(昭和 39 年 9 月 28 日受理)

オルト効果 (第 2 報)

置換安息香酸類の解離におけるオルト効果

北 条 卓*

Ortho Effect. II.

Ortho Effect in the Ionizations of Substituted Benzoic Acids.

Masaru Hojo*

In order to elucidate the nature of the ortho effect in the ionizations of substituted benzoic acids, microscopic dissociation constants of 2-substituted (OCH_3 , CH_3 , H , Cl , Br) 5-amino benzoic acids were determined in water at 25°C . Using those values, the substituent effects on the ortho effect in the ionization step were divided into those involved in the initial state and those in the final state of the equilibrium. Those substituent effects are very small compared with the ortho effect itself. Since the substituent effects on the steric inhibition of resonance are large (Part III), it is suggested that, in contrast with the views of the previous workers, the steric inhibition of resonance can not be the main cause for the ortho effect, and that the direct field effect would rather be the main factor responsible for this ortho effect.

I. 緒 言

オルト置換基の異常な効果、すなわちオルト効果については、これまで種々の反応について多くの研究が重ねられてきたが、未だ満足すべき統一的な解釈は得られていないようである。その研究方法として、最近では特に極性効果と位置効果の分離方法¹⁾に重点がおかれており、こうして得られた位置効果についての考察も多い。一方、このような研究とは別に、オルト置換基を一定に保ち、4-または 5-位置に種々の置換基を入れた場合にハメット則が成立するかどうか、また、成立するとすれば

その反応定数 ρ' の値はオルト非置換体での反応定数 ρ と一致するかどうかということについて、若干の研究が報告されている。表 1 にはこれらの ρ および ρ' の値をまとめて記した。表 1 から明らかなように、ほとんどすべての反応において ρ' はほぼ ρ に等しいが、若干 ρ よりも大きな値になっている。Jaffé¹⁰⁾ や Taft¹¹⁾ によると、これらは位置障害が一定の反応であるために、ハメット則が成立する。しかし ρ と ρ' の関係については、その後の種々の研究においても、いづれも論じられていない。4-または 5-置換-サリチル酸類、4-または 5-置換-*o*-ニトロフェノール類の解離では、反応基とオルト置換基の間に強い水素結合が存在して種々の物理的性質にもその影響が顕著に現われていることから考えて、 ρ と ρ' の間にはかなり大きな差があってもよさそうに思われるが、実際にはこれらの差はほとんど 0 である。この点を明らかにするのは非常に興味ある問題と思われる

* 京都大学工学部合成化学教室 (京都市左京区吉田本町)

Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University (Yoshida, Kyoto, Japan)

表 1 ハメット則の反応定数に現われるオルト効果

反 応	オルト置換基R	ρ'
1 PhCOCl ベンゼン中 25°C ²⁾	H CH ₃ OCH ₃	-3.30 -3.15 -3.41
2 (解離) EtOH 中 30°C ³⁾	H(R'=H) CH ₃ (R'=H) CH ₃ (R'=CH ₃)	0.96 0.97 0.60
3 (解離) H ₂ O 中 25°C ⁴⁾	H NO ₂	2.11 2.16
4 (解離) 50% aq・Et OH 中 25°C ⁵⁾	H CH ₃	1.52 1.52
5 (解離) 50% aq・EtOH 中 25°C ^{6,7)}	H(R'=H) CH ₃ (R'=H) CH ₃ (R'=CH ₃)	1.42 1.67 1.40
6 (解離) 21% aq・ ジオキサン 25°C ⁸⁾	H CH ₃	1.17 1.12
7 (解離) H ₂ O 中 25°C ^{6,7)}	H CH ₃ OCH ₃ CH ₂ OH OH Cl Br NO ₂	1.00 1.09 1.07 1.17 1.05 1.15 1.15 1.00
8 (解離) H ₂ O 中 25°C [*]	H CH ₃ OCH ₃ Cl Br	2.74 2.28 1.89 2.08 1.88

* (第Ⅲ報)

