芳香族化合物の反応の進歩

小 方 芳 郎*

Progress in the Reactions of Aromatic Compounds.

Yoshiro OGATA*

I. ニトロ化

芳香族化合物を硝酸や硫酸などによってニトロ化する反応は、古くから知られ、よく研究されている。ニトロ化剤として用いられるものは、このほか二酸化窒素、五酸化窒素、有機硝酸エステル(たとえば硝酸アセチル、硝酸ベンゾイル) ニトロニウム塩類(たとえば $(\text{FNO}_2)_2$, $\text{BF}_4 \cdot \text{NO}_2$) などである。

硫酸中の反応では、つぎの反応で生じる NO_2^+ (ニトロニウムイオン) が真の攻撃種であると考えられる。

溶液中での NO_2^+ の存在は、 $[\text{NO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$ の結晶の単離、氷点降下度、電解実験などの結果から明らかである。一般にニトロ化剤 X-NO_2 の活性は、 X の電気陰性度が大きくなるほど増加する¹⁾。すなわち

1. ニトロ化の速度論と攻撃種 多くの場合、ニトロ化速度は、 $v = k[\text{基質}][\text{NO}_2^+]$ の二次式にしたがうが、反応性に富む基質を硫酸の存在しない溶液中でニトロ化するときは、ニトロニウムイオンの生成が全速度を決定するから、速度は基質濃度に関係なくなる²⁾。

酸度と速度定数 k の関係について、古く硫酸中の反応で $\log k$ と $\text{H}_2\text{SO}_4\%$ のプロットは指示薬、トリス (p -ニトロフェニル) カルビノール、からその炭素陽イオンの生成

のプロットと平行しており³⁾、硫酸溶液中での脱水による陽イオンの生成が暗示される。さらに 72~82% 硫酸

中 25°C での m -ニトロトルエンのニトロ化の二次速度定数の対数と $-J_0$ および $-H_0$ の酸度関数をプロットすると、それぞれ傾斜 1.6 と 3.0 の線が得られるのであるが、このとき $-J_0$ のほうが直線性がよく、この点からも硫酸からプロトンが硝酸に移るだけでなく、脱水によって NO_2^+ が生じて反応に関与すると考えられる⁴⁾。

二次のニトロ化速度は

$$v = k_0[\text{NO}_2^+][\text{ArH}]f_{\text{NO}_2^+}f_{\text{ArH}}/f^*$$

で与えられ、 f は活量係数 (f^* は活性化複合物のそれ) である。この基本則から不均一系におけるニトロ化速度式が誘導されている⁵⁾。

ニトロメタン、酢酸、無水酢酸、テトラメチレンスルホンのような有機溶剤中でベンゼンやアルキルベンゼン類を硝酸または混酸でニトロ化するとき、 $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ によるニトロ化とが比較研究されている⁶⁾。この結果、硫酸中や 75% 以上の濃厚な有機溶媒中の硫酸中では、 NO_2^+ の存在がラマンや赤外スペクトルで検出できるのみならず、一般にそのニトロ化挙動は $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ のそれと一致する。これに対して、硝酸単独または希薄な硫酸の有機溶媒溶液では、 NO_2^+ は検出されず、また氷点降下度からも、テトラメチレンスルホンなど有機溶媒中で $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ の解離はほとんどなく、反応の遅い段階は NO_2^+ の生成であるとの前述の機構が支持される⁷⁾。したがって有機溶媒中での $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ によるニトロ化は遊離 NO_2^+ と基質との反応ではなく、溶媒和された $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ への芳香族の陰性攻撃であろう。

キノリン類を硫酸でニトロ化するとき、反応は両者の二次式にしたがい、図 1 のように硫酸濃度にも関係する⁸⁾。酸度の影響を図 1 でみると、その共役酸 (キノリニウム塩) での酸度効果とよく似ており (図 1) 少なくとも 90~98% H_2SO_4 範囲では共役酸に対して NO_2^+ が攻撃すると考えられる⁹⁾。プロトン化されたキノリン分子 (1) はナフタリン分子の 1 個の $=\text{CH}-$ が $=\text{NH}-$ に変わ

* 名古屋大学工学部応用化学科 (名古屋市千種区不老町)

* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University (Chikusa-ku, Nagoya)

図1 溶媒変化によるキノリンのニトロ化速度定数の変化

A——キノリウムイオン予想値
B……キノリン分子予想値

ったものと考えられ、両者は σ -と π -結合の状態が似ているから、キノリウムイオンの 5-位と 8-位のニトロ化速度定数をナフタリンの 1-位のそれと比較したところ、ナフタリンの $1/10^{10}$ も反応性が低いことがわかった⁹⁾。これはキノリン窒素上の陽電荷が他のベンゼン環に強い電子吸引作用をおよぼしうことを示すものである⁹⁾。

