

有機合成化学協会誌 第34巻 第9号 別刷

α -ニトロ-*p*-キシレン

福 永 公 寿

(昭和51年9月発行)

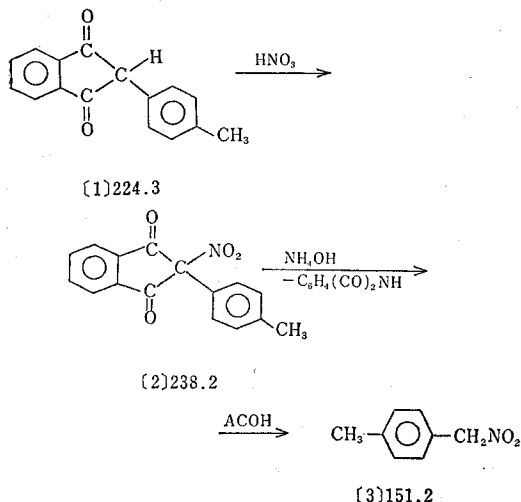
α-ニトロ-p-キシレン

福 永 公 寿

(山口大・工)

標記化合物〔3〕の合成法としては Victor Meyer 反応による方法¹⁾ および *p*-トリルアセトリルをナトリウムエトキシドと硝酸メチルでニトロ化し、シアノ基を加水分解して α-ニトロカルボン酸としたのち脱炭酸して合成する方法²⁾ が知られている。前者の方法では亜硝酸イオンの ambident 性のため必然的に約半量の亜硝酸エステルの副生があり³⁾、後者の方法では工程が長いうえに合成直前に調製する必要のある試薬を多く使用しなければならない。本法は Zalukajevs 法⁴⁾ を応用したもので 2-*p*-トリル-1,3-インダンジオン〔1〕をニトロ化して 2-ニトロ-2-*p*-トリル-1,3-インダンジオン〔2〕とし、〔2〕をアンモニア水で処理するものである。〔2〕は結晶として得られるので、保存性のよくない α-ニトロ-*p*-キシレン〔3〕を必要時に短時間で好収率で調製できる。この点から〔3〕の実験室的合成法としてすぐれている。

合成法〔ニトロ化、アンモノリシス〕



2-ニトロ-2-*p*-トリル-1,3-インダンジオン〔2〕の合成 35 g (0.16 mol) の 2-*p*-トリル-1,3-インダンジオン〔1〕⁵⁾ を 250 ml の氷酢酸に懸濁し、かきまぜなが

ら 62% 硝酸 82 ml (1.1 mol) を常温で徐々に滴下する。内容物はいったん溶解して再び結晶が析出してくるが、かまわず滴下終了後、水浴上でゆっくり 70°C まで昇温する。放冷したのち析出した結晶をろ取して少量の冷メタノールで洗うと、ケイ光のある白色結晶〔2〕が得られる。ろ液を大量の氷水に注ぎ、析出した結晶をろ取して氷酢酸から再結晶すると少量の〔2〕がさらに得られる。収量 34 g (収率 92%)。mp 126~127°C; IR (KBr): 1750, 1720 cm⁻¹ (C=O) 1150, 1360 cm⁻¹ (NO₂)。

α-ニトロ-*p*-キシレン〔3〕の合成 31 g (0.13 mol) の〔2〕を 14% アンモニア水 250 ml (1.9 mol) と 30 分間加熱還流すると濃赤色の均一溶液となる。この液を放冷したのち、氷冷しながら (10°C 以下) 氷酢酸を注意深く加えて液を酸性にする。溶液は酸性になるにつれ白濁して油状物質を含むようになる。エチルエーテル 50 ml で 2 回抽出し、抽出液を炭酸水素ナトリウム冷飽和溶液 25 ml で 2 回洗う。つぎに 1~2 滴の塩酸を含む冷水 50 ml で洗い、最後に冷水 25 ml で洗う。エーテル溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、エーテルを留去したのち減圧蒸留すると α-ニトロ-*p*-キシレン〔3〕を得る。収量 12.4 g (収率 63%)。bp 110~112°C (6 mmHg); IR (液膜): 1550, 1370 cm⁻¹ (NO₂); NMR (CCl₄): δ 2.28 (s, 3H, CH₃), δ 5.15 (s, 2H, CH₂NO₂)。

〔3〕は、蒸留直後は無色の液体であるが、時間が経つにつれてしだいに黄色に着色してくる。

文 献

- 1) V. Meyer, O. Stuber, *Ber.*, **5**, 203 (1872)
- 2) W. Wislicenus, H. Wren, *Ber.*, **38**, 506 (1905)
- 3) N. Kornblum, R.A. Smiley, R.K. Blackwood, D.C. Iffland, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6269 (1955)
- 4) L.P. Zalukajevs, *J. Gen. Chem. (USSR)*, **26**, 657 (1956)
- 5) S.L. Shapiro, K. Geiger, J. Youlus, L. Freedman, *J. Org. Chem.*, **26**, 3580 (1961); C.A. Bruynes, R.F. Rekker, W. Th. Nauta, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **85**, 1259 (1966)