る。

また、これまでの研究では、すべて平衡（または反応速度）に現われるオルト効果を対象としてきたのであるが、これは平衡（または反応速度）の生成系（または遷移状態）において存在するオルト効果と、原系において存在するオルト効果の差であるから、もし両者が区別されれば、種々の平衡や反応におけるオルト効果の原因がその原系にあるのか、生成系（または遷移状態）にあるのか、あるいはその両者にあるのか区別できて、オルト効果の原因の解明に新しい面が開かれると思われる。

以上のような理由で種々の 5-アミノ-2-置換安息香酸類の解離定数の測定を行なったので、その結果について報告する。なおオルト置換基としては、H, CH₃, C₂H₅, *n*-C₃H₇, *i*-C₄H₉, *i*-C₄H₉, *t*-C₄H₉ のように極性効果はほ

とんど変わらず、空間容積のみが大きく変わるような系列でのオルト効果についてはすでに系統的な研究¹²⁾があるので、本研究では、置換基が OCH₃, CH₃, H, Cl, Br, NO₂ のように、空間容積は中程度にしか変わらぬが、極性効果は大きく変わるような系列を選ぶことにした。

II. 結 果

2-置換-5-アミノ安息香酸類の解離は次式の中の四つの平衡 K_1, K_2, K_3 および K_4 からなりたっている ($X = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$)。ここで置換基の上に記した記

号—および—は、これらの置換基が普通の状態（両オルト位置がHである場合）から変形した状態にあることを意味するものとする。ここで変形とは、置換基自身のねじれ、曲がりのほかに、この変形に伴う置換基上の電荷分布の変化、および溶媒と状態の変化をも含めている*。

さて〔1〕式の解離では次式が成立する。

$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{[2][\text{H}^+]}{[1]}, & K_2 &= \frac{[4][\text{H}^+]}{[2]} \\ K_3 &= \frac{[3][\text{H}^+]}{[1]}, & K_4 &= \frac{[4][\text{H}^+]}{[3]} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots [2]$$

ゆえに

$$\frac{K_1}{K_3} = \frac{K_2}{K_4} = \frac{[2]}{[3]} \dots\dots\dots [3]$$

そして実測される一次解離定数 $\bar{K}_{1st}$ および二次解離定数 $\bar{K}_{2nd}$ は

$$\bar{K}_{1st} = \frac{[\text{H}^+]\{[2]+[3]\}}{[1]} = K_1 + K_3 \dots\dots\dots [4]$$

$$1/\bar{K}_{2nd} = \frac{[2]+[3]}{[4][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_4} \dots\dots\dots [5]$$

全解離定数 $\bar{K}$ は

$$\bar{K} = \frac{[4][\text{H}^+]^2}{[1]} = \bar{K}_{1st} \cdot \bar{K}_{2nd} \dots\dots\dots [6]$$

なお〔2〕式から

$$\begin{aligned} [1] : [2] : [3] : [4] \\ = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} : \frac{[\text{H}^+]}{K_2} : \frac{[\text{H}^+]}{K_4} : 1 \dots\dots\dots [7] \end{aligned}$$

* ここで (2), (4), (6), (8) には解離によって生じたプロトンをも付け加えなければならない。しかし、本報での考察のように、これらの自由エネルギー差によらず構造の影響を考えるとときには、プロトンを含めても含めなくても同じである。

したがって溶液の水素イオン濃度を変えても、〔2〕:〔3〕の比は一定である。すなわち、 $[H^+]$ を変えた場合には三成分系として、〔1〕:〔2〕+〔3〕:〔4〕の濃度比のみが変化する。

