硝酸ベンジルエステル類の硝酸酸化^{*1,*2}

(昭和46年4月26日受理)

津嘉山正夫・堀江徳愛・増村光雄・中長偉文^{*3}

硝酸ベンジルエステル類の不均一相7%硝酸酸化を検討した。この酸化反応も塩化ベンジル類の酸化と同様に、アルコールを経てアルデヒドまで酸化され、*o*-置換体よりも*p*-置換体の酸化が容易で、多量の希硝酸を用いて酸化すれば、好収率でアルデヒドが得られた。

しかし、硝酸 *o*-ニトロベンジルエステルの酸化については、*o*-置換体よりも*p*-置換体よりも酸化が容易で、アルデヒド収率も高くなっている。また、この酸化生成物から対応するベンズアルデヒドおよびベンジルアルコール以外に、少量の2,4-ジニトロフェノールが分離された。これらのことは、*o*-ニトロ基の関与を仮定することにより説明できる。

1 緒 言

塩化ベンジル類の不均一相7%硝酸酸化において、塩化ベンジル類は、まずベンジルアルコール類に加水分解され、ついでアルデヒドからカルボン酸まで酸化される。この際、多量の希硝酸を用いるとアルデヒドからカルボン酸への酸化は抑制され、ベンズアルデヒド類が好収率で得られることをすでに報告した¹⁾。

一方、硝酸ベンジルエステル類は、含水アルコール溶液中での酸性加水分解反応によりベンジルアルコール類を生成する²⁾が、沸騰酢酸中での硫酸³⁾または含水アルコール溶液中での水酸化ナトリウム^{4,5)}の作用により主生成物としてベンズアルデヒド類を生成することが知られている。しかし、硝酸ベンジルエステル類の不均一相希硝酸酸化については知られていない。

そこで著者らは、前報¹⁾の塩化ベンジル類の硝酸酸化に関連して、硝酸ベンジルエステル類の硝酸酸化においても、ベンズアルデヒド類の合成が可能かどうかを調べるとともに、その酸化過程を定性的に知る目的で硝酸ベンジルエステル類の不均一相7%硝酸酸化を検討した。

2 実 験

2.1 硝酸ベンジルエステル類の合成

硝酸ベンジルエステル類は、文献³⁾に準じて、アセトニトリル中で塩化ベンジル類と硝酸銀の作用で合成した。

硝酸ベンジルエステル³⁾(bp 112°C/27 mmHg)、硝酸 *p*-メチルベンジルエステル³⁾(bp 83°C/0.7 mmHg)、硝酸 *p*-クロルベンジルエステル³⁾(bp 75°C/0.45 mmHg)、硝酸 *o*-ニトロベンジルエステル (mp 26~27°C⁶⁾、bp 103~105°C/0.3 mmHg)、硝酸 *p*-ニトロベンジルエステル³⁾(mp 67~68°C)。

硝酸 *o*-メチルベンジルエステル (bp 80~81°C/0.7 mmHg)

分析値：C 57.50%, H 5.18%, N 8.40%

C₈H₉O₃N としての計算値：C 57.48%, H 5.43%, N 8.38%

硝酸 *o*-クロルベンジルエステル (bp 75~76°C/0.63 mmHg)

分析値：C 45.01%, H 3.01%, N 7.29%

C₇H₆O₃NCI としての計算値：C 44.82%, H 3.22%, N 7.47%

硝酸 *o*-メトキシベンジルエステル：この物質は不安定であるが、エーテル溶液(約5%)中では安定であるので、反応混合物を処理して得られるエーテル溶液を手早く減圧下にエーテルを除去し、ただちに減圧蒸留すれば約70%収率で無色油状の硝酸 *o*-メトキシベンジルエステル (bp 102°C/0.4 mmHg)を得る。

