

四塩化炭素中およびベンゼン中での二酸化窒素による 置換ベンズアルデヒドからの水素引抜き

吉田忠雄*・若林孟茂*・離波桂芳*

四塩化炭素中およびベンゼン中での *o*-, *m*- および *p*-置換ベンズアルデヒドの二酸化窒素に対する相対反応性を80°Cで競争反応および速度法で測定した。*m*- および *p*-置換ベンズアルデヒドに対しては、両溶媒中での極性効果は σ -定数で関係づけられることが示された。四塩化炭素中での反応に対する ρ 値は -1.18 で、ベンゼン中での値 -0.74 より負の大きな値を示した。*o*-置換ベンズアルデヒドの相対反応性は *o*-置換ベンゼンのそれと異なり、*p*-異性体の反応性より必ずしも小さくない。すなわち、メトキシル基やメチル基のついた *o*-異性体は対応する *p*-異性体より速く二酸化窒素と反応する。この傾向は四塩化炭素中よりベンゼン中で著るしい。

1. はじめに

ベンズアルデヒドは四塩化炭素、ベンゼンなどの溶媒に溶解した二酸化窒素平衡混合物と比較的に容易に反応する。この反応性を置換ベンゼンの反応性¹⁾と比較すると、ベンズアルデヒド消費の律速反応は側鎖ホルミル基からの $\cdot\text{NO}_2$ による水素引抜き反応と考えられる。

ベンゼン溶媒中での反応では、 $\cdot\text{NO}_2$ による置換ベンズアルデヒドからの水素引抜き反応の速度は σ を用いた Hammett 則で相関づけられ、40°Cでの ρ 値は -1.10 であった²⁾。ここでは溶媒として四塩化炭素を用い、 $\cdot\text{NO}_2$ による置換ベンズアルデヒドからの水素引抜き反応の速度に対する核置換基の極性効果、オルト置換基の効果、溶媒効果について検討した結果を報告する。

2. 実験

2-1 試薬

四塩化炭素、ベンゼンは特級試薬をそのまま用いた。置換ベンズアルデヒドは一級試薬をガスクロマトグラフィーで調べて用いた。内部標準物質として用いたクロルベンゼン、ニトロベンゼン、*p*-ジクロルベンゼン、*p*-ブロムベンゼンおよび *p*-クロルニトロベンゼンは購入一級試薬を常法により精製して用いた。二酸化窒素は製鉄化学(株)製のものをトラップ間で蒸留して用いた。

2-2 反応

相対反応性はアンプル中での競争反応で測定した。2種の基質および内部標準物質を秤量して四塩化炭素溶液を調整した。溶質の濃度は $0.02 \sim 0.2\text{M}$ で、この濃度は2種の基質の反応性の差と基質の四塩化炭素への溶解度から決定された。

上記溶液 5ml を 10ml 容量のアンプル6~12本の各々の中に入れ、それからこのアンプルをドライアイスの入ったデューワービン中で冷却した。冷却固化したアンプル中の溶液に 0.2ml の四酸化窒素を冷却した精密注射器を用いて加え、アンプルの口を封じた。これらのアンプルは80°Cの湯浴中に浸し、適当な時間間隔で浴から取出し、冷水中に浸して急冷却した。反応混合物は2および 4ml の 0.1N NaOH 水溶液で順次洗った。しかし、ブロム、ニトロ、シアノ、およびホルミル基で置換されたベンズアルデヒドはかなり水に溶ける。これらのアルデヒド類は四塩化炭素よりベンゼンに良く溶けるので、反応混合物と10倍量のベンゼンでうすめてから上の処理をして、未反応基質が洗浄の際に水相中に失われることを防いだ。

2-3 分析

上のよう処理した反応混合物は水素炎イオン化検出器付きのガスクロマトグラフによりアピエゾン L (10%) を Chromosorb W に担持させた $3\text{mm}\phi \times 3\text{m}$ のカラムを用いて分析した。用いたガスクロは、柳本 G 800-T および日立 Model 063 である。

