二, 三の金属臭化物による第三ブチルアルコールまたは第三ペンチルアルコールの分子内脱水反応^{*1}

(昭和 45 年 6 月 17 日 受理)

作 道 栄 一^{*2}

臭化アルミニウム, 三臭化アンチモンおよび四臭化チタン触媒を用いて第三ブチルアルコールまたは第三ペンチルアルコールの分子内脱水をおこなった。三臭化アンチモンによる第三ペンチルアルコールの脱水反応から 2-メチル-1-ブテン (α オレフィン) と 2-メチル-2-ブテン (β オレフィン) の混合物がえられ, α オレフィンと β オレフィンの混合比は大体 2:8 であった。この結果から, 金属臭化物によるアルコール脱水反応について, 生成オレフィン分布の配向性は Saytzeff 則に従い, したがって E_1 反応であることがわかった。臭化アルミニウム, 三臭化アンチモンおよび四臭化チタンに対する反応速度の測定から速度式は次のとおりであった。

$$\frac{d[\text{Olef}]}{dt} = k_3 [\text{ROH}] [\text{Cat}]^2$$

1 緒 言

アルコールの脱水によるオレフィンの生成は一般に気相法が用いられるが, 液相法も副反応が少ないという利点でかなり用いられている。後者の触媒は主としてブレンステッド酸 (以下 B 酸)¹⁾ であってルイス酸 (以下 L 酸)²⁾ による例は非常に少ない。アルコールの反応性はその構造によって異なり, 一般に第一, 第二, 第三の順に増大することが認められている³⁾。アルコールとハロゲン化金属との反応については親電子置換機構が提唱されている⁴⁾。

しかし, 著者らはこの反応で式 (1) の機構が適用されるのはアルキル基中の α 位の炭素 C_α が第一級の場合であることをすでに報告した⁵⁾。さらに第三ブタノール (以下 TBA) では分子内脱水反応だけがおこることを認めた。B 酸によるアルコールの脱水は E_1 反応であるが, アルミナ触媒による気相法の場合も E_1 反応のもとで進むと推定されている⁶⁾。ヨウ素を触媒とする脱水反応では E_1 反応であることが知られている⁷⁾。しかし, ハロゲン化金属による脱水反応についてはほとんど検討されていない。Norris ら⁸⁾ はアルコールをアルキル化剤とした場合のフリーデル-クラフツ反応 (以下 FC 反応) によるベンゼンのアルキル化において TBA も C_α が第一級の場合と同様の機構のもとで進むとしている。

以上のことから本報では, 二, 三の金属臭化物触媒を用いて, TBA および生成オレフィン分布の配向性を検討したものである。

2 実験方法

2.1 試 料

臭化アルミニウム, 三臭化アンチモンおよび四臭化チタンは図 1 に示す装置で, 乾燥した窒素雰囲気の下で元素間の直接反応によってえたものを昇華精製して用いた。

金属類は純度 99.5~99.9% の粒状または粉状の市販品を用いた。えられた臭化金属はフラスコ燃焼法⁹⁾ で臭素を定量し, 目的に合う純度 (約 93% 以上) であることを確認した。TBA は市販 1 級品を氷結精製したものを, TAA は蒸留によって精製したものをを用いた。

図 1 金属臭化物製造装置の概要

①: 窒素ガス, ②: 水素ガス, ③: 第一乾燥, ④: 第二乾燥, ⑤: 臭素, ⑥: 臭素ガス発生装置, ⑦: 引火防止装置 (銅製金網), ⑧: 電気炉, ⑨: 磁性反応管, ⑩: 冷却管 (金属臭化物捕集), ⑪: 排気

2.2 実験操作

前報⁵⁾ と同様の装置に所定量のアルコールを入れ, 氷水中でそれを冷却しながら所定量の金属臭化物を添加してのち, 所定の反応温度になるように調節した恒温槽中に放置し, 前報⁵⁾ と同様の操作のもとで反応させた。反応の進行にともなって生成するオレフィンを乾燥窒素をキャリアーガスとして臭素の四塩化炭素溶液中に導入して臭素化物として捕集した。捕集容器中に残存している少量の臭素を約 5% 炭酸ナトリウム溶液で中和し, 水洗, 乾燥後減圧のもとで溶媒を留去し, えられた精製物の収量からオレフィンの生成量を求めた。ここでキャリアーガスの導入速度を一定