分析値：C 52.70%, H 5.04%, N 7.36%

C₈H₉O₄N としての計算値：C 52.46%, H 4.95%, N 7.65%

しかし、このものは室温、大気中に放置すると約20分で着色を始め、数時間以内に褐色のガス発生下に分解する。また *p*-メトキシベンジルエステル⁵⁾は、さらに不安定で上記のように手早く処理しても蒸留できない。

2.2 硝酸ベンジルエステル類の硝酸酸化

硝酸ベンジルエステル類を液体の場合はマイクロジェクターで、結晶は秤量して、それぞれ一定量(150~200 mg)を反応管^{*4}にとり、ついで7%硝酸を規定量加え、炭酸ガスで置換する。炭酸ガスで置換した反応管7~8本を同時に一定温度(90°Cまたは100°C)の油恒温槽で一定のふりまぜ下(毎分120回転)に一定時間反応させる。

2.3 酸化生成物(置換ベンズアルデヒドおよび置換安息香酸)の分析

置換ベンズアルデヒドおよび置換安息香酸は、前報¹⁾と同様な方法で定量した。なお、前報に未記載の *o*-および *p*-ニトロベンズアルデヒドについては、下記の極大吸収を利用して定量した。

o-ニトロベンズアルデヒドフェニルヒドラゾン(mp 155~156°C)

$\lambda_{\max}$ 345.0 m μ , ϵ 1.400 $\times$ 10⁴ (メタノール)

p-ニトロベンズアルデヒドフェニルヒドラゾン(mp 158~159°C)

$\lambda_{\max}$ 422.2 m μ , ϵ 2.470 $\times$ 10⁴ (メタノール)

2.4 硝酸 *o*-および *p*-ニトロベンジルエステルの酸化生成物の確認

a) 硝酸 *o*-ニトロベンジルエステルの酸化生成物 硝酸 *o*-ニトロベンジルエステル 2.83 g に 7% 硝酸 72 g (約 6 mol 比)を加え、炭酸ガス置換したのち 100°C で 10 時間反応させる。反応混合物をエーテル抽出し、エーテル層を 5% 炭酸ナトリウム水

^{*4} ここに用いた反応管は前報¹⁾と同一型を用いた。

^{*1} この報文を「硝酸酸化に関する研究(第6報)」とする。

^{*2} 前報(第5報)、津嘉山正夫、堀江徳愛、増村光雄、工化、73, 955 (1970)。

^{*3} Masao TSUKAYAMA, Tokunaru HORIE, Mitsuo MASUMURA, Yoshifumi NAKACHO 徳島大学工学部応用化学科：徳島市南常三島町2丁目。

1) 津嘉山正夫、堀江徳愛、増村光雄、工化、73, 955(1970)。

2) J. W. Baker, A. J. Neale, *J. Chem. Soc.*, 1955 608.

3) S. D. Ross, E. R. Coburn, M. Finkelstein, *J. Org. Chem.*, 33, 585 (1968)。

4) G. R. Lucas, L. P. Hammett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1928 (1942)。

5) J. W. Baker, T. G. Heggs, *J. Chem. Soc.*, 1955, 616.

6) J. W. Baker, W. S. Nathan, *J. Chem. Soc.*, 1936, 236.

溶液で処理して中性分と酸性分に分離する。このおのおのの成分からカラムクロマトグラフィー (Merck 70~325 メッシュのシリカゲル, クロロホルム) により次の結果を得た。中性分 (約 1.78 g) から mp 41~42°C の *o*-ニトロベンズアルデヒド 1.23 g (57%) と mp 73~74°C の *o*-ニトロベンジルアルコール 0.18 g (8%) を得た。酸性分 (約 0.71 g) から mp 113~114°C の 2,4-ジニトロフェノール 90 mg (3.5%) と構造不明の赤褐色樹脂状物を少量得たのみで、*o*-ニトロ安息香酸は分離されなかった。

b) 硝酸 *p*-ニトロベンジルエステルの酸化生成物 硝酸 *p*-ニトロベンジルエステル 2.30 g に 7% 硝酸 60 g (約 6 mol 比) を加え、炭酸ガス置換したのち 100°C で 10 時間反応させ、a) と同様に処理した。中性分 (約 2.0 g) から mp 93~94°C の *p*-ニトロベンジルアルコール 0.57 g (32%), mp 104~105°C の *p*-ニトロベンズアルデヒド 0.68 g (39%) と原料 0.35 g (15%) を得た。酸性分 (約 0.10 g) から mp 235~236°C の *p*-ニトロ安息香酸少量 (約 40 mg) が分離された。

