

四塩化炭素中での二酸化窒素による置換トルエンからの水素引抜き

吉田忠雄*・若林孟茂*・難波桂芳*

90°Cの四塩化炭素中での *o*-, *m*-, *p*- および α -置換トルエンと二酸化窒素との相対反応性を競争反応法および速度法で測定した。*m*- および *p*-置換トルエンに対しては、極性効果 ($\rho = -1.34$) は σ^+ 定数によるハメット則に従うことが示された。*o*-置換基をもつトルエンの反応性は *p*-異性体のそれよりも幾分小さい。 α -置換トルエン誘導体 ($C_6H_4CH_2X$) の反応性は置換基 X の σ_p^+ 値を用いて良好な σ_p 相関を示す。 ρ 値は同じ条件下で環置換トルエンの反応に対して観測された値よりかなり大きな負の値 -2.15 が得られた。

1. はじめに

トルエンは四塩化炭素中に溶解した二酸化窒素—四酸化窒素平衡混合物と反応するが、トルエン消費の律速段階は側鎖メチル基からの $\cdot NO_2$ による水素引抜き反応と考えられる¹⁾。ベンゼン溶媒中での反応では、 $\cdot NO_2$ による水素引抜き反応の速度は岡本-Brown の置換基定数 σ^{+ab} による Hammett 則で相関づけられ、90°Cでの ρ 値は -1.40 であった²⁾。ベンゼンは二酸化窒素に対して比較的不活性であるが、それでも90°C以上の温度ではかなり反応する¹⁾。ここでは、二酸化窒素に対して反応条件下で不活性な四塩化炭素を溶媒として用い、 $\cdot NO_2$ による置換トルエン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、 α -置換基の効果、などについて検討した結果を報告する。

2. 実 験

2-1 試 薬

反応基質およびガスクロマトグラフィー内部標準物質として用いた有機試薬はすべて購入一般試薬をガスクロマトグラフで調べて用いた。溶媒四塩化炭素は市販特級試薬を用いた。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

2-2-1 アンプル中での競争反応

二種類の基質およびガスクロ標準物質を秤量し、所定濃度になるように 100~250 ml のメスフラスコ中で四塩化炭素に溶解して反応原料とした。この反応原料

25 ml をシリコンゴムの蓋のついた内容積約 80 ml のフラスコにとり、ドライアイスの入ったデュワービン中で冷却した。別にドライアイスで冷却した 2 ml 容量の精密注射器で 1.00 ml の液体二酸化窒素* をとり、さきに調製した反応原料中に加え、均一に混ぜた。この混合溶液 1 ml を注射器でとり、内容積 2 ml の硬質ガラス製アンプルに入れ、直ちにドライアイス中で冷却し、内容物を固化させた。それからこのアンプルの口を封じた。このように調製したアンプル 8~10 本を所定温度に保持された恒温水槽あるいは油槽中に浸漬する。昇温中の反応、あるいはアンプル中の酸素の影響が結果の解析に繰り込まれることを避けるために5分後に第1回の試料採取を行ない、この時の基質温度を基準とした。それから、反応の経易にしたがって適当な時間間隔で試料を採取した。

恒温槽から取出したアンプルは水中に浸して急冷し、それから開封した。反応混合物を小試験管に移し、0.1 N NaOH 水溶液で2回洗ってから、四塩化炭素層の残留基質および内部標準物をガスクロマトグラフで分析した。

2-2-2 アンプル中での単独反応

反応基質を秤量し、メスフラスコ中で四塩化炭素に溶解して、0.01~0.05 M 溶液を調製した。この溶液 25 ml を、競争反応の場合と同様に、シリコンゴムの栓のついたフラスコにとり、1.00 ml の液体四酸化窒素を加え、アンプルに 1 ml 入れて、封じて反応させた。

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

* $\cdot NO_2$ と N_2O_4 との平衡混合物

2-3 分析およびデータ処理

前報¹²⁾と同様である。

3. 結果と考察

3-1 *m*- および *p*-置換トルエンからの水素引抜きの置換基効果

m- および *p*-置換トルエンと二酸化窒素との四塩化炭素中、90°Cでの競争反応の結果を Table 1 に示した。この結果は Hammett 式に当てはめることができ、次の相関が得られた。 σ および σ^+ は Brown らの値³⁾を採用した。

Table 1 Competitive reaction of substituted toluenes with nitrogen dioxide (CCl_4 , 90°)

A = $\text{R}_A\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$; B = $\text{R}_B\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$;
T = $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$

