二三の遊離基反応について

徳 丸 克 己*

Accounts of Research on Free-Radical Reactions.

Aromatic Substituted-carbonyloxylation, Reactivity of Vinyl and Imidoyl Radicals, and Reaction of Diacyl Peroxides with Metallic Halides.

Katsumi TOKUMARU*

遊離基反応の研究は近年ますます活発であり、分析・測定機器の発達に研究の内容を一層精緻なものとしている。このような最近の遊離基反応の発展を広く概観することは筆者にとって興味深い、限られた紙面では多くの項目を羅列的に記述するかあるいは特定の項目を紹介するかの方式をとらざるを得ない。遊離基反応の概略の紹介については、1965 年以降毎年 Perkins らにより試みられてもいるので¹⁾、ここではあえてこれを行なわないことにしたい。筆者は数年前本誌上で“不安定化学種の構造と反応性：有機化学的視点から”と題して遊離基反応に関して筆者らの当時の研究を中心として述べる機会を得た²⁾。本稿でも、最近二三年間の筆者らの研究を中心として遊離基反応のいくつかの分野について論述することにしたい。なお、遊離基反応一般については、各種の成書³⁾ならびに総説を参照されたい。

I. 芳香核酸素化

1. 過酸化ベンゾイルによる酸素存在下の芳香核ベンゾキシ化 数年前に筆者らは過酸化ベンゾイルの溶液中の光分解の研究をはじめたが、その際この系では、それまで熱分解では認められていなかった二つの特徴のある反応が顕著におこっていることを見出した。すなわち、中田敏夫君は過酸化ベンゾイルの種々の芳香族溶媒中での光分解を窒素または酸素雰囲気下で試み^{4,5)}、表 1 にその結果の一例を示すように、光反応では、遊離基か

表 1 過酸化ベンゾイルのベンゼンおよびトルエン中の光照射生成物（高圧水銀灯、バイレックス濾光）
初濃度：0.02 M, 収率：モル/モル過酸化物^{a, b)}

溶 媒	PhH		PhMe	
	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂
CO ₂	1.35	0.40		
Ph ₂	0.33	0.22		
Ph-C ₆ H ₄ Me	—	—	0.18	0.13
PhCO ₂ H	0.30	0.07	0.52	0.08
PhCO ₂ Ph	0.13	0.58	0.12	0.11
PhCO ₂ C ₆ H ₄ Me	—	—	痕跡	0.56
PhOH		0.17		
(PhCH ₂) ₂	—	—	0.24	0.02

ずに 10% 程度の収率で、下の機構にしたがって生成すること

ならびに、過酸化ベンゾイルから発生したベンゾキシ遊離基が溶媒である芳香族化合物に核置換した化合物である安息香酸アリールを生成する反応が窒素下ではほとんどおこらないが酸素下で顕著におこることを見出し、この反応はつぎの機構で進行することを示した。

さらにこの芳香核ベンゾキシ化は、上の機構からも示されるように、熱分解でも酸素存在下でおこり得る反応であることも認めた^{注 1)}。過酸化ベンゾイルの種々の溶媒

注 1) 過酸化ベンゾイルはナフタリンなどの縮合多環芳香族炭化水素を熱反応においてベンゾキシ化することは以前から認められていた^{6a)}。また置換ベンゼンとの反応についても、それらをベンゾキシ化する可能性は指摘されたが、安息香酸置換フェニルの単離、確認などはなされておらず、またその収率の推定についても問題があった^{6b)}。

* 東京大学理学部化学教室()

* Department of Chemistry, Faculty of Science, The University of Tokyo. ()

中の光および熱分解により生成する安息香酸エステルは表2に示す通りである。この表が示すように、ベンゾキシ化はアニソール、トルエン、ベンゼン、クロルベン

表2 過酸化ベンゾイルの芳香族溶媒中の光分解(室温)および熱分解(79°C)で生成する安息香酸エステル^(a,b)。収率:モル/モル過酸化物

条 件	雰囲気	溶 媒	PhCO ₂ Ph	PhCO ₂ Ar
光 分 解	N ₂	PhH	13	
		PhMe	12	痕 跡
		<i>p</i> -Me ₂ C ₆ H ₄	7	"
		PhCl	9	0
光 分 解	O ₂	PhH	58	
		PhMe	(13)	(45)
		<i>p</i> -Me ₂ C ₆ H ₄	11	56
		PhCl	11	34
熱 分 解	O ₂	PhH	6	
		PhOMe	3	33
		PhMe	痕 跡	19
		<i>p</i> -Me ₂ C ₆ H ₄	"	18
		PhCl	"	痕 跡
		PhNO ₂	0	0

ゼンの順におこり難く、クロルベンゼンでは室温の光照射ではおこるが、79°Cの熱反応ではおこらず、ニトロベンゼンではまったくおこらない。

過酸化ベンゾイルのベンゼン中の分解では、かご反応によっても溶媒のベンゾキシ化によっても、いずれもエステルとして安息香酸フェニルを生成する。しかし、ベンゼン中窒素下の光分解で生成する安息香酸フェニルのほとんどはかご反応生成物で、その量はベンゼン中酸素下でもほぼ等しいと考えられる。それは置換ベンゼン中では、雰囲気にかかわらずつねに10%程度の安息香酸フェニルが生成するので、ベンゼンでも同様と考えられるからである。したがって、ベンゼン中酸素下の光反応で生成する安息香酸フェニルのうち、窒素下の反応の収

表3 過酸化ベンゾイル(フェニル-¹⁴C)のベンゼン中の光分解(室温)および熱分解(75°C)においてかご反応生成物(C)および溶媒のベンゾキシ化生成物(B)として生ずる安息香酸フェニル^(a)

収率:過酸化物に対するモル%

反 応 条 件	光 分 解		熱 分 解	
	N ₂	O ₂	N ₂	O ₂
合計収率(C+B)モル%	15.8	42.3	2.7	3.9
C/(C+B)%	82.9	27.6	30.9	20.6
Cの生成収率 モル%	13.1	11.7	0.8	0.8
Bの生成収率 モル%	2.7	30.6	1.9	3.1

率とほぼ等しい分はかご反応生成物であり、残りはベンゾキシ化生成物と推定される。事実、森川尚威、川喜多健二氏らはその芳香核を¹⁴Cで標識した過酸化ベンゾイルのベンゼン中の分解で生ずる安息香酸フェニルの¹⁴C含量の分析によりかご反応およびベンゾキシ化生成物をそれぞれ定量し、表3に示すように、上の推論を支持する結果を得た⁷⁾。

2. 酸素存在下の芳香核イソプロピルオキシカルボニルオキシ化 芳香核の酸素化は過酸化ベンゾイルによるベンゾキシ化のみでなく、過酸化イソプロピルオキシカルボニルのベンゼン中酸素下の熱分解でもおこり、表4に示すように、芳香核がイソプロピルオキシカルボニ

表4 過酸化イソプロピルオキシカルボニルのベンゼン中の熱分解生成物^(a,b)。収率:モル/モル過酸化物

雰 囲 気	温 度 (°C)	CO ₂	<i>i</i> -PrOCO ₂ Ph
N ₂	40	1.85	0.01
	50	1.86	"
	60	1.83	"
	70	1.84	"
O ₂	40	0.65	1.23
	50	1.11	0.95
	60	1.36	0.57
	70	1.81	0.15
空 気	60		0.15

ルオキシ化された炭酸イソプロピルフェニルが生成する^(b,c)。この表が示すように、この芳香核置換反応は窒素下ではほとんどおこらず酸素下で顕著におこり、しかも温度の低い方がおこり易い。

3. 芳香核酸素化の機構 このような芳香核の置換カルボニルオキシ化は次の機構で進行する。

すなわち過酸化物の分解で生じた置換カルボニルオキシ遊離基は芳香核に可逆的に付加してシクロヘキサジエニル型遊離基を生成し、これが酸素分子によりアリアルエステルに酸化される。

置換カルボニルオキシ遊離基の芳香核への付加が可逆的であると結論するのは次に述べるような根拠に基づ

注2) アルコキシカルボニルオキシ遊離基は直接に脱炭酸せずに炭酸ヘミエステル ROCO_2H を経て脱炭酸するかも知れないが⁸⁾、この議論にはとくに影響がないので便宜上式[2]を記す。

く。第一に、過酸化ベンゾイルのベンゼン中の光分解でベンゼンのベンゾキシ化は酸素下でのみ顕著におこる(45%)が、二酸化炭素および安息香酸の収率は酸素下では窒素下に比べてそれぞれ135から40%へおよび30から7%に低下する。同様に、過酸化イソプロピルオキシカルボニルのベンゼン中60°Cの熱分解でも、雰囲気が窒素から酸素になると、炭酸イソプロピルフェニルの生成は1から57%(空気下では15%)へ増加する一方、二酸化炭素の生成は183から136%に低下する。これらの事実は、酸素下ではエステルを生成する反応(4)が進行するために付加の平衡反応(3)が右に進み、したがって反応(3)と競争する脱炭酸反応(2)が抑えられた結果として理解される。またエステルの生成が空気下では酸素下に比べてかなり小さいことは、エステルの生成が酸素濃度に依存していることを示し、 $k_{-3} > k_4[O_2]$ の条件がほぼ成立していることを示唆する。

付加の可逆性を支持する第二の、しかも決定的な事実は過酸化イソプロピルオキシカルボニルのベンゼンとベンゼン- d_6 の等モル混合溶媒中、酸素または空気下60°Cの熱分解で、炭酸イソプロピルフェニルおよびその d_6 体($i\text{-PrOCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ と $i\text{-PrOCO}_2\text{C}_6\text{D}_5$)の生成に関する水素同位体効果が観測されたことで、その大きさ k_H/k_D は酸素下で2.1~2.3、空気下で1.5~1.8であった^(b,c,e)。

すなわち二つの芳香族基質 ArH と Ar'H からの二種のエステル RCO_2Ar と $\text{RCO}_2\text{Ar'}$ の生成の相対速度は、その収率の比に相当し、上の機構(1~4)にもとづいて次式で与えられる。

$$\frac{(\text{RCO}_2\text{Ar})\text{収率}}{(\text{RCO}_2\text{Ar'})\text{収率}} = \frac{k_4}{k_4'} \times \frac{K}{K'} \times \frac{[\text{ArH}]}{[\text{Ar'H}]} \times \frac{(1+k_4'[O_2]/k_{-3}')}{(1+k_4[O_2]/k_{-3})} \dots\dots\dots [5]$$

ただし $K = k_3/k_{-3}$

ただし上式で $\text{RCO}_2\text{Ar'}$ の生成に関する速度および平衡定数にはすべてダッシュ印をつけた。

もし $k_{-3} \gg k_4[O_2]$, $k_{-3}' \gg k_4'[O_2]$, すなわち遊離基の芳香核への付加により生成したシクロヘキサジエニル型遊離基の原系への解離がその酸素による酸化よりも十分速やかに進行するならば,

$$\frac{(\text{RCO}_2\text{Ar})\text{収率}}{(\text{RCO}_2\text{Ar'})\text{収率}} = \frac{K}{K'} \cdot \frac{k_4}{k_4'} \cdot \frac{[\text{ArH}]}{[\text{Ar'H}]} \dots\dots\dots [6]$$

