(昭和44年5月19日受理)

官能基を有する脂肪族ハロゲン化合物の還元[†]

永井洋一郎*・西山幸三郎*・松本英之*

The Reduction of Aliphatic Halides Containing
Functional Substituents.

The Hydrosilane Reduction. VII.

Yoichiro NAGAI*, Kōsaburo NISHIYAMA* and
Hideyuki MATSUMOTO*

Reduction of aliphatic halides containing functional substituents, such as carbonyl, cyano, and ether groups, by triethylsilane was studied in the presence of benzoyl peroxide at 80°C. It was found that those functional groups were not reduced under the conditions employed, and the only chemical reaction observed was the halogen-hydrogen exchange. Results also indicate that the reduction is accelerated in the presence of carbonyl and cyano groups, but is little affected by the ether oxygen.

Relative reaction rates of some of those halides were determined by the competitive technique, and a linear free energy relationship was observed between the relative rates and the Taft σ^* constants of the substituents, with a ρ^* value of +0.30.

概 要

カルボニル基, シアン基, エーテルグループ等の官能基を有する脂肪族ハロゲン化合物を過酸化ベンゾイル存在のもと, 80°C でトリエチルシランにより還元した。その結果用いた条件のもとでは官能基は還元されず, 専らハロゲン-水素交換反応のみが生起することが見出された。この還元反応はカルボニル基やシアン基により促進されるが, エーテル性酸素原子によっては促進されないことがわかった。これらの数種のハロゲン化合物について還元相対速度を競争反応法により求めた。得られた相対速度の対数と Taft の置換基定数 σ^* の間には満足すべき直線関係が成立し, 反応定数 ρ^* の値は +0.30 であった。これらについて考察した。

[†] 水素化有機ケイ素化合物を用いる還元反応(第7報)

* 群馬大学工学部応用化学科 ()

* Department of Chemistry, Gunma University
()

I. 緒 言

水素化有機ケイ素化合物とクロルまたはブromアルカンとの間の水素-ハロゲン交換反応〔1〕は遊離基開始剤の存在の下で円滑に進行する¹⁾。この反応は収率, 選択

性共一般に良好であり新しい型の還元反応として合成上の利用価値があるものと思われる。Rグループがカルボニル基のような被還元性置換基を有する場合, これらのハロゲン化合物のヒドロシランに対する化学的挙動を調べることは, この反応の適用範囲を拡大する立場から興味深いであろう。この点は本研究の目的の一つである。

また反応〔1〕は次の二つの素反応を成長段階とする遊離基連鎖機構により進行することが示されている²⁾が, Rグループ上の置換基がこの連鎖反応にどのような影響をもたらすかを調べることはここで連鎖担体として働い

ているシリル遊離基の反応をよりよく理解する上に重要な役割を果し得るであろう。ごく最近の知見によればシ

リル遊離基はハロゲン原子引き抜き反応において電子供与的に働くことが知られているが²⁾、この点は今日までよく調べられてきたハロゲン原子やアルコキシ遊離基が水素原子引き抜き反応において電子受容的に働く³⁾こととよい対照をなす。このような電子供与的特性を有するシリル遊離基の関与する素反応について知識を拡大充実する試みは遊離基素反応全体にわたる透視図を描く上に当然必要となってくる。

以上のように著者らは一つは合成的見地から他方はシリル遊離基に関する理論的見地から今回は種々の置換基を有するハロゲン化合物のヒドロシランによる遊離基的還元を調べた。以下に得られた二三の知見について報告する。