R_A	R_B	A_0^a	B_0^a	k_A/k_B	k_A/k_T
<i>m</i> -Me	H	0.2	0.1	2.60 ± 0.12^c	1.30
<i>p</i> -Me	H	0.2	0.1	5.36 ± 0.25	2.68
<i>p</i> -F	<i>m</i> -Cl	0.1	0.1	3.10 ± 0.18	0.926
<i>m</i> -Cl	H	0.1	0.1	0.299 ± 0.008	0.299
<i>p</i> -Cl	H	0.1	0.1	0.649 ± 0.009	0.645
<i>m</i> -Br	<i>p</i> -NO ₂	0.1	0.1	2.91 ± 0.09	0.278
<i>p</i> -Br	<i>p</i> -Cl	0.1	0.1	1.00 ± 0.03	0.647
<i>p</i> -I	<i>p</i> -Cl	0.2	0.1	1.18 ± 0.06	0.770
<i>m</i> -CN	<i>p</i> -NO ₂	0.1	0.1	1.78 ± 0.06	0.170
<i>p</i> -CN	<i>m</i> -NO ₂	0.1	0.1	1.58 ± 0.05	0.127
<i>m</i> -NO ₂	<i>m</i> -Cl	0.1	0.2	0.351 ± 0.005	0.105
<i>p</i> -NO ₂	<i>m</i> -Cl	0.1	0.2	0.319 ± 0.007	0.0955

a Initial concentrations of substrates A and B (M).

b Relative rate per H atom.

c Standard deviation.

$$\log(k/k_0) = -(1.51 \pm 0.08)\sigma + 0.114 \quad (1)$$

$$n=12; s=0.08; r=-0.986$$

$$\log(k/k_0) = -(1.34 \pm 0.05)\sigma^+ - 0.011 \quad (2)$$

$$n=12; s=0.06; r=-0.994$$

より良い相関は σ^+ を用いることによって与えられている。この相関に関しては、事情は *m*- および *p*-置換トルエンからの $\cdot\text{NO}_2$ (ベンゼン溶媒)²⁾, $\text{Br}\cdot$ ⁴⁾, $t\text{-BuO}\cdot$ ⁵⁾, $\text{CCl}_3\cdot$ ⁶⁾, $\text{Ph}\cdot$ ⁷⁾ $\text{Me}\cdot$ ⁸⁾, および $(\text{CH}_2)_3\text{NH}\cdot$ ⁹⁾ による水素引抜き反応の場合と同じ傾向である。しかし、置換トルエンのメチル基のラジカル塩素化の場合には σ によりよく適合するデータと σ^+ により良く適合するデータの双方が示されている¹⁰⁾。

四塩化炭素溶媒中で核置換トルエンからの $\cdot\text{NO}_2$ による水素引抜きの90°Cで反応定数 ρ は -1.34 ± 0.5 で

これに対して、ベンゼン溶媒中での90°Cでの反応定数 ρ は -1.40 であり変らない。この反応の場合には溶媒の四塩化炭素とベンゼンとの差異は殆んど認められない。

データ数は少ないが、120°Cでの $[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{tot}}=0.62$ での単独反応の擬一次速度定数を Table 2 に示した。90°Cおよび120°Cでの擬一次速度定数の σ^+ を用いた Hammett プロットを Fig. 1 に示した。

Table 2 Pseudo-first order for reaction of toluenes with nitrogen dioxide in CCl_4 ; $[\text{N}_2\text{O}_4]_{\text{tot}}=0.62\text{ M}$.

Compound	Temp	$k_1(\text{min}^{-1})$
Toluene	120°	0.041 ± 0.001
<i>m</i> -BrC ₆ H ₄ Me	120	0.0129 ± 0.00035
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ Me	120	0.0243 ± 0.0004
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ Me	90	0.0035 ± 0.0001
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ Me	120	0.0047 ± 0.0002

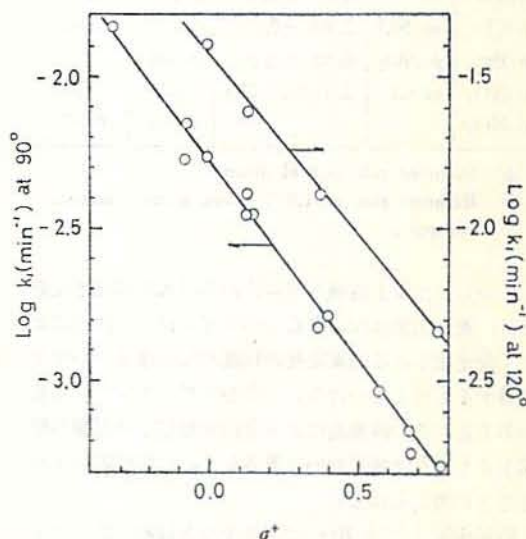


Fig. 1 Plots $\log k_1$ vs. σ^+ for the reaction of nuclear-substituted toluenes with nitrogen dioxide in CCl_4 .

