実測値 (%) C : 66.70, H : 5.67, N : 16.12

計算値 (C₁₉H₂₀N₄O₂) (%)

C : 67.84, H : 5.99, N : 16.66

3・9 置換アニリン誘導体からのアゾ染料 (2-3-2)~(2-3-4)

置換アニリン誘導体を常法によるジアゾ化またはニトロシル硫酸法によってジアゾ化し, *N,N*-ジエチルアニリンと酸性カップリングしてアゾ染料を合成し, アセトンから再結晶して精製, 元素分析によって確認した。

元素分析値 化合物 (2-3-2) mp 151~152°C

実測値 (%) C : 63.87, H : 6.21, N : 17.47

計算値 (C₁₆H₁₈N₄O₂) (%)

C : 64.41, H : 6.08, N : 18.78

化合物 (2-3-3) mp 164~165°C

実測値 (%) C : 62.80, H : 5.47, N : 21.00

計算値 (C₁₇H₁₇N₅O₂) (%)

C : 63.14, H : 5.30, N : 21.66

化合物 (2-3-4) mp 204~205°C

実測値 (%) C : 56.72, H : 4.39, N : 18.73

計算値 (C₁₇H₁₆N₅O₂Cl) (%)

C : 57.06, H : 4.48, N : 19.58

3・10 染色および電子スペクトルの測定

ポリエステル布の染色は高温染色機 (田葉井製作所製) を用いて 2% 染め, 浴比 1 : 120, 130°C で 1 hr 染色した。分散剤としてセモール WS (日本染化) を染料の 2 倍量, 浸透剤としてエスコール T-30 (日本染化) を数滴用いた。

化合物の溶液スペクトルは日立分光光度計 EPS-3 T 型を用い, 1/2.5×10⁴ mol/l のアセトン溶液について測定した。

耐光性の判定はフェードメーター (東洋理化学, 光源カーボンアーク灯) を用いて JIS K 4004 (1956) によった。

昇華堅ろう度は 210°C, 30 sec の処理で添布したナイロン布と染色ポリエステル布の汚染度によって判定した。

染色性の判定は 4-ニトロ-2-シアノ-4'-*N,N*-ジエチルアミノアゾベンゼンの染色性を 5 級として 5 段階表示した。

本研究にあたって実験の一部を担当された垣内 一氏に感謝いたします。又原料の 2,3-ナフタリンジカルボン酸を御提供下さいました日本触媒化学工業株式会社に感謝いたします。

有機ケイ素スルフィドとクロラルとの付加反応の速度論的研究

(昭和 46 年 6 月 5 日 受理)

小林 清次^{*1}・伊藤 健児^{*2}・石井 義郎^{*2}

トリメチルシリルエチルスルフィドならびに *p*-位に置換基を有するフェニルジメチルシリルエチルスルフィドとクロラルとの付加反応の速度論的研究を, 赤外吸収スペクトル分析法を用いて行なった。いずれの反応にも二次反応式が適用でき, *ka*-置換 (H, Cl, Me, MeO) フェニルジメチルシリルエチルスルフィドでは, 置換基の電子供与性の増大とともに反応速度が大きくなることを認めた。上記四種の置換基に関するハメットの反応定数を求め $\rho = -0.9$ を得た。またアリルアルキルシリルスルフィドは対応するトリメチルシリルスルフィドに比し大きな反応性を示した。

1 緒 言

第 IV 族金属原子と窒素原子の結合を有する化合物 (>MN<) の付加反応の一型式として, 大きな環歪を有する環状化合物に対する開環付加反応¹⁻⁴⁾が見出されてきた。著者らは, この反応において有機シリルアミンのケイ素上の有機基の種類が β -プロピオラク톤の開環付加反応速度におよぼす影響を検討し, (CH₃)₃SiNR₂ と X・C₆H₄(CH₃)₂SiNR₂ の反応性の差は, Ar-Si-N 結合において, ケイ素 3d 軌道に関してアリール基の 2 π 電子

と窒素原子の cross-conjugation 効果を想定することにより説明できることを報告した⁵⁾。著者らはまた, 第 IV 族金属原子とイオウ原子の結合を有する (CH₃)₃SiSC₂H₅ はクロラルに付加反応をおこし, 安定な 1 : 1 付加体 (II) を生成することを報告した⁶⁾。

本研究では, きわめて典型的ともいえるこの付加反応について反応速度におよぼすケイ素上の有機基の影響に関して速度論的検討を行なったので結果を報告する。

2 実 験

2・1 試 料

トリメチルシリルエチルスルフィド (I) は Abel⁷⁾の方法にし

- 5) 小林清次, 志賀義夫, 伊藤健児, 石井義郎, 工化, 73, 357 (1970).
- 6) K. Itoh, K. Matsuzaki, Y. Ishii, *J. Chem. Soc.*, 1968, 2710.
- 7) E. W. Abel, *J. Chem. Soc.*, 1960, 4406.

