(昭和33年11月11日受理)

α, α' -アゾビスイソブチロニトリルとアゾキシベンゼン, ジメチルアニリン-N-オキシドおよび酸素との反応

Reactions of α, α' -Azobisisobutyronitrile with Azoxybenzene, Dimethylaniline-N-oxide, and Oxygen.

稲 本 直 樹*

Naoki INAMOTO

1-Cyano-1-methylethyl radicals produced by the decomposition of α, α' -azobisisobutyronitrile attacked the semipolar N $\rightarrow$ O bond of azoxybenzene and dimethylaniline-N-oxide yielding hydrogen cyanide, acetone, azobenzene, and dimethylaniline. Sulphone, sulphoxide, triethyl phosphate, and phosphorus oxychloride did not react with this radical. There was a rough parallelism between the amounts of acetone produced and the reductive half-wave potentials of nitro compounds, azoxybenzene, and dimethylaniline-N-oxide.

Oxygen combined with 1-cyano-1-methylethyl radicals in solutions to yield the corresponding peroxy radicals which decompose giving hydrogen cyanide and acetone.

以前に, α, α' -アゾビスイソブチロニトリル (アゾニトリルと略称) の熱分解で生ずる 1-シアン-1-メチルエチル遊離基と芳香族ニトロ化合物, ニトロメタン, テトラニトロメタンとの反応をおこない, 特に芳香族ニトロ化合物の場合には, アセトン, シアン化水素, 三置換ヒドロキシルアミンを生ずることを見出した。

また, この反応で生ずるアセトンの収率はニトロ化合物による重合抑制作用と平行関係があることを見出した¹⁾。この研究を配位結合 N $\rightarrow$ O をもつ化合物, すなわちアゾキシベンゼン, ジメチルアニリン-N-オキシド, および配位結合 S $\rightarrow$ O, P $\rightarrow$ O をもつ化合物に拡張した結果ならびに酸素との反応結果について報告する。

アゾキシベンゼンのトルエン溶液を湯浴上で加熱し, アゾニトリルを加えていくとシアン化水素の発生をみると, 反応混合物からアセトン (1.05%), アゾベンゼン (0.7%) を得た。以下の収率はアゾニトリルの熱分解で二つの 1-シアン-1-メチルエチル遊離基を生ずるものとして遊離基に対して求めたものである。

* 東京大学理学部化学教室 (東京都文京区本富士町1)

ジメチルアニリン-N-オキシドの *n*-ブチルアルコール溶液とアゾニトリルとの湯浴上の反応でもシアン化水素の発生をみると, 反応混合物からアセトン (1.4%), ジメチルアニリン (1.6%) を得た。同じ条件で, アゾニトリルと *n*-ブチルアルコールとの反応ではアセトンを生成せず, ジメチルアニリン-N-オキシドと *n*-ブチルアルコールとの反応ではジメチルアニリンは検出されなかった。

アゾニトリルとメチルフェニルスルホン, ジフェニルスルホキシドのような配位結合 S $\rightarrow$ O をもつ化合物およびトリエチルリン酸, オキシ三塩化リンのような配位結合 P $\rightarrow$ O をもつ化合物との反応ではほとんどアセトンは生成しなかった。

以上の実験事実から, 1-シアン-1-メチルエチル遊離基はアゾキシベンゼン, ジメチルアニリン-N-オキシドと反応し, これらをアゾベンゼン, ジメチルアニリンに還元し, 1-シアン-1-メチルエチル遊離基はシアン化水素, アセトンになることがわかった。一方配位結合 S $\rightarrow$ O, P $\rightarrow$ O をもつ化合物は実験条件では還元されないこ

