(日本化学会誌, 1979, (7), p. 915~920)

1,4-ジメチル-1,4-ビス(メチル置換フェニル)- 2-テトラゼンの熱分解

(1978 年 11 月 13 日 受理)

小田 哲雄*・前嶋 俊壽*・杉山 一男**

2-テトラゼンの分解におよぼす立体的な因子を明らかにするために, 7 種の 1,4-ジメチル-1,4-ビス(メチル置換フェニル)-2-テトラゼン〔I〕を合成した。〔I〕はスペクトルデータから 2 種の立体配座をとることがわかった。すなわちフェニル基の 3 あるいは 4 位にメチル基をもつ〔I a, b, c, d〕は *trans-planar* 型で, フェニル環の 2 あるいは 6 位にメチル基をもつ〔I e, f, g〕は *trans-orthogonal* 型である。これら一連の〔I〕を種々のプロトン性溶媒中で熱分解させた。分解速度定数 (k_d) は溶媒の極性ととも増大した。 k_d の大きさは $[Ie] \gg [Id] > [Ib] > [Ic] > [Ia] \gg [Ig] > [If]$ の順に減少し, ΔH^* と溶媒の極性パラメーター E_T 値とは直線関係を示した。また, 種々の溶媒中における〔I〕の分解の ΔH^* と ΔS^* は, たがいに補償関係にあったことから, 溶媒の種類に関係なく, 〔I〕のおのおのは単一の機構で分解することがわかった。他方, 〔I〕の分解様式は *trans-planar* 体と *cis-orthogonal* 体で異なることが示された。すなわち, 〔I〕は *trans-planar* $\xrightarrow{a}$ *trans-orthogonal* $\xrightarrow{b}$ *cis-orthogonal* の配座変化を経て分解する。ここに, a および b はそれぞれ〔I a, b, c, d〕および〔I e, f, g〕の分解における律速段階である。

1 緒 言

1912 年, Wieland ら¹⁾²⁾が 2-テトラゼンの熱分解を行なって以来, 種々の脂肪族および芳香族 2-テトラゼン誘導体が合成され, その分解における熱力学的, 電子的な因子について, 多くの報告がなされている^{3)~9)}。脂肪族 2-テトラゼンについては, 生成

するアミニルラジカルのオレフィンへの付加反応性^{10)~15)}や基質からの水素引き抜きの反応性がおもに論じられている¹⁶⁾¹⁷⁾。一方, 反応性に乏しい窒素中心ラジカルを生成する芳香族 2-テトラゼンについては, ラジカルの安定性に関与する因子や 2-テトラゼンの構造および分解機構に興味をもたれている^{4)~7)18)~20)}。すでに著者らは芳香族 2-テトラゼンの分解反応は, 協奏的でなく二段機構で生起することを反応におよぼす溶媒の粘性²¹⁾²²⁾あるいは極性効果²³⁾から確認した。

また, N^1, N^4 に電子供与性基が導入されると分解速度は促進されるが⁴⁾⁹⁾, このとき, エンタルピー項よりエントロピー項が重要である。これは生成した窒素ラジカルの不対電子が芳香環上に非局在化するように, 分解反応の遷移状態で N-N 単結合が芳

* 近畿大学理工学部応用化学科, 577 東大阪市小若江

** 近畿大学工学部工業化学科, 737-01 呉市広町

1) H. Wieland, H. Fressel, *Ann.*, **392**, 133(1912).2) H. Wieland, A. Süßer, *ibid.*, **392**, 169(1912).3) B. G. Gowenlock, P. P. Jones, D. R. Snelling, *Can. J. Chem.*, **41**, 1911(1963).4) S. F. Nelsen, D. H. Heath, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6452(1969).5) R. F. Bridger, *J. Org. Chem.*, **35**, 1746(1970).6) S. F. Nelsen, R. Fibiger, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8497(1972).7) S. F. Nelsen, R. T. Landis, L. H. Kiehle, T. H. Leung, *ibid.*, **94**, 1610(1972).

8) 杉山一男, 田沢哲雄, 前嶋俊壽, 日化, 1978, 150.

