1,3-ジフルオール-4,6-ジニトロベンゼンの 1 次置換生成物の

合成と残存フッ素の反応性†

(昭和 39 年 9 月 4 日 受理)

松井 弘次・添田 美信・大田黒国彦・黒田 敏男*

1,3-ジフルオール-4,6-ジニトロベンゼン(I)と炭酸水素ナトリウム、メタノール-炭酸水素ナトリウム混合物、フェノール類、アンモニア、種々の脂肪族および芳香族アミン類などとの反応によって $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_2\text{(F)}_2\text{-X}$ (II) ($\text{X}=\text{-OH}$, -OCH_3 , -OAr , -NH_2 , -NHR , -NHAr など) なる一般式であらわされる一連の 1 次置換生成物を合成した。

得られた (II) 型化合物とアンモニアとの反応をジオキサン: 水 (95: 5) 中, 20°C で行ない, 速度定数を求めて置換基 X と活性フッ素の反応性との関係を明らかにした。

活性フッ素の反応性は X の種類により

の順に低下し, (II)', (II)'' 系列においてフッ素の反応性は置換基 Z によって規則的に変化し, 反応速度と Z の間にハメット則が成り立つ。Z の影響は (II)'' 型の方が (II)' 型より大であるが, いずれも置換基が活性フッ素と同一ベンゼン核に結合している場合に比べて著しく小であった。

1 緒 言

-NO_2 , $\text{-SO}_2\text{R}$, -COR , -CN などの原子団で活性化された芳香族ハロゲン化合物のハロゲンは求核試薬により容易に置換される。このような活性ハロゲン原子を 2 個以上有する芳香族化合物, たとえば一般式 (I) の化合物は塩化シアヌルあるいはジハロゲン-*s*-トリアジン型誘導体と同様に, 1 個の活性ハロゲンが電子供与基で置換すると残りのハロゲンの反応性は低下し, 第 1 段置換反応にくらべて第 2 段置換反応の進行はおそく, 置換反応は全体として段階的に進む。

このような性質は活性ハロゲン原子を 2 個あるいはそれ以上有する芳香族化合物に共通したものであって, この一連の反応における各段階の求核試薬を式 (i) に示すように適宜変えることにより, 多種類の誘導体の合成が可能だけでなく, 活性ハロゲンを残存する 1 次置換生成物, たとえば反応性染料の合成¹⁾ を容易に行なうことができる。

このような意味で, 著者らは多活性ハロゲン芳香族化合物の利用に関する研究の一環として, 特にフッ素を活性ハロゲンとする化合物についての基礎資料をうるため, (1) 1,3-ジフルオール-4,

6-ジニトロベンゼン (IV) と種々の求核試薬との 1 次置換生成物 (V) の合成を行ない, (2) 第 1 段置換反応でベンゼン環に導入された置換基 X と残存フッ素の反応性との関係を, 特に X が置換基 Z を有する $\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-Z}$ および $\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-Z}$ 型の基の場合について明らかにせんとした。

(IV) と求核試薬による 1 次置換生成物の合成については, 既にアンモニア²⁾, アミノ酸³⁾, 芳香族アミン¹⁾ との反応について記載があるが, アルコール類との反応, フェノール類との反応あるいはアルカリとの反応などについては明らかでない。また, ナトリウムメチレートとの反応では 2 個の活性フッ素が共に置換されて, ジニトロレゾルシンのジメチルエーテルが得られている²⁾。

フッ素化合物と比較してその反応性が著しく低く, 従って, (IV) の場合の参考とはなり難いが, 対応したジクロル誘導体 (IV)' からの 1 次置換生成物の合成については, (IV)' とヒドラジン^{4,a,b)}, ナトリウムアジド⁵⁾, アンモニア^{7b)}, 脂肪族アミン^{4b,6,9)}, アニリン^{7b)}, フェノール⁹⁾, チオフェノール^{7a)}, ナトリウムメチラー

2) F. Swarts, *Rec. trav. chim.* 35, 154 (1915).3) H. Zahn, *Angew. chem.* 67, 561 (1955).4) a) R. S. Kapil, S. S. Joshi, *J. Indian chem. Soc.* 36, 417 (1959); b) W. Borsche, *Ber.* 54, 669 (1921).5) J. H. Boyer, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 82, 2213 (1960).6) P. F. Rossi, G. Guasco, *Ann. chim. (Rome)* 50, 939 (1960).7) a) A. Mangini, G. Mazzanti, *Chem. Abst.* 59, 6220 (1963); b) R. Nietzki, A. Schedler, *Ber.* 30, 1666 (1897).8) A. F. Holleman, A. J. den Hollander, *Rec. trav. chim.* 39, 435 (1920).9) W. Borsche, *Ber.* 50, 1339 (1917).