2. 脱アルキルニトロ化と速度決定段階 古くからポリアルキルベンゼンのニトロ化のときに、しばしばアルキル基の代りにニトロ基が導入されることが知られている⁹⁾。たとえば *o*-, *p*-シメロン、*p*-ジイソプロピルベンゼン、1,3,5-トリイソプロピルベンゼンはテトラメチレンスルホン溶媒中で酸化力の少ない $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ でニトロ化すると、脱アルキルニトロ化がみられる¹⁰⁾。この場合につぎの機構が提案され、 π -複合物の形成が速度を決定するとされた¹⁰⁾。

脱アルキルでなく、通常の水素がとれる場合も同様に速度決定段階は脱プロトンよりも NO_2^+ の攻撃であることは、重水素化ベンゼンを用いても同位元素効果がほとんどないことから明らかである¹¹⁾。またトルエンのメチル基水素を重水素に変えても速度はほとんど影響されない¹²⁾。

3. ニトロ化の配向と他のニトロ化剤 ニトロ化の配向が溶媒や添加塩類によって変化することがある。たとえば、ベンゼンボロン酸は -20°C で硫酸でニトロ

化すると、オルト：メタ：パラの比は 22：73：5 であって主として、メタ置換されるのであるが、無水酢酸中 (-15°C) で発煙硝酸でニトロ化すると、その比は 63：23：14 で、主生成物はオルトになる¹³⁾。ボロン酸基は電子吸引基であるからメタが生じるのは妥当であるが、無水酢酸を加えると配向がオルト優先になるのはふしぎである。この説明のためにメチルフェネチルエーテルの N_2O_5 によるニトロ化に考えられた中間体 (2) の考えでは¹⁴⁾、*m*：*p* 比が混酸でのほうが無水酢酸中よりもはるかに大きいことを説明しにくい。これは、ホウ素原子が無水酢酸と (3) のような複合物を作ると考えると理解できる。すなわちホウ素上の陰電荷の存在による感応効果で *o*-と *p*-位への電子供給力が増加すると考える。そして *o*：*p* 比が高くなるのは、*p*-よりも *o*-位のほうが陰電荷の感応効果が大きく、また NMe_3^+ 基の場合と似て、陰電荷の感応効果は *p*-位よりも *m*-位で大きいと考えると説明できる⁹⁾。

硝酸以外のニトロ化剤を用いるときも、ときどきその配向が変わる。たとえばアセトアニリドのニトロ化を 20°C の硝酸で行うとき、*o*：*m*：*p* = 19.4：2.1：78.5 の比でニトロ化物を得るが¹⁰⁾、トルエンのときは、表 1 のように、ほぼ一定の *o*：*p* 比である。このとき *m*-ニトロ化物の量はほぼ一定で、2.5~4.4% である。これに

表 1 トルエンの硝化の配向

試薬	溶媒	温度 (°C)	<i>o</i> ： <i>p</i>	文献
94% HNO_3	なし	0	1.62	18
100% HNO_3	CH_3NO_2	30	1.58	19
HNO_3 -HONO	77% H_2SO_4	30	1.57	20
硝酸ベンゾイル	CCl_4	0	1.54	15
HNO_3	無水酢酸	0	1.52	19
HNO_3	90% 酢酸	45	1.42	21
N_2O_5	CHCl_3	0	1.49	17

対してテトラメチレンスルホン溶液中で $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ を用いたニトロ化では *o*：*p* 比は 2.05 で、 -15°C での混酸によるそれは 0.92 であって明らかに差がみられる。これは溶媒の解離能の差によるものと思われる。表 1 に示す N_2O_5 を用いるニトロ化において、生成する水が解離能を高める効果を除くために、脱水剤 (酸化リン) を加えると *o*：*p* 比は 1.49 から 0.84 まで下がる。すなわち解離能の高い溶媒は *o*：*p* 比を上げる傾向がある。

さらに硝酸ネオペンチルとポリリン酸を用いるニトロ化では *o*：*p* 比は 0.49 という低い値を示すことがわかつ

た。これは攻撃種がポリリン酸と結合してかさ高い攻撃種を形成し、立体障害のため *o*-位よりも *p*-位を攻撃しやすくなるためであると推定される。その活性化複合物として (4) が考えられた¹⁷⁾。