*1 前報, 作道栄一, 浅岡忠知, 岡部静映, 工化, 73, 315 (1970)。

*2 Eiichi TSUKURIMICHI 富山大学工学部工業化学科: 高岡市中川園町。

1) たとえば, a) H. Gilman, "Organic Syntheses", Coll. Vol., I, 183 (1956); b) 大幸勇吉, "化学実験, 第二部, 合成編 1", 河出書房 (1941) p. 5.

2) J. A. Le Bel, W. H. Green, *Amer. Chem. J.*, 2, 24 (1880)。

3) F. C. Whitmore, K. C. Laughlin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 3732 (1933)。

4) G. Illari, *Chem. Abst.*, 43, 5759 g (1949); *Gazz. Chim. Ital.*, 78, 904~913 (1948)。

5) 作道栄一, 浅岡忠知, 岡部静映, 工化, 73, 315 (1970)。

6) 大饗 茂著, "脱離反応", 東京化学同人 (1966) p. 131。

7) H. Hibber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 37, 1748 (1915)。

8) J. F. Norris, B. M. Stugis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1413 (1939)。

9) 太田茂輝, 分析化学, 15, 689 (1966)。

に保つための装置は前報⁹⁾と同様のものを用いた。

2・3 反応生成物^{*3}

反応生成物は TBA では発生した気体をガスサンプラーに採り、ガスクロマトグラフィーによって調べ、TAA では生成が予想されるオレフィンの二臭化物を合成し¹⁰⁾標準物質とし、それと生成オレフィンの二臭化物とを、IR による同定で確認した。TBA, TAA ともオレフィン以外の生成物は認められなかった。使用ガスクロマトグラフィーは日立 K 53 型で測定条件はつぎのとおりであり、生成物の保持時間は 42 sec であった。

カラム: SE 30 3%, 1 m, カラム温度: 80°C, キャリヤークラス: He 23 ml/min, Attenu: 5×10^4

TBA からのオレフィンの二臭化物 (2-メチル, 1,2-ジブロムプロパン) の物理定数はつぎのとおりであった。ここで、分子量の測定は氷点降下法によった。

n_D^{20} : 1.5131, MW: 218 (215.9), bp: 148°C (148~149°C)¹¹⁾,

d_4^{20} : 1.755 (1.759)¹¹⁾, () 内数値は理論値または文献値

TAA の分析条件はつぎのとおりである。

赤外分光光度計: 島津 IR 型, セル: 岩塩, 0.125 mm, 溶媒: 四塩化炭素, 測定濃度: 0.05 mol/l^{*4}

標準物質としての 2-メチル, 1,2-ジブロムブタン (以下これのオレフィンである 2-メチル, 1-ブテンを含めて α 体とする) および 2-メチル, 2,3-ジブロムブタン (以下, 同様 2-メチル, 2-ブテンを含めて β 体とする), および反応生成物の物理定数はつぎのとおりであった。ここで、分子量の測定は TBA と同様氷点降下法によった。

	α 体	β 体
n_D^{25}	1.5062	1.5060
d_4^{15}	1.685 (1.6921, 0°C) ¹¹⁾	1.695 (1.7005, 0°C) ¹¹⁾
MW	231 (229.8)	231 (229.8)
bp	50.5~52.0°C/13mmHg	51.0~53.0°C/13mmHg
IR 特性 吸収波数	1225, 1105 cm ⁻¹	1210, 1170, 1050 cm ⁻¹