2-4 データ処理

昭和48年8月20日受理

* 東京大学工学部反応化学科 113 東京都文京区本郷 7-3-1

これらの競争反応実験では、反応は各基質について一次であるので、基質AおよびBの任意の時間における濃度はつぎのように関係づけられる。

$$\ln [A] = (k_A/k_B) \ln [B] + C \quad (1)$$

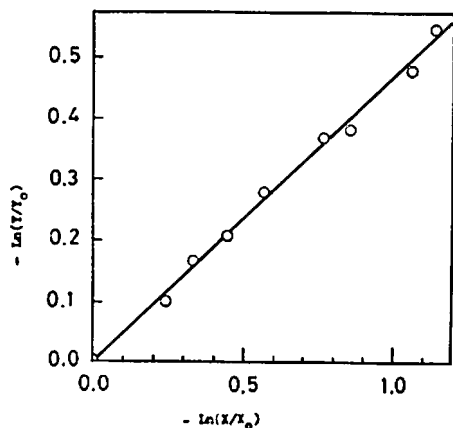
ここに、 k_A および k_B はAおよびBの消費速度定数である。 $[A]$ および $[B]$ はそれぞれAおよびBの濃度である。

k_A/k_B は関係式(2)または(3)を用いて最小二乗法によって求めた。

$$\ln (S_A/S_S)_t = (k_A/k_B)_{\text{est}} \ln (S_B/S_S)_t + C' \quad (2)$$

または

$$\ln (Y/Y_0)_t = (k_A/k_B)_{\text{est}} \ln (X/X_0)_t + C'' \quad (3)$$



$$\ln (Y/Y_0) = (0.458 \pm 0.009) \ln (X/X_0) + 0.003$$

$n=9; r=0.998; s=0.01$

Fig. 1 Plot of $\ln (Y/Y_0)$ v.s. $\ln (X/X_0)$ for competition reaction of benzaldehyde (X) and *p*-chlorobenzaldehyde (Y) with nitrogen dioxide in CCl_4 at 80°

ここに、 S_A, S_B, S_S はそれぞれ A, B および内部標準物質のガスクロピークの面積である。また、 $Y = (S_A/S_S)_t, Y_0 = (S_A/S_S)_0, X = (S_B/S_S)_t$ および $X_0 = (S_B/S_S)_0$ である。

Fig. 1 に $\log (X/X_0)$ に対する $\log (Y/Y_0)$ のプロットを示した。擬一次速度定数は(4)式を用いて最小二乗法によって求めた。

$$\ln (X/X_0) = -k_1 t + C''' \quad (4)$$

相対反応速度、擬一次速度定数、および Hammett プロットの ρ 値などはセイコー卓上計算機 S-301 を用いて計算した。

3. 結果と考察

3-1 極性効果

m- および *p*-置換ベンズアルデヒドの四塩化炭素中、 80°C での二酸化窒素との競争反応の結果を Table 1 に示した。相対反応速度の対数の Hammett の置換基定数 σ に対するプロットを Fig. 2 に示した。得られた直線は最小二乗法を用いて(5)、(6)のように示された。 σ および σ^+ は Brown らの値^{2b)}を用いた。

$$\log (k/k_0) = -(1.18 \pm 0.05)\sigma - 0.02 \quad (5)$$

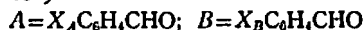
$$n=10; r=-0.993; s=0.056$$

$$\log (k/k_0) = -(0.85 \pm 0.10)\sigma^+ - 0.1961 \quad (6)$$

$$n=10; r=-0.951; s=0.14$$

置換ベンズアルデヒドからのラジカル的な水素引き抜き反応の置換効果は、 $\cdot\text{NO}_2$ (ベンゼン溶媒、 40°)²⁾、 $\cdot\text{CCl}_3$ (CCl_4 溶媒、 80°)²⁾、 $\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ (反応物が溶媒、 80°)²⁾、 $\text{PhCO}_2\cdot$ (Ac_2O 溶媒、 30°)²⁾ およびポリマーラジカル (反応物が溶媒、 60°)²⁾ について調べられている。置換ベンズアルデヒドからのラジカル的な水素引き抜き反応の置換基効果の特徴はポリマーラジカルによ

Table 1 Competitive reaction of substituted benzaldehydes with nitrogen dioxide ($\text{CCl}_4, 80^\circ$)



