、*-Diphenylethane に關する研究(第三報) スルフオン化に就て

前報"で於て a, a-Diphenylethane の熱分解及鹽化で就て述べた。本報は之のスルフオン化に就ての實驗結果を報告する。Doer"によれば、 a, a-Diphenylmethane は過剰の發煙硫酸の作用で a, a-Diphenylmethane-disulfonic acid(4,4′)を生ずる、エチルベンゼンは濃硫酸又はクロルスルフオン酸のスルフオン化を受けてエチルベンゼンスルフオン酸 (4)"を生ずる。トルエンも發煙硫酸又 濃硫酸にてトルエンスルフオン酸(2)及トルエンスルフオン酸(4)"になる。何れも側鎖に變化なし、核丈がスルフオン化を受ける。

a, a-Diphenylethane は稀硫酸と加熱し、又は濃硫酸と常温にて攪拌してもスルフオン化されない。過剰の濃硫酸と湯浴上にて長時間加熱すると始めて全部溶けて酸性物質となる。之を炭酸加里にて中和すれげ、加里鹽の細い針狀結晶を生ずる。加里融熔を行ふと多くのパラオキシー安息香酸及少量の4,4′-デオキシーベンゾフェノンを得る。安息香酸を生じないことから考へれば、4,4′-デスルフォン酸が生成せられる。側鎖はスルフオン化を受けてゐるか否かを決定するため Carino 法に從ひ、硫黄の定量を行つた。その結果硫黄は二原子しか入つてゐないので、側鎖にはスルフオン化が起らないと推定される。又側鎖には酸化が起つてカルボニル基になるのではないかの疑問もあるため、ベンゾフェノンを a, a-Diphenylethane と同條件にてスルフオン化を試みたが、全然反應が起らない。トルエンスルフオン酸(2) は加里融熔によってオルソークレゾールの外にサリチル酸がをも生する。側鎖のアルキル基は加里融熔にてカルボニル基に酸化されることが分る。即ち a, a-Diphenylethane は a, a-Diphenylmethane と同様に 4, 4′-デスルフオン酸にスルフオン化されるのである。

$$O_3SH$$
 O_3SH $O_$

鹽化並に硝化に於ては著者は a, a-Diphenylethylene 及 a Oxy-a. a-diphenylethaneかa, a-Diphenylethaneと同様な生成體を與っることを認めた。 スルフオン化に於てもさりであるかど 5かを見るため、之等に就てもスルフオン化を行つた。 a, a-Diphenylethylene を稀硫酸と加

温攪拌しては反應が起らない。 濃硫酸 (試料に對し1 モルの割合) と常温にて攪拌すると約50%の收量で二量體1,1,3-Triphenyl-3-methylhydrindene を生ずる。 E. Bergmann 及 H. WeiB の研究(のと一致する:

$$\begin{array}{c}
C H_{3} \\
C GH_{5}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C H_{5} \\
C GH_{5}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C H_{5} \\
C GH_{5}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C H_{5} \\
C H_{2}
\end{array}$$

a-Oxy-a, a-diphenylethaneも常溫にて濃硫酸と處理すると、先づ脱水されてa, a-Diphenylethyleneとなり、更に重合して二量體になる。

以上で分る事は稀硫酸は稀硝酸のやうな酸化作用を有しないため、a,a-Diphenylethane に 變化が起らない.濃硫酸も側鎖を酸化もせず、スルフオン化もしない.ベンゼン核丈が容易く 濃硫酸にスルフオン化される.a,a-Diphenylethyleneは硫酸によつて重合が起るため、エチレン結合の硫酸添加體を摑み得ない.

實 驗

I a, a-Diphenylethaneのスルフオン化

1) 試料 (沸點 130~133°,11mm) 10.0g, 硫酸(D.1.38) 40.0g, 湯浴上90°加熱. 13.0時間攪拌.

反應生成體を30%苛性加里にてアルカリ性にし、エーテルで抽出すれば、エーテル溶液から 多量の油を得る。アルカリ溶液を鹽酸や性にしても酸性物質を生じない。油を蒸溜すると次の やうになる。沸點並に分量から推定すれば、全部は未反應の試料である。

溜分	沸點	分量g
1	130~135(12mm)	3.5
2	136~145 //	3.0
3	>145 //	0.5

2) 試料10.0g, 硫酸(D1.84)33.0g, 常温にて9.5時間攪拌.

反應生成體を水にて薄めば、皆油となつて遊離する。減壓蒸溜すると110~127º(10mm)間で溜出する。この場合も反應を認めない。

3) 試料10.0g, 硫酸(D,1.84) 50.0g, 湯浴上加溫, 91/3時間攪拌.

