(日本化学会誌, 1979, (7), p. 896~900)

4-(*m*-または *p*-置換フェニルアゾ)-1-ナフトール類の酸触媒 エーテル化反応の速度論的研究

(1978 年 10 月 24 日 受理)

伊藤 和夫*・古家 義朗**・辻 久美子*

4-(フェニルアゾ)-1-ナフトールとそのケト形のケト-エノール互変異性体〔I〕およびその誘導体は酸触媒 (硫酸, 0.01~0.05 mol/l) の存在で溶媒メタノールによって容易に 1-メトキシ-4-フェニルアゾナフタレンおよびその誘導体を生成する。この反応を可視分光光度法で追跡した。反応は不可逆反応であり, 速度式は次式で与えられる。

$$\text{Rate} = kC_{\text{I}}$$

Hammett プロットは電子供与基側と求引基側では別の直線を与え, ρ 値はそれぞれ 2.58 および 0.40 であった。同様な現象は等速関係のプロットにもみられ, β 値はそれぞれ前者で 430 K, 後者では 396 K であった。また, 前者ではエノール形が, 後者ではケト形が有利であるという報告もある⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾。したがって, ケト形の多い方が速度が大きい。

可能な機構としては, つぎのように考えられる。すなわち, 電子供与基をもつ場合は, プロトン化体 (I) にアルコールが付加する段階が速度支配であり, 電子求引基をもつものでは, (I) へのメタノール付加体からのプロトン脱離と脱水の段階が速度を支配する。

1 緒 言

ケト-エノール互変異性構造をもつ α -ニトロソフェノールは酸の存在でメタノールによって容易にエーテル化されることはよく知られている¹⁾。その速度論的検討はすでに報告した²⁾³⁾。また, アセト酢酸エチルもそのエタノール溶液に -10°C で乾燥塩化水素を通じると容易にエーテル化される⁴⁾⁵⁾。このように容易にエーテル化されるのはケト-エノール互変異性体の一般の特徴と考えられるので, ケト-エノール互変異性構造をもつ化合物の一つである 4-(フェニルアゾ)-1-ナフトール〔I〕およびその誘導体を硫酸触媒 (0.01~0.05 mol/l) の存在下でメタノールと反応させたところ, 室温付近で容易に反応して 1-メトキシ-4-フェニルアゾナフタレンおよびその誘導体を与えた。そこで, この反応の速度を可視分光光度法で追跡して, その反応機構を検討し, 若干の知見を得たので報告する。

2 実 験

2.1 原 料

〔I〕およびその *m*- または *p*-置換体は, 相当する *m*- または

p-置換ベンゼンジアゾニウムクロリドと 1-ナフトールとのカップリングによって調製し, ベンゼン, エタノールおよびエタノールとアセトンから再結晶した。

〔I〕およびその *m*- または *p*-置換体のメチルエーテルは, これらの塩酸塩をアルコール性水酸化アルカリ中硫酸ジメチルで処理して調製した。

2.2 生成物の確認

精製した〔I〕約 500 mg をメタノール約 200 ml に溶かし, 触媒量の硫酸を加えて 40°C に 30 分間たもったのち, 氷水にかけ析出物を吸引濾過のち乾燥した。このものの TLC (展開溶媒, ヘキサン: 酢酸エチル = 10:1 v/v) は, 未反応の〔I〕と生成物メチルエーテルに該当する二つのスポットのみを与えた。反応混合物を活性アルミナカラムを用いてベンゼンで溶出分離して生成物を得た。1-メトキシ-4-フェニルアゾナフタレン: mp $78\sim 80^{\circ}\text{C}$, 収量 130 mg。

誘導体についてもそれぞれ相当するメチルエーテルのみを生成する。

2.3 分 析 法

測定は Hitachi Spectrophotometer model 124 を用いて, 既報²⁾³⁾に準じて行なった。誤差は 1% 以下であり, 実際の反応もこの検量線からはずれないのでエーテル化反応のみが生じていることが明白であり, この方法で速度追跡が可能である。

2.4 速度測定の代表例

1.11×10^{-3} mol/l の〔I〕のメタノール溶液 9 ml に 40°C で 0.5

* 第一薬科大学製薬学科, 815 福岡市南区高宮玉川

** 熊本大学工学部工業化学科, 860 熊本市黒髪

1) A. Schors, A. Kraaijeveld, E. Havinga, *Rec. Trav. Chim.*, **74**, 1256(1955).

2) Y. Furuya, D. Morikawa, K. Itoho, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 1425(1967).

3) Y. Furuya, I. Urasaki, K. Itoho, A. Takashima, *ibid.*, **42**, 1922(1969).

4) R. S. Curtiss, *Am. Chem. J.*, **17**, 435(1895).

5) Y. Furuya, I. Urasaki, K. Itoho, S. Miyazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 1769(1969).