反応生成物 (α および β 体の混合物)

n_D^{25} : 1.5063, d_4^{15} : 1.676, MW: 231, bp: 48.8~50.5°C/13mmHg,

IR 特性吸収波数: 1225, 1210, 1170, 1105, 1050 cm⁻¹

反応生成物中の α および β 体の混合割合は IR の分析によった。ここでキーバンドとして, α 体は 1225 cm⁻¹, β 体は 1050 cm⁻¹ の骨格振動吸収を用い¹²⁾, Ratio 法によって決定した。

3 実験結果および考察

本反応でえられた反応速度式が金属臭化物の種類によって異なるかどうかの調査を, TBA と臭化アルミニウム, 三臭化アンチモンおよび四臭化チタンとの反応で, また生成オレフィン分布の

配向性を調べるために TAA と三臭化アンチモンとの間の反応によって検討した。触媒量はアルコールに対するモル百分率であらわした。

3・1 生成オレフィン分布の配向性

TAA の脱水では前述のように反応生成物は α 体および β 体の 2 種の混合物としてえられる。そこで α および β 体の混合率と反応時間および反応温度との関係について検討した。反応時間との関係を図 2 に示した。

すなわち, α 体の混合割合は調べた条件下ではあまり変化がなく, この条件の下では, α : β はほぼ 2:8 であり, 触媒濃度には無関係ではほぼ一定値を示したといえる。反応温度と α , β 混合率との関係は図 3 で示された。

図 2 反応時間と生成オレフィン中の α 体の混合率

触媒濃度 (mol%) ○: 6%, ●: 5%, ◐: 4%
TAA 0.3 mol, 溶媒: デカリン 35 ml, 反応温度 70°C

図 3 反応温度と生成オレフィン中の α 体の混合率

触媒濃度 (mol%) ●: 3%, ◐: 2%, その他の記号は図 2 と同じ
反応時間 90 min, その他は図 2 と同じ

図 3 の結果から, 生成オレフィン中の α 体の混合割合は温度が上昇するにしたがって増大する傾向がみられた。この混合割合の変化は 2~3% であり, β 体が生成オレフィン中の主生成物であることは変らない。したがって生成オレフィン分布の配向性は Saytzeff 則にしたがうものであり, B 酸による脱水反応と同様 E_1 反応と考えられる。

3・2 脱水反応の速度および反応次数

オレフィンの生成速度の検討において, TAA では 10~15 分間の誘導期が認められた。この誘導期は触媒濃度の増大または反応温度の上昇によって短縮する傾向がみられた。誘導期発生の明

*3 生成オレフィンが反応系中の触媒によって重合することが考えられるが, 本条件の下ではその生成量は 0.5~2 wt% であるので無視できた。重合物は臭素の定量および分子量の測定から Dimer と推定された。分子間脱水によるエーテルの生成については IR 測定の結果認められなかった。

10) A. H. Blatt, "Organic Syntheses", Coll. Vol. II, 409 (1948).

11) F. K. Beilstein, B. Prager, J. Jacobson, "Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie", Bd. I, 27, 137 (1918).

*4 0.07 mol/l まで Beer の法則が適用できた。

12) 中西香爾著, "赤外線吸収スペクトル, 定性と演習", 南江堂 (1963) p. 26.

確な原因は現在不明であるが、反応初期において、生成オレフィンの蒸気圧が反応系内で平衡状態になるまでの時間や捕集装置までの到着に要する時間などが原因の一つとしてあげることができる。TBA および TAA の場合の結果をそれぞれ図 4-1 および図 4-2 に示した。

図 4-1 の結果から、本反応条件のもとではオレフィンの収量は一般に FC 反応の触媒としての活性強度が大きい臭化アルミニウムで少なく、活性強度の比較的小さい三臭化アンチモンまたは四

臭化チタンで多かった。これは臭化アルミニウムの酸強度が他の触媒よりも強力であるために、アルコールおよび副生水分子の間の結合がそれだけ強くなるためであると考えられる。これについては後で考察する。図 4-1 の結果は良好な一次依存性を示し、TAA の場合にも誘導期を零へ補正することによって良好な一次依存性が示された。その結果をそれぞれ図 5-1 および図 5-2 に示す。