反應生成體を炭酸加里にて中和し、湯浴上で煮詰めれば、加里鹽が細い針狀結晶となつて析出する。之をアルカリ性で過マンガン酸加里を以て酸化して見たが變化がない。次に苛性加里と250°以下の溫度で融熔した。生成體として融點209°五鱗片狀結晶を得る。融點211°のパラーオキシー安息香酸と混融すると融點は209~210°元なる。この外尚融點205°鹽化銭にて紫色を呈す

るケトン物質少量を得る。4,4'-デオキシ-ベンゾフェノンであると思ふ。

4) 3)と同條件にて反應せしめ、生成液を炭酸加里にて中和し、析出した加里鹽を稀アルコールにて再結晶をすると細い針狀結晶となる。硫黄定量の結果は次のやうである。

硫黄定量: 試料 0.1360g, BaSO₄ 0,1623g, S 16.4%

(KSO₃ C₆H₄)₂. C₂H₄としての計算値 S₂15.3%

加里鹽は270°迄加熱しても融けず、アルコールに稍溶け、エーテルやベンゼンには溶け難い、水溶液から結晶したものは風乾の狀態では2分子が結晶水を含有する.

結晶水定量:試料 0.1992g,減量0.0153g(150%,こて乾燥), H_2 O 7.7% (KSO $_3$ C $_6$ H $_4$) $_2$ C $_2$ H $_4$ \cdot 2H $_2$ Oとしての計算値 \cdot \cdot H $_2$ O \cdot 7.7%

Ⅱ a, a-Diphenylethyleneのスルフオン化

- 1) 試料 5cc, 硫酸 (D,1.38) 49cc, 湯浴上2.0時間加熱攪拌. 反應を認めない.
- 2) 試料 6.0g、硫酸 (D,1.84) 4.0g (試料に對し1モルの割合)、常温にて數時間選拌. 反應生成體を水二で薄め、苛性アルカリにて中和して油とアルカリ溶液とに分けた. アルカリ溶液から酸性物質を生じない。油をベンゼンに溶して放置すれば、結晶を生ずる. ソックスレー装置でエーテルを以て抽出すれば、融 51430の白色結晶3.0gを得る.

a, a-Diphenylethyleneの二量體1, 1. 3-Triphenyl-3-methyl hydrindeneと混融しても融點降下しない。

II α-Oxy-α, α-diphenylethaneのスルフォン化

1) 試料の合成

Klages⁷)の方法に倣つて合成した。マグネシウム5.0gを無水エーテル50cc に入れ、之に沃化メチル40.0gを攪拌し乍ら滴加すれば、直ちに發熱して Grignard 試薬を作る。更にベンゾフェノン11.0g をベンゼンに溶して滴加し、温めて反應を終了せしめる。反應生成體を稀硫酸を含有する氷水に投入し、エーテルにて抽出すれば、融點79°D α -Oxy- α , α -diphenylethane を得る。牧量は約50%である。エーテル溶液のエーテルを驅出して直ちに減壓蒸溜に附すれば、脱水反應が起つて沸點131~134°(11mm) D α , α -Diphenylethiylene を生する。アセトフェノンとプロムベンゼンを使用して作れば、蒸溜する前に於ても脱水反應が起る。との場合 α , α -Diphenylethylene の牧量は65%である。

2) 試料 4.0g, 硫酸 (D,1.84)25.0g, 常温にて3.5時間攪拌. a, a-Diphenylethylene と同様に1,1,3-Triphenyl-3-methyl-hydrindene しか得られない.

Ⅳ ベンゾフエノンのスルフオン化

試料 2.0g, 硫酸(D,1.84)10,0g, 水浴上90°加熱, 3.0時間攪拌.

試料は硫酸に溶けてゐるが水にて薄めると油となつて遊離する。 氷冷すると2.0gの結晶を生する。融點480の未反應試料である。

要 約

- 1) a. a-Diphenylethane は濃硫酸にてスルフオン化されて a, a-Diphenylethane-disulfonic acid(4, 4')を生ずる.
- 2) a, α-Diphenylethane-disulfonic acid (4, 4') は2分子の結晶水を有する加里鹽を作る. 加里鹽は加里融熔でよつてパラオキシー安息香酸及少量の 4, 4'-デオキシ-ベンゾフェノンを生ずる.
- 3) a, α-Diphenylethylene及α-Oxy-αφ-diphenylethane は濃硫酸でよつて 1, 1, 3-Triphen-yl-3methyl hydrindene に重合する.

終りに臨み本研究に對し御懇切なる御指導を賜つた恩師野津所員に深く感謝する。尚研究 費用は文部省科學研究費に仰いだ。

文 獻

- 1) 日化:62(昭和16),562.
- 2) W. H. Doer; Ber., 5(1872), 796.
- 3) L. Sempotowski: Ber., 22(1889), 2663.
- 4) Ru I. Fit ig, W. Ramsay : Ann., 168(1873), 245.
- 5) L. Barth: Ann., 152(1869), 95.
- 6) E. Bergmann, H. Weitz: Ann., 480(1930), 49.
- 7) A. Klages: Ber., 35(1902), 2646.