Table 1 Syntheses of [1] and its derivatives

R	mp ^{a)} (°C)	Elemental analysis						Ref.
		Found(%)			Calcd. (%)			
		C	H	N	C	H	N	
<i>p</i> -MeO	167~168(167~168)							6)
<i>p</i> -Me	207~208(207.5~208.5)							6)
<i>m</i> -Me	201~202(198~199)							6)
H	204~205(205~206)							6)
<i>m</i> -MeO	198~199(187.5~188.5)	73.54	4.95	9.78	73.36	5.07	10.07	6)
<i>p</i> -Cl	239(230~230.5)	68.23	3.85	9.67	67.97	3.92	9.91	6)
<i>m</i> -Cl	232~232.5(220~221.5)	67.74	3.79	9.60	67.97	3.92	9.91	6)
<i>m</i> -NO ₂	245~245.5(242~243)							6)

a) The values in parentheses are cited from the references.

Table 2 Syntheses of 1-methoxy-4-(substituted phenylazo)naphthalenes

Substituents on phenyl	mp ^{a)} (°C)	Elemental analysis						Ref.
		Found(%)			Calcd. (%)			
		C	H	N	C	H	N	
<i>p</i> -MeO	135~136(134)							8)
<i>p</i> -Me	100~101(100~101)							9)
<i>m</i> -Me	75~76	78.58	5.79	10.19	78.23	5.84	10.14	—
H	78~80(78~80)							7)
<i>m</i> -MeO	92.5~93	73.65	5.78	9.83	73.95	5.52	9.58	—
<i>p</i> -Cl	126	69.35	4.87	9.38	68.80	4.42	9.44	—
<i>m</i> -Cl	126~126.5	68.98	4.54	9.21	68.80	4.42	9.44	—
<i>m</i> -NO ₂	141~141.5	66.20	4.56	13.67	66.40	4.26	13.68	—

a) The values in parentheses are cited from the references.

mol/l の硫酸のメタノール溶液 1 ml を加えて反応を開始させた。適当な時間間隔で反応溶液 0.5 ml を採取し、全濃度が 5.0×10^{-3} mol/l になるようにメタノールで希釈し、さらに氷冷して反応を停止させたのち、390, 435 および 470 nm での吸光度を測定し、上記の検量線から反応率を算出した。

3 実験結果および考察

この反応は溶媒メタノールと反応してメチルエーテルと水とを生ずる反応であるから、可逆擬一次反応にしたがうものと考えられる。したがって、[1] およびその誘導体の濃度 (2.5×10^{-4} ~ 2.5×10^{-3} mol/l) に対して大過剰の水が存在すれば、その平衡は反応系側にかたより、反応率は低下するであろう。系には故意に水は加えていないが使用したメタノール中にはすでに 0.395 mol/l の水が含まれていることが Karl-Fisher 法で認められた。そこで、平衡点における反応率を求めるために長時間反応させたが、このように [1] およびその誘導体の濃度に対して大過剰の水が存在しているにもかかわらず、実際の反応は実験誤差の範囲内ではほぼ 100% 進行することがわかった。

たとえば、[1]: 1.0×10^{-3} mol/l, H₂SO₄: 0.05 mol/l, 40°C, 21 時間で 100.9%; *m*-クロロ置換体: 1.0×10^{-3} mol/l, H₂SO₄: 0.025 mol/l, 40°C, 12 時間で 101.4% であった。また、逆反応も 1-メトキシ-4-フェニルアゾナフタレン: 1.0×10^{-3} mol/l, H₂SO₄: 0.05 mol/l, 40°C で直後および 2 時間後ともにその反応率は 0.3% であり、逆反応も事実上進行しないことがわかる。

これらのことから、本反応は不可逆擬一次反応として取り扱う

Fig. 1 The first-order rate plots for the acid-catalyzed etherification of [1] with methanol at 40°C

Initial concn. of [1]: 0.001 mol/l

Initial concn. of H₂SO₄: 0.025 mol/l

ことができる。事実、不可逆一次のプロットは反応率約 60% までよい直線を与えた (図 1)。したがって、本反応の速度式は次式で表わされる。

$$\text{Rate} = kC_{[1]}$$

ここで、 k は見かけの擬一次速度定数を、 $C_{[1]}$ は [1] またはその誘導体の初濃度を表わす。

実験した硫酸濃度範囲では $\log k$ vs. $\log C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ のプロットは、その傾斜 0.94~1.02 ($r=0.999$) の直線を与えた (図 2)。よって

Table 3 Rate data and activation parameters for the etherification of 4-(substituted phenylazo)-1-naphthols
Initial concn. of the substrates: 1×10^{-3} mol/l

Temp. (°C)	$C_{H_2SO_4}$ (mol/l)	$10^4 k (\text{sec}^{-1})$							
		<i>p</i> -MeO	<i>p</i> -Me	<i>m</i> -Me	H	<i>m</i> -MeO	<i>p</i> -Cl	<i>m</i> -Cl	<i>m</i> -NO ₂ ^{a)}
40	0.01	0.119	0.214	0.226	0.436	0.479	0.450	0.597	0.715
40	0.025	0.159	0.368	0.536	1.04	1.25	1.11	1.60	1.77
40	0.05	0.397	0.876	1.11	1.93	2.28	2.18	3.11	3.33
10	0.05	—	—	—	—	—	—	—	0.353
20	0.05	0.0704	0.163	0.466	0.378	0.448	0.435	0.717	0.755
30	0.05	—	—	—	—	—	—	1.60	—
50	0.05	—	—	4.82	—	4.88	4.41	—	—
60	0.05	2.07	3.25	—	8.78	—	—	—	—
$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)		15.7	13.9	13.3	14.9	14.4	14.0	13.6	13.2
$\Delta S^\ddagger$ (e. u.)		-28.6	-32.9	-34.3	-28.1	-29.4	-30.8	-31.4	-32.4

a) It was only done at the initial concentration of 2.5×10^{-4} mol/l.