$\cdot\text{NO}_2$ による水素引抜の当反応条件における見かけの活性化エネルギーは90°Cおよび120°Cのデータから19.4 (トルエン), 18.6 (*p*-クロロトルエン), 20.6 (*m*-ブロムトルエン), および21.0 (*p*-ニトロトルエン) kcal/mole と計算された。定性的には、電子吸引性置換基によって活性化エネルギーは増大する傾向にあることがわかる。同じ反応条件下でのベンゼンの消費反応の見かけの活性化エネルギーが25.6 kcal/mol

である¹¹から、トルエンと二酸化窒素との反応ではより高温になればベンゼン環の反応が無視できなくなろう。

3-2 オルト置換トルエンからの水素引き抜き

オルト置換トルエンと二酸化窒素との反応の相対反応速度を Table 3 に示した。芳香族親電子置換反応におけるオルト置換基の効果は主として誘起効果と共鳴効果よりなる電子効果であり¹¹、オルト置換安息香酸の酸性加水分解に於けるオルト置換基の効果は共鳴効果より成る電子効果が主であり¹²、アルカリ性加水分解におけるそれは誘起効果よりなる電子効果が主であること¹³が示されている。

Table 3 Relative reactivities of *ortho*-substituted toluenes towards nitrogen dioxide in CCl_4 at 90° .

$A = \text{R}_A\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$; $B = \text{R}_B\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$;
 $T = \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$

A_A	R_B	k_A/k_B	k_A/k_T^a	$k_A(\text{ortho})/k_A(\text{para})^a$
<i>o</i> -Me	H	4.03 ± 0.19	2.02	0.69
<i>o</i> -Cl	<i>m</i> -NO ₂	2.83 ± 0.16	0.232	0.36
<i>o</i> -Br	<i>p</i> -NO ₂	0.92 ± 0.03	0.088	0.136
<i>o</i> -NO ₂	<i>m</i> -Cl	0.177 ± 0.003	0.053	0.56
<i>o</i> -NO ₂ ^a			0.065 ^b	0.57 ^b

a Relative rate per H atom.

b Relative rate at 120° , from kinetic measurements.

しかし、オルト置換トルエンからの水素引き抜き反応では、遷移状態は反応中心とベンゼン環との共役によって安定化し、この安定化の程度が反応速度にかなり影響するものと思われる。したがって、オルト置換基があると、その置換基による立体共鳴禁止の影響が原系よりも遷移状態において著しく、反応が抑制されることが考えられる。

Fridrich ら¹⁴は $\text{Br}\cdot$ によるオルト置換ジフェニルメタンからの水素引き抜き反応で、置換基が反応に直接関与しない $-\text{Br}$ 、 $-\text{OCOC}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OCH}_3$ では、 $k(\text{ortho})/k(\text{para})$ として 0.37, 0.41, 0.56 を得ている。Fridrich らは、これらの値の得られる理由を、 $\text{Br}\cdot$ の接近を妨げる立体障害に帰している。

Charton¹⁵ による CCl_4 中のオルト置換トルエンの NMR の解析がある程度の示唆を与える。多くのオルト置換ベンゼンのプロトンの NMR の化学シフトは (3) 式で相関づけられ、誘起効果と共鳴効果よりなる電子効果のみで説明される。しかし、四塩化炭素中のオルト置換トルエンのメチルプロトンの NMR の化学シフト¹⁶は (4) 式でも良好な相関が得られ、立体効

果の関与していることがうかがわれる。

$$Q_X = \alpha\sigma_I, X + \beta\sigma_R, X + h \quad (3)$$

$$Q_X = \alpha\sigma_I, X + \beta\sigma_R, X + \psi\gamma_V, X + h \quad (4)$$

Table 3 の結果は、立体障害、電子効果の 2 つから定性的に説明できる。すなわち、遷移状態の立体共鳴禁止によって $k_X(\text{ortho})/k_X(\text{para})$ は 1 よりも少なくなる。電子吸引性の大きい置換基の場合には、電子効果によって $k_X(\text{ortho})/k_X(\text{para})$ はより小さくなる。同じ程度の電子吸引性の場合には立体効果の大きい置換基の方が $k_X(\text{ortho})/k_X(\text{para})$ は小さくなる ($-\text{Br}$ と $-\text{Cl}$)。ニトロ基の場合には、ニトロ基自身の立体共鳴禁止によって $k_X(\text{ortho})/k_X(\text{para})$ が予想される値より大きくなる。

