

ハロゲン化炭化水素と金属類との反応性の研究(第6報)*

オキシンあるいはニトロ置換臭化ベンジルの各種の金属または硫酸塩による自己縮合反応ならびにハロゲン化ベンジルの各種の硫酸塩による自己縮合反応

浅岡忠知 作道栄一
金子葵 小杉峻
長谷川洋

Studies on the Reactivity of Some Halogenohydrocarbons with Various Metals. VI.

Self-condensation of Hydroxy- or Nitro-benzyl Bromide with Various Metals or Sulfates, and that of Benzyl Halides with Various Sulfates.

Tadatomo ASAOKA Eiichi TSUKURIMICHI
Mamoru KANEKO Takashi KOSUGI
Hiroshi HASEGAWA

As a result of our studies of this series, it has been recognized that the procession of the reaction between benzyl halides and various metals should be closely correlating to the electro-solution voltage of each metal. Furthermore, the promoting or inhibiting action of some organic reagents for the reaction between benzyl chloride or substituted benzyl bromides and aluminum or iron was checked. Now the similar studies shown as the subtitle is carried out. The result obtained is as follows :

- (i) In the self-condensation of hydroxy- or nitro-benzyl bromide with various metals, the reactivity is closely related to the electro-solution voltage of each metal and this result supports our suggestion described in the previous reports.
- (ii) In the self-condensation of benzyl halides or substituted benzyl bromides with metallic sulfate, the Lewis acid function sited on the surface of solid acid followed by the action of metallic halide produced intermediately is presumed as its catalytic mechanism.

1. 緒言

著者らはハロゲン化ベンジルと各種の金属との反応について、その進行が金属の電溶圧と密接な関連があることを見出し¹⁾²⁾、さらに塩化ベンジルやオキシンあるいはニトロ置換臭化ベンジルとAlまたはFeとの反応に対する有機試薬類の添加効果について検討してきているが³⁾⁴⁾、本報では生成ハロゲン化金属の自触作用によるハロゲン化ベンジル類の自己縮合反応の一翼

として副題に掲げた研究を行なったものである。

2. 試料および実験方法

(I) 試料 塩化ベンジルは市販化学用品を蒸留した分子量129, n_D^{20} 1.5400で純品(分子量127, n_D^{20} 1.5415)に近似, 臭化物類は相当するメチル化合物の市販一級品を臭素化して作り, それを蒸留精製したもので, 臭化ベンジルは分子量173, mp-3.9°C, bp 103~107°C/45mm(純品は分子量171, mp-4.0°C

bp108°C/45mm), *p*-ニトロ臭化ベンジルは分子量218 mp97.9°C(純品は分子量 216, mp 97.4~98.0°C) *p*-オキシ臭化ベンジルは分子量187~188, d_4^{20} 1.473(純品は分子量188, d_4^{20} 1.473)を使用, 金属類は15種類で化学用の粉状あるいは砂状, 硫酸塩は15種類で化学用品で無水塩をそのままか, 含水塩を恒量まで脱水して使用。

(II) 実験方法 実験条件は表-1に示す。

表-1 実験条件

	臭化ベンジル	臭化ベンジル	<i>p</i> -オキシ化合物	<i>p</i> -ニトロ化合物
使用量	7.0 g (0.055 mol)	9.45 g (0.055 mol)	10.9 g (0.055 mol)	6.0 g (0.0275 mol)
金属または硫酸塩使用量	1.0 g	1.0 g	1.0 g	0.5 g
ニトロベンゼン使用量	—	—	0.2, 0.5 g	—
デカリン使用量	—	—	0.2, 0.5 g	3.0 g

反応温度 180°C, 120°C, その他

実験操作は前報と同じく円筒状反応管中に上記試料を採って, その上部へ乾燥した窒素気流を通してながら液体浴で外熱して昇温して行ってHXの発生が始まる反応開始温度(t)を測るとか, 180°Cその他の定温で反応させて発生HXを測定して反応開始時間(a), 18%あるいは36%反応するに要する時間(b), (c)などを求め