† 本報を「ハロベンゼン核を有する反応性染料(第 7 報)」とする。

* Koji MATSUI, Yoshinobu SOEDA, Kunihiro OTAGURO, Toshio KURODA 群馬大学工学部 合成化学科: 桐生市天神町。

1) 松井ら, 工化 67, 97 (1964).

ト^{8,9)}などとの反応や、(N)'の酢酸ナトリウム⁹⁾あるいは炭酸ナトリウム¹⁰⁾処理による3-クロル-4,6-ジニトロフェノールの合成についての記載が既にある。

第1段置換反応でベンゼン環に導入された置換基Xと残存する活性ハロゲンの反応性との関係については、(V)型化合物の場合未検討であるが、(V)'型化合物の場合既に二、三の検討が行なわれている。

すなわち、(V)'とナトリウムメチラートとの反応で、(V)'における活性塩素の反応性は置換基Xについて

の順に減少し、これらの置換基と反応速度との間に Hammett 則は成立しない¹²⁾。

また、Xが置換基Zを有する-NH- $\langle \text{---} \rangle$ -Z- $\langle \text{---} \rangle$ -O- $\langle \text{---} \rangle$ -Z- $\langle \text{---} \rangle$ の場合について置換基Zと

活性ハロゲンの反応性との関係は(V)'型の化合物の場合についても明らかでない。

2 1 次置換生成物の合成

前記のように、(N)の活性フッ素の反応性に対応した塩素化合物(N)'の活性塩素の反応性にくらべて著しく高く、(N)の置換反応は(N)'にくらべはるかに温和な条件で進行し、(N)の第1段置換反応はほぼ塩化シアヌルの第1段置換反応でとられるのと同様な条件で行なうことができる。

一般に、複数個の反応性の高い活性ハロゲン原子を有する化合物と求核試薬との置換反応では、すべてのハロゲン原子の置換生成物が得られるため部分的置換生成物を得るのは反応条件選定の上で困難である。いうまでもなく、部分的置換生成物を得るためには反応が段階的に進行しなければならないが、第1段置換反応で導入される置換基として、一般に、アミノ基あるいは置換アミノ基はアルコキシ基あるいはアリロオキシ基にくらべて残存フッ素の反応性に及ぼす不活性効果が大きく、このため(N)とアミンからは(N)とアルコールあるいはフェノールなどの場合とくらべ1次置換生成物を高収率、高純度で得やすい。

2.1 3-フルオール-4,6-ジニトロフェノール

3-フルオール-4,6-ジニトロフェノールは(N)を炭酸水素ナトリウム水溶液と室温付近の温度でかきまぜることにより、そのナトリウム塩溶液として得られる。この場合、過剰のアルカリを用いても長時間加熱せぬ限り第2段置換反応の進行は僅かで、目的物の収率は良好である。