3-3 α -置換トルエンからの水素引き抜き

α -置換トルエンと二酸化窒素との 90°C での競争反応の結果を Table 4 に示した。 α -置換トルエンの $\text{Br}\cdot$ による水素引き抜きの置換基効果は Friedrich ら¹⁷、Russell ら¹⁸によって調べられ、Friedrich ら^{17a}は $\log(k/k_0)$ が $\sigma_p^\pm$ を用いた Hammett 式で良好に相関づけられることを示している。 90°C での $\cdot\text{NO}_2$ による水素引き抜き反応の $\log(k/k_0)$ と 77°C での $\text{Br}\cdot$ による水素引き抜き反応の $\log(k/k_0)$ とは Fig. 2 で示した相関があり、回帰式 (5) が得られる。

Table 4 Relative reactivities of α -substituted toluenes toward nitrogen dioxide in CCl_4 at 90°C .

A	B	k_A/k_B	k_A/k_T^a
PhCH_2Ph	PhCHO	0.51 ± 0.02	13.7
$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	PhCH_2Ph	0.232 ± 0.013	1.58
PhCH_2OPh	PhCH_2Ph	0.86 ± 0.02	11.7
PhCH_2Br	<i>m</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{Me}$	0.89 ± 0.01	0.40
PhCO_2Cl	PhCH_2Br	2.29 ± 0.007	0.91
PhCH_2CN	<i>m</i> - $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{Me}$	5.59 ± 0.16	2.50
PhCH_2NO_2			0.027 ^b
$\text{PhCH}_2\text{COOMe}$			2.9 ^b
PhCH_2Me			10.3 ^b
PhCHMe_2			44.4 ^b
PhCHClMe			14.5 ^b
PhCHNO_2Me			0.032 ^b

a Relative rate to toluene per H atom.

b Obtained from kinetic measurements.

$$\log(k/k_0)_{\text{Br}\cdot} = 1.3 \log(k/k_0)_{\cdot\text{NO}_2} + 0.07 \quad (5)$$

$n = 7$ ($-\text{CN}$, $-\text{COOCH}_3$ を除く);

$r = 0.983$

環置換トルエンからの水素引き抜き反応では $\text{Br}\cdot$ (CCl_4 , 80°) による反応の ρ 値は -1.38^{19} で、 $\cdot\text{NO}_2$

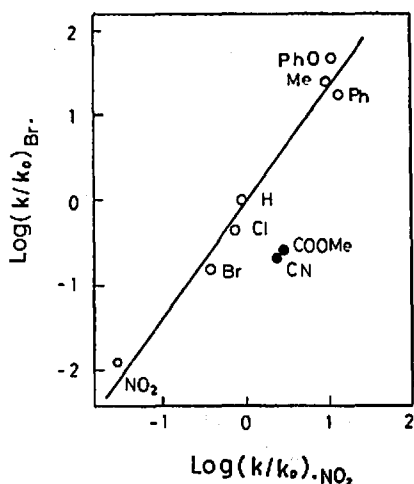


Fig. 2 Correlation of the $\log(k/k_0)$ values for reaction of PhCH_2R with $\cdot\text{NO}_2$ and for reaction of PhCH_2R with N -bromosuccinimide^(a).

(CCl_4 , 90°) による反応の ρ 値は -1.34 である。 α -置換基は $\text{Br}\cdot$ による水素引抜き反応に対して $\cdot\text{NO}_2$ による反応に対するより強い極性効果を与える。

α -置換トルエンからの $\cdot\text{NO}_2$ による水素引抜き反応に Hammett 則を適用すると、 $\text{Br}\cdot$ による場合と同様に σ_p^+ によって最もよい相関が得られ (Fig. 3), (6) 式で示される回帰式が得られた。

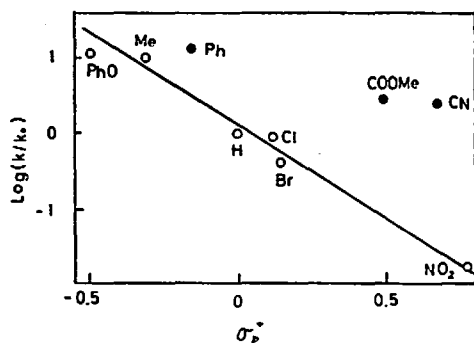


Fig. 3 Plot of $\log(k/k_0)$ vs. σ_p^+ for reaction of α -substituted toluenes with nitrogen oxide in CCl_4 at 90° .

