(X) と 4,4'-diethyldiphenyl ether (XI) はいずれも 1499 cm^{-1} のみに吸収を有する。一方 *p*-置換ベンゼンを有さぬもの〔例えば 2,3'-dimethyldiphenyl ether (VI)〕では $1488\sim 1481\text{ cm}^{-1}$ に1本の吸収を有するのみである。*p*-置換ベンゼンと *p*-置換以外のベンゼンを有する非対称エーテル〔例えば 2,4'-dimethyldiphenyl ether (VII)〕では $1508\sim 1506\text{ cm}^{-1}$ と 1488 cm^{-1} の2本の強い吸収帯を示す。このことから考えて $1508\sim 1497\text{ cm}^{-1}$ は *p*-アルキル置換ベンゼンの吸収であり、 $1488\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ は非置換、*m*-アルキル置換、*o*-アルキル置換ベンゼンの吸収と推定される。

ニトロ誘導体およびニトロクロル誘導体ではベンゼン核の振動による吸収として $1621\sim 1577\text{ cm}^{-1}$ に1~3本のかなり強い吸収帯と $1499\sim 1466\text{ cm}^{-1}$ に1または2本の強い吸収帯を示すがアルキル置換体のような規則性はない。

ニトロ基の吸収 (Nujol mull または liquid film) として逆対称 N-O 伸縮振動が $1534\sim 1511\text{ cm}^{-1}$ に、対称振動が $1357\sim 1340\text{ cm}^{-1}$ に強く現われる。

終りに終始御指導御鞭撻を賜わりまた貴重な試料を分与して戴いた京大富田真雄先生に、また多くの試料を分与して戴いた当工場製造部井川健二氏に深謝する。

塩野義製薬株式会社研究所

UDC 547.841.64 : 544.621

36. 成定昌幸：芳香族エーテル化合物の赤外部吸収スペクトル (第2報*)

Dibenzo-*p*-dioxin (Diphenylene Dioxide) 誘導体の特有吸収帯

Masayuki Narisada : Infrared Absorption Spectra of Aromatic Ether Compounds. II. Characteristic Bands of Dibenzo-*p*-dioxin (Diphenylene Dioxide) Derivatives.

(Research Laboratory, Shionogi & Co., Ltd.)**

Infrared absorption spectra of various dibenzo-*p*-dioxin derivatives were measured and a strong characteristic absorption band was found in the region of $1330\sim 1280\text{ cm}^{-1}$, considered to originate in asymmetric stretching vibration of C-O. At the same time, examinations were made on absorption bands for C-H out-of-plane vibration.

(Received July 4, 1958)

dibenzo-*p*-dioxin の構造については双極子能率の測定により、この分子は平面でなく2つの酸素原子を結ぶ線を軸として折れ曲つていることが推定¹⁾されている。dibenzo-*p*-dioxin の赤外部吸収スペクトルについて、木本²⁾は diphenyl ether 誘導体との関連性において 1284 cm^{-1} の強い吸収帯、 1195 cm^{-1} 、 1151 cm^{-1} の2本の弱い吸収帯を C-O-C 結合による特有吸収帯としている。著者は数種の dibenzo-*p*-dioxin 誘導体の赤外部吸収スペクトルを測定し、その特有吸収帯を検討した。

実験方法

試料†	(I) dibenzo- <i>p</i> -dioxin	mp 119°
	(II) 2,7-dimethyldibenzo- <i>p</i> -dioxin	mp 112.1°
	(III) 2,7-dichlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	mp 203.5°
	(IV) 2,7-dinitrodibenzo- <i>p</i> -dioxin	mp 205°
	(V) 2,7-diacetyldibenzo- <i>p</i> -dioxin	mp 248°
	(VI) 2,7-dimethyl-3,8-diethyldibenzo- <i>p</i> -dioxin	mp 120.8°

* 第1報：本誌 79, 177(1959).

** Imafuku, Amagasaki, Hyogo-ken.

1) 東, 上尾：日化 62, 396(1941).

2) 木本：本誌 75, 763(1955).

