UDC 547.558.507

183. 佐方易忠, 橋本 忠: 有機珪素化合物の合成 (第3報*) *p*-Trimethylsilylphenol
 に対するカチオノイド試薬の反応について

Yasutada Sakata and Tadashi Hashimoto: Synthesis of Organosilicon
 Compounds. III. On the Reaction of *p*-Trimethylsilylphenol with
 Electrophilic Reagents.

(Shizuoka College of Pharmacy**)

In order to examine chemical properties of *p*-trimethylsilylphenol (I), reaction of (I) with several kinds of cationoid reagents was carried out. Application of bromine to (I) affords *p*-bromophenol, while that of benzenediazonium chloride gives 4-hydroxyazobenzene. Nitration of acetate (II) of (I) with acetyl nitrate affords *p*-nitrophenyl acetate and the Friedel-Crafts reaction of the methyl ether (III) of (I) with anhydrous aluminum chloride and acetic anhydride gives *p*-methoxyacetophenone. The Fries rearrangement of (II) results in formation of *o*- and *p*-hydroxyacetophenone. The Reimer-Tiemann reaction of (I) affords 5-trimethylsilylsalicylaldehyde. (I) is decomposed by 10% hydrochloric acid to form phenol but remains unchanged with 10% sodium hydroxide. These experimental results indicate that the cationoid reagents that easily undergo substitution at a position *para* to hydroxyl replaces the trimethylsilyl group in (I) while reagents that undergoes substitution in the *ortho* position does so in (I) without severance of a bond between silicon and the aromatic ring.

(Received December 27, 1958)

p-trimethylsilylphenol^{1,2)} (I) は有機珪素化学の領域においては、重要な基本的物質の一つであつて、これに関する物理化学的研究^{3,4)} はかなり行なわれているが、その化学的性質^{5,6)} は余り知られていない。(I) はその構造上より、これにカチオノイド試薬を作用させた場合、置換の起る位置は、水酸基の *o*- および *p*-位が考えられ、特に水酸基の T 効果と trimethylsilyl 基の I 効果により電子密度の高まつている *p*-位において、カチオノイド試薬は trimethylsilyl 基と置換を行なうことが予想される。かかる見地から、著者等は (I) に対し、数種のカチオノイド試薬を作用させて、その化学的性質を検討した。

1) (I) の臭素化反応: (I) の二硫化炭素溶液に臭素を作用すると *p*-bromophenol が得られる。2) (I) のジアゾカップリング反応: (I) のアルカリ溶液に benzenediazonium chloride を作用させると、4-hydroxyazobenzene が得られる。3) *p*-trimethylsilylphenyl acetate (II) のニトロ化反応: (II) を acetyl nitrate によりニトロ化すると *p*-nitrophenyl acetate が得られる。4) *p*-trimethylsilylanisole⁴⁻⁶⁾ (III) の Friedel-Crafts 反応: (III) に AlCl₃ と無水酢酸を作用すると、*p*-methoxyacetophenone が得られる。5) (II) の Fries 転位反応: (II) に AlCl₃ を作用すると、*o*-hydroxy- (IV) および *p*-hydroxy-acetophenone (V) が、反応温度 45° においては 3:5, 140° においては 2:1 の重量比で得られる。この場合 trimethylsilyl 基のない (IV) が得られることは、7) に示す如く (III) の転位成績体 5-trimethylsilyl-2-hydroxyacetophenone (VI) が中間体として生成し、これが反応の結果発生する塩酸により二次的に分解したと考えれば無理なく説明出来る。phenyl acetate の Fries 転位反応の成績体が、反応温度 25° においては (V), 165° においては (IV) のみであ

* 第2報: 本誌 79, 877(1959).

** Oshika, Shizuoka.

- 1) K.C. Frisch, P.D. Shroff: J. Am. Chem. Soc. **75**, 1249(1953).
- 2) J.L. Speier: *Ibid.* **74**, 1003(1952).
- 3) R.A. Benkeser, H.R. Krysiak: *Ibid.* **75**, 2421(1953); H. Gilman, G.E. Dunn: *Ibid.* **73**, 3404(1951); H. Gilman, F.J. Marshall: *Ibid.* **71**, 2066(1949).
- 4) C. Eaborn: J. Chem. Soc. **1953**, 3148.
- 5) R.A. Benkeser, H.R. Krysiak: J. Am. Chem. Soc. **75**, 4528(1953).
- 6) H. Gilman, J.F. Nobis: *Ibid.* **72**, 2629(1950).

