

(日本化学会誌, 1974, (11), p. 2231~2234)

硝酸あるいは硝酸金属塩とカルボン酸無水物とから生成した硝酸アシルと二三の芳香族化合物との反応¹⁾²⁾

(1974年3月25日受理)

福永 公寿*

1 緒言

著者はさきに硝酸金属塩と無水酢酸による芳香族化合物のニトロ化について報告し、各金属塩による反応性の相違は主に生成する硝酸アセチルの濃度の相違に基づくものと推定した²⁾。本報では *o*-キシレン〔3〕および *trans*-スチルベン〔4〕と金属硝酸塩-無水酢酸の混合物との反応によって硝酸アセチルがニトロ化剤となっていることを確かめ、さらにまだ知られていない硝酸アシルを硝酸銅あるいは硝酸亜鉛と脂肪族カルボン酸無水物とから生成させてそのナフタレン〔1〕, フルオレン〔2〕,〔3〕および〔4〕との反応性を調べた結果を報告する。

2 結果と考察

2.1 硝酸アシル生成のサーモグラム

硝酸銅あるいは硝酸亜鉛とカルボン酸無水物からの硝酸アシルの生成をチェックするため、前報²⁾と同様にしてサーモグラムをとった。図1に硝酸亜鉛の場合の結果を示す。実験から硝酸アシルの生成にはカルボン酸の鎖長が大きくなるにつれて昇温による活性化が必要になることがわかった。用いた脂肪族カルボン酸無水物同族体のうち、本実験条件下(60°Cまで昇温)で硝酸アシルを生成したものは *n*-ヘキサ酸以下の酸無水物であった。硝酸アシル生成とともに析出する結晶のIRスペクトルはいずれも2960および2870 cm⁻¹付近にν_{CH₂}およびν_{CH₃}の吸収を、1600および1410 cm⁻¹付近にν_{CO₂}の吸収を、1100 cm⁻¹付近に-O-の吸収を示し、カルボン酸の銅あるいは亜鉛の塩であることがわかった。

2.2 硝酸アシルと〔1〕,〔2〕,〔3〕および〔4〕との反応

〔1〕および〔2〕との反応では表1のように通常のニトロ化物のみが生成した。生成物の異性体分布は無水酢酸-硝酸アセチル系によるニトロ化とはほぼ同様で硝酸アシルの種類による変化はみられないが、混酸や氷酢酸-硫酸などのニトロ化剤を用いた場合にくらべ〔1〕ではβ-ニトロ化物,〔2〕では4-ニトロ化物が多い。

金属硝酸塩と無水酢酸による〔3〕のニトロ化では表2のようにアセトキシ化がニトロ化と同時に起こり、無水酢酸-硝酸アセチル系とはほぼ同様な反応結果が得られた。硝酸(比重1.38)を用いた場合を除くと各金属塩による反応率は前報²⁾のニトロ化の

反応率と一致し、硝酸アセチル生成濃度が金属塩の種類により相違するという前報²⁾の推定を支持しているといえよう³⁾。硝酸銅とカルボン酸無水物とから生成した硝酸アシルと〔3〕との反応でも表2に示すように通常のニトロ化物(3-ニトロ-*o*-キシレン〔5〕, 4-ニトロ-*o*-キシレン〔6〕)の他に4-アシルオキシ化合物が得られた。この4-アシルオキシ化合物は後で述べるようにニトロ化につぐカルボキシラートイオンの求核攻撃により生成するものと考えられるから、表2のようにカルボン酸や金属塩の種類によりその生成率にいくぶん相違がみられる。表2で *n*-ヘキサ酸無水物の場合に全反応率が悪いのは硝酸銅に対して酸無水物使用モル数をもっとも少なく、またニトロ化剤がペースト状になるためであろう。

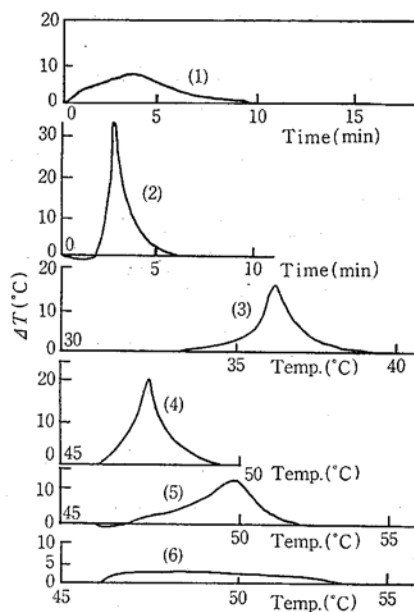


Fig. 1 Thermograms of zinc nitrate in carboxylic anhydrides

- (1) : Trifluoroacetic anhydride (Temp. 25°C)
- (2) : Acetic anhydride (Temp. 25°C)
- (3) : Propionic anhydride (Heating rate 0.53°C/min)
- (4) : *n*-Butyric anhydride (Heating rate 0.53°C/min)
- (5) : *n*-Valeric anhydride (Heating rate 0.50°C/min)
- (6) : *n*-Hexanoic anhydride (Heating rate 0.54°C/min)

3) 後に述べるように、硝酸アセチルの濃度が厳密にはニトロ化物の生成率のみに反映する以上、硝酸アセチル濃度を全反応率の順序で比較するよりはニトロ化物の生成率の順序で比較する方が適当であり、その場合は硝酸セリウム(Ⅲ)と硝酸鉄(Ⅲ)の順序が逆転する。

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2報)”とする。

2) 前報(第1報), 福永公寿, 木村 允, 日化, 1973, 1306.

* 山口大学工学部, 755 宇部市常盤台

Table 1 Isomer distributions in the nitration of naphthalene [1] and fluorene [2] with cupric nitrate in carboxylic anhydrides

Experimental No.	Acid anhydride	[1]			[2]		
		Total yield (%)	α -Nitro (%)	β -Nitro (%)	Total yield (%)	2-Nitro (%)	4-Nitro (%)
1	Trifluoroacetic	82.9	91.0	9.0	62.4	70.1	29.9
2	Acetic	87.8	89.0	11.0	68.0	67.6	32.4
3	Propionic	86.5	89.8	10.2	64.5	68.5	31.5
4	<i>n</i> -Butyric	68.5	89.6	10.4	61.8	69.1	30.9
5	<i>n</i> -Isobutyric	70.6	90.2	9.8	59.9	67.1	32.9
6	<i>n</i> -Valeric	65.1	89.9	10.1	62.3	66.7	33.3
7	<i>n</i> -Hexanoic	63.8	90.1	9.9	58.7	69.0	31.0

Reaction temp.: 25°C, Reaction time: 0.75 hr, [1], [2]: 30 mmol, Cu(NO₃)₂·3H₂O: 15 mmol, Carboxylic anhydride: 35 ml.

Table 2 Product distribution from the reaction of *o*-xylene [3] with metal nitrates in carboxylic anhydrides

Experimental No.	Acid anhydride	Metal nitrate	Total yield (%)	3-Nitro-[3] (%)	4-Nitro-[3] (%)	4-Acyloxy-[3] (%)
8 ^{a)}	Acetic	HNO ₃ (d. 1.38)	92.5	18.1	39.1	42.8([7a])
9 ^{a)}	Acetic	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	71.4	20.2	44.5	35.3([7a])
10 ^{a)}	Acetic	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	64.6	19.4	41.5	39.1([7a])
11 ^{a)}	Acetic	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	43.8	18.8	39.1	42.1([7a])
12 ^{b)}	Propionic	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	67.8	22.4	46.5	31.1([7b]) ^{c)}
13 ^{b)}	<i>n</i> -Butyric	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	66.2	23.2	48.9	27.9([7c])
14 ^{b)}	<i>n</i> -Valeric	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	61.6	24.5	49.6	25.9([7d])
15 ^{b)}	<i>n</i> -Hexanoic	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	45.7	23.9	50.9	25.2([7e])

Reaction temp.: 25°C, Reaction time: a) 1 hr, b) 3 hr, [3]: 30 mmol, Metal nitrate: 30 mmol (as HNO₃), Carboxylic anhydride: 25 ml. c) NMR analysis.