4. 陰性置換によるニトロ化 以上は陽性試薬として NO_2^+ またはその類似体が芳香環を攻撃する反応であるが、まれには NO_3^- が陰性試薬として芳香環を攻撃することによるニトロ化反応もみられる。たとえば銅イオン（とくに炭酸第二銅と酸化第一銅の混合物または亜硫酸第一銅と第二銅塩混合物）を触媒としてジアゾニウム硫酸塩と濃厚亜硝酸ナトリウム水溶液を反応させると、ニトロ化合物が生じる^{21a)}。

これは *o*-, *p*-ジニトロベンゼンや 1,4-ジニトロナフタリンのような酸性でのニトロ化によっては合成しにくい化合物の合成に適している。また芳香族におけるニトロ化ではないが、N, N-ジアルキルアミドをアルカリ性で硝酸エステルによってニトロ化できることが報告されている²²⁾。

II. スルホン化

1. スルホン化の可逆性とスルホン基移動

芳香族スルホン化反応は可逆であり、スルホン基は転位し得る。ナフタリンスルホン酸の転位が S^{35} 同位元素を用いて研究され、140~160°C、75~78% の硫酸中で、ナフタリン-1-スルホン酸から 2-スルホン酸への変換は分子間反応であること^{23,24)}、しかし高濃度の 91~94% 硫酸中では同温でも 20~50% は分子内反応であり、硫酸とスルホン基の間に交換が起こらないことがわかった。さらに 1-位を C^{14} で標識したナフタリンスルホン酸を 100% 硫酸中で 160°C に加熱した結果では、ほとんど完全に分子内反応であって、これは溶媒の硫酸の濃度が高いほど、いったん遊離されたスルホン基が溶媒カゴから外へ出にくいのであろうと考えられている²⁴⁾。また *o*-と *p*-トルエンスルホン酸のときは完全に分子内反応である^{25,26)}。

キシレンスルホン酸とトルエンを 180°C 付近に熱すると、トリルキシリルスルホンとともに相当多量のジトリ

ルスルホンが生ずる。このことはスルホン基が他の炭化水素へ移動し得ることを示すもので、つぎの機構が考えられる。

2. スルホン化の速度論、酸度効果 正規のベンゼンと C_6D_6 の混合物を三酸化イオウで競争的にスルホン化するとき、水素同位元素効果 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ は 1.16 であり、発煙硫酸でスルホン化するときには 1.37 である。このように後者で同位元素効果がみられるのはニトロ化と異なる点であり、プロトンの脱離が速度を決定するからであると考えられる²⁷⁾。ただし三酸化イオウの効果は 1 に近いから、速度決定段階がプロトン脱離かどうかは疑問である。

速度定数におよぼす硫酸濃度の影響については、酸度の増加は速度定数を増すが普通であるが、トルエンとベンゼンのスルホン化の全速度定数の比は、酸濃度の増加とともに減少する。たとえば 78 から 82% へ硫酸濃度を増すとこの比は 110 から 25 へ減少する。この減少は大部分活性化エントロピーの変化によるものであり、原系と遷移状態における溶媒和の差に原因すると思われる²⁸⁾。

トルエンのスルホン化における硫酸濃度の変化が配向におよぼす影響が調べられているが、硫酸濃度の増加は *o*:*p* 比を増す傾向をもつ。たとえば 25°C で硫酸濃度を 77.6 から 98.8% に増すと、*o*:*p* 比は 0.276 から 1.08 に増加する。*m*-体の生成比はほとんど影響されない²⁹⁾。これは酸濃度の増加とともに攻撃種の溶媒和が減じて *o*-置換への立体障害が少なくなると考えると説明できるすなわち *o*-置換の遷移状態は *p*-置換のそれよりも多く溶媒和され、硫酸濃度の増加とともに原系と遷移状態の間の溶媒和の差が少なくなって、反応が容易になるのだと考えられ、*p*-と *o*-の活性化エントロピーの差 $4\Delta S^\ddagger - 4\Delta S^\circ$ も酸度の増加とともに減少する³⁰⁾。

アルキルベンゼン類のスルホン化で、アルキル基がメチル>エチル>*i*-プロピルの順にオルト置換の速度が低

下するが、これは *o*-位の立体障害のためである³¹⁾。*t*-ブチルベンゼンのスルホン化のとき、脱アルキルが一部起こる。

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + (\text{CH}_3)_3\text{COSO}_3\text{H}$$