II. 実 験

1. 試料 還元試剤として用いたトリエチルシランは前報¹⁾の方法にしたがって調製した。還元基質として用いたハロゲン化合物の中、クロルギ酸エチル、エピクロルヒドリン、*sym*-ジクロルジメチルエーテル、 β , β' -ジクロルジエチルエーテル、クロル酢酸メチル、クロル酢酸エチル、ブrom酢酸エチル、ジクロル酢酸メチル、クロルアセトニトリル、クロルアセトン、*sym*-ジクロルアセトン、 ω -ブromアセトフェノン、安息香酸-2-ブromエチルは市販品として入手した。これらの試料はガスクロマトグラフィーにより純度を調べ、必要ある場合には蒸留その他の手段により精製した。ジクロルアセトニトリル⁴⁾ (bp 111.5~112.5°C) は相当するアミドの脱水により合成した。トリクロルアセトニトリルはアセトニ

トリルの光塩素化⁵⁾により得た試料を群馬大学工学部右田研究室より提供して頂いた。

反応生成物の同定に必要な物質の中、トリエチルクロルシランおよびトリエチルブromシランは前報¹⁾と同様にして合成した。クロルジメチルエーテル、酢酸エステル、アセトニトリル、アセトン、アセトフェノンは市販品として得られるものを用いた。過酸化ベンゾイルは市販特級品をそのまま用いた。 β -クロルジエチルエーテル⁶⁾は β , β' -ジクロルジエチルエーテルをフェニルジメチルシランと過酸化ジ-*tert*-ブチルにより還元し(140°C)で得た。構造はnmrスペクトル測定により確認した。(3H, 8.87 τ , 三重線; 6H, 6.48 τ , 多重線)

生成物の同定は各成分をガスクロマトグラフィーで分離し、得られた純品の赤外吸収スペクトルを標準試料のそれと比較して行なった。

2. 反応

i. 生成物試験 上に述べた各種の官能基を有するハロゲン化合物とトリエチルシランを混合し、これに触媒量の過酸化ベンゾイルを加えあるいは加えずに封管中で反応させた。反応施行法および分析法は前報¹⁾と同様である。

ii. 競争反応 各ハロゲン化合物はクロホルムと競争させ、トリエチルシランにより還元した。各反応につき還元基質の使用量および還元生成物の生成量を求め、これらの値をIngold-Show⁷⁾の競争反応理論式に代入して各基質の相対速度を算出した。こうして得られた相対速度に塩素原子の数による補正を施して各塩素原子の相対反応性を求めた。

III. 結果および考察

1. 還元生成物の検討 表1に各種ハロゲン化合物とトリエチルシランの反応のガスクロマトグラフィーによる分析結果を示す。

表1 官能基を有するハロゲン化合物とトリエチルシランとの反応 (80°C, 10 hr)

実 験	反 応 物 (mmol)	生 成 物 (mmol)	回 収 物 (mmol)
1	ClCOOC ₂ H ₅ 10.02	HCOOC ₂ H ₅ 0	ClCOOC ₂ H ₅ 定量せず
	Et ₃ SiH 4.98	Et ₃ SiCl 0	Et ₃ SiH 定量せず
	BPO 0.5		
2	ClCH ₂ CH-CH ₂ 5.02 O	CH ₃ CH-CH ₂ 0 O	ClCH ₂ CH-CH ₂ 定量せず O
	Et ₃ SiH 5.01	Et ₃ SiCl 0	Et ₃ SiH 定量せず
	BPO 0.5		
3	(ClCH ₂) ₂ O 5.27	ClCH ₂ OCH ₃ こん跡	(ClCH ₂) ₂ O 4.94
	Et ₃ SiH 5.07	Et ₃ SiCl こん跡	Et ₃ SiH 4.81
	BPO 0.51		

