フルフラールの液相アンモ酸化に関する速度論的研究

岡田寿太郎, 森田修之, 三輪嘉尚
京都大学薬学部¹⁾

Kinetic Studies on Liquid Phase Ammoxidation of 2-Furaldehyde

JUTARO OKADA, SHUSHI MORITA and YOSHIHISA MIWA
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University¹⁾

(Received April 23, 1970)

Ammoxidation of 2-furaldehyde by using oxygen gas as an oxidant was examined in methanolic solution at 30°, in the presence of cupric chloride and sodium methoxide catalysts, and the kinetics of the reaction was studied.

The presence of furimido-methyl ester in addition to 2-furonitrile was confirmed as main oxidation products. The ratio of the yield of nitrile to imido ester depends on the concentration of sodium methoxide.

It became clear from kinetic analysis that the overall reaction proceeds according to the following scheme:

The reaction order and the rate constant of each step were determined. It was found that k_1 , k_2 , and k_{-2} are affected by the concentration of catalysts, and that the activity of cupric chloride decreases during reaction.

The rate of reaction of 2-furaldehyde and the rate of formation of furfurylideneimine, 2-furonitrile, and furimidomethyl ester were determined as the equations (23), (24), (6) and (12), respectively.

Brackman ら²⁾ はメタノール溶媒中, 塩化第二銅とナトリウムメチラートを触媒として, 脂肪族および芳香族アルデヒド類をアンモ酸化し, 比較的高収率で対応するニトリルを得た. この液相アンモ酸化はアルデヒドとアンモニアから生じるアルジミンが銅アンモニア錯イオンにより酸化されてニトリルが生成する機構が主要経路である.²⁻⁵⁾ 著者らはさらに, ベンズアルデヒドの液相アンモ酸化について速度論的研究を行ない, ベンズニトリルの生成速度式をあらわし,⁵⁾ また多段反応装置を用いての実験から, この速度式が反応装置設計の基礎データとして十分利用し得ることを示した.⁶⁾

今回, 30°, メタノール溶媒中, 塩化第二銅とナトリウムメチラートを触媒として, 酸素ガスによるフルフラールの液相アンモ酸化を行ない, 主酸化生成体として, フロニトリル以外にフルイミドメチルエステルの生成を認めた. 両者の生成量の和は吸収された酸素量にほぼ等しいが, 生成比はナトリウムメチラート濃度に影響されることを認めた. また速度論的解析により, 複合反応系の反応経路を決定し, おのおのの反応速度式および速度定数を得た. さらに速度定数によらず触媒の影響について検討した.

- 1) Location; Yoshida-shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto.
- 2) W. Brackman, P.J. Smit, *Rec. Trav. Chim.*, **82**, 757 (1963).
- 3) E. Fischer, *J. Prakt. Chem.*, **29**, 199 (1965).
- 4) A. Misono, T. Osa, S. Koda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 912 (1967).
- 5) 岡田寿太郎, 森田修之, 三輪嘉尚, 薬誌, **88**, 1218 (1968).
- 6) 岡田寿太郎, 森田修之, 三輪嘉尚, 薬誌, **89**, 1104 (1969).

反応過程の考察

Fig. 1 に反応液のガスクロマトグラフの一例を示す。図中 5 のピークは原料フルフラールであるが、それ以外に 3, 4, 6 の主要な 3 つのピークが認められる。3 のピークは別法⁷⁾により合成したフロニトリルと保持時間が一致し、またこのものを分取して赤外線吸収 (IR) によっても確認した。6 のピークは反応進行中、中間体としての挙動を示すこと、 NaBH_4 を作用させると容易に消滅すること、Busch ら⁸⁾の方法で合成したフルフリリデンイミンの塩酸塩をピリジン中、トリエチルアミンで処理した反応液のガスクロマトグラムに上記のと同じのピークが認められることなどから、フルフリリデンイミンのものであることを確認した。4 のピークについては、このものを分取し、元素分析, Mass, IR, 核磁気共鳴 (NMR) によりフルイミドメチルエステルであることが判明した。