脱アルキル化の間には *t*-ブチル炭素陽イオン $^+\text{C}(\text{CH}_3)_3$ を生じ、これが重硫酸イオンと反応して、上式右の重硫酸 *t*-ブチルになるのであろう³²⁾。

III. ハロゲン化

ハロゲン分子による芳香族の塩素化と臭素化においてハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化鉄、ハロゲン化亜鉛などの求電子試薬が反応の触媒となることはよく知られている。この触媒Eの作用はつぎのように芳香族とハロゲンの間に生ずる複合物 $\text{ArH}\cdot\text{X}_2$ から脱ハロゲンを促進するのであると考えられている。

その例として塩化第二鉄を用いるニトロメタン中での臭素化において、アルキルベンゼン類の相対速度が測定されている³³⁾。その結果、相対速度は芳香族・ハロゲンの π -複合物の安定度と関係し、 σ -複合物のそれとは無関係であるから(表2参照)、種々の基質を用いる競争的臭素化で、まず π -複合物が生じ、その安定度の高いものほど濃度が高く、全反応速度は大きくなると考えられる。

表2 アルキルベンゼン類複合物の相対的な安定性と臭素化速度との比較

ベンゼン環置換基	$\text{I}_2(\pi\text{-複合物})$	ニトロメタン中の $\text{Br}_2 + \text{FeCl}_3$	$\text{HF} + \text{BF}_3$ (σ -複合物)
H	0.48	0.23	
CH_3	0.52	0.83	0.01
<i>o</i> -(CH_3) ₂	0.87	0.91	2.0
<i>m</i> -(CH_3) ₂	1.00	1.30	20.0
<i>p</i> -(CH_3) ₂	1.00	1.00	1.00
1, 3, 5-(CH_3) ₃	2.65	3.70	2800.0

この π -複合物はついで σ -複合物に変わるのであるが、後者の安定度はその配向と関係する。触媒 FeCl_3 を用いないときは、基質に対する選択性が大きくなる³³⁾。ハロベンゼン類の FeCl_3 触媒臭素化についても同様な結果がみられ、 π -複合物を形成しやすい芳香族化合物ほどその反応速度は大である³⁴⁾。

塩化鉄を触媒として芳香族の塩素化を行うとき、その位置選択性は高く、*m*-体の含量は少ないのに対して、基質の選択性は余り高くない³⁴⁾。 C_6D_6 を用いる塩素化で、僅少の逆二次同位元素効果、 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=0.87$ がみられた。

臭素または次亜臭素酸を用いる 2-ナフトール-6,8-ジ

スルホン酸(G酸)ナトリウムの臭素化では、重水素の置換によって速度が減少し(臭素では臭素濃度によって $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=1.48\sim 2.34$, HBrO で 2.08), この効果は臭素濃度に比例して増加すること, 反応はピリジンのような塩基が触媒になること, 反応の可逆段階で $\text{ArH}\cdot\text{Br}_2$ 複合物が紫外スペクトルで検出されること, などの事実から, この場合の速度はプロトン除去段階[5]によって決定されると考えられる³⁵⁾。n.m.r. の結果からもこの σ -複合物の存在が支持される³⁶⁾。

このほか C_6D_6 の臭素化で同位元素効果はないとの報告もあり³⁷⁾, 基質と条件によってこの効果の大きさが変わるのみならず, C_6D_6 の塩素化で述べたように逆転することもある。逆転するのは遷移状態で sp^2 から sp^3 へ移るときに零点エネルギーが増すからであると思われる³⁸⁾。

ベンゼンのヨウ素化は塩素化や臭素化とちがって, 分子状ヨウ素では相当困難である。しかしヨウ素陽イオンをつぎの反応で生じ得るような

活性の触媒, たとえば過塩素酸銀, トリフルオル酢酸銀, 硫酸銀のような銀イオンを用いると反応が可能となる。このほか過硫酸, 無水硫酸, ヨウ素酸, 硝酸, 過酸化水素, ガス状酸素(塩化物触媒必要)^{38a)}などの酸化剤によってもこの反応は促進される。当研究室で見出された過酢酸とヨウ素の混合物は均一系ヨウ素化剤として好適である。この反応は次式のような次亜ヨウ素酸アセチルが攻撃試薬であると思われる

このときヨウ素が消費される速度は次式を満足し

速度はベンゼン濃度に関係せず, AcOI の生成(式[7])が全速度を決定する³⁹⁾。興味あることに, ヨウ素

表3 過酢酸とヨウ素による芳香族のヨウ素化例(溶媒, 酢酸)

