(日本化学会誌, 1977, (12), p.1867~1870)

ビス(ニトロメチル)ベンゼン類のアルカリ加水分解

(1977 年 6 月 21 日 受理)

千葉 耕司・佐藤 英悦・小林 敏子*

ビス(ニトロメチル)ベンゼン類の NaOH 溶液によるアルカリ加水分解について検討した。*o*-置換体の加水分解は容易に進行してフタル酸ナトリウムを好収率で生じたが、*m*-, *p*-置換体およびフェニルニトロメタンは加水分解されなかった。*o*-置換体を室温下に NaOH 溶液で処理するときはフタル酸ナトリウムとともにフタルイミドおよび *N*-ヒドロキシフタルイミドのナトリウム塩を生じた。また、*N*-ヒドロキシフタルイミドはフタルイミドより容易にアルカリ加水分解された。

これらの結果から、*o*-置換体の反応活性はベンゼン環上で隣接している二つのニトロメチル基の相互作用に起因しているものと思われ、反応は主として *N*-ヒドロキシフタルイミドを経て進行するものと思われる。

1 緒 言

ニトロアルカンを濃硝酸で加熱処理すると加水分解されてカルボン酸を生ずることは従来から知られている¹⁾。しかし、ニトロアルカンはアルカリ水溶液中ではニトロ酸塩となって安定化するものと考えられており、事実ニトロアルカンのアルカリ加水分解についての報告は見あたらない。

ところが、著者らは、さきにつぎのような特異な反応例を見いだした²⁾。すなわち、(ペンタメチルフェニル)ニトロメタンおよび 1,2,3,5-テトラメチル-4,6-ビス(ニトロメチル)ベンゼンは通常のニトロアルカンと同様にアルカリ加水分解を受けないが、1,2,3,4-テトラメチル-5,6-ビス(ニトロメチル)ベンゼンは容易にアルカリ加水分解されて、ほぼ定量的にテトラメチルフタル酸を生じた。

1,2,3,4-テトラメチル-5,6-ビス(ニトロメチル)ベンゼンのように、二つのニトロメチル基をオルト位にもつ化合物だけがアルカリ加水分解されてカルボン酸へ移行するものとすれば、合成反応の組み合わせをデザインするさいの有力な手段を提供できるものと考えられる。

本報では、このことを確かめるためにベンゼン環に二つのニトロメチル基だけをもったビス(ニトロメチル)ベンゼン類、および一つのニトロメチル基をもつフェニルニトロメタンを NaOH 溶液とともに加温し、その反応性を比較検討した。

2 実験および結果

2.1 試薬および原料

2.1.1 試薬: 臭化ベンジル、ジクロロメタンおよび 1,2-ジクロロエタンは和光純薬社製の特級試薬を、またベンゼン、エーテル、メタノールおよびエタノールは市販の一般品を蒸留して使用

した。ただし、エーテルは必要に応じ、さらに金属ナトリウムで脱水して使用した。石油エーテルは日本石油社製の試薬を蒸留し、30.0~60.0°C の留分を使用した。その他のものは市販の一般試薬を、そのまま使用した。

2.1.2 ビス(ニトロメチル)ベンゼン類およびフェニルニトロメタンの製造: *p*-ビス(ニトロメチル)ベンゼン (以下 *p*-体と略記する) は Rowely らの方法³⁾に準じつぎのようにして製造した。

内容 500 ml の四つ口フラスコに亜硝酸銀 25 g、水素化カルシウム 1 g およびジクロロメタン 30 ml を入れ、内容物をはげしくかきまぜながら *p*-ビス(プロモメチル)ベンゼン 13 g のジクロロメタン (150 ml) 溶液を 3 時間かけて滴下し、さらに 0°C で 24 時間かきまぜた。なお、この間、光を遮断するように注意した。反応混合液を濾過し、濾液から溶剤を留去して暗赤色の粘り状物を得た。これを、あらかじめ -10~-5°C に冷却しておいた濃硫酸 20 ml に投じ、さらに 1 時間かきまぜてから碎氷 1 kg に注ぎ生じた粗製の *p*-ビス(ニトロメチル)ベンゼンを濾取した。十分に水洗、乾燥後、ジクロロメタンついでエタノールから再結晶した。

o-ビス(ニトロメチル)ベンゼン (以下 *o*-体と略記する) および *m*-ビス(ニトロメチル)ベンゼン (以下 *m*-体と略記する) は、それぞれ *o*-ビス(プロモメチル)ベンゼンおよび *m*-ビス(プロモメチル)ベンゼンから上記の方法に準じて製造した。ここで、得られた *o*-体および *m*-体のそれぞれを過マンガン酸カリウム溶液で酸化し、塩酸で酸性化して生じた沈殿を、さらにエタノールから再結晶したものの IR スペクトルは、それぞれフタル酸およびイソフタル酸に一致した。ビス(ニトロメチル)ベンゼン類の収率および物性値を表 1 に示した。

