

あら い まんの すけ
新 井 万 之 助

授 与 学 位	理 学 博 士
学位授与年月日	昭和 38 年 3 月 6 日
学位記番号	理 第 14 号
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
研究科, 専攻の名称	
学位論文題目	塩化スルフリルによる ラジカル塩素化に関する研究
指 導 教 官	
論文審査委員	東北大学教授 藤 瀬 新一郎 東北大学教授 野 副 鉄 男 東北大学助教授 菱 田 真三郎

論 文 目 次

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 芳香族アルデヒドの塩素化
- 第 3 章 メチレンジオキシ環の塩素化
- 第 4 章 モノクロルメチレンジオキシ環の開裂
- 第 5 章 塩化スルフリルに対する C-H 結合の反応性
- 第 6 章 ラジカル塩素化における置換ベンズアルデヒドの置換基効果
- 第 7 章 アルキル基を有するベンズアルデヒドの塩素化
- 第 8 章 ベンジルアルコール類の塩素化
- 第 9 章 総 括

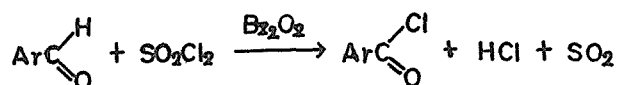
論文内容要旨

第 1 章

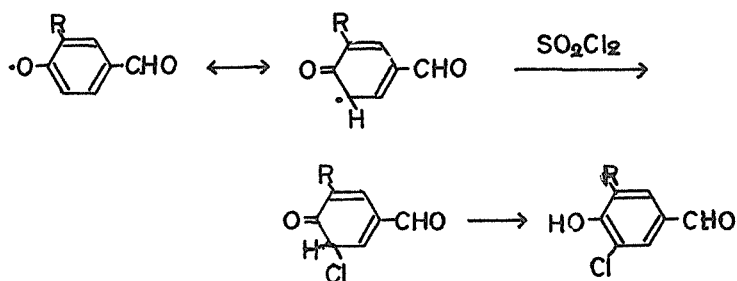
本研究は、塩化スルフリルによる種々の反応が条件によつて選択的に行われることに着目し、過酸化物などのいわゆるラジカル誘発剤の存在下における塩素化について検討したものである。従来塩化スルフリルによるラジカル機構の塩素化は、主として脂肪族炭化水素あるいは芳香族炭化水素の側鎖の水素原子が塩素原子で置換される反応に集注されてきた。しかし著者はこの塩化スルフリルによるラジカル塩素化を拡張して、芳香族アルデヒド、メチレンジオキシン環を有する化合物、および芳香族アルコールなどの酸素原子を有する化合物について実験を行い、新たな知見を得た。また、これと関連してベンズアルデヒドを各種のアルキルベンゼンとの競争塩素化を行い、アルデヒド基のC-H結合と炭化水素のC-H結合との相対反応性について検討し、さらに置換ベンズアルデヒドの塩素化におよぼす置換基効果についても検討した。以下各章毎にその結果について概括すると次のようになる。

第 2 章

芳香族アルデヒドと塩化スルフリルとを過酸化ベンゾイルの存在下で反応させた。ベンズアルデヒド、*m*-ニトロ、*p*-ニトロ、*o*-クロル、および*p*-クロルベンズアルデヒドにおいては、アルデヒド基の水素原子が一方的に攻撃されて酸塩化物のみが生成したが、*o*-ニトロベンズアルデヒドでは反応生成物が得られなかつた。またいずれの場合にもベンゼン核置換体は得られなかつた。



