有機金属化合物の多中心反応

橋 本 春 吉*

Multicenter-Reactions of Organometallic Compounds.

Harukichi HASHIMOTO*

多中心反応とは、ラジカルができたり結合したりせず、またイオンが生成したり消滅したりせずに、反応分子のなかの原子が単に配置を変えるのみで生成物分子ができる反応と Hine¹⁾ は定義している。しかし、ここでは反応の律速段階において、2つ以上の反応点が関与し環状の遷移状態をとると考えられる反応は多中心反応に属するものとして取り扱う。多中心反応機構の特長はかならずしも明確ではない。他の機構たとえばイオン機構、ラジカル機構などで実験事実をうまく説明できないとき、また活性化エントロピーがいちじるしく小さいとき、また置換基の電子効果や溶媒効果が大きくあらわれないときなどに、多中心反応機構の存在が指摘されるにすぎない。

多中心反応は勿論炭素化合物の反応にも見られるが、イオン機構とラジカル機構の境界領域に入ることの多い有機金属化合物の反応は、しばしば多中心反応機構をとるように見える。ここではまず炭素化合物のこの型の反応の例をあげ、ついで有機金属化合物につき述べたいと思う。

I. 炭素化合物の多中心反応

Hine¹⁾ が多中心反応として挙げている例

は、Cope の転位反応〔1〕、Claisen 転位〔2〕、ジアシ

* 東京大学工学部合成化学科（東京都文京区本郷町1）
* University of Tokyo, Faculty of Engineering,
Department of synthetic Chemistry (Hongo-cho
Bunkyo-ku, Tokyo)

ロキシ化合物の気相熱分解〔3〕、Diels-Alder 反応〔4〕、テトラフルオールエチレンの気相二量化〔5〕、キサントゲン酸メチルの熱分解（Chugaev 反応）〔6〕、塩化エチル

の気相熱分解〔7〕などである。

一重項カルベンとの二重結合への付加反応および挿入反応（Insertion）はこれまで三中心反応と考えられていた。たとえば、ふつうの方法で発生させたメチレンは

ど変化を受けていない。一方水と重水とでは $k_{\text{OH}}/k_{\text{OD}} = 6.90$ の大きい同位体効果を示し、遷移状態では O-H 結合は完全に切れていることが予想される。ピリジンジフェニルボランのベンゼン核置換体は Hammett 則にのり、 $\rho = -0.76$ である。主に上の同位体効果の結果から、水のプロトンが B-H 結合の電子を求電子的に攻撃する三中心反応機構 (6) を推定した¹¹⁾。

トリメチルトリフルオルメチルスズを封管中で空気を除いて 150°C で熱分解すると、20 hr で 90% 以上が分解し、フッ化トリメチルスズとパーフルオルシクロプロパンがほぼ定量的にできる。反応機構はフッ素陰イオンのスズ原子への $\text{S}_{\text{N}}2$ 的攻撃であると考えられた^{[16][12]}。

生成するジフルオルメチレンラジカルは二量化してテトラフルオルエチレンになり、これにさらにジフルオルメチレンラジカルが付加しパーフルオルシクロプロパンができる。このことは過剰のテトラフルオルエチレン存在下に上の反応を行なうと、定量的にパーフルオルシクロプロパンができることからわかる。

オキソ反応機構に関連して、カルボニル挿入反応が知られている。たとえばメチルマンガンペンタカルボニルと一酸化炭素とを室温、35 atm で反応させると、アセチルマンガンペンタカルボニルができる。この反応は可逆で、熱により戻す^{[17][13]}。このとき、外から入って

く一酸化炭素はアセチル基の CO にならないことが、同位体を用いた実験からわかった。同じようにアルキルコバルトテトラカルボニルも挿入反応でアシルコバルトテトラカルボニルになるが、この反応の遷移状態は (7)

のようなものであろう¹⁴⁾。

Kuivila, Levins は最近水素化トリブチルスズの酸性および塩基性メタノール溶液中のプロトンリシス^[18]を速度論的にしらべた¹⁵⁾。酸として安息香酸誘導体を使

い、ナトリウムメトキシの緩衝液系で、発生する水素ガスを圧力変化から追跡した結果、 $k_{\text{obs}} \sim 1/[\text{HA}]$ 間に直線関係があり、この反応は一般酸触媒反応に属することがわかった。速度定数 k_{HA} ($\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}$) は安息香酸 0.101×10^{-2} , *p*-ニトロ体 0.38×10^{-2} , *o*-ニトロ体 1.61×10^{-2} , 2,5-ジニトロ体 5.24×10^{-2} , 過塩素酸 52, メタノール 5.7×10^{-8} で、Brönsted の $\alpha = 0.58$ である。また水素同位体効果が認められたので、律速段階において酸分子が Sn-H 結合を求電子的に攻撃する機構をとるとし (8) のような三中心型遷移状態を提案した。

III. 有機金属化合物の四中心反応

この型の反応を、有機金属化合物に含まれている金属の周期律表の順にのべることにする。フェニル金属化合物 (I 族) とアセトフェノンとの反応では、金属の種類と使う溶媒の影響で、アセトフェノンの α -H イオン化と、付加反応の両者が異なる割合で起る (表 1)¹⁶⁾。フェニル

表 1
アセトフェノンとフェニル金属化合物 (I 族) との反応

アセトフェノンとフェニル金属化合物 (I 族) との反応				
PhCOCH ₃ + PhM		→ PhCOCH ₂ M (A)		
		→ Ph- $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OM} \end{array}$ (B)		
M	K	Na	Li	MgX
溶 媒	ヘキサン- オクタン (50°C)	ヘキサン- オクタン (50°C)	エーテル (35°C)	エーテル (35°C)
A/B 比	10 : 1	2 : 1	1 : 23	小

