

(日本化学会誌, 1973, p.1306~1313)

硝酸金属塩と無水酢酸による芳香族化合物のニトロ化¹⁾

(1973年2月8日受理)

福永公寿・木村 允*

サーモグラフィー法を用いて硝酸および硝酸金属塩と無水酢酸による芳香族化合物のニトロ化反応を検討した。用いた 23 種類の硝酸金属塩のうち、ニトロ化能力を有するものは 14 種類で、そのうちおもな 10 種類の硝酸金属塩を用いて 25°C で 7 種類の芳香族化合物をニトロ化し、サーモグラムの発熱面積および生成物のガスクロマトグラフィー分析からニトロ化剤としての活性は $Zn > Cu > Ni > Co > Bi > Cd > H > Mn > Ce(III) > Al > Fe(III)$ の硝酸金属塩の順に低下することがわかった。金属イオンの異性体生成比に対する影響は、錯体を生成するサリチルアルデヒドの場合にいちじるしく、他の化合物にはほとんどみられなかった。

1 緒 言

硝酸金属塩と無水酢酸を用いて芳香族化合物をニトロ化する反応についての研究は少ないが、硝酸金属塩のうちアルカリ金属塩にはニトロ化能力がないこと、電子供与性置換基をもつ芳香族化合物のみがニトロ化され得ること、生成物にはオルトニトロ化合物が多いこと、用いる硝酸金属塩の種類による反応温度の制限が存在することなどが一部の硝酸金属塩について知られている^{2,3)}。しかしながら、従来の研究では、用いる硝酸金属塩の種類による反応性の差異および金属イオンの効果など不明な点が多い。また、硝酸金属塩の種類により反応温度が大きく異なるためニトロ化が可能な化合物や異性体生成比についても結果がまちまちである。著者らはサーモグラフィー法を用いてニトロ化剤生成反応とニトロ化反応とを分離して本研究を行ない、これらの点について検討したので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

硝酸金属塩および酢酸金属塩はすべて市販特級試薬を結晶水の脱離などが起こらないような条件下で、デンケーター中シリカゲル上で乾燥後粉碎したものを用いた。無水酢酸は市販特級試薬を金属ナトリウムの存在下で数日放置後 2 回蒸留精製した。反応に使用した 7 種類の芳香族化合物のうち、アセトアニドはアニリンと無水酢酸とから合成し、氷酢酸から再結晶精製し、他のものについては市販特級試薬を、ベンゼン、アニソールは蒸留精製、ナフタレンは昇華精製、フルオレンはエタノールから再結晶精製し、サリチルアルデヒド、ビフェニルはそのまま用いた。

2.2 実験装置

サーモグラフィー法に用いた装置は図 1 に示すような、いわゆ

る双子型で完全に同等の二基のセルからなり立っている。反応セルと補償セルは硬質ガラス製 (容量 50 ml) で、セルにはそれぞれ、試料注入口、カキマゼ装置、感温部を付した硬質ガラス製のすり合わせのせんを取り付け、自由にとりはずしできるようにした。カキマゼ装置は水銀シール型で、カキマゼ羽根、棒とも硬質ガラス製で封液には水銀を用い、両セル用とも同一速度で連動できるようにした。感温部は極薄のガラス管で保護し、両セル間の温度差を 4 対の銅-銅コンスタンタンで形成した示差熱電対 (DTC) で検知し、増幅器で増幅したのち記録計で記録できるようにした。浴槽には熱媒体として水を入れ、この熱媒体の温度は温度制御装置で精度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ で定温にたもたれ、また、一定の速度で昇温できる。浴温の測定は熱電対をセルの近くに挿入して零点 (氷点) との温度差を増幅器を通して記録計で記録した。本装置は原理的にセル内部から測温体を通して流れる熱によりサーモグラムを得るものであり、セル内に発生した熱の一部は上部空間などを通して系外へ放散しているため、測温体を通る熱量の割合を一定にた

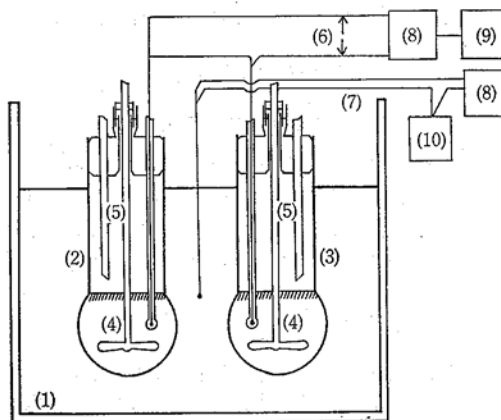


Fig. 1 Experimental apparatus

(1): Thermostat, (2): Reactant cell, (3): Reference cell, (4): Stirrer, (5): Injector tip, (6): DTC, (7): Thermo couple, (8): Amplifier, (9): Two-pen recorder, (10): Ice box

1) この報文を“ニトロ化およびニトロ化合物の応用に関する研究 (第 1 報)”とする。

* 山口大学工学部, 宇部市常盤台

2) J. B. Menke, *Rec. Trav. Chim.*, 44, 141, 270(1925).

3) G. Bacharach, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1522(1927).

もつ必要があり、セル内の温度分布は均一で再現性のあるものでなくてはならない。そのため、反応液量、カキマゼ速度、室温、シール用水銀の量、熱媒体の量、セルの汚染などに注意し、操作条件にいろいろの検討を加えたのち実験を行なった。

2.3 実験方法

ニトロ化剤生成反応の解析では、各硝酸金属塩の所定量を反応セルに入れ、補償セルには溶媒の無水酢酸の所定量を入れておく。カキマゼ装置を動作させ (150 rpm)、記録計のペンがベースライン上に安定して定常に達したのち浴温と同温⁴⁾に保持した無水酢酸の所定量をインジェクターですばやく注加する。発熱反応が起こりニトロ化剤が生成し始めると記録計のペンはベースラインを離れサーモグラムを描くようになる。ふたたびペンがベースライン上に安定した点をもって反応の終点とみなした。ニトロ化反応の解析では両セルに所定量の芳香族化合物の無水酢酸溶液、補償セルにはさらに添加するニトロ化剤溶液の容積に相当する量の無水酢酸を入れてかきまぜておき、両セル内の温度が所定の温度に達したのち、同温に保持した前もって調製したニトロ化剤溶液の 10 ml⁵⁾ を反応セルにインジェクターですばやく注加し、所定時間のサーモグラムを得た。反応液を所定時間後、あらかじめ酸を中和するだけの炭酸ナトリウムを含む水溶液 200 ml を入れた分液漏斗に注ぎ、ベンゼンではエーテルで、ナフタリン、アニソール、ピフェニルではクロロホルムで抽出して抽出相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後約 10 ml に濃縮し、また、アセトアニリドおよびフルオレンでは固体をろ取し、アセトンに溶解させてガスクロマトグラフィーにより面積法で反応収率および異性体生成比を求めた。検量線は各成分物質について作成した。分析条件はつぎのとおりである。

Aromatic compound	Column temp. (°C)	Carrier gas ;
Acetanilide	240	He, 30 ml/min
Anisole	208	
Benzene	120	Column ;
Biphenyl	200	
Fluorene	260	5% Silicone
Naphthalene	207	GESE-30/Diasolid L
Salicylaldehyde	205	

測定には日立 063 形ガスクロマトグラフを使用した。

3 実験結果および考察

3.1 ニトロ化剤生成反応のサーモグラム

ニトロ化剤源として、比較のための硝酸 (比重 1.38) および 23 種類の硝酸金属塩 0.03 当量を 25.0°C で無水酢酸の 25.0 ml (0.25 mol) と反応させた結果を図 2 に示す。図 2-1 のサーモグラムは本実験条件下で混合後 10 分以内に、図 2-2 および図

- 4) 本法は一般に常温で行なわれることが多く、したがってここでも主として 25.0°C で検討した。
- 5) ニトロ化剤生成反応の発熱が終了したのち、さらに 30 分間放置して、酢酸金属塩が析出したものは熱容量に大きな影響をおよぼすものと考えられるので、析出塩をろ過して除いたニトロ化剤溶液を用いた。これについては、反応に影響する金属塩は溶液中に溶解しているものだけと考えられ、事実、ベンゼンのニトロ化でまったく析出塩をろ過しないで行なった結果と、ろ過した場合の結果がほぼ同じになったことから妥当であると考えられる。

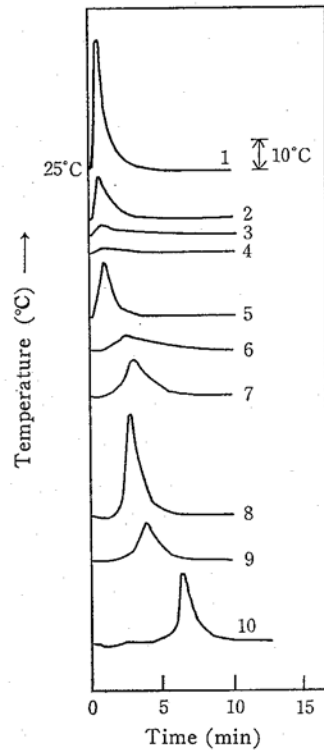


Fig. 2-1 Thermograms of metal nitrates in acetic anhydride

- 1: Nitric acid HNO₃ (d. 1.38)
- 2: Thorium nitrate Th(NO₃)₄·4 H₂O
- 3: Palladium nitrate Pd(NO₃)₂^{a)}
- 4: Mercuric nitrate Hg(NO₃)₂·H₂O
- 5: Bismuth nitrate Bi(NO₃)₃·5 H₂O
- 6: Cupric nitrate Cu(NO₃)₂·3 H₂O
- 7: Cerous nitrate Ce(NO₃)₃·6 H₂O
- 8: Ferric nitrate Fe(NO₃)₃·9 H₂O
- 9: Beryllium nitrate Be(NO₃)₂·3 H₂O
- 10: Zinc nitrate Zn(NO₃)₂·6 H₂O

Reaction conditions—

Metal nitrate : 0.03 mol (as HNO₃), Acetic anhydride : 25.0 ml, Temp. : 25°C

a) Pd(NO₃)₂ 0.087 mol (as HNO₃), Acetic anhydride : 7.3 ml, Temp. : 25°C

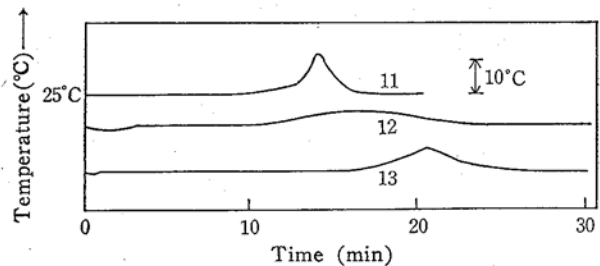


Fig. 2-2 Thermograms of metal nitrates in acetic anhydride

- 11: Cadmium nitrate Cd(NO₃)₂·4 H₂O
- 12: Manganese nitrate Mn(NO₃)₂·6 H₂O
- 13: Nickel nitrate Ni(NO₃)₂·6 H₂O

Reaction conditions—

Metal nitrate : 0.03 mol (as HNO₃), Acetic anhydride : 25.0 ml, Temp. : 25°C

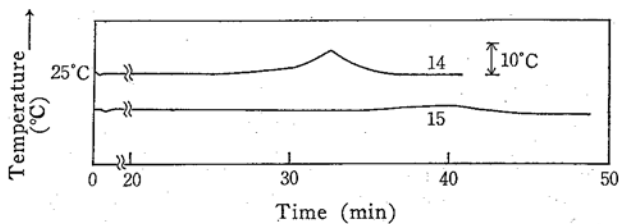


Fig. 2-3 Thermograms of metal nitrates in acetic anhydride

14 : Cobalt nitrate $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

15 : Aluminum nitrate $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Reaction conditions—

Metal nitrate : 0.03 mol (as HNO_3), Acetic anhydride 25 ml, Temp. : 25°C

2-3 に示すものは 50 分以内にニトロ化剤の生成が認められるもので、図 2-4 は 25.0°C ではニトロ化剤を生成せず、浴温を一定速度 (0.59°C/min) で 90°C まで昇温させてもニトロ化剤の生成が認められなかったもののサーモグラムである。図 2-1, 2-2, 2-3 のサーモグラムにおいてみられる発熱ピークの中にニトロ化剤の生成反応による発熱が含まれていることは、発熱ピークを示したのちの溶液においてはフェノールなどに対するニトロ化能力があり、また、析出金属塩の赤外吸収スペクトルには 820, 1350 cm^{-1} 付近の硝酸イオンに基づく吸収が消失しているが、発熱前の溶液にはニトロ化能力がなく、残存金属塩には硝酸イオンの吸収があることから明らかである。図 2-4 で硝酸マグネシウムと硝酸カルシウムの場合に 50°C 付近で発熱がみられるが、ニトロ化能力はまったくなく、また、析出金属塩の赤外吸収スペクトルにも変化がないのでこの発熱は溶解熱によるものと考えられる。これらの結果から常温付近で無水酢酸によりニトロ化剤を生成する硝酸金属塩は図 2-1, 2-2, 2-3 のグループの塩類で、生成した

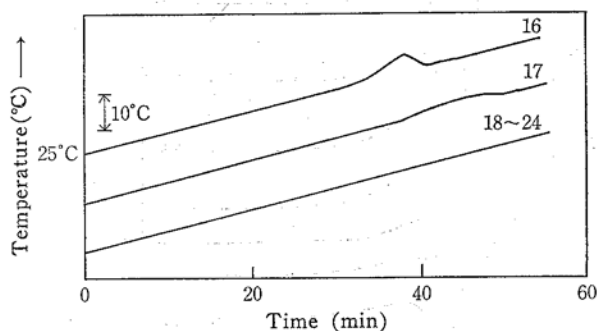


Fig. 2-4 Thermograms of metal nitrates in acetic anhydride

16 : Magnesium nitrate $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

17 : Calcium nitrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

18 : Sodium nitrate NaNO_3

19 : Lithium nitrate LiNO_3

20 : Potassium nitrate KNO_3

21 : Thallium nitrate TlNO_3

22 : Silver nitrate AgNO_3

23 : Lead nitrate $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

24 : Chromic nitrate $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Reaction conditions—

Metal nitrate : 0.03 mol (as HNO_3), Acetic anhydride : 25.0 ml, Heating rate : 0.59°C/min

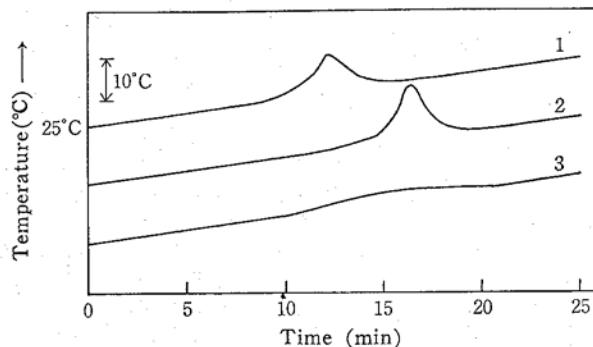


Fig. 3 Thermograms of metal nitrates in acetic anhydride

1 : Nickel nitrate, 2 : Cobalt nitrate, 3 : Aluminum nitrate

Reaction conditions—

Metal nitrate : 0.03 mol (as HNO_3), Acetic anhydride : 25.0 ml, Heating rate : 0.59°C/min

いものは図 2-4 のグループの塩類と分類される。しかし、後者の塩類については、より高温に昇温するとニトロ化剤を生成する可能性もあり、事実、硝酸リチウムは無水酢酸と煮沸還流下にカートリジンやアニリンと反応してニトロ化物を生成するが⁶⁾、後で考察するように本反応ではニトロ化剤は硝酸アセチルと考えられ、その分解点が 60°C である⁶⁾ことから 138°C 以上で反応させた場合は根本的にニトロ化剤の種類が違ってくるので無意味と考えられ、また、タール化などの副反応をとめない、これらの塩類を用いることは実用的でない。

図 3 に示すように、硝酸ニッケル、コバルト、アルミニウムを用いる場合は昇温すればそのニトロ化剤生成速度を速めることができる。

ニトロ化剤生成能と硝酸金属塩との一般的な関連はいまのところ見いだすのが困難である。

3.2 ニトロ化反応のサーモグラム

3.1 の結果からおもに Cu, Zn, Bi, Co, Ni, Mn, Al, Fe(III), Ce(III), Cd の 10 種類の硝酸金属塩および硝酸を用いて 7 種類の芳香族化合物をニトロ化した結果を表 1 に示す。また、これらに対応するニトロ化反応のサーモグラムの四つの例を図 4~7 に示す。Pd, Th, Hg(II) の硝酸塩も有効なニトロ化剤源であるが高価なため一般性に欠け、また、Be 塩は潮解性が大きく取り扱いがむずかしいため、これらについては二三の化合物について検討したのとどめた。ニトロ化反応のサーモグラムでは発熱面積 S は当然ニトロ化反応率、ひいては硝酸アセチル濃度に比例するものと考えられ、得られたサーモグラムの S は 25°C での各硝酸金属塩のニトロ化に対する活性を反映しているものと思われる。

理論的にサーモグラムを解析すれば、 T_1, T_2, T_3 をおのおの反応溶液、補償溶液、浴温、 C_{P1}, C_{P2} を反応溶液、補償溶液の全熱容量とし発生する熱を dH とすると、反応溶液のエンタルピーの増加は

$$C_{P1}dT_1 = dH + K_1(T_3 - T_1)dt$$

で、補償溶液についても

$$C_{P2}dT_2 = K_2(T_3 - T_2)dt$$

6) A. Chrétien, G. Boh, *Compt. Rend.*, 220, 822(1945).

Table 1 Total yield and isomer distribution of nitration products

No.	Aromatic compound Metal nitrates	Benzene ^{a)}	Biphenyl ^{b)}	Acetanilide ^{c)}	Anisole ^{d)}	Fluorene ^{f)}	Naphthalene ^{g)}	Salicylaldehyde ^{h)}
		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
10	Zn	88.7	85.9(1.15)	100 (1.54)	100 (1.10)	89.7(2.16)	95.4(8.50)	100 (5.09)
6	Cu	90.9	77.8(1.32)	100 (1.90)	100 (0.92)	93.8(2.34)	87.8(8.03)	100 (8.81)
13	Ni	70.6	61.3(1.21)	88.8(1.43)	99.9(1.08)	74.9(2.17)	86.5(7.64)	100 (14.6)
14	Co	70.1	53.4(1.18)	86.3(1.69)	90.7(1.18)	74.2(2.16)	82.6(8.10)	100 (12.9)
5	Bi	82.8	43.9(1.28)	100 (1.86)	86.3(0.96)	43.6(1.76)	74.4(8.64)	89.3(2.11)
2	Th	—	31.2(1.46)	—	—	57.2(1.55)	—	—
11	Cd	67.3	30.4(1.15)	80.6(1.43)	76.7(1.24)	52.3(1.58)	50.6(9.25)	73.8(1.91)
1	H	65.8	29.2(1.29)	75.1(1.03)	76.3(1.17)	44.1(1.79)	50.6(10.5)	69.0(1.12)
12	Mn	37.5	23.6(1.28)	70.2(1.17)	66.7(1.25)	41.6(1.79)	50.1(8.76)	64.5(7.05)
7	Ce(III)	52.9	22.3(1.21)	57.8(1.52)	65.0(1.28)	40.3(1.47)	40.6(7.31)	47.7(1.91)
9	Be	—	20.0(1.28)	—	—	30.7(1.87)	—	—
15	Al	22.7	11.2(1.20)	48.8(1.70)	59.5(1.27)	21.6(1.83)	34.8(8.28)	45.9(14.1)
4	Hg(II)	—	6.9(0.76)	—	—	—	—	—
8	Fe(III)	19.6	5.6(1.14)	34.7(2.14)	51.3(1.34)	21.1(1.64)	36.7(8.01)	43.8(14.9)
3	Pd	—	—	—	—	51.3(1.57)	—	—

Reaction conditions :

- a) Benzene 30 mmol, Metal nitrate 30 mmol (as HNO₃), 25°C, 0.5 hr. The reaction was carried out with reversed treatment.
- b) Biphenyl 10 mmol, Metal nitrate 12 mmol (as HNO₃), Acetic anhydride 20 ml, 25°C, 0.75 hr.
- c) Acetanilide 10 mmol, Metal nitrate 12 mmol (as HNO₃), Acetic anhydride 20 ml, 25°C, 0.5 hr.
- d) Anisole 10 mmol, Metal nitrate 12 mmol (as HNO₃), Acetic anhydride 20 ml, 25°C, 0.5 hr.
- e) 3~5% yield of *m*-isomer was formed.
- f) Fluorene 5 mmol, Metal nitrate 6 mmol (as HNO₃), Acetic anhydride 20 ml, 25°C, 0.75 hr.
- g) Naphthalene 10 mmol, Metal nitrate 12 mmol (as HNO₃), Acetic anhydride 20 ml, 25°C, 0.75 hr.
- h) Salicylaldehyde 10 mmol, Metal nitrate 12 mmol (as HNO₃), Acetic anhydride 20 ml, 25°C, 0.75 hr.

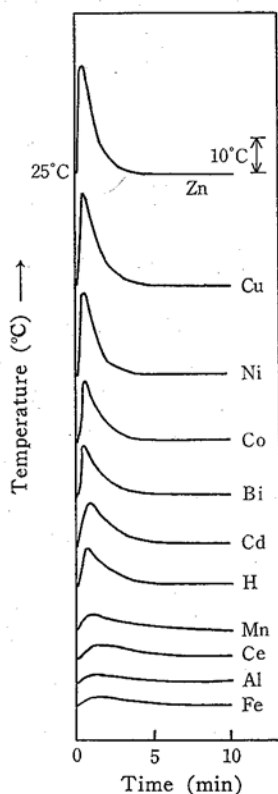


Fig. 4 Thermograms for the nitration of anisole

Reaction conditions—

Anisole:10 mmol, Acetic anhydride:20 ml, Metal nitrate:12 mmol (as HNO₃), Temp.: 25°C

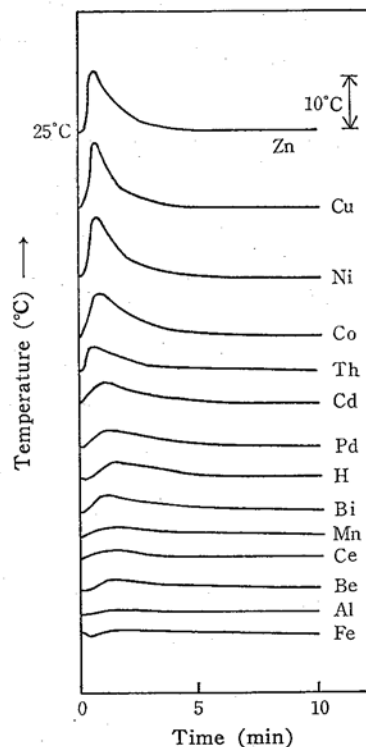


Fig. 5 Thermograms for the nitration of fluorene

Reaction conditions—

Fluorene : 5 mmol, Acetic anhydride : 20 ml, Metal nitrate:6 mmol (as HNO₃), Temp. : 25°C

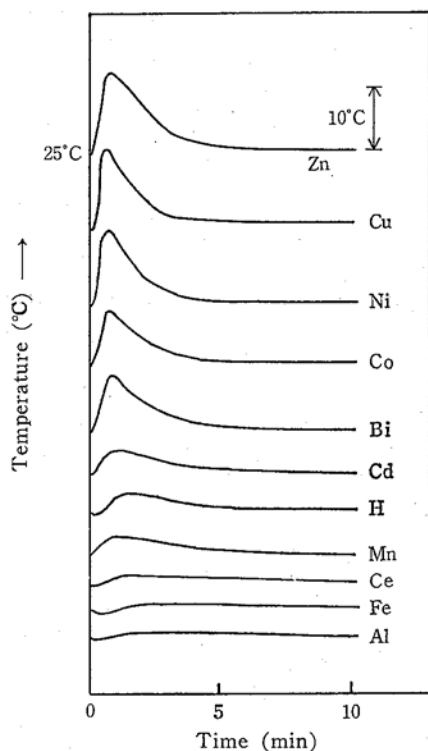


Fig. 6 Thermograms for the nitration of naphthalene

Reaction conditions—

Naphthalene : 10 mmol, Acetic anhydride : 20 ml,
Metal nitrate : 12 mmol (as HNO₃), Temp. : 25°C

となる。ここで K_1 , K_2 はそれぞれ反応セル, 補償セルの熱移動定数で両セルはまったく同等につくったので $K_1=K_2=K$ と仮定し, また, C_{P1} と C_{P2} も近似的に等しいと考え⁷⁾, $C_{P1}=C_{P2}=C_P$ とおくと前二式から

$$dH=C_P dAT+KATdt$$

となる。ただし $\Delta T=T_1-T_2$ である。 C_P , K は本実験のように温度上昇がそれほど大きくなく, しかも発熱持続時間が短い場合は温度により変化しないと仮定し, この式を $t=0$ から $t=\infty$ ままで積分して $t=0, \infty$ のとき $\Delta T=0$ という境界条件を入れると

$$\Delta H=C_P(\Delta T_\infty-\Delta T_0)+K\int_0^\infty \Delta Tdt=K\int_0^\infty \Delta Tdt$$

となる。

$\int_0^\infty \Delta Tdt$ はサーモグラムの発熱面積を表わし, これを S とすると $\Delta H=K \cdot S$ である。いま, 断熱的と仮定すればわずかな時間間隔の間の発熱量はその間に反応したモル濃度 n に比例するから, ΔH は $t=0 \sim \infty$ にわたって反応したモル数, すなわちニトロ化剤の初濃度 n_0 と直線関係にある。したがって, S と n_0 との直線関係が示される。

実験的にニトロ化剤濃度とニトロ化反応のサーモグラムの発熱面積 S との比例性をみるため, 硝酸亜鉛についてその使用濃度を本実験条件に近く, また, モノニトロ化のみの起こる範囲内で変

- 7) 硝酸金属塩に対し 17 倍当量もの無水酢酸を用いて合成したニトロ化剤の一部をさらに, 溶媒としての 20 ml (0.20 mol) の無水酢酸で希釈することになり, この仮定は十分に満足されるものと考えられる。

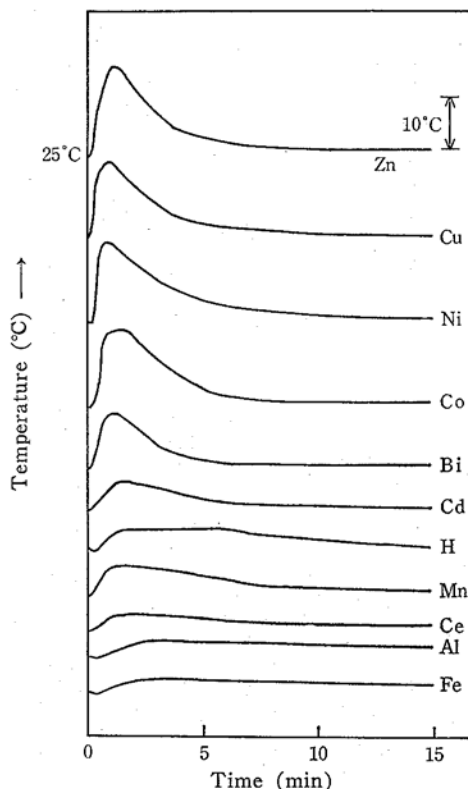


Fig. 7 Thermograms for the nitration of salicylaldehyde

Reaction conditions—

Salicylaldehyde : 10 mmol, Acetic anhydride : 20 ml,
Metal nitrate : 12 mmol (as HNO₃), Temp. : 25°C

化させてビフェニルをニトロ化した結果を図 8 および図 9 に示した。結果は本実験条件下では発熱面積 S と硝酸アセチル濃度 n_0 には比例関係が成立していることを示している。

各ニトロ化反応についての S および反応収率をみると, 多少の誤差はあるが 7 種類の芳香族化合物についていずれも

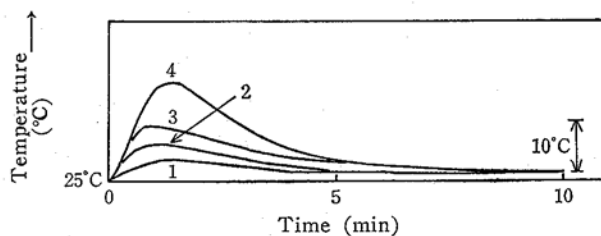
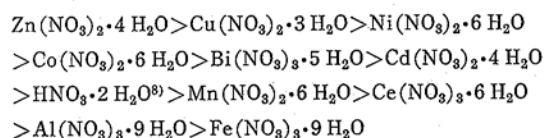


Fig. 8 Thermograms for the nitration of biphenyl with various amounts of zinc nitrate

(1) : 4 mmol, (2) : 8 mmol, (3) : 12 mmol,
(4) : 16 mmol

Reaction conditions—

Biphenyl : 10 mmol, Acetic anhydride : 20 ml,
Temp. : 25°C

- 8) 比重 1.38 の硝酸溶液中の水の含量を考慮すればほぼ 2 分子の結晶水に相当する。

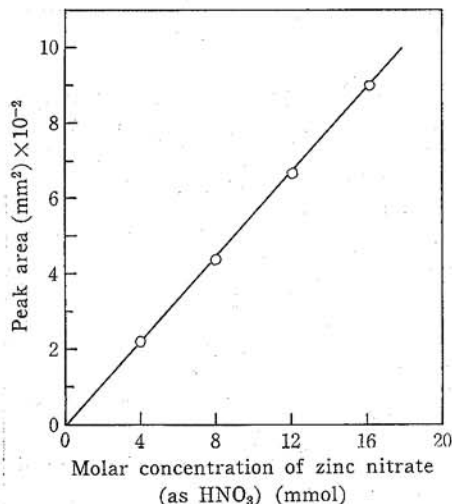


Fig. 9 Peak area vs. molar concentration of zinc nitrate

Reaction conditions—

Biphenyl: 10 mmol, Acetic anhydride: 20 ml,
Temp.: 25°C, Time: 0.5 hr

の順となっている。この順序は硝酸金属塩のニトロ化剤源としての有効性の順序を表わしているものと考えられる。

3.3 ニトロ化反応における異性体生成比

各反応物について、硝酸金属塩を用いた場合の異性体生成比を硝酸を用いた場合のそれと比較するとアセトアニリド、ビフェニルではややオルトニトロ化合物が多く、ナフタレンではβ-ニトロ化合物が多い。アニソール、フルオレンでは硝酸とほとんど変わらない。サリチルアルデヒドの場合は硝酸にくらべて圧倒的に5-異性体が多く、また、金属塩の種類により異性体生成比が大きく異なっている。これはサリチルアルデヒドと金属イオンが錯体を形成するため金属d電子、配位子のπ電子のキレート環内での非局在化によりサリチルアルデヒドの配向性が変化したためと考えられる。サリチルアルデヒドと金属イオンとの錯体の形成は一例として図10に示すように、アセトニトリル溶液中の無水酢酸銅とサリチルアルデヒドの紫外および可視吸収スペクトルを測定することにより確認した⁹⁾。図中320 nm付近の吸収はサリチルアルデヒドのET吸収帯で380 nmにキレート生成に基づく吸収が出現している。

本実験では厳密にはニトロ化のさいの反応熱を除去しないため、実際のニトロ化温度は25°C以上のときがあるが、たとえばナフタレンについて硝酸を用いたニトロ化のさいの発熱をすみやかに除去し、完全に所定の温度にたもった場合の各反応温度における異性体生成比の変化は表2のように、10°C程度の温度差ではきわめてわずかで、本実験では発熱も短時間で各硝酸金属塩についての温度差も大きくなく、これらの結果を用いて定性的に異性体生成比を論ずるには支障ないものと考えられる。

3.4 ニトロ化反応における金属イオンの効果

このニトロ化法では金属イオンが共存するためその効果を検討した。まず、ニトロ化剤の硝酸アセチル生成とともに析出する結

9) 無水酢酸に対する無水酢酸銅の溶解度は非常に小さいが、図10と同じ形の吸収スペクトルを与えるが、わかりやすい溶解度の大きいアセトニトリル中で測定したスペクトルを示す。

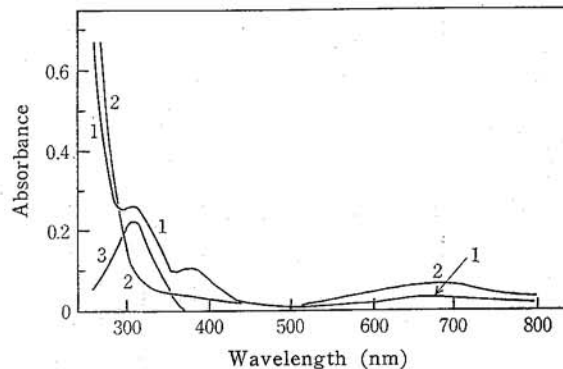


Fig. 10 Absorption spectra

1: Salicylaldehyde 8×10^{-5} mol/l and cupric acetate 2.2×10^{-5} mol/l in acetonitrile
2: Cupric acetate in acetonitrile
3: Salicylaldehyde in acetonitrile

Table 2 The temperature dependence for the isomer distribution in the nitration of naphthalene

Reaction temperature (°C)	Isomer ratio (α/β)
10	11.0
20	10.1
30	9.91
40	9.68

Reaction conditions: Naphthalene 10 mmol, Acetic anhydride 20 ml, Nitric acid 12 mmol, 0.75 hr

晶は酢酸金属塩であることを示した結晶の赤外吸収スペクトル(1050 および 1600 cm^{-1} 付近の $-\text{O}\cdot\text{COCH}_3$ の吸収の存在)および標準品のそれとの比較、また、硫酸触媒存在下にエチルアルコールと煮沸して酢酸エチルを生成させて確認した。

なお、0.03 当量の硝酸金属塩に対し 0.25 mol の無水酢酸を用いて 25°C で硝酸アセチルを生成させ、30 分後に酢酸塩がすべて溶解しているものは Al, Ni, Co, Mn, Fe(III) の塩であり、結晶として析出しているのは Cu, Bi, Zn, Cd, Ce(III), Be, Pd, Th の塩の場合であり、前者のグループのニトロ化剤溶液中には後者より多量の金属イオンが含有される。したがって、サリチルアルデヒドのニトロ化でとくに前者のグループの塩類で 5-異性体が多いのは金属イオン含有量が多いのが一因と考えられるが、各金属イオンによりキレート生成能が異なるので断定はできない。

化学反応におよぼす金属イオンの影響は大別してつぎの三つが考えられる。1) 金属イオンが溶媒の特性を変化させて反応の行なわれる環境を決定する場合。2) 金属イオンが基質と反応し反応開始剤として働く場合。3) 金属イオンと反応試剤が会合したのちに単分子的に他の試薬と反応を起こす場合。

本反応においては芳香族化合物と金属イオン、ニトロ化剤と金属イオンの相互作用が考えられる。前者については溶液中の紫外および可視吸収スペクトル測定の結果、両者の間の錯体形体などの相互作用は認められなかった。しかし、硝酸と無水酢酸とから調製した硝酸アセチルに当量の酢酸銅あるいは酢酸亜鉛を加えてビフェニルのニトロ化を行ない、図11に示すように銅イオンの場合にわずかながら反応率の上昇を認めた。これは銅イオンが硝酸アセチルにつぎのように作用して活性を高めるためと考えられる。

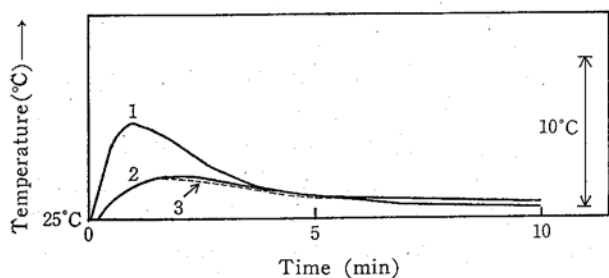
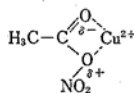


Fig. 11 The effect of the addition of cupric or zinc acetate on the nitration of biphenyl with nitric acid and acetic anhydride

- 1: Cupric acetate (anhydrous); $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$, Total yield 34.8%
 2: Zinc acetate; $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Total yield 29.3%
 3: None, Total yield 29.2%

Reaction conditions—

Biphenyl: 10 mmol, Metallic acetate: 12 mmol (as CH_3COOH), Nitric acid: 12 mmol, Acetic anhydride: 20 ml, Temp.: 25°C, Time: 0.5 hr



硝酸アセチルに対する水素イオンの触媒効果はすでに知られており¹⁰⁾, 金属イオンは分極能は小さいが反応にさいして大きな電子授受能を有し, イオン種によっては水素イオンと同様の触媒効果を有しているものと思われる。

ニトロ化反応における異性体生成比におよぼす金属イオンの効果を検討した研究は岩田のクロロベンゼン-硝酸¹¹⁾, 関口らのナフタレン-酢酸-硝酸系での研究¹²⁾などがあるが, いずれも硝酸水銀(II)以外いちじるしい影響は認められていない。系は違おうが本研究でも金属イオン種による影響はほとんど認められなかった。

3.5 ニトロ化剤

無水酢酸溶媒中での硝酸によるニトロ化反応ではニトロ化剤は硝酸アセチルと考えられているが, 硝酸濃度が大きくて高温ではジアセチルオルソ硝酸がニトロ化剤とされている¹³⁾。硝酸金属塩を用いた場合は, Bacharach らがほぼ当量の硝酸銅と無水酢酸を 30~35°C で 20 分間反応させたのち蒸留によりジアセチルオルソ硝酸を単離したと述べている¹⁴⁾。しかし, ジアセチルオルソ硝酸の存在は古くは Hantzsch によって否定され¹⁵⁾, 現在では硝酸アセチルの存在が一般に論じられている¹⁶⁾。著者らは硝酸銅および無水硝酸をそれぞれ過剰の無水酢酸と 25°C で混合したのち, 減圧蒸留により bp 14°C/10 mmHg の留分を集め IR (1690, 1280 cm^{-1} : $\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$) および UV ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Ac}_2\text{O}}$ 356, 372 nm) で同定し両者が同じ化合物であることを確認したので, 無水酢酸を過剰にして硝酸金属塩を用いた場合もニトロ化剤は硝酸アセチルである

- 10) F. G. Bordwell, E. W. Garbisch, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 3588(1960).
 11) 岩田栄一, 日化, **77**, 1224(1956).
 12) 関口自然, 国井 洸, 前野典生, 松井弘次, 工化, **73**, 339 (1970).
 13) A. Pictet, P. Genequand, *Ber.*, **35**, 2526(1902).
 14) G. Bacharach, W. Breckstone, *ibid.*, **64**, 2136(1931).
 15) A. Hantzsch, *ibid.*, **58**, 941(1925).

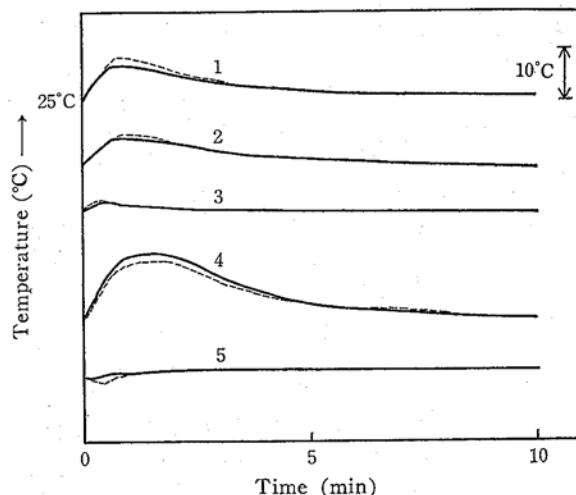


Fig. 12 The effect of temperature of the preparation of nitrating agents on the nitration of biphenyl

Metal nitrates	Highest temp. (°C)	[Total yield (%)]
1: Ni	33 (61.3),	--- 42 (62.8)
2: Co	32 (53.4),	--- 48 (55.7)
3: Al	27 (11.2),	--- 38 (11.5)
4: Zn	47 (85.9),	--- 15 (80.4)
5: Fe	58 (5.6),	--- 13 (2.9)

Reaction conditions—

Biphenyl: 10 mmol, Acetic anhydride: 20 ml, Metal nitrate: 12 mmol (as HNO_3), Temp.: 25°C, Time: 0.5 hr

と考えている。

また, 硝酸と無水酢酸による硝酸アセチルの生成は高温ほど多いことが硝酸尿素法で Bordwell らにより研究されている¹⁰⁾ので, ニトロ化剤生成におよぼす温度の影響を検討した。硝酸アルミニウム, ニッケル, コバルトについては昇温して硝酸アセチルを生成させたものと浴温 25.0°C で生成させたもの, 硝酸亜鉛と鉄(III)については浴温 10.0°C と 25.0°C で硝酸アセチルを生成させたニトロ化剤を用いて 25.0°C でジフェニルをニトロ化し, 図 12 のようなサーモグラムと分析結果を得た。これらの結果から硝酸アセチル生成時の温度を上げるとやや硝酸アセチル濃度が大きくなるのがわかる。しかし, 各硝酸金属塩についてのニトロ化剤生成のサーモグラムをみると高温で硝酸アセチルを生成しているものが活性が強いとはいえない。たとえば, 非常に鋭いサーモグラムを示す硝酸鉄(III)では最高温度 58°C まで上昇するが, ニトロ化力は弱く, 最高発熱温度が 27°C と非常に低い硝酸アルミニウムと同程度の活性である。この二つの塩は硝酸根 1 に対し同数の 3 分子の結晶水をもち, 結晶中では同じ形の二量体で存在しているのにサーモグラムに大差があるのは, 反応が溶解律速であり両者の無水酢酸に対する溶解度の差異によるものと考えられる。すなわち, 溶解度の大きい硝酸や硝酸鉄(III)などは硝酸アセチル生成速度が速く発熱がいちじるしいが, 溶解度の小さい硝酸アルミニウムでは溶解したのちから反応してゆくため発熱は緩慢で, 加熱により溶解が促進されればある程度硝酸アセチル生成速度も大きくなり発熱も大きくなる。しかし, 生成硝酸アセチル濃

- 16) たとえば, R. A. Marcus, J. M. Fresco, *J. Chem. Phys.*, **27**, 564(1957).

度はあくまで硝酸金属塩と無水酢酸自体の反応性に支配されているものと考えられる。

したがって、硝酸金属塩の種類によって無水酢酸との反応性や硝酸アセチル生成温度が異なるため硝酸アセチル生成濃度が異なり、また、金属イオンの触媒効果も異なるためそれらが総括された形で前に述べたニトロ化剤源としての硝酸金属塩の有効性の順序を決定しているものと思われる。

4 結 言

従来の硝酸金属塩と無水酢酸による芳香族化合物のニトロ化反

応においては、芳香族化合物を最初から共存させているので、各金属塩によりニトロ化剤生成速度および生成温度が異なるために用いる金属塩の選定、反応温度および反応時間の制御などの反応条件の設定が困難であり、また、したがって同一条件で各金属塩による反応を比較できない欠点があった。サーモグラフィ法を用いて硝酸アセチルの生成を認めたあとのニトロ化剤溶液は任意の温度条件で反応を行なわせることができ、硝酸金属塩のあるものは活性なニトロ化剤源となりうることがわかった。

(1972年10月, 日化中国四国・九州支部合同大会講演)

Nitration of Aromatic Hydrocarbons with Metal Nitrates in Acetic Anhydride†

Kimitoshi FUKUNAGA and Makoto KIMURA

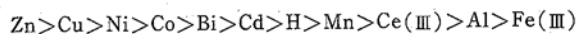
Faculty of Engineering, Yamaguchi University; Tokiwadai, Ube-shi, Japan

Nitration of aromatic compounds with metal nitrates in acetic anhydride was studied by means of thermographic technique.

Fourteen out of 23 metal nitrates examined were found to be effective as nitrating agent.

Peak area of thermographic curves was proved to be closely related with product yields.

The reactivity of ten metal nitrates in the nitration of seven aromatic compounds at 25°C decreased in the order.



It is suggested that difference in the concentration of nitrating agent or acetylnitrate formed from metal nitrates in acetic anhydride and catalysis action of metallic ion on acetylnitrate is responsible for such a difference in reactivity.

The influence of metallic ion on the isomer distribution in the nitration of salicylaldehyde was much larger than in the case of other aromatic compounds in which little influence was observed.

† Studies on Nitration and Utilization of the Nitro Compounds. I.