また、フェニルニトロメタン (以下モノ体と略記する) は Kornblum らの⁴⁾方法に準じ、亜硝酸銀 100 g と臭化ベンジル 85.5 g とを、しゃ光下に 0°C で 30 時間かきまぜた。不溶物を濾別

* 山形大学工学部応用化学科, 992 米沢市城南

1) S. B. Lippincott, *Ind. Eng. Chem.*, 31, 118(1939).2) K. Chiba, E. Endo et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 2614 (1976).3) G. L. Rowely et al., *J. Chem. Eng. Data*, 14, 507(1969).4) N. Kornblum et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 6269(1955).

Table 1 Yields and physical constants of bis(nitromethyl)benzenes

Compound	Yield (%)	mp(°C) Appearance	IR(KBr)(cm ⁻¹)	NMR ppm in CDCl ₃ (90 MHz)	Found(%) (Calcd.)		
					C (48.98)	H (4.11)	N (14.28)
<i>p</i> -Isomer	15.2	128.5~130.0 (Lit. 128.0~130.0 ³⁾) Light Yellow Needles	1552, 1431 1378, 1318 803, 689	5.43(s, 4H, -CH ₂ -) 7.61(s, 4H, Ar)	48.67	3.97	14.36
<i>m</i> -Isomer	14.2	111.0~112.0 Light Brown Needles	1554, 1434 1382, 1324 784, 712	5.55(s, 4H, -CH ₂ -) 7.65(s, 4H, Ar)	48.81	3.96	14.30
<i>o</i> -Isomer	6.7	80.5~81.5 Light Yellow Needles	1556, 1458 1380, 1316 764, 702	5.72(s, 4H, -CH ₂ -) 7.61(s, 4H, Ar)	48.73	4.03	14.35

後、母液を減圧蒸留して 132~134°C/35 mmHg の留分 9.6g(収率 14.1%) を分取した。

2.2 *o*-ビス(ニトロメチル)ベンゼンの NaOH 溶液による加水分解

2.2.1 実験方法: *o*-体 0.100g(5.1×10⁻⁴ mol) をガラス封管中 5% NaOH 15 ml とともに所定温度に加熱した。なお、あらかじめ封管中の空気を窒素ガスで十分に置換した。

加熱終了後、室温まで冷却し、硝酸銀 5g を水 5 ml に溶かして加え、湯浴上で 2 時間加熱した。放冷後、生成した銀塩を分別、減圧乾燥し、ヨウ化メチル 6g とベンゼン 30 ml とともに湯浴上で 6 時間還流した。不溶物を分別し、母液から溶媒を留去して反応生成物をメチル化物として取り出した。

2.2.2 実験結果: 反応を 100°C および 75°C で行ない (表 2, Expt. No. 1, 2), 得られる反応生成物 (メチル化物) をガスクロマトグラフィーで分析した結果、ほぼ単一ピークを示し、フタル酸ジメチルに一致した。ガスクロマトグラフィーの条件はつぎのとおりである。

カラム: Silicone grease SE-30 10%/Chromosorb W(80~100 メッシュ), 4 mm×3m, 温度: 150°C, キャリヤーガス: N₂ 20 ml/min, 検出器: FID

また、このものの IR スペクトルはフタル酸ジメチルに一致し、その収率は 91% に達した。

反応を室温で行なった場合 (表 2, Expt. No. 3, 4) に得られたメチル化物の IR スペクトルもフタル酸ジメチルに一致した。

しかし、この場合のメチル化物を同様の条件でガスクロマトグラフィーで分析した結果、フタル酸ジメチルの大きなピーク (ピーク II: 保持時間 15 分) のほかに、ごく小さい二つのピーク (ピーク I: 保持時間 14 分, ピーク III: 保持時間 21 分) を認めた。別に、*o*-体 0.5g を 1% NaOH 50 ml とともに室温下で 5 分ふりまぜたのも同様に処理して得られたメチル化物 0.35g についてアルミナ (20.0g, 200~300 メッシュ) を充てんしたカラム (1×22 cm) を使用して溶出クロマトグラフィーを行なった。石油エーテルを溶出剤として使用し、各フラクションから溶媒を留去して、順に無色針状結晶 [1] 0.01g (*N*-メチルフタルイミドとして 2%), 無色油状物 [2] 0.25g (フタル酸ジメチルとして 50%), および微黄色針状結晶 [3] 0.02g (*N*-メトキシフタルイミドとして 4%) を得た。[1], [2] および [3] の IR スペクトルは、それぞれ別途に製造した *N*-メチルフタルイミド、フタル酸ジメチル、および *N*-メトキシフタルイミドに一致した。こ