カリウムは強塩基で、主にアセトフェノンの α -H を攻撃しこれを引抜くのに対し、フェニルリチウムは強い求核試薬として働かし、主にカルボニルの炭素原子を攻撃し付加が起るのであろう。メシチルアセトニトリルとブチルリチウムとの反応を、エーテル中で行なうと、 α -H イオン化対 $\text{C}\equiv\text{N}$ 付加の比は 1.7 : 1 であるが、ベンゼン中では 1 : 3.6 と逆転する。これは溶媒効果がいちじるしい例で、ベンゼン中での付加反応は恐らく (9) の四中心反応であらう。

グリニャール試薬の構造については、近年 Dessy, Evans, Stucky, Roos, Salinger らの多くの研究によってかなりの知見が得られたが、まだ確立されたとはいえない。溶液中の構造はグリニャール試薬の有機の基、ハロゲンの種類、溶媒の変化によっても変ると考えるのが妥当であり、したがって統一的構造を提案するのは無意味であろう。そこで、グリニャール試薬の反応に関し、その機構を提案しても、試薬自身の構造が確定していない現在、推定の域を出ないが、これまでグリニャール反応において、提案されてきた四中心反応機構を二三あげよう。グリニャール試薬とカルボニル化合物との反応は古くから有名な反応であり、カルボニル付加のほかに、グリニャール試薬が β -H をもっているときは還元反応も起ることはよく知られている。Meisenheimer はカルボニル化合物とグリニャール試薬1分子から錯体(10)が生成し、この錯体の転位により付加が起ると考

えたが、四中心的反応機構ともとれる。Swain¹⁷⁾はケトンとグリニャール試薬との錯体に、第二のグリニャール試薬分子が攻撃する機構(11)を提案したが、速度論的実証はなされていない。この反応の還元機構には〔19〕の Whitmore の多中心型機構がある。最近 Miller¹⁸⁾, Hamelin¹⁹⁾ はグリニャール試薬の構造を、Dessy の提

案の如く(12)と考え、上のカルボニル付加及び還元機構を次の(13)(14)のように推定した。これによれば、カルボニルが、どちらのマグネシウムに配位するかによって、付加か還元かが起ることになる。Miller は主とし

てジイソプロピルケトンと“ $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ”との反応を、Hamelin はケトンとしてメチルエチルケトン、メチル

プロピルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトンと“ $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ ”との反応を研究した結果からの結論である。

ジアルキルペルオキシドとフェニルリチウムまたはフェニルマグネシウムブロミドとをエーテル中で反応させると、フェニルアルキルエーテルが生成する。その収率は表2のようであって、グリニャール試薬との反応においては、アルキル基の立体効果を著しく受けることがわかる。この反応も〔20〕の四中心反応機構で説明された²⁰⁾。しかし“ PhMgBr ”グリニャール試薬の構造を

表2 ジアルキルペルオキシドとフェニルリチウムまたはフェニルマグネシウムブロミドとの反応

ROOR' R R'	生成エーテル	収率(%)		反応温度 °C
		PhLi	PhMgBr	
Me Me	PhOMe	80	77	15~20
Me <i>t</i> -Bu	PhOMe	63	20	15~20
Et Et	PhOEt	38	30	15~20
<i>t</i> -Bu <i>t</i> -Bu	PhOBu- <i>t</i>	39	0	35

〔20〕の如く考えるのは疑問である。最近 Stucky²¹⁾ はエーテル中の“ PhMgBr ”溶液から $\text{PhMgBr} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ の組成をもつ結晶を単離し、X線で構造を解析した結果、Mg原子を中心とした四面体構造であることを確定した。また赤外吸収スペクトルの研究²²⁾も、溶液中では PhMgBr 形であることを支持しているからである。

Dessy らは1-アルキンと有機マグネシウム化合物との置換反応に関し一連の研究²³⁾を行なった。エーテル中ジエチルマグネシウムと1-ヘキシンおよび1-ヘキシン- d_1 との相対反応性*は3:1で、同位体効果を示す。エチルマグネシウムブロミドとの反応も同様で、相対反応性は約4:1である。その他の実験結果を総合して、この反応の遷移状態は(15)のような、四中心型であると考えた^{23C)}。

炭素原子に対する求電子の反応においてある場合には

* 理論の $\frac{1}{2}$ のエタンガスが発生するまでの時間を半減期 τ とし、 $\frac{1}{\tau}$ を相対反応性としている。

遷移状態で leaving group X と攻撃試薬 E との間の bonding または相互作用によって 遷移状態の安定化が増せば、三中心または四中心反応機構をとる可能性がある (16)。攻撃試薬に金属が含まれる場合特にその可能

性が強くなるだろう。炭素原子が芳香核炭素である場合にも同じことがいえる。 (16) のような反応機構をとるとすれば、攻撃試薬 E は substrate の前方から攻撃し、leaving group X も前方から脱離してゆかねばならない。このような機構で進む実例としては次の反応がある²⁴⁾。cis-2-メトキシシクロヘキシルネオフィル水銀 (17) と標識した塩化水銀 (II) とをエーテル中で -5°C で反応させると、ほぼ 1:1 の割合でネオフィル-水銀およびシクロヘキシル-水銀結合が切れる [21]。

(17)

(19)

この場合得られる、メトキシシクロヘキシル水銀クロリド (18) は純粋な cis-体であって、シクロヘキシル-水銀結合の切断は立体配置が保持されたまま進むことがわかった。この反応でも、ひとつの最も可能性ある機構として四中心反応機構 (19) が提案されている。一方

bridgehead をもった 4-カンフィル水銀誘導体の S_E 反応を行なって、*n*-ブチル水銀誘導体、ネオフィル水銀誘導体と反応性を比較したところ、表 3 のようであった。bridgehead をもつ 4-カンフィル水銀誘導体が特に反応性が劣ることはなく、*n*-ブチルとネオフィル誘導体の中間の反応性を示すことがわかる。そこで別の機構による速い反応が bridgehead により制限されたために、retention 機構を余儀なくされたとは考えられない。す