とがわかった。Gingras, Waters²⁾ は 1-シアン-1-メチルエチル遊離基はアゾキシベンゼンとは反応しないと述べている。

アゾキシベンゼン, ジメチルアニリン-N-オキシドとの反応終了後に Pedersen³⁾ の報告に接した。かれは N, N'-ジフェニル *p*-キノンジイミン-N, N'-ジオキシドのベンゼン溶液をアゾニトリルと反応させ, 82%の収率で N, N'-ジフェニル *p*-キノンジイミンを得た。これも類似反応であるがアセトンやシアン化水素の生成については述べていない。

Aparicio, Waters⁴⁾ はアゾニトリルとキノン類との反応で酸化還元電位の大きいキノンはキノール誘導体の収率がまし, 酸化還元電位が 0.45 V 以下のキノンとは反応しないことを見出した。これと類似の見解からニトロ化合物, 配位結合 $N \rightarrow O$ をもつ化合物についてアセトン収率とポーラログラフによる還元半波電位との関係を示したのが表 1 である。

表 1 アセトン収率と還元半波電位との関係

化 合 物	アセトン 収率(%)	還元半波電位 ($-E^1/2$ (V))
$C(NO_2)_4$	4.05 ¹⁾	0.423 ⁸⁾ d)
<i>m</i> - $C_6H_4(NO_2)_2$	4.56 ¹⁾	0.560 ⁵⁾ a) 0.415 ⁸⁾ d)
$C_6H_5NO_2$	3.42 ¹⁾	0.675 ⁵⁾ a)
$C_6H_5N=N(\rightarrow O)C_6H_5$	1.05	0.735 ⁵⁾ a)
$C_6H_5N(CH_3)_2 \rightarrow O$	1.4	0.7047 ⁶⁾ b)
CH_3NO_2	0 ¹⁾	1.125 ⁵⁾ a)
$C_2H_5ONO_2$	0 ¹⁾	1.31 ⁷⁾ c)

測定条件: a) 氷酢酸中, b) pH 3.5, c) 0.3 mol 塩化リチウムを含む 95.5%エタノール中, d) pH 13.2.

メチルフェニルスルホンについてはデータがみつからなかったが, ジフェニルスルホンでは $-E^1/2 = 2.06$ V (50%エタノール中) であり⁹⁾, またジフェニルスルホンとジフェニルスルホキシドとは同じ還元半波電位 (0.1 V ヨウ化テトラエチルアンモニウムを含む 50%エタノール中) をもつことが知られている¹⁰⁾。配位結合 $P \rightarrow O$ をもつ化合物についてはデータがなかったが, 負のかなり大きな値をもつものと思われる。還元半波電位は溶媒, pH などの測定条件で影響されるし, 同一条件でのデータがないので厳密なことはいえないが, 表 1 からわかるようにアセトン生成量と還元半波電位との間には平行関係がみられる。これから $E^1/2 = -1$ V 以下のニトロ化合物, 配位結合 $N \rightarrow O$, $S \rightarrow O$, $P \rightarrow O$ をもつ化合物とは反応しないといつてよからう。

以前の報告¹⁾でニトロメタンでは反応しないのに, テトラニトロメタンでは反応する理由はよくわからないと述べたが, 還元半波電位の立場から説明できる。

アゾキシベンゼンと 1-シアン-1-メチルエチル遊離基との反応に対しては芳香族ニトロ化合物との反応の場合¹¹⁾に提出したのと同様な機構が考えられる。

すなわち

しかしジメチルアニリン-N-オキシドとの反応は直接酸素原子引き抜き反応と考えられる。

おのおの場合に生ずる 1-シアン-1-メチルエトキシ遊離基は最後にはシアン化水素とアセトンになる。

芳香族ニトロ化合物, テトラニトロメタンに重合抑制作用があることと関連して, アゾキシベンゼン, ジメチルアニリンオキシドにも弱いながら重合抑制作用があると期待されるが, これに関した報告はみあたらなかった。しかし, ジエチルエタノールアミンオキシドはスチレンの重合を抑制することが報告されている¹²⁾。この抑制作用もジメチルアニリン-N-オキシドと同様な機構によるものであろう。