基 質 (g)	ヨウ素 (g)	過 酢 酸		硫酸 (g)	反応時間 (min)	温 度 (°C)	収 率 (%)	生 成 物
		濃 度 (mol)	体 積 (ml)					
ベンゼン { (100) (105)	20.0	1.39	122	10	160	70	77.3	ヨードベンゼン
	27.0	1.60	170	—	240	70	60.5	
トルエン { (100) (100)	20.0	1.40	73	5	87	70	65.6	o, p-ヨードトルエン
	20.0	1.43	97	—	120	60	84.7	
m-キシレン (100)	20.0	1.41	78	2	120	70	54.7	4-ヨード m-キシレン
ナフタリン (15.0)	10.0	1.41	150	—	330	70	56.1	1-ヨードナフタリン
アニソール (25.6)	10.0	1.41	46	—	105	50	74.5	p-ヨードアニソール
クメン (100)	20.0	1.52	124	—	169	70	38.8	p-ヨードクメン
クロルベンゼン (107)	20.0	1.40	83	5	96	70	40.9	p-クロルヨードベンゼン
ブロムベンゼン (50.0)	20.0	1.40	127	—	225	70	44.5	p-ブロムヨードベンゼン

の消費速度は溶液中に硫酸を加えても変化しないにもかかわらず、ヨードベンゼンの収率は硫酸添加で増加する。したがって反応〔9〕は速かではあるが酸触媒反応であり、攻撃試薬は AcOIH^+ のようにプロトン化されたものである。そして反応〔9〕は HIO から安定な HIO_2 の生成する副反応と競争する⁴⁰⁾。表3はこの方法による各種芳香族のヨウ素化例を示す⁴⁰⁾。

これと似た過酢酸による芳香族臭素化の促進もみられるが、中間の AcOBr は比較的不安定で、収率は比較的低い(ベンゼンからヨードベンゼンの収率 77.3% に対してブロムベンゼンは 56%)。紫外スペクトルを検すると、反応溶液中に AcOBr に相当する吸収がみられる⁴¹⁾。

同じく氷酢酸またはアセトニトリル中で過酸化ベンゾイルとハロゲン化リチウムの均一溶液は芳香族のハロゲン化に用い得る。たとえば臭化リチウムと過酸化ベンゾイルによってアニソールは定量的に主として p-ブロムアニソールになる⁴²⁾。その配向は o:p=4:96 で、分子状ハロゲンでの配向と似ており、光触媒作用はない。このときも速度式は、式〔8〕と同様、 $v=k[(\text{PhCOO})_2][\text{LiBr}]$ で示され、基質濃度に無関係であり、同様に次亜臭素酸アシル PhCO_2X を通るつぎの機構が考えられる⁴³⁾。

金属ハロゲン化物自体(例 CuX_2 , FeX_3)もフェノール、ナフタリン、アニソールなど活性に富む芳香族のハロゲン化に利用できる⁴⁴⁻⁴⁶⁾。たとえばアルキルベンゼンと臭化第二銅の 110~120°C の反応で臭化が行われトル

エンで収率 81% (o:p=35:60) を得る。このとき水は反応を妨げ、ラジカル反応の生成物(臭化ベンジル類)を多くする。その理由は明らかでないが、水は陽性

置換を妨げる塩基的作用をなすのではないかと思われる⁴⁶⁾。

IV. フリーデル・クラフツ反応

1. フリーデル・クラフツ触媒 この反応の触媒は最も普通に用いられる無水塩化アルミニウムのほか臭化アルミニウム、塩化鉄、三フッ化ホウ素、塩化スズなども比較的よく用いられるが、最近報告された興味ある二三の触媒を述べる。

その一つは第VII属金属ハロゲン化物としては、はじめての ReCl_5 であり、たとえばエチレンとベンゼンの反応でエチルベンゼン、s-ブチルベンゼン、ヘキサエチルベンゼンを 1:2:1 の比で得ることができる。

s-ブチルベンゼンが生ずるのは特異であるが、エチレンが二量化したのちベンゼンと反応するためと思われる。また ReCl_5 触媒によるアシル化では、 AlCl_3 がアシル化剤 1 mol に対して 1 mol 以上必要であるのに対して、少量で十分である。これは ReCl_5 が生成ケトンと不安定な複合物を作るので容易に再生されうためであろう⁴⁷⁾。

このほか塩化ベンジルによるベンジル化での塩化第二水銀、塩化第二銅⁴⁸⁾、塩化 n-ブチルによるブチル化のときの塩化マグネシウム⁴⁹⁾、塩化ベンゾイルによるベンゾイル化のときの酸化銅⁵⁰⁾なども触媒として報告されている。

