〔薬 学 雑 誌〕
YAKUGAKU ZASSHI
87 (5) 524 ~ 527 (1967)

UDC 547.564.07 : 547.559.28.04

85. 橋本 忠：有機ケイ素化合物の合成 (第12報^{*1}) Gas Chromatography
による *o*-, *m*-, および *p*-(Trimethylsilyl)nitrobenzene の定量分析について

Tadashi Hashimoto: Synthesis of Organosilicon Compounds. XII.^{*1} On the
Quantitative Analysis of *o*-, *m*-, and *p*-(Trimethylsilyl)-
nitrobenzenes by Gas Chromatography.

(Shizuoka College of Pharmacy^{*2})

Examinations were made on the products obtained by the nitration of (trimethylsilyl)benzene (I) in acetic anhydride with cupric nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) at 40° for 6 hours. The molar percentage yields of the products, *o*- (II), *m*- (III), and *p*-(trimethylsilyl)nitrobenzene (IV), and nitrobenzene (V), were examined by gas chromatography and the results obtained are listed in Table I. The partial rate factors at 1-/2-/3-/4- and at 2-/3-/4- are 18/12/17/23 and 15/21/29, respectively. Warming of a mixture of I, II, III, IV, and V in acetic acid, in the presence of nitric acid, at 40° for 6 hours results in protodesilylation of only a small amount of I and the others are not decomposed. Consequently, the formation of V is not due to protodesilylation of III, as had been thought, but is due to the nitrodesilylation of I.

(Received July 5, 1966)

(trimethylsilyl)benzene¹⁾ (I) のニトロ化反応によって生ずる *o*-(II), *m*-(III), *p*-(trimethylsilyl)nitrobenzene (IV) の生成比は trimethylsilyl 基の配向性を論ずる場合、重要な役割をしめている。すでに、I のニトロ化反応については Benkeser²⁾ および Speier³⁾ によって報告されている。前者は無水酢酸中 30~40° において $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いて行ない、後者は無水酢酸中 0~10° および 25~70° において 90% 発煙硝酸を用いて行なった。いずれの場合においても II, III, IV のほかにかなりの生成比 V でを得ている。

V の生成は I の trimethylsilyl 基の酸による分解 (protodesilylation) によって生じたベンゼンのニトロ化反応、あるいは I の trimethylsilyl 基がニトロ基によって置換 (nitrodesilylation) されるものか、また II, III および IV の protodesilylation に基づくものなのか明らかではない。

前者であるとする V の生成は trimethylsilyl 基の配向性を論ずる上に別段重要ではないが、後者であればいずれの異性体からどのような割合で V が生成したかを知る必要がある。Speier はすべてこの V の生成が 3 種の異性体のうちニトロ基の -M 効果により最も切断されやすい III の protodesilylation で生じたものと仮定し、0~10° および 25~70° における発煙硝酸によるニトロ化反応の 3 つの異性体 *o*-/*m*-/*p*- の相対収率として、それぞれ 25.5/46.6/30.2 および 27.7/42.6/27.9 なる値を得た。Benkeser は無水酢酸中 30~40° において $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ により 30/40/30 の値を得た。

^{*1} 第 11 報：本誌，87，291 (1967)。

^{*2} 160, Oshika, Shizuoka.

1) A. Bygden: Ber., 44B, 2640 (1911).

2) R. A. Benkeser, P. E. Brumfield: J. Am. Chem. Soc., 73, 4770 (1951).

3) J. L. Speier: Ibid. 75, 2930 (1953).

I の trimethylsilyl 基はケイ素原子の金属性に傾く性質に起因する +I 効果と、芳香環に結合した場合、ケイ素の d -軌道と芳香核の π 電子との間に $d\pi-p\pi$ 結合を形成することにより -M 効果を有することが知られている。この +I 効果により I の nitrodesilylation がニトロ化反応の際に起こり V の生成も十分予測される。

本実験は I のニトロ化反応によって生成する II, III, IV および V のより正確な相対収率を得ること、そして疑問となっている V の生成する原因を知る目的において行なわれたものである。Benkeser および Speier が行なった分別蒸留をガスクロマトグラフィーによって定量的に

Fig. 1. Gas Chromatogram of Nitration Product of Trimethylphenylsilane with $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Ac_2O

Condition: stationary phase: apiezone grease L
30% (80~100 mesh)
column: 4 mm. $\times$ 4 m.
carrier gas: H_2
flow rate: 30 ml./min.
column temp.: 220°
recorder sensitivity: 8 mV.
bridge current: 90 mA.
chart speed: 10 mm./min.