表 3 *n*-ブチル、4-カンフィル、ネオフィル水銀誘導体の S_E 反応の相対反応性

反 応	R		
	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃ -	PhC (CH ₃) ₂ CH ₂
R ₂ Hg + AcOH (25°C)	65	14	1
R ₂ Hg + AcOH + HClO ₄ (37°C)	—	5	1
[RHgI + I ₃ [⊖]] (ジオキサン 55°C)	66	3	1

なわち立体配置の保持は、飽和炭素の S_E 反応においてかなり一般的な事実であると結論した²⁵⁾。このことは次の実験によっても確かめられた。光学活性のジ-*sec*-ブチル水銀と臭化水銀 (II) とをエタノール中で反応させると、光学活性の *sec*-ブチル水銀ブロミドを生成し、立体配置が保持される²⁶⁾。

炭素-水銀結合の置換反応については、Hughes, Dessy, Reutov らの多くの研究があるが、個々の反応機構についてはなお不明の点、または相反する見解も見られる。R₂Hg + HgX₂ → 2 RHgX 型の反応についてみると、上記のジ-*sec*-ブチル水銀と水銀塩との反応は、Li HgBr₃ < HgBr₂ < Hg(OAc)₂ < Hg(NO₃)₂ の順に反応速度が増し、イオン化し易い水銀塩ほど反応し易いことから S_E 型反応機構をとるとした。Dessy はジアルキル水銀 (R: Me, Et, *n*-Pr, *iso*-Pr, *cyclo*-Pr) とヨウ化水銀 (II) との反応をジオキサン溶媒中で行なったところ、アルキル基は反応速度にほとんど影響を及ぼさなかった。一方 *p*-置換ジフェニル水銀 (置換基: CH₃O-, CH₃-Ph-, F-, Cl-) の同種の反応では、Hammett 則にしたがい $\rho = -5.87$ であり、また水銀塩の反応性は HgCl₂ > HgBr₂ > HgI₂ の順で、そのイオン化性の増す順に大となった。この反応の $\Delta S^\ddagger$ は -16 ~ -20 eu の範囲でかなり小さく、また水またはヨウジドイオンを添加しても反応速度に影響がなかった。アルキル系列で立体効果が重要な因子とならないことから、遷移状態は反応試薬自身に類似していると考えられる。 $\Delta S^\ddagger$ の小さいこと、および水やヨウジドイオンの添加効果のないことから、分子またはイオン対による攻撃が考えられる。 ρ が負でその絶対値が大きいのは、HgX₂ が弱い求電子試薬で、置換基の電子効果が大きくあらわれるためである。この反応機構は分子状 HgX₂ による四中心反応 (20a) か、またはイ

オン対の攻撃による (20b) であると推論した²⁷⁾。ただし (20a) の機構ならば、芳香族系列の反応では Hammett

式は一般には $\log k/k_0 = \sigma\rho + \sigma\rho'$ をとるだろうから、この場合は $\rho' \ll \rho$ のためであるとした。さらにジフェニル水銀とヨウ化水銀 (II) との反応を、誘電率と溶媒和力の異なる4種の溶媒 (ジオキサン, エタノール, ベンゼン, シクロヘキサン) 中で行なったところ、表4のように $4E^\ddagger$, $4S^\ddagger$ が共に大きな組 (ジオキサン, エタノール) と共に小さな組 (ベンゼン, シクロヘキサン) とに分かれた。またジフェニル水銀の UV スペクトルをしらべると、シクロヘキサンのような配位力の弱い溶媒中で

表4 $\text{Ph}_2\text{Hg} + \text{HgI}_2 \rightarrow 2\text{PhHgI}$ における溶媒効果

	ジオキサン	エタノール	ベンゼン	シクロヘキサン
誘電率	2.3	25	2.3	2.0
$4E^\ddagger$ kcal/mol	12.8	11.7	7.6	7.6
$4S^\ddagger$ eu.	-16	-13	-28	-31
Ph ₂ Hg の UV スペクトル				
λ_{max} (m μ)	225 (4.42)	226 (4.28)	—	231 (4.46)
(log ϵ)	260 (2.95)	261 (2.90)	—	261 (3.03)

は、ベンゼン核と水銀との結合に帰因すると考えられる225 m μ の吸収がエタノールなどにくらべ長波長側に移動する。これは配位の弱い溶媒中では、C-Hg-C の結合角がより開いている証拠である。いま極性が大きい遷移状態においては、4種の溶媒が同程度に配位または溶媒和すると仮定すると、基底状態で強く溶媒和し安定化している系は、大きい $4E^\ddagger$ を必要とし $4S^\ddagger$ も大きい。基底状態で溶媒和の弱い系は $4E^\ddagger$ はより小さくすみ、しかし遷移状態で溶媒和する溶媒が増すので $4S^\ddagger$ はずっと小さくなると考えて、上記の溶媒効果を説明している。一方 RHgR' と HgI_2 のジオキサン中での反応の $4S^\ddagger$ は $\text{R}=\text{Et}$, $\text{R}'=\text{Et}$ -28; $\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{Ph}$ -16; $\text{R}=\text{Ph}$, $\text{R}'=\text{Et}$ -11 eu であるが、 $4E^\ddagger$ は 12.5 kcal/mol 前後でほとんど同じである。すなわち反応性の差は $4S^\ddagger$ の差によるものであった。またフェニルエチル水銀と Hg^*Cl_2 をメタノール中で反応させると、用いた Hg^* のほぼ 1/2 ずつが、生成物の PhHgCl と EtHgCl に分布した。以上の実験結果から、これらの反応は2つの水銀原子が等価である遷移状態 (21) または (22) を通ると考えられるが、環状化合物のマーキュラシクロヘプタンとジ-*n*-プロピル水銀の反応速度がほとんど同じ