R_2AlBr や RAlBr_2 型のアルキルアルミニウム塩化物もシクロヘキセンによるアルキル化に有効で、たとえば Et_2AlBr を触媒としてトルエンとシクロヘキセンを反応させるとシクロヘキシルトルエン(収率 35%)を o:m

: $p=10:35:55$ の比で生ずる⁵¹⁾。このときジシクロヘキシルトルエン(18%)が副生する。

2. 置換試薬 フリーデル・クラフツ反応における普通の試薬はハロゲン化アルキルやオレフィンのようなアルキル化剤とハロゲン化アシルや酸無水物のようなアシル化剤であるが、このほか最近ではつぎのような特殊試薬を用いる芳香族置換が報告されている。

種々のヒドロキシルアミン塩⁵²⁾やヒドロキシルアミン-O-スルホン酸⁵³⁾は塩化アルミニウムの存在下で芳香族化合物をアミン化することができる。トルエンとハロベンゼン類は主としてオルト・パラに置換されるが、メタも相当生じる。メタが比較的多いのは試薬の活性が大で、その選択性が低下するためとされている。

この種の反応はいずれも次のような合奏機構で進むものと考えられている⁵⁴⁾。

アミンにトリクロルアミン NCl_3 を用いると、得られる塩基性生成物(収率42%)の大部分は m -トルイジンであるが、同一条件下でトルイジンの転位は起こらないから、この場合は m -配向が主である⁵⁵⁾。

この反応の機構として、トルエンへのプロトン付加による σ -複合物(炭素陽イオン)(5)がトリクロルアミンに対して陽性攻撃をなす機構が考えられている。

フェニルイソシアナート類は AlCl_3 の存在で芳香族と縮合してアニリドを生じる⁵⁶⁾。その反応性は電子吸引

基の存在によって低下し

の順である。またイソシアナート類の反応性は

の順に低下する。したがって次式のような陽性酸素をもつ遷移状態を通るものと推定されている⁵⁷⁾。

この反応を利用して次のようにアルデヒドを合成し得る⁵⁸⁾。

3. 速度と機構 アルキル化のとき、臭化ガリウム

を塩化アルミニウムの代りに用いると、速度は遅くなるが、これは前者と芳香族との間の σ -活性化複合物が比較的不安定だからであるといわれる⁵⁹⁾。その反応の速度式は $v = k[\text{ArH}][\text{RBr}][\text{GaBr}_3]$ で示され、速度決定段階はつぎのようである。

臭化ガリウムを用いるエチルベンゼンとベンゼン間のエチル基交換の初期速度が C^{14} を用いて測定され、

のように臭化水素酸が関与する⁶⁰⁾。これはつぎの機構で説明できる。

プロピル-とブチル-ベンゼン類を AlCl_3 で処理するときに見られるジフェニルアルカン(C)

類も中間に $\text{Ph}-\text{C}^+-\text{C}-\text{C}$ のような炭素陽イオンを通り、これが芳香族をアルキル化するのであると考えられる⁶¹⁾。

4. 置換基効果 触媒をとかした均質の有機溶剤

(ニトロメタン, テトラメチレンスルホン) 溶液中でのベンゼンやトルエンのイソプロピル化反応で, 基質の選択性は比較的 low (ベンゼン: トルエンは約 2 の反応速度比), 位置の選択性は比較的高いことが知られている。ニトロメタン溶液中でメチルベンゼン類のイソプロピル化の相対速度はそれら芳香族の π -複合物 (例, Ag^+ , Br_2 , Cl_2 などとの π -複合物) の安定度の順と一致しているが, σ -複合物 ($\text{HF} + \text{BF}_3$ などとの) の順序とは一致しないから, 速度決定段階では配向した π -複合物を含むとされ, 第二次同位元素効果もこれを支持する⁶²⁾。このとき生ずるイソプロピルトルエンでの異性体は, *o*, 44~60%, *m*, 14~18%, *p*, 25~40% であった。体積のもっと大きい *t*-ブチル基をトルエンに入れる反応では, 立体効果がもっと大きく作用し, ニトロメタン中での *t*-ブチルトルエンの異性体分布は *m*, 5.7~7%, *p*, 94.3~93% となってオルトはほとんど生じない⁶³⁾。

混基カルボン酸無水物と等モルのベンゼンを塩化アルミニウムを触媒として縮合し, 生ずる 2 種のケトンの量の比からアシル基の反応性が比較されている。

この結果, 電子供給性の大きいアルキル基をもつケトンが多く生じているが, これは R が R' よりも電子供給性であると, つぎのように R のついたカルボニル酸素の方に AlCl_3 が配位して活性化するからであろう⁶⁴⁾。