フルイミドメチルエステルがいかなる機構により生成するかは明確でない。塩化第二銅、ナトリウムメチラートおよびアンモニアを含むメタノール溶液中にフロニトリルを加え、約 4 時間、 30° に放置しても生成しないこと、反応液中のフロニトリルとフルイミドメチルエステルの経時変化などは、フロニトリルからの生成を否定する。そこで著者らは、Chart 1 のようにフルフリリデンイミンにメタノールが付加した中間体 I が酸化されて生成する機構を想定した。

Chart 1

フルフラールとアンモニアとからは容易にヒドロフルアミドを生ずる。実験の部に示すように本反応においてもヒドロフルアミドを認めた。

フルフラールとアンモニアとの反応速度にくらべ、Cannizzaro 反応の速度は非常に遅いと考えられる。⁹⁾

以上を総合し、ベンズアルデヒドの液相アンモニア酸化の機構をも考慮すると、本反応の速度論的解析には (1), (2), (3), (4) にのみ着目すれば十分であると考ええる。

7) A. Pinner, *Chem. Ber.*, **25**, 1414 (1892).

8) M. Busch, J. Wolff, *J. Prakt. Chem.*, **60**, 197 (1899).

9) K.H. Geib, *Z. Physik. Chem.*, **A169**, 41 (1934).

Fig. 1. Typical Gaschromatogram of Reaction Mixture

- 1: methanol (solvent)
- 2: anisole (internal standard)
- 3: 2-furonitrile
- 4: furimidomethylester
- 5: 2-furaldehyde
- 6: furfurylideneimine

ただし, $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3, k_4$ は反応速度定数とする.

(1)–(4) より化学量論的に (5) を得る.

$$\left. \begin{aligned} H &= \{A_0 - (A + I + P + S)\}/3 \\ N &= N_0 - (I + P + S + 2H) \\ W &= W_0 + A_0 + P + S - A \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ただし, A, I, P, S, H, N, W はそれぞれ, フルフラール, フルフリリデンイミン, フロニトリル, フルイミドメチルエステル, ヒドロフルアミド, アンモニア, 水の濃度 $[\text{mole} \cdot \text{liter}^{-1}]$ とし, 添字 $_0$ は初期値をあらわすものとする.

結果とその解析

1. フルフリリデンイミンからフロニトリルへの反応

ベンズアルデヒドの液相アンモ酸化において, ベンズニトリルの収率は, ナトリウムメチラートが一定濃度に達するまではその濃度とともに増加し,³⁾ またベンズニトリルの最大生成速度は反応液の塩基性が強いほど大きくなる.⁴⁾ このことはイミンの水素引き抜き速度が塩基度の増加により促進されると解釈できる.

フロニトリルの生成速度, (dP/dt) , がフルフリリデンイミン濃度および塩化第二銅濃度のそれぞれ 1 次に比例すると仮定する. 任意時刻 (反応開始後 15 分) での $\{(dP/dt)/IC_0\}$ と $(B_0 - 2C_0)$ を両対数プロットすると Fig. 2 のように勾配 0.5 の直線に相関できる.¹⁰⁾ ここで B_0, C_0 はそれぞれ, ナトリウムメチラート, 塩化第二銅の初濃度 $[\text{mole} \cdot \text{liter}^{-1}]$, t は反応時刻 $[\text{min}]$ とする. Fig. 3 に t をパラメーターとして, $\{(dP/dt)/I(B_0 - 2C_0)^{0.5}\}$ と C_0 との関係を示した. プロットは直線的である. したがって, 上の仮定が正しいことと, 酸素の拡散過程が無視できることが明らかである. 直線の勾配は単位濃度あたりの塩化第二銅の触媒活性をあらわすが, 時間が経過すると減少している. 活性の劣化は反応の経過とともに増大する水的作用によると考えられる.²⁾ 活性の経時変

Fig. 2. Correlation between $(dP/dt)/C_0 I$ and $(B_0 - 2C_0)$, when $t = 15$ [min]

Fig. 3. Correlation between $(dP/dt)/I(B_0 - 2C_0)^{0.5}$ and C_0

10) 横軸を $(B_0 - 2C_0)$ とした理由は, 塩化第二銅により反応液の塩基性が弱められると考えたからである.