2.5 硝酸 *o*-および *p*-ニトロベンジルエステルと 4.1% 塩酸との反応

a) 硝酸 *o*-ニトロベンジルエステルの反応生成物 硝酸 *o*-ニトロベンジルエステル 2.67 g に 4.1% 塩酸 65 g (約 6 mol 比) を加え、炭酸ガス置換したのち 100°C で 10 時間反応させ、2.4 a) と同様にカラムクロマトグラフィーにより処理した。中性分 (約 2.32 g) から原料 1.06 g (39%), *o*-ニトロベンジルアルコール 0.66 g (31%) および *o*-ニトロベンズアルデヒド 0.35 g (17%) を得た。酸性分 (約 0.56 g) のカラムクロマトグラフィー第 2 留分から mp 125~126°C の 4,6-ジクロル-2-ニトロフェノール 20 mg を得た。また第 1 留分 (5 mg) は、ガスクロマトグラフィー (吸着剤: Silicone SE-30, キャリヤーガス: ヘリウム, カラム温度 150°C) により 2-ニトロフェノールおよび 4-クロル-2-ニトロフェノールの存在が認められた。

b) 硝酸 *p*-ニトロベンジルエステルの反応生成物 硝酸 *p*-ニトロベンジルエステル 2.92 g に 4.1% 塩酸 65 g (約 6 mol 比) を加え、炭酸ガス置換したのち 100°C で 10 時間反応させ、2.4 a) と同様にカラムクロマトグラフィーにより処理した。中性分 (約 2.53 g) から原料 1.17 g (40%), *p*-ニトロベンジルアルコール 0.98 g (42%) および *p*-ニトロベンズアルデヒド 70 mg (3%) を得た。酸性分 30 mg を得たが、塩化第二鉄呈色反応は陰性であり、このものについては精査しなかった。

以上の実験で分離された生成物は、標準物質と比較確認した。

3 結果および考察

3.1 硝酸ベンジルエステルの硝酸酸化

ベンズアルデヒドの希硝酸酸化において、多量の希硝酸によりアルデヒドからカルボン酸への酸化が著しく抑制されることを報告した⁷⁾。硝酸ベンジルエステルの不均一相 7% 硝酸酸化においてもベンズアルデヒドの生成が予測されるので、7% 硝酸量 8 mol 比を用いてアルデヒド収率におよぼす反応温度および反応時間の影響を図 1 に示し、反応時間 2 時間での 7% 硝酸量の影響を図 2 に示した。

図 1 より反応温度 100°C ではアルデヒドまでの酸化が速く、約 45 分でアルデヒドが高収率で得られるが、反応温度 90°C では酸

図 1 硝酸ベンジルエステルの酸化生成物に対する反応時間の影響

反応温度: 90°C (—○—, —●—), 100°C (—△—, —▲—)
7% 硝酸量: 8 mol 比
—○—, —△—: ベンズアルデヒド, —●—, —▲—: 安息香酸

図 2 硝酸ベンジルエステルの酸化生成物に対する 7% 硝酸量の影響

反応温度: 90°C (—○—, —●—), 100°C (—△—, —▲—)
反応時間: 2 hr
—○—, —△—: ベンズアルデヒド, —●—, —▲—: 安息香酸

化がおそくなり、約 1.5 時間以上必要であることがわかる。またカルボン酸までの酸化は、反応温度が低いほど幾分低収率に抑えられ、逆にアルデヒド収率は、いくらか増大している。図 2 より反応温度 100°C では、硝酸量の増加によりアルデヒド収率は増大し、約 6 mol 比以上で一定収率に達しているが、逆にカルボン酸収率は 6 mol 比までは硝酸量の増加とともに減少している。反応温度 90°C においても、硝酸量の増加とともにアルデヒド収率は増大しているが、カルボン酸収率については、ほとんど影響は認められない。

7) 堀江徳愛, 増村光雄, 工化, 72, 686 (1969).