た。

3. 実験結果および考察

(I) 実験結果 臭化ベンジル誘導体と15種類の金属との反応については, まず *p*-ニトロ化合物について180°Cでの(a), (b), (c)と金属類の電溶圧(d)との関係は図-1のようになる。ここには代表としてデカリン3.0g添加の(a)と(b)とを示した。デカリンのない場合もほぼ類似で, 3.0gのデカリンの添加は(a)を短縮し(b)と(c)を延長した。

つぎに, *p*-オキシ化合物について180°Cでの(b), (c)と(d)との関係として図-2がえられた。この反応は前報にも触れたように, 溶媒なしではフェノール性水酸基と金属との反応が先行あるいは併行する場合があるので, 溶媒を添加して行なった。そして溶媒としては前報のようにニトロベンゼンを使った他に, デカリンも使用してみた。

硫酸塩によるハロゲン化ベンジル類の自己縮合反応については, (t)と(d)の関係は図-3の如くであった。また(t)と硫酸塩の生成熱との関係をプロットすると図-4がえられた。硫酸塩によるハロゲン化ベンジルの自己縮合反応の進行の状況は, 塩化ベンジルについては図-5および図-6で示され, 臭化ベンジルについてもほぼ類似であった。

p-ニトロ化合物については, (a), (b)と硫酸塩中の

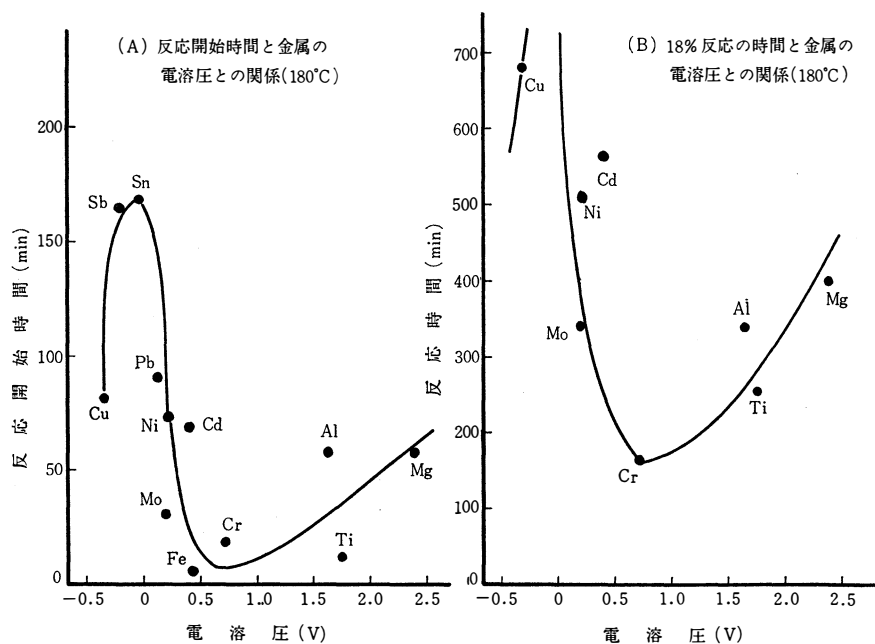


図-1 金属類による *p*-ニトロ臭化ベンジルの自己縮合反応 (デカリン3.0g 添加)