図 4-1 TBA の場合のオレフィンの生成率と反応時間との関係

◎: TiBr_4 , ●: SbBr_3 , ⊕: AlBr_3 , 触媒濃度 5 mol%, TBA 0.4 mol, 溶媒: ジオキサン 15 ml, 反応温度 78°C

図 4-2 TAA の場合のオレフィン生成率と反応時間との関係

反応温度 70°C, その他の記号, 条件は図 2, 3 と同じ

図 5-1 TBA の場合のオレフィン生成速度の一次依存性

記号, 条件は図 4-1 と同じ

a : TBA の初濃度, x : t 時間後の TBA の反応量

図 5-2 TAA の場合のオレフィン生成速度の一次依存性

記号, 条件は図 4-2 と同じ

a : TAA の初濃度, x_α, x_β : t 時間後の α 体および β 体生成に対する TAA の変化量

すなわち、オレフィン生成速度はアルコールの濃度に対して一次式にしたがうことが示され、式(2)が成立する。

$$\frac{d[\text{Olef}]}{dt} = k_1[\text{ROH}] \quad (2)$$

[Olef]: オレフィンの生成濃度, TAA の場合には α 体と β 体の混合物, [ROH]: TBA または TAA の残存濃度
一次反応速度定数を表 1 に示す。

表 1 脱水反応に対する一次反応速度定数

反応条件 TBA: 図 4-1 と同じ, TAA: 触媒濃度 6 mol%, 他は図 4-2 と同じ

金属臭化物の種類	一次反応速度定数 k_1 (min^{-1})	
	TBA	TAA ^{a)}
TiBr ₄	6.53×10^{-3}	—
SbBr ₃	4.89×10^{-3}	9.36×10^{-3}
AlBr ₃	2.03×10^{-3}	—

a) $k_1 = (k_{1\alpha} + k_{1\beta})$

ここでえられた k_1 は TBA, TAA いずれの場合とも触媒濃度によって変化することが認められた。そこで k_1 と触媒濃度との関係について検討した。その結果を TBA の場合を図 6-1 に示す。

したがって金属臭化物を触媒としたさいのオレフィンの生成速度は図 6-1 より、いずれの触媒に対してもほぼ触媒濃度の 2 乗に比例することが認められた。この関係は TAA の場合でも同様の結果がえられた。 k_1 とオレフィン分布の結果とからえた $\log k_{1\alpha}$ および $\log k_{1\beta}$ と $\log [\text{Cat}]$ との関係を図 6-2 に示した。

以上の結果から式(2)は式(3)と書くことができる。

$$\frac{d[\text{Olef}]}{dt} = k_3[\text{ROH}][\text{Cat}]^2 \quad (3)$$

$k_3: k_3 = k_1/[\text{Cat}]^2$ であらわされる三次反応速度定数, その他は式(2)の場合と同じ。

すなわち、本反応ではオレフィンの生成速度は全体として見かけ上三次の速度式であらわされることがわかった。このようにしてえた k_3 の値を触媒の反応次数とともに表 2-1 および表 2-2 に示した。

図 6-1 TBA の場合の $\log k_1$ と $\log [\text{Cat}]$ との関係
記号, 条件は図 4-1 と同じ

図 6-2 TAA の場合の $\log k_1$ と $\log [\text{Cat}]$ との関係
○: α 体, □: β 体, 触媒濃度 6 mol%, その他の条件は図 4-2 と同じ
 k_1 : α 体または β 体生成に対する一次反応速度定数

3.3 温度の反応速度に対する影響

3.2 と同様の反応を TBA では 70°C および 61°C で, TAA では 60°C, 55°C および 46°C でおこない, それぞれの場合の反応速度を上述の方法で求めて Arrhenius プロットをおこない, TBA では図 7-1, TAA では図 7-2 のようにいずれの場合にも良好な直線関係をえた。

