新 水 素 添 加 剤

2,4,6-Tri-isopropylbenzenesulfonyl Hydrazide

佐 々 木 正*

New Hydrogenation Reagent: 2,4,6-Tri-iso-propylbenzene-sulfonyl Hydrazide

Tadashi SASAKI*

オレフィンを対応する飽和炭化水素に還元する方法にベンゼンスルホン酸ヒドラジド¹⁾ *p*-トルエンスルホン酸ヒドラジドと溶液中加熱する方法²⁾ があるがこの水素添加反応は上記のようなアールスルホン酸ヒドラジドの熱分解により生じたジイミド (HN=NH) によるものと考えられている³⁾。そこで Reese ら⁴⁾ は表題のごとき化合物 (1b) を合成すれば低温で熱分解してジイミドを生ずると考えられるので低温での水素添加も可能であろうと考えた。

- a R=Cl
b R=NHNH₂
c R=H

(1b) の合成は文献記載⁵⁾ の既知化合物スルホン酸塩化物 (1a) を THF 中に溶かし、ヒドラジン水和物と処理することにより容易に行

なわれ、mp 121~122°C (分解点) の不定形粉末として得られる。試薬は純度の高いものを用い、反応温度を 0°C で行なえば収率は約 80% である。本試薬は 0°C で暗所に保存すれば数週間貯蔵が可能である。しかしメタノール水溶液 (1:2, v/v) で、1 時間煮沸すると完全に分解し、スルフィン酸 (1c) が 60% の収率で得られ、これを CD₃OD に溶かし、35°C で NMR を測定しその分解速度を調べると、初期の分解速度は非常に速く、一時間で 50% 以上分解し、この溶液に等モルのトリエチルアミンを加えると分解速度はさらに速くなり、一次反応 ($t_{2/1}$ 19 分) であることが示される。比較の意味で *p*-トルエンスルホン酸ヒドラジドをメタノール中 50°C で 16 時間加熱したが、全然分解は見られなかった。また

表 1 種々の基質に対する 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホンヒドラジドによる還元反応例

番 号	基 質	(1b) のモル当量	溶 媒	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	基質の還元率 (%)
1	PhN=NPh	2	メタノール	50	0.2	100 ^{a)}
2	PhCH=CHPh (<i>trans</i>)	2	ジオキサン	50	8.0	60 ^{b)c)}
3	PhCH=CHPh (<i>trans</i>)	4	THF	65 ^{d)}	2.0	60 ^{b)c)}
4	PhCH=CHPh (<i>trans</i>)	4	メチラール	42 ^{d)}	26.0	90 ^{b)}
5	CH ₂ =CH-CH ₂ OH	2	THF	65 ^{d)}	2.0	100 ^{b)}
6	CH ₂ =CH-CH ₂ OH	2	エーテル	35 ^{d)}	24.0	>95 ^{b)}
7	CH ₂ =CH-C(CH ₃) ₂ OH	2	THF	65 ^{d)}	1.5	100 ^{b)}
8	CH ₂ =CH-C(CH ₃) ₂ OH	2	エーテル	35 ^{d)}	24.0	100 ^{b)}
9	CH ₃ CH=CHCOOC ₂ H ₅	2	THF	65 ^{d)}	2.0	80 ^{b)}
10	CH ₃ CH=CHCOOC ₂ H ₅	2	エーテル	35 ^{d)}	33.0	90 ^{b)}

- a) t.l.c. から計算。結晶性ヒドラゾベンゼンが 85% の収率で単離
b) g.l.c. で計算したジベンジル (番号 2~4) *n*-プロピルアルコール (番号 5,6) *t*-ペンチルアルコール (番号 7,8), 酪酸エチル (番号 9,10)
c) この実験で当量の *p*-トルエンスルホン酸ヒドラジドを同反応条件で用いても全然還元は起らなかった。
d) 溶媒の沸点に相当する。

e) *trans*-スチレンの溶液に (1b) の 4 モル当量を 1 時間間隔で 4 回加えると基質の還元率は 80% となった。

* 名古屋大学工学部応用化学学科 ()

* Department of Chemistry, Faculty of Applied Engineering, Nagoya University ()

(1b)の分解速度はDMSO ジノキサン THF クロロホルム中ではメタノール中よりやや遅くなることが認められた。

表1は種々の基質に対する(1b)による還元反応の例で、基質の濃度は約0.1Mで塩基は加えていない。

(1b)は大抵の有機溶媒上溶解、その分解生成物であるスルフィン酸(1c)は希アルカリ抽出で容易に生成系から除去できる。表から明らかなように(1b)の量は基質に対し2~4モル当量の少量ですむ点経済的であるが、反応温度を低くすると反応時間も長くなる傾向がある。

文献では他のアリールスルホン酸ヒドラジドとしてはo-ニトロベンゼンスルホン酸ヒドラジド⁶⁾の例があり、容易に分解するとは書いてあるが、それが有効な水素添加剤となり得るかどうかについては不明である^{3a)}。

(昭和47年12月25日受理)

文 献

- 1) S. Hünig, H.R. Müller, W. Thier, *Tetrahedron Letters* **1961** 353
- 2) E.E. van Tamelen, R.S. Dewey, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 3729 (1961)
- 3a) S. Hünig, H.R. Müller, W. Thier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **4** 271 (1965)
- b) C.E. Miller, *J. Chem. Educ.* **42** 254 (1965)
- 4) N.J. Cusack, C.B. Reese, B. Roozpeikar, *Chem. Commun.* **1972** 1132
- 5) R. Lohrmann, H.G. Khorana, *J. Am. Chem. Soc.* **88** 829 (1966)
- 6) A.T. Dann, W. Davies, *J. Chem. Soc.* **1929** 1050; W. Davies, F.R. Storrie, S.H. Tucker, *ibid.* **1931** 624

— 書 評 —

空 気 と 人 間

— 古代から現代工業化社会まで —

C. H. SINPSON 著

水 町 邦 彦 訳

Chemistry is action series 6

東 京 化 学 同 人

188ページ ¥420

本書は、われわれがややもすれば無関心になりがちな空気を、古代の科学者は錬金術の時代よりどのように捉え、どのように研究をおこなってきたかを興味深く示し、気体というものの考え方が当時の既成概念とたえずぶつかりながら真実への解明にアプローチがなされ、今日のように空気の全ぼうが明らかになったことを、発展の歴史として物語っている。

希ガス類の発見については、窒素の密度のわずかな差に興味をもったレイリー卿の探求心が原因となり、ラムゼーとともにアルゴンを発見したもので、科学者の細心な観察力がいかに大切であるか印象深い。希ガス類がど

のような性質を有し、文明社会にどのような貴重な役割を果しているかを多くの実例により解説し、読者の希ガスについての認識を新たにさせ、空気というものの価値を今さらながら見せつけられると思う。ただ空気の分離法や希ガスの分離については説明図が少なく専門外の読者には、やや理解しにくいかも知れないが、一般に内容は平易に解りやすく訳され、空気をこのように全般的に科学的な解説を行なった書は非常に少なく、単に歴史の解説書ではなく生きた参考書であり、一読の価値があると思う。

(N.S.)