2.2 低級アルコールとの反応生成物

低級アルコールも炭酸水素ナトリウムの存在で(N)と反応し、

表1 NO₂- $\langle \text{---} \rangle$ -X 型化合物

X	収率 (%)	再結溶媒	精製物 (mp, °C)	分析値 (%)
1 -OH	94	ベンゼン+リグロイン	82~3 ^{a)}	C { f 35.53 c 35.64 } H { f 1.46 c 1.49 }
2 -OCH ₃	94	ベンゼン+リグロイン	98.5~9.0 ^{b)}	C { f 38.40 c 38.90 } H { f 2.46 c 2.31 }
3 -O- $\langle \text{---} \rangle$	94	ベンゼン+リグロイン	96~6.5	C { f 51.53 c 51.80 } H { f 2.51 c 2.54 }
4 -O- $\langle \text{---} \rangle$ -CH ₃	91	ベンゼン	103~3.5	C { f 53.72 c 53.43 } H { f 3.16 c 3.10 }
5 -O- $\langle \text{---} \rangle$ -Cl	94	ベンゼン	125.5~6.5	C { f 46.40 c 46.10 } H { f 1.97 c 1.94 }
6 -O- $\langle \text{---} \rangle$ -NO ₂	96	ベンゼン	140~1	C { f 44.83 c 44.59 } H { f 1.54 c 1.87 }
7 -NH ₂	93	エタノール	187~8 ^{c)}	C { f 36.25 c 35.83 } H { f 2.28 c 2.00 }
8 -NHCH ₃	99	アセトン+水	149~50	C { f 38.82 c 39.07 } H { f 2.56 c 2.79 }
9 -N(C ₂ H ₅) ₂	90	ベンゼン+リグロイン	117.5~8.5	C { f 46.93 c 46.69 } H { f 4.63 c 4.67 }
10 -NH- $\langle \text{---} \rangle$	98	ベンゼン+リグロイン	166~7	C { f 52.06 c 51.99 } H { f 3.28 c 2.91 }
11 -NH- $\langle \text{---} \rangle$ -CH ₃	99	ベンゼン	161~1.5	C { f 53.52 c 53.61 } H { f 3.69 c 3.44 }
12 -NH- $\langle \text{---} \rangle$ -OCH ₃	99	ベンゼン	158~8.5	C { f 50.67 c 50.81 } H { f 3.41 c 3.26 }
13 -NH- $\langle \text{---} \rangle$ -Cl	98	ベンゼン+リグロイン	178.5~9.5	C { f 45.81 c 46.15 } H { f 2.01 c 2.24 }
14 -NH- $\langle \text{---} \rangle$ -NO ₂	88	アセトン	200~200.5	C { f 44.06 c 44.72 } H { f 2.19 c 2.17 }

a) H. H. Hodgson, J. Nixon, *J. Chem. Soc.* 1928, 1879, mp 80°C

b) H. H. Hodgson, J. Nixon, *J. Chem. Soc.* 1941, 793, mp 99°C

c) F. Swarts, *Rec. trav. chim.*, 35, 154 (1915), mp 186.6°C

たとえば、(N)のメタノール溶液に当量の粉末状炭酸水素ナトリウムを加えて加温することによりメタノールとの反応生成物が得られる。

2.3 フェノール類との反応生成物

(N)のアセトンあるいはベンゼン溶液と当量のナトリウムフェノラート水溶液を室温でかきまぜて目的物を得ることができる。

2.4 アミン類との反応生成物

脂肪族低級アミンとの反応生成物は、(N)のアセトン溶液に氷冷下2当量のアミン水溶液を加えることにより、また芳香族アミンとの反応生成物は、(N)のアセトン溶液に氷冷下当量のアミンのアセトン溶液を加え、生成する酸を炭酸ナトリウム水溶液を以て中和する方法により得ることができる。

このようにして得た1次置換生成物の収率、融点、再結晶溶媒および分析値などをまとめて表1に示す。

3 1 次置換生成物の反応性

3.1 1 次置換生成物における置換基と活性フッ素の反応性との関係

上に述べた1次置換生成物の残存フッ素はいずれも求核試薬によって容易に置換される。たとえば、水酸化アルカリによりフェノール誘導体となり、アルコール、フェノラート類によってエーテル誘導体を、また、アンモニアや各種の第一、第二アミンによってジニトロアニリン誘導体を、ヒドロラジンによって種々のフェニルヒドラジン誘導体を与える。

(V)の活性フッ素の反応性が置換基Xに依存することはいうまでもない。よって、Xの化学構造と活性フッ素の反応性との関係を明らかにするため、種々の(V)型化合物についてアンモニアとの反応速度をジオキサン：水（容量で95：5）中、(V)についてほぼ0.02 mol/l、アンモニアについてほぼ0.04 mol/lの濃度、20°Cで測定し、Xとそれぞれの速度定数との関係を求めた。

(V)とアンモニアとの反応は、ジオキサン-水混合溶媒中で容

10) H. H. Hodgson, F. H. Moore, *J. Chem. Soc.* 127, 1601 (1925).

11) M. Liveris, et al., *Chem. & Ind.* 1952, 1222 (1952).