Bevington, Ghanem¹²⁾ は, アゾニトリルを開始剤, 安定遊離基 (1) を重合禁止剤として 60°C でスチレンおよびメタクリル酸メチルを重合させ, 誘導期間中発生し

の結果スチレンに対しては 1.18~1.60, メタクリル酸メチルに対しては 0.62~0.81 であった。かれらはメタクリル酸メチルの場合にこの値が 1 より小さい理由はよくわからぬといっているが, ポリメタクリル酸メチル遊離基の反応性は 1-シアン-1-メチルエチル遊離基のそれに類似していると考えられるので, 安定遊離基 (1) との会合のほかに, 遊離基 (1) の配位結合 $N \rightarrow O$ およびニロン結合 $C=N \rightarrow O$ ¹³⁾ との反応を考えれば説明できる。

アゾニトリルは自動酸化の触媒としてしばしば用いられているが, 1-シアン-1-メチルエチル遊離基の水素原子引き抜きの能力はチオールなど特別の場合を除いてはとんどない¹⁴⁾ので, この遊離基が酸素と結合してペルオキシ遊離基を生じ, 生じたペルオキシ遊離基が水素原子を引き抜いて反応を開始させるものと考えられる。1-シアン-1-メチルエチルペルオキシ遊離基の存在は, 2, 6-

ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾールの存在でアゾニトリルを酸素気流中で分解させて過酸化物(2)が得られているこ

とて明らかである¹⁵⁾。また Hammond ら¹⁶⁾ はアゾニトリルを酸素気流下クロルベンゼン中で 62.2°C で分解させてシアン化水素、メタクリロニトリル-酸素の共重合体と思われるもの、および過酸化物を得た。過酸化物は、おもにヒドロペルオキシドであることから、つぎの機構を考えた。

ヒドロペルオキシド(3)の生成については、上式のほかにつぎの反応による可能性も大きいと考えられる。

ニトロ化合物、配位結合 $\text{N} \rightarrow \text{O}$ をもつ化合物との反応から考えて、シアン化水素の生成がみとめられるならばアセトンも生じているはずである。この見解からアゾニトリルと酸素との反応を簡単に行ってみた。

アゾニトリルの四塩化炭素溶液を酸素気流中で約 70°C に加熱したところ、塩化水素とホスゲンが生ずることを見出した。同条件で窒素気流中では四塩化炭素は分解せず、酸素と四塩化炭素だけではあまり塩化水素やホスゲンを生成しなかった。この事実は 1-シアン-1-メチルエチルペルオキシ遊離基の生成を示している。80°C で行った別の実験ではアセトンが 1.4% 生成することを見出した。塩化水素、ホスゲンが多量に生ずるためにシアン化水素の存在ははっきりしなかったが、のちに述べるベンゼン、ニトロベンゼン中の類似の分解反応の結果から類推して生成していると思われる。

同様の実験をベンゼン、ニトロベンゼン中で行い、過酸化物、シアン化水素、アセトンの生成をみとめたが、フェノール性物質は検出されなかった。アセトン生成量はベンゼン中で 1.7%、ニトロベンゼン中で 2.3% であり、後者でややアセトンを多く生ずるのはニトロ基との反応¹⁾が並行するためであろうが、それによる生成物、 N -フェニル- N , O -ビス(1-シアン-1-メチルエチル)ヒドロキシルアミンを単離する試みは少量のため不成功であった。

実験の部

1. 試料 アゾニトリルはエーテルより再結晶して用いた。アゾキシベンゼンは *Organic Syntheses*¹⁷⁾ の方法で合成し、mp 35.5~36.5°C のものを用いた。トリエチルリン酸は前に述べた方法¹⁸⁾で合成した。オキシ三塩化リンは市販品を分留して用いた。メチルフェニルスルホン Baldwin, Robinson¹⁹⁾ の方法で合成し、mp 87~8°C のものを用いた。ジフェニルスルホキシドは Shriner の方法²⁰⁾で合成し、mp 70~1°C のものを用いた。