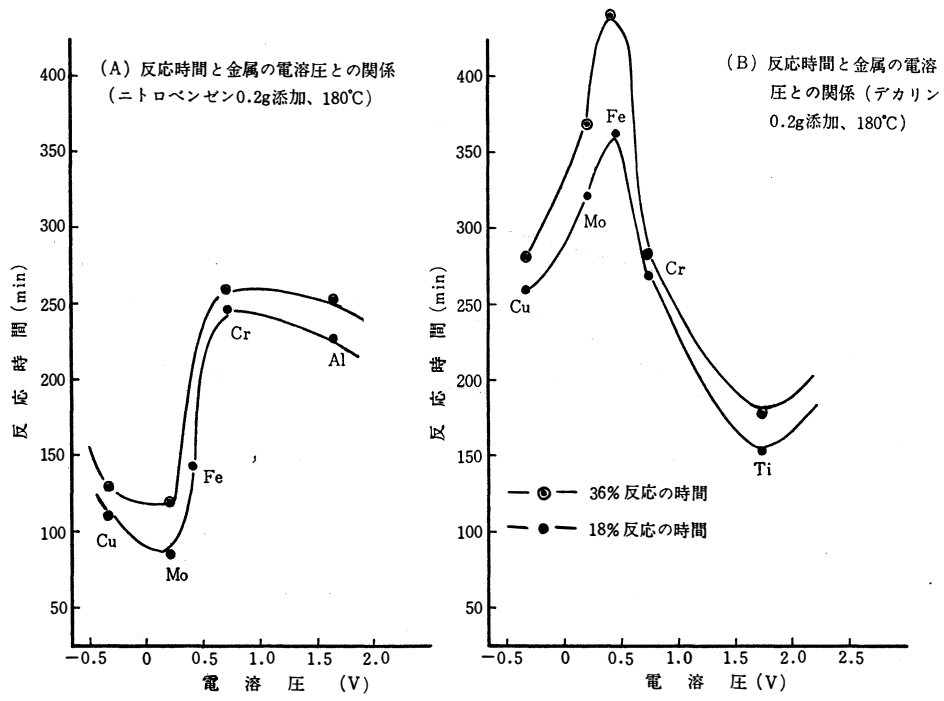


図-2 金属類によるp-オキシ臭化ベンジルの自己縮合反応

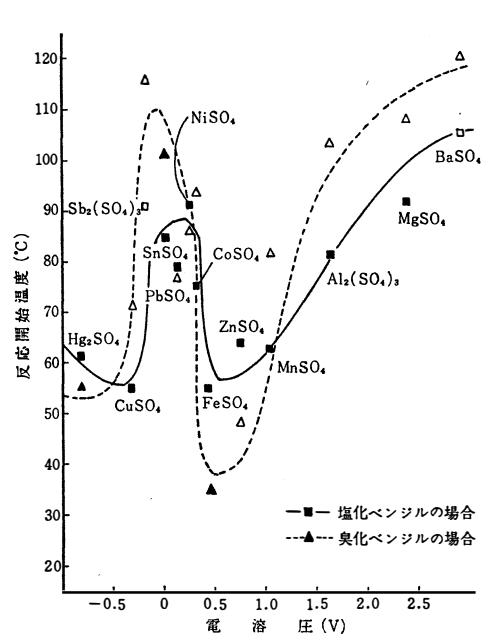


図-3 硫酸塩によるハロゲン化ベンジルの自己縮合反応 [反応開始温度と硫酸塩中の金属の電溶圧との関係]