Table 2 Hydrolysis of *o*-bis(nitromethyl)benzene in aqueous sodium hydroxide

o-bis(nitromethyl)benzene: 0.100g, 5% NaOH: 15 ml

Expt. No.	Conditions		Product (Dimethyl phthalate ^{a)}) (mol%)
	Temp. (°C)	Time(min)	
1	100	300	88
2	75	40	91
3	room temp.	10	67 ^{c)}
4 ^{b)}	room temp.	10	56 ^{c)}

a) The products were methylated by warming their salts in methyl iodide.

b) 1% NaOH 15 ml was used.

c) The product was contaminated with small amounts of phthalimide and *N*-hydroxyphthalimide.

こで同定試料として使用した *N*-メチルフタルイミドおよび *N*-メトキシフタルイミドは、フタルイミドおよび *N*-ヒドロキシフタルイミドのそれぞれを封管中ジアゾメタンのエーテル溶液と加熱して製造した。なお、このようにして分離した [1], [2] および [3] についてガスクロマトグラフィーを行なったところ、それぞれ、さきのピーク I, ピーク II, およびピーク III に一致した。

以上の実験結果から、*o*-体は 5% NaOH で容易に加水分解されてフタル酸ナトリウムを生ずるものと認められた。また、反応を室温で行なった場合には、少量のフタルイミドおよび *N*-ヒドロキシフタルイミドを副生することを認めた。

なお、*o*-体 0.100g を 5% NaOH 15 ml とともに室温下で 10 分ふりまぜたのち、酢酸を加えて酸性化したところ、微黄色沈殿 0.027g を得、このものの IR スペクトルは *o*-体にはほぼ一致した (*o*-体として 27%)。このことから、反応を室温で行なった場合には多量の未反応 *o*-体があると認められるが、反応生成物をメチル化物として取り出すような、さきの処理法では未反応物を捕集することができなかったであろう。

2.3 *m*-, *p*-ビス(ニトロメチル)ベンゼンおよびフェニルニトロメタンと NaOH 溶液の反応

o-体における、ほぼ同様にして *m*-体, *p*-体, およびモノ体それぞれを 5% NaOH とともに 100°C で 5 時間加熱処理した。加熱終了後、室温まで冷却し酢酸で酸性化して生じた沈殿を分別、乾燥した。この沈殿の融点および IR スペクトルは、それぞれ *m*-体, *p*-体, およびフェニルニトロメタンに一致し、大部分

Table 3 Reaction of *m*-, *p*-bis(nitromethyl)benzene, and phenylnitromethane with aqueous sodium hydroxide

Nitro compd.: 0.100 g, 5% NaOH; 15 ml, Conditions: 100°C, 5 hr

Expt. No.	Nitro compd.	Recovery of Nitro compd. (%)	Product
1	<i>m</i> -Bis(nitromethyl)benzene	87	—
2	<i>p</i> -Bis(nitromethyl)benzene	94	—
3	Phenylnitromethane	80	Methyl benzoate ^{a)} trace
4 ^{b)}	<i>m</i> -Bis(nitromethyl)benzene	85	Dimethyl isophthalate ^{a)} trace

a) Methyl benzoate or dimethyl isophthalate was detected by GLC after the product was methylated.

b) 20% NaOH 15 ml was used.

が未反応のまま回収された(表3)。ただし、フェニルニトロメタンを使用したときは反応混合液を酸性化したのち未反応フェニルニトロメタンをエーテルで抽出した。さらに、*m*-体については20% NaOHを使用して実験したが、ほぼ同様の実験結果に終わった(表3, Expt. No. 4)。

なお、モノ体を、別に5% NaOHとともに100°Cで5時間加熱したのち、反応混合液を*o*-体におけると同様にしてメチル化してガスクロマトグラフィーにかけたところ、安息香酸メチルに一致するピークはごく小さなものであった。さらに、20% NaOHを使用した同様の実験を*m*-体について試みたが、イソフタル酸ジメチルのコン跡量を認めたにすぎなかった。

以上の結果から、*m*-体、*p*-体、およびモノ体はNaOH溶液で加水分解されがたいものと認められた。

2.4 フタルイミドおよび*N*-ヒドロキシフタルイミドのNaOH溶液による加水分解

o-体をNaOH溶液で室温下で処理するときは多量のフタル酸とともに少量のフタルイミドおよび*N*-ヒドロキシフタルイミドを生じたことから、フタルイミドおよび*N*-ヒドロキシフタルイミドそれぞれをNaOH溶液で処理し、その反応性を調べた。