9) K. Sugiyama, T. Nakaya, M. Imoto, *Makromol. Chem.*, **176**, 2263(1975).10) B. R. Cowley, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1961, 1228.11) A. Good, J. C. J. Thynne, *ibid.*, **B**, 1967, 684.12) K. Sugiyama, T. Nakaya, M. Imoto, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **10**, 205(1972).13) K. Sugiyama, T. Nakaya, M. Imoto, *Makromol. Chem.*, **166**, 311(1973).14) K. Sugiyama, T. Nakaya, M. Imoto, *ibid.*, **175**, 1497(1974).15) C. J. Michejda, D. H. Campbell, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 577.16) D. Mackay, W. A. Waters, *J. Chem. Soc., Org.*, 1966, 813.17) C. J. Michejda, W. P. Hoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6298(1970).18) K. Sugiyama, T. Nakaya, M. Imoto, *Makromol. Chem.*, **176**, 587(1975).19) K. Sugiyama, T. Nakaya, M. Imoto, *ibid.*, **176**, 3211(1975).20) K. Sugiyama, T. Tabuchi, *ibid.*, **179**, 259(1978).21) K. Sugiyama, T. Nakaya, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 941(1975).22) T. Oda, T. Maeshima, K. Sugiyama, *Makromol. Chem.*, **179**, 2331(1978).

23) 杉山一男, 田沢哲雄, 前嶋俊壽, 日化, 1977, 1158.

Table 1 First-order rate constants (k_d) in various solvents

[I]	Temp. (°C)	$k_d \times 10^3 (\text{sec}^{-1})$				
		Methanol	Ethanol: Water (80:20)	Ethanol	2-Propanol	Acetonitrile
[Ia] ^{a)}	75	2.60	—	1.23	0.81	0.32
	80	4.87	—	1.96	1.23	0.40
	85	7.88	—	3.64	2.23	0.86
	90	14.5	—	6.62	3.99	1.37
	95	24.8	—	11.1	4.35	2.68
[Ib] ^{a)}	75	14.6	—	5.55	3.70	—
	80	23.6	—	9.11	4.25	1.42
	85	47.2	—	13.9	8.74	2.71
	90	72.7	—	27.4	14.4	4.56
	95	111	—	60.0	24.0	9.07
[Ic]	75	4.08	2.82	2.00	1.08	0.33
	80	6.77	5.13	3.39	2.00	0.64
	85	11.3	9.13	5.89	3.72	1.23
	90	18.7	15.9	9.78	6.61	2.54
	95	32.4	27.6	16.3	12.1	4.27
[Id]	75	—	—	—	—	0.99
	80	—	—	—	—	1.93
	85	—	—	—	—	3.57
	90	—	—	—	—	6.31
	95	—	—	—	—	11.8
[Ie] ^{a)}	55	9.17	—	2.36	1.78	0.92
	60	16.2	—	4.79	3.42	1.72
	65	27.7	—	7.36	5.75	2.63
	70	—	—	15.7	12.7	6.11
	75	—	—	25.4	19.6	9.93
[If]	100	—	—	—	—	—
	105	2.70	2.11	1.29	1.00	0.78
	110	4.58	3.61	2.24	1.78	1.06
	115	7.82	6.20	4.03	3.00	1.45
	120	12.5	10.0	6.53	5.03	3.33
[Ig]	100	5.13	3.79	2.09	1.24	1.03
	105	7.95	5.99	3.39	2.14	1.82
	110	12.6	9.06	5.63	3.72	2.28
	115	19.5	14.1	9.13	6.31	4.09
	120	28.9	20.9	14.2	10.5	6.71

a) Ref. 23).

香環に垂直な構造をとることによることも明らかとなった。しかし、2-テトラゼンの N^1, N^4 がアゾ基 $N^2=N^3$ に対し、いかなる配座を経由して分解するかは不明である。ところで、1,4-ビス(メトキシカルボニル)-1,4-ジフェニル-2-テトラゼン²⁴⁾や1,4-ジ(2-ピリジル)-2-テトラゼン²⁵⁾の熱分解においては溶媒の極性効果が認められ、溶媒効果を受ける中心はカルボニル基やピリジン環の窒素原子であった。