X_A	X_B	A_0^a	B_0^a	k_A/k_B	k_A/k_{PbClSO}
<i>p</i> -MeO	H	0.2	0.1	1.74 ± 0.06^b	1.74
<i>p</i> -Me	H	0.2	0.1	1.83 ± 0.04	1.83
H					1.00
<i>m</i> -Cl	H	0.1	0.2	0.328 ± 0.011	0.33
<i>p</i> -Cl	H	0.1	0.2	0.458 ± 0.009	0.46
<i>m</i> -Br	<i>p</i> -Cl	0.05	0.05	0.843 ± 0.028	0.39
<i>p</i> -Br	<i>p</i> -Cl	0.05	0.05	0.932 ± 0.024	0.43
<i>p</i> -CN	<i>m</i> -Cl	0.02	0.01	0.463 ± 0.018	0.152
<i>m</i> -NO ₂	<i>m</i> -Cl	0.02	0.02	0.402 ± 0.041	0.132
<i>p</i> -NO ₂	<i>m</i> -Cl	0.02	0.02	0.369 ± 0.032	0.121

a Concentration of a substrate in M before addition of N_2O_4 .

b Standard deviation.

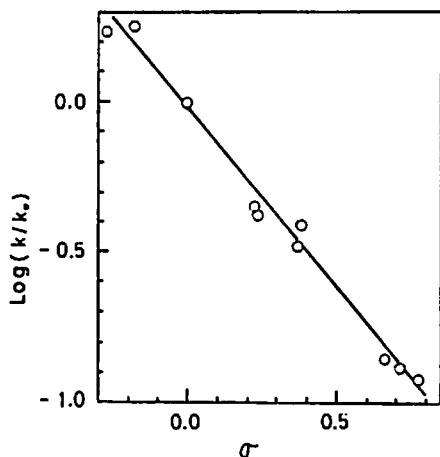


Fig. 2 Plot of $\log(k/k_0)$ v.s. σ for reaction of substituted benzaldehyde with nitrogen dioxide in CCl_4 at 80°

る場合⁷⁾を除いて、攻撃ラジカルは親電子ラジカルとして働き、 ρ は負値であることである。Hammett 関係は σ^+ より σ でより良好な相関が得られる。

置換ベンズアルデヒドからのラジカル的水素引抜き反応において、 σ^+ より σ でより良好な相関が得られる理由についてはすでに筆者らの見解を述べた²⁾⁸⁾。

3-2 オルト効果と溶媒効果

四塩化炭素中、 80°C でのオルト置換ベンズアルデヒドの二酸化窒素に対する相対反応性を Table 2 に示した。置換ベンズアルデヒドにおけるオルト効果は置換トルエンの場合と異なった現れ方を示す。電子供与性の置換基では $k(\text{オルト})/k(\text{パラ})$ は 1 より大となる。

Table 2 Relative reactivities of *ortho*-substituted benzaldehydes toward NO_2 in CCl_4 at 80°

R in $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	k/k_{PhCHO}	$k_{\text{ortho}}/k_{\text{para}}$
<i>o</i> -MeO	1.87	1.08
<i>o</i> -Me	2.08	1.13
<i>o</i> -Cl	0.152	0.33
<i>o</i> -CN	0.112	0.74
<i>o</i> -NO ₂	0.060	0.50

置換トルエンと置換ベンズアルデヒドからの水素引抜き反応におけるオルト効果の相違はつぎのように解釈されよう。オルト置換トルエンの反応では、原系よりむしろ遷移状態において反応中心とベンゼン環の間の立体共鳴禁止が行なわれるであろう。そのために、オルト置換基によって反応が起り難くなるものと思われる。一方、オルト置換ベンズアルデヒドの反応で

は、逆に原系におけるホルミル基とベンゼン環との間の共鳴がオルト置換基によって禁止され¹⁴⁾、反応が促進されるものと思われる。

溶媒をベンゼンとした場合の置換ベンズアルデヒドと $\cdot\text{NO}_2$ との反応の相対反応性を Table 3 に示した。*m*-および *p*-置換基による極性効果は σ を用いた Hammett 式で相関づけられ、 80°C での関係は式 (8) で表わされる。