であることから、(21) ではなくて (22) と推論した²⁸⁾。Nesmeyanov はフェニルエチル水銀と Hg^*Cl_2 , Hg^*Br_2 とを使い上の反応の追試を行なったところ、 Hg^* は PhHgX にも移ったので、Dessy らの結果は誤りであり、したがって反応機構も Ingold らの飽和炭素における単なる $\text{S}_\text{E}2$ 反応であるとしている²⁹⁾。Brodersen は非対称の RHgR' と Hg^*Br_2 の反応をエーテル中、 -20°C で行なって表5の結果を得た³⁰⁾。これによればブチル

表5 RHgR' と Hg^*Br_2 との反応生成物中の Hg^* 分布 (エーテル中、 -20°C)

R	R'	RHg^*Br (%)	$\text{R}'\text{Hg}^*\text{Br}$ (%)
Me	Et	71	29
Et	<i>n</i> -Pr	68	32
Me	<i>n</i> -Pr	69	31
<i>n</i> -Bu	Ph	99	1
<i>p</i> -MeO-C ₆ H ₄	Ph	69	31
<i>p</i> -BrC ₆ H ₄	Ph	75	25

フェニル水銀では、ほとんど Bu-Hg 結合のみが切れていることがわかり、Nesmeyanov の結果とは逆である。しかし反応条件特に溶媒系で異なっていることを十分考慮する必要がある。溶媒の変化はときに反応機構の変化をともしうからである。

$\text{RHgX} + \text{Hg}^*\text{X}_2 \rightarrow \text{RHg}^*\text{X} + \text{HgX}_2$ 型の置換反応については、Rがアルキルの場合エタノール中の反応は $\text{S}_\text{E}2$ 反応であることがわかった³¹⁾。ところが、この反応は水銀と強く配位する陰イオンによって接触される³²⁾。その効果は $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$ の順であり、

図1 $\text{CH}_3\text{HgBr} + \text{Hg}^*\text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Hg}^*\text{Br} + \text{HgBr}_2$ (エタノール中、 60°C) の反応における添加 LiBr と速度定数との関係

また酢酸分子および NO_3^- によっては接触されない。臭化メチル水銀と Hg^*Br_2 とのエタノール中 60°C の反応における臭化リチウムの添加効果を速度論的にしらべた結果、加えた1個のブロミドイオンと、2個のブロミドイオンとが反応系に入ってくる2種の触媒反応が存在していることがわかった。前者の反応は CH_3HgBr と HgBr_2^- との反応である。添加臭化リチウム濃度が系中の臭化水銀濃度を越えると、後者のさらに速い触媒反応が起り、これは $\text{CH}_3\text{HgBr}_2^-$ と HgBr_2^- との反応であると推定した(図1参照)。さらにこれらの陰イオン存在下に光学活性の *sec*-ブチル水銀塩と Hg^*X_2 との反応をしらべ、すべて立体配置が保持されることを知った。そこで、この反応の遷移状態は、それぞれ(23)、(24)をとり、 S_{Ei} 反応であると推論した。

次に $\text{R}_2\text{Hg} + \text{HA} \rightarrow \text{RHgA} + \text{RH}$ 型のプロトン酸による有機水銀化合物の開裂反応における、多中心反応を見よう。塩化水素との反応を、ジメチルスルホオキシド・ジオキサン (10:1 vol 比) 溶媒中で、 $25\sim 50^\circ\text{C}$ の範囲の反応速度を、導電率測定によりしらべた結果は表6のとおりである。溶媒系のジオキサン比を増すと反応は

表6 $\text{R}_2\text{Hg} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{DMSO-ジオキサン}} \text{RHgCl} + \text{RH}$ 反応における置換基の影響

R	$k(40^\circ\text{C})$ l/mol·sec	相対速度	$\Delta E^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ e.u.
cyclo-Pr	2.5×10^{-1}	1,000	16.5	-11
$\text{CH}_2=\text{CH}$	4.2×10^{-2}	170	13.6	-23
Ph	2.5×10^{-2}	100	12.2	-29
Et	3.8×10^{-4}	1.5	15.5	-27
iso-Pr	2.6×10^{-4}	1.0	15.4	-28
n-Pr	2.3×10^{-4}	0.9	16.5	-25
Me	1.3×10^{-4}	0.2	—	—

速くなり、水の添加量が増すと反応はだんだん遅くなり、クロリドイオン添加量にほぼ比例し速度は増し、硫酸添加でも速度は増す。これらの添加効果は、主として系中の塩化水素の解離平衡に関係があるとし、最も可能性ある機構として、塩化水素分子の攻撃を含む四中心反応(25)であるとした³³⁾。また、置換ジフェニル水銀の置

換基 (*p*- CH_3O , *p*-Cl, *p*-F, *p*-Ph, *m*- NO_2 , H) の効果

* 2個の陰イオンによる触媒反応が1個の陰イオンによる触媒反応よりも遅くなる場合もあることがわかった。

をしらべ、 $\log k/k_0 = -2.8 \left(\frac{\sigma + \sigma^+}{2} \right)$ の形で Hammett 則にしたがうことを見出した。HCl 分子または H^+Cl^- イオン対の四中心型攻撃で、遷移状態でフェノニウムイオンが生成する〔22〕の反応機構を推定した³⁴⁾。上の式は