また図1および図2の反応不十分な条件下では、酸化生成物中にベンジルアルコールの存在が、ガスクロマトグラフィー*5により確認される。さらにラジカル捕捉剤として少量の尿素を酸化時に添加することにより、アルデヒドまでの酸化が全く進行しないので、加水分解生成物であるベンジルアルコールのみが得られた。

以上の硝酸ベンジルエステルの不均一相希硝酸酸化結果は、塩化ベンジルの酸化結果¹⁾とよく類似しており、次式にしたがって $\text{Ar}\cdot\text{CH}_2\text{ONO}_2 \longrightarrow \text{Ar}\cdot\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{Ar}\cdot\text{CHO} \longrightarrow \text{Ar}\cdot\text{COOH}$ アルコールを経過してアルデヒド⁸⁾からカルボン酸まで酸化が進行するものと考えられる。

3.2 硝酸ベンジルエステル類の硝酸酸化

電子放出性基を有する硝酸 *o*-および *p*-メチルベンジルエステルの硝酸酸化におよぼす反応時間および 7% 硝酸量の影響を図3~4に示した。

図3より *o*-および *p*-置換体いずれも反応時間の延長とともにアルデヒド収率は減少し、カルボン酸収率は増大しているが、この場合 *o*-置換体が *p*-置換体よりもカルボン酸の増加率は大きい。また反応時間の短いところを比較すると、アルデヒドまでの酸化は、硝酸エステル基に対して立体的な影響を与えるような *o*-置換体よりも *p*-置換体の方が速くなり、アルデヒド収率も高くなっている。図4の硝酸量の影響については、あまり顕著でないが、硝酸量の増加によりアルデヒド収率は増大し、カルボン酸収率は減少する傾向がある。この場合もアルデヒド収率は *p*-置換体が *o*-置換体よりも高くなっている。

なお、硝酸 *o*-メトキシベンジルエステルの 7% 硝酸酸化についても類似の現象が認められるが、この物質は不安定であるのでくわしい検討は行なえなかった。

次に硝酸 *o*-および *p*-クロルベンジルエステルの硝酸酸化にお

図3 硝酸 *o*-および *p*-メチルベンジルエステルの酸化生成物に対する反応時間の影響

反応温度：90℃，7% 硝酸量 11 mol 比
 —○—：*o*-トルアルデヒド，—△—：*p*-トルアルデヒド
 —●—：*o*-トルイル酸，—▲—：*p*-トルイル酸

*5 吸着剤：Silicone SE-30，キャリアーガス：ヘリウム，カラム温度：140℃。この条件下では硝酸ベンジルエステルは分解しない。

8) 小方芳郎，沢木泰彦，手塚 洋，松永藤尚，工化，69，901 (1966)。

図4 硝酸 *o*-および *p*-メチルベンジルエステルの酸化生成物に対する 7% 硝酸量の影響

反応温度：90℃，反応時間：2 hr
 —○—：*o*-トルアルデヒド，—△—：*p*-トルアルデヒド
 —●—：*o*-トルイル酸，—▲—：*p*-トルイル酸

図5 硝酸 *o*-および *p*-クロルベンジルエステルの酸化生成物に対する反応時間の影響

反応温度：100℃，7% 硝酸量：8.7 mol 比
 —○—：*o*-クロルベンズアルデヒド，—△—：*p*-クロルベンズアルデヒド
 —●—：*o*-クロル安息香酸，—▲—：*p*-クロル安息香酸