フリーデル・クラフツ反応では触媒の作用によって生成物の異性化が起こるため, 熱力学的に安定な配向の生成物へ変化が起こることがあり, これはスルホン化と似ている。たとえば 2,3-ジメトキシトルエン (6) のポリリン酸を用いるアシル化では, 通常速度的に有利な (メチル基のオルト位のため) 6-位にアシル化が起こるのであるが, 生成物をポリリン酸中で加熱すると, 5-位にアシル基が転位した生成物を得る。またポリリン酸を溶媒として種々の酸無水物を用いる (6) のアシル化で, 5-異性体の含量 (残りは 6-異性体) (表 4 に示されている。これによると立体障害の大きい酸無水物の攻撃のときほど, 反応は熱力学的に安定な 5-異性体を生じ易いことがわかる⁶⁴⁾。なお (6) を AlCl_3 でアシル化するときも 5-と 6-異性体の混合物を生じる

表 4 ポリリン酸溶媒による 2,3-ジメトキシトルエンのアシル化 (45°C, 1.5 hr)

RCOOH または (RCO) ₂ O の R	収 率	5-異性体%
CH ₃	70	0
C ₂ H ₅	58	21
(CH ₃) ₂ CH	53	25
(CH ₃) ₃ C	42	23

が, その生成物 (ケトン) は AlCl_3 によっても異性化されない。これは AlCl_3 との複合物が安定なためであるとされた⁶⁴⁾。(昭和 40 年 5 月 22 日受理)

文 献

- 1) R.J. Gillespie, D.J. Millen, *Quart. Revs.* **2** 277 (1948)
- 2) E.D. Hughes, C.K. Ingold, C.K. Reed, *J. Chem. Soc.* **1950** 2400
- 3) F.H. Westheimer, M.S. Kharasch, *J. Am. Chem. Soc.* **68** 871 (1946)
- 4) J.G. Tillett, *J. Chem. Soc.* **1962** 5142
- 5) R.C. Miller, D.S. Noyce, T. Vermeulen, *Ind. Eng. Chem.* **56** No. 6, p. 43 (1964)
- 6) G.A. Olah et al., *J. Am. Chem. Soc.* **84** 3687 (1962)
- 7) M.W. Austin, J.H. Ridd, *J. Chem. Soc.* **1963** 4204
- 8) R.B. Moodie, K. Schofield, M.J. Williamson, *Chem. & Ind.* **1963** 1283
- 9) P. Claus, *J. prakt. Chem.* **37** No. 2, 14 (1888); L.I. Smith, S.A. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **57** 1289 (1935)
- 10) G. A. Olah, S.J. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 1067 (1964)
- 11) T.G. Bonner, F. Bouyer, G. Williams, *J. Chem. Soc.* **1953** 2650
- 12) J.F. Eastham, J.L. Bloomer, F.M. Hudson, *Tetrahedron* **18** 653 (1962)
- 13) D.R. Harvey, R.O.C. Norman, *J. Chem. Soc.* 3822 (1962)
- 14) R.O.C. Norman, G.K. Radda, *J. Chem. Soc.* 3030 (1961)
- 15) K. Halvarson, L. Melander, *Arkiv Kemi.* **11** 77 (1957) [*C.A.* **51** 15448 (1957)]
- 16) P.B.D. de la Mare, J.H. Ridd, "Aromatic Substitution" Butterworths Co. Ltd. (1959) p. 53
- 17) S.M. Tsang, A.P. Paul, M.P. DiGiaino, *J. Org. Chem.* **29** 3387 (1964)
- 18) W.H. Gibson, R.Duckham, R.F. Fairbairn, *J. Chem. Soc.* **1922** 270
- 19) C.K. Ingold, A. Lapworth, E. Rothstein, D. Ward, *J. Chem. Soc.* **1931** 1959
- 20) W.W. Jones, M. Russel, *J. Chem. Soc.* **1957** 921