湯川・都野の式 $\log k/k_0 = \rho[\sigma + r(\sigma^+ - \sigma)]$ において、 $r = 1/2$ の場合に相当すると考えることもできる。96.4% aq ジオキサン, 96.4% aq テトラヒドロフラン中の R_2Hg の塩化水素による開裂反応 (R : ビニル誘導体, アリール誘導体) の速度定数も測定されている³⁵⁾。ペンタフルオルフェニルメチル水銀と無水塩化水素との反応では、 $\text{C}_6\text{F}_5-\text{Hg}$ 結合が選択的に切れ、デカリン中で臭素との反応では CH_3-Hg 結合が選択的に切れる。ペンタフルオルフェニルフェニル水銀と HCl とでは $\text{Ph}-\text{Hg}$ 結合が切れ、 Br_2 とでは $\text{Ph}-\text{Hg}$, $\text{C}_6\text{F}_5-\text{Hg}$ 両結合の切断が起る³⁶⁾。塩化水素と臭素とは反応機構が異なるのであろうか。 R_2Hg のアセトリシスの擬一次速度定数をしらべ、相対速度はフェニル 14,000, *sec*-ブチル 640, *n*-ブチル 65, ネオフィル1であり、アセテートイオンは反応速度に影響をあたえない。〔23〕のような S_{Ei} 機構を提出している³⁷⁾。

Dessy らは C-Hg 結合の酸開裂における四中心反応機構を確認しようとして、その逆反応にあたる C-Hg 結合の生成反応として次の〔24〕、〔25〕の反応を選び、反応溶液の導電率測定法を用い速度論的にしらべた³⁸⁾。〔24〕

R : Ph, *n*-Bu など; X : Cl, Br, I;
 R' : Ph, *n*-Bu; M : K, Na;
 R_2N : Et₃N, ピリジン, 2,6-ルチジン

の反応は過剰のアミン存在下に行ない、a) 反応は置換

アセチレン, 水銀化合物につき各1次であった。b) 速度定数はアミン濃度に直線関係があり, またアミン塩基の強さに依存した。そこで反応はアミンにつきほぼ1次のようである。c) 速度は置換アセチレンの酸性が増すと大となった。d) $R'C\equiv CH$ の代りに $R'C\equiv CD$ を使くと, 小さな同位体効果 ($k_H/k_D=1.5$) が認められた。〔25〕の反応も同様に上記の a)~d) の関係があり, この場合 $k_H/k_D=2.5$ であった。またこの場合溶媒として2-メトキシエタノール, ジオキサン-水 (4:1), またはジオキサンを使っても, 反応速度は溶媒の種類に無関係であった。両反応とも, 同じ反応機構をとり, 3種の反応分子が律速段階に関係すると推定した。一方別の実験からアセチリドイオンは遷移状態に関与しないことがわかり, $RHgX$ は律速段階前にイオン化はしないことが推定された。また反応速度は添加トリフェニルホスフィンの濃度に関係した。すなわち Hg 原子を一層求電子的にさせる配位子は反応を促進すると考えられる。また溶媒中で, トリエチルアミンとヨウ化水銀の錯体ができることが, 分光学的に確かめられた。以上の実験事実から, この反応においてはまず置換アセチレン, HgX_2 , アミンの錯体が生成し, この錯体が律速段階で π -型構造から C-Hg σ -結合にスリップしてゆく四中心反応機構〔26〕が提案

された。なおこの論文において, 前記の Ingold, Hughes のいわゆる S_Ei の分類は妥当でないとしている。四中心反応機構の場合には, substrate に対し同時に求電子および求核攻撃がおこなわれるから, 四中心2分子型反応は S_F2 反応としたほうがよいと提唱している。

多中心反応機構に関連し興味があるのは, NMR によるメチル金属化合物の溶液中におけるメチル基交換反応の研究である。トリメチルアルミニウムは固体状態, 気相, またはベンゼン溶液中においても (26) のような架橋構造をもつ二量体として存在していることはよく知られている。シクロペンタン中 $-75^\circ C$ におけるトリメチルアルミニウムの NMR スペクトルは末端メチル基お

よび架橋メチル基のプロトンに対応する2本の吸収を示す³⁹⁾。しかし, 室温で測定するとただ1本の鋭い吸収だけになる。室温におけるこの磁氣的に等価なプロトンは, 分子内または分子間でメチル基の急速な交換が起っているとすれば説明がつく。McCoy らはトリメチルアルミニウム-ジメチルカドミウム溶液およびジメチル亜鉛-ジメチルカドミウム溶液の NMR スペクトルをしらべた。(25°C; Varian Associates High-resolution Spectrometer, 40.0 mc)⁴⁰⁾。Me₃Al-Me₂Cd のベンゼン溶液は1本の吸収だけで, このピークのケミカルシフトはトリメチルアルミニウム分子内のメチル基のモル分率に比例することがわかったので, メチル基が分子間で急速に交換していると結論した。Gutowsky⁴¹⁾ により求められた次式〔27〕を使って, 交換前の平均寿命 (τ_A) が求め

$$\tau_A \geq \frac{\sqrt{2}}{\pi(\nu_A - \nu_B)} \cdots \cdots [27]$$

られる。Me₃Al (0.062 mol)-Me₂Cd (0.097 mol) のベンゼン溶液では, $\tau_A \leq 0.09$ sec であった。Me₂Zn-Me₂Cd の等モル溶液も1本のピークを有し, その濃度を変えて実験すると, ケミカルシフトは濃度に比例し変ることからこの系もメチル基の速い交換があることがわかった。各種溶剤中の τ_A (1 mol 濃度に換算) を表 7 に示す。