図 7-1 TBA の場合の三次反応速度定数と反応温度との関係
記号, 条件は図 4-1 と同じ

図 7-2 TAA の場合の三次反応速度定数と反応温度との関係

記号条件は図 6-2 と同じ

k_3 : α 体または β 体生成に対する三次反応速度定数

表 2-1 TBA の場合の金属臭化物に対する反応速度定数と反応次数および活性化エネルギー

反応条件: 図 4-1 と同じ

金属臭化物の種類	反応次数 n	三次反応速度定数 $k_3 (l^2 \cdot mol^{-2} \cdot min^{-1})$			E_a (kcal $\cdot mol^{-1}$)
		78°C	70°C	61°C	
TiBr ₄	2.0	4.53×10^{-2}	1.56×10^{-2}	4.83×10^{-3}	29.5
SbBr ₃	2.1	3.51×10^{-2}	1.42×10^{-2}	4.57×10^{-3}	27.0
AlBr ₃	2.1	1.41×10^{-2}	7.19×10^{-3}	3.27×10^{-3}	19.3

表 2-2 TAA の場合の反応速度定数, 反応次数, 活性化エネルギーおよび活性化エントロピー

反応条件: 図 4-2 と同じ

反応温度 (°C)	反応次数		三次反応速度定数 $k_3 (l^2 \cdot mol^{-2} \cdot min^{-1})$		$k_{3\beta}/k_{3\alpha}$	E_a (kcal $\cdot mol^{-1}$)		$\Delta S^\ddagger$ (cal $\cdot mol^{-1} \cdot deg^{-1}$)	
	β	α	β	α		β	α	β	α
70	1.9	1.9	1.38×10^{-1}	3.39×10^{-2}	4.1	15.5	18.1	-25.6	-20.9
60	2.1	1.9	6.91×10^{-2}	1.69×10^{-2}	4.1				
55	1.8	2.0	4.21×10^{-2}	9.99×10^{-3}	4.3				
46	1.9	2.1	2.34×10^{-2}	5.16×10^{-3}	4.5				

これらの結果から活性化エネルギーを求めた。それらを表 2-1 および表 2-2 に示した。

本反応では α 体と β 体の生成比は反応温度によって変化するが反応時間に無関係であった。これは競争反応か、またはいったん α 体が生成した後、その異性化によって β 体が生成する逐次可逆型反応のいずれかであると考えられる。ここで、 $E_{aa} > E_{a\beta}$ であること¹³⁾、また $\Delta S^\ddagger_\alpha > \Delta S^\ddagger_\beta$ であり、その差は約 5 cal $\cdot mol^{-1} \cdot deg^{-1}$ で比較的大きいことから^{*5}、おそらく競争反応が主体であると考えられる。

3.4 反応速度式に対する一考察

オレフィンの生成速度は以上の諸結果から、使用アルコールおよび触媒の種類に関係なく、アルコールに対して一次、触媒濃度に対して二次の見かけ上三次式で示された。このうち、触媒濃度に対して二次である原因としては、一応添加溶媒の種類および添加量の影響、アルコールに対する金属臭化物の付加数または副生水分による影響などがあげられる。これらのうち、溶媒効果に関しては TBA の場合の溶媒のジオキサンも TAA の場合のデカリンもいずれも同じ速度式であるので、これらの溶媒類では大きな影響を与えていないと考えられる。しかし、この場合には反応系中の過剰のアルコールも付加錯合体に配位するので、ジオキサンのような Donor 性溶媒ではそれとの間に競争関係¹⁴⁾が生ずる。