- 21) H. Cohn, E.D. Hughes, M.H. Jones, M.G. Peeling, *Nature* **169** 291 (1952)
- 21a) E.R. Ward et al., *J. Chem. Soc.* **1960** 894; H.H. Hodgson et al., *ibid.* **1947** 1392, **1949** 1624
- 22) H. Feuer, B.F. Vincent, Jr., *J. Org. Chem.* **29** 939 (1964)
- 23) S.E. Shonol et al., *Doklady Akad. Nauk. S. S.S.R.* **101** 1075 (1955)
- 24) N.N. Vorozhtsov, Jr., et al., *Zhur. Obshchei Khim.* **31** 3106 (1961)
- 25) F.M. Vainshtein et al., *Zhur. Obshchei Khim.* **27** 2559 (1957)
- 26) Y.K. Syrkin et al., *Zhur. Obshchei Khim.* **29** 187 (1959)
- 27) H. Cerfontain, H.J. Hofman, A. Telder, *Rec. trav. chim.* **83** 493 (1964)
- 28) H. Cerfontain, A.W. Kaandorp, L. Vollbracht, *Rec. trav. chim.* **82** 923 (1963)
- 29) H. Cerfontain, F.L.J. Sixma, *Rec. trav. chim.* **82** 659 (1963)
- 30) H. Cerfontain, F.L.J. Sixma, L. Vollbracht, *Rec. trav. chim.* **83** 226 (1964)
- 31) A.W. Kaandorp, H. Cerfontain, F.L.J. Sixma, *Rec. trav. chim.* **82** 113 (1963)
- 32) H. Cerfontain, A.W. Kaandorp, F.L.J. Sixma, *Rec. trav. chim.* **82** 565 (1963)
- 33) G.A. Olah et al., *J. Am. Chem. Soc.* **86** 1039, 1044 (1964)
- 34) G.A. Olah et al., *J. Am. Chem. Soc.* **86** 1055 (1964)
- 35) M. Christen, H. Zollinger et al., *Helv. Chim. Acta* **45** 2057, 2066 (1962)
- 36) M. Christen, W. Koch, W. Simon, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **45** 2077 (1962)
- 37) P.B.D. de la Mare, T.M. Dunn, J.T. Harvey, *J. Chem. Soc.* 923 (1957)
- 38) G.A. Olah et al., *J. Am. Chem. Soc.* **83** 4571 (1961); **84** 1688 (1962)
- 38a) 小松ら, 日化 18 年会要旨集 p. 213 (1965)
- 39) 小方, 中島, *Tetrahedron* **20** 43 (1964)
- 40) 小方, 中島, *Tetrahedron* **20** 2751 (1964)
- 41) 小方, 古家, 岡野, *Bul. Chem. Soc. Japan* **37** 960 (1964)
- 42) 小方, 化学と工業 **17** 366 (1964)
- 43) J.K. Kochi, B.M. Graybill, M. Kurz, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 5257 (1964)
- 44) E.M. Kosower, W.J. Cole et al., *J. Org. Chem.* **28** 630 (1963)
- 45) W.W. Kaeding, R.O. Lindblom, *USP* 2,805,263 (1957)
- 46) J.C. Ware, E.E. Borchert, *J. Org. Chem.* **26** 2263, 2267 (1961)
- 47) J. Tsuji, M. Morikawa, T. Nogi, *Chem. & Ind.* 543 (1964)
- 48) 小方, 石黒, 科学 **19** 38 (1949)
- 49) D. Bryce-Smith, W.J. Owen, *J. Chem. Soc.* 3319 (1960)
- 50) 高田, 大家, 日化 18 年会 p. 206 (1965)
- 51) I.V. Nicolescu, M. Iovu, *Chem. & Ind.* 1329 (1962)
- 52) P. Kovacic, R.P. Bennett, J.L. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 759 (1962)
- 53) R.N. Keller, P.A.S. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **66** 1122 (1944); **68** 899 (1946)
- 54) P. Kovacic, R.P. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 221 (1961)
- 55) P. Kovacic et al., *J. Am. Chem. Soc.* **87** 1262 (1965)
- 56) R. Leuckart, *Ber.* **18** 873 (1885)
- 57) F. Effenberger, R. Gleiter, *Chem. Ber.* **97** 472, 480 (1964)
- 58) S.U. Choi, H.C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 2596 (1963)
- 59) A. Streitwieser, Jr., L. Reif, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 1988 (1964)
- 60) R.M. Roberts, A.A. Khalaf, R.N. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 2846 (1964)
- 61) G.A. Olah et al., *J. Am. Chem. Soc.* **86** 1046 (1964)
- 62) G.A. Olah, S.H. Flood, M.E. Moffatt, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 1060 (1964)
- 63) W.R. Edwards, Jr., E.C. Sibille, *J. Org. Chem.* **28** 674 (1963)
- 64) J.D. Edwards, Jr., S.E. McGuire, C. Hignite, *J. Org. Chem.* **29** 3028 (1964)