表 7 Me₂Zn-Me₂Cd 系における交換前のメチル基の平均寿命

溶 媒	ニトロベンゼン	ビリジン	エーテル	ベンゼン	シクロヘキサン
τ_A (1 mol)	0.11	0.09	>0.09	0.19	0.18

溶媒の効果は小さいことがわかる。II 族金属のメチル化合物間のメチル交換反応も NMR (Varian, 60 Mc) によってしらべられた⁴²⁾。テトラヒドロフラン中 $28^\circ C$ の結果は表 8 のようであって, 水銀以外の II 族金属では McCoy の結果と同様速いメチル基交換があった。この実験結果は, 光学活性のグリニャール試薬 (Mg 原子に直接結合した不斉中心を有する) は合成されていないが, 光学活性の有機水銀化合物は知られていることと一致する。さらに質量分析によって, (CH₃)₂Mg (0.56 mol) と (CD₃)₂Hg (0.87 mol) のテトラヒドロフラン中での交換反応をしらべたところ, 1 hr で 10%, 30 hr で 91%,

* ただし〔27〕式は, 2つの Site におけるプロトンのモル分率が等しく, H_1 が小さく, ケミカルシフトが $\frac{1}{T_2}$ にくらべ大きいときにのみ適用できる。 $\nu_A - \nu_B$ は交換しない分子種のプロトン吸収のケミカルシフトの差である。

表 8 (CH₃)₂M-(CH₃)₂M'(THF, 28°C) のメチル基交換反応

M	M'	濃度 mol/l	τ _A sec
Mg	Zn	0.33	<0.009
Mg	Cd	0.6	<0.007
Mg	Hg	0.6	>0.04
Zn	Hg	0.6	>0.058
Cd	Hg	0.6	>0.073

175 hr では 100% 交換が起り、また交換生成物として (CH₃)₂Hg と CH₃HgCD₃ の両者が認められた。(CH₃)₂Hg-(CD₃)₂Hg 系も 65°C で 78 hr 加熱すると、CH₃HgCD₃ ができることがわかった。そこで、これらの交換反応は S_F2 機構 (27) であると推定した。これに對

し、Reutov はジフェニル水銀-ジ-*p*-トリル水銀系の交換では、非対称のフェニル-*p*-トリル水銀の生成を認めなかった。

ある反応経路が、求電子的と求核的の両者の寄与を受ける場合があることは、すでに Swain らのいわゆる協奏反応の概念に含まれている。次の〔28〕式で示される反応における nucleophilic assistance* についてしらべられた⁽⁴³⁾。種々の assistor を加え一酸化炭素の発生量を測定し、反応を追跡したところ、塩化リチウムの存在

では〔29〕式、臭化リチウム、またはヨウ化ナトリウムの存在では〔30〕式で速度式にしたがった。クロリドイオンの場合には多分錯体 RMgCl₃⁼ が形成されるのである

$$\frac{d(\text{CO})}{dt} = k(\text{"Hg"}-x)(\text{AcOH}-x)(\text{Cl}^\ominus-3x) \cdots [29]$$

$$\frac{d(\text{CO})}{dt} = k(\text{"Hg"}-x)(\text{AcOH}-x)(\text{Br}^\ominus-x) \cdots [30]$$

$$\text{"Hg"} = \text{RHgCOOCH}_3$$

ろう。また assistor の効果は、PhSH>I[⊖]>Br[⊖]>Cl[⊖]>Ph₃PO>Ph₃P~PhOH の順であって、塩基強度とは関係なく、分光化学的系列の逆で、nephelauxetic (cloud-expanding) series と一致した。多分 (28) のような機

* 配位 (complexing or coordination) は配位子の交換過程に注目するが, assistance は配位による分子の隣接部分の反応性の増加をいう。

構をとおり、nucleophilic assistance がおこなわれると考えた。チオフェノールのみを使った場合には A: と H[⊕] とが同一分子内にある多中心反応になる可能性がある。

Ⅲ族のうち、有機ホウ素化合物の多中心反応をつぎに述べよう。*tert*-ブチルマグネシウムクロリドとフッ化ホウ素または塩化ホウ素とをエーテル中で反応させて、生成物を常圧蒸留すると、主としてトリイソブチルボランが生成してトリ-*tert*-ブチルボランは得られない。またトリ-*sec*-ブチルボランも常圧でゆっくり蒸留するとトリ-*n*-ブチルボランに異性化することがわかった⁽⁴⁴⁾。非対称トリアルキルボランは不均化し易いことがわかっており、これは多分架橋二量体を経て不均化されると考えられていることなどから、上記の異性化機構を次の〔31〕のような四中心機構と類推した。これはホウ素原子の空の *p*-軌道と C-B 結合の σ-軌道との重なりを含

む二量体が遷移状態でできる機構であるが、もしもアルキル基が大きいときは、アルキル基の β-炭素の C-H σ-軌道と B の *p*-軌道との重なりが可能となり、疑似 6 員環の遷移状態で上記のようなアルキル骨核の異性化、アルキル基の移動、再結合が同時に起るのであろうと考えた。トリアルキルボランと塩化ホウ素は 100°C 以上で急速に反応して、ほぼ定量的にジアルキルクロロボランが生成する。この不均化反応も、上と同様な四中心反応機構〔32〕と推定した⁽⁴⁵⁾。事実トリブチルボランとブチル

ジクロロボランとを還流すると、完全にジブチルクロロボランに変わった。そこで 180°C までの温度では、2R₂BCl ⇌ RBCl₂ + R₃B の平衡はほとんど左によっている。ジアルキルクロロボランが、不均化反応の他の可能な生成物にくらべ、なぜ安定であるのか明らかではない。

Brown はハイドロボレーションの立体化学をしらべるため、典型的な環状オレフィンを選びジボランでハイドロボレーションし、生成物をアルカリ性過酸化水素で酸化し生成するアルコールの立体構造をしらべた⁽⁴⁶⁾。1-

置換シクロアルケンでは〔33〕の如く、すべて 99% 以上二重結合に anti-Markownikoff 型 *cis*-水和に相当するアルコールが得られた。1,2-ジメチルシクロアルケン