4	PhCOOCH ₂ CH ₂ Br	10.00	PhCOOC ₂ H ₅	こん跡	PhCOOCH ₂ CH ₂ Br	定量せず
	Et ₃ SiH	5.00	Et ₃ SiBr	こん跡	Et ₃ SiH	定量せず
	BPO	0.5				
5	(ClCH ₂ CH ₂) ₂ O	5.18	ClCH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	0.02	(ClCH ₂ CH ₂) ₂ O	5.05
	Et ₃ SiH	5.07	Et ₃ SiCl	0.01	Et ₃ SiH	4.84
	BPO	0.50				
6	ClCH ₂ COOCH ₃	5.35	CH ₃ COOCH ₃	3.64	ClCH ₂ COOCH ₃	1.40
	Et ₃ SiH	5.00	Et ₃ SiCl	3.93	Et ₃ SiH	1.94
	BPO	0.5				
7	ClCH ₂ COOC ₂ H ₅	10.00	CH ₃ COOC ₂ H ₅	4.92	ClCH ₂ COOC ₂ H ₅	5.21
	Et ₃ SiH	4.99	Et ₃ SiCl	4.81	Et ₃ SiH	0.52
	BPO	0.5				
8	ClCH ₂ COCH ₃	5.07	CH ₃ COCH ₃	2.12	ClCH ₂ COCH ₃	2.80
	Et ₃ SiH	5.30	Et ₃ SiCl	1.88	Et ₃ SiH	3.25
	BPO	0.58				
9	ClCH ₂ COCH ₂ Cl	6.14	ClCH ₂ COCH ₃	3.15	ClCH ₂ COCH ₂ Cl	2.78
	Et ₃ SiH	5.07	Et ₃ SiCl	3.21	Et ₃ SiH	1.64
	BPO	0.50				
10	BrCH ₂ COOC ₂ H ₅	10.06	CH ₃ COOC ₂ H ₅	4.48	BrCH ₂ COOC ₂ H ₅	5.43
	Et ₃ SiH	4.92	Et ₃ SiBr	4.51	Et ₃ SiH	0.38
	BPO	0.5				
11	BrCH ₂ COC ₆ H ₅	10.52	CH ₃ COC ₆ H ₅	5.21	BrCH ₂ COC ₆ H ₅	5.43
	Et ₃ SiH	5.05	Et ₃ SiBr	5.10	Et ₃ SiH	0
	BPO	0.5				
12	ClCH ₂ CN	10.51	CH ₃ CN	4.84	ClCH ₂ CN	5.48
	Et ₃ SiH	4.85	Et ₃ SiCl	4.50	Et ₃ SiH	0.25
	BPO	0.50				
13	CHCl ₂ CN	5.21	CH ₂ ClCN	2.73	CHCl ₂ CN	1.97
	Et ₃ SiH	5.01	Et ₃ SiCl	2.70	Et ₃ SiH	2.10
	BPO	0.52				
14	CCl ₃ CN	5.64	CHCl ₂ CN	3.30	CCl ₃ CN	2.17
	Et ₃ SiH	5.11	Et ₃ SiCl	3.28	Et ₃ SiH	1.63
	BPO	0.55				

表 1 からわかるように α-炭素上にカルボニル基やシアン基のような電子吸引性置換基をもつクロルまたはブロム化合物は用いた反応条件の下で円滑に還元されハロゲン原子が水素原子で置換された生成物を与える。各反応の物質収支は良好であるからハロゲン-水素交換反応生成物以外の生成物たとえばカルボニル基の還元されたような生成物は全反応にとって大して重要でないことがわかる。クロル酢酸エチルの反応を例にとると、反応は次式の化学量論式にしたがって進行するものであり、反応〔4〕以外の副反応は実際上無視し得る。このようにハ

ロゲン原子がカルボニル基に優先して還元される例はヒ

ドロスタナンによる還元⁸⁾においても見出されているが、水素化リチウムアルミニウムによる還元⁹⁾では逆にカルボニル基が選択的にアルコールにまで還元される。したがってこの点に水素化有機金属(Ⅳ属)化合物による還元の特長性が認められるし、この特長を合成的に利用することが可能であろう。

実験 6-14 の各反応は過酸化ベンゾイルを加えないと与えられた条件では全然反応しない。この事実はこれらの反応の機構として連鎖機構〔2〕、〔3〕が最も妥当であることを示している。速度論的鎖長がどの程度であるかは検討していないが、ハロゲン-水素交換反応生成物以外の生成物はほとんど無視し得ることから連鎖〔2〕、〔3〕はたとえばヒドロシリル化生成物を与えるもう一つの連鎖過程〔5〕、〔6〕¹⁰⁾に比較してはるかに有効に繰り返えされ