12) M. Liveris, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3375 (1956).

表2 NH_2 - NO_2 - C_6H_3 -X 型化合物

X	収率 (%)	粗生成物 (mp, °C)	再結溶媒	精製物 (mp, °C)	分 析 値 (%)
1 -OCH ₃	95	187~90	ベンゼン	207~8	C { f 39.57 c 39.44 } H { f 3.26 c 3.31 }
2 -O-C ₆ H ₅	94	143~4	ベンゼン	167~8	C { f 52.95 c 52.37 } H { f 3.29 c 3.30 }
3 -O-C ₆ H ₄ -CH ₃	定量的	170~2	アセトン	176~7	C { f 54.02 c 53.98 } H { f 4.00 c 3.83 }
4 -O-C ₆ H ₄ -Cl	定量的	205~6	アセトン	212~3	C { f 46.92 c 46.54 } H { f 2.71 c 2.60 }
5 -O-C ₆ H ₄ -NO ₂	94	—	ジオキサン	285~7	C { f 44.50 c 45.01 } H { f 2.46 c 2.52 }
6 -NH ₂	81	300<	ジオキサン	300< ^{a)}	C { f 35.99 c 36.37 } H { f 2.98 c 3.05 }
7 -NHCH ₃	定量的	211~4	ジオキサン	222~4	C { f 39.77 c 39.62 } H { f 3.86 c 3.80 }
8 -N(C ₂ H ₅) ₂	98	107~9	ベンゼン リグロイン	111~2	C { f 47.63 c 47.24 } H { f 5.38 c 5.55 }
9 -NH-C ₆ H ₄ -CH ₃	定量的	201~4	ジオキサン	211~2	C { f 52.70 c 52.55 } H { f 3.79 c 3.68 }
10 -NH-C ₆ H ₄ -CH ₃	定量的	255~7	ジオキサン	264~5	C { f 54.20 c 54.16 } H { f 4.63 c 4.20 }
11 -NH-C ₆ H ₄ -OCH ₃	定量的	210~13	ジオキサン	223~4	C { f 51.91 c 51.31 } H { f 4.14 c 3.98 }
12 -NH-C ₆ H ₄ -Cl	定量的	262~5	ジオキサン	275~6	C { f 46.90 c 46.68 } H { f 2.75 c 2.92 }
13 -NH-C ₆ H ₄ -NO ₂	定量的	291~4	ジオキサン	294~5	C { f 45.57 c 45.15 } H { f 2.66 c 2.84 }

a) R. Nietzki, A. Schedler, Ber. 30, 1667 (1897) mp 300°C

易,円滑に進み,速度測定とはほぼ同様な条件での反応でいずれの場合も高収率,高純度で目的物が得られた。

このようにして得られた粗生成物の収率,融点,再結晶溶媒,精製物の融点,分析値などをまとめて表2に示す。

表3 F - NO_2 - C_6H_3 -OCH₃ とアンモニアとの反応速度

ジオキサン:水 (95:5) 中, 20°C

化合物 (2)=0.02002 mol/l, アンモニア=0.04244 mol/l

時 間 (min)	反応量 (x) (mol/l)	k × 10 (l·mol ⁻¹ ·min ⁻¹)
15.80	0.002622	2.23
30.37	0.004172	2.02
40.58	0.005302	2.08
50.18	0.006178	2.07
60.72	0.006924	2.02
71.48	0.007764	2.05
81.48	0.008384	2.04
90.23	0.008912	2.05

表4 F - NO_2 - C_6H_3 -X 型化合物とアンモニアとの反応の速度定数

ジオキサン:水 (95:5) 中, 20°C

10 k at 20°C (l·mol⁻¹·min⁻¹)

SRF at 20°C

X	10 k at 20°C (l·mol ⁻¹ ·min ⁻¹)	SRF at 20°C
1 H	7.00	1.00
2 F	129	9.20
3 -OCH ₃	2.09	0.298
4 -O-C ₆ H ₅	5.54	0.791
5 -O-C ₆ H ₄ -CH ₃	4.92	0.702
6 -O-C ₆ H ₄ -Cl	8.39	1.20
7 -O-C ₆ H ₄ -NO ₂	22.5	3.21
8 -NH ₂	0.128	0.0183
9 -NHCH ₃	0.261	0.0373
10 -N(C ₂ H ₅) ₂	0.194	0.0277
11 -NH-C ₆ H ₄ -CH ₃	0.766	0.109
12 -NH-C ₆ H ₄ -OCH ₃	0.604	0.0863
13 -NH-C ₆ H ₄ -Cl	0.503	0.0718
14 -NH-C ₆ H ₄ -NO ₂	0.998	0.143
15 -NH-C ₆ H ₄ -NO ₂	3.46	0.494