2. ジメチルアニリン- N -オキシドの合成 Bamberger ら²¹⁾の方法を簡単化した。30%過酸化水素水 93 cc を蒸留水 471 cc と混合し、これに 30 g のジメチルアニリンを加え、65~70°C で 12 hr かきまぜる。反応後内容は均一となりジメチルアニリン臭はなくなった。これを水流ポンプ減圧下で湯浴上で濃縮すると固化する。これをエーテルで三回洗ってクロロホルムより 2 回再結晶を行い、30 g (88%) 得た。mp 151~2°C (文献²¹⁾, 152~3°C)。ピクラートは mp 136~7°C (文献²¹⁾, 137~8°C)。

3. アゾニトリルとアゾキシベンゼンとの反応 アゾキシベンゼン 7.92 g (40 mmol) をトルエン 10 cc に湯浴上で加熱してとかし、アゾニトリル 6.56 g (40 mmol) を少しずつ 2 hr で加え、合計 6 hr 加熱した。反応中シアン化水素の発生を臭いおよびベルリン青反応で確認した。赤色の反応溶液を水蒸気蒸留し、トルエン、テトラメチルコハク酸ジニトリルを含む留出液を 3 回水で抽出し、抽出液に 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンのアルコール溶液を加えた。0.2 g (1.05%) のアセトン 2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン、mp 125°C を得た。水蒸気蒸留の残留物はエーテルで抽出し、抽出液からエーテルを留去し、石油エーテルでくりかえし抽出して濃縮することによりできるだけ未反応のアゾキシベンゼンを除き、残りはアルミナを吸着剤としたクロマトグラフを 2 回行い 100 mg のアゾベンゼン (0.7%), mp 65~6°C, 未反応のアゾキシベンゼン、30 mg の 2,3,5-トリシアン-2,3,5-トリメチルヘキサン、mp 81~3°C を得た。

4. アゾニトリルとジメチルアニリン- N -オキシドとの反応 ジメチルアニリン- N -オキシド 8.22 g (60 mmol) を *n*-ブチルアルコール 40 cc にとかし、アゾニトリル 4.92 g (30 mmol) を少しずつ加えて湯浴上で 6 hr 加熱した。反応中シアン化水素の発生がみとめられた。反応液を水蒸気蒸留し、*n*-ブチルアルコール、

テトラメチルコハク酸ジニトリル、ジメチルアニリンを含む留出液を3回水で抽出し、抽出水溶液からアセトン、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして0.2 g (1.4%) 得た。有機層には1 g のピクリン酸を加えて水蒸気蒸留し、この残留液から0.34 g (1.6%) のピクラートを得た。mp 160~1°C。合成したジメチルアニリンピクラートと混融して融点降下をみとめなかった。

最初の水蒸気蒸留の残留液をエーテルで抽出し、これから微量の結晶を得た。アルコールから再結晶し、mp 223~4°C。元素分析の結果は C 62.45%, H 8.83%, N 9.24%であったが、構造は不明である。

アゾニトリル 9.84 g (60 mmol), ジメチルアニリン-N-オキシド 8.22 g (60 mmol), *n*-ブチルアルコール 40 cc を同様に反応させ、アセトン、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾン 0.3 g (1.05%), ジメチルアニリンピクラート 0.5 g (1.2%) を得た。

アゾニトリル 4.92 g を *n*-ブチルアルコール 40 cc と 6 hr 湯浴上で加熱したがアセトンは検出されなかった。またジメチルアニリン-N-オキシド 4.2 g を *n*-ブチルアルコール 20 cc と 6 hr 湯浴上で加熱し、同様な処理をしたが、ジメチルアニリンは検出されなかった。

5. アゾニトリルとメチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホキシドとの反応 湯浴上で加熱したトルエン溶液中でアゾニトリル 1 mol に対してスルホン、スルホキシドを2 mol の割合で反応させたが、アセトンは微量検出されたのみであった。スルホン、スルホキシドが80~90%回収されたほかはテトラメチルコハク酸ジニトリル、2,3,5-トリシアニル-2,3,5-トリメチルヘキサゲンが得られたにすぎず、反応したものは得られなかった。

6. アゾニトリルとトリエチルリン酸との反応 トリエチルリン酸 14 g, トルエン 25 cc にアゾニトリル 6.3 g を加えて湯浴上で 6 hr 加熱したが、反応溶液は無色でアセトンは検出されなかった。

7. アゾニトリルとオキシ三塩化リンとの反応 アゾニトリル 4.92 g をオキシ三塩化リン 46.3 g に加え、湯浴上で 6 hr 加熱後、クロロホルム 10 cc を加えて蒸留することを3回くりかえし、留出クロロホルムを水で抽出したがアセトンは検出されなかった。これ以上調べなかった。

8. 四塩化炭素中におけるアゾニトリルと酸素との反応 a) アゾニトリル 1.5 g と四塩化炭素 25 cc を封管に入れ、空気を酸素でおきかえて溶封した。空間部の容積は約 180 cc であった。これを 80°C で 14 hr 加熱したが反応中ふりまぜは行わなかった。反応後開封して内容物を蒸留し、留出した四塩化炭素は3回水で抽出

し、アセトンを2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして 60 mg (1.4%) 得た。b) アゾニトリル 0.7 g, 四塩化炭素 15 cc を 100 cc の共栓三角フラスコに入れて内部を酸素でおきかえ、65~75°C で 14 hr 加熱した。この間時々ふりうごかした。栓をあけると塩化水素、ホスゲンの生成をみとめた。留去した四塩化炭素留分に過酸化物の生成をみとめた。アセトンについては調べなかった。c) 四塩化炭素、酸素のみでは b) と同条件でこれほど塩化水素の生成はみとめられなかった。アゾニトリルの四塩化炭素中の分解ではアセトンは得られなかった。

9. ベンゼン、ニトロベンゼン中におけるアゾニトリルと酸素との反応 a) ベンゼン中。アゾニトリル 1 g とベンゼン 15 g を 100 cc 共栓三角フラスコ中で酸素のふんい気のもとに 80°C で 18 hr とときどきふりうごかしながら加熱した。反応溶液はシアン化水素臭を示した。水で3回抽出し、抽出液の半分よりアセトンを2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして 25 mg (全体で 1.7%) 得た。残りの半分を少しとり、ヨウ化カリウムを加えるとヨウ素を遊離し、過酸化物の存在を示す。硝酸銀を加えると白濁した(シアン化水素の存在による)。フェノールは検出されなかった。

b) ニトロベンゼン中。アゾニトリル 1 g, ニトロベンゼン 15 g をベンゼン中の時と全く同じ条件で反応させ、反応溶液を3回水で抽出し、その半分からアセトンが2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして 33 mg (全体で 2.3%) 得られた。残りの半分よりベンゼン中の場合と同量とりヨウ化カリウムを加えて遊離するヨウ素の量をだざっぱに比べたが、ベンゼン中の場合より少ないようであった。少量のため反応液から N-フェニル-N, O-ビス(1-シアン-1-メチルエチル)ヒドロキシルアミンを単離することは不成功であった。[一部を日本化学会第11年会(1958年4月)で発表]

御懇切なるご指導をたまわった島村修教授、実験の一部に協力された小谷伸太氏、アゾニトリルを提供された大阪市立大学理工学部大津隆氏に感謝の意を表する。なお本研究は文部省科学研究費によった。

文 献

- 1) 稲本直樹, 有合化 16 420 (1958)
- 2) B. A. Gingras, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* 1954 1920
- 3) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* 79 2295 (1957)
- 4) F. J. L. Aparicio, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* 1952 4666
- 5) I. Bergman, J. C. James, *Trans. Faraday Soc.* 48 956 (1952)