また逆に $k_4[O_2] \gg k_{-3}$, $k_4'[O_2] \gg k_{-3}'$ すなわちシクロヘキサジエニル型遊離基の酸素による酸化がその原系への解離よりも十分速やかにおこれば,

$$\frac{(\text{RCO}_2\text{Ar})\text{収率}}{(\text{RCO}_2\text{Ar'})\text{収率}} = \frac{k_3}{k_3'} \cdot \frac{[\text{ArH}]}{[\text{Ar'H}]} \dots\dots\dots [7]$$

さて、ベンゼンとベンゼン- d_6 からのエステル生成の見かけの同位体効果 k_H/k_D は次式で与えられる。

$$\frac{(i\text{-PrOCO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{収率}}{(i\text{-PrOCO}_2\text{C}_6\text{D}_5)\text{収率}} = \frac{k_H}{k_D} \cdot \frac{(\text{C}_6\text{H}_5)}{(\text{C}_6\text{D}_5)} \dots\dots [8]$$

したがって、式[5~7]で記した ArH および Ar'H はそれぞれ C_6H_5 および C_6D_5 に相当し、ダッシュ印のない速度定数およびダッシュ印のある速度定数はそれぞれHおよびDのエステル生成に関するものである。

先に記したように同位体効果が明瞭に観測されたことは、反応がすくなくとも式[7]の成立する条件ではないこと、すなわちイソプロピルオキシカルボニルオキシ遊離基がベンゼン核に付加して生成したシクロヘキサジエニル型遊離基が可逆的に原系に解離し、その解離の速度は少なくともその酸素によるエステルへの酸化と同程度かそれ以上 $k_{-3} \geq k_4[O_2]$ であることを示す。

この見かけの同位体効果は単純に k_4/k_4' には相当しない。簡単のため式[6]にしたがって考察すると、見かけの同位体効果は酸化段階 k_4 についての一次同位体効果と付加平衡定数 K に関する二次同位体効果の積として考えられる。しかし、後者の二次同位体効果については、今までに芳香核への遊離基付加に関する二次同位体効果が求められていないので、これを適当に評価しにくい。二重結合への遊離基付加反応については二次の逆同位体効果が観察されており、メチルおよびトリフルオルメチル遊離基のエチレンとその d_4 体、プロペンとその d_6 体などへの付加反応の k_D/k_H として1.1~1.2程度の値が⁹⁾、また水素原子のプロペンおよびその d_6 体への付加について k_D/k_H 1.08の値¹⁰⁾が報告されている。したがって、遊離基の芳香核への付加でも二次の逆同位体効果があると仮定すると、ベンゼンのイソプロピルオキシカルボニルオキシ化における k_4 の過程の同位体効果は上述の見かけの同位体効果よりも大きいことになるが、芳香核置換では二次の逆同位体効果を打消するような効果があるとすると¹¹⁾、これ以上の推論は困難である。

他方、Kurz, Kovacic らは過酸化イソプロピルオキシカルボニルを塩化銅(II)存在下に芳香族化合物のアセトニトリル溶液中で熱分解し、やはり芳香核のイソプロピルオキシカルボニルオキシ化のおこることを明らかにしたが¹²⁾、この系では $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{D}_5$ 混合物についてのエステル生成の同位体効果は認められなかった($k_H/k_D = 1.00 \sim 1.07$)ことを報告している¹³⁾。したがって、塩化銅(II)によるシクロヘキサジエニル型遊離基のエステルへの酸化反応[9]はその解離反応[3]よりも十分速やかにおこる($k_4[\text{CuCl}_2] \gg k_{-3}$)と考えられる。

なお筆者らによる同位体効果の観測と同様に、*o*-フェニル過酸化ベンゾイルの分解において、*o*-フェニルベンゾキシ遊離基が縮環して 3,4-ベンゾクマリンを生成する分子内芳香核置換反応について、2' 位の酸素と重水素の同位体効果 k_H/k_D 1.32 が報告されている¹⁴⁾。

また式 [1~4] の機構に関し、芳香核のベンゾキシ化はまったく遊離のベンゾキシ遊離基により行なわれ何らかの分子的機構によるものでないことは、 ^{18}O でカルボニルを標識した過酸化ベンゾイルのベンゼン中酸素下の光分解で生成する安息香酸フェニルでは ^{18}O は完全にスクランブルしているという報告により支持される¹⁵⁾。また塩化銅 (II) を酸化剤とする芳香核イソプロピルオキシカルボニルオキシ化でも、上と同様の ^{18}O 標識実験から、イソプロピルオキシカルボニルオキシ遊離基が反応に関与し、銅塩と過氧化物との錯体形成を経て生ずる特別の中間体が関与するのではないことが確認されている¹⁶⁾。

さてベンゾキシおよびイソプロピルオキシカルボニルオキシ遊離基の芳香核への付加が可逆的であることは、付加の原系と生成系との間の自由エネルギーの差がわずかであり、他方フェニル遊離基の芳香核への付加が現象的に非可逆であることは、原系と生成系間の自由エネルギー差の大きいことを意味する。これはベンゾキシシクロヘキサジエニル遊離基の解離 (式 [10]) のエネルギーはフェニルシクロヘキサジエニル遊離基の解離 (式 [11]) のエネルギーよりも小さいことを示唆する。

このことはビフェニルおよび安息香酸フェニルにおける結合解離エネルギー $D(\text{Ph-Ph})=100^{17)}$ 、および $D(\text{PhCO}_2\text{-Ph})=87 \text{ kcal/mol}^{18)}$ を考慮すると妥当であると考えられる注3)。

今までベンゾキシ遊離基のベンゼンへの付加は可逆と

注3) シクロヘキサジエニル $\text{H-C}_6\text{H}_5 \cdot$ およびメチルシクロヘキサジエニル遊離基 $\text{Me-C}_6\text{H}_5 \cdot$ の結合解離エネルギー $D(\text{H-C}_6\text{H}_5 \cdot)=24$, $D(\text{Me-C}_6\text{H}_5 \cdot)=11.5 \text{ kcal/mol}^{17)}$ はベンゼンおよびトルエンの結合解離エネルギー $D(\text{Ph-H})=103$, $D(\text{Ph-Me})=93 \text{ kcal/mol}^{17)}$ よりもいずれも約 80 kcal/mol 小さい。ベンゾキシシクロヘキサジエニルおよびフェニルシクロヘキサジエニル遊離基についても、それらの結合解離エネルギー $D(\text{PhCO}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \cdot)$ および $D(\text{Ph-C}_6\text{H}_5 \cdot)$ はそれぞれ $D(\text{Ph-Ph})$ および $D(\text{PhCO}_2\text{-Ph})$ よりもいずれも 80 kcal/mol 小さいとすると、 $D(\text{PhCO}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \cdot)$ および $D(\text{Ph-C}_6\text{H}_5 \cdot)$ はそれぞれ 7 および 20 kcal/mol となる。

は考えられていなかったもので、この付加の速度定数として $35 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (80°C) が推定されていたが¹⁹⁾、この可逆的付加がベンゾキシ遊離基の脱炭酸反応 ($k_2=10^4 \text{ sec}^{-1}$) と競争的に起こることを考慮すると、ほぼ $10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 程度に訂正されるべきであろう。

4. 酸素化に関する芳香族基質の相対反応性 二種の芳香族化合物 ArH と Ar'H の置換カルボニルオキシ遊離基による酸素下の核置換反応に関する相対反応性は一般に式 [5] によって表わされる。したがって、遊離基の芳香核への付加により生成したシクロヘキサジエニル遊離基の酸素による酸化が律速的である条件下では、二種のエステルの生成比はそのままでは二種の基質への遊離基付加の相対反応性には対応せず、この点がフェニル遊離基などの炭素遊離基による核置換に関する芳香族の相対反応性の取扱いと異なる。しかし、Kovacic らの銅塩存在下の芳香族酸素化では、シクロヘキサジエニル型遊離基の酸化が速やかにおこるので、生成エステルの比はそのまま芳香族基質の酸素遊離基付加に関する相対反応性を示すと考えられる。また各芳香族基質の相対反応性の順序は酸化剤が酸素でも塩化銅 (II) でも同じであり、いずれも芳香核に対してこれらの遊離基は親電子的である。

最近 Kovacic らは過酸化イソプロピルオキシカルボニルによる塩化銅 (II) を酸化剤とするアニソール、トルエン、クロルベンゼンおよびフルオルベンゼンのイソプロピルオキシカルボニルオキシ化の按分相対速度を求めたが、これらと置換基の σ 値の間に Hammett 則が成立し、その ρ 値は -2.27 であり²⁰⁾、フェニル²¹⁾、*p*-ニトロフェニル²¹⁾およびシクロヘキシル遊離基²²⁾による芳香核置換に関する ρ 値 0.05, -0.81 および 1.1 と比較すると、この反応がきわめて親電子的性格に富むことを示す。ちなみにアニソールのベンゼンに対する相対反応性は 25、そのパラ位の按分相対速度は 54 である。

表5にトルエンおよびアニソールの種々の遊離基による核置換の配向性を示す。*m*-および *p*-置換体の生成比は、トルエンの酸素化では1以下、アニソールの酸素化では 0.03 以下で、炭素遊離基による置換に関する値とくらべると著しく小さく、酸素遊離基の親電子性の高いことを示すものである。

トルエンおよびアニソールのベンゾキシ化では、酸素存在下ではパラ置換がオルト置換よりもおこり易いのに対して、逆に塩化銅 (II) 存在下ではオルト置換がおこり易いが、イソプロピルオキシカルボニルオキシ化ではこのような傾向は認められない。

表 5 酸素遊離基によるトルエンおよびアニソールの芳香核置換生成物の異性体比

基 質	遊 離 基	添加酸化剤	溶 媒	温度 (°C)	置換生成物の異性体比			<i>m/p</i>	文献
					<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>p</i> -		
PhMe	PhCO ₂ •	O ₂	なし	79	38	17	45	0.38	4
		"	CH ₃ CN	81	10	0	90	<0.01	"
		CuCl ₂	"	"	56	20	24	0.83	"
	<i>i</i> -PrOCO ₂ •	O ₂	なし	60	50	~20	~30	~0.66	4
		"	CH ₃ CN	"	49	20	31	0.65	13
		CuCl ₂	"	"	57	15	28	0.54	"
	Ph•		なし	80	67	19	14	1.4	23
	Me•		なし	"	59	29	12	2.4	24
	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ •		<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₂	~90	32	43	25	1.7	22
PhOMe	PhCO ₂ •	O ₂	なし	79	28	<1	71	<0.01	4
		CuCl ₂	CH ₃ CN	81	71	<1	28	<0.03	"
	<i>i</i> -PrOCO ₂ •	CuCl ₂ (Fenton)	CH ₃ CN	60	63	<1	36	<0.03	13
	HO•				84	0	16	<0.01	25
	Ph•		なし	80	79	10	11	0.9	26
	Me•		なし	140	74	15	11	1.4	27
	<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₁ •		<i>cyclo</i> -C ₆ H ₁₂	~95	67	28	5	5.6	22

