失活した (B) の $\nu_{C\equiv N}$ が二本現われるが、図2にみられるようにそのスプリットの幅は大きく、二つの異なったニトリル基が存在すると考えた方がよい。そこで Nujol 法で 2220 cm^{-1} 付近に二本の $\nu_{C\equiv N}$ 吸収をもつアクリロニトリルの二量体と (B) と還流して得られた物質 (J), (K) の赤外吸収スペクトルを調べたが、図2に示されるように $\nu_{C\equiv N}$ は一本しか現われなかった。アクリロニトリルが (B) 上に吸着される可能性もあるが、表4の質量分析の結果よりアクリロニトリルの存在が確認されているので (F) とは異なった型のアクリロニトリルの吸着が起こっていると考えられる。

失活した (B) に $\nu_{Ru-C\equiv N}$ のシフトと新しい $\nu_{C\equiv N}$ が現われることより、その理由は明確に出来なかったが、失活の原因は (B) とは異なった触媒構造になるためと考えられる。

3・4 触媒の質量スペクトルの分析結果と活性点の関係

種々の調製した化合物およびアクリロニトリルやその二量体で (B) を処理した触媒の質量分析を行なった。これらの触媒や物質から吸着物質や配位子がつぎつぎとはずれた $[Ru(Lig)_n]^+$ のイオンの検出を期待したが、イオン電圧を下げ、比較的長時間乾板露出を行なった結果、約 500°C 以上で m/e 335~339, 302~306, 132~141 にルテニウムの同位体存在比とほぼ同じ強度をもつピークがみられるのみである。室温から 450°C までの条件下で、はずれてくる配位子および吸着物質についてのみ検出し、表4に示した。

質量分析に現われる脱離物質は、対応する同一試料のフラグメンテーションと一致するので、そのパターン係数を用いて解析した。

(B) からはホスフィンよりもホスフィンオキシドが脱離することが認められたことが特徴的である。(B) にホスフィンが含まれ

表4 質量分析による温度と脱離物との関係

	試料温度 ($^\circ\text{C}$)		検出物	存在比
	0	100 200 300 400 500		
$RuCl_3 \cdot 3H_2O$			H_2O	50
			HCl	40
			Cl_2	10
			AN	70
(H)			HCl	30
			PPH_3	70
			ベンゼン	—
(A)			HCl	30
(B)			ベンゼン	40
			$OPPh_3$	40
ベンゼン中			HCl	20
			トルエン	40
(B)			$OPPh_3$	40
トルエン中			HCl	20
			I + II	60
			$OPPh_3$	2.5
			ホスフィン	2.5
(J)			HCl	20
			III	70
			$OPPh_3$	3
			ホスフィン	1
(K)			HCl	20
			トルエン	30
			AN	30
			ホスフィン	20
(C)			HCl	15
			アセトン	20
			ホスフィン	23
			AN	40
(D)			HCl	15
			CO	40
			ホスフィン	40
(G)			HCl	10
			AN	10
			I + II	20
失活(B)			ADN	20
			$OPPh_3$	15
			ホスフィン	25
			HCl	15
			未知	10

ていないと考えられるが、(B) と二量体を窒素気流中で混合して還流した (J), (K) よりホスフィンが検出されている。しかしこのような還流処理だけでホスフィンオキシドが還元されてホスフィンとなるとは考えられず、(B) にホスフィンが含まれていたと考えられる。アクリロニトリル錯体 (C) と (D) におけるホスフィンの脱離温度に差が認められるのは興味深い。

チオ無水フタル酸と亜リン酸トリエチルの反応

(昭和46年4月15日受理)

小泊 満生・板橋 国夫*¹

1 緒 言

先に著者らは無水フタル酸 (PA) を三硫化モリブデン触媒存在下水素-硫化水素で処理するとチオ無水フタル酸 (TPA) が好収率で得られること、また水素化すると PA の酸無水物環は開環してしまうが、TPA からはチオフタリド、*o*-キシレンスルフィドが生成することを報告¹⁾した。TPA と PA の反応性は種々の点で異なると予想されるが、TPA の反応についての研究は少ない²⁾。