るゝことから (III) が塩酸により一次的に phenyl acetate に分解し、その転位によつて (IV) が生成したものと考える。 (I) は中性およびアルカリ性媒質中においては比較的安定であるが、酸性媒質中においては非常に不安定であり、プロトンにより容易に珪素-芳香環結合が切断される²⁾。すなわち 10% カセイソーダ溶液中 1 時間沸騰しても殆んど変化を受けないが、10% 塩酸溶液中 30 分間沸騰すると、完全に分解して phenol が得られる。この事実は上記の推論を裏付けるものと考えられる。6) (I) の Reimer-Tiemann 反応: (I) のアルカリ溶液に chloroform を作用すると、5-trimethylsilylsalicylaldehyde (VII) bp₂₅ 134~136° と少量の salicylaldehyde (VIII) が得られる。この場合 (VIII) が得られることは、5) において (IV) が生成することと同様に、酸性溶液の水蒸気蒸留の際に (VII) が分解して (VIII) を生成するものと考えられる。

以上の実験より、通常石炭酸に置換反応を行なつた場合、*o*-体より*p*-体の生成比の多いカチオノイド試薬は、*p*-trimethylsilylphenol 類に作用すると、*p*-位において trimethylsilyl 基と置換を行ない、*o*-体の生成比の多いカチオノイド試薬は、珪素-芳香環結合の切断を伴うことなく、*o*-位に置換反応を行なうことが結論され、著者等の予想をある程度支持する結果が得られた。

本研究を遂行するに当り、終始御懇篤なる御指導御鞭撻を賜りました 京都大学 石黒武雄教授、静岡薬科大学 鶴飼学長、同学薬化学教室 林 英作教授に深く感謝の意を表します。元素分析を担当していただいた同学元素分析室 斎藤、嘉本両嬢に厚く御礼申し上げます。

実 験 の 部

***p*-Trimethylsilylphenyl acetate (II)** *p*-trimethylsilylphenol (I) を benzene 溶媒中 Ac₂O により常法通り acetyl 化して bp₂₅ 135~137° (90%) (II) が得られる。C₁₁H₁₆O₂Si (*p*-trimethylsilylphenyl acetate) 計算値 C 63.42, H 7.74, 実験値 C 63.50, H 7.73。

(I) の酸に対する態度 (I) 1 g を 10% HCl 8 cc に投入し、加熱すると油状物質は数分後溶解。30 分間沸騰還流、冷後析出した油状物質を benzene で抽出。乾燥後 benzene を留去、残液を蒸留すれば bp 175~179° の低融点結晶 0.5 g を得。本品の 1-naphthylurethan mp 127~128° (MeOH) は phenol の 1-naphthylurethan

7) A. H. Blatt: Org. Reactions **1**, 342(1953).

mp 127~128° と混融して融点の降下を認めない。

(I) のアルカリに対する態度 (I) 1 g を 10% NaOH 8 cc に投入, 1 時間沸騰還流し, 冷後 dil HCl で中和し析出した油状物質を benzene で抽出。乾燥後 benzene を留去すると, mp 74° の物質 0.7 g を得。本品は (I) と混融して融点の降下を認めない。

(I) の Br 化反応 (I) 2 g を CS₂ 20 cc に溶解し, 氷冷下に Br₂ 2.1 g の CS₂ 10 cc 溶液を徐々に滴下。滴下後 30 分間室温に放置, ついで CS₂ を留去すれば低融点物質 1.8 g (85%) を得。本品の benzoate mp 102~103° (MeOH) は *p*-bromophenol の benzoate mp 102~103° と混融して融点の降下を認めない。