図6 硝酸 *o*-および *p*-クロルベンジルエステルの酸化生成物に対する 7% 硝酸量の影響

反応温度：100℃，反応時間：4 hr
 —○—：*o*-クロルベンズアルデヒド，—△—：*p*-クロルベンズアルデヒド
 —●—：*o*-クロル安息香酸，—▲—：*p*-クロル安息香酸

よばす反応時間および 7% 硝酸量の影響を図 5~6 に示した。

図 5 において、この場合は電子吸引性基のためアルデヒドまでの酸化は著しくおそくなっているが、電子放出性基の場合と同様な傾向がみられる。また、図 6 から前報¹⁾のクロル塩化ベンジルの場合と同様に、硝酸量がアルデヒドまでの酸化に影響していることもわかる。

次に強い電子吸引性基を有する硝酸 *o*-および *p*-ニトロベンジルエステルの硝酸酸化におよぼす反応時間および 7% 硝酸量の影響を調べた結果を図 7~8 に示した。この際の酸性分は、僅少であるので省略した。

図 7 より、この酸化反応はニトロ基のためにおそくなり、反応時間 10 時間ほど必要である。また酸化生成物である *o*-および *p*-ニトロベンズアルデヒドが、この酸化条件では非常に酸化を受け難いために、反応時間を延長してもアルデヒド収率の低下は認められず、硝酸量の影響もあまり受けないで、6 mol 比以上で一定収率になっている。しかし、この場合は上述の結果とは逆に、*o*-置換体が *p*-置換体よりも酸化が容易で、アルデヒド収率も高くなり、*p*-置換体には誘導期がみられるが、*o*-置換体には誘導期がみられない。また、*o*-置換体の酸化生成物は濃赤橙色を呈し、電位差滴定により pH 9 付近に変曲点を有する滴定曲線を示すが、*p*-置換体の酸化生成物は淡黄色で、滴定曲線には変化を与え

図 7 硝酸 *o*-および *p*-ニトロベンジルエステルの酸化生成物に対する反応時間の影響

反応温度: 100°C, 7% 硝酸量: 10 mol 比

—○—: *o*-ニトロベンズアルデヒド, —△—: *p*-ニトロベンズアルデヒド

図 8 硝酸 *o*-および *p*-ニトロベンジルエステルの酸化生成物に対する 7% 硝酸量の影響

反応温度: 100°C, 反応時間: 10 hr

—○—: *o*-ニトロベンズアルデヒド, —△—: *p*-ニトロベンズアルデヒド

ない。これらのことより、*o*-および *p*-置換体それぞれについて、約 10 時間反応させた酸化生成物を、カラムクロマトグラフィーにより分離を試み、以下の結果を得た。

1) *p*-置換体の酸化生成物: アルデヒドと少量の原料以外に、約 32% のアルコールと少量の *p*-ニトロ安息香酸を得るのみで、フェノール成分は呈色法によっても認めることは出来なかった。

2) *o*-置換体の酸化生成物: 酸化中間体と考えられる物質の分離には成功しなかったが、アルデヒドと約 8% のアルコール以外に、約 3.5% の 2,4-ジニトロフェノールが分離された。しかし、*o*-ニトロベンジルアルコールおよび *o*-ニトロベンズアルデヒドの酸化生成物中には、2,4-ジニトロフェノールの生成を全く認めることが出来なかった。

以上の結果、*p*-置換体は誘導期⁹⁾が存在すること、および 1) の事実より *p*-置換体の酸化はアルコールを経過し、アルデヒドまで酸化されることがわかる。なお、*o*-および *p*-ニトロ塩化ベンジルは、この酸化条件では酸化されなかったが、硝酸 *o*-および *p*-ニトロベンジルエステルが酸化を受けるのは、ニトロ塩化ベンジルにくらべてこれらの加水分解が容易であるためと考えられる。