5. ベンゾキシ遊離基の二重結合への付加 上に述べたように、酸素遊離基の芳香核への付加反応性は生成遊離基の安定性にもとづく共鳴効果よりは極性効果により顕著に支配されることが示唆されたので、ベンゾキシ遊離基の二重結合への付加反応性についても、二種の効果の寄与の評価を試み、以下に述べるように、この場合も極性効果の寄与が大きいことを認めた。

遊離基 R• のビニル単量体 M への付加反応速度 k_{RM} を Alfrey-Price の Q, e 式²⁸⁾を拡張して次の式 [12] のように表わしてみる。ここで添字 R, M はそれぞれ遊離基およびビニル単量体に関する量であることを示す。

$$\log k_{RM} = \log P_R + q \log Q_M - (e_R/2.303)e_M \cdots [12]$$

上式で Q_M および e_M はそれぞれビニル単量体の共鳴

図 1 ベンゾキシ遊離基付加に対するビニル単量体の相対反応性
 実線 $\log k_{RM}$ 破線 $\log k_{RM} - \log Q_{RM}$
 プロットは左側からスチレン、酢酸ビニル、メタクリル酸メチルおよびアクリロニトリルの順

および極性効果に相当するものと考えられている²⁹⁾。ここで q は共鳴効果の寄与の程度を目安として導入した係数である。したがってある遊離基 R• に対する各種の単量体の反応性を検討する場合には、遊離基 R• に個有な共鳴および極性効果を示す P_R および e_R は一定であるから、 $(\log k_{RM} - q \log Q_M)$ は変数 e_M に対して直線関係を示すはずである。

図 1 に示すように、Bevington らの求めたベンゾキシ遊離基による数種のビニル単量体への付加の相対速度³⁰⁾の対数は、共鳴効果の寄与 (q) を零とした時に、単量体の e_M 値に対してよい直線関係を示すが、共鳴寄与を考慮した $\log k_{RM} - \log Q_M$ (すなわち $q=1$) は、 e_M 値に対して直線関係を示さない。このことはベンゾキシ遊離基のビニル単量体への付

加反応性には生成系の共鳴安定化が寄与しないことを示す。上の直線関係の勾配から求めたベンゾキシ遊離基の e 値は約 1.4 であり、この遊離基の高い親電子性を示す。

さらにベンゾキシ遊離基との比較のために、アリール遊離基の付加に対するビニル単量体の相対反応性を、Dickerman ら³¹⁾のデータを用いて、この視点から検討した。その結果、この場合には共鳴寄与を考えた $(\log k_{RM} - \log Q_M)$ の方が極性効果のみを考えた $\log k_{RM}$ よりも単量体の e_M 値に対して一般により直線を示し、アリール遊離基のビニル単量体への付加では極性効果だけでなく共鳴効果も反応性を支配することを示す。したがって、一般に遊離基の π 電子系への付加では、共鳴効果の反応性への寄与は、炭素遊離基では顕著であり、置換カルボニルオキシ遊離基では乏しいと結論される。この違いは炭素遊離基の π 電子系への付加の遷移状態は酸素遊離基の付加よりも生成系に近いことを示唆する。

6. 二三の芳香核ベンゾキシ化反応 過酸化ベンゾイルによる芳香核のベンゾキシ化は、上に述べたように酸素あるいは塩化銅 (II)³²⁾ の存在下でおこるが、ヨウ素存在下でもおこることが知られている^{33,34)}。過酸化ベンゾイルのヨウ素存在下トルエン中の 80°C の熱分解は安息香酸トリル (*o*-, *m*-および *p*-体の割合は 53, 16 および 31%) と共に、ヨードトルエン、ヨードベンゼンおよびメチルビフェニルを与えることが報告されている³⁴⁾。

過酸化ベンゾイルにベンゼン中でトリフェニルメチル遊離基を作用させるとテトラフェニルメタンが生成する

ことが四半世紀以上前に Wieland ら³⁵⁾により報告され、その後も何回か研究の対象としてとり上げられてはいたがその機構に不明の点が多かった。最近末広らはこの反応の機構を明らかにした³⁶⁾。たとえば、過酸化ベンゾイルとトリフェニルメチル遊離基のアニソール中の反応では安息香酸アニシルとともにメトキシテトラフェニルメタンが生成し、その94%は *m*-異性体である。この一見異常とも思える高いメタ配向性は、下の機構のように、ベンゾキシ遊離基がまずアニソールの *o*-および *p*-位に付加してシクロヘキサジエン型遊離基を与え、これがトリフェニルメチル遊離基と結合してシクロヘキサジエン体となり、これが分解して安息香酸とメトキシテトラフェニルメタンあるいは安息香酸アニシルとトリフェニルメタンを与えるとして説明される。

上の反応のトリフェニルメチル遊離基のかわりに二酸化窒素を用いても類似の形式の反応が起こり、たとえば過酸化ベンゾイルを四酸化二窒素存在下にトルエン中で加熱すると安息香酸トリルおよびニトロトルエンの生成することが報告されている³⁶⁾。

7. 過酸化アセチルによる芳香核メトキシ化 過酸化ベンゾイルおよび過酸化イソプロピルオキシカルボニルは酸素存在下で芳香核をそれぞれベンゾキシ化およびイソプロピルオキシカルボニルオキシ化するが、中田敏夫君は過酸化アセチルをベンゼン中で低圧水銀灯により照射しても、酢酸フェニルの生成は酸素雰囲気下でも1%以下に過ぎず、ベンゼンのメチル化およびメトキシ化によるトルエンおよびアニソールがそれぞれ約5および10%の収率で生成することを示した⁴⁾。なお酸素雰囲気下の反応では酢酸フェニルおよびアニソールの生成はまったく認められなかった。同様に過酸化アセチルの酸素下の光または熱分解による芳香核メトキシ化はアニソールおよびクロルベンゼンでは認められ、それ

らの反応性はそれぞれベンゼンの約4倍および0.6倍であるがニトロベンゼンはまったくメトキシ化されない。

II. ビニル遊離基の反応

ビニル遊離基については、この数年間その立体化学について活発な研究が行なわれたが、その反応性についての検討は未だに乏しい。その立体化学については、筆者も三年前に総説³⁷⁾を著わしたし、また島村教授による総説^{38,39)}もあり、さらに最近の成書でも筆者らの結果も含めて最近の研究が紹介されている⁴⁰⁾ので、ここでは立体化学については現時点での理解を簡潔に述べるにとどめ^{41,42)}、主としてビニル遊離基の芳香核置換、酸素との反応性を述べることにしたい。

1. ビニル遊離基の立体化学

ビニル遊離基の立体化学では、この遊離基 $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\dot{\text{C}}\text{R}_3$ が遊離基中心について直線状すなわち sp 混成の構造の単一種(4)として存在するのかそれとも非直線状の sp^2 混成の構造の二種の立体異性体(5,6)として存在するのかを明らかにすることが第一の課題であり、

つぎにそれらの反応性の立体化学を解明することが第二の課題である。

和田直人君は、過酸化 α -フェニル-*trans*-および *cis*-シンナモイルの各種溶媒中の60°Cの熱分解により生成する *cis*-および *trans*-スチルベンまたはそれらの α -ハロ誘導体の異性体比は出発過酸化物の立体構造により異なることを示し、これらの過酸化物から発生する1,2-ジフェニルビニル遊離基(7,8)はシス型およびトランス型の二種の異性体として存在し、直線型の単一種としては存在しないことを明らかにした⁴¹⁾。またこれらの遊離基は α -フェニル-*trans*-および *cis*-過ケイ皮酸 *t*-ブチル(9および10)からも発生する。これらの過酸エステル(9)および(10)の四塩化炭素中の分解は α -クロル-*cis*-および *trans*-スチルベン(11および12)を与えるが、その異性体比は110°Cでは(9)および(10)からそれぞれ73:27および76:24で等しいが、80°Cでは(9)からは84:16、(10)からは77:23で異なり、ビニル遊離基(7)および(8)では110°Cでは四塩化炭素からの塩素引きぬきに先立ち異性化平衡が成立っている

が、それよりも低い温度の 80°C では異性化平衡が成立していない。

1,2-ジフェニルビニル遊離基が (7) および (8) の二種の異性体として存在するという実験からの結論は、Kopchik および Kampmeier が分子軌道法の計算に基づいてこの遊離基を直線状の単一種として存在するであろうとした推論⁴³⁾を否定するものである。

近年ビニル陽イオンに関する研究が活発であるが⁴⁴⁾,⁴⁵⁾, 1,2-トリアリールヨードエチレンの加水分解の速度論の結果によれば, 1,2-トリアリールビニル陽イオン (13) の中心炭素は直線状で sp 混成の電子構造をとり, 1-アリール基は 2 位の 2 つのアリール基とは同一平面上にはなくてそれらと直交するが 1 位の空の軌道とは共役して, ベンジル陽イオン型の構造をとり⁴⁶⁾, 上に述べた 1,2-ジフェニルビニル遊離基とは中心炭素の電子構造を異にする。

2. ビニルおよびアセチル遊離基による芳香核置換 ビニル遊離基の反応としては, 立体化学の研究に関連して, シクロヘキセン, クメン, 四塩化炭素またはブロムトリクロルメタンから水素あるいはハロゲン原子をひきぬきその際に立体的因子の効果を受けることが知られている。ビニル遊離基による芳香核置換については, 過酸化シクロヘキセン-1-カルボニルの芳香族化合物中の熱分解で 1-シクロヘキセニル遊離基が芳香核に置換することが報告されている⁴⁷⁾。

ビニル遊離基と構造的に関連の深いアセチレニル遊離基については, 1-ヨード-2-フェニルアセチレンのベンゼン中の光分解でフェニルアセチレニル遊離基がベンゼンに置換してジフェニルアセチレンを与えるが⁴⁸⁾, 最近二三のアルキルベンゼンの置換が報告された⁴⁹⁾。

これらの遊離基の核置換に対する数種の芳香族化合物の相対反応性を表 6 に示す。遊離基置換に関する置換ベン

ゼンの *m*-位の按分相対速度は *t*-ブチルベンゼン, クメンおよびエチルベンゼンの系列では, フェニルアセチレニル遊離基がシクロヘキセニルおよびフェニル遊離基よりも大きい値を示し, これらはさらにシクロヘキシル遊離基よりも大きい値を示すが誘起効果の向きをアルキルベンゼンとは

表 6 σ 遊離基による芳香核置換に関する芳香族化合物の相対反応性

芳香族基質	遊離基 ^{a)}	$\frac{X}{H}K^{b)}$	$f_o^{c)}$	$f_m^{c)}$	$f_p^{c)}$	$m/p^{d)}$	文献
PhCMe ₃	PhC≡C·	1.60	1.52	1.98	2.59	1.5	49
	<i>c</i> -C ₆ H ₉ ·	0.75	0.45	1.35	0.90	3.0	47
	Ph·	0.64	0.46	0.94	1.0	1.9	23
	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ ·	0.28	0	0.60	0.47	2.5	22
PhCHMe ₂	PhC≡C·	1.70	2.16	1.69	2.51	1.4	49
	Ph·	0.64	0.60	0.81	1.0	1.6	23
PhCH ₂ Me	PhC≡C·	2.00	3.15	1.53	2.52	1.2	49
	Ph·	0.64	1.4	0.76	1.0	1.5	23
PhOMe	<i>c</i> -C ₆ H ₉ ·	1.5	3.06	0.72	1.44	1.0	47
	Ph·	1.71	3.56	0.93	1.29	1.4	21
	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ ·	2.39	5.17	0.84	2.30	0.7	"
	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ ·	1.88	2.93	0.94	1.54	1.2	"
	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁ ·	2.3	4.6	1.9	0.69	5.6	22

a) *c*-C₆H₉· および *c*-C₆H₁₁· はそれぞれシクロヘキセニルおよびシクロヘキシルを示す。b) 基質のベンゼンに対する相対反応性 c) ベンゼンの水素 1 ケに対する基質の按分相対速度 d) *m*-および *p*-置換異性体比