*1 Seiji KOBAYASHI 鈴鹿工業高等専門学校工業化学科: 鈴鹿市白子町.

*2 Kenji ITOH, Yoshio ISHII 名古屋大学工学部合成化学科: 名古屋市千種区不老町.

- 1) K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, 31, 3948 (1966).
- 2) K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, *Tetrahedron Letters*, 4691 (1966).
- 3) K. Itoh, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, 32, 2709 (1967).
- 4) 伊藤健児, 加藤陽之輔, 酒井鎮美, 石井義郎, 工化, 70, 935 (1967).

8) J. Hetflejš, F. Mareš, V. Chvalovsky, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, **30**, 1643 (1965).

図2 フェニルジメチルシリルエチルスルフィドとクロラールとの反応における溶媒の影響 (170°C)

ことは、前に述べた比較的分極の程度の小さい遷移状態を経る四中心型機構を推定することにより理解できる。

3.3 フェニル基における置換基の影響

フェニルジメチルシリルエチルスルフィドあるいは *p*-Cl, *p*-CH₃, *p*-OCH₃ 置換フェニルジメチルシリルエチルスルフィドとクロラールとの反応速度をエチレンクロリド中で測定した結果を表3に総括した。これら4種のアリールジメチルシリルエチルスルフィドにおいて、活性化パラメーターはいずれも近似の値を示しこれらの反応は同一の機構を経て進行していることが推定される。かつ活性化エントロピーの値が小さいことから前述のとおり四中心型機構が妥当と考えられる。160°Cにおいてえられた4種のアリール体についての二次速度定数をハメットのσ値に対しプロットしたところ図3に示す直線関係を得た。またσ⁺に対するプロットは *p*-Cl 体が著しく直線よりはずれ直線関係はえられなかった。図3の直線の傾きから ρ = -0.9 となり、フェニル基上の電子供給基が反応を促進することが明らかとなった。もしフェニル基上の置換基効果がケイ素上の電子密度にのみ影響をおよぼし、ケイ素のカルボニル酸素に対する求電子攻撃のみが重要因子であるならば、ρ値は正の値をとることとなり上の結果とは矛盾する。またハメットプロットがσ⁺値に比較してσ値と良好な相関関係を示す事実から、上に述べた置換基効果は Ar-Si-S 結合においてイオウの電子密度をフェニル基上の電子供給基が増大させて、カルボニル炭素に対する求核攻撃を容易にするものと理解せざるをえない。

3.4 反応様式の検討

以上の事実、すなわち反応が二次式にしたがうこと、活性化エ

表3 エチレンジクロリド中における Ar(CH₃)₂SiSC₂H₅ とクロラールとの二次速度定数

([クロラール]₀ = [Ar(CH₃)₂SiSC₂H₅]₀ = 0.100 mol/l)

Ar(CH ₃) ₂ SiSC ₂ H ₅ (Ar)	温度 (°C)	<i>k</i> ₂ (l/mol·sec)	<i>E</i> _a (Kcal/mol)	Δ <i>S</i> [‡] (cal/mol·deg)
	150	1.17 × 10 ⁻⁴	16.5	-37
	160	1.81 × 10 ⁻⁴		
	170	2.71 × 10 ⁻⁴		
	150	7.42 × 10 ⁻⁵	17.0	-38
	160	1.21 × 10 ⁻⁴		
	170	1.68 × 10 ⁻⁴		
	150	1.65 × 10 ⁻⁴	16.4	-38
	160	2.50 × 10 ⁻⁴		
	170	3.92 × 10 ⁻⁴		
	150	2.17 × 10 ⁻⁴	16.0	-37
	160	3.36 × 10 ⁻⁴		
	170	4.83 × 10 ⁻⁴		

図3 X--Si(CH₃)₂·SC₂H₅ とクロラールとの反応におけるXと反応速度定数との関係

(エチレンジクロリド中: 160°C)

a: X=OCH₃, b: CH₃, c: H, d: Cl

ントロピーの値が小さいこと、反応溶媒の効果が比較的小さいこと、ならびに ρ < 0 であることから、この反応は四中心機構により説明するのが妥当であり、この点先に著者らが報告したベタイン中間体⁵⁾を経過する Si-N 化合物と β-プロピオラク톤の開環付加反応の機構とはことなっている。

終りに本実験に協力された岡 良雄, 山口 優君に謝意を表す。