一方、硝酸 *o*-ニトロベンジルエステルの酸化でもアルコールの生成が認められることから、アルコールを経過して酸化される反応が考えられる。しかし、以下の事実よりアルコールを経過する反応以外に、*o*-ニトロ基の直接関与する反応も存在するものと思われる。

1) 反応混合物中に少量存在する 2,4-ジニトロフェノールの生成過程は、硝酸エステルから NO_2^- の脱離により生じるカチオンが、Baeyer-Villiger 的な転位反応を起こして 2-ニトロフェノールとなり、これがニトロ化を受けたものと考えられる。

2) アルデヒドの生成に関して、*p*-置換体では誘導期がみられたが、*o*-置換体では誘導期がみられず、アルデヒド収率も *o*-置換体が *p*-置換体よりも高くなっている。

この種の *o*-ニトロ基の関与する反応として、*o*-ニトロベンズヒドロールと *p*-トルエンスルホクロリドの反応⁹⁾ および *o*-ニトロベンゾイルジアゾメタンの酸触媒下の反応^{10,11)}などにみられる。また最近、E. E. Smissman¹²⁾のニトロアセトフェノンの Baeyer-Villiger 酸化反応において、酸化生成物であるニトロフェノールとニトロ安息香酸の比が、*p*-ニトロ置換体では約 2.2 であるが、*o*-ニトロ置換体ではフェノール成分が著しく減少し、その比が 0.1 以下になる理由を、*o*-ニトロ基の酸素との間の環状中間体を推測して説明している。

著者らの硝酸 *o*-ニトロベンジルエステルの酸化についても、類似の考えを適用して説明すると下式のように、硝酸 *o*-ニトロベンジルエステル (I) から NO_2^- が脱離することにより、E. E. Smissman 類似の環状中間体 (II) を生成し、これより *o*-ニトロベンズアルデヒドが生成するものと考えられる。この際、*o*-置換体では II のような環状中間体生成のため、硝酸エステル基に対

9) W. B. Dickinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 3580 (1964).

10) E. C. Taylor, D. R. Eckroth, *Tetrahedron*, 20, 2059 (1964).

11) J. A. Moore, D. H. Ahlstrom, *J. Org. Chem.*, 26, 5254 (1961).

12) E. E. Smissman, J. Pengman, Li. Z. H. Israili, *J. Org. Chem.*, 33, 4231 (1968).

し、ニトロ基が直接的に関与できるので NO_2^- の脱離が容易となるが、*p*-置換体ではニトロ基の直接関与する中間体は考えられないので NO_2^- の脱離は困難で、この種の反応によるアルデヒドの生成は起こらないものと解釈できる。また、I から II を経過する酸化過程では、アルコールの生成は考えられないが、I の酸化生成物中にもアルコールが存在することより、I の硝酸酸化反応は、アルコールを経過する反応と中間体 (II) を経過する反応が並行して起こっているものと考えられる。

なお、硝酸 *o*-ニトロベンジルエステルの硝酸酸化がこのような機構で進行するならば、硝酸の代わりに塩酸を使用しても類似の結果が予想される。そこで、7% 硝酸 (1.15 N) と同一濃度の 4.1% 塩酸 (1.15 N) を用い、硝酸 *o*-および *p*-ニトロベンジルエステルとの反応を 10 時間行ない、次の結果を得た。

1) *p*-置換体では、3% 収率でアルデヒドが生成されるが、フ

ェノール成分は全く認められなかった。

2) *o*-置換体では、反応混合物は硝酸を用いた場合と同様に濃赤橙色に着色し、20% 収率のアルデヒドと少量の 2-ニトロフェノールの塩素化物が得られた。

すなわち、*p*-置換体より少量得られるアルデヒドは、硝酸エステルの加水分解で生成した硝酸による酸化生成物と考えられる。しかし、*o*-置換体ではフェノール成分を生成するとともに、アルデヒド収率は *p*-置換体に比べて著しく増大し、前述の推論を裏づけている。なお、ここに得られる 2-ニトロフェノールの塩素化物は、反応中に生じる硝酸または亜硝酸と塩酸との作用によって、2-ニトロフェノールが塩素化されたものと考えられる。