$\bar{K}_{1st}$ および $\bar{K}_{2nd}$ はつぎのようにして実測した。まず強酸中 (pH が $p\bar{K}_{1st}$ よりも 2.0~2.5 単位低い溶液中) および強アルカリ中 (pH が $p\bar{K}_{2nd}$ よりも 2.0~2.5) 単位高い溶液中) に一定濃度になるように試料を溶かし、これの種々の波長における紫外吸収スペクトルの吸収強度から、それぞれ (1) および (4) の吸光係数 ϵ_1 および ϵ_4 を決定する。つぎに同一濃度の試料を含み、かつその pH が既知でこれらの溶液の pH よりも若干高い (あるいは低い) 数種の溶液の紫外吸収スペクトルを取り、これらから常法にしたがって〔2〕+〔3〕に相当する吸光係数 ϵ_2 および $\bar{K}_{1st}$, $\bar{K}_{2nd}$ の値を計算する。しかしこの方法が可能なのは、その測定 pH 範囲内で溶液が2成分しか含まないとき、すなわち第三成分の濃度が無視しうような pH 範囲内に限られる。実際 $p\bar{K}_{1st}$ と $p\bar{K}_{2nd}$ はかなり近接していて、このため測定 pH 範囲が狭くなり、測定精度を落とすこととなった。これをさけるため、 $\bar{K}_{1st}$ と $\bar{K}_{2nd}$ の中で測定し易い方だけを、すなわち〔2〕+〔3〕のスペクトルが〔1〕に近いときは、 $\bar{K}_{2nd}$ だけを、〔2〕+〔3〕のスペクトルが〔4〕に近いときは $\bar{K}_{1st}$ だけを、なるべく正確に求めるように、数多くの溶液について測定を行いその平均値をとることにした。つぎに中程度の pH 溶液 (三成分が共存するような pH 範囲) 中での試料のスペクトルをとると、その実測吸収強度 E 、それぞれ〔1〕,〔2〕+〔3〕,〔4〕の吸光係数 ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_4 および〔2〕+〔3〕,〔4〕の濃度 C_2 , C_4 、全濃度 C の間には次式が成立する。

$$E - \epsilon_1 C = C_2(\epsilon_2 - \epsilon_1) + C_4(\epsilon_4 - \epsilon_1) \dots \dots \dots [8]$$

ここで E , ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_4 , C は既知であり、また〔8〕式はすべての波長について成立するから、したがって C_2 , C_4 を未知数とする多数の二元一次方程式がえられることになる。これらの方程式をグラフに画くと多数の直線群となり、すべて一点で交わるから、この交点の座標から C_2 および C_4 を求め、〔4〕および〔5〕式を用いて $\bar{K}_{1st}$ および $\bar{K}_{2nd}$ を算出した。二、三の溶液についてこの方法を行い、--点での交わり具合、およびその交点から求めた $\bar{K}_{1st}$, $\bar{K}_{2nd}$ の値を比較することにより、測定値の確かさを検討した。なお、これらの測定に用いた溶液は、すべてこれらに適当量の塩化カリを加えることにより、イオン強度を常に 0.05 に保つようにした。ただしイオン強度の補正は行わなかった。こうして得た $\bar{K}_{1st}$ および $\bar{K}_{2nd}$ の値を表2に記した。なお〔1〕式の $X=NO_2$

表2 2-置換-5-アミノ安息香酸の一次および二次解離定数 (水中, 25°C)

2-置換基	$\bar{K}_{1st}$	$\bar{K}_{2nd}$	$p\bar{K}_{1st}$	$p\bar{K}_{2nd}$
OCH ₃	4.99×10^{-4}	3.68×10^{-6}	3.30	5.43
CH ₃	7.36×10^{-4}	6.82×10^{-6}	3.13	5.17
H	4.80×10^{-4}	1.70×10^{-5}	3.32	4.77
Cl	1.15×10^{-3}	7.64×10^{-5}	1.94	4.12
Br	1.35×10^{-3}	8.85×10^{-5}	1.87	4.05

の場合は溶解度が小さすぎ、この方法では測定できなかった。

実測の $\bar{K}_{1st}$ および $\bar{K}_{2nd}$ の値から K_1 , K_2 , K_3 および K_4 の各値を求めるには、 K_1 , K_2 , K_3 , K_4 の値の少なくともどれか一つが既知でなければならぬ。幸いにも化合物 (9) (Yは種々の置換基) の水中、25°C での解離はハメット則に従い、その ρ 値も知られているから (表1参照), Y = H, NO₂ の場合についてだけ実測してこの ρ 値を確かめ、Y = *m*-NH₂ の時の計算値を K_4 として残りの K_1 , K_2 , K_3 は〔3〕,〔4〕式から計算した。これらの各値を表3に記す。この算出法の基礎と

表3 2-置換-5-アミノ安息香酸の四つの解離定数および 2-置換-5-ニトロ安息香酸の解離定数 (水中, 25°C 誤差 $\pm 0.03 pKa$)