ることがわかる。

実験 6-9, 12 の結果と先に報じたモノクロルアルカンの結果¹⁾を比較すると興味ある結論が得られる。すなわちたとえば 1,4-ジクロルブタン-トリエチルシラン-過酸化ベンゾイル (1:1:0.1) の反応は 80°C で 10 時間後に 1-クロルブタンや トリエチルシランをこん跡程度しか与えない¹⁾のに実験 6-9, 12 の例では好収率で相当する生成物を与えている。したがって α -炭素上のカルボニル基やシアン基は塩素原子の反応性をいちじるしく増大させていることになるが、この傾向は遊離基的塩素化における電子吸引力置換基の反応抑制効果¹¹⁾と逆の方向にある。置換基効果のこのような差異は塩素化における攻撃遊離基すなわち塩素原子が電子受容的であるのに対し本報の反応における攻撃遊離基すなわちシリル遊離基が電子供与的であることに起因するとして説明される。シリル遊離基のハロゲン原子引き抜き反応における電子吸引基の促進効果についてのより定量的な取り扱いが競争反応の部で述べる。

カルボニル基は α -塩素原子の反応性を増大させるとはいっても、カルボニル基が直結した塩素原子を問題にする場合は事情が異なる。たとえばクロルギ酸エステルの反応(実験 1)では塩素-水素交換反応生成物は生じていない。反応混合物のガスクロマトグラムは反応物であるクロルギ酸エステルおよびトリエチルシランとそれらに加えて少量のベンゼンのピークを与えるのみであってそのほかの生成物ピークを与えない。クロルギ酸エステルの反応性が低いことはこの物質における炭素-塩素結合の部分的二重結合性由来すると与えられるが、この説明に付合して Sp_2 炭素原子上のハロゲン原子はヒドロシランに対していちじるしく不活性である¹²⁾ことが知られている。

実験 2-5 に挙げられたハロゲン化合物はいずれも α -または β -位の炭素上にエーテル性酸素原子を有している。これらの物質は α -カルボニル基を有するハロゲン化合物と異なって与えられた条件ではトリエチルシランにより全くまたはほとんど還元されない。したがってエーテル性酸素原子の促進効果は事実上無視してよいことになる。この結論は β -酸素原子の影響については予期し得るが α -酸素原子に関しては若干意外に思える。というのはたとえばアルコキシ遊離基¹³⁾による水素引き抜き反応においてはエーテルやアルコールの α -水素は比較的活性であり、これは引き抜きによって生じる中間遊離基が(したがってそれに至る遷移状態も) α -酸素原子

上の孤立電子対の関与する共鳴により安定化するためであると解されている。しかるに *sym*-ジクロルジメチルエーテルの反応で生ずる中間遊離基も同様に α -酸素原子を有しているにもかかわらずこの物質のシリル遊離基に対する反応性は乏しいのである。 α -カルボニル基の影響が塩素原子による水素原子引き抜き反応とシリル遊離基による塩素原子引き抜き反応で逆転しているように、 α -酸素原子の影響もアルコキシ遊離基による水素原子引き抜き反応とシリル遊離基による塩素原子引き抜き反応で逆転していることは特に興味深い。このような顕著な差が観察されるのは前者の反応における酸素原子の促進効果が不対電子の遊離基中心への非局在化により説明