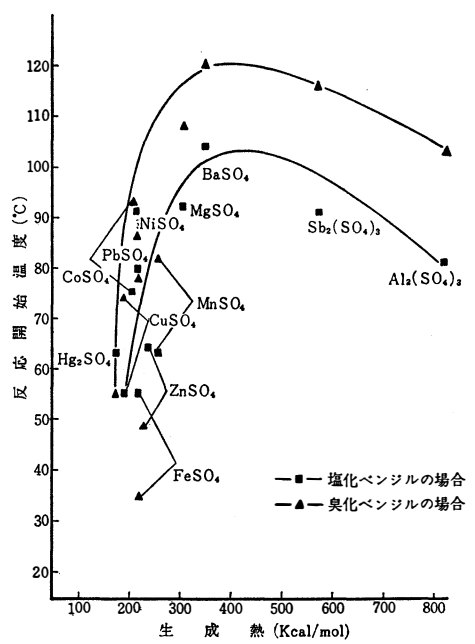
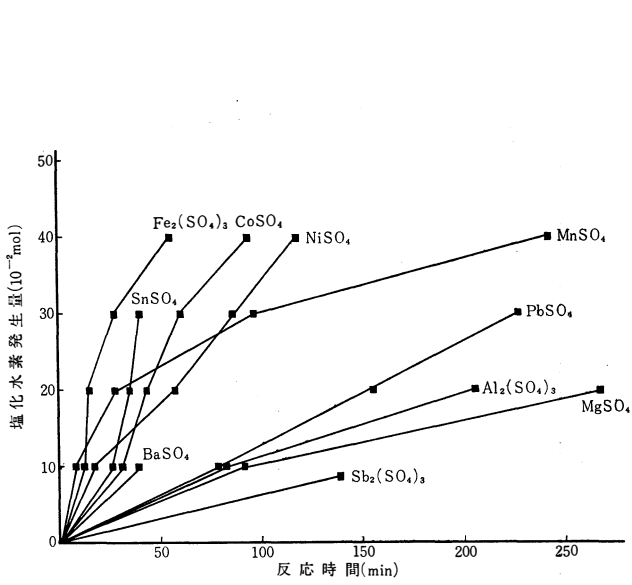
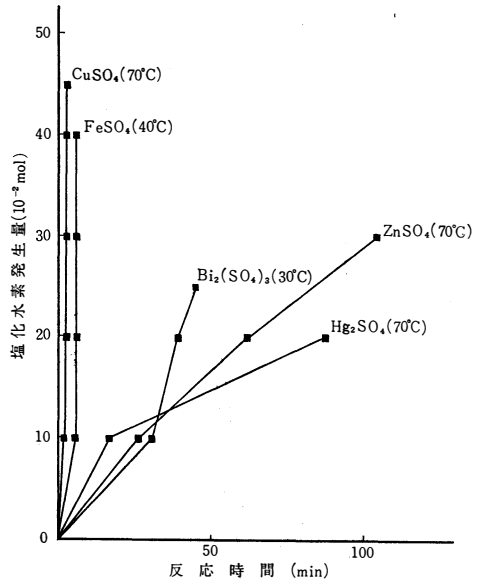


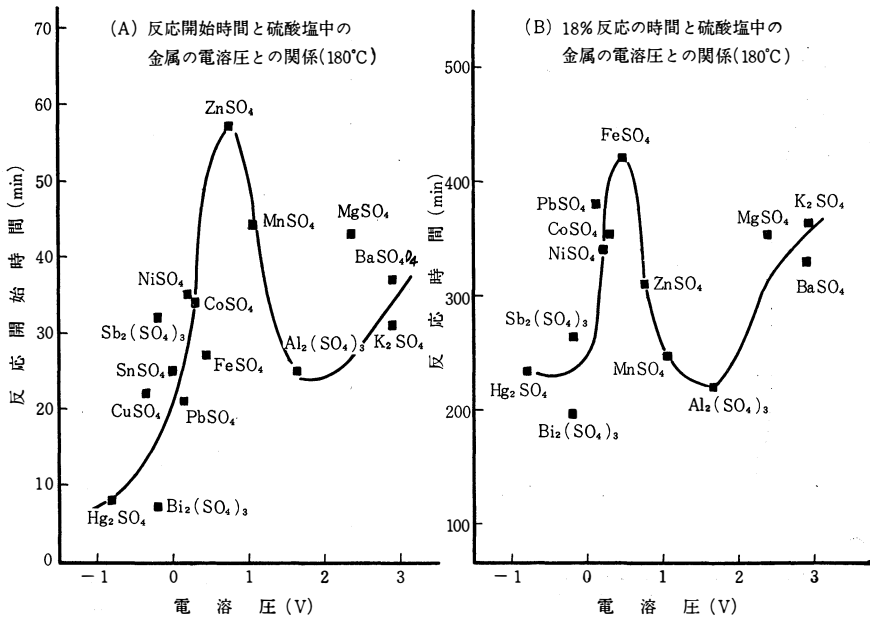
図-4 硫酸塩によるハロゲン化ベンジルの自己縮合反応 [反応開始温度と金属硫酸塩の生成熱との関係]