この III は Pd-C を触媒として水素気流中接触還元して m -(trimethylsilyl)aniline (VII) を得、VII を常法によりアセチル化して m -(trimethylsilyl)acetanilide (VIII) に導き構造を確認した。II は o -bis(trimethylsilyl)benzene の

相対収率を得た。そして V の生成は I の nitrodesilylation によることを確認した。ニトロ化反応の条件は Benkeser の方法を採用し無水酢酸中、約 40° において $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を用いた。

クロマトグラムのピークのうち II を除き他は推定物質の添加により確認した。IV は Eaborn⁴⁾ の方法により、また III はそれに準じて m -bis(trimethylsilyl)benzene⁵⁾ (VI) より合成された。

TABLE I. Products from the Nitration of I

Run	Weight percentage yields				Mole percentage yields		
	1	2	3	Average			
I	13.0	12.8	13.4	13.1	15.5	0	0
V	10.9	10.8	10.3	10.7	15.4	18.2	0
II	22.7	22.5	22.2	22.5	20.4	24.1	29.5
III	31.5	31.9	32.5	32.0	29.0	34.3	42.0
IV	21.4	22.1	21.7	21.7	19.7	23.3	28.5

4) F. B. Deans, C. Eaborn: J. Chem. Soc., 1957, 498.

5) H. A. Clark, A. F. Gordon, C. W. Young, M. J. Hunter: J. Am. Chem. Soc., 73, 3798 (1951).

合成が trimethylsilyl 基の立体障害のため核合成以外には不可能であるため、上記の方法によっては合成されえない。ピーク面積の測定は切り抜いた紙の重量を測る方法によるものである。

このニトロ化反応において再検討されるべき点はつぎのとおりである。(1) I が protodesilylation され、ついでニトロ化反応が起こり V が生成するか否か。

(2) III が protodesilylation されるか否か、されるとすれば V の生成はこれが原因であり、されないとすれば V は I の nitrodesilylation によるものと考えられる。そこでこのニトロ化反応における protodesilylation が最大に起こる条件下に、すなわち前述のようにニトロ化した混合物を酢酸-HNO₃[Cu(NO₃)₂·3H₂O 中の NO₃ に対応する量] 中で 40° に、ニトロ化反応と同時間加温して Table II の結果を得た。

TABLE II. Products from the Protodesilylation of I, II, III, IV, V

Run	Weight percentage yields				Mole percentage yields	
	1	2	3	Average		
I	11.6	11.2	11.2	11.3	13.4	0
V	10.6	10.7	10.1	10.5	15.2	0
II	22.8	23.1	23.0	23.0	21.0	29.4
III	32.8	32.5	33.2	32.8	29.9	41.9
IV	22.2	22.5	22.5	22.4	20.5	28.7

I はこのような激しい条件下においても、その約 14% のみ分解されることから、ニトロ化反応の際の分解は殆んど予測されず、したがって (I) の場合の V は生成されないものと考えられる。II, III および IV のモル比は殆んど変化しないことは (2) の場合の可能性を打消すものである。すなわち III はニトロ化反応の際に protodesilylation されず、したがって V は I の nitrodesilylation によるものである。よって V の生成する割合は I の 1-位、すなわち Me₃Si-芳香環結合の反応性を示すと考えられる。

Chart 1. Partial Rate Factor of I

Table I の結果より I の acetylnitrate によるニトロ化反応の際に置換される割合は 1-(2+6-):(3+5-):4-位=18.2:24.1:34.3:23.3 および (2+6-):(3+5-):4-位=29.5:42.0:28.5 である。この場合 2-位と 6-位、および 3-位と 5-位はそれぞれ同一の反応生成物を与える。したがって I の各 1 つの位置の相対反応性は 1-:2-:3-:4-位=19:12:17:23 (IX) および 2-:3-:4-位=15:21:29 (X) である。