2-置換基	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	5-ニトロ化合物の pKa
OCH ₃	3.32	5.41	4.62	4.12	3.33
CH ₃	3.16	5.41	4.36	3.94	3.18
H	3.47	4.62	3.85	4.23	—
Cl	1.97	4.09	3.09	2.97	2.01
Br	1.90	4.02	3.04	2.88	2.05

なる ρ 値にはもちろん若干の誤差が含まれるが、 σ_{m-NH_2} の絶対値は非常に小さいから、かりに ρ にかんがりの誤差があったとしても、 K_4 の値にはほとんど影響しない。さらに、この K_4 を基にして定めた K_1 は、先のハメットのプロットで Y = *m*-NH₃⁺ の場合の値とよく一致することも確かめられた。

σ_{m-NH_2} , $\sigma_{m-NH_3^+}$ およびこの後の考察で用いる σ_{m-CO_2H} , $\sigma_{m-CO_2^-}$ の値についてはデータも少なく、しかもそれらは不一致で信頼性が小さいため、従来のデータを基にしてつぎのように定め、これを用いることにした。最も信頼できると思われる *m*-フェニレンジアミンおよびイソフタル酸の水中、25°C における1次および2次解離定数はそれぞれ $pKa = 2.3$, $5.0^{(12)}$ および 3.62 , $4.60^{(13)}$ である。この値と安息香酸およびアニリンの水中、25°C での解離定数 $pKa = 4.20^{(14)}$ および $4.62^{(14)}$ こ

これらのメタおよびパラ置換体の解離の反応定数 $\rho=1.00$ および $2.77^{10)}$ を用い、統計的補正 ($\pm \log 2 = \pm 0.30$) を考慮しておのおの σ 値を求めると、 $\sigma_{m-\text{CO}_2\text{H}}=0.28$, $\sigma_{m-\text{CO}_2\ominus}=-0.10$, $\sigma_{m-\text{NH}_3\ominus}=0.73$, $\sigma_{m-\text{NH}_2}=-0.03$ が得られる。つぎにこれらの値を基にして m -アミノ安息香酸の四つの解離定数 (記号は〔1〕式と同じ。X=H の場合) K_1, K_2, K_3, K_4 を求めると、 $K_1/K_3=2.41$, $K_4/K_2=3.68$ となり、両者は一致しない (〔3〕式参照)。 m -オキシ安息香酸の水中 25°C での解離定数を調べると、これは $pK_a=9.94^{15)}$ でフェノールの $pK_a=9.94^{16)}$ と完全に一致する。安息香酸とフェノールは pK_a が 5.7 単位も異なるから、 m -オキシ安息香酸の二次解離は完全に $m\text{-CO}_2\ominus$ -フェノールのみの解離と考えられ、したがって $\sigma_{m-\text{CO}_2\ominus}=0.00$ となる (フェノール類の解離の ρ は水中 25°C で $2.113^{10)}$ である)。そこで $\sigma_{m-\text{CO}_2\ominus}$ にはこの値を用い、他の σ 値は先に求めた値をそのまま用いて、あらためて m -アミノ安息香酸の解離定数を計算すると、今度は $K_1/K_3=2.41$, $K_4/K_2=2.45$ となり、両者はよく一致する。したがってこうして求めた σ 値を用いて種々の計算および考察を行なうことにした。

III. 実 験

各化合物はすべて文献処方にしたがって合成し、再結晶によって十分精製したものをを用いた。これらの融点およびその文献値を表 4 にまとめて記す。

表 4 2-置換-5-アミノ安息香酸および 2-置換-5-ニトロ安息香酸の融点

2-置換基	5-NH ₂		5-NO ₂	
	実測値	文献値	実測値	文献値
OCH ₃	154°C	153~154°C ²⁰⁾	160~161°C	161°C ¹⁷⁾
CH ₃	196°C	196°C ²¹⁾	178.5°C	178.5°C ¹⁸⁾
H	173.5°C	174°C ²²⁾	—	—
Cl	188.5°C	188°C ²³⁾	164°C	164~165°C ¹⁹⁾
Br	201°C	201°C ²⁴⁾	179.5°C	180°C ¹⁹⁾