化は Fig. 4 のように片対数方眼紙上で直線に相関されるので、時刻 t での活性度は $\exp(-\kappa_3 t)$ で与えられる。ただし、 κ_3 は定数。

以上の結果から、フロニトリルの生成速度式として実験式 (6) を得た。

$$\frac{dP}{dt} = k_3 \exp(-\kappa_3 t) (B_0 - 2C_0)^{0.5} C_0 I \quad (6)$$

ここに、 $k_3 = 14 [\text{mole}^{-1.5} \cdot \text{liter}^{1.5} \cdot \text{min}^{-1}]$, $\kappa_3 = 0.024 [\text{min}^{-1}]$ 。

2. フルフリリデンイミンからフルイミドメチルエステルへの反応

フルイミドメチルエステルが Chart 1 のような反応経路で生成すると仮定する。中間体 I の濃度を $X [\text{mole} \cdot \text{liter}^{-1}]$ とすると、(7), (8) が成立する。

$$\frac{dX}{dt} = k_5' I - k_{-5}' X - k_4' C_0 X \quad (7)$$

$$\frac{dS}{dt} = k_4' C_0 X \quad (8)$$

中間体 I は不安定であり反応液中にほとんど存在しないと考えられるので、 $(dX/dt) \approx 0$ 。したがって (7) から (9) を得る。

$$X = \frac{k_5' I}{k_{-5}' + k_4' C_0} \quad (9)$$

(9) を (8) に代入して (10) を得る。

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k_4' k_5' C_0 I}{k_{-5}' + k_4' C_0} \quad (10)$$

$k_{-5}' \gg k_4' C_0$ とすれば (10) は (11) となる。

$$\frac{dS}{dt} = \frac{k_4' k_5'}{k_{-5}'} C_0 I = k_4 C_0 I \quad (11)$$

ただし、 $k_4 = k_4' k_5' / k_{-5}'$ とする。

任意時刻における $\{(dS/dt)/I\}$ と C_0 との関係は Fig. 5 のように直線的であり、(11) を満足する。直線の勾配の時間的減少は活性の劣化を示す。時刻 t での活性度を $\{a + (1-a) \exp(-\kappa_4 t)\}$ とすると、¹¹⁾ フルイミドメチ

Fig. 5. Correlation between $(dS/dt)/I$ and C_0

Fig. 4. Correlation between $(dP/dt)/C_0 I (B_0 - 2C_0)^{0.5}$ and t

Fig. 6. Correlation between $((dS/dt)/C_0 I) - ak_4$ and t

11) 時刻に対して活性の対数をプロットしても直線とならないので、このような式で相関させることにした。活性度の劣化式がフロニトリルの場合と異なるのは、反応機構、触媒の作用機序などの相異によるものと思われる。

ルエステルの生成速度は (12) で与えられる.

$$\frac{dS}{dt} = k_4 \{a + (1-a) \exp(-\kappa_4 t)\} C_0 I \quad (12)$$

ただし, a, κ_4 は定数.

(12) を t に関して線形化して (13) を得る.

$$\log \left\{ \frac{\left(\frac{dS}{dt} \right)}{C_0 I} - ak_4 \right\} = \log \{k_4(1-a)\} - \frac{\kappa_4}{2.303} t \quad (13)$$

Fig. 7. Concentration Change of 2-Furaldehyde in the Initial Stage of the Reaction, in the Absence of Cupric Chloride and Sodium Methoxide

$$\frac{dA}{dt} = -r_1 - r_2 \quad (14)$$

$$\frac{dI}{dt} = r_1 - 2r_2 \quad (15)$$

上述の理由から, $(dI/dt) \approx 0$. したがって, $r_2 = r_1/2$. この式を (14) に代入すると (16) が得られる.

$$\frac{dA}{dt} = -\frac{3}{2} r_1 \quad (16)$$

したがって, フルフラールとアンモニアとの初速度, $(r_1)_0$, は (17) で与えられる.

$$(r_1)_0 = -\frac{2}{3} \left(\frac{dA}{dt} \right)_{t=0} \quad (17)$$

$(r_1)_0$ を A_0, N_0 に対してプロットすると, A_0 の 1 次 (Fig. 8), $N_0 < 1.0$ では N_0 の 1 次であって量論的次數と一致するが, $1.5 < N_0 < 3.0$ ではアンモニアに関して 0.5 次に関連される (Fig. 9). したがって, アルデヒドとアンモニアとの反応速度は (18) で与えられる.¹²⁾

$$r_1 = k_1 A N^{0.5} \quad (1.5 < N < 3.0) \quad (18)$$

ここに, $k_1 = 0.024$ [mole^{-0.5} · liter^{0.5} · min⁻¹].