異にするアニソールの *m*-置換ではまったく逆の傾向を示す。これらの事実は, 遊離基がシクロヘキシル, フェニルおよびシクロヘキセニル, フェニルアセチレニルとなるにしたがい, その不対電子軌道の混成が *p*, sp², sp となって *s* 性を増すために, その求電子性が増加することを示す。またフェニルアセチレニル遊離基がオルト置換をしやすいことは, Tiecco らも指摘する通り⁴⁹⁾, これの遊離基中心が直線状のためオルト置換基の立体障害を受けにくいためであろう。

3. ビニル遊離基と酸素との反応 一般にアルキル遊離基は酸素と反応してアルキルペルオキシ遊離基を経てアルキルヒドロペルオキシドを与え, またフェニル遊

注 3) ベンゼンジアゾニウム塩のチタン (Ⅲ) 塩による還元で発生したフェニル遊離基は pH 9 の水溶液中で酸素によりセミキノンを生成するが, マレイン酸またはベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸の存在下ではこれらにフェニル遊離基が付加するのでセミキノンの生成は認められないことが報告されている⁵⁰⁾。

また *p*-メトキシフェニル遊離基はフェニル遊離基よりも酸素と容易に反応するという。

$R\cdot O_2 \longleftrightarrow R^+ O_2^{\cdot-}$ の効果が乏しくなり k_O 値の低下を招くためか、または s 性の増加に伴って遊離基の対電子の局在化の程度が大きくなり、そのため、ひきぬきあるいは芳香核付加の活性化エネルギーが低下し、 k_{Cl} または k_B 値が大きくなるためかは簡単には決定しにくい^{55,56)注5)}。なお、気相反応で条件が異なるが、アセチレンとプロピンの競争酸素酸化 (280~330°C) において、アセチレニル遊離基は酸素と反応するよりも、もっぱらプロピンから水素をひきぬくことが報告されている^{57a)}。

ビニル遊離基の酸化と関連し、最近報告されたケイ皮酸のコバルト (Ⅲ) 塩による酸化⁵⁸⁾に触れておく。ケイ皮酸は含水アセトニトリル中過塩素酸存在下過塩素酸コバルト (Ⅲ) により約 10°C で、主としてベンズアルデヒドを与え、フェニルアセトアルデヒド、安息香酸および痕跡量のフェニル酢酸を副生する。フェニルアセトアルデヒドはスチリル遊離基を経て次の機構で生成することが提案されている。

α -メチルケイ皮酸からは主としてベンズアルデヒドがベンジルメチルケトンおよび少量の 1-フェニル-1,2-プロパジオンと共に生成し、 β -フェニルケイ皮酸からは主としてベンゾフェノンが生成する。

4. Grignard 試剤と酸素との反応 Grignard 試剤は一般に酸素ときわめて反応し易く、たとえば臭化シクロヘキシルマグネシウムはシクロヘキサノールを、臭化フェニルマグネシウムはフェノールを与えることはすでに今世紀の初頭に認められた^{59,60)}。Walling と Buckler は Grignard 試剤のエーテル溶液を酸素で飽和したエーテルに -75°C で滴下し (いわゆる inverse addition 法)、高収率でヒドロペルオキドを得た⁶¹⁾。たとえば、塩化 *t*-ブチルマグネシウムからは *t*-ブチルヒドロペルオキシドが 80% 以上の収率で単離された。この反応は下のようにアルキルペルオキシマグネシウム化合物を経て進行すると考えられる。

このペルオキシ化合物の存在は、塩化 *t*-ブチルマグネシウムを酸素と反応させたのちに、これに塩化ベンゾイルまたは臭化エチルを加えると、それぞれ過安息香酸 *t*-ブチルまたは過酸化エチル *t*-ブチルが得られることにより確かめられた。

フェニル Grignard 試剤は酸素によりフェノールおよびビフェニルなどを生ずる⁶²⁾。しかし、アセチレニル型の Grignard 試剤は酸素に対してきわめて反応性が乏しい。たとえば、臭化 1-オクチニルマグネシウムはエーテル中できわめて徐々にしか酸素と反応せず、わずかの吉草酸が得られるに過ぎない⁶¹⁾。

筆者らはビニル Grignard 試剤はアセチレニルの試剤とは異って酸素と反応し、その二重結合の酸化開裂をおこすことを認めた⁶³⁾。1,1-ジフェニル-2-ブromエチレンの Grignard 試剤をテトラヒドロフラン中 -78°C で酸素と反応させ、生成物を加水分解すると、ベンゾフェノン (約 20%) が 1,1-ジフェニルエチレン、少量のジフェニルアセチレンおよび 1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエンとともに得られた。

1,1,2-トリフェニル-2-ブromエチレンの Grignard 試剤も酸素と反応し、ベンゾフェノンと α , α -ジフェニルフェナシルアルコールが生成する。

これらの結果、すなわちアリールおよびビニル Grignard 試剤は酸素と反応するがアセチレニル Grignard 試剤は酸素と反応し難いことは、Grignard 試剤の中心炭素の混成が sp^2 のときは酸素に対して活性で、 sp の時は活性が乏しいことを意味し、Grignard 試剤と酸素との反応性は中心炭素上の電子供与性により支配されることを示す^{注6)}。

ビニル Grignard 試剤と酸素との反応については、Grignard 試剤から極性反応により直接ビニルペルオキシマグネシウム化合物を生成する機構 (式 [14]) と一たんビニル遊離基を生じてからペルオキシ遊離基となり、これがマグネシウム化合物になるか (式 [15]) あるいはそのまま式 [13] にしたがって生成物を与える機構が考えられる。

注 5) α -遊離基の酸素に対する反応性について、Hay は別の視点から考察している^{57b)}。

注 6) シクロプロピル化合物については、アルキルシクロプロピルリチウムは酸素によりアルキルシクロプロパノールを生成することが報告されている⁶⁴⁾。

の銅塩存在下の分解の現象を述べたあと、この過酸化物とハロゲンイオンとの間の反応について論ずることにしたい。

1. 過酸化シンナモイルの銅塩存在下の分解 和田直人君は、過酸化シンナモイルはその約2.5倍モルの塩化銅(II)存在下アセトニトリル中 80°C の分解で *trans*-および *cis*- β -クロルスチレン (約 45%, *t/c* 比 8:2) を与えるが、塩化銅(II)のかわりに塩化リチウム (約 20 倍モル) の存在下でも、*trans*-および *cis*- β -クロルスチレン (約 10%, *t/c* 比 8:2) を与えることを示した⁷⁶⁾。これらの事実は塩化リチウムによる時はもちろん、塩化銅(II)による時でも、 β -クロルスチレンの生成は必ずしもスチリル遊離基と塩化銅(II)との配位子移動にはよらないことを示唆する。過酸化シンナモイルのアセトニトリル中、80°C 酢酸銅(II)存在下の分解は酢酸 *trans*-および *cis*-スチリル (約 10%, *t/c* 比 6:4) を与えた。またこれらのいずれの反応でもフェニルアセチレンの生成は認められなかったことは、少なくともこれらの反応系ではスチリル遊離基と銅塩との電子移動過程による酸化反応はおこっていないことを示唆する。

過酸化シンナモイルはベンゼン中塩化銅(II)存在下の分解で β -クロルスチレン (39%) のほかに *trans*-スチルベン (23%) を与えたが、ケイ皮酸フェニルを与えなかった。しかし、アセトニトリルとベンゼンの混合溶媒 (体積比 3:1) 中塩化銅(II)存在下の分解は、 β -クロルスチレン (24%) とともにケイ皮酸フェニル (12%) を与えたが、スチルベンをほとんど与えなかった。これらの反応によるスチルベンまたはケイ皮酸フェニル^{注8)}の生成はそれぞれスチリルまたはシンナモイルオキシ遊離基のベンゼン核への置換によるものであろう。

これらの芳香核置換のおこり易さにおよぼすアセトニトリルの溶媒効果ならびに過酸化シンナモイルは銅塩存在下ならば芳香核ビニル化を行なうことは興味深い。

過酸化 α -フェニル-*trans*-シンナモイルのアセトニトリル中塩化銅(II) 60°C の熱分解は α -クロル-*cis*-および *trans*-スチルベン (44%, *t/c* 比 5:5) を与える。

注 8) 過酸化シンナモイルはベンゼン中酸素下の光照射によりケイ皮酸フェニルを与える⁸⁰⁾。その機構は I. で述べたものと同様である。

しかし、 α -フェニル-*trans*-および *cis*-過ケイ皮酸 *t*-ブチルは塩化銅(II)により低収率のクロルスチルベンしか与えないのは、これらの過酸エステルは銅塩によりアシルオキシ遊離基をほとんど生成しないためである。

2. 過酸化物とハロゲンイオンとの反応 過酸化ベンゾイルはヨウ素イオンにより容易に還元されてヨウ素が遊離し、この反応が過酸化物の定量に利用されているのはよく知られている。この反応には、つぎの二つの機構 I および II が考えられる。

機構 I

機構 II

第一の機構はヨウ素イオンから過酸化物への電子移動によるヨウ素の原子の生成ではじまり、第二の機構は次亜ヨウ素酸ベンゾイルの生成ではじまる。これら二つの機構は速度論的には区別し難いが、過酸化ベンゾイルとヨウ素塩との速度論的研究では機構 I が提案されている⁷⁷⁾。なお過酸化ベンゾイルはヨウ素存在下、四塩化炭素中の分解ではヨードベンゼンを与え、また湿った四塩化炭素中では安息香酸を与えるので、これらの反応の間体として次亜ヨウ素酸ベンゾイルの生成が示唆された⁷⁸⁾。

ヨウ素イオン以外のハロゲンイオンの過酸化物への作用⁷⁹⁾に関しては、過酸化ベンゾイルが臭化マグネシウムによりエーテル中で分解して臭素を与えることが提唱された⁸⁰⁾。Bamford と White は過酸化ベンゾイルが塩化リチウムにより 60°C で N,N-ジメチルホルムアミド中で分解することを見出し、反応により塩素と次亜塩素酸ベンゾイルが生成することを仮定した (機構 II) が、クロルベンゼンの生成は認めることができなかった⁸¹⁾。Kochi, Graybill, Kurz は過酸化ベンゾイルは酢酸中アニソール存在下 60°C 塩化リチウム (過酸化物と等モルないし数倍モル) により分解してクロルアニソールが生成することを認め、機構 II により次亜塩素酸ベンゾイルが生成し、これあるいは塩素がアニソールを塩素化することを提唱した⁸²⁾。最近 Bunce と Tanner は過酸化ベンゾイルと塩化テトラエチルアンモニウムとのアセトニトリル中 98°C の反応を試み、塩化物に対して過酸化物