Table 3 Relative reactivities of substituted benzaldehydes toward $\cdot\text{NO}_2$ in PhH at 80°

R in $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	k/k_{PhCHO}	$k_{\text{ortho}}/k_{\text{para}}$
<i>o</i> -MeO	7.22	3.83
<i>p</i> -MeO	1.93	
<i>o</i> -Me	2.10	1.77
<i>p</i> -Me	1.19	
H	1.00	
<i>o</i> -Cl	0.245	0.365
<i>p</i> -Cl	0.67	
<i>o</i> -CN	0.107	0.29
<i>p</i> -CN	0.37	
<i>o</i> -NO ₂	0.160	0.62
<i>p</i> -NO ₂	0.260	
<i>m</i> -NO ₂	0.32	
<i>m</i> -Cl	0.53	

$$\log(k/k_0) = -(0.74 \pm 0.04)\sigma + 0.013 \quad (8)$$

$$n=8; r=-0.990; s=0.046$$

この場合の ρ 値 (-0.74) は CCl_4 溶媒中での値 (-1.18) に較べてかなり絶対値が小さい。この現象は置換トルエンの場合と対象的である。すなわち、置換トルエンからの 90°C での二酸化窒素による水素引抜き反応では、 ρ 値は -1.34 (CCl_4 中)⁹⁾および -1.40 (PhH 中)⁹⁾であった。溶媒を四塩化炭素からベンゼンに変えても ρ 値には僅かな変化しか見られなかった。この僅かな変化もその方向は置換ベンズアルデヒドの場合と逆である。

水素引抜き反応における溶媒効果は Huyser¹⁰⁾ および桜井¹¹⁾によって従来知られた例と考え方がまとめられている。Russell ら¹²⁾は塩素原子による水素引抜き反応の選択性がベンゼン溶媒中では増大することを示し、この理由を塩素原子とベンゼンとの間の π -錯体形成による原系のポテンシャルエネルギーの低下に帰している。桜井ら¹³⁾は $t\text{-BuO}\cdot$ による置換トルエンからの水素引抜き反応の定数 ρ の値が溶媒によっていく分変化することを示し、その理由をつぎのように述べている。フレオン-113 中では $\rho = -0.35$ で、この

溶媒は攻撃ラジカルと錯体を形成しない。クロルベンゼン中では $\rho = -0.32$ で、溶媒は $t\text{-BuO}\cdot$ と錯体を形成しそのために $t\text{-BuO}\cdot$ の電気陰性度が低下し、その結果 ρ 値が増している。アセトニトリル中では、 $\rho = -0.39$ で、ここでは遷移状態におけるカルボニウムイオン構造 ($\text{R}^+\text{-H}\cdot\text{O}\text{Bu}$) が溶媒の極性によって安定化されるために極性効果が大きく表われるとしている。

二酸化窒素による水素引抜きでは、置換トルエンの場合に溶媒四塩化炭素とベンゼンとで極性効果に殆んど差が出ないので、攻撃ラジカルである二酸化窒素の溶媒和の影響はそれ程強いものとは考えられない。むしろ、基質と溶媒との相互作用が置換トルエンと置換ベンズアルデヒドに対して差があり、これが置換基効果に対して影響すると考える方が合理的である。

置換ベンズアルデヒドとベンゼンとの相互作用は Klink および Stothers¹⁴⁾ によって NMR を用いて調べられている。溶媒ベンゼンと置換ベンズアルデヒドは分子間化合物をつくるが、その 300°K での生成平衡定数は $p\text{-CHO} < p\text{-NMe}_2 < \text{H} < p\text{-NO}_2$ の順序である¹⁴⁾。この順序はかならずしも Hammett の置換基定数 σ の順序とは一致しない。したがって、溶媒和の全体としての程度が置基効果に関与しているとは考えられない。

ベンゼンと置換ベンゼンとの溶媒和では溶媒ベンゼンは置換ベンゼンの置換基の上の斜に配位しているというモデルが提案され¹⁵⁾、支持されている¹⁶⁾。

置換ベンズアルデヒドのベンゼン溶媒中での二酸化窒素による水素引抜き反応では、溶媒ベンゼンがホルミル基の部分に配位して反応に影響を及ぼしていると考えるのが合理的であろう。この場合には、ホルミル炭素の電子要求度はベンゼンの配位によって緩和され、一方では、配位ベンゼンによって二酸化窒素の基質への接近が妨害されよう。そして、前者の影響が大きいために、 m - および p -置換基による極性効果の影響が少なくなり、 $|\rho|$ の値が小さくなったものと解釈される。