またバニリン、*p*-オキシベンズアルデヒドなどのフェノールアルデヒドにおいては、酸塩化物は生成しないで核置換体のみを生成することを知つた。

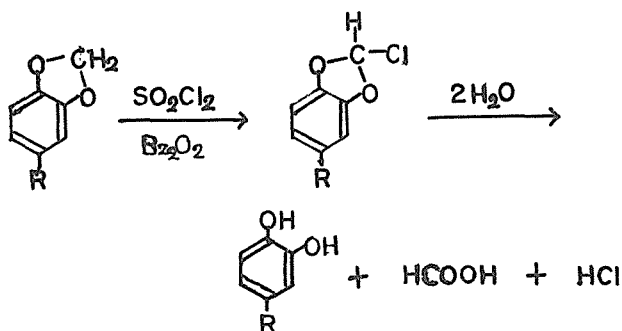


反応は無溶媒、四塩化炭素中およびベンゼン中に行ない、溶媒が反応にかなりの影響を与えることを見出した。

また、この反応と関連して、過酸化ベンゾイルの存在下では一般に置換基が水酸基でない芳香族アルデヒドにおいては、四塩化炭素と反応して酸塩化物を生成することを知つた。

第 3 章

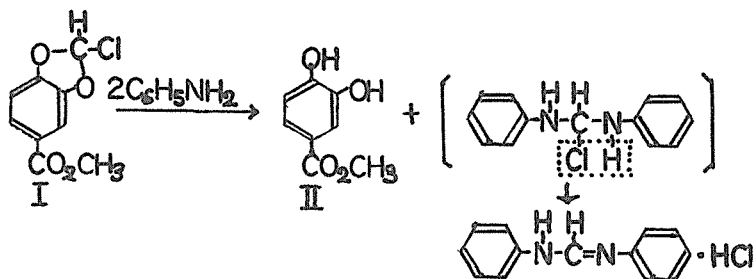
メチレンジオキシ環を有するピペロナルを過酸化物の存在下で塩化スルフリルと反応させると、アルデヒド基が塩素化される以外にメチレンジオキシ環も塩素化され、その反応生成物を加水分解するとメチレンジオキシ環の開裂したカテコール誘導体が得られる。しかも 2 当量の塩化スルフリルと反応させた場合、定量的にプロトカテキコ酸が得られることから、塩素化によりモノクロルメチレンジオキシ環を有する化合物が生成することを推定し、ピペロニル酸メチル、4-ニトロメチレンジオキシベンゼンについてさらに詳細に検討した。すなわち、ピペロニル酸メチルと 1 当量の塩化スルフリルとの反応生成物に水を加えると、冷時においても加水分解を起し、当量のプロトカテキコ酸メチルとギ酸および塩酸の生成を確認した。



この事実により塩化スルフリルによるラジカル塩素化においては、五塩化磷、塩化チオニルなどの塩素化試剤と異なつて、メチレンジオキシ環のモノクロル化が起ることを確かめた。このメチレンジオキシ環の塩素化ならびに加水分解による開裂機構は新しい知見である。

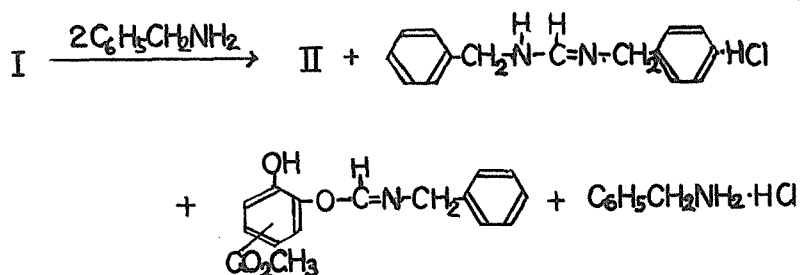
第 4 章

ピペロニル酸メチルに過酸化ベンゾイルの存在下で、1 当量の塩化スルフリルを作用させて生成するモノクロルメチレンジオキシ化合物について、水以外の溶媒のいわゆる加溶媒分解を検討した。すなわちアニリン、シクロヘキシルアミンなどのアミンの 2 当量を冷時作用させると、プロトカテキコ酸メチルを得る以外に、アニリンの場合には N, N'-ジフェニルホルムアミジン塩酸塩を、シクロヘキシルアミンの場合には、N, N'-ジシクロヘキシルホルムアミジン塩酸塩を得た。



またベンジルアミンの場合には N, N'-ベンジルホルムアミジン塩酸塩ならびにプロトカテキコ

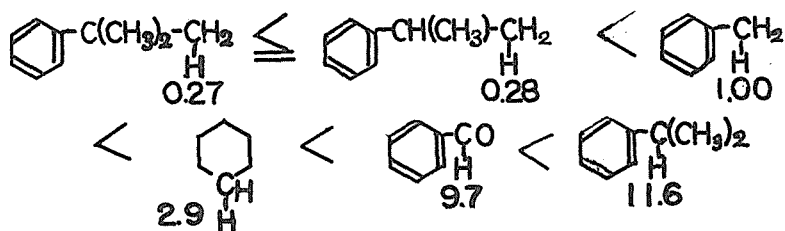
酸メチルのN-ベンジルホルムイミノエーテルと推定される化合物が得られた。



また冷時2当量の無水メタノールを作用させても容易にメチレンジオキシ環を開裂して定量的にプロトカテキユ酸メチルを得た。このことはモノクロルメチレンジオキシ化合物の加水分解の機構を支持するもので、このアミン類、アルコール類との反応によつても、従来の五塩化燐のような塩素化試剤によるシクロル誘導体の生成とは異なることを認めた。