(I) のジアゾカプリング反応 (I) 1.6 g を 20% NaOH 20 cc に投入すると Na 塩析出。これを氷冷し常法にしたがつて aniline 1 g と NaNO₂ 0.7 g より製した diazonium 塩を攪拌下徐々に滴下。滴下後 1 時間放置, dil HCl で中和すると黄色結晶 1.7 g (90%) を得。mp 153~154° (EtOH)。本品は 4-hydroxyazobenzene mp 153~154° と混融して融点の降下を認めない。

(II) のニトロ化反応 (II) 2 g を AcOH 6 cc, Ac₂O 10 cc に溶解, これに HNO₃ (S.G. 1.52) 0.62 g の AcOH 4 cc 溶液を氷冷下に滴下し 1 夜放置。氷水 100 cc 中に投入し, 析出した油状物質を benzene にて抽出。乾燥後 benzene を留去すると低融点物質 1.4 g (80%) を得。mp 78~79° (petr. ether)。本品は *p*-nitrophenyl acetate mp 78~79° と混融して融点の降下を認めない。

p-Trimethylsilylanisole (III) の Friedel-Crafts 反応 (III) 3.6 g, Ac₂O 2.2 g の石油ベンジン 30 cc 溶液を氷冷し, これに AlCl₃ 末 5.5 g を徐々に加えると激しく反応して HCl を発生する。氷浴上 3 時間沸騰還流後, 溶媒を留去し残渣を氷水中に投入。析出した油状物質を benzene にて抽出。乾燥後 benzene を留去, 残液を減圧蒸留すると bp₃₅ 150~155° の油状物質 1.6 g (55%) を得。本品の semicarbazone mp 195~196° (MeOH) は *p*-methoxyacetophenone の semicarbazone mp 195~196° と混融して融点の降下を認めない。

(II) の Fries 転位反応 i) 反応温度 45°: (II) 4 g の CS₂ 20 cc 溶液を氷冷し, AlCl₃ 末を徐々に加え, 氷浴上 6 時間沸騰還流後溶媒留去。残液を氷水中に投入し, 析出した油状物質を benzene で抽出。乾燥後 benzene を留去, 残液を減圧蒸留すると bp₃₀ 115~120° の油状物質 0.9 g (35%), また蒸留残渣として結晶性物質 1.4 g (55%) を得。前者の phenylhydrazone mp 108~109° (MeOH) は *o*-hydroxyacetophenone (IV) の phenylhydrazone mp 108~109° と混融して融点の降下を認めない。また後者 mp 108~109° (aq MeOH) は *p*-hydroxyacetophenone (V) mp 108~109° と混融して融点の降下を認めない。

ii) 反応温度 140°: (II) 5 g に AlCl₃ 末 5 g を加え, 空気冷却器をつけて, 140° に 2 時間加熱。冷後反応物を氷水中に投入, 以下 i) と同様に処理。bp₃₀ 115~120°, 2 g (60%) と結晶性物質 1 g (30%) を得。前者の phenylhydrazone mp 108~109° (MeOH) は (IV) の phenylhydrazone mp 108~109° と混融し, また後者 mp 108~109° (aq MeOH) は (V) mp 108~109° と混融してそれぞれ融点の降下を認めない。

(I) の Reimer-Tiemann 反応 NaOH 15 g, H₂O 20 cc の溶液に (I) 5 g を加えると Na 塩が析出。これを氷浴上 70° に加温しながら CHCl₃ 7 g ずつを 10 分ごとに 3 回加えて 2 時間沸騰還流すると, Na 塩は殆んど溶解。つぎに水蒸気蒸留により過剰の CHCl₃ を留去, 残液を冷後 dil H₂SO₄ で中和酸性とし, 再び水蒸気蒸留。留出した油状物質を Et₂O で抽出。乾燥後 Et₂O を留去, 残液を減圧下に分留すると bp₂₅ 98~100°, 0.6 g (16%) と bp₂₈ 134~136°, 2.2 g (40%) を得。前者の phenylhydrazone mp 141~142° (petr. ether) は salicylaldehyde の phenylhydrazone mp 141~142° と混融して融点の降下を認めない。また後者は mp 163~164° の phenylhydrazone を与える。C₁₆H₂₀ON₂Si (5-trimethylsilylsalicylaldehyde の phenylhydrazone) 計算値 C 67.56, H 7.09, N 9.85, 実験値 C 67.53, H 6.93, N 9.97。