の場合も同様であって純 *cis*-水和に相当するアルコールが得られた〔34〕。生成した *cis*-1,2-ジメチルシクロペン

タノール (29) および *cis*-1,2-ジメチルシクロヘキサノール (30) は、恐らく熱力学的により不安定な異性体であろうから、反応の立体化学が生成物の安定性によって制御されたとは考えられない。二環式オレフィンにつき反応を行なってみると、ノルボルネンからはほとんど *exo*-ノルボルネオールが生成し〔35〕, α -ピネンからはイソピノカンフェノールが〔36〕, カンフェンからは, *endo*-カンフェノールが生成した〔37〕。

このことから、束縛された構造をもつオレフィンのハイドロボレーションは、立体障害の少ない側から優先的に起こり、ハイドロボレーション段階は *cis*-付加であって、酸化工程は立体保持であると結論される。この結論は次の実験によっても確かめられた。ノルボルネンをそれぞれジボラン、ヘキサデューテロジボラン (B_2D_6) でハイドロボレーションし、生成物をそれぞれ $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{D}$,

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ で、デューテロリシス、プロトノリシスすると、重水素が *exo*-位を占める同じモノデューテロ誘導体が得られた。そこでハイドロボレーションは二重結合に *cis*-四中心型付加を行なう機構〔38〕であることが確定された。

アリール水銀化合物とアレンボロン酸 (areneboronic acid) の次の反応〔39〕が UV 法で速度論的にしらべられた⁴⁸⁾。置換基効果をしらべたところ、*p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-HgOH}$

では $\log k/k_o = -2.10\sigma^+$ にしたがって、*m*- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-HgOH}$ では $\log k/k_o = -2.10\sigma$ が成立し、一方塩基性フェニル水銀パークロレート ($\text{PhHgOH}\cdot\text{PhHgClO}_4$) では単純な Hammett 式に従わず、 $\log k/k_o = -1.81[\sigma + 0.608(\sigma^+ - \sigma)]$ の式にしたがった。一方塩基性フェニル水銀パークロレートとベンゼンボロン酸との反応速度は、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 緩衝液中では、pH 一定の場合緩衝液濃度が増すと小となった。緩衝液の酸成分を一定に保つと pH 4~8 の範囲で、反応速度は pH に無関係であった。また炭酸塩緩衝液中では、pH 10 以上では、pH が増すと反応速度は小となった。これらの結果は〔40〕式を満足した。恐らく *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{HgOH}$ の場合

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = A[\text{HX}] + B\left(1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right) \quad \text{---[40]}$$

には遷移状態が (31) に近く、*m*- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{HgOH}$ の場合には (32) に近く、塩基性フェニル水銀パークロレートの場合にはいくらかの電荷分離をともなった四中心型遷移状態 (33) であろう。

IV 族金属に移って、有機ケイ素化合物の四中心反応の例をあげよう。Russell はエチルトリメチルシランの接

触的不均化反応における, 金属ハロゲン化物の触媒作用の影響, 種々の助触媒の影響, 溶媒や温度の影響, 可能な反応中間体について実験を行なって次の結果を得た^{49a)}。

[41] の反応は触媒がないと高温でも非常に遅い。また, AlBr_3 (0.159 mol), エチルトリメチルシラン (5.8 mol) 80°C の反応速度は $10^{-6} \text{ mol/l} \cdot \text{sec}$ の程度 (16 hr 後反応率 3.4%) であった。 AlCl_3 触媒, $80 \sim 100^\circ\text{C}$ の反応で, 数十時間後の平衡状態における反応生成物の平均相対モル濃度は $\text{Me}_4\text{Si} : \text{Me}_3\text{SiEt} : \text{Me}_2\text{SiEt}_2 = 0.68 : 1.00 : 0.51$ であって, これは $4H=0$ のときの統計的分布 $0.75 : 1.00 : 0.50$ にほぼ等しい。ハロゲン化金属の触媒能は $\text{Al}_2\text{Br}_6 > \text{Al}_2\text{Cl}_6 > \text{Al}_2\text{I}_6 > \text{Ga}_2\text{Br}_6 > \text{Ga}_2\text{Cl}_6, \text{BCl}_3, \text{Fe}_2\text{Cl}_6$ の順であって, 炭化水素の異性化, ベンゼンのアルキル化などの反応の場合の順と同じである。すなわち触媒能は Lewis 酸の強度に関係した。一方 Et_3Al , Et_2Zn , Et_2Hg , Et_4Pb およびメチルアルミニウムブロミドは触媒効果がなかった。シラン濃度 $0.23 \sim 2.5 \text{ mol}$, AlBr_3 濃度 $0.02 \sim 0.16 \text{ mol}$ の範囲にわたり, 次の速度式 [42] が成立った。

$$-\frac{d[\text{Me}_3\text{SiEt}]}{dt} = k[\text{Al}_2\text{Br}_6][\text{Me}_3\text{SiEt}]^{1.5} \cdots [42]$$

溶媒効果は表 9 の通りであった。またこの反応は活性

表 9 エチルトリメチルシランの不均化における溶媒効果

溶 媒	ベンゼン	シクロヘキサン	ナ シ
相 対 速 度	100	2	1
$4H \approx \text{kcal/mol}$	9.5		14.0
$4S \approx \text{e.u.}$	-48.6		-45.0

化エントロピーが異常に小さいことがわかる。またこの反応は痕跡の酸素, 水, 硫化水素および他の多くの極性物質によって反応が促進され, 特に酸素, 水, 硫化水素の効果はいちじるしい (表 10)。

表 10 エチルトリメチルシランの不均化における助触媒の効果
(EtSiMe_3 34 m mol, AlBr_3 1.87 m mol, 80°C)