されるのに対し、電子供与的なシリル遊離基の反応では同様な電子供与的共役効果の寄与が困難となるからであろう。

2. 競争反応 還元基質として用いられるハロゲン化合物分子中にカルボニル基、シアン基が共存していてもハロゲン原子のみがもっぱら還元される事実はこれらの官能基を有するハロゲン化合物の反応性に関する定量的取り扱いをはなはだしく容易にするものである。たとえばクロル酢酸エステルをクロロホルムと共に不足量のトリエチルシランにより競争的に還元し、生じた酢酸エステルとジクロルメタンの量を定量してクロル酢酸エステルのクロロホルムを基準とする相対速度を求めることができる。またその値を基礎に塩素原子の数を考慮してクロロホルムの塩素原子 1 個の反応性を基準とするクロル酢酸エステルの塩素原子の相対反応性を計算できる。このようにして求めたクロル酢酸メチル、ジクロル酢酸メチル、クロルアセトニトリル、ジクロルアセトニトリル、トリクロルアセトニトリルの塩素原子 1 個当りの相対反応性を表 2 に示す。この表の最後の欄の $\Sigma\sigma^*$ は各化合物の構造を Cl-CXYZ とみなしたときの置換基 X, Y, Z に関する極性置換基定数 σ^* の値¹⁴⁾の和を意味する。ただし Cl や CN の σ^* の値は CH_2Cl や CH_2CN の σ^* 値に 2.8 を乗じて求めたものである。

表 2 トリエチルシランに対する各種塩素原子 1 個当りの相対反応性 (80°C, クロロホルムの塩素原子 1 個を基準とする。)

化 合 物	相対反応性	$\Sigma\sigma^*$
$\text{ClCH}_2\text{COOCH}_3$	0.10	2.98
ClCH_2CN	1.08	4.62
$\text{CHCl}_2\text{COOCH}_3$	1.16	5.43
CHCl_2CN	5.93	7.07
CCl_3CN	11.60	9.52

表2の各化合物は連鎖機構〔2〕,〔3〕によりハロゲン原子が水素原子で置換された生成物を与えしかも副反応生成物は無視し得るのであるから、ここで示される相対反応性はトリエチルシリル遊離基による基質塩素原子の引き抜き反応に関係している。

表に見られる通り、相対反応性は α -炭素原子上に塩素原子、メトキシカルボニル基、シアン基のような置換基が累積するにしたがって増大している。これらの置換基の促進効果に対しては二つの効果を考えなくてはならない。問題の置換基については一つはp電子または π 電子による共鳴安定化効果であり他方は感応効果である¹³⁾。

はじめに感応効果から考えることにしよう。表2の結果から塩素原子の相対反応性は感応効果のよい尺度である Taft の σ^* 値の総和が増大するにしたがって増大していることがわかる。前報²⁾において $X-CCl_3$ 型化合物 ($X=CH_3, H, CH_2Cl, CHCl_2, CCl_3, Cl$) の種々のヒドロシランによる遊離基的還元においても同様な傾向が観察されていて、この傾向は置換基の極性効果により説明された。本報の結果はメトキシカルボニル基やシアン基のような置換基に対しても前と同様に極性効果が関与していることを示している。前報²⁾の結果をも含めて表2の相対反応性を $\Sigma\sigma^*$ に対してプロットすると図1の直線が $r=0.957$ の相関で得られる。本報の例においては塩素原子引き抜き反応により生ずる中間遊離基の遊離基中心と各置換基との間には直接的な共役が存在し得る。それにもかかわらず、図1の満足すべき自由エネルギー直線関係が成立していることは取り扱った基質の範囲内では塩素原子の反応性を決定する因子として置換基の極

図1 $C1CXZY$ 型化合物とトリエチルシランの反応のハメット関係 (80°C)

性効果が第一義的に重要であることを示すものである。また反応定数として $\rho^*=+0.303$ が得られていることからシリル遊離基は塩素原子引き抜き反応において求核的に働くことが示される。

図1の関係は共役効果の重要性の程度を見積る上にも有用である。それにはシアン基やメトキシカルボニル基のような π 電子系の-R置換基をもつ基質の反応性が直線からどの程度偏倚しているかを調べればよい。図示したハメット関係に見られるように、これらの置換基の関与するプロットの直線からの偏倚は必ずしも一定の方向にあるわけでもないし、またその偏倚の程度もわづかである。したがって大きな共鳴能力を持つと思われるこれらの置換基についてすら共役効果は本報の反応においてはさして重要でないと推論される。