溶媒の水は電導度測定用高純度蒸留水を用いた。pH メーターは堀場・日立 M 4 型を、紫外分光光度計は島津自記式 SV 50A 型および手動式 QR 50 型を伴用した。また測定溶液の pH は紫外吸収スペクトル測定の前後に測り、 ± 0.02 pH 単位の範囲内で一致することを確認、その平均値を用いた。

IV. 考 察

$\sigma_{m-\text{CO}_2\text{H}}$, $\sigma_{m-\text{CO}_2\ominus}$ および σ_{p-x} の値とアニリン類の解離の ρ (2.77) を用いると、〔1〕式の K_5 および K_6 が計算できる。 K_5 および K_6 は隣接置換基間にまったく

相互作用がないと考えた場合の、すなわち隣接置換基にまったく変形が存在せず、置換基効果に完全な加成性になりたつと考えた場合の仮想的な分子 (5) および (6) の解離定数である。故に $(\log K_5 - \log K_6)/2.77$ および $(\log K_2 - \log K_6)/2.77$ はそれぞれ $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{X}$ 間および $\text{CO}_2\ominus \cdot \text{X}$ 間の変形による置換基効果の加成性からの“ずれ”を σ 単位で表わした値であって、累積オルト効果 (cumulative ortho effect, 以下 C.O.E と略す) と呼ばれる値である。各置換基の場合についてこの値を計算し、表 5 にまとめて記した。

表 5 累積オルト効果 (C.O.E)

X	OCH ₃	CH ₃	H	Cl	Br
3-CO ₂ H-4-X	-0.012	-0.016	0	0.045	0.058
3-CO ₂ ⊖-4-X	-0.017	-0.018	0	-0.036	-0.016

これまでたとえば $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ 間、 $\text{Cl} \cdot \text{CH}_3$ 間のように非荷電置換基間の C.O.E については測定値があるが、荷電置換基を含むものについては未だ報告がない。この点で表 5 の値は興味あるものと思われるが、さてその値を見ると、これまでに報告された種々の置換基間の C.O.E. 値と比較して、少なくともその絶対値は同程度であって、非常に小さい値である。一方その符号をみると、 $\text{CO}_2\ominus$ の場合は、これまでのものがほとんど負の値であるのと同様に、負の値になっている。しかし CO_2H の場合にはすべて正の値になっている。もちろんこれらは σ 値の単位で表わしてあるから、他の一般の σ 値におけると同様に、 ± 0.02 程度の誤差はさけられないし、また実際これらの値が一般の σ 値を用いて算出されたものであることも考えると、この程度の値の大小あるいはこの範囲内での符号の逆転については論じても無意味とも思われる。しかし CO_2H の場合にすべて正の値をとっていることは注目すべき事実と思われる。それは普通考えられているように²⁵⁾、置換安息香酸類の解離におけるオルト効果が原系での共鳴禁止によるものとするれば、負の値になるはずだからである。何故なら、共鳴禁止によって CO_2H の電子吸引力は減じ、その σ 値は変形を受けない場合よりも小さくなるはずだからである。

この点について表 5 の C.O.E. の値からだけでは、その絶対値も小さいし、また共鳴禁止によってどれだけ C.O.E. の値が変わりうるものかも明らかでない (これについては第 3 報で明らかにする)、はっきりしたことを言うことはできない。しかし共鳴禁止を安息香酸類の解離におけるオルト効果の主原因とすることは、つぎの理由で適当とは思われぬ。アルコール類とフェノール、脂肪族アミン類とアニリンの pK_a を比べると、芳

香族と脂肪族では大きな差が見られるが、脂肪酸と安息香酸ではその pK_a 値はほとんど変わらない。これはアニリンやフェノールでは平衡の原系と生成系で共役の程度に大きな差があるにもかかわらず、安息香酸ではほとんど差がないためである。このように考えると共鳴禁止は少くとも安息香酸類の解離におけるオルト効果の主原因とはなりえないようである。なお最近著者らが 85% (重量) エタノール水中での解離定数の測定から得た 3-CO₂C₂H₅・4-CH₃ 間の C.O.E. の値もやはり +0.01 とわずかなではあるが正の値になっている²⁶⁾。