Fig. 2 The plots of $\log k$ vs. $\log C_{H_2SO_4}$ at 40°C

1: *m*-NO₂ [1], 2: *m*-MeO [1],
3: [1], 4: *m*-Me [1]

$$k = k_0 C_{H_2SO_4}$$

[1]. およびその誘導体の反応温度 40°C, 硫酸濃度 0.01 mol/l, 0.025 mol/l および 0.05 mol/l の場合の k の値と硫酸濃度 0.05 mol/l での活性化パラメーターを示した (表 3)。

置換基効果を図 3 に, 等速関係プロットを図 4 に示した。図 3 から明らかなように, その Hammett プロットは正の ρ 値を与えたが, その値は電子供与基をもつものと, 電子求引基をもつものとは異なっており, それぞれ, +2.58, +0.40 であった。また, 等速関係のプロットもその β 値が, それぞれ 430K, 396K と異なる別個の二直線を与えている。さらに, 電子供与基をもつ

Fig. 3 Hammett plots for the etherification at 40°C
Concn. of H_2SO_4 : 0.025 mol/l

Fig. 4 Isokinetic relationship for the etherification
Concn. of H_2SO_4 : 0.05 mol/l

- 6) H. Shingu, *Sci. Paper Inst. Phys. Chem. (Tokyo)*, 35, 78(1938).
- 7) Th. Zincke, H. Bindewald, *Ber.*, 17, 3027(1884).
- 8) Th. Zincke, F. Ratigen, *ibid.*, 19, 2488(1886).
- 9) G. Charrier, L. Casale, *Gazz. Chim. Ital.*, 44, I, 620 (1914).

- 10) A. Burawoy, A. R. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1953, 1443.
- 11) 番匠吉衛, 有合成, 27, 325(1969).

ものではエノール形⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾が、電子求引基をもつものではケト形⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾が有利である。このことはメタノール溶媒中でも、同様であった。

これらのことから、その反応機構に若干の相違があるものと考えられる。すなわち、電子供与基をもつものではそのエノール形のプロトン化でIを生じ、このプロトン化体の陽性炭素へのメタノール酸素の求核攻撃によって不安定中間体IIが律速生成し、ついで塩基によるプロトン脱離と脱水でメチルエーテルを生ずるものと考えられる。電子求引基をもつものではケト形のプロトン化でIを生じ、ついでメタノール酸素の求核攻撃でIIを生成する。つぎにIIからのプロトン脱離と脱水で生成物であるメチルエーテルが生成する段階が速度を支配すると考えると上記の諸事実を説明できる。

このように基本的には同じ過程(メタノール酸素の求核攻撃)を経て生成物を与えるが、その速度決定段階の相違が Hammett プロットおよび等速関係プロットに表われているものと思われる。なお、[I] およびその誘導体にはシス-トランス異性体が存

在するが、シス形は不安定で室温ですでにトランス形に変換する⁽¹²⁾ので、ここではトランス形のみを考えた。

以上をまとめると、反応機構はつぎのような図式で表わされる。

2) E. Fisher, Y. F. Frei, *J. Chem. Soc.*, 1959, 3159.

本研究の遂行にあたって、実験に協力して下さった小城真須美夫人ならびに宮崎新一氏に感謝いたします。

The Kinetic Studies on Acid-catalyzed Etherification of 4-(*m*- or *p*-Substituted phenylazo)-1-naphthols

Kazuo ITOHO*, Yoshiaki FURUYA** and Kumiko TSUJII*

* Daiichi College of Pharmaceutical Sciences; Minami-ku,
Fukuoka-shi 815 Japan

** Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Kumamoto University; Kurokami, Kumamoto-shi 860 Japan

The 4-(phenylazo)-1-naphthol [I] and its derivatives were easily etherified in the presence of sulfuric acid to form 1-methoxy-4-(phenylazo)naphthalene and its derivatives. The irreversible reactions were traced in terms of visible spectrophotometry. The rate equation was of first-order with respect to [I]. The Hammett plots of derivatives with electron-

releasing group and with electron-attracting group gave two straight lines with slopes $+2.58$ and $+0.40$, respectively. The isokinetic plots gave two straight lines similarly. The β -values were 430K and 396K for electron-releasing and attracting group, respectively.

A probable mechanism, that the rate-determining being the adhesion of methanol on the protonated tautomer (I) in the case of the electron-releasing group and that the rate-determining being the deprotonation from methanol adhesive substance toward (I) and dehydration in the case of the electron-attracting group, was proposed and discussed.