反応速度の測定は次のように行なった。すなわち,一定量の反応液を抜きとり,これを水冷した一定過剰量の塩酸中に注入して反応の進行を停止させ,過剰の塩酸をメチルレッドを指示薬とし水酸化ナトリウム水溶液で逆滴定して反応量を求め,次の2次速度式によって速度定数を算出した。

$$k = 2.303/t(b-2a) \cdot \log a(b-2x)/b(a-x)$$

a=(V)の初濃度, b=アンモニアの初濃度, x=反応量

いずれの場合も,反応率がほぼ15~60%の間で速度定数kは±5%の範囲で一致した値となる。その一例を表3に示した。

このようにして得たkの4~6回の測定の平均値をとり,置換基速度係数(SRF)とともに表4に示した。なお,3-フルオル-4,6-ジニトロフェノールの場合

合反応の進行は極めておそく,このため速度定数は算出しなかった。

表4から(V)型化合物の活性フッ素の対アンモニア反応性は置換基Xについて

の順に低下し,予期されるように一般にXが電子吸引的な程反応は速やかで,Xが電子供与的な程反応の進行はおそい。

図1 F - NO_2 - C_6H_3 -X 型化合物のフッ素の反応性と置換基Xの関係

タテ軸は速度定数の対数, ヨコ軸は置換基Xの σ_{meta}

なお、3-フルオール-4,6-ジニトロフェノールの場合、反応の進行がおそいのは、フェノール性水酸基がイオン化してアニオンとして存在するため、環の電子密度を高め同時にニトロ基との共役でニトロ基の活性化効果を低下させるためと考えられる。

いま、試みに (V) の置換基 X の σ_{meta} とそれぞれの速度定数の対数をプロットして図 1 に示す。

各点はバラバラで直線にのらないことは一見して明らかである。同様な置換基 X と反応速度との間に Hammett の式が成り立たないことは、対応した塩素化合物 (V)' とナトリウムメチラートとの反応について既に認められており¹²⁾、(V) 型化合物においても (V)' 型化合物の場合同様、X とニトロ基の共役、X と隣接ニトロ基との立体障害などのため Hammett プロットの直線性が乱されるのであろうと考えられる。

3・2 ジフェニルエーテルおよびフェニルアミン型誘導体における置換基と活性フッ素の反応性との関係

(V) がジフェニルエーテル (VI) 型あるいはジフェニルアミン (VII) 型の場合も表 3 から明かなように、置換基 Z により活性フッ素の反応性は規則的に変化し、Z が電子吸引的である程フッ素の反応性は高く、電子供与的な程反応性は低い。

すなわち、Z について (VI) の場合 $-\text{NO}_2 > -\text{Cl} > -\text{H} > -\text{CH}_3$ 、(VII) の場合 $-\text{NO}_2 > -\text{Cl} > -\text{H} > -\text{CH}_3 > -\text{OCH}_3$ の順にフッ素の反応性は低下する。

いま、(VI)、(VII) のそれぞれについて速度定数の対数を置換基 Z の σ_{para} に対してプロットし、これを図 2、3 に示す。

図から明かなように、いずれの場合も $\log k$ と σ_{para} の間には規則的な関係が成り立ち、各点はほぼ直線上にのる。

同様な関係は既に 2,4-ジクロール-6-アリルアミノ-5-トリアジン型化合物とアニリンとの反応についても認められている¹³⁾。

いま、上記それぞれの場合の直線の傾斜を最少自乗法によって求めると、(VI) の場合 $\rho = 0.722$ 、(VII) の場合 $\rho = 0.789$ となり、(VII) 型化合物の反応定数の方が大であることが認められる。いま、(VI) 型化合物を例にとり、これを (VI)' に示すように A、B の二つの部分に分けて考えてみる。