Russell らは塩素原子によるC-H結合への攻撃の遷移状態を極限構造式(1)-(3)の共鳴混成体としてあらわした¹⁴⁾。

同様な考慮をシリル遊離基によるC-Cl結合からの塩素原子引き抜き反応に適用すると遷移状態に対して考えられるべき極限構造式はつぎのようになる。共鳴構造(2)

および(5)において荷電の方向が逆になっているのは塩素-水素間の電気陰性度の大小とケイ素-塩素間のそれとが逆の関係になっているからである。さて本報の反応においては置換基の共鳴効果が重要でないと結論されたが、このことから反応の遷移状態は生成系よりも原系に類似している¹⁵⁾と考えられ、したがって構造(4), (5)が主として混成体に寄与していると思われる。また共鳴構造(5)の寄与によりシリル遊離基の求核性すなわち本報のハメット関係における正の反応定数が説明されることはもちろんである。シリル遊離基の素反応に関する研究はさらに続行中である。

文 献

- 1) 永井洋一郎, 塩島勲, 西山幸三郎, 松本英之, 有合化 **26** 999 (1968) およびその中の引用文献
- 2) 永井洋一郎, 山崎和夫, 塩島勲, 林正己, 松本英之, 有合化 **26** 1004 (1968)
- 3) C. Walling, "Free Radicals in Solution" p. 347 (1957) Wiley
- 4) L. Bisschopinck, Ber. **6** 731 (1873)
- 5) M. Kosugi, K. Takeuchi, T. Migita, Bull. Chm. Soc. Japan to be published
- 6) "Handbook of Chemistry and Physics 48th

- Edition*" p. c-316 (1968) The Chemical Rubber Co.
- 7) C.K. Ingold, F.R. Show, *J. Chem. Soc.* 2918 (1927)
- 8) H.G. Kuivila, L.W. Menapace, *J. Org. Chem.* **28** 2165 (1963)
- 9) W.G. Brown in R. Adams, "*Organic Reactions*" Vol. VI, p. 469 (1960) Wiley
- 10) 永井洋一郎, 西山幸三郎, 林正己, 田島榮治, 日本化学会第22年会講演番号 17122 (1969)
- 11) A.B. Ash, H.C. Brown, *Record of Chem. Progress* **9** 81 (1948)
- 12) 塩島勲, MS 学位論文 (1968)
- 13) C. Walling, M.J. Mintz, *J. Am. Chem. Soc.* **89** 1515 (1967)
- 14) R.W. Taft, Jr., in M.S. Newman "*Steric Effects in Organic Chemistry*" p. 556 (1956); Wiley
- 15) 島村修, 工化 **69** 841 (1966)
- 16) G.A. Russell, R.C. Williamson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **86** 2357 (1964)
- 17) G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 334 (1955)

有機合成化学協会誌 バックナンバー在庫表

(昭和44年11月現在)

下記バックナンバーが在庫しておりますから、ご入用の方は巻・号明記の上代金・送料を添えてお申し込み下さい。なお第3巻～第18巻のバックナンバーも多少在庫致しておりますからご照会下さい。

Vol. 19 (昭和 36. '61) No.					5	6				10	
" 20 (" 37. '62) "		2		4	5	6		9	10	11	12 記
" 21 (" 38. '63) " 1						6	7	9	10		12
" 22 (" 39. '64) "		2		4			7		10	11	12
" 23 (" 40. '65) "						6			10		
" 24 (" 41. '66) "										11	12*
" 25 (" 42. '67) "							7	9			
" 26 (" 43. '68) "									10		
" 27 (" 44. '69) "		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

頒価：1冊 400円・送料 12円

記：20周年記念号 400円・送料 24円 *：特集号 450円・" 24円

(注) バックナンバーの頒価は、すべて400円です。