Me₃Si 基の -M 効果に基づく反応性は I の m-位、そして +I 効果に基づく反応性は 1-位、および o-そして p-位におけるニトロ化体の収率で示される。Chart 1 における I の o-, m-, および p-位の反応性の比の値は Me₃Si-基が弱いながらもその +I 効果によりオルトパラ配向性を示すことを支持するものであり Speier の得た結果とほぼ一致する。

実 験 の 部

(Trimethylsilyl)benzene (I) のニトロ化反応 硝酸第 II 銅 Cu(NO₃)₂·3H₂O 12.5 g. を無水酢酸 60 ml. に溶解し 16° で激しく攪拌すると、反応温度が 38° まで上昇する。これを 30° に冷却しながら I 13.6 g. を加え、反応温度を 30~35° に保ちながら 2 hr. ついで 40° に 6 hr. 攪拌する。冷後 H₂O 30 ml. に NaOH 12 g. を溶解した冷溶液を徐々に加え攪拌する。析出する油状物をベンゼンにて抽出し、ベンゼン抽出液は無水 Na₂SO₄ にて乾燥後、ベンゼンを留去する。残液はガスクロマトグラフの分析を行なう。

I のニトロ化体の酸分解 I 12.5 g. を上記の方法によってニトロ化し、後処理したニトロ化体を氷酢酸

30 ml., H₂O 1 ml., 発煙硝酸 (S.G. 1.52) 1.6 g. の溶液に溶解して, 30~35° に 2 hr., 40° に 6 hr. 加温する. 冷後 NaOH にて中和し, 析出する油状物をベンゼンにて抽出し, ベンゼン層は無水 Na₂SO₄ にて乾燥後ベンゼンを留去する. 残液はガスクロマトグラフの分析を行なう.

***m*-(Trimethylsilyl)nitrobenzene (III)** 無水酢酸 10 ml. に氷冷下発煙硝酸 (S.G. 1.52) 6 ml. を徐々に滴下攪拌する. この溶液を *m*-bis(trimethylsilyl)benzene 5 g. の無水酢酸 16 ml. の沸騰溶液に徐々に 1.5 hr. にわたり滴下する. 滴下後 30 min. 沸騰還流する. 冷後氷水 100 ml. 中に注加し攪拌する. K₂CO₃ で中和し, 析出する油状物をベンゼンにて抽出し, ベンゼン層は無水 Na₂SO₄ にて乾燥後分留する. III b.p.₂₀ 140~142° 3.2 g. (73%) を得る.

***m*-(Trimethylsilyl)aniline (VII)** III 2 g. を MeOH 20 ml. に溶解し, Pd-C (活性炭 0.1 g. と 1% PdCl₂ 2 ml. より調製) を触媒として, 水素気流中常圧下に接触還元する. 理論量の H₂ を吸収後触媒を濾去し, 濾液を減圧下に濃縮する. 残液にベンゼン 30 ml. を加え無水 Na₂SO₄ にて乾燥する. ついでベンゼンを留去し, 残液を分留すると VII b.p.₁₅ 115~116° 1.6 g. (80%) を得る.

***m*-(Trimethylsilyl)acetanilide (VIII)** VII 0.5 g. に無水酢酸 0.7 g. を加え, 100° に 30 min. 加温する. 冷後氷水 20 ml. 中に注加し攪拌する. 析出する結晶を濾取し乾燥する. VIII m.p. 112~113° (石油ベンジン b.p. 60~80°) 5 g. (80%) を得る. 本品は別途合成の *m*-(trimethylsilyl)acetanilide m.p. 112~113° と混融し融点降下を示さない.

本研究を実行するに当たり, 終始御鞭撻を賜った 静岡薬科大学 鶴飼貞二学長, 御指導していただいた同学 林英作教授, 佐方易忠助教授に感謝します.

静岡薬科大学