- 6) 落合英二, *Proc. Imp. Acad. (Tokyo)* **19** 307 (1943); *Chem. Abst.* **41** 5880 (1947)
- 7) F. Kaufman, H. J. Cook, S. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 4997 (1952)
- 8) K. Cruse, R. Haul, *Z. Elektrochem.* **53** 115 (1949)
- 9) E. S. Levin, A. P. Shestov, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **96** 999 (1954); *Chem. Abst.* **48** 13471 (1954)
- 10) S. G. Mairanovskii, M. B. Neiman, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **87** 805 (1952); *Chem. Abst.* **47** 6271 (1953)
- 11) *U.S.P.* 2,687,442; *Chem. Abst.* **49** 4329 (1955)
- 12) J. C. Bevington, N. A. Ghanem, *J. Chem. Soc.* **1956** 3506
- 13) 稲本直樹, 有合化 **17** 174 (1959)
- 14) 稲本直樹, 有合化 **15** 623 (1957) 参照
- 15) A. F. Bickel, E. C. Kooyman, *J. Chem. Soc.* **1953** 3211; C. E. Boozer, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, J. N. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 3233 (1955)
- 16) C. E. Boozer, G. S. Hammond, C. E. Hamilton, C. Peterson, *ibid.* **77** 3380 (1955)
- 17) H. E. Bigelow, A. Palmer, *Org. Synth. Coll. Vol. II* p. 57
- 18) 島村修, 稲本直樹, 末広唯史, *Bull. Chem. Soc. Japan.* **27** 225 (1954)
- 19) W. A. Baldwin, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1932** 1447
- 20) R. L. Shriner, H. C. Struck, W. J. Jorison, *J. Am. Chem. Soc.* **52** 2060 (1930)
- 21) E. Bamberger, F. Tschirner, *Ber.* **32** 346 (1899)

(昭和33年11月12日受理)

α, α' -アゾビスイソブチロニトリルの種々の芳香族化合物中における分解反応

Decompositions of α, α' -Azobisisobutyronitrile in Various Aromatic Compounds.

稲 本 直 樹*

Naoki INAMOTO

1-Cyano-1-methylethyl radicals produced by the decomposition of α, α' -azobisisobutyronitrile attacked dimethylaniline yielding 2,4-bis-(1-cyano-1-methylethyl)-dimethylaniline. 1-Cyano-1-methylethyl radicals, however, did not react with aniline, diethylaniline, acetanilide, pyridine, anisole, acetophenone, benzonitrile, azobenzene, and benzoin. The reaction mechanism is discussed in terms of electron transfer. α, N -Diphenylnitrone combined with two 1-cyano-1-methylethyl radicals to produce N -phenyl- N -[α -(1-cyano-1-methylethyl)-benzyl]- O -(1-cyano-1-methylethyl)-hydroxylamine in 63% yield. This reaction is a new type of addition. 1-Cyano-1-methylethyl radicals did not add to a C=N bond.

アゾニトリルの熱分解で生ずる 1-シアン-1-メチルエチル遊離基が芳香核に置換した例は 1,4-ナフトキノンの反応で報告されているにすぎぬ¹⁾。1-シアン-1-メチルエチル遊離基が芳香核置換を行うかどうかをみるため本研究を行った。その結果 1-シアン-1-メチルエチル遊離基は、一般の芳香族化合物とは核置換反応をしないようだが、ジメチルアニリン、 α, N -ジフェニルニトロ

ンとは興味ある反応をすることがわかったので報告する。

井本ら²⁾はアゾニトリルを開始剤とするビニル重合をジメチルアニリンの存在で行い、アゾニトリルの分解はジメチルアニリンに影響されず、ジメチルアニリンは連鎖移動剤として作用し、ポリマー遊離基のカチオン性の強いものほど連鎖移動を受けやすいことを報告している。1-シアン-1-メチルエチル遊離基はポリメチルメタ

* 東京大学理学部化学教室 (東京都文京区本富士町1)