第 5 章

過酸化ベンゾイルの存在下でベンズアルデヒドと、各種の側鎖を有する芳香族炭化水素、および脂環式炭化水素のシクロヘキサンとを80℃で塩化スルフリルを用いて競争塩素化を行い、アルデヒド基のC-H結合に対する炭化水素のC-H結合の相対反応性を認めた。その結果、その反応性は、



の順となり、炭化水素間における塩素ガスによる光塩素化の場合と類似の反応性を示すが、塩化スルフリルの場合はやや高度の選択性を有している。トルエンの反応性は、生成するベンジルラジカルの安定性が期待されるにもかかわらず、脂肪族の第2級C-H結合であるシクロヘキサンの反応性よりも低い。また、ベンズアルデヒドの反応性はトルエンに比して、比較的高い相対反応性を示しています。これは反応性が必ずしも結合解離エネルギーに一致するものではないことを示し、Brown, Russel らの主張と一致する。

また、キュメンの第3級水素原子と第1級水素原子の反応比を示す異性体分布は6.80 : 1で、光塩素化による場合の2.15 : 1と著しく異なる結果を得た。このことは、論議されている塩化スルフリルのラジカル塩素化が塩素原子によるものであるか、あるいはクロルスルホニルラジカルによるものであるかについてある程度示唆を与えるものである。

第 6 章

m -および p -位に置換基を有するベンズアルデヒド類に、塩化スルフリルによりラジカル塩素化を行う場合、置換基がその反応性に如何なる影響を与えるかを検討した。この際、生成物の分析を容易にするために、トルエンを基準としてトルエンと各種置換アルデヒドとの競争塩素化を行い、間接的にベンズアルデヒドに対する反応性を求めた。その結果、アニスアルデヒド以外のニトロ基、クロル基を有する置換体では $\rho = -0.48$ の値を示し、Hammett 則 $\log k/k_0 = \rho\sigma$ に適合することを知った。 ρ の値が負を示すので電子吸引性の強い置換基ほど反応を遅くする結果となり、置換トルエンの塩化スルフリルによるラジカル塩素化の場合と同一の傾向を示す。これはベンズアルデヒドのラジカル塩素化の場合にも、極性効果が反応性を支配する因子の一つになっていることを示す。

なお、アニスアルデヒドが Hammett 則から偏倚する原因は、エーテル結合のメチレンジオキシ環が塩化スルフリルによりラジカル塩素化を受けやすい実験結果から、メトオキシ基についても同様な塩素化の可能性が考えられる。実際に反応生成物から少量のクロルメトオキシ化合物と推定される物質を得たので、この副反応が起るためと推定した。

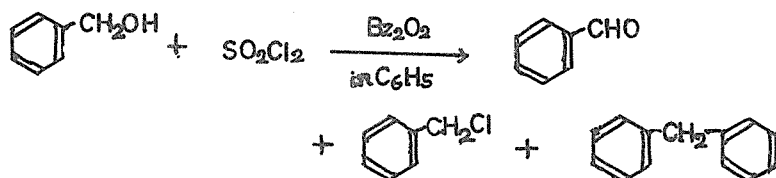
第 7 章

過酸化ベンゾイルの存在下で、塩化スルフリルにより塩素化をうけるアルキル基を有するベンズアルデヒドについて塩素化を行い、異性体分布を求めてアルキル基とアルデヒド基との間の反応性を、 p -トルアルデヒド、 p -イソプロピルベンズアルデヒドおよび p -*tert*-ブチルベンズアルデヒドについて検討した。その結果、アルデヒド基に対して(アルデヒド基を 1 とする)、メチル基では 0.37 : 1、 p -イソプロピル基では 1.1 : 1、また p -*tert*-ブチル基では 0.36 : 1 という値を得た。ベンズアルデヒドに対するトルエン、キュメンおよび *tert*-ブチルベンゼンの相対反応性(ベンズアルデヒドを 1 とする)はそれぞれ 0.31 : 1、1.37 : 1、および 0.25 : 1 であるからそれぞれ別個にベンゼン核にアルキル基とアルデヒド基がある場合の反応性とほぼ一致している。