CO₂Θ・X の C.O.E. が小さな負の値であることは、他の種々の置換基間の C.O.E. と同様の一般的な傾向と考えられ、これについては第1報で論じた。しかし第1報で述べたように、少なくともこの種の置換基によって起こるオルト効果の主原因が直接場効果であることを考えると、電荷を有する CO₂Θ の場合にはもう少し大きな値になってもよさそうにも思えるのであるが、これは恐らく、大きな集中電荷を持った NH₃Θ での C.O.E. (第3報) とは異なり、CO₂Θ のように陰電荷が分散しているものではその効果が少なく、このような小さな値になっているものと思われる。実際、 $\sigma_{m-NH_3\Theta}$ が大きな正の値であるのに、 $\sigma_{m-CO_2\Theta}$ はほぼ 0 であって大きな負の値にはならぬことから、両者の差異は説明できよう。

熱力学的に $\log(K_3/K_5) = \log(K_7/K_8)$, $\log(K_2/K_6) = \log(K_9/K_{10})$ となるから、 $\log(K_7/K_8)$, $\log(K_9/K_{10})$ が求められるが、これらの値はそれぞれ変形 (CO₂H・X) → (CO₂H・X̄) および (CO₂Θ・X) → (CO₂Θ・X̄) を行なうとき、その 5-位置に NH₂ 基がある場合と NH₃Θ 基がある場合との反応性の差を示している。いいえれば原系および生成系において変形を行なうときのその変形の反応定数、それぞれ $\rho_{\text{def-init}}$ および $\rho_{\text{def-fin}}$ に ($\sigma_{m-NH_2} - \sigma_{m-NH_3\Theta}$) を掛けた値である。 $\log(K_7/K_8)$ も同様の意味をもっている。したがって、これらの値に $1/(\sigma_{m-NH_2} - \sigma_{m-NH_3\Theta})$ を掛けた値は、三つの変形

を順次行なった場合の各段階の ρ 値をハメット則の ρ 値と同じ尺度で表わした値となっている。すなわちこれらの変形の ρ が正の値であれば 4-または 5-位置に電子吸引基があるほどこの変形は容易に行われることを意味し、 ρ の絶対値が大きいほどその変形は置換基効果をうけ易いことを意味している。

さて表1に示した種々のオルト置換体の反応における ρ' の値であるが、これは第二段階 ($\overline{\text{CO}_2\text{H}}\cdot\overline{\text{X}} \rightarrow \text{CO}_2\Theta\cdot\overline{\text{X}}$) の ρ 値に相当するもので、この中 +1.00 は無変形

の反応すなわち CO₂H → CO₂Θ の ρ に相当する部分であるから、 $\rho' - 1.00$ が第二段階におこる変形のみ起因する ρ 値であるといえる。さて $\rho' - 1.00$ が非常に小さい理由であるが、これは、 $\rho' - 1.00$ すなわち第二段階の変形のみ起因する ρ 値は $\rho_{\text{def-fin}}$ と $\rho_{\text{def-init}}$ の差であって、しかもこの両者が共に小さいことがその原因であると言えよう (第3報, 図1, 図2参照)。

第二段階の ρ' だけが既知で、その値がオルト非置換体の場合の ρ に等しい場合、これからわかることは原系と生成系の ρ が等しいということだけであって、両者共に非常に大きい正の値である場合もあるし、また逆に両者共に負の大きな値である場合もあって、変形の理由については非常にあいまいである。この点で、上述のように、これを原形での変形と生成系での変形に分離しようということは、変形の理由を考える上に一段の進歩をもたらすものと思われる。

このように、置換安息香酸類の例では、原系、生成系共にその変形の ρ は非常に小さいことがわかったのであるが、これは変形そのものが小さいということではなく、その変形が置換基効果を受けにくいということであって、変形の ρ は必ずしも変形そのものに比例するわけではないので、この ρ の値からただちに変形の有無、大小を論ずることはできないのであるが、しかし見方を変えれば、変形があれば多少なりとも ρ は 0 以外の値となるが、変形がなければ ρ は 0 である。また、もしその変形が常に同一原因のものであれば、たとえば共鳴禁止によるものであれば、変形量が大きいほど ρ も大となるはずである。したがってこの程度の意味では、 ρ をもって変形の一応の尺度と考えることも無理ではないと思われる。