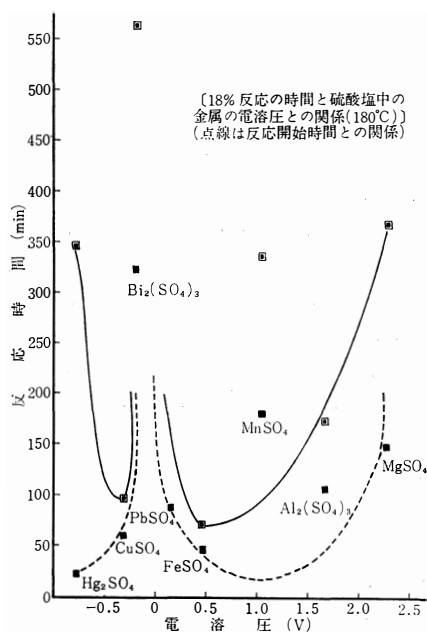
図一五 硫酸塩による塩化ベンジルの自己縮合反応速度 (120°C)



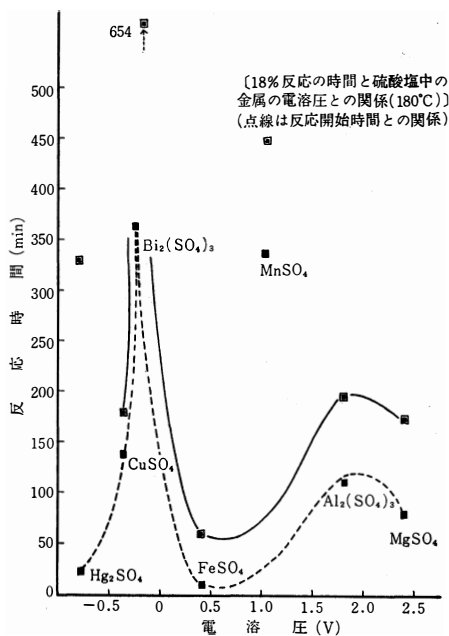
図一六 硫酸塩による塩化ベンジルの自己縮合反応速度 (各種温度)



図一七 硫酸塩による *p*-ニトロ臭化ベンジルの自己縮合反応 (添加物なし)



図—8 硫酸塩による *p*-オキシ臭化ベンジルの自己縮合反応 (ニトロベンゼン 0.2 g 添加)



図—9 硫酸塩による *p*-オキシ臭化ベンジルの自己縮合反応 (添加物なし)

金属の(d)との関係は図—7の(A)と(B)で示される。さらに、*p*-オキシ化合物については0.2gのニトロベンゼン添加のときには図—8が、そして添加物なしのときには図—9がえられている。

(II) 実験結果の考察 *p*-ニトロ臭化ベンジルと金属類との反応についてえられた図—1の曲線は ν 字型で電溶圧0.4~1.0のところ極小が、そして電溶圧0付近に極大があって、既報¹⁾のハロゲン化ベンジルと14種の金属類についてえられた(t)と(d)との関係曲線と全く符合している。したがって、今回えられたこの結果も、この反応の第1段階がハロゲン化金属の生成であり、第2段階がそれを触媒とする脱ハロゲン化水素縮合すなわち F. C. 反応であるという在来の著者らの主張を支持するものである。*p*-オキシ臭化ベンジルと金属類との反応についてえられた図—2の(A)と(B)との曲線を比較してみると、一応は溶媒の種類によって異なった様相を示しているが、無溶媒のときには他の反応が優先したりすることならびに両溶媒の極性の差を考慮に入れば、本質的にはやはり金属の電溶圧がハロゲン化金属の生成およびその触媒活性に密接な関連があることを示すものとして差支えない。