一方、イオン反応の反応速度は溶媒分子中の電子吸引基上の電子密度の大きさによって影響をうけることも認められている¹⁵⁾ので、反応速度に与える影響およびそれと溶媒和との関係について検討する必要がある¹⁶⁾。つぎにアルコールに対する金属臭化物の付加数についてであるが、これについては幾つかの研究がなされており、たとえば Brown ら¹⁷⁾によれば、臭化アルミニウムと芳香族炭化水素との付加錯合体において、ベンゼン、トルエンでは付加数は 2 mol、*m*-キシレンでは 2 mol と 1 mol の付加錯合体の混合物が生ずるという結果から、芳香族炭化水素の塩基性が増大するにしたがって単量体型の付加錯合体を生ずると考えられている。ハロゲン化アルキルとの付加錯合体においても同様な傾向が認められている¹⁸⁾。本反応で使用している第三アルコールの塩基性は大きく、一方ハロゲン化金属はアルコールに対しては単量体型の錯合体を形成することが報告されている¹⁹⁾ことから、本反応では単量体型であると推定するのが妥当であると考えられる。つぎに副生水分についてであるが、これはアルコールに比べて強力な Donor 試薬であり、触媒に対する配位のさの立体障害も小さいので、アルコールより優先的に付加すると考えられる。ここで触媒はすでにアルコールとの間に付加錯合体を形成しているので、副生水分はアルコール-触媒錯合体中のアルコールとの間に入替作用がおこると考えられる。そして水-触媒付加体が生成するとすれば、オレフィンの生成速度が触媒濃度に対して二次であることの一応の説明にはなる。しかし、本反応ではオレフィンの生成量からみて、副生する水分の量は使用触媒量より非常に多い（たとえば TBA では図 4-1 から、触媒と副生水分の mol 比は、TiBr₄ では約 12、SbBr₃ では約 10 および AlBr₃ では約 4）。これは触媒の水分に対する感受性が比較的小さいことを示していると考えられる。臭化アルミニウムに水を作用させたさいの触媒活性に与える影響では、異性化反応では水-臭化アルミニ

14) 田部浩三, 竹下常一著, “酸塩基触媒”, 産業図書 (1967) p. 99.

15) 米田茂夫, 森島 績, 福井 謙一, 吉田 善一, 工化, 68, 1074 (1965).

16) 作道栄一, 工化, 73, 2336 (1970).

17) H. C. Brown, W. J. Wallace, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 6265 (1953).

18) 池辺 清, 江藤勝清, 尾崎 萃訳, “石油炭化水素化学, 8”, 共立出版 (1958) p. 60.

19) H. C. Brown, H. W. Persall, L. P. Eddy, W. J. Wallace, M. Grayson, K. Le Nerson, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 1462 (1953).

13) 井本 稔著, “有機電子論解説(上)”, 東京化学同人(1967) p. 143.

*5 異性化反応 2-メチル, 1-ブテン(g) $\rightleftharpoons$ 2-メチル, 2-ブテン(g) の ΔS は -0.64 であるといわれ, 比較的小さい(池辺, 江藤, 尾崎訳, “石油炭化水素化学第 6 巻”, 共立出版 (1963) p. 132)。

ウムの mol 比が 4 までは触媒活性が認められることが報告されている²⁰⁾。しかし本反応では、さらに大きい mol 比の点においても反応が進行しているの、触媒活性の持続に対しては上記以外の原因が存在していることを示唆しているものと考えられる。この脱離反応におよぼす水分の影響については現在検討中である。

本報では、金属臭化物を触媒とするアルコールの接触脱水反応では Hibbdrdt 反応または B 酸による反応と同様、オレフィンの

- 20) R. C. Wackher, H. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 1642 (1946).

生成分布が Saytzeff 則にしたがうことが明らかにされた。ゆえに本反応は E_1 反応であり、カルボニウムイオンの生成を含む過程を経由するものと考えられる。

(昭和 43 年 3 月 31 日, 日本化学会第 21 年会, 昭和 45 年 4 月 4 日, 日本化学会第 23 年会発表)

本研究にさいし、終始御指導をいただいた本学部浅岡忠知教授に深謝いたしますとともに、実験の一部を援助された村上 栄、大畑則康の両君に感謝いたします。

ニトロ酢酸エステルの製造法の改良^{*1,*2}

(昭和 45 年 5 月 12 日 受理)

膳 昭之助・小山 正夫・厚 東 伸 佑^{*3}

α -アミノ酸などの合成原料として注目されるニトロ酢酸エステルの、ニトロメタンを原料とした従来法を改良し、スケールアップの可能な製法を得ることを目的とした。

本法は次の 2 段階を経る。すなわちニトロメタンを水酸化カリウム溶液中で加熱すると I が生成し (i), 次に I をアルコール中でエステル化すると II が製される (ii)。