しかし特別な極性基をもたない 2-テトラゼンについては、骨格の窒素原子自身が溶媒の極性効果の中心であった²³⁾。芳香族 2-テトラゼンの分解の配座変化を明らかにするためには特別な極性基をもたない 2-テトラゼンを選ぶことが必要である。本報では、極性の中心が N^1, N^4 に期待される、数種の 1,4-ジメチル-1,4-ビス(メチル置換フェニル)-2-テトラゼン [I] を合成し、熱分解におよぼす核置換メチル基の影響および、溶媒の極性効果から芳香族 2-テトラゼンは *trans*-planar $\rightarrow$ *trans*-orthogonal $\rightarrow$

[I]	Ar	[I]	Ar
[Ia]		[Ie]
[Ib]		[If]
[Ic]		[Ig]
[Id]

cis-orthogonal の構造変化を経て分解することを見いだした。

2 結果と考察

2.1 プロトン性溶媒中における [I] の熱分解

[I] の熱分解を極性の異なる 5 種の溶媒中、55~120°C の温度範囲で行なった。溶媒は N^1, N^4 位の窒素へのプロトン付加の程

24) K. Sugiyama, T. Nakaya, M. Imoto, *Makromol. Chem.*, **163**, 185(1973).

25) 杉山一男, The ACS/CSJ Chemical Congress(Hawaii), Abstr. No. 416.

Table 2 Thermodynamic parameters^{a) b)} in various solvent at 85°C

Solvent	E_T ^{c)}	[I a] ^{d)}			[I b] ^{d)}			[I c]			[I e] ^{d) e)}			[I f]			[I g]		
		ΔH^*	ΔS^*	ΔG^*	ΔH^*	ΔS^*	ΔG^*	ΔH^*	ΔS^*	ΔG^*	ΔH^*	ΔS^*	ΔG^*	ΔH^*	ΔS^*	ΔG^*	ΔH^*	ΔS^*	ΔG^*
Methanol	55.5	28.4	1.6	27.8	28.3	4.9	26.5	28.3	2.1	27.5	24.2	-3.5	25.5	31.2	2.9	30.2	30.4	2.8	29.4
Ethanol: Water (80:20)	53.6	—	—	—	—	—	—	29.4	4.7	27.7	—	—	—	31.4	2.7	30.4	31.0	3.3	29.8
Ethanol	51.9	29.9	4.3	28.4	30.1	6.8	27.7	30.4	6.7	28.0	27.6	4.4	26.0	32.2	3.8	30.8	31.2	3.5	29.9
2-Propanol	48.6	30.7	5.5	28.7	31.2	9.5	27.8	31.4	8.4	28.4	29.0	8.0	26.1	32.4	4.0	31.0	32.3	5.1	30.4
Acetonitrile	46.0	32.3	8.1	29.4	32.8	11.6	28.6	32.6	9.7	29.1	30.2	10.0	26.7	34.2	7.5	31.5	33.0	5.3	31.1

a) Units: kcal/mol for E_T , ΔH^* , and ΔG^* , cal/mol-deg for ΔS^* .b) ΔH^* , ΔS^* , and ΔG^* for [I d] in acetonitrile are 31.0 kcal/mol, 7.4 cal/mol-deg, and 28.4 kcal/mol, respectively.

c) Solvent polarity parameter. 26).

d) Ref. 23).

e) At 60°C.

Table 3 Spectral data of [I]

[I]	UV		NMR		IR	pK_a
	$\lambda_{\max}^{a)}$ (nm)	(log ϵ)	$\delta^b)$ for N-CH ₃ (ppm)	$\nu^c)$ for C-N (cm ⁻¹)		
[I a]	345	(4.43)	3.40	1320	1.02	
[I b]	347	(4.44)	3.40	1330	2.10	
[I c]	345	(4.42)	3.43	1325	1.20	
[I d]	346	(4.38)	3.40	1335	1.91	
[I e]	303	(4.30)	3.18	1305	2.00	
[I f]	302	(4.20)	3.15	1305	1.60	
[I g]	300	(4.21)	3.13	1315	1.65	

a) In acetonitrile. b) In CDCl₃(TMS).c) In CCl₄.

trans-planar

trans-orthogonal

度を明らかにするためプロトン性のメタノール、エタノール、エタノール:水(80:20)、2-プロパノールおよびアセトニトリルを用いた。分解速度の測定は既報にしたがった²⁹⁾。得られた[I]の各種溶媒中における k_d を表1にまとめた。 k_d の再現性はよく明らかに溶媒のプロトン付与能²⁹⁾の増加とともに k_d は増大している。[I e, f, g]はメチル基のオルト効果^{27) 28)}が認められる。表1のデータから85°Cにおける分解の各種活性化パラメーターを算出した。結果を表2にまとめる。