PA と亜リン酸トリエチル $P(OEt)_3$ との反応で *trans*-ピフタ

リド (I) が生成することはすでによく知られている³⁾。

そこで TPA と $P(OEt)_3$ の反応について検討した。最近 Markgraf ら⁴⁾もキシレン溶媒中で同様な反応を行ない *trans*-ピチオフタリド (II) のみが生成することを報告しているが、著者ら

*1 Mitsuo KODOMARI, Kunio ITABASHI 日本大学理工学部 工業化学科：東京千代田区神田駿河台。

1) 小泊, 板橋, 有機合成化学, 28, 432 (1970)。

2) R. H. Schlessinger, I. S. Ponticello, Chem. Commun., 1013 (1969)。

3) F. Ramirez, H. Yamanaka, D. H. Basedow J. Amer. Chem. Soc., 83, 173 (1961)。

4) J. H. Markgraf, C. I. Heller, N. L. Avery, J. Org. Chem., 35, 1588 (1970)。

は溶媒の影響などを検討した結果、無溶媒あるいは極性溶媒中では(Ⅱ)とともに(Ⅲ)、(Ⅳ)のような構造と推定される2種類の化合物も同時に生成することを見出したので報告する。

2 実験と結果

2.1 TPA と P(OEt)₃ の反応

TPA は Reissiert ら⁵⁾の方法により合成し、mp 111~112°Cのものを使用し、P(OEt)₃は文献⁶⁾にしたがって合成した bp 54~57°C/15 mmHg (57~58°C/16 mmHg)⁶⁾を用いた。TPA (0.03 mol), P(OEt)₃ (0.06 mol), 溶媒 50 ml を三口フラスコ中で窒素気流下、加熱攪拌した。反応終了後析出した結晶をろ取し、ベンゼンで洗い乾燥した。これは以下にのべる方法によって2量化した生成物であることを確認した。

一方、ロ液は減圧蒸留により溶媒を除き、残分をガスクロマトグラフィー (GLC) で分析した結果、未反応試料およびリン酸エステル (反応条件によってはチオリン酸エステルを含む) などで2量体は含まれていなかった。2量体の分析は IR, UV スペクトルにより、また定量は GLC (日本電子 JGC 1100 型 FID) を次の条件で使用して行なった。カラム温度 255°C, カラム OV-17 (5% クロモソープ W-AW)。

2.1.1 無溶媒または極性溶媒中での反応

非極性溶媒中では *trans*-ピチオフタリド (Ⅱ) のみが好収率で生成するのにたいし、無溶媒での TPA と P(OEt)₃ (モル比 1:2) の反応では (Ⅱ) の他に2種類の化合物が生成した。すなわち生成した結晶は GLC では3本のピークが現われ、3成分の混合物であることが判った。極性溶媒中での反応でも無溶媒の場合と同じ3種類の化合物の混合物が生成した。特にヘキサメチルホスホルアミド (HMPA) 溶媒中では成分 (2), 成分 (3) の生成比が最も大きく、非極性溶媒の場合と対照的な結果が得られた。しかし HMPA, ジメチルホルムアミド (DMF) など極性の大きい溶媒では二量体の収率は低下した。

2.2 TPA とフタリドの加熱縮合

PA 存在下 TPA と P(OEt)₃ を反応させると黄色針状結晶 (A) が生成する。Bird ら⁷⁾は (A) の構造に (Ⅲ) をあてている。そこで TPA とフタリドの加熱脱水縮合によっても (Ⅲ) が生成するのではないかと考え TPA とフタリドの加熱縮合を試みた。

TPA 3.3 g (0.02 mol) とフタリド 2.7 g (0.02 mol) を 260°C, 6 時間窒素気流下加熱反応させたあと未反応物をエタノールで抽出し、抽出残分を酢酸で再結晶すると黄橙色の結晶 (B) が得られた。(B) mp 345~346°C, 元素分析値 (カッコ内は C₁₆H₈O₃S としたの計算値) C 68.43% (68.57), H 2.77% (2.86), S 11.43% (11.43), IR スペクトル (KBr) 1742, 1650 cm⁻¹ (C=O),

UV スペクトル (溶媒クロロホルム) λ_{max} 253 (ε 25300), 282 (6700), 317 (10100), 351 (11000), 369 (13600), 388 (11700)。黄橙色結晶 (B) と黄色針状結晶 (A) とは元素分析値は一致するが、IR, UV スペクトル等の結果から異性体であることが判った。Markgraf ら⁴⁾は TPA とヘキサメチル亜リン酸トリアミド P(NMe₂)₃ の反応により (Ⅲ), (Ⅳ) の混合物を得ており、この混合物の IR スペクトルは 1792, 1748, 1701, 1656 cm⁻¹ にカルボニルの吸収がある。これは (Ⅲ) の構造を推定した (A) のカルボニルの吸収 1785, 1691 cm⁻¹ と (B) のカルボニルの吸収 1742, 1650 cm⁻¹ とほぼ一致する。また UV スペクトルもそれぞれ吸収極大の波長が Markgraf ら⁴⁾の値とほぼ一致したので (B) の構造として (Ⅳ) を推定した。

2.4 無溶媒または極性溶媒中での反応による二量体について

無溶媒または極性溶媒中での反応による二量体は GLC による分析の結果3成分の混合物であることが判った。混合物より各成分を単離することは有機溶剤に難溶性のため困難であったが、GLC による3成分の保持時間は成分 (1) は (Ⅱ) と、成分 (2) は (B) と、成分 (3) は (A) とそれぞれ一致した。またシリカゲルを担体としベンゼン-クロロホルム (1:2) を展開溶媒とした薄層クロマトグラフィーにより混合物の各成分を分離した。各成分のスポットを分取、クロロホルムで抽出して UV スペクトルを測定したところ、成分 (1) は (Ⅱ), 成分 (2) は (B), 成分 (3) は (A) とそれぞれ吸収極大の波長が一致した。それらは互いに同一物質といえる。したがって成分 (2) には (Ⅳ), 成分 (3) には (Ⅲ) を推定した。

図1 2量体の UV スペクトル
(I): ---, (II): —, (A): - · -, (B): - - -

表1 TPA と P(OEt)₃ の反応

溶 媒	反 応 条 件		二 量 体 率 (%)	生 成 比 (%)		
	(°C)	(hr)		(Ⅱ)	(Ⅲ)	(Ⅳ)
—	100	4	19	13	36	51
—	150	2	42	54	22	24
トルエン	110	4	10	100	0	0
キシレン	140	4	70	100	0	0
キシレン	140	8	86	100	0	0
o-ジクロロベンゼン	140	4	83	100	0	0
o-ジクロロベンゼン ^{a)}	140	4	21.5	0	100	0
ベンゼントリル	140	4	53.2	67	11	22
DMF	140	4	38	78	12	10
HMPA	140	4	10	33	29	38
ピリジン	115	8	11	29	35	36

a) TPA と PA 等モル混合物

5) A. Reissiert, H. Holle, *Ber.*, **44**, 3027 (1911).

6) "Org. Synth." Coll. Vol.4, p.955 (1963).

7) C. W. Bird, D. Y. Wong, *Chem. Commun.*, 932 (1969).

3 考 察

3・1 *trans*-ビチオフタリド (II) の生成経路

PA と $P(OEt)_3$ からの *trans*-ビチオフタリド (I) の生成の機構として Ramirez ら³⁾ はカルベンを中間体として考えているが、Bird ら⁷⁾ も TPA と $P(OEt)_3$ の反応による (II) の生成の中間にホスホラン中間体を考えており、これが Wittig 反応により (II) を生成するとしている。またエポキシ中間体⁸⁾ を経る機構を考えられる。エポキシ化合物が $P(OEt)_3$ と反応してオレフィンを生成することはよく知られている⁹⁾。いずれの機構によるとしても図2に示すようなベタイン(V)を中間に経て2量化するものと考えられる。

3・2 無溶媒または極性溶媒中での (III), (IV) の生成について

(III), (IV) のようなイオウの引抜かれた生成物は Markgraf ら⁴⁾ が TPA と $P(NMe_2)_3$ の反応で得ているが、 $P(OEt)_3$ を用いた場合については知られていない。非極性溶媒では (II) のみが生成したのに対し無溶媒または極性溶媒では (II) の他に (III), (IV) が生成するのは反応の過程に考えられるベタイン(V)に対する溶媒和の相違によるものであろう。Wittig 反応においても反応中間のベタインに対する溶媒の溶媒和が生成物の立体構造に著しく影響を及ぼすことが知られている¹⁰⁾。非極性溶媒中では (II) のみが生成するのは中間に生成する (V) に対する溶媒和の影響が小さいため (V) のリン原子と酸素原子間のクー

図2 二量体の生成経路

ロン力と立体障害が生成物を決定する主因子となるためである。一方、極性溶媒中では (V) のリン原子と酸素原子上への溶媒和によりクーロン力は減少し、これは生成物を決定する主因子ではなくなり、リンのイオウに対する強い求核性¹¹⁾のためイオウが引抜かれ、その結果 (III), (IV) を生成する。無溶媒の場合も過剰の $P(OEt)_3$ が (V) に対し極性溶媒と同様に作用するものと考えられる。本反応では *trans*-体のみが生成し *cis*-体は生成しなかったが、これは主に立体障害のためである。Stuart の分子模型によるとベンゼン核間の 3 と 3'-位の水素原子間の立体障害のため *cis*-体は存在しがたい。

8) 向山, “新しい有機合成反応”, 広川 (1968) p. 64.

9) C. B. Scott, *J. Org. Chem.*, 22, 1118 (1957).10) L. D. Bergelson, M. M. Shemyakin, *Tetrahedron*, 19, 149 (1963).

11) W. A. Pryor, “Mechanisms of Sulfur Reactions”, McGraw-Hill (1962) p. 60.

β-ジケトナト金属キレートによる重合におよぼす四塩化炭素の効果

(昭和45年12月7日受理)

帰山 享二^{*1}・山崎 幸雄^{*2}

β-ジケトナト金属キレートによるビニル重合については、多くの研究が報告されている。他の金属化合物の場合と同様に、有機ハロゲン化合物がアセチルアセトナト金属キレート (以下において $Me(acac)_n$ とする) によるビニル重合を促進することが、この開始剤の初期における研究においてすでに報告されている¹⁾。また、特許においても、四塩化炭素などが重合開始効果を増大すると記されている²⁾。しかし、その後の報告と必ずしも同じ結果を与えているとはいえない。そこで、12種類のβ-ジケトナト金属キレートに対する四塩化炭素の効果について調べた。

メタクリル酸メチル (MMA) の重合の結果を表1と図1にまとめて示した。重合はベンゼンと著しい加速効果を示すことが知

られているシクロヘキサノン³⁾ 中において行なった。 $Ca(acac)_2$ ではベンゼン中においてはまったく重合が起こらず、シクロヘキサノン中四塩化炭素の存在下においてのみ重合が起こっている。他のキレートでは、溶媒の相違によって四塩化炭素の効果の有無が異なることはない。

四塩化炭素は実験した12種類の中の6種類の $Me(acac)_n$ に対して効果を示した。効果は遷移金属を含むキレートに対してのみでなく、 $Pb(acac)_2$ とビスーベンゾイルアセトナト銅キレートのような典型金属元素を含むキレートに対してもみられた。マンガンの場合には、 $Mn(acac)_2$ と $Mn(acac)_3$ のいずれに対しても四塩化炭素の効果はみとめられなかった。ところが、コバルトの場合には、四塩化炭素は $Co(acac)_3$ に対して効果を示さなかったが、 $Co(acac)_2$ による重合に対しては加速効果を示した。したがって、四塩化炭素の効果は含まれる金属について特徴的なものではなく、同じ金属でも原子価によって異なることが判る。

*1 Kyoji KAERIYAMA 繊維高分子材料研究所: 横浜市神奈川区沢渡.

*2 Yukio YAMAZAKI 芝浦工業大学: 東京都港区芝浦.

1) E. G. Kastning, H. Naarmann, H. Reis, C. Berding, *Angew. Chem.*, 77, 313 (1965).

2) H. Naarmann, E. G. Kastning, 日特公, 昭 40-5497.

3) 帰山享二, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 1511 (1970).