図 2 NO_2 - F - NO_2 -O- C_6H_4 -Z 型化合物のフッ素の反応性と置換基 Z の関係

タテ軸は速度定数の対数、ヨコ軸は置換基 Z の σ_{para}

図 3 NO_2 - F - NO_2 -NH- C_6H_4 -Z 型化合物のフッ素の反応性と置換基 Z の関係

タテ軸は速度定数の対数、ヨコ軸は置換基 Z の σ_{para}

式 (VI)' で明かなように、A の部分は B 部分の置換基 Z のいかんにかかわらず一定であり、他方、B はパラ型のベンゼン二置換体で、Z の電気的影響は中心原子である酸素を通して反応位置に伝達される。すなわち、(VI)' は原子団 A を反応基とし、これと置換基 Z を有するパラ型のベンゼン二置換体とみることができ、この意味で (VI) 型化合物において、置換基 Z と活性フッ素の反応性との間に通常のベンゼン型化合物におけるのと同様に Hammett 則が成り立つものと解され、同様な関係は (VII) 型化合物についても成り立つものと考えられる。

既に、3・1 で (V) 型化合物における置換基 X と反応速度との間には Hammett 則が成り立たぬことを述べたが、図 1 と図 2 あるいは 3 との比較により、X の活性フッ素の反応性に及ぼす影響は、Z のそれにくらべてはるかに大きいことが認められる。すなわち、ジフェニルエーテル、ジフェニルアミン型化合物における置換基 Z は、該置換基が結合していない方のベンゼン核にある活性フッ素の反応性にも規則的な影響を与えるが、その影響はフッ素と該置換基が同じベンゼン核に存在する場合にくらべて著しく小さく、これは前二者の場合の置換基の電気的効果の反応位置への伝達が後者の場合程効果的でないためと考えられる。

また、(VI) にくらべて (VII) の場合の ρ はやや大きい、いずれの場合も扱った反応は同じであって、 ρ の相違は (VI)、(VII) における Z の電気的効果の反応位置への伝達しやすさの相違によると考えられる。反応定数と置換基の電気的効果の伝達しやすさとの関係については、既に Jaffé ら¹⁴⁾ が、中心原子がそれぞれ B、C、As、P である種々のベンゼン系の酸の解離恒数を種々の置換基を有する場合について求め、反応定数と中心原子の分極率との

13) 松井ら、有機合成化学 18, 184 (1960)。

14) H. H. Jaffé, et al., J. Am. Chem. Soc. 75, 2209 (1953)。

間に平行関係のあることを認めた。

(Ⅴ)型化合物と(Ⅶ)型化合物は、中心原子(Ⅴの場合は酸素、Ⅶの場合は窒素)が異なるにすぎず、これらの場合にも中心原子の分極率と反応定数との間に、上記のベンゼン系の種々の酸の場合と類似な関係が成り立つことと推察される。

一般に、酸素に比して窒素の方が電気的効果を伝えやすいことはよく知られているが、いま、酸素と窒素について分極率と密接な関係にある原子屈折の値を記すと、

Ph-O-Ph の場合の $O=2.84$ (過超値 $\Delta[R_O]$ —脂肪族化合物の場合の値との差— $+1.20$)

Ph-N(R)-Ph の場合の $N=5.23$ (過超値 $\Delta[R_N]=+2.42$)

(Ph=フェニル基, R=アルキル基)

(いずれも Ha について, ml/mol) となり¹⁵⁾、屈折値、過超値共に窒素の方が大であり、従って、(Ⅴ)型化合物に比して(Ⅶ)型化合物の方が置換基の電気的効果を反応位置に伝えやすく、このため(Ⅶ)型化合物の反応定数の方が大きくなるのであろう。

4 実 験

4.1 1次置換生成物の合成

4.1.1 3-フルオール-4,6-ジニトロフェノール 1,3-ジフルオール 4,6-ジニトロベンゼン (Ⅳ) 20.4 g (1/10 mol), 炭酸水素ナトリウム 16.8 g (2/10 mol), 水 160 ml を 45~50°C で約7時間かきまぜ、少量の未変化物をこし取り、ロ液を塩酸々性とし析出した沈殿をロ別、水洗、乾燥して mp 78~80°C の粗生成物 19.0 g (収率 94%) を得た。ベンゼン+リグロインから再結晶して mp 82~83°C, 文献値¹⁶⁾ mp 80°C。