† 測定した試料は京大薬学科富田真雄教授の御好意により同教室の標本の分与を受けたものである。

スペクトルは Perkin-Elmer 12 C 型分光器を用い岩塩プリズムで測定した。化合物は nujol mull 法で $4000 \sim 660 \text{ cm}^{-1}$ を、また (I)~(IV) は CS_2 溶液として 0.25 mm セルを用い $1350 \sim 660 \text{ cm}^{-1}$ を測定した。

実験結果および考察 固体でのスペクトル (Fig. 1) と CS_2 溶液中でのスペクトルの差は比較的少ない。

1350~1000 cm^{-1} 域 前報で diphenyl ether 誘導体は 1250 cm^{-1} 付近に強い吸収を示すことを報告したが, dibenzo-*p*-dioxin 誘導体の場合は $1330 \sim 1280 \text{ cm}^{-1}$ に強い吸収帯を認めた (Table I). この際吸収帯は同じ程度の強さの 2 本の分岐を示すことがある. (IV), (V), (VI) ではやや高波数側であるが, 置換基の種類, 置換位置の影響が考えられる. 1305 cm^{-1} 付近の強い吸収を示す振動は分子を平面として逆対称的 C-O 伸縮振動 (Fig. 2-a) の寄与が大きい様式の環振動と考えられる. 勿論ベンゼン核の振動との干渉が考えられるが dibenzo-*p*-dioxin 型と限定すればこの様に特有振動数を示すと考えられる. この吸収帯の他に $1350 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ に鋭い特徴的な吸収帯群が認められる. これは通常ベンゼン誘導体でみられる核振動, CH 面内変角振動による特有吸

Fig. 1. Infrared Absorption Spectra of Dibenzo-*p*-dioxin Derivatives (Nujol mull)

Table I. Infrared Absorption Bands of Dibenzo-*p*-dioxin Derivatives

Compound	1305 cm ⁻¹ region				1000~660 cm ⁻¹ region, $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ (cm ⁻¹)					Other characteristic band
	$\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ (cm ⁻¹)		$\nu_{\text{max}}^{\text{CS}_2}$ (cm ⁻¹)		Substitution characteristic band					
					1,2-substd.	1,2,4-substd.	1,2,4,5-substd.			
(I) Dibenzo- <i>p</i> -dioxin	1293	1284	1292 sh	1283	746				851 924	
(II) 2,7-Di-CH ₃ -D.	1302	1287 sh	1304			803	841		885 938	
(III) 2,7-Di-Cl-D.	1303		1294			807	853		894 928	
(IV) 2,7-Di-NO ₂ -D.	1322	1296				853	886		939	
(V) 2,7-Diacetyl-D.	1319					844	883		894	
(VI) 2,7-Di-CH ₃ -3,8-di-C ₂ H ₅ -D.	1329	1310	1324	1317				876	888	

sh : shoulder

収帯と同じものと考えられる。

Fig. 2.

1000~660 cm^{-1} 域 低波数域は複雑な吸収を示す (Fig. 1) が CH 面外変角振動として diphenyl ether 誘導体についての値とほぼ類似した範囲に帰属推定される (Table I). 即ち dibenzo-*p*-dioxin の 746 cm^{-1} の吸収帯, (II), (III) ではそれぞれ 803 と 841 cm^{-1} および 807 と 853 cm^{-1} に, 陰性基を有する (IV), (V) ではそれぞれ 853 と 886 cm^{-1} および 844 と 883 cm^{-1} の吸収帯が CH 面外変角振動によると考えられる. (VI) では 876 cm^{-1} にかなり強い吸収帯を示すがこれも CH 面外変角振動と考える. (II)~(VI) では one free hydrogen atom による π_{CH} を帰属推定したが (I) の如き one free hydrogen を有さない分子でも 851 cm^{-1} に中程度吸収のがあり, 置換の状態を推定する際に注意を要する.

他の化合物についても $900\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ または $940\sim 920 \text{ cm}^{-1}$ に中程度の吸収をあげることができる (Table I). これらの吸収帯は CH 面外変角振動との区別が付き難いこともある. この吸収帯はベンゼン核の核振動による吸収帯とも考えられるが, 前報の diphenyl ether 誘導体で推定したのと同じ C-O-C 対称伸縮振動 (Fig. 2-b) による可能性もある.

終りに御指導, 御鞭撻を賜わり, また貴重な試料を分与して戴いた京大富田真雄先生に深謝する. また御指導戴いた中川俊夫, 窪田種一両研究員に深謝する.

塩野義製薬株式会社研究所