なお、フェニルアセトアルデヒドのようなベンゼン核に直接アルデヒド基が結合していない場合には、ブチルアルデヒドと同様にアルデヒド基の α -塩素化がおこる。

第 8 章

ベンジルアルコールを過酸化ベンゾイルの存在下で塩化スルフリルと反応させた結果、予期したベンズアルデヒドを 2、4-ジニトロフェニルヒドラゾンとして単離した。そのほかに、塩化ベンジルおよびジフェニルメタンを得た。この塩化ベンジルおよびジフェニルメタンの生成は、塩化スルフリルが硫酸の酸塩化物としてベンジルアルコールに作用して生じたクロルスルホン酸エステルによるものと考えられる。



これらの反応生成物から、この場合の反応はラジカル反応とイオン反応が競争的に起るものと考えられる。

一方アニスアルコールを同様に塩素化した結果、約70%の収率でアニスアルデヒドが得られた。これはメトキシ基の影響のためにラジカル塩素化が優先的に起つたものと考えられる。

参 考 論 文 目 次

- (1) “みぞそば”花よりクエルチトリンの抽出
- (2) フラボノール硫酸エステル塩類のロ紙電気泳動ならびにスルファターゼによる分解について
- (3) 環状ケント類の塩素化ならびに塩化物の脱塩化水素について

論 文 審 査 要 旨

本論は塩化スルフリル (I) による塩素化反応の研究である。過酸化ベンゾイルの存在下における塩化スルフリルのラジカル機構による塩素化は脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素の側鎖の水素原子が塩素原子で置換される反応について報告例が多い。著者はこの反応が条件により選択的に行われることに注目し、芳香族アルデヒドおよび同アルコールならびにベンゼン環にメチレンジオキシ環を有するものについて実験を行い、興味ある結果を報告している。

芳香族アルデヒドと (I) を過酸化ベンゾイルの存在下に一定条件で反応させ、酸塩化物をえた。芳香核に置換基のあるとき、即ち *m* および *p*-ニトロと *o* および *p*-クロルベンツアルデヒドは同様に反応するが、フェノールアルデヒドは核に置換を生ずる。メチレンジオキシ基を有するピペロナールはアルデヒド基の外に、メチレンジオキシ基のメチレンにも塩素化が起り、加水分解してカテコール誘導体となる。更にこの研究をピペロニル酸メチルエステルにも拡張した。分解のとき水以外のアニリンを用い、プロトカテキユ酸メチルの外に *N*, *N'*-ジフェニルホルムアミジン塩酸塩を確認し、分解の中間生成物にメチレンジオキシ基のメチレンに塩素化した物が出来ることを明らかにした。

ベンツアルデヒドと側鎖を有する芳香族炭化水素およびシクロヘキサンを80℃で同様に (I) と反応させ、アルデヒド基の C-H と炭化水素の C-H 結合の相対反応性を求め、キュメン>ベンツアルデヒド>シクロヘキサン>トルエン>イソプロピル或は *t*-ブチルベンゼンの順となり、反応性は必ずしも結合の解離エネルギーと一致しないことを示し、他の報告と一致することを認めた。

著者はトルエンを基準として、ニトロ・クロル置換のベンツアルデヒドとの競争塩素化を行い、間接的にベンツアルデヒドに対する反応性を求め、Hammett則を適用しうることを認めた。しかし、アニスアルデヒドは例外でこれに対する説明を試みた。更に *p* 位にメチル、イソプロピル、*t*-ブチル基を有するベンツアルデヒドを (I) で塩素化し、反応性の検討を行つた。

最後にベンジルアルコールと (I) との反応を試み、予期したベンツアルデヒドを単離し、更に塩化ベンジルとジフェニルメタンの副生成を認めてその説明を行つた。

本研究は塩化スルフリルを過酸化ベンゾイルの存在下で注意深く実験して興味ある成果を得ている。

なお審査員6名の外に化学専攻担当教官12名列席のもとに論文提出者に30分亘つて論文内容の説明を行わしめ、質問を行つた結果、新井万之助提出の論文が理学博士の学位論文として合格と認めた。