2.2 [I]の立体構造

[I]のスペクトルデータの一部および pK_a を表3に抄録する。最長波長極大吸収は[I a, b, c, d]の場合346 nm付近にあるのに対し、[I e, f, g]の場合は45 nmほど短波長側にある。これは、前者がアゾ基とN¹, N⁴位の二つのフェニル環とが同一平面にあり窒素の非共有電子対がフェニル基の π -電子と共役しているのに対して、後者は共役関係にないことを意味している。また、NMRにおいて[I e, f, g]のN-メチルプロトンが[I a, b, c, d]のN-メチルプロトンより高磁場にあること、および[I e, f, g]のIRのC-N伸縮振動が[I a, b, c, d]より低波数に出現することも[I]の立体構造の相違を示している。一方、2-テトラゼンは基底状態で、トランス形であることが報告されている²⁹⁾。以上のことから、基底状態で[I a, b, c, d]はtrans-planar構造[2]であり、[I e, f, g]はtrans-orthogonal構造[3]であると思われる。

2.3 溶媒効果

[I]の k_d はメチル基の数と位置の変化にかかわらず、すべての2-テトラゼンについて溶媒の極性パラメーター E_T 値²⁶⁾の増加とともに一様に増大している。 E_T 値が溶媒プロトンの基質に対する付与能の目安であることから、溶媒プロトンが[I]のN¹, N⁴に付加しやすいほど分解は促進される傾向にあるといえる³⁰⁾。一方、[I]の熱分解反応はいずれの溶媒においても[I e] > [I d] > [I b] > [I c] > [I a] > [I g] > [I f]の順に起こりやすい。[I]の熱分解におよぼすメチル基の効果は各種活性化パラメーターにも反映している。 ΔH^* は E_T 値の増大とともに減少しており、中性分子が遷移状態で極性の大きい構造を通して分解することを意味している^{31) 32)}。

そこで、分解におよぼす置換基の相違と溶媒の極性の関係を明らかにするために ΔH^* と E_T 値の関係を図1にプロットした。 E_T 値の変化による ΔH^* の変化の程度は図1の各直線の傾きから、[I e] > [I c] > [I b] > [I a] > [I f] > [I g]であった。これから、*o*-メチル体の[I e]は溶媒の極性の影響を大きく受け

27) W.G. Bentrude, J.C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1561(1962).28) J.C. Martin, T.W. Koenig, *ibid.*, **86**, 1771(1964).29) W.M. Tolles, D.W. Moore, W.E. Thun, *ibid.*, **88**, 3476(1966).30) F. Effenberger, T. Fischer, *Tetrahedron*, **26**, 3029 (1970).31) L.M. Arnett, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2027(1952).32) D.G. Hendry, G.A. Russell, *ibid.*, **86**, 2368(1964).26) K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Ann. Chem.*, **661**, 1(1963).

Fig. 1 Relationships between ΔH^* and E_T -values Fig. 2 Relationship between ΔH^* and ΔS^*

るが、ジ-*o*-メチル体の [1f,g] では小さい。 ΔS^* もまた E_T 値の増加とともに減少しており、 ΔH^* と ΔS^* の変化はたがい補償する関係にある³³⁾。したがって反応溶媒で反応機構が変化することはない。

一方、極性効果のもっとも小さいアセトニトリル中では [1] の置換基の相違による ΔH^* と ΔS^* の変化は図2に示すように興味ある結果となった。*trans*-planar 構造の [1a,b,c,d] では直線関係が成立していると思われ、メチル基の位置が変わっても同じ機構で分解することを示している。しかし、*trans*-orthogonal 構造の [1e] と [1f,g] は直線から大きく上下にずれ、*trans*-planar 体とは異なる機構で分解すると思われる。[1e] の場合、基底状態でオルト位メチルプロトンと N^2 とが相互作用した構造 [8] になるが遷移状態で相互作用が解消するので上にずれる。一方、[1g,f] は遷移状態で分解に有効なかなり制約された構造 [7] となるため下にずれたものと考えられる。

2.4 分解機構

2.4.1 [1a,b,c,d] の分解：基底状態で構造 [3] の [1a~d] は N^1-N^2 単結合がラジカル開裂するとき、まず生成する N -メチルアニリノラジカルの共鳴安定化エネルギーを得るために、

33) J.E. Leffer, E. Grundward, "Rate and Equilibria of Organic Reactions", John Wiley & Sons, Inc, New York (1963) Ch.9.