著者らはベンズアルデヒドとアンモニアとの反応において同様の結果を得ている. またこの反応速度定数がナトリウムメチラートおよび塩化第二銅の影響を受けることを報告した.⁵⁾

12) 著者らは以後 $1.5 < N < 3.0$ [mole · liter⁻¹] で実験した.

ak_4 に任意の値を与えて残差平方和を計算した結果, $ak_4 = 0.85$ [mole⁻¹ · liter · min⁻¹] のとき最小値を示した. これを用いて得た直線 (Fig. 6) の勾配から, $\kappa_4 = 0.029$ [min⁻¹], 切片から, $a = 0.21$ [-], $k_4 = 4.1$ [mole⁻¹ · liter · min⁻¹] を個々に求めた.

3. フルフラールとアンモニアとの反応

フルフラールとアンモニアとの反応次数と速度定数を求めるために, まず塩化第二銅とナトリウムメチラートを含まない系で実験した. 反応の初期におけるフルフラールの濃度変化は Fig. 7 のように直線的であるから, この勾配よりフルフラールの初期反応速度, $(dA/dt)_{t=0}$ を得た.

一方フルフリリデンイミンの生成量はフルフラールの変化量に比しきわめて少ないことから, 反応の初期においてフルフリリデンイミンに関し定常状態法を使用しても大きな誤差は生じないと考えられる. フルフラールとアンモニアとの反応速度を r_1 , フルフラールとフルフリリデンイミンとの反応速度を r_2 とし, 反応の初期においてそれぞれの逆反応を無視すると (14), (15) が得られる.

Fig. 8. Correlation between $(r_1)_0$ and A_0
 $N_0 = 2.31$ [mole.liter $^{-1}$]

Fig. 9. Correlation between $(r_1)_0$ and N_0
 $A_0 = 0.415$ [mole.liter $^{-1}$]

Fig. 10. Correlation between k_1 and B_0 , k_1 and C_0

Fig. 11. Correlation between y and x
 $B_0 = 0.172$ [mole.liter $^{-1}$]

フルフラールとアンモニアとの反応におけるナトリウムメチラートの影響を Fig. 10 に示す。ナトリウムメチラートと塩化第二銅を加え、酸素ガスを通じる場合は酸化反応が起こるので上記の方法は使えない。そこでつぎに示す方法で k_1 を得た。

フルフリリデンイミンとフルフラールからヒドロフルアミドへの反応速度を r_2 、逆反応の速度を r_{-2} とすると、 $1.5 < N < 3.0$ において (19), (20) が成立する。

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A N^{0.5} + k_{-1} I W N^{-0.5} - r_2 + r_{-2} \quad (19)$$

$$\frac{dI}{dt} = k_1 A N^{0.5} - k_{-1} I W N^{-0.5} - 2r_2 + 2r_{-2} - \frac{dP}{dt} - \frac{dS}{dt} \quad (20)$$

(19), (20) より (21) を得る。

$$y = k_1 x - k_{-1} \quad (21)$$

ただし、

$$x = A N^{0.5} / I W N^{-0.5},$$

$$y = - \left\{ 2 \frac{dA}{dt} - \left(\frac{dI}{dt} + \frac{dP}{dt} + \frac{dS}{dt} \right) \right\} / 3 I W N^{-0.5}$$

任意時刻において, y, x をプロットすると Fig. 11 のように原点をとる直線と見做し得る. したがって, $k_{-1}=0$, また銅塩が存在する場合にもフルフラールとアンモニアとの反応速度が $N^{0.5}$ に比例すると考えられる. ここに得られた k_1 と塩化第二銅濃度との関係を Fig. 10 に示す.