Table 3 Effects of the added acetate ion on the reaction of *o*-xylene [3] with cupric or zinc nitrate in propionic anhydride

Experimental No.	Metal nitrate	Added acetate (mmol)	Total yield (%)	Product distribution (%)			
				3-Nitro-[3]	4-Nitro-[3]	4-Acetoxy-[3]	4-Propoxy-[3]
16	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	CH ₃ COOH (180)	62.9	21.8	48.6	9.3	20.3 ^{a)}
17	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Cu(OCOCH ₃) ₂ in propionic anhydride (15/78)	53.7	21.4	47.8	2.5	28.3 ^{a)}
18	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	CH ₃ COOH (180)	64.6	21.4	48.6	12.1	17.9 ^{a)}

Reaction temp.: 25°C, Reaction time: 1 hr, [3]: 30 mmol, Metal nitrate: 15 mmol, Propionic anhydride: 25 ml (190 mmol). a) NMR analysis.

表3に示すように、氷酢酸あるいは酢酸銅を含む硝酸プロピオンルを[3]と反応させると[5],[6]とともに生成する4-アセトキシ-*o*-キシレン[7a]と4-プロポキシ-*o*-キシレン[7b]が氷酢酸、酢酸銅を添加した場合にそれぞれ1:2, 1:11の割合で生成した。これは系中に存在するアセタートイオンとプロピオンアトイオンの当量比(それぞれ1:2.1, 1:12.7)にはほぼ相当するので、[3]のメチル基結合炭素へのニトロニウムイオン⁴⁾の攻撃により生じたニトロシクロヘキサジエニルカチオンが系中に存在する求核力のほぼ同等なアセタートおよびプロピオンアト両イオンの求核攻撃を受けるためと考えられ、硝酸アセチル以外の硝酸アシルでも Fischer らが硝酸アセチルに対して提出した機構⁵⁾とまったく同じ機構で反応が進行するものと推定される。

[4]との反応においては表4のように金属硝酸塩を用いた場合も硝酸アセチルの場合と同様に主生成物として *threo*-1-アセトキシ-1,2-ジフェニル-2-ニトロエタン[8]が得られた。しかし、硝酸アシルのアシル基が大きくなると立体障害のためか反応

率が悪くなり、硝酸 *n*-ブチリル以上ではほとんど反応しなかった。氷酢酸溶媒中で混酸により[4]をニトロ化して Drefahl らは *trans*-4-ニトロステルベンのみを得たと報告しているが⁶⁾、著者はまったく同じ方法で39%の[8]を得た(表4, 実験22)。これらの結果から、硝酸アシルと[4]との反応ではニトロニウムイオン⁴⁾の付加により生じたニトロステルベニウムイオンが系中のカルボキシラトイオンの求核攻撃を受けて相当する β -ニトロアシルオキシ化物を生成し、このさいトレオ系の付加物が得られるのは隣接基(フェニル基)が関与してトランス付加を妨

- 4) 硝酸アセチルの真の攻撃試剤はまだ明らかにされていないが記述上、一応ニトロニウムイオンとしておく。
- 5) D. J. Blackstock, A. Fischer, K. E. Richards, J. Vaughan, G. J. Wright, *Chem. Commun.*, 1970, 640; D. J. Blackstock, J. R. Creney, A. Fischer, M. P. Hartshorn, K. E. Richards, J. Vaughan, G. J. Wright, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 2793.
- 6) G. Drefahl, H. Crahmer, *Chem. Ber.*, 91, 745(1958).

Table 4 Product distributions in the reaction of *trans*-stilbene [4] with various nitrating agents

Experimental No.	[4] (mmol)	Nitrating agents (mmol)	Reaction temp. (°C)	Time (hr)	Products
19	30	Acetic anhydride-Cu(NO ₃) ₂ ·3 H ₂ O (270) (15)	-10~10	1	{ [8] 5.80 g (67.8%) [10] 0.20 g (2.5%)
20	30	Acetic anhydride-HNO ₃ (d. 1.38) (270) (30)	-10~10	1	{ [8] 5.84 g (68.3%) [10] 0.14 g (1.7%)
21	30	Propionic anhydride-Cu(NO ₃) ₂ ·3 H ₂ O (190) (15)	-10~10	1	{ [9] 4.40 g (49.1%) [10] 0.10 g (1.2%)
22	33	Acetic acid-Nitric and Sulfuric acid (1080) (80~168)	10	5	{ [8] 2.50 g (38.8%) [11] 0.20 g (2.2%)

[8]: *threo*-Acetoxy-1,2-diphenyl-2-nitroethane.[9]: *threo*-1-Propoxy-1,2-diphenyl-2-nitroethane.[10]: *trans*-2,2'-Dinitrostilbene.[11]: *trans*-4,4'-Dinitrostilbene.

げるためであろうと考えられる⁷⁾。

以上の結果から、硝酸銅や硝酸亜鉛とカルボン酸無水物から対応する硝酸アシルが生成し、生成した硝酸アシルは通常よく知られている硝酸アセチルと同じタイプの反応を行なうことが明らかになった。

3 実 験

3.1 試薬および装置

無水酢酸、[1]および[2]は前報²⁾と同様に精製し、[3]は市販品を硫酸、水酸化ナトリウム、水銀と順次ふりまぜ最後に五酸化リンを加えて分留した。その他の試薬は市販の特級品を、また液体の場合は蒸留して用いた。反応生成物はそれぞれ文献の方法に準じて合成した標準物質と比較同定した。

[5]⁸⁾ (bp 240°C), [6]⁸⁾ (bp 254°C), 4-アシルオキシ-*o*-キシレン [7a~e] は 3,4-ジメチルフェノールを対応する酸クロリドでエステル化して合成した ([7a] bp 242°C, [7b] bp 250°C, [7c] bp 256~260°C, [7d] bp 265~268°C, [7e] bp 278~282°C)。*trans*-2,2'-ジニトロステルベン⁹⁾ (mp 193~194°C), *trans*-4,4'-ジニトロステルベン¹⁰⁾ (mp 302~303°C)。

GLC は日立 063-0050 型 (TCD) を用い、IR スペクトルは日立 215 型分光光度計を、NMR スペクトルは日本電子 MH-100 型を使用して測定した。

3.2 硝酸アシルによるニトロ化反応

硝酸銅あるいは硝酸亜鉛 0.015 mol をカルボン酸無水物 25.0 ml に加え、ニトロ化剤の生成をサーモグラムでチェックしたのち、[1]および[2]との反応では[1], [2]の酸無水物溶液にニトロ化剤を加え、反応液を 20% Na₂CO₃ 水溶液に投じたの

ち[1]ではクロロホルムで抽出して、[2]では析出固体を回収したのち GLC 分析した。

[3]および[4]との反応では生成ニトロ化剤溶液に[3], [4]を加えた反応液を大量の水に注ぎ、[3]ではクロロホルムで抽出して GLC 分析した。[4]では析出物を回収後メタノールから再結晶すると *trans*-2,2'-ジニトロステルベン [10] と [4]の相当する β-ニトロアシルオキシ化合物 ([8] または *threo*-1-プロポキシ-1,2-ジフェニル-2-ニトロエタン [9]) が得られ、これをメタノールにふたたび加熱溶解させ、さきに結晶化してくる [10] をメタノールから分別再結晶をくり返して分離した。

[8] mp 134~135°C (文献値¹¹⁾ 134~135°C)IR (KBr) (cm⁻¹): 1728, 1222 (OAc), 1543, 1370 (NO₂)NMR (δ, ppm, CDCl₃): 2.06 (d, 3 H, CH₃), 5.73 (d, H, J=11.0 Hz, CH), 6.46 (d, H, J=11.0 Hz, CH), 7.10~7.20 (m, 10 H, 2 C₆H₅)

[9] mp 81~82°C

IR (KBr) (cm⁻¹): 1720, 1180 (OPr), 1545, 1372 (NO₂),NMR (δ, ppm, CDCl₃): 1.09 (t, 3 H, CH₃), 2.33 (d, 2 H, CH₂), 5.17 (d, H, J=10.0 Hz, CH), 6.57 (d, H, J=10.0 Hz, CH), 7.12~7.22 (m, 10 H, 2 C₆H₅)

3.3 氷酢酸溶液中での混酸と[4]との反応

氷酢酸 60 ml (1.08 mol) に [4] 6.0 g (0.033 mol) を懸濁させ、10°C で 9 ml の濃硫酸と硝酸 (比重 1.40) 3.6 ml (0.08 mol) とからなる混酸を徐々に加えた。添加後同温度で 5 時間反応させたのち反応液を大量の氷水へ注ぎ、析出物をメタノールから再結晶して 2.5 g の [8] を得た。さらに黄色のメタノール不溶残留物を氷酢酸から再結晶して *trans*-4,4'-ジニトロステルベン [11] 0.2 g を得た。

終りに本研究に関し種々御意見をいただいた本学木村 允、梶返昭二両博士、また NMR を測定していただいた長島晶子技官に感謝いたします。

(1973 年 10 月, 日本化学会第 29 秋季年会講演)

7) 小方芳郎著, "有機イオン反応機構", 誠文堂新光社 (1961) p. 163.

8) A. W. Crossley, N. Renouf, *J. Chem. Soc.*, 1909, 202.9) C. Bischoff, *Chem. Ber.*, 21, 2071 (1888).10) P. Walden, A. Kernbaum, *ibid.*, 23, 1959 (1890).11) F. G. Bordwell, F. W. Garbisch, *J. Org. Chem.*, 27, 2322 (1962).

Reaction of Acyl Nitrates formed from Metal Nitrates or Nitric Acid
in Carboxylic Anhydrides with Some Aromatic Hydrocarbons†

Kimitoshi FUKUNAGA

Faculty of Engineering, Yamaguchi University;
Tokiwadai, Ube-shi 755 Japan

The nitrations of naphthalene [1], fluorene [2], *o*-xylene [3], and *trans*-stilbene [4] by means of metal nitrates or nitric acid in carboxylic anhydrides were studied. The formation of acyl nitrates from metal nitrates in the carboxylic anhydrides was ascertained by thermographic technique.

The isomer distributions did not depend on the nature of acyl groups in the nitrations of [1] and [2]. The reaction of [3] afforded 4-acyloxy-*o*-xylenes [7 a~e] in 25~43% yields along with 3-nitro- and 4-nitro-*o*-xylenes. Acetate ion in the reaction medium was found to be consumed for the formation of [7 a] in the reaction with propionyl nitrate.

trans-Stilbene underwent β -nitroacyloxylolation with acetyl or propionyl nitrate to give *threo*-1-acyloxy-1,2-diphenyl-2-nitroethane.

It is reasonably concluded that the acyl nitrates formed under the present conditions behave like acetyl nitrate toward typical aromatic hydrocarbons.

† Studies on the Nitration and Utilization of the Nitro compounds. II.