N-ヒドロキシフタルイミド 0.100 g を5% NaOH 15 mlとともに封管中で室温下にふりまぜた。30分後、硝酸銀 5 g を水 5 ml に溶かして加え、一夜放置した。生成した銀塩を減圧乾燥し、*o*-体におけると同様にしてヨウ化メチルでメチル化し油状物 0.104 g を得た(フタル酸ジメチルとして87%)。GLCの保持時間およびIRスペクトルはフタル酸ジメチルに一致した。

つぎに、フタルイミド 0.100 g を5% NaOH 15 mlとともに室温で30分ふりまぜた。得られた溶液を同様にして処理しメチ

ル化物として無色針状結晶 0.09 g を得た(*N*-メチルフタルイミドとして84%)。メタノールから再結晶したものの融点(133~134°C)およびIRスペクトルは*N*-メチルフタルイミドに一致した。

フタルイミド 0.100 g を5% NaOH 15 mlとともに100°Cで2時間加熱後、同様に処理したところメチル化物として油状物 0.11 g を得た(フタル酸ジメチルとして85%)。GLCの保持時間およびIRスペクトルはフタル酸ジメチルに一致した。

以上の結果から、*N*-ヒドロキシフタルイミドは5% NaOHで室温下でも容易に加水分解されてフタル酸を生ずるが、フタルイミドは加熱すれば加水分解されるが室温では加水分解されがたいことを認めた。

3 考 察

ニトロアルカン類はアルカリ水溶液にニトロン酸塩として溶解し安定化するものと考えられており、事実、本報の範囲でも*m*-体、*p*-体、およびモノ体はNaOH溶液と加熱しても大部分は未変化のまま回収された。ところが、*o*-ビス(ニトロメチル)ベンゼンは希NaOH溶液で容易に加水分解されてフタル酸を生じた。このことは、さきに著者らが得た実験結果²⁾、すなわち1,2,3,4-テトラメチル-5,6-ビス(ニトロメチル)ベンゼンは希NaOH溶液で容易に加水分解されるが、1,2,3,5-テトラメチル-4,6-ビス(ニトロメチル)ベンゼンおよび(ペンタメチルフェニル)ニトロメタンはアルカリ加水分解されなかった事実に類似するところから、この種の加水分解はオルト位に二つのニトロメチル基をもつ化合物に特有のものであろう。

既報²⁾においては副生成物としてテトラメチルフタルイミド、

Scheme 1

N-ヒドロキシテトラメチルフタルイミド、および 2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシイミノ-4,5,6,7-テトラメチル-1-イソインドリノンを検出したことなどから、1,2,3,4-テトラメチル-5,6-ビス(ニトロメチル)ベンゼンのアルカリ加水分解はテトラメチルフタルイミドを経てフタル酸を生ずる経路と、*N*-ヒドロキシテトラメチルフタルイミドを経る経路とがあるものと推察した。本報においても、初期反応生成物から少量のフタルイミドおよび *N*-ヒドロキシフタルイミドとを検出したことから、類似した反応経路をたどるものと思われるが、*N*-ヒドロキシフタルイミドは室温でもきわめて容易にアルカリ加水分解されるので、反応は *N*-ヒド

ロキシフタルイミドを経て進行するような経路が主となるものと推察される(図式1)。

なお、既報³⁾では1,2,3,4-テトラメチル-5,6-ビス(ニトロメチル)ベンゼンだけがアルカリ加水分解されるのは、ベンゼン環上の四つのメチル基の立体障害により隣接する二つのニトロメチル基の相互作用が促進されて五員環を形成しやすいためであろうと推察した。しかし、メチル基をもたない *o*-体が容易にアルカリ加水分解された事実から四つのメチル基の存在はかならずしも必要でないことが明らかとなった。

Alkaline Hydrolyses of Bis(nitromethyl)benzenes

Koji CHIBA, Eietsu SATO and Toshiko KOBAYASHI

*Department of applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Yamagata University; Yonezawa-shi 992 Japan*

The alkaline hydrolyses of bis(nitromethyl)benzenes with aqueous sodium hydroxide were studied. The hydrolysis of the *o*-isomer at elevated temperatures proceeded smoothly to afford disodium phthalate in a good yield. However, *m*- and *p*-isomers as well as phenylnitromethan were not hydrolyzed. At room temperature, the treatment of the *o*-isomer with aqueous sodium hydroxide produced the sodium salt of phthalimide and *N*-hydroxyphthalimide in addition to the sodium salt of phthalic acid. *N*-Hydroxyphthalimide was hydrolyzed more easily than phthalimide in aqueous alkaline media. These results summarized in Tables 2 and 3 suggest that the high reactivity of the *o*-isomer arises from the interaction of the two adjacent nitromethyl groups on the benzene ring and the main intermediate is *N*-hydroxyphthalimide.