N^1-N^2 単結合がフェニル環の面に垂直となった orthogonal 構造 [4] をとり。このため、溶媒の E_T 値が増大すると N^1, N^4 位の窒素へ溶媒プロトンが付加して、カチオン性が増大し、 sp^3 混成になり、orthogonal 構造をとりやすく、分解速度が増大すると思われる。また、共役酸の pK_a から、メチル基の導入により分解速度が増大するのは、メチル基からベンゼン環を通して $N^1 \sim N^4$ へ電子が流れ込み、窒素の非共有電子対相互間の反発が増大するためであろう。以上の結果、および 2.3 項、さらに既報²³⁾ で述べたトリアゼニルラジカルを考慮すると、つぎの機構が考えられる。

ここに、生じたトリアゼニルラジカル [5] は極性構造 [6] の寄与で溶媒和によって安定化する。

2.4.2 [1f,g] の分解：*trans*-orthogonal 構造の [1f,g] は基底状態で、 N^1-N^2 単結合がフェニル環の面と直交しているものの、きわめて分解速度は小さく、 ΔH^* や ΔG^* は大きい。また、溶媒の極性の影響は小さい。ところで、テトライソプロピル-2-テトラゼンの光分解では *trans*→*cis* の配座変化を経ると解釈されている³⁴⁾。また、*cis*-1,4-ジフタロイル-2-テトラゼン (mp 160°C) はトランス体 (mp > 260°C) より分解温度が低く³⁵⁾、さらに、3,3'-アゾジ(2-オキサゾリジノン) のシス体とトランス体の融点はそれぞれ 170~171°C と 298~299°C である³⁶⁾。

これらのことから、一般に芳香族 2-テトラゼンの分解が、*trans*→*cis* の構造変化を経て分解すると仮定すれば [1f,g] がきわめて分解しがたいことが説明できる。すなわち、二つのオルト位メチル基のために、[1f,g] は N^1-N^2 および N^3-N^4 単結合がともにフェニル環の面に垂直となった *cis*-orthogonal 構造 [7] にはきわめてなりにくいことが分子模型から明らかである。しかし、[1a~d] については、容易に *cis*-orthogonal 構造となることができる。

したがって、[1f,g] は [3]→[7] が律速段階となり、電

34) J.R. Roberts, K.U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3228 (1973).

35) D.W. Jones, *Chem. Commun.*, 1970, 1084.

36) P.S. Forgiione, G.S. Sprague, H.J. Troffkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1079 (1966).

子項より、立体項が重要な因子となる。一方、[1a~d]の分解においては[2]→[4]が律速段階と考えられ、[4]はただちに *cis*-orthogonal 構造を経て[5]とアニロラジカルに分解する。

2.4.3 [1e]の分解: [1e]は同じ orthogonal 構造の[1f, g]と異なっており、シス構造[7]となるのに立体障害はない。また[1e]の共役酸の pK_a が大きいことから、オルト位メチルプロトンと N^2, N^3 の非共有電子対との相互作用[8]が考えられる³⁷⁾。このため、[1e]は[1a~d]よりも容易に *cis*-orthogonal 構造となり、分解しやすいと思われる。

[8]

同様のオルト効果が[9a, b]で見いだされている。

[9a]

[9b]

この場合、[9a], [9b]の分解速度比は1:0.003であった³⁾。以上のことから、[1]は *trans*→*cis* の構造変化を経て N^1, N^4 の非共有電子対間の反発によって分解することが明らかとなった。

3 実験

3.1 1,4-ジメチル-1,4-ジフェニル-2-テトラゼン[1a], 1,4-ジメチル-1,4-ジ-*p*-トリル-2-テトラゼン[1b], 1,4-ジメチル-1,4-ジ-*o*-トリル-2-テトラゼン[1e]の合成

[1a]および[1b]はNelsenらの方法⁴⁾にしたがって、1-メチル-1-フェニルヒドラジンおよび1-メチル-1-*p*-トリルヒドラジンをそれぞれ酸化水銀(II)で酸化して合成した。