が0.5倍モル以上あるときにはクロルベンゼンの生成を示し、次亜塩素酸ベンゾイルの関与を明らかにした⁸³⁾。等モルの両試剤のシクロヘキセン中、98°Cの反応は *trans*-1,2-ジクロルシクロヘキサン (27%) と安息香酸 2-クロルシクロヘキシル (34%) を与え、後者の生成は次亜塩素酸ベンゾイルのシクロヘキセンへの付加によるものである。

次亜ハロゲン酸アシルの生成は Hunsdiecker 反応の中間体として提案されており、この反応は次の機構で進むと考えられている^{84,85) 注9)}。

α , β -不飽和カルボン酸の Hunsdiecker 反応の結果は現在明確ではない。*trans*-および *cis*-ケイ皮酸銀と臭素との反応で β -ブロムスチレンの生成が認められたことが報告されているが⁸⁷⁾、それらの立体化学については現代的方法で調べ直す必要があろう。 α -フェニル-*trans*-ケイ皮酸銀 (17) は臭素により四塩化炭素中でラクトン (18) と環状および鎖状の重合体を与え、他方 *cis*-酸の銀塩もラクトンなどを与えるが、回収される酸は *cis*-酸ではなくて *trans*-酸であることが報告されている⁸⁸⁾。

3. 過酸化シンナモイルとハロゲン化リチウムの反応
過酸化シンナモイルは、先に述べたように、塩化リチウムの作用により分解する⁸⁹⁾。過酸化 *trans*-シンナモイルと約10倍量の塩化リチウムのアセトニトリル中 60°Cの反応は β -クロルスチレン (20~25%, *t/c* 比 9:1~8:2) を *trans*-ケイ皮酸と共に与えた。この反応をアニソール存在下 (アニソールとアセトニトリルの体積比 7:20) の存在下で行なうと、 β -クロルスチレンの生成は抑えられ、クロルアニソール (17%, 主として *p*-体) と *trans*-ケイ皮酸 (約 160%) が生成した。他方、過酸化 *cis*-シンナモイルと塩化リチウムの反応では β -クロルスチレンはごくわずかしか生成せず (1~3%, *t/c* 比 4:6) クマリン (20~30%) が生成したが、この反応系にアニソールを加えてもクロルアニソールは生成しない。

臭化リチウムの作用では、過酸化 *trans*-シンナモイルは室温アセトニトリル中で容易に反応して橙色を呈し

て臭素をほぼ定量的に遊離し、*trans*-ケイ皮酸のリチウム塩が析出した。加温すると臭素の色は消失したが、 β -ブロムスチレンの生成はまったく認められず *trans*-ケイ皮酸が定量的に得られた。この反応をアニソール存在下で行なうと、上と同様に一たん臭素による橙色の着色が認められたが、のち消失し、*p*-ブロムアニソール (約 30%) とごくわずかの *trans*- β -ブロムスチレン (2%) が定量的収率に近い *trans*-ケイ皮酸と共に得られた。過酸化 *cis*-シンナモイルと臭化リチウムも室温でただちに反応して臭素による橙色を示すが、40°Cに放置すると無色となり、*cis*-ケイ皮酸 (105%), *trans*- β -ブロムスチレン (約 50%) が得られたが、*cis*- β -ブロムスチレンならびにクマリンの生成は認められなかった。またこの反応をアニソール存在下で行なっても反応生成物は上と同じでブロムアニソールの生成は認められなかった。

これらの結果は一見かなり複雑であるが、以下のようにその大要を理解することができる。過酸化 *trans*-または *cis*-シンナモイルと臭化リチウムとの反応ではまず相当するケイ皮酸リチウムと臭素が生成し、一たん生成した臭素がさらにケイ皮酸塩あるいはアニソールと反応する。他方塩化リチウムとの反応では塩素の生成を示す証拠はない。

過酸化物はハロゲン化リチウムと反応し、次亜ハロゲン酸シンナモイル〔反応 16〕あるいはシンナモイルオキシ遊離基〔反応 17〕を与える。

ハロゲンが臭素の場合の方が塩素の場合よりも、次亜ハロゲン酸シンナモイルとハロゲンイオンとの反応〔18〕もまたシンナモイルオキシ遊離基のハロゲンイオンによる還元〔19〕もおこりやすいであろう。

したがって、臭化リチウムの反応では、ケイ皮酸リチウムと臭素が生成する。

次亜ハロゲン酸シンナモイルでハロゲンが塩素の場合は、反応〔18〕と競争してその遊離基反応〔21〕,〔23〕もおこす

注9) 過酢酸とヨウ素による芳香核ヨウ素化でも中間体として次亜ヨウ素アセチルの関与が考えられている⁸⁶⁾。

こリシンナモイルオキシ遊離基が生成する。この遊離基はまた反応〔17〕によっても生成するものである。このようにして生じたシンナモイルオキシ遊離基のうち、主としてトランス型は脱炭酸してスチリル遊離基を与え（反応〔22〕）、これが塩素をひきぬいてβ-クロルスチレンを与える（反応〔23〕）。なおβ-クロルスチレンの生成を次亜塩素酸シンナモイルの分子内反応〔24〕

のみで説明を試みることはできず、スチリル遊離基の関与を考慮することが必要である。その理由は、過酸化trans-シンナモイルと塩化リチウムの酢酸、アニソールの混合溶媒（体積比5:2）中の反応でtrans-4-メトキシスチルベンが生成し、これはスチリル遊離基に由来すると考えるべきだからである。

他方、シンナモイルオキシ遊離基のcis-型は主として分子内で縮環してクマリンを与える⁹⁰⁾。このように考えると最初の過酸化物とハロゲン化リチウムとの間の反応として反応〔17〕を考えなくてはならない理由はない。

つぎにアニソール存在下の塩化リチウムの反応は、次亜塩素酸trans-シンナモイルは反応条件下でその塩素原子がひきぬかれるよりも速やかにアニソールを塩素化するが、次亜塩素酸cis-シンナモイルはアニソールを塩素化するよりも速やかにcis-シンナモイルオキシ遊離基を生じ、これからクマリンを生成すると考えられる。

つぎに臭化リチウムの反応の場合、臭素化の試剤は先に述べたように臭素であるが、反応条件下をほぼ等しい条件、すなわちケイ皮酸リチウム、アニソール、臭素および臭化リチウムのモル比が2:114:1:10のとき、アセトニトリル中の見かけの（モルあたりではない）臭素化に関する反応性はcis-ケイ皮酸リチウム、アニソールおよびtrans-ケイ皮酸リチウムの順である。しかも、cis-ケイ皮酸リチウムからは立体選択的にtrans-β-ブロムスチレンのみが生成し、またtrans-ケイ皮酸リチウムはほとんど臭素化されない。これらの事実は過酸化物と臭化リチウムの反応でまず臭素とケイ皮酸リチウムが生成したのち、trans-ケイ皮酸リチウムは臭素化されないがアニソールが存在するとアニソールのみが臭素化されること、またcis-塩は容易に臭素化されて立体選択的にtrans-β-ブロムスチレンのみを与えること、またこの時アニソールが存在してもアニソールは臭素化されずcis-塩の臭素化のみがおこる結果を合理的に説明で

きる。

上に述べたtrans-およびcis-ケイ皮酸リチウムへのアセトニトリル中の臭素の作用の際に臭化リチウムを加えないでよくと生成するβ-ブロムスチレンのtrans-およびcis-異性体比はcis-塩からは約9:1でtrans-塩からは約7:3であり、臭化リチウムを加えた時とくらべて立体選択性に乏しくまた反応も速い。したがってcis-ケイ皮酸リチウムがアセトニトリル中臭化リチウム存在下で立体選択的にtrans-β-ブロムスチレンを生成する反応は合成化学的にも興味深いことを指摘したい。

このような臭化リチウムの存在が臭素化の立体選択性を増加させる例として、スチレン系オレフィンの酢酸中臭素による臭素化で臭化リチウムが存在するとトランス付加の割合が増すこと、ならびに臭化リチウム存在下の臭素化剤はBr₂⁻と考えられるが、置換スチレンの臭素化に関するHammettのρ値の絶対値はBr₂⁻の方がBr₂より小さいことが報告されている⁹¹⁾。

IV. イミンの遊離基反応

σ遊離基のうちアリール、ビニルおよびアシル遊離基についてはその性質が明らかにされつつある。イミドイル遊離基RĊ=NR'もσ遊離基と想像されるが、これについての研究は従来きわめて乏しく、最近に至って三枝、伊藤らにより試みられているに過ぎない⁹²⁾。筆者らはN-ベンジリデンアミンArCH=NRからそのイミドイル水素ひきぬきによりイミドイル遊離基ArĊ=NRを発生させ、その性質を調べることを試みた。

1. N-ベンジリデンアミンの遊離基反応 太田裕之君は数種のN-ベンジリデンアミンをベンゼン中で過酸化イソプロピルオキシカルボニルまたは過シュウ酸ジ-t-ブチルと加熱すると、表8に示すような生成物が得られることを示した⁹³⁾。N-ベンジリデン-t-ブチルアミンを約2倍量の過酸化イソプロピルオキシカルボニルとベンゼン中60°Cに加熱すると、ベンゾニトリルと炭酸イソプロピル-t-ブチルがイソプロピルアルコール、アセトンとともに主に生成し、ベンズアルデヒド、N-t-ブチルベンズアミド、t-ブチルベンゼンが副生する。この反応を過酸化物と等モルのDPPH存在下で行なうと、ベンゾニトリルおよび炭酸イソプロピル-t-ブチルの生成は完全に抑えられまた多量の原料のイミンが回収されることはこれらの生成物が遊離基反応により生成することを明確に示している。p-位に塩素またはメチル基が置換したN-ベンジリデン-t-ブチルアミンからはそれぞれ

表 8 イミンと過酸化化物とのベンゼン中の反応の主生成物(過酸化
物はイミンの約2倍モル) 収率: モル%⁸³⁾

イ ミ ン	過酸化化物	温度 (°C)	ArCN	ArCHO	<i>i</i> -PrOCOR'
PhCH=N <i>t</i> -Bu	(<i>i</i> -PrOCO ₂) ₂	60	69	6	48(R': <i>t</i> -BuO)
"	(<i>t</i> -BuO ₂ CO) ₂	40	24	1	—
<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄ - CH=N <i>t</i> -Bu	(<i>i</i> -PrOCO ₂) ₂	60	76	+	36(R': <i>t</i> -BuO)
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ - CH=N <i>t</i> -Bu	(<i>i</i> -PrOCO ₂) ₂	"	90	3	53(R': <i>t</i> -BuO)
PhCH=NOCOPh	(<i>i</i> -PrOCO ₂) ₂	"	65	1.5	8(R': PhO)
"	(<i>t</i> -BuO ₂ CO) ₂	35	38	2	—
PhCH=NPh	(<i>i</i> -PrOCO ₂) ₂	60	0	2	38(R': NPhCOPh)

p-クロルまたは *p*-メチルベンズニトリルが高収率で生成する。ベンズアルドキシムベンゾアートのベンゼン中の反応はベンズニトリル、炭酸イソプロピルフェニルとともにビフェニルおよび安息香酸を与えた。これらの反応はつぎの機構で進行する。

すなわちイミンまたはオキシムベンゾアートからイミドイル遊離基が反応 [25] または [27] により生成し、これらは反応 [26] または [28] によりベンズニトリルと *t*-ブチルまたはベンゾキシ遊離基に分解する。

さらに *t*-ブチル遊離基またはベンゾキシ遊離基の脱炭酸で生成するフェニル遊離基は過酸化イソプロピルオキシカルボニルに作用して炭酸エステルを与え(反応 [29]) または溶媒のベンゼンに置換する(反応 [30])。

またベンザルアジンからもベンズニトリルが生成するのはつぎの機構によるものであろう。

しかし、ベンザルアニリンは過酸化イソプロピルオキシカルボニルの作用によりベンズニトリルをまったく生成せず、N-フェニル-N-ベンゾイルカルバミン酸イソプロピル (20) (38%) が得られた。これは、ベンザルアニリンからのイミドイル水素ひきぬきで生成した遊離基が分解してベンズニトリルを与えるよりも速やかに過酸化

物を誘発分解して炭酸エステル (19) を与え、これがアミド (20) に転位したことを示唆する。

このように過酸化イソプロピルオキシカル

ボニルの各種のイミンとの反応で炭酸エステルが高収率で生成することは、この過酸化物が *t*-ブチル、フェニルおよび N-フェニルベンズイミドイル遊離基により容易に誘発分解をうけることを示す。この型の過酸化物の誘発分解については、過酸化アルコキシカルボニルのクメンあるいは *p*-シメン中の熱分解で炭酸アルキル α, α -ジメチルベンジル類が高収率で得られることが知られている⁸⁴⁾。

さて上の結果をまとめると、N-置換ベンズイミドイル遊離基のうち、N-*t*-ブチル、N-ベンゾキシおよび N-ベンザルアミノ置換遊離基は β -開裂をおこしてベンズニトリルを与えるが、N-フェニルベンズイミドイル遊離基は β -開裂をおこさない。これらを一括すると下のよう示される。

R	反応 [31]	D(R-H) ¹⁷⁾	D(R-Ph) ¹⁷⁾
<i>t</i> -Bu	おこる	91 kcal/mol	84 kcal/mol
PhCO ₂	おこる		87
PhCH=N	おこる		
Ph	おこらない	103	100

これらの遊離基における N-R の結合解離エネルギーは不明であるが、これは R-H あるいは R-Ph の結合解離エネルギー D(R-H), D(R-Ph) と関連があるとする、これらの遊離基分解は開裂する結合のエネルギーが大きいとおりにくい。

2. 炭素-窒素多重結合への遊離基付加 上に述べたようにイミンからの水素ひきぬきによりイミドイル遊離基が生成するが、この遊離基は別の経路によっても生成し得る。三枝、伊藤らは *t*-ブチルおよびベンジルイソシアニドを過酸化ジ *t*-ブチルの存在下にクロルベンゼン中で加熱すると、それぞれピバロニトリルおよびフェニルアセトニトリルに異性化することを見出し、これ

についてつぎの遊離基連鎖機構を提唱した⁹²⁾注10)。

またイソニトリルをテローゲンとするオレフィンのテロメル化、イソニトリルとスタナン、ホスフィンおよびメルカプタンとの反応が、イミドイル遊離基を中間体とする機構により理解されている。

ニトリルへの遊離基付加は、次式に示すように、イミドイル遊離基を与えずイミノ遊離基を与えるようで、遊離基はニトリルの炭素原子に付加する。シクロヘキサンをベンゾニトリルと過酸化ジ-*t*-ブチル存在下 110°C に加熱するとイミン (22) がシクロヘキシルベンゾニトリルとともに生成する⁹²⁾。

遊離基のニトリルへの付加は可逆的かも知れない。それは N-クロルデスオキシベンゾインイミンはクロルベンゼン中 130°C でベンゾニトリルと塩化ベンジルと少量のビベンジルを与え、これらの生成はつぎの連鎖機構によると提唱されているからである⁹⁵⁾。

イミンへの遊離基付加でも、フェニル遊離基はベンザルアニリンの炭素原子に付加するようである。ベンザルアニリンの存在下ベンゼン溶液中でフェニルヒドラジンと過酸化ニッケルと処理して以下の 3 に述べるようにフェニル遊離基を発生させると、生成物中に N-フェニルベンズヒドリルアミンが認められたが、N,N-ジフェニルベンズヒドリルアミンは認められなかった⁹⁶⁾。

このように炭素遊離基は C-N 多重結合に対してはその素素原子に付加せず炭素原子に付加することは、おそらく生成する結合の安定性によるものであろう。

3. 過酸化ニッケル酸化によるフェニルヒドラジンからのフェニル遊離基の発生 過酸化ニッケルは最近着目されている酸化剤であるが⁹⁷⁾、筆者らはこれのフェニルヒドラジンへの作用によりフェニル遊離基が室温で発生することを認めたので、本章の題目とはやや外れるが便宜上ここで述べることにしたい。太田裕之君は、トル

エン、クロルベンゼンおよびニトロベンゼン中でそれぞれフェニルヒドラジンを約 3 倍量の過酸化ニッケルと処理するといずれもビフェニル誘導体が生成することを示し、生成した置換ビフェニルの異性体比は既知の方法によるフェニル遊離基の置換ベンゼンへの作用で生成する置換ビフェニルの異性体と一致することを示した。その結果を表 9 に示す⁹⁸⁾。

フェニルヒドラジンは酸化銀⁹⁸⁾または四酢酸鉛⁹⁹⁾により室温でフェニル遊離基を発生することが知られているが、過酸化ニッケルの使用は、この試剤が安定に保存できる点で有用である。なお、つぎの反応の報告も興味深い¹⁰⁰⁾。

表 9 フェニルヒドラジンの酸化で発生したフェニル遊離基による芳香核置換の配向性

芳香族化合物	フェニル化剤	温度	置換ビフェニルの異性体比			文献
			<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	
C ₆ H ₅ CH ₃	PhNHNH ₂ -NiPO	室温	68	19	13	96
	PhN(NO)Ac	20°C	71	18	11	21
C ₆ H ₅ Cl	PhNHNH ₂ -NiPO	室温	66	17	17	96
	PhNHNH ₂ -Ag ₂ O	氷冷	65	22	13	98
	PhNHNH ₂ -Pb(OAc) ₄	20°C	61	25	14	99
	PhN(NO)Ac	"	64	21	15	21
C ₆ H ₅ NO ₂	PhNHNH ₂ -NiPO	室温	58	7	35	96
	PhNHNH ₂ -Pb(OAc) ₄	20°C	60	10	30	99
	PhN(NO)Ac	"	62	8	30	21

4. イミンの光化学反応 ここでは主として遊離基の関与するイミンの光化学反応について述べることにする。ベンゾフェノンイミン Ph₂C=NH はイソプロピルアルコール中の照射によりベンズヒドリルアミン Ph₂CHNH₂ および N-ジフェニルメチレンベンズヒドリルアミン Ph₂C=NCHPh₂ などをアセトンとともに与えることが報告されている¹⁰¹⁾。

Padwa らは N-ベンジリデンシクロヘキシルアミンは 95% エタノール中の照射により光還元二量化をおこし *meso*-1, 2-ジフェニル-1, 2-ジアミノエタンを高収率 (90%) で与えること、またこの反応はイソプロピルアルコール中、ベンゾフェノン、ベンズアルデヒドまたはアセトフェノンなどの存在により促進されることを報告した¹⁰²⁾。

(R: *cyclo*-C₆H₁₁, PhCH₂, *t*-Bu, Me)

注10) MeNC + Me· → Me· + MeCN の報告もある [D.H. Shaw, H. O. Pritchard, *Can. J. Chem.* 45 2749 (1967)]

他方 N-アルキルベンゾフェノンイミンは 95% エタノール中の光照射により N-アルキルベンゾヒドリルアミンに還元され還元二量体を与えない。¹⁰²⁾

(R: Me, PhCH₂, cyclo-C₆H₁₁, PhCO)

これらの反応につきぎの機構が提唱されている。

上に示したように、 α -ヒドロキシアルキル遊離基からそのヒドロキシア素原子がイミンの窒素原子に移動して α -アミノ遊離基 $\text{Ar}\dot{\text{C}}\text{R}'\text{NHR}$ が生成する (反応 [32, 33])。この遊離基の α 位に二つのフェニル基のあるときは二量化はおこらず水素原子移動をうけて還元され、他方この遊離基の α 位にフェニル基が一つしかないときは二量化がおこる。このちがいはこれらの遊離基の α 位の立体障害によるものとされている。

上に述べた α -ヒドロキシ遊離基からイミンの窒素原子への水素原子移動は、ベンゾフェノンのイソプロピルアルコール中の光還元的一段階として知られているつぎの反応と似ている。

しかし、このイミンへの水素原子移動の配向性は、先に述べたように炭素遊離基が C-N 多重結合の炭素原子に対して付加することと対照的である。おそらく C-N 多重結合に対しては、炭素遊離基は炭素に付加する方が窒素に付加するよりも、また水素原子は窒素に移動する方が炭素に移動するよりも生成する結合が安定なのであろう。ちなみに水素原子のホルムアルデヒドへの付加では、酸素または炭素に付加した場合、生成する結合の解離エネルギーはそれぞれ 31 および 22 kcal/mol¹⁷⁾で前者の方が大きい。

N-ベンジリデン-*t*-ブチルアミンについては、太田裕之君はこれをほぼ等モルのベンゾフェノン存在下にベンゼン中窒素下で高圧水銀灯により光照射するとベンゾニトリル (約 20%) と少量の *t*-ブチルベンゼン、ベンズピナコールなどが生成することを示した¹⁰³⁾。ベンゾニ

トリルは、励起ベンゾフェノンがイミンから水素をひきぬいてイミドイル遊離基を与え、これの分解により生成したものであろう。

$\text{Ph}_2\text{CO}^* + \text{PhCH}=\text{N}t\text{-Bu} \longrightarrow \text{Ph}_2\dot{\text{C}}\text{OH} + \text{Ph}\dot{\text{C}}=\text{N}t\text{-Bu}$
しかし、このイミンをベンゾフェノンなしで窒素または酸素下で光照射してもベンゾニトリルはまったく生成しない。

戸嶋らは N-アセチルジフェニルメチレンイミンはイソプロピルアルコール中の光照射により定量的に N-アセチルベンゾヒドリルアミンとアセトンを与え、またシクロヘキセン中ではアミド (23) を与えることを報告している¹⁰⁴⁾。

また岡田、河西、野崎はアセトフェノンオキシムベンゾアートのベンゼン中の光照射により、アセトフェノンアジン、アセトフェノン、安息香酸、ビフェニルおよび安息香酸アンモニウム (23) の生成を認めた¹⁰⁵⁾。またベンゾフェノンオキシムベンゾアートも類似の反応をする。オキシムベンゾアートのおそらく励起三重項がイミノ遊離基とベンゾキシ遊離基に分解することから反応が開始されると考えられている。

p-ジメチルアミノベンザルアニリンはエーテル中の光照射により *trans*-アゾベンゼンおよび *cis*-4, 4'-ビス (ジメチルアミノ) スチルベンを与え、これらは 1, 2-ジアゼチジンを中間に經由して生成すると考えられている¹⁰⁶⁾注11)。

5. アジンの光化学反応 Binkley はベンザルアジンをメタノール中で光照射してベンズアルデヒド (約 50%) とベンゾニトリル (約 40%) を少量の *trans*-スチルベンとともに得た¹⁰⁸⁾。アジンが光分解してベンザルイミノ遊離基を生じ、これがベンゾニトリルとアルドイミンを与え、後者の加水分解によりベンズアルデヒドを与えると提唱されている。

注11) ベンザルアニリンのフェナントリジンへの光脱酸素縮環¹⁰⁷⁾も知られているが、本節の目的から外れるのでここでは述べない。

ベンザルアジンをシクロヘキサン中酸素下で光照射するとベンズニトリルの収率が増加し、これはベンザルイミノ遊離基の酸素による酸化のためであるといわれる¹⁰⁹⁾。

ジメチルケタジンの気相光照射はアセトニトリル、N-メチルアセトンイミンと少量のエタンを生成し、つぎの機構が提案されている¹¹⁰⁾。

アジンの光反応によるスチルベン生成は励起アジン分子とほかのアジン分子との間の分子間の相互作用を経て生成することが下に示した交差実験の結果から明らかにされている¹¹¹⁾。

(Ar: *p*-MeOC₆H₄)

なお、ベンザルアジンの熱分解 (300°C) はスチルベンを与え¹¹²⁾、またベンゾフェノンアジンの熱分解 (375~500°C) はテトラフェニルエチレンを与えないでベンゾフェノンイミン、ベンズニトリルおよび 6-フェニルフェナントリジンを与えることが知られている¹¹³⁾。

以上二三の遊離基反応について最近の筆者らの研究を中心として述べた。最初に一言触れた過酸化ベンゾイルの光分解については、ベンゾフェノンを増感剤とする時は三重項増感分解をするが、アントラセン、クリセンなどの芳香族炭化水素増感による時は、従来の仮定とは異なり、一重項増感分解することを明らかにしたが、すでに紙数もつき、またこの問題については最近別の機会に論述したので^{5b)}、ここではこの程度にとどめたい。

最後に、本稿の骨子となる研究結果は中田敏夫博士、和田直人、太田裕之の諸君の熱心な実験研究の成果であ

ることを記して、これらの諸君に感謝の意を表したい。またこれらの研究の機会を与えて下さった東京大学教授島村修博士ならびに筆者の海外出張中に二三の予備的研究を試みる機会を提供して下さいました St. Andrews 大学の Professor J.I.G. Cadogan (現在 Edinburgh 大学) に厚く感謝して筆おく。(昭和 45 年 5 月 18 日受理)

文 献

- 1) B. Capon, M.J. Perkins, C.W. Rees, "Organic Reaction Mechanism" 1965, 1966, 1967, 1968 Interscience Publishers, London
- 2) 徳丸克己, 有合成 23 674 (1965)
- 3a) W.A. Waters, "The Chemistry of Free Radicals" Oxford University Press, London (1948)
- b) 島村修, 現代化学, 有機化学反応論 II "遊離基の反応" 岩波書店 (1957)
- c) C.W. Walling, "Free Radicals in Solution" John Wiley & Sons, New York (1957)
- d) A.F. Trotman-Dickenson, "Free Radicals: An Introduction" Methuen & Co., London (1959)
- e) G. Sosnovsky, "Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry" MacMillan Co., New York (1964)
- f) C.J.M. Stirling, "Radicals in Organic Chemistry" Oldbourne Press, London (1965)
- g) W.A. Pryor, "Free Radicals" McGraw-Hill, New York (1966)
- h) G.H. Williams ed., "Advances in Free Radical Chemistry" Vol. 1, 2, 3, Logos Press, London
- i) 桜井英樹, 徳丸克己編, "遊離基の化学" 南江堂 (1967)
- j) 島村修, 右田俊彦, 稲本直樹, 徳丸克己, "遊離基反応" (上, 下) 東京化学同人 (1969)
- k) E.S. Huyser ed., "Methods in Free-Radical Chemistry" Vol. 1, 2, Marcel Dekker, New York (1969)
- 4a) T. Nakata, K. Tokumaru, O. Simamura, Tetrahedron Letters 1967 3303
- b) 中田敏夫, 学位論文 東京大学 (1970)
- c) 中田敏夫, 徳丸克己, 島村修, 日化第 21 年会, 大阪 (1968) 講演予稿集, III, p. 2067; 日化第 22 年会, 東京 (1969) 講演予稿集 III, p. 1725
- d) 同著者, 第 8 回有機ラジカル反応討論会, 名古屋 (1967) 講演
- e) 同著者, 第 10 回有機ラジカル反応討論会, 大阪 (1969) 講演要旨集 p. 21
- 5a) 中田敏夫, 徳丸克己, 島村修, 日化第 23 年会, 東京 (1970) 講演予稿集 III, p. 1353
- b) 徳丸克己, "有機光化学" 野崎一, 松浦輝男編, 南江堂 (1970) 印刷中
- 6a) G.H. Williams, "Homolytic Aromatic Substitution" Pergamon Press (1960); 文献 3j p. 433; 末広唯史, 文献 3i, p. 199