以上の結論として、硝酸ベンジルエステル類の希硝酸酸化は、アルコールを経てアルデヒドまで酸化されるので、多量の希硝酸を用いてアルデヒドからカルボン酸への酸化を抑制すれば、塩化ベンジルの場合と同様にベンズアルデヒドを高収率で得ることが出来る。しかし、硝酸 *o*-ニトロベンジルエステルのみは、アルコールを経過する反応以外に、隣接するニトロ基の関与する環状中間体を経過してアルデヒドを生成する反応も並行して起こるため、*p*-置換体よりも酸化容易で、アルデヒド収率も高くなる。

酢酸-酢酸ナトリウム溶液中におけるアントラセンのクロム酸による酸化生成物

(昭和 46 年 6 月 14 日 受理)

藤原 宣昭・加藤 耕作・吉村 太^{*1}

種々の量の無水酢酸ナトリウムを加えた氷酢酸中で、重クロム酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を酸化剤として、40~60°C の範囲でアントラセンの均一液相酸化を行ない、酸化生成物の薄層クロマトグラフィー、マスおよび IR スペクトル、呈色反応などによって最終酸化生成物のアントラキノン以外に、少なくとも 5 種の化合物、アントロン I b (または 9-アントラノール I a)、9-アセトキシアントラセン III、アントラヒドロキノ II a、アントラキニルジアセタート V および 10-アセトキシ-9-アントラノール IV a (または 10-アセトキシアントロン IV b) が酸化中間体として生成することを確認した。これらのことから酸化反応はこれらの中間体を経て段階的に進むと考えられたが、II a 以外の 4 つの酸化中間体は、いずれもこの溶媒系でのクロム酸酸化に対してアントラセンよりも酸化されにくいと思われた。

1 緒 言

アントラセンを氷酢酸-無水クロム酸あるいは硫酸-重クロム酸塩などによって酸化すると定量的にアントラキノンが得られることは周知の事実であるが、この反応の経路や反応機構に関する研究は少ない。

W. A. Waters¹⁾ は、アントラセンのクロム酸酸化においてアントラキノンが生成するまでに 9,10-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロアントラセンが中間的に生成すると仮定して、芳香環の酸化機構を論じた。また、アントラセンと異なるが、オクタヒドロアントラセンを氷酢酸中で無水クロム酸によって酸化するとアントラキノンが生じるけれども、冷溶液中ではアントロンが生成すると報

告されている²⁾。しかしアントラセンのクロム酸酸化において、酸化中間体を確認し、反応の過程を明らかにした報告はない。

著者らは、種々の量の無水酢酸ナトリウムを氷酢酸に溶解した溶媒中で、アントラセンを重クロム酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) によって 40~60°C で均一液相酸化し、酸化生成物を分析したところ、アントラキノン以外の中間的酸化生成物を確認した。本報告はこれらについて述べた。

2 試薬および溶媒

2-1 アントラセン

粗アントラセンを無色になるまでベンゼンで繰返し再結晶し、さらに昇華法によって精製した (mp 216°C)。この精製アントラセンの薄層クロマトグラフィーでは唯一つのスポットのみが生じ、微量の不純物の混在は認められなかった。

2) M. Godchot, *Ann. Chim. (Paris)* [8], 12, 494 (1907).

^{*1} Nobuaki FUJIWARA, Kosaku KATO, Futoru YOSHIMURA
大阪府立大学工学部：堺市百舌鳥梅町。

1) W. A. Waters 著，岩村ら訳，“有機化合物の酸化反応機構 (現代化学シリーズ)”，東京化学同人 (1967)，p. 125。