[1a]: mp 143~144°C (文献値⁴⁾ 141~142°C), [1b]: mp 149~150°C (文献値⁴⁾ 148~149°C)。

[1e]は既報²⁸⁾にしたがって合成した。mp 78~79°C(分解)。

3.2 1,4-ジメチル-1,4-ジ-*m*-トリル-2-テトラゼン[1c]の合成

34g(0.25 mol)の1-メチル-1-*m*-トリルヒドラジンを200 mlの乾燥クロロホルムに加え、氷冷下、かきまぜながら35g(0.5 mol)の酸化水銀(II)を2時間かけて少量ずつ加える。そのうち室温にもどし、さらに1時間かきまぜる。反応終了後、水銀を濾別し、母液は低温で溶媒を留去する。析出した[1c]は四塩化炭素から再結晶した。mp 117°C(分解), 収率 33%。

分析値 C 72.1%, H 7.4%, N 20.9%

$C_{16}H_{20}N_4$ としての

計算値 C 71.61%, H 7.51%, N 20.88%

NMR(CDCl₃) (ppm): 2.33(s, 6H), 3.43(s, 6H), 6.58~7.40(m, 8H)

3.3 1,4-ジメチル-1,4-ビス(3,4-ジメチルフェニル)-2-テトラゼン[1d]の合成

[1d]は3.2に準じて1-メチル-1-(3,4-ジメチルフェニル)ヒドラジンを酸化水銀(II)で酸化カップリングさせて得た。mp 147~148°C(分解), 収率 28.6%。

分析値 C 73.4%, H 8.2%, N 18.3%

$C_{18}H_{24}N_4$ としての

計算値 C 72.94%, H 8.16%, N 18.90%

NMR(CDCl₃) (ppm): 2.20(s, 6H), 2.23(s, 6H), 3.40(s, 6H), 6.98(m, 6H)

3.4 1,4-ジメチル-1,4-ビス(2,6-ジメチルフェニル)-2-テトラゼン[1f]の合成

[1f]は3.2に準じて1-メチル-1-(2,6-ジメチルフェニル)ヒドラジンを酸化水銀(II)で酸化カップリングさせて得た。

mp 131~132°C(分解), 収率 64.8%。

分析値 C 72.9%, H 8.2%, N 18.8%

$C_{18}H_{24}N_4$ としての

計算値 C 72.94%, H 8.16%, N 18.90%

NMR(CDCl₃) (ppm): 2.2(s, 12H), 3.15(s, 6H), 7(s, 6H)

3.5 1,4-ジメチル-1,4-ビス(2,4,6-トリメチルフェニル)-2-テトラゼン[1g]の合成

[1g]は1-メチル-1-(2,4,6-トリメチルフェニル)ヒドラジンを、3.2に準じて酸化水銀(II)で酸化カップリングさせて得た。mp 167°C(分解), 収率 52%。

分析値 C 74.0%, H 8.7%, N 17.3%

$C_{20}H_{28}N_4$ としての

計算値 C 74.03%, H 8.70%, N 17.27%

NMR(CDCl₃) (ppm): 2.15(s, 12H), 2.22(s, 6H), 3.13(s, 6H), 6.8(s, 4H)

3.6 分解生成物の単離

3.6.1 [1b]の熱分解: 3g(0.01 mol)の[1b]を200 mlの乾燥ベンゼン中、窒素気流下、72時間、加熱下還流した。反応終了後、2N塩酸で塩基性物質を抽出する。抽出液は中和のち、さらにベンゼンで抽出し、硫酸ナトリウムで一晩乾燥する。抽出液はベンゼンを留去したのち、残留物を真空蒸留して bp 83~84°C/8 mmHg の無色の液体 1.2g を得た。IR, NMR から *N*-メチル-*p*-トルイジンと同定した (文献値³⁸⁾ 206~207°C)。

3.6.2 [1e]の熱分解: 5g(0.02 mol)の[1e]をベンゼン中で3.6.1と同様に、48時間熱分解させた。*N*-メチル-*o*-トルイジン bp 73°C/8 mmHg (文献値³⁹⁾ 207~208°C) が 0.8g 得られた。なお、[1a]の熱分解では *N*-メチルアニリンのみが得られている。

3.7 溶媒

分解反応に用いたメタノール、エタノール、2-プロパノール、およびアセトニトリルは常法により精製したものを用いた。

3.8 分解速度の測定

既知量(0.37~5.56×10⁻⁵ mol/l)の[1]を内径 10 mm, 長さ 12 cm のガラス管に入れ、ドライアイス-メタノール浴で冷や

37) 既報²⁸⁾でオルト位メチルプロトンと N^1, N^4 との相互作用を考慮したが、構造[8]の方が六員環状であり、証明は不要と思われる。

38) Beilsteins Handbuchd. Org. Chem. Hw. Eg. II, 12, 902(1929).