- b) D.I. Davies, D.H. Hey, G.H. Williams, *J. Chem. Soc.* **1961** 562; **1958** 1878
- 7) 森川尚威, 川喜多健二, 徳丸克己, 島村修, 日化第21年会, 大阪 (1968) 講演予稿集 Ⅲ, p. 2068
- 8) D.E. VanSickle, *J. Org. Chem.* **34** 3446 (1969)
- 9) M. Feld, A.P. Stefani, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 4451 (1962); M. Takahasi, R.J. Cvetanović, *Can. J. Chem.* **40** 1037 (1962)
- 10) R.J. Cvetanović, F.J. Duncan, W.E. Falconer, R.S. Irvin, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 1827 (1965)
- 11) A. Streitwieser, Jr., R.H. Jagow, R.C. Fahey, S. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 2326 (1958); 芳香核置換反応の同位体効果に関しては, H. Zollinger, "Advances in Physical Organic Chemistry" Vol. 2, Academic Press (1964). p. 163; 小林道夫, 化学と工業 **22** 937 (1969); 二次同位体効果については, E.A. Halevi, "Progress in Physical Organic Chemistry" Vol. 1, Interscience Publishers, New York (1963) p. 109; 福山勝, 有合成 **23** 700 (1965)
- 12) M.E. Kurz, P. Kovacic, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 4960 (1967)
- 13) M.E. Kurz, P. Kovacic, A.K. Bose, L. Kugajevsky, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 1818 (1968)
- 14) D.B. Denney, P.P. Klemchuk, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 3289 (1958)
- 15) M. Kobayashi, H. Minato, Y. Ogi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** 2737 (1969)
- 16) C.G. Reid, P. Kovacic, *J. Org. Chem.* **34** 3308 (1969)
- 17) S.W. Benson, *J. Chem. Ed.* **42** 502 (1965)
- 18) G.P. Adams, D.H. Fine, P. Gray, P.G. Laye, *J. Chem. Soc. (B)* 720 (1967)
- 19) D.G. DeTar, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 4058 (1967)
- 20) P. Kovacic, C.G. Reid, M.E. Kurz, *J. Org. Chem.* **34** 3302 (1969)
- 21) R. Ito, T. Migita, N. Morikawa, O. Simamura, *Tetrahedron* **21** 955 (1965)
- 22) J.R. Shelton, C.W. Uzelmeier, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 5222 (1966)
- 23) D.H. Hey, S. Orman, G.H. Williams, *J. Chem. Soc.* **1961** 565
- 24) E.L. Eliel, K. Rabindran, S.H. Wilen, *J. Org. Chem.* **22** 859 (1957)
- 25) R.O.C. Norman, G.K. Radda, *Proc. Chem. Soc.* **1962** 138
- 26) B.M. Lynch, R.B. Moore, *Can. J. Chem.* **40** 1461 (1962)
- 27) B. Cowley, R.O.C. Norman, W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1959** 1799
- 28) T. Alfrey, C.C. Price, *J. Polymer Sci.* **2** 101 (1947)
- 29) 川端成彬, 鶴田 禎二, 古川 淳二, 工化 **65** 60, 64 (1962)
- 30) J.C. Bevington, J. Toole, *J. Polymer Sci.* **28** 413 (1958)
- 31) S.C. Dickerman, D.J. Desouza, N. Jacobson, *J. Org. Chem.* **34** 710 (1969); S.C. Dickerman, D.J. Desouza, M. Fryd, I.S. Megna, M.M. Skoultschi, *ibid.* **34** 714 (1969)
- 32) P. Kovacic, M.E. Kurz, *Tetrahedron Letters* **1966** 2689; 橋本 静信, 小池 和太郎, 松田 芳樹, 工化 **72** 2277 (1969)
- 33) A. Perret, P. Perrot, *Helv. chim. Acta* **28** 558 (1945)
- 34) S. Hashimoto, W. Koike, M. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 2733 (1969); 橋本静信, 小池和太郎, 山本将文, 第10回有機ラジカル反応討論会, 大阪 (1969), 講演要旨集 p. 17
- 35) H. Wieland, T. Ploetz, H. Indest, *Ann.* **532** 166 (1937)
- 36) T. Suehiro, A. Kanoya, T. Komori, S. Igeta, *Tetrahedron* **24** 1551 (1968); 末広唯史, 平井幹夫, 新津町子, 第10回有機ラジカル反応討論会 大阪 (1967), 講演要旨集 p. 13
- 37) 徳丸克己, 文献 3i, p. 119
- 38) 島村修, 文献 3i, p. 339
- 39) O. Simamura, "Topics in Stereochemistry" E. L. Eliel, N.L. Allinger ed., Vol 4, Wiley-Interscience, New York (1969) p. 1
- 40) M.J. Perkins, 文献 1 **1968** p. 265; "Annual Reports on the Progress of Chemistry" **65** (B) 171 (1968)
- 41) 和田直人, 徳丸 克己, 島村 修, 日化第21年会, 大阪 (1968) 講演予稿集 Ⅲ. p. 2069; 第9回有機ラジカル討論会, 桐生 (1968) 講演要旨集
- 42) ビニル遊離基の立体化学に関する最近の報告としては R.C. Newman, Jr., G.D. Holmes, *J. Org. Chem.* **33** 4517 (1968); A.J. Fry, M.A. Mitnick, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 6207 (1969)
- 43) R.M. Kopchik, J.A. Kampmeier, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 6733 (1968)
- 44) 小林道夫, 化学と工業 **22** 935 (1969)
- 45) K. Griesbaum, *Angew. Chem.* **81** 966 (1969)
- 46) L.L. Miller, D.A. Kaufman, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 7282 (1968)
- 47) P. Spagnolo, M. Tiecco, *Tetrahedron Letters* **1968** 2313
- 48) N. Kharasch, L. Göthlich, *Angew. Chem.* **74** 651 (1962)
- 49) G. Martelli, P. Spagnolo, M. Tiecco, *Chem. Commun.* **1969** 282
- 50a) K. Tokumaru, K. Horie, O. Simamura, *Tetrahedron* **21** 867 (1965)
- b) G.A. Russell, R.F. Bridger, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3765 (1963)
- 51) L.J. Beckwith, R.O.C. Norman, *J. Chem. Soc. (B)* **1969** 403
- 52a) K. Tokumaru, *Chem. & Ind.* **1969** 297
- b) 徳丸克己, 日化第22年会講演, 東京 (1969)
- 53) 和田直人, 未発表実験結果
- 54) P.H. Kasai, E. Hedaya, E.B. Whipple, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **91** 4364 (1969)
- 55) 徳丸克己, 文献 3i, p. 103
- 56) 文献 3j, p. 234
- 57a) J.M. Hay, D.Lyon, *J. Chem. Soc. (B)* **1967** 970; J.M. Hay, *Combustion & Flame* **11** 83 (1967)
- b) J.M. Hay, *J. Chem. Soc. (B)* **1967** 1175
- 58) P. Smith, W.A. Waters, *J. Chem. Soc. (B)* **1969** 462
- 59) M.S. Kharasch, O. Reinmuth, "Grignard Reagents of Nonmetallic Substances" Prentice-Hall, New York (1954) p. 1264
- 60) A.G. Davies, "Organic Peroxides" Butterworth, London, (1961) p. 114; 東広巳, 化学と工業 **15** 496 (1962)
- 61) C. Walling, S.A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 6032 (1955)
- 62) H. Hock, F. Ernst, *Chem. Ber.* **92** 2716, 2723, 2732 (1959)
- 63) 徳丸克己, 和田直人, 未発表実験結果
- 64) D.T. Longone, W.D. Wright, *Tetrahedron Letters* **1969** 2859
- 65) M.E.H. Howden, A. Maercker, J. Bundon, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 1732 (1966)
- 66) R.C. Lamb, P.W. Ayres, M.K. Toney, J.F. Carst, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 4261 (1966)
- 67) K.D. Berlin, R.D. Shupe, R.D. Grigsby, *J. Org. Chem.* **34** 2500 (1969)
- 68) A.G. Davies, B.P. Roberts, *J. Chem. Soc. (B)* **1969** 317, 311
- 69) E. Niwa, K. Miyake, *Chem. Ber.* **102** 1443 (1969)
- 70) 桜木宏親, 徳丸克己, 島村修, 光化学討論会, 東京 (1967), 講演要旨集 p. 83; 日化第 23 年会, 東京 (1970), 講演予稿集 Ⅲ, p. 1354
- 71) C.S. Foote, *Accounts Chem. Res.* **1** 104 (1968)
- 72) J.K. Kochi, 文献 3i, p. 285
- 73) 文献 3j, p. 193
- 74) J.K. Kochi, R.V. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.* **87** 1508 (1965)
- 75) K. Wada, J. Yamashita, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40** 2410 (1967)
- 76) 和田直人, 徳丸克己, 島村修, 日化第 22 年会, 東京 (1969), 講演予稿集 Ⅲ, p. 1729
- 77) G. Tsuchihashi, S. Miyajima, T. Otsu, O. Simamura, *Tetrahedron* **21** 1039 (1965); G. Tsuchihashi, M. Matsushima, S. Miyajima, O. Simamura, *ibid.* **21** 1049 (1965)
- 78) G.S. Hammond, L.M. Soffer, *J. Am. Chem. Soc.* **72** 4711 (1950)
- 79) 徳丸克己, 有合化 **N. C.** Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 4230 (1959)
- 80) C.H. Bamford, E.F.T. White, *J. Chem. Soc.* 4490 (1960)
- 81) J.K. Kochi, B.M. Graybill, M. Kurz, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 5257 (1964)
- 82) N.J. Bunce, D.D. Tanner, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 6096 (1969)
- 83) C.V. Wilson, "Organic Reactions" Vol. 9, John Wiley & Sons., New York (1957) p. 332; 次亜塩素酸アルキルについては, M. Anbar, D. Ginsburg, *Chem. Revs.* **54** 925 (1954)
- 84) Hunsdiecker 反応に関する最近の二三の研究については, P.W. Jennings, T.D. Ziebarth, *J. Org. Chem.* **34** 3216 (1969); McKillor, D. Bromley, E.C. Taylor, *ibid.* **34** 1172 (1969); N.G. Kundu, A.J. Sisti, *ibid.* **34** 229 (1969); A. Goosen, *Chem. Commun.* **1969** 145
- 85) 小方芳郎, "酸化反応と還元反応 (上)", 東京化学同人 (1965) p. 161; Y. Ogata, K. Aoki, *J. Org. Chem.* **34** 3974, 3978 (1969)
- 86) J.D. Berman, C.C. Price, *J. Org. Chem.* **23** 102 (1958)
- 87) C.C. Price, H.W. Blunt, *J. Org. Chem.* **34** 2484 (1969); J.D. Berman, C.C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 5474 (1957)
- 88) 和田直人, 徳丸克己, 島村修, 日化第 23 年会, 東京 (1970), 講演予稿集 Ⅲ, p. 1402
- 89) O. Simamura, K. Tokumaru, H. Yui, *Tetrahedron Letters* **1966** 5141
- 90) J.H. Rolston, K. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **91** 1477, 1483 (1969); なお Br_2 と Br_3^- との反応性の比較については, D. Acharya, M.N. Das, *J. Org. Chem.* **34** 2828 (1969); *trans*-ケイ皮酸塩の酢酸中の塩素化の塩効果については, M.C. Cabaleiro, M.D. Johnson, *J. Chem. Soc. (B)* **1968** 1022
- 91) 三枝武夫, 伊藤嘉彦, 化学の領域 **23** 930 (1969); 三枝武夫, 伊藤嘉彦, 小林四郎, 安田直彦, 第 9 回有機ラジカル反応討論会, 桐生 (1968), 講演要旨集; T. Shono, Y. Ito, R. Oda, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37** 635 (1964)
- 92) 太田裕之, 徳丸克己, 島村修, 日化第 23 年会, 東京 (1970), 講演予稿集 Ⅲ, p. 1415
- 93) H.C. McBay, O. Tucker, *J. Org. Chem.* **19** 869 (1954)
- 94) M.L. Poutsma, P.E. Ibarbin, *J. Org. Chem.* **34** 2848 (1969)
- 95) 徳丸克己, 太田裕之, 未発表実験結果
- 96) 過酸化ニッケルについては, K. Nakagawa, R. Konaka, J. Sugita, *Annual Report of Shionogi Research Laboratory*, No. 19, p. 141 (1969); R. Konaka, S. Terabe, K. Kuruma, *J. Org. Chem.* **34** 1334 (1969); S. Terabe, R. Konaka, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 5655 (1969)
- 97) R.L. Hardie, R.H. Thomson, *J. Chem. Soc.* **1956** 2512; **1958** 1286
- 98) J.B. Aylward, *J. Chem. Soc. (C)* **1969** 1664
- 99) L.A. Carpino, *J. Org. Chem.* **34** 461 (1969)
- 100) M. Fischer, *Chem. Ber.* **100** 3599 (1967); E.S. Huyser, R.H.S. Wang, W.T. Short, *J. Org.*

- Chem.* **33** 4323 (1968); 戸嶋 直 樹, 平井英史, 牧島象二, 工化 **72** 184 (1969); T. Okada, M. Kawanishi, H. Nozaki, N. Toshima, H. Hirai, *Tetrahedron Letters* **1969** 927
- 102) A. Padwa, W. Bergmark, D. Pashayan, *J. Am. Chem. Soc.* **90** 4458 (1968); **91** 2653 (1969); なお次も参照. R.O. Kan, R.L. Furey, *ibid.* **90** 1666 (1968)
- 103) 太田裕之, 未発表実験結果
- 104) 戸嶋直樹, 浅尾修一郎, 高田加奈子, 平井英史, 日化第23年会, 東京(1970)講演予稿集 III, p. 1295
- 105) T. Okada, M. Kawanishi, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42** 2981 (1969)
- 106) S. Searles, Jr., R.A. Clasen, *Tetrahedron Letters* **1965** 1627
- 107) A. Schönberg, "Preparative Organic Photochemistry" Springer-Verlag, New York (1968) p. 141, 334
- 108) R.W. Binkley, *J. Org. Chem.* **33** 2311 (1968), **34** 2072 (1969)
- 109) R.W. Binkley, *J. Org. Chem.* **34** 3218 (1969); J.E. Hodgkins, J.A. King, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2680 (1963)
- 110) R.K. Brinton, S. Chang, *Ber. Bunsengesel.* **72** 217 (1968)
- 111) R.W. Binkley, *J. Org. Chem.* **34** 931 (1969)
- 112) H.E. Zimmerman, S. Somasenkhar, *J. Am. Chem. Soc.* **82** 5865 (1960); C.G. Overberger, P.Chien *ibid.* **82** 5874 (1960)
- 113) S.S. Hirsch, *J. Org. Chem.* **32** 2433 (1967)

＝書 評＝

新版 染料 便 覧

有機合成化学協会編

丸善(1970) 1256+xiv ページ

1959年に発行された染料便覧がこのたび全面的に改訂された。旧版と内容を比較してみると、全体を二つに分けてⅡ編にぼう大な染料表と有機顔料表などを集録する形式は変わらないが、特にⅠ編に大きな変化が認められる。旧版は文字通り染料便覧の名にふさわしく、染料の繊維への応用に関する記述が大部分を占め、そのほかの項目としては顔料による繊維の着色に10ページ、染料の特殊用途として食用色素、ガソリン着色用色素および指示薬に13ページがあてられたに過ぎない。一方新版は染料に限らず、有機顔料を含めた「有機工業色素」を対象として扱い、むしろ染料・顔料便覧あるいは有機工業色素便覧と呼ぶにふさわしい内容をもっている。たとえばⅠ編には染色と並んで「顔料による着色」と「その他の用途」の章が設けられ、前者では印刷インキ、塗料、プラスチックの着色、繊維およびゴムの着色について約50ページを費やし、後者では指示薬、食品用色素から写真用、紙、皮革、毛髪さらに金属表面の着色までおよそ合成色素による着色の分野はほとんど網羅し尽したといっ

てよい(約60ページ)。またⅡ編の有機顔料表は旧版の24ページ、38種か131らページ、94種と大幅に拡充され、表に記載されたデータも用途、堅ロウ度、文献など非常に豊富となった。その他の章でも染料と顔料はすべて同等に扱われている。

これは染料と顔料の応用範囲が拡大し、さらに両者の間の境界が次第に不明瞭になって行く時代の動きを反映したもので、将来を見通しても妥当な編集方針といえよう。

本便覧の最重要部分とかいふべき染料表は最近の新染料を加えて全面的に書き改められ、著しく充実した。Color Index はたしかに権威あるものだが、Supplement 発行後でもすでに7年を経過し、最近の染料は Additions and Amendments を通じてわずかに色相と適用繊維などを知り得るに過ぎず、加えて余りに大部であるためかなり不便なものとなっている。このため新しい染料表はあらゆる染料関係者にとって得難い手引きとなるだろう。

58 頁へつづく