$$\log(k/k_0)_{\cdot\text{NO}_2} = -(2.15 \pm 0.18)\sigma_p^+ + 0.10 \quad (6)$$

$n=6$ (-Ph, -CN, -COOCH₃ を除く);
 $r=-0.987$; $s=0.18$

これらの基質の中で、Ph, COOCH₃, CN で α -置換されたトルエンの反応性は他の置換基の傾向からづれる。Ph の置換基定数 σ_p^+ は Ph が直接ベンゼン環に結合した場合に測定された値であり、この場合にベン

ゼン環同志は立体障害によってねじれており、 π -電子系は完全な共役をしていない。 α -置換した場合は、フェニル基は水素引抜き反応の中心とより強い共役に入り得るので、この場合の σ_p^+ 相当値はより絶対値の大きい負値をもつものと思われる。COOCH₃ および CN の場合に、C=O および C $\equiv$ N 基の隣りに α -水素をも炭素が存在する。この場合には、 α -水素のニトロソ置換が起り易いことが CH₃COCH₃ と N₂O₄ との反応などからうかがわれる。したがって、これらの置換基は水素引抜き反応を論議するデータから外す方が合理的である。COOCH₃ の CH₃ 基の反応は前報⁷で示された様になりに遅く、COOCH₃ 基の異常値の理由とは考えられない。

本研究の1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, 難波桂芳, 工火協, 34, (1973)
- 2) 吉田忠雄, 山本富士男, 難波桂芳, 工化, 73, 519 (1970)
- 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) a) R. E. Pearson and J. C. Martin, *ibid.*, 85, 3142 (1963)
 b) C. Walling, A. L. Rieger and D. D. Tanner, *ibid.*, 85, 3129 (1963)
- 5) a) H. Sakurai and A. Hosomi, *ibid.*, 89, 459 (1967)
 b) C. Walling and J. A. McGuinness, *ibid.*, 91, 2053 (1969)
- 6) E. S. Huyser, *ibid.*, 82, 394 (1960)
- 7) W. A. Pryor, J. T. Echols and K. Smith, *ibid.*, 88, 1189 (1966)
- 8) W. A. Pryor, U. Tonellato, D. L. Fuller and S. Jumonville, *J. Org. Chem.*, 34, 2018 (1969)
- 9) R. S. Neale and E. Gross, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6579 (1967)
- 10) a) K. H. Lee, *Tetrahedron*, 25, 4363 (1969)
 b) G. A. Russell and R. C. Williamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 6579 (1967)
 c) K. H. Lee and T. O. Teo, *J. C. S. Perkin II*, 1973, 689
- 11) M. Charton, *J. Org. Chem.*, 34, 278 (1969)
- 12) M. Charton, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 619 (1969)
- 13) M. Charton, *ibid.*, 91, 624 (1969)

- 14) S. S. Friedrich, L. J. Andrews and R. M. Keefer,
J. Org. Chem., **35**, 944 (1970)
- 15) M. Charton, *ibid.*, **36**, 266 (1971)
- 16) N. Nakagawa and G. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 143 (1961)
- 17) a) S. S. Friedrich, E. C. Friedrich, L. J. Andrews and R. M. Keefer, *J. Org. Chem.*, **34**, 900 (1969)
- b) R. E. Lovins, L. J. Andrews and R. M. Keefer, *ibid.*, **29**, 1616 (1964)
- 18) G. A. Russell and Y. R. Vinson, *ibid.*, **31**, 1994 (1966)
- 19) L. I. Peterson, *Tetrahedron Letters*, 1727 (1966)

Hydrogen Atom Abstraction from Substituted Toluenes by Nitrogen Dioxide in Carbon Tetrachloride

by Tadao Yoshida, Takeshige Wakabayashi
and Keiho Namba

The relative reactivities of a variety of *ortho*-, *meta*-, *para*-, and *alpha*-substituted toluenes with nitrogen dioxide in carbon tetrachloride at 90° have been determined by competition and kinetic experiments. For the *meta*- and *para*-substituted toluenes, a polar effect ($\rho = -1.34$) was shown to be correlated by the Hammett equation with the σ^+ constants and was similar for the reaction in benzene solution. The relative reactivities of toluenes bearing *ortho*-substituents are somewhat less than *para*-isomers. The reactivities of *alpha*-substituted toluene derivatives ($C_6H_5CH_2X$) show a reasonable good $\sigma\rho$ correlation using the σ_p^+ values of the substituents X; the ρ value is substantially more negative (-2.15) than that observed for the reaction of ring-substituted toluenes under similar conditions.

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