つぎに硫酸塩によるハロゲン化ベンジルの自己縮合反応についての(t)と(d)との関係曲線は図—3に見られ

るようにこれも ν 字形曲線の1種で、電溶圧0.4~1.0のところ極小が、そして電溶圧0付近に極大がある点で図—1と符合している。また図—4の曲線として示されているように、この反応の開始温度と使用硫酸塩の生成熱との間に規則性が認められることは、金属と硫酸基との結合の強弱が反応と関連をもつものとして興味ある事柄である。図—5と図—6よりして硫酸塩による塩化ベンジルの自己縮合の進行の難易が知られ、これを加味して自己縮合のあまり進まないものを図—3中に口印としてプロットしておいた。臭化ベンジルについては自己縮合の進行状況を示す図は省略して、図—3中に△印としてプロットすることによって同じ意味の表示とした。これらの結果より反応の開始は、ハロゲン化ベンジルと硫酸金属とより生成したハロゲン化金属の触媒作用によるが、それ以降のF.C.反応の進行は硫酸塩そのもののルイス酸的機能によるものと推定される。

p-ニトロ臭化ベンジルについての図—7から、(a)も(b)も硫酸塩中の金属の電溶圧に対して規則性を有していることが認められる。しかし、この両曲線は変形 ν 字形ともみなされ、図—1の曲線と極小および極大の位置も異なっている。さらに硫酸塩触媒によると金属やハロゲン化金属を触媒とする場合にくらべて低縮合

物が生成するという事も認められたので、この場合の硫酸塩はルイス酸的機能が主で、それに反応によって生成したハロゲン化金属の作用が付加されたものと解するのが妥当である。

p-オキシ臭化ベンジルについての 図-8 および 図-9 の曲線は互にある程度の類似があり、さらに塩化ベンジルの自己縮合反応に対する各種のハロゲン化金属触媒の活性についての測定結果⁵⁾ のうちの反応時間とハロゲン化金属中の金属の電溶圧との関係曲線ときわめてよく類似している。したがって、この場合には *p*-ニトロ化合物の場合よりも中間生成ハロゲン化金属の寄与が多いと推定される。あるいは、このことは硫酸塩のルイス酸的性格の増加すなわち固体酸表面の酸点におけるハロゲンイオンの親和性の増加といひ換えた方がよいかも知れない。

硫酸塩を触媒とする F. C. 反応については、硫酸ニッケルを使用したトルエンのベンジル化についての報告⁶⁾ があるが、その中で誘導期間以後の触媒は NiSO_4 が吸着した塩化水素で変化している可能性のあることが述べられている。

結局、金属あるいは金属塩を用いるハロゲン化ベンジル類の自己縮合反応においては、反応系が適當の電導度領域でその中に適當濃度の金属イオンが存在する

ことが反応の進行に必要であることを再認したことになる。

4. 総 括

(i) オキシあるいはニトロ置換臭化ベンジルの金属による自己縮合反応においても、反応が金属の電溶圧と密接な関係がある点について在来の結果と一致した。

(ii) ハロゲン化ベンジルまたはその誘導体の硫酸塩による自己縮合反応については、その触媒の作用機構は固体酸表面のルイス酸的機能に中間生成ハロゲン化金属の作用が付加したものと推定された。

文 献

※ 日本化学会第20年会（昭和42年4月3日）に発表

1) 浅岡, 作道, 柳田, 中野, 高桑: 本誌 14, 59 (1963)

2) 浅岡, 作道, 常本, 長瀬: 本誌 16, 84 (1965)

3) 浅岡, 作道, 富田, 平田: 本誌 17, 39 (1966)

4) 浅岡, 作道, 飯田, 太田, 兼宣元: 本誌 18, 50 (1967)

5) 浅岡, 島崎, 滝, 船山, 坂野, 上村: 日本化学会第20年会 (昭和42年4月3日) に発表

6) 竹下, 荒田, 佐野, 田部: 工化 69, 916 (1966)

(昭和 42. 11. 30 受付)