39) ibid., 17, 784(1929).

Fig. 3 Change in absorbance at 347 nm of [1a] with pH in 20%(v/v) dioxane-hydrochloric acid

し溶封する。封管は定温器に入れ、所定温度 ($\pm 0.02^\circ\text{C}$) でふりまぜた。所定時間熱分解させたのち、内容物を UV 測定に供した。UV スペクトルは島津製 Double Beam Spectrophotometer UV-200S で得た。[1] の熱分解速度はそれぞれの λ_{max} における吸収強度の減少を追跡して求めた。なお分解生成物の吸収は [1] の λ_{max} 付近にはない。[1] の濃度と吸収の変化は実験濃

度範囲で Beer 則にしたがった。一次分解速度定数 (k_d) は次式から算出した。

$$k_d = 1/t \ln(D_0/D_t)$$

ここに、 D_0 および D_t はそれぞれ時間 0 および時間 t のときの光学密度である。

3.9 活性化パラメーター⁴⁰⁾の算出

Arrhenius の活性化エネルギー E_a は $\log k_d$ 対 $1/T$ のプロットから推定した。活性化エンタルピーは $\Delta H^\ddagger = E_a + RT$ から求めた。活性化エントロピーは次式から求めた。

$$k_d = (kT/h) \cdot \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \cdot \exp(\Delta S^\ddagger/R)$$

また $\Delta G^\ddagger$ は $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ を用いて算出した。

3.10 pK_a の測定

[1] の共役酸の pK_a は、種々の pH 値に調整した 20%(v/v) ジオキサン-塩酸混合溶媒中、[1] の λ_{max} における吸収強度の変化から得た滴定型曲線⁴¹⁾にも基づいて求めた。[1a] の場合を図 3 に示す。

40) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", McGraw-Hill Inc., New York (1941) Ch. 1.

41) F. T. King, R. C. Hirt, *Appl. Spectrosc.*, **7**, 164 (1953).

Thermal Decomposition of 1,4-Dimethyl-1,4-bis(methyl-substituted phenyl)-2-tetrazenes

Tetsuo ODA*, Toshihisa MAESHIMA* and Kazuo SUGIYAMA**

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University; Kowakae, Higashi-Osaka-shi 577 Japan

** Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kinki University; Hiro-machi, Kure-shi 737-01 Japan

1,4-Dimethyl-1,4-bis(methyl-substituted phenyl)-2-tetrazenes [1] can be classified into two conformational groups according to spectral data: *trans*-planar types [1a, b, c, d] having the methyl groups at 3 or/and 4 positions on phenyl groups, and *trans*-orthogonal types [1e, f, g] with the methyl groups at 2 or/and 6 positions on phenyl groups. The rates of thermal decomposition of [1] have been determined in various protic solvents by means of UV spectroscopy. Rate constants (k_d) which increase with the polarity of the solvents are in the order [1e] $\gg$ [1d] $>$ [1b] $>$ [1c] $>$ [1a] $\gg$ [1g] $>$ [1f] in all solvents. A linear relation is found for a plot of $\Delta H^\ddagger$ against the solvent polarity parameter (E_T). A compensating change is found in $\Delta H^\ddagger$ and $\Delta S^\ddagger$ for each [1] in various solvents, showing that a single mechanism is operative for the thermal decomposition of [1] in various solvents. On the other hand, the reaction mode differs somewhat between *trans*-planar and *trans*-orthogonal types of [1]. The decomposition of [1] appears to proceed *via* conformational change of *trans*-planar $\xrightarrow{a}$ *trans*-orthogonal $\xrightarrow{b}$ *cis*-orthogonal. Steps a and b are rate-determining step for the decomposition of [1a, b, c, d] and [1e, f, g], respectively.