助 触 媒	使 用 量 mmol	反応時間 hr	反 応 率 %	相 対 速 度
—	—	16	3.38	1.0
HCl	0.286	16	6.92	2.2
MeOH	0.286	2	2.12	5.0
Et_2O	0.286	16	18.7	>5.5
NH_3	0.286	16	25.2	>7.5
H_2S	0.286	2	36.2	>86
H_2O	0.286	2	49.0	>116
O_2	0.30	2	58.0	>137

またトリメチルシラン, フェニルトリメチルシラン, ブロムトリメチルシランの同じような接触不均化反応を行なったところ, 同じような傾向がみられ, 同じ機構と結論された。この場合置換基の移動し易さの順は $\text{H} > \text{Ph} > \text{C}_2\text{H}_5$ の順であった^{49b)}。そこでこの接触不均化反応機構を提案する場合, 以上のすべての実験事実を満足するものでなければならない。Whitmore はジエチルジクロルシランの AlCl_3 による不均化, 反応の中間体として, シリコニウムイオン ($\text{Et}_2\text{Si}^+\text{Cl}$, Et_3Si^+) を考え⁵⁰⁾, またテトラアルキル鉛の類似反応においては中間体としてアルキルアルミニウム化合物が提案されており, また Price らは AlCl_3 触媒, 350°C 付近におけるジメチルジクロルシランの不均化反応に対しては, Me_2SiCl_2 分子と錯体 $\text{Me}_2\text{SiCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3$ との 2 分子反応機構と考えた⁵¹⁾。ところでここで問題としているアルキルシラン類の接触不均化反応においては, カルボニウムイオン, シリコニウムイオン, 有機アルミニウム化合物が反応中間体となっている可能性は, 種々の実験事実によって否定される。そこで Price らの機構に類似した, 次の四中心反応機構 [43] が提案された。Lewis 酸の存在下では遷移状態は

(34) の如くなるであろう。ベンゼンなどの溶媒効果は

遷移状態の溶媒和を増すためであろう。また極性物質の助触媒効果も上記によって説明できる。酸素, 水の著しい助触媒効果は, 多分強酸であるアルミニウムオキシブロミド $\text{Br}_2\text{AlOAlBr}_2$ を生成するためであろうと推定した。

シリルアミンとトリフェニルシラノールまたはトリエチルシラノールとの縮合反応 [44] を, ジエチレンジグライコールジメチルエーテル (diglyme) 中で, 50°C で, 発生するアミンを定量してしらべた⁵²⁾。反応速度は $-\text{NR}_2 >$

$-\text{NHR}$ で, R' は $\text{Me} > \text{Et} > n\text{-Bu}$ であり, シラノールでは $(n\text{-PrOH}) > \text{Ph}_3\text{SiOH} > \text{Et}_3\text{SiOH}$ であって, シラ

- 36) R.D. Chambers, G.E. Coates, J.G. Livingstone, W.K.R. Musgrave, *J. Chem. Soc.* **1962** 4367
 37) S. Winstein, T.G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 3747 (1955)
 38) R.E. Dessy, W.L. Budde, C. Woodruff, *ibid.* **84** 1172 (1962)
 39) N. Muller, D.E. Pritchard, *ibid.* **82** 248 (1960)
 40) C.R. McCoy, A.L. Allred, *ibid.* **84** 912 (1962)
 41) H.S. Gutowsky, C.H. Holm, *J. Chem. Phys.* **25** 1228 (1956)
 42) R. E. Dessy, F. Kaplan, G. R. Coe, R. M. Salinger, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 1191 (1963)
 43) R.E. Dessy, F.E. Paulik, *ibid.* **85** 1812 (1963)
 44) G.F. Hennion, P.A. McCusker, E.C. Ashby, A.J. Rutkowski, *ibid.* **79** 5190 (1957)
 45) P.A. McCusker, G.F. Hennion, E.C. Ashby, *ibid.* **79** 5192 (1957)
 46) H.C. Brown, G. Zweifel, *ibid.* **83** 2544 (1961)
 47) H.G. Kuivila, T.C. Muller, *ibid.* **84** 377 (1962)
 48) a) T.C. Muller, *Dissertation Abst.* **21** 1763 (1961);
 b) H.G. Kuivila, T.C. Muller, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 377 (1962)
 49) a) G.A. Russell, *ibid.* **81** 4815 (1959)
 b) G.A. Russell, *ibid.* **81** 4825 (1959)
 c) G.A. Russell, *ibid.* **81** 4831 (1959)
 50) F.C. Whitmore, E.W. Pietrusza, L.H. Sommer, *ibid.* **69** 2108 (1947)
 51) P.D. Zeman, F.D. Price, *ibid.* **70** 4222 (1948)
 52) R.M. Pike, *J. Org. Chem.* **26** 232 (1961)
 53) R.E. Dessy, F. Paulik, *Bull. soc. chim. France* **1963** 1375

次 号 予 定 (5月号)

総 説

- ニトロパラフィンを用いる合成反応……………膳 昭 之 助
 機械的化学反应による高分子の崩壊と合成……………箕 浦 有 二
 微生物により産出せられる核酸関連物質……………川 村 晋 司
 報 文 藤 本 康 夫

報 文

アセチレンジカルボン酸とメタノールの反応で生成する

- 化合物の定性とアミド化生成物……………新 井 厚 明 他
 水溶性高分子化合物に関する研究 (第2報) ……嘉 戸 勝 他
 カルバゾールの酸化……………町 田 誠 之 他
 黒 木 正 胤

資 料

- 化工デン粉とその用途 (その1) ……渡 辺 淳 太
 中 野 宗 太

業 界 情 勢

- 染料工業界の展望……………羽 鳥 行 郎

文 献 紹 介