段階 (i) は反応時間を短かく、アルカリ濃度を大にし、I をできるだけ析出させ、分解を防ぐ条件で高純度で得ることを検討した。67% KOH にニトロメタンを 50~80°C で添加した後 1 時間加熱還流する方法で収率 88% で、極めて純度のよい I を得ることができた、次に段階 (ii) は酸として取扱い、反応処理、腐食などでよりすぐれる硫酸を用い、その必要量、反応温度、時間などと収率との関係を調べた。R=CH₃(II) のとき、メタノール 30 mol, I 1 mol に濃硫酸 3 mol を -15°C で添加し、後室温で 4 時間以上反応すると II が収率 83% で蒸留できた。本改良法による全収率は 73% である。

1 緒 言

ニトロ酢酸エステルは、近年 α -アミノ酸の合成原料¹⁾ として用いられるだけでなく、さらにその反応性に富む性質から種々の合成反応²⁾ が期待され注目されている。従来のこの製造法は、ニトロメタンを原料とする Steinkopf³⁾ の方法およびアセト酢酸エステルを用いる Rodionov ら⁴⁾ の方法などが用いられている。

ニトロメタンが石油化学製品の一員として工業的原料として得られるため、著者らはニトロメタン法のスケールアップの可能性を検討する目的でこの製造法の改良を試みた。この方法は次式に示した 2 段階の反応過程による。

(i) の工程はニトロメタンのカセイアルカリによる二量化で、後述したようにメタゾン酸を経てニトロ酢酸ジカリウム塩 (I) が生成する。次にこの塩をアルコール中に懸濁し、鉱酸を加えてエステル化すると対応するエステルが製造できる (ii)。遊離のニトロ酢酸も加える鉱酸量を減ずると得られるが、遊離酸を反応に用いた場合には反応後の処理が複雑となる場合が多く、酸自身の安定性も比較的悪いため合成原料としてはエステルとして用いる方が有利である。従って著者らは、エステルを製する従来の方法について検討を試みた。工程 (i) については、Steinkopf⁵⁾ はニトロメタンを 50% 水酸化カリウムを用いて反応させ I を収率 45% で得ている。Matthews ら⁶⁾ はブタノールなどの有機溶媒を加え

*1 この報文を「脂肪族ニトロ化合物を用いる合成反応 (第 5 報)」とする。

*2 前報 (第 4 報), S. Zen, E. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **43**, 2277 (1970).

*3 Shonosuke ZEN, Masao KOYAMA, Shinkichi KOTO 北里大学薬学部: 東京都港区白金 5 丁目。

1) D. A. Little, D. I. Weisblat, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2118 (1947); V. M. Belikov, *Bull. Acad. Sci. U. S. S. R. Div. Chem. Sci.*, **1956**, 855; K. K. Babievskii, V. M. Belikov, N. A. Tikhonova, *ibid.*, **1965**, 89, 750, 1226; S. Zen, Y. Takeda, A. Yasuda, S. Umezawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **40**, 431 (1967); 膳 昭之助, 安田晶子, 橋本治子, 武田安代, *日化*, **90**, 110 (1969); H. Yanagisawa, M. Kinoshita, S. Umezawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42**, 1719 (1969); S. Zen, E. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **43**, 2277 (1970).

2) 膳 昭之助, 有機合成化学, **22**, 386 (1964) など。

3) W. Steinkopf, *Ber.*, **42**, 2030 (1909); *Ann.*, **434**, 21 (1923).

4) V. M. Rodionov, E. V. Machinskaya, V. M. Belikov, *J. Gen. Chem., U. S. S. R.*, **18**, 917 (1948).

5) W. Steinkopf, *Ber.*, **42**, 3925 (1909).

6) V. E. Matthews, D. G. Kubler, *J. Org. Chem.*, **25**, 266 (1960).