い系ではピリジンの配位力が強いために複核錯体より単核錯体の方が存在し易いという考え方にもとづいた。したがって (c) の錯体はピリジンの存在する系では単離できず、クロロホルムのような配位力の弱い溶媒を使って、始めて可能である。重合能力のない 2,4,6-トリクロルフェノールの場合の結果を示すと、 $\text{Cu}(\text{acac}) \cdot \text{OCH}_3$ をピリジンにとかし、2 倍量の 2,4,6-トリクロルフェノールを加えて一夜放置し、これに多量のエタノールを加えて冷却すると黒褐色の結晶がえられた。これは次の反応によって生じた

ジ-2,4,6-トリクロルフェノール、ビスピリジン銅 (Ⅱ) である。

銅錯体 (d) から錯体 (e) への変化は銅からフェノールへの 1 電子移動をあらわし (e) の状態の錯体上で重合が起るものと思われる。この場合 2,6-キシレノールがフェノキシラジカルの形で錯体上から遊離するような条件下では C-C カップリングが優先的に起るであろう。(f) の錯体の構造は全く不明であるが (d)→(e)→(f)→(e) の順にレドックス系として循環するので、表 1 でも示されるように 2,6-キシレノールの 1/8 モル量の錯体の存在で高重合率でポリフェニレンエーテルがえられるものと思われる。

表 1 によるとこの触媒系ではピリジン、クロロホルムの混合比が、えられるポリフェニレンエーテルの重合度に微妙な影響を及ぼすことが示されている。すなわちピリジン単独溶媒を使った系と、これにクロロホルムを加えた系では、ポリマーの固有粘度に大きな違いがあり、またピリジンが極端に少ない系ではジフェノキノン生成が主反応となる。このことは著者らが前報⁶⁾ で報告したマンガン(Ⅲ)錯体の場合と同様で興味深い事実である。

(日本化学会第 21 年会発表, 1968.3.31)

- 13) H. Finkbeiner, A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. E. Endres, *J. Org. Chem.*, **31**, 549 (1966).

塩化銅(Ⅰ)-ピリジン錯体によるフェノールおよびアニリン の酸化的カップリング反応における中間錯体

(昭和 44 年 4 月 15 日 受理)

落合 栄一郎・平井 英史^{*1}

2,6-ジ(*t*-ブチル)フェノールおよびアニリンの塩化銅(Ⅰ)-ピリジン錯体による酸化的カップリング反応における触媒-基質錯体を流通法-ESR スペクトロスコピーによって研究した。前者の場合には、フェノールの第 2 銅イオンへの配位力が弱く、中間錯体の濃度は触媒濃度の 10^{-3} 程度と低く、構造を云々することはできなかった。それに反して、アニリンは配位力が強いので、アニリン-銅(Ⅱ)の錯体が速やかに平衡的に形成され、その ESR スペクトルより、中間錯体の構造および、それに基づく反応の一部の機構を議論した。

1 緒 言

著者はさきに¹⁾、塩化銅(Ⅰ)-ピリジン錯体によるフェノールの酸化的カップリング反応の機構について詳しく報告した。機構の概要は、i) 塩化銅(Ⅰ)の酸素酸化、ii) 形成された銅(Ⅱ)イオンへのフェノールの配位、iii) 電子移行による銅(Ⅰ)イオンおよびフェノールラジカルの生成、iv) フェノールラジカルのカップリングと酸素酸化によるケトン化(ジフェノキノン生成)である。ii) で生成するフェノール-銅(Ⅱ)錯体が中間錯体であり、その構造の決定も意図したが、満足すべき結果は得られな

った。

Hay ら²⁾は、類似の反応系における類似の触媒種について、活性な触媒の構造を検討しているが、基質との錯体(中間体)については推論がなされているのみである。

本報告は上の事実・経過をふまえて、電子スピン共鳴吸収法と流通法を併用して、銅(Ⅱ)-フェノールの中間体の様相を検討し、あわせて、同種の反応を行なうことが知られている^{3,4)} アニリン-銅(同一触媒)の中間錯体の構造を検討したものである。

- 2) H. Finkbeiner, A. S. Hay, H. S. Blanchard, G. F. Endres, *J. Org. Chem.*, **31**, 549 (1966).
3) K. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 777, 780 (1959).
4) H. C. Back, *A. C. S. Polymer Preprint*, **7**, 576 (1966).

*1 Ei-ichiro OCHIAI, Hidefumi HIRAI 東京大学工学部工業化学科：東京都文京区本郷。

1) Ei. Ochiai, *Tetrahedron*, **20**, 1831 (1964).