ベンゼン溶媒中では、オルト置換基のベンズアルデヒドからの水素引抜き反応に対する影響も四塩化炭素中とは異なる (Table 2, 3)。

電子供与性のオルト置換基による反応促進効果はベンゼン中で著しく、その他の置換基については不規則である。電子供与性置換基 MeO および Me がオルト位につくと、ホルミル基に対するベンゼン溶媒の配位が妨害され、極性効果は CCl_4 中と同様に大きく

なり、相対的にはベンゼン中での p -置換体に比べて速くなるものと思われる。

以上の仮説はベンゼン中および四塩化炭素中での絶対反応速度定数が測定されないと検証されない。現時点では、これらの条件下における $\cdot\text{NO}_2$ 濃度を正確に知り得ないので将来の問題として残されている。

本研究の一部は昭和45年度文部省科学研究費によった。助成に対して謝意を表する。

文 献

- 1) 吉田忠雄, 佐伯和男, 高橋和彦, 若林孟茂, 鷲波桂芳, 工化協, **34**, (1973)
- 2) 吉田忠雄, 鷲波桂芳, 工火協, **29**, 353 (1968)
- 3) a) D. H. McDaniel and H. C. Brown, *J. Org. Chem.*, **23**, 420 (1958)
b) H. C. Brown and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958)
- 4) K. Lee, *Tetrahedron*, **24**, 4793 (1968)
- 5) M. Arai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 252 (1965)
- 6) C. Walling and E. A. M. Elhill, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2928 (1951)
- 7) T. Yamamoto, M. Hasegawa and T. Otsu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1364 (1969)
- 8) 吉田忠雄, 山本富士男, 鷲波桂芳, 工化, **73**, 519 (1970)
- 9) 吉田忠雄, 若林孟茂, 鷲波桂芳, 工火協, **34**, (1973)
- 10) E. S. Huyser, *Advance in Free-Radical Chemistry*, **1**, 77 (1965)
- 11) 桜井英樹, “合成と溶解のための溶媒”(藤田橋三穂), 丸善, 東京 ((1969), p. 75
- 12) G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2977 (1957); **80**, 4987 (1958)
- 13) H. Sakurai and A. Hosomi, *ibid.*, **89**, 457 (1967)
- 14) a) R. E. Klink and J. B. Stothers, *Can. J. Chem.*, **40**, 1691 (1962)
b) R. E. Klink and J. B. Stothers, *ibid.*, **40**, 2329 (1962)
c) R. E. Klink and J. B. Stothers, *ibid.*, **44**, 37 (1966)
- 15) J. Ronayne and D. H. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1967 (B), 540
- 16) Y. Nomura and Y. Takeuchi, *ibid.*, 1970 (B), 956

Hydrogen Atom Abstraction from Substituted Benzaldehydes by Nitrogen Dioxide in Carbon Tetrachloride and in Benzene

by Tadao Yoshida, Takeshige wakabayashi,
and Keiho Namba

The relative reactivities of *ortho*-, *meta*-, and *para*-Substituted benzaldehydes toward nitrogen dioxide in carbon tetrachloride and in benzene at 80° have been determined by competition and kinetic experiments. For the *meta*- and *para*-substituted bezaldehydes, the polar effects in both solvents were shown to be he correlated by the Hammett equation with σ constants and the ρ value for the reaction in carbon tetrachloride was more negative (-1.18) than that in benzene (-0.74). The relative reactivities of *ortho*-substituted benzaldehydes, which are distinct from those of *ortho*-substituted toluenes, are not necessarily less than those of their *para*-isomers, that is, *ortho*-isomers with methoxyl and methyl groups react with nitrogen dioxide faster than their *para*-isomers. This tendency is greater in benzene than in carbon tetrachloride.

(Department of Reaction Chemistry, Faculty of Engineering,
University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo)