ただつぎの問題は、どうして変形の ρ は小さい値になるかということ、また、これと関連して、変形の ρ がかなり大きな値を持つような例を見出すことである。これらの点については第1報および第3報において述べることにする。

本研究において多大の御援助を頂いた吉田善一教授、鶴田禎二教授ならびに藤川正典氏に厚くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) R.W. Taft, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **74** 3120 (1952); **75** 4231 (1953); R.W. Taft, Jr., et al., *J. Am. Chem. Soc.* **81** 5343, 5352 (1959); R.W. Taft, Jr., *Steric Effects in Organic Chemistry*, ed. M.S. Newman, p.556 (1956) Wiley; P. Mamalis, H.N. Rydon, *J. Chem. Soc.* **1955**

- 1049; I.J. Solomon, R. Filler, *J. Am. Chem. Soc.* **85** 3492 (1963)
- 2) F.J. Stubbs, C. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.* **1949** S 71; E.J. Williams, C. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.* **1934** 1079
- 3) J.D. Roberts, J.A. Jancey, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 1011 (1951)
- 4) M. Rapoport, C.K. Hancock, E.A. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.* **83** 3489 (1961)
- 5) J.P. Schaefer, T.J. Miraglia, *J. Am. Chem. Soc.* **86** 64 (1964)
- 6) *International Critical Tables*
- 7) J. Shorter, F.J. Stubbs, *J. Chem. Soc.* **1949** 1180; J.F.J. Dippy, E.D. Hughes, *Tetrahedron* **19** 1527 (1963)
- 8) J.D. Roberts, C.M. Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 939 (1954)
- 9) H.L. Goering, T. Rubin, M.S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **76** 787 (1954)
- 10) H.H. Jaffé, *Chem. Revs.* **53** 191 (1953)
- 11) R.W. Taft, Jr., *Steric Effects in Organic Chemistry*, ed. M.S. Newman, p.580 (1956)
- 12) S.G. Vandenberg, G. Henrich, J.M. Vundenbelt, *Anal. Chem.* **25** 726 (1954)
- 13) B.J. Thamer, A.F. Voigt, *J. Phys. Chem.* **56** 225 (1952)
- 14) R.A. Benkesen, H.R. Krysiak, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 2421 (1953)
- 15) B. Jones, J.C. Speakman, *J. Chem. Soc.* **1944** 19
- 16) G.R. Sprengling, C.W. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **71** 2624 (1949)
- 17) J.L. Simonsen, M.G. Rau, *J. Chem. Soc.* **111** 228 (1917)
- 18) L. Scherpenzeel, *Rec. trav. chim.* **20** 149 (1901)
- 19) A.F. Holleman, *Rec. trav. chim.* **20** 208 (1901)
- 20) Kuchler & Bubb, *Friedländer* **3** 838 (1896)
- 21) O. Jacobsen, F. Wierss, *Ber.* **16** 1959 (1883)
- 22) A. Faust, *Ann.* **160** 61 (1871)
- 23) H. Hübner, R. Biedermann, *Ann.* **147** 264 (1868)
- 24) E. Bamberger, *Ber.* **57** 2090 (1924)
- 25) G.S. Hammond, *Steric Effects in Organic Chemistry*, ed. M.S. Newman, p. 425 (1956) Wiley
- 26) 吉田, 北条, 宇高, 第15回, 有機反応機構討論会, 講演要旨集 p 162. 1964年10月, 名古屋

報 文 投 稿 募 集

本会では秀れた研究成果を広く、より早く、一般に発表致すよう微力ながら努力しております。つきましては会員各位でオリジナリティーのある研究論文をお纏めの方はこの際奮って本会へご投稿下さるようお願い致します。

ご投稿の際は下記事項にご留意下さい

○本会投稿規定は必ず一読して下さい

○主題, 副題の, 英文, ご芳名のローマ綴のほか所属機関の公称英文名, 同所在地のローマ綴を記して下さい

○要旨(和文・出来れば英文も)は得られた知見だけを簡潔明瞭に記して下さい

なおその他詳細は事務局へご照会願います

以 上