4.1.2 3-フルオール-4,6-ジニトロアニソール (Ⅳ) 20.4 g, メタノール 140 g, 炭酸水素ナトリウム 8.4 g (1/10 mol) を室温で炭酸ガスの発生がほとんど止むまでかきまぜ、後還流下 1.5 時間加熱し、反応混合物を氷水 500 g 中に注入して析出した結晶をロ別、水洗、乾燥して mp 92.5~95°C の粗生成物 20.3 g (収率 94%) を得た。ベンゼン+リグロインから再結晶して mp 98.5~99°C, 文献値¹⁷⁾ mp 99°C。

4.1.3 フェノール類との反応生成物 (Ⅳ) 6.1 g (3/100 mol) を 20 ml のアセトンに溶解し、0~5°C ではげしくかきまぜながらこれに 2.8 g (3/100 mol) の石炭酸、1 N の水酸化ナトリウム

溶液 30 ml よりなる溶液を 30 分間に加え、更に 3 時間かきまぜた後、反応混合物を氷水 300 g 中に注入、析出した結晶をロ別、水洗、乾燥して mp 95~96°C の粗生成物 7.8 g (収率 94%) を得た。ベンゼン+リグロインから再結晶して mp 96~96.5°C。

他のフェノール誘導体についても同様に行なった。

4.1.4 アミン類との反応生成物 (Ⅳ) 6.1 g を 50 ml のアセトンに溶解し、0~5°C ではげしくかきまぜながら 0.5 N のメチルアミン水溶液 120 ml (メチルアミン 6/100 mol) を 2.5 時間で滴下し、一夜間かきまぜた後、氷水 200 g 中に反応混合物を注入し、析出した結晶をロ別、水洗、乾燥して mp 148~150°C の粗生成物 6.4 g (収率 99%) を得た。アセトン+水から再結晶して、mp 149~150°C。他の低級脂肪族アミンについても上記同様な方法により、また、芳香族アミンとは既述の方法¹⁾によって目的物を得た。

4.2 反応速度の測定

溶媒に用いたジオキサンは市販品をウィドマー分留器を用いて分留後常法¹⁸⁾によって精製し、ナトリウムを加え再びウィドマー分留器を用いて蒸留した。

アンモニア、塩酸、水酸化ナトリウムなどは市販品の分析用試薬をそのまま用いた。

反応速度の測定は(Ⅴ)型化合物ほぼ 1/1000 mol を精秤して頸長、共栓のフラスコにとり、これに恒温槽 ($20 \pm 0.05^\circ\text{C}$) 中で恒温にしたジオキサン: 水 = 95 : 5 (容量で) よりなる混合溶媒 45 ml を加えて溶解させ、これに予め恒温にした 0.4~0.5 N のアンモニアジオキサン-水溶液 (ジオキサン: 水 = 95 : 5) 5 ml を加え、その半量が入った時をもって反応開始時とした。反応開始後適当な時間毎に反応液 5 ml を抜きとり、N/50 の塩酸 10 ml 中に注入し、メチルレッドを指示薬とし水酸化ナトリウム N/50 溶液を用い逆滴定して反応量を算出した。

4.3 アンモニアとの2次置換生成物

(Ⅴ)型化合物 1/200 mol を 50 ml のジオキサンに溶解し、1 N のアンモニア水溶液 20 ml (1/50 mol) を加え、室温に 2~3 日間放置後反応混合物を 200 g の氷水中に注入し、析出した結晶をロ別、水洗、乾燥後再結晶法により精製した。

(昭和 39 年 4 月、日本化学会第 17 年会で講演)

本研究は研究費の大部分を文部省科学研究費により、また、材料の一部を三菱化成工業(株)より頂き、本学部日野原氏の御教示を頂いた。あわせて謝意を表する。

15) C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* (1953) p.127, Cornell Univ. Press., Ithaca, N. Y.

16) H. H. Hodgson, J. Nixon, *J. Chem. Soc.* 1928, 1879.

17) H. H. Hodgson, J. Nixon, *ibid.* 1941, 793.

18) 桑田勉, 溶剤, 丸善 (1940) p.246.