以上の結果から, k_1 におよぼすナトリウムメチラートと塩化第二銅の影響を, たがいに独立かつ濃度に比例するとして, 実験式 (22) を得た.

$$k_1 = 0.024 + 0.024B_0 + 0.45C_0 \text{ [mole}^{-0.5}\cdot\text{liter}^{0.5}\cdot\text{min}^{-1}] \quad (22)$$

$$(0 \leq B_0 \leq 0.29, 0 \leq C_0 \leq 0.045 \text{ [mole}\cdot\text{liter}^{-1}])$$

4. フルフリリデンイミンからヒドロフルアミドへの反応

ベンジリデンイミンとベンズアルデヒドからヒドロベンズアミドへの反応は両者のそれぞれ 1 次に比例する 2 次反応である.⁵⁾ そこでフルフリリデンイミンからヒドロフルアミドへの反応も中間体, $C_4H_5O-CH=N-CH(OH)-C_4H_5O$, の生成反応が律速段階であると考え, フルフラールの反応速度およびフルフリリデンイミンの生成速度は, $1.5 < N < 3.0$ においてそれぞれ, (23), (24) で与えられる.

TABLE I. Effects of Sodium Methoxide and Cupric Chloride on k_1 , k_2 and k_{-2}

A_0 [mole·liter ⁻¹]	0.543	0.543	0.543	0.543	0.543	0.543
N_0 [mole·liter ⁻¹]	1.92	1.92	1.91	1.91	1.92	1.91
W_0 [mole·liter ⁻¹]	0.065	0.065	0.065	0.050	0.087	0.110
B_0 [mole·liter ⁻¹]	0.104	0.172	0.256	0.172	0.172	0.172
C_0 [mole·liter ⁻¹]	0.0225	0.0225	0.0225	0.0150	0.0336	0.0450
k_1 [mole ^{-0.5} ·liter ^{0.5} ·min ⁻¹]	0.0373	0.0393	0.0386	0.0314	0.0453	0.0483
k_2 [mole ⁻¹ ·liter·min ⁻¹]	0.170	0.215	0.275	0.200	0.225	0.230
k_{-2} [min ⁻¹]	0.00060	0.00031	0.00027	0.00034	0.00025	0.00018

k_1, k_2, k_{-2} : calculated values from experimental data
temperature: 30°

Fig. 12. Comparison of Experimental Data and Concentration Curves Calculated

initial conditions; A_0 : 0.543 [mole·liter⁻¹]
 N_0 : 1.92
 W_0 : 0.065
 B_0 : 0.172
 C_0 : 0.0225

$$\frac{dA}{dt} = -k_1AN^{0.5} - k_2AI + k_{-2}HWI^{-1} \quad (23)$$

$$\frac{dI}{dt} = k_1AN^{0.5} - 2k_2AI + 2k_{-2}HWI^{-1} - \frac{dP}{dt} - \frac{dS}{dt} \quad (24)$$

k_2, k_{-2} に任意の値を与えて, (6), (12), (23), (24) を数値積分し, Box-Wilson 法¹³⁾によりデータとの残差平方和が最小となる k_2, k_{-2} を得た.¹⁴⁾ 結果は Table I に示すように, k_2, k_{-2} ともナトリウムメチラートおよび塩化第二銅の影響を受ける. 両者の影響がたがいに独立かつ濃度に比例するとして, k_2 および k_{-2} について実験式 (25) および (26) を得た.

$$k_2 = 0.095 + 0.60B_0 + 0.78C_0 \text{ [mole}^{-1}\cdot\text{liter}\cdot\text{min}^{-1}] \quad (25)$$

$$k_{-2} = (0.85 - 1.9B_0 - 7.5C_0) \times 10^{-3} \text{ [min}^{-1}] \quad (26)$$

5. データと計算値との比較

1-4 の解析法により得た速度定数を用いて, 反応速度式 (6), (12), (23), (24) を数値積分した.¹⁴⁾ 結果の数例を Fig. 12, 13, 14 に実曲線として示す. プロットとして示したデータと実曲線とかなり良く一致している. したがって本研究で得た反応速度式は反応装置設計に十分利用できるものとする.

13) G.E.P. Box, K.B. Wilson, *J. R. S. S. Ser. B*, 13, 1 (1951).

14) Fig. 12, 13, 14 のようにフルイミドメチルエステル生成には誘導期があるので, 著者らはこれを $0 \leq t \leq 3$ までは $(dS/dt)=0$ とし, $t \geq 3$ において (12) を用いた.

Fig. 13. Comparison of Experimental Data and Concentration Curves calculated

initial conditions; A_0 : 0.543 [mole·liter⁻¹]
 N_0 : 1.91
 W_0 : 0.065
 B_0 : 0.256
 C_0 : 0.0225

Fig. 14. Comparison of Experimental Data and Concentration Curves calculated

initial conditions; A_0 : 0.543 [mole·liter⁻¹]
 N_0 : 1.91
 W_0 : 0.110
 B_0 : 0.172
 C_0 : 0.0450

結

論

30°, メタノール溶媒中, 塩化第二銅とナトリウムメチラートを触媒とし, 酸化剤として酸素ガスを用いてフルフラールの液相アンモ酸化を行ないつぎの結果を得た。

- 1) 本反応は総括的に (1), (2), (3), (4) であらわされる複合反応である。したがって化学量論的に (5) が成立つ。
- 2) フルフラールとアンモニアとの反応速度は, フルフラール濃度の 1 次, アンモニア濃度 (1.5—3.0 [mole·liter⁻¹]) の 0.5 次 に比例する。しかし 1 [mole·liter⁻¹] 以下では 1 次であり化学量論的次数と一致する。
- 3) フルフリリデンイミンからフロニトリルへの反応速度およびフルイミドメチルエステルへの反応速度はそれぞれ, イミン濃度の 1 次, 塩化第二銅の 1 次 に比例する。前者は反応液の塩基性の増大につれて速くなるが, 後者は塩基性の大小とは無関係である。
- 4) 塩化第二銅の酸化活性は反応時刻とともに劣化する。活性度の劣化式はフロニトリル生成反応とフルイミドメチルエステル生成反応では異なるが, これは両反応の反応機構, 触媒の作用機序などの相異によるものと考えられる。
- 5) k_1, k_2, k_{-2} は塩化第二銅およびナトリウムメチラートの影響を受ける。これらの影響をそれぞれ, (22), (25), (26) のように相関づけた。
- 6) 本反応の反応速度式は (6), (12), (23), (24) で与えられ, これらは反応装置設計の基礎式として十分利用できる。

実 験 の 部

試 薬 MeOH: 市販の一級品を使用。フルフラール: 市販の特級品を使用直前に減圧蒸留, bp 54° (10 mmHg)。CuCl₂·2H₂O: 市販の特級品を使用。なお市販の Na (一級) を MeOH に溶解して, NaOCH₃-MeOH 溶液を調整。NH₃, O₂: 市販のガスボンベを使用。

実験方法 装置は既報⁹⁾と同様。実験はすべて回分法で行なった。NaOCH₃, CuCl₂·2H₂O の一定量を含む NH₃-MeOH 溶液をあらかじめ O₂ で置換した反応器に入れ, 液の温度および循環ガスの O₂ 分圧が一定となったとき (通常 700 mmHg), フルフラール一定量を加えて反応を開始 (撹拌回転数: 1000 rpm)。以後一定時間ごとにサンプルを採取し, ただちに定量。なお CuCl₂·2H₂O を加えない場合は NaOCH₃ の一定量を含む NH₃-MeOH 溶液をあらかじめ N₂ で置換した反応器に入れ, フルフラール一定量を加えて実験した。

定量法 (i) フルフラール, フルフリリデンイミン, フロニトリル, フルイミドメチルエステルの定量には

柳本社製ガスクロマトグラフ GCG-550T 型を用いた (測定条件; カラム: 内径 3 mm, 長さ 2 m. 固定相: 1,2,3-tris(2-cyanoethoxy)propane, 20%. 担体: Neosorb NC 60—80 mesh. キャリヤーガス: He. カラム温度: 125°). なおフルフリリデンイミンは純品が得られないので, その感度を内部標準物質としