

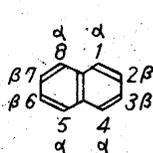
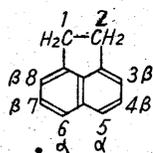
速報 33

アセナフテンの反応性

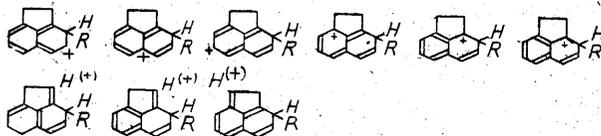
—その有機電子論的考察—

後 藤 信 行

筆者は最近アセナフテンの鹽素化に関する研究を行っているが、その反応性に關し特に共鳴の立場から理論的な展開を試みて見た。アセナフテンは圖のようにナフ



(3 位)



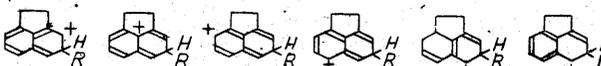
アセナフテン

ナフタリソ

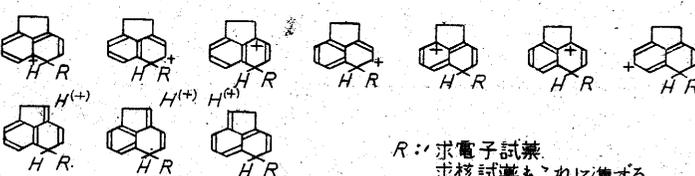
タリンにメチレン橋 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の加わつた構造でナフタリンと同じく平面分子であり、かつメチレン橋 $-\text{C}-\text{C}-$ の原子間距離は 1.8\AA であるから¹⁾、ナフタリン核との結合は内側にかたむいていてと考えられる。

今、アセナフテン分子に鹽素が作用する際その第一段階は鹽素陽イオン Cl^+ のアセナフテン分子への附加であるが、その際鹽素陽イオンとアセナフテンとの間に生ずる活性錯體の共鳴系は次のように考えられる²⁾。

(4 位)



(5 位)



R: 求電子試薬
求核試薬もこれに準ずる

3 および 5 位群中の下段の構造は超共軛 (hyperconjugation) をふくむ。各群の對應する個々の構造はほぼ同じ安定度をもつと思われるから 10 個の構造をもつ 5 位の置換體が共鳴構造の立場から最も安定で、次に 9 個の構造をもつ 3 位が安定であることになる。これらの共鳴構造はナフタリンの場合とほぼ等しくただ、メチレン基 $-\text{CH}_2-$ との超共軛をふくむ構造により補強されていることが異なる。このことは、3 および 5 位の反応性がナフタリンの對應する位置におけるよりもやや強いことを暗示すると考えられるが、その影響はわずかなものには違いない。

實際にアセナフテンのこれまで知られた反應における置換基の配向性を見ると次の通りほとんど 5 位、または 3 位で酸化劑を用いた時メチレン基の水素が置換される反應が二三あり、極く最近になつてフリーデル・クラフツ反應による tert-ブチル基の置換が 4 位で行われることが報告されている³⁾

置換基の配向

試薬	置換基	置換位置
$\text{HNO}_3 + \text{AcOH}$	NO_2	5
$\text{Ph}\cdot\text{CO}\cdot\text{NO}_2$	NO_2	3,5
Cl_2, Br_2	Cl, Br	5
$\text{J}_2 + \text{HgO}$	J	4(?)
H_2SO_4 又は $\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}(0^\circ\text{C})$	SO_3H	5
$\text{H}_2\text{SO}_4(100^\circ\text{C})$	SO_3H	3
$\text{AcCl} + \text{AlCl}_3$	Ac	5,3
$\text{AcOH} + \text{HF}$	Ac	3
$\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COCl} + \text{AlCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}$	5,3
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{COCl} + \text{AlCl}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$	5
$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{COCl} + \text{AlCl}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CO}$	5
$(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O} + \text{AlCl}_3$	$\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CO}$	5,3
$(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O} + \text{HF}$	$\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CO}$	3,5

$\text{Ph}\cdot\text{COCl} + \text{AlCl}_3$	$\text{Ph}\cdot\text{CO}$	5
$\text{CH}_2\text{Ph}\cdot\text{COCl} + \text{AlCl}_3$	$\text{CH}_2\text{Ph}\cdot\text{CO}$	5
$\text{CH}_2\text{Ph}\cdot\text{COOH} + \text{HF}$	$\text{CH}_2\text{Ph}\cdot\text{CO}$	5,3
$\text{Ph}\cdot\text{CH}_2\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$	PhCH_2	5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{AlCl}_3$	C_2H_5	5
$\text{NH}_2\cdot\text{COCl} + \text{AlCl}_3$	$\text{NH}_2\cdot\text{CO}$	5
$(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{AlCl}_3$	$(\text{BH}_3)_3\text{C}$	4
$\text{PbO}_2 + \text{AcOH}$	酸化	1,2
$\text{Pb}(\text{OAc}) + \text{AcOH}$	"	1,2
SeO_2	"	1,2

アセナフテンの鹽素置換は鹽化スルフリルまたは鹽素ガスのいずれによつても容易に行われ 5-クロルアセナフテンを生成する。鹽素の量を増せば 5,6-ジクロル置換體 (Peri 化合物) が得られる。ナフタリンの場合はまず α -クロルナフタリンが得られ、さらに鹽素を作用させると 1,4 又は 1,5-ジクロル・ナフタリンが得られ Peri 化合物は少量副生するのみである。これはもちろんアセナフテンの場合ナフタリン核の 1,8 の位置にメチレン橋があるため β 置換體は Para や ana 化合物になり得ず、Peri 化合物になるのであると思われるが、メチレン基の特殊な配向性によることもこの際注目してよいと思う。アセナフテンもナフタリンも鹽素化ははなはだ容易でいずれも無觸媒でも、置換體が得られ⁴⁾ その難易は簡単には比較し難いが、アセナフテンを種々の溶媒に溶して鹽素ガスを用いる場合、その反應曲線はほとんど直線的でかつ定量的に反應が行われる。

最近アセナフテンの四鹽化炭素溶液に強い日光の下で鹽素ガスの溶液を用いると不安定な 1-7 クロルアセナフテンを得られることが認められているが⁵⁾、これはラジカル反應として考えるべきことはもちろんである。(26.9.10 受)

文 献

- 1) A. I. Kitaigorodskii, J. Phys. Chem (U.S.S.R.) 21 1089-6 (1947)
- 2) L. Pauling, Nature of the Chemical Bond, Chap. IV(1940); 小泉, 化學結合論 (共立社)
G. W. Wheland, The Theory of the Resonance and its Application to Organic Chemistry, Chap. VIII (1947); 永井他, 共鳴理論その有機化學への應用 (技報堂)
- 3) J. Peters, J.C.S. 1950 729
- 4) P. Ferrero, M. Fehlmann, Helv. 12 583 (1929)
H. Faillard, P. Favarger, Helv. 16 614 (1933)
- 5) J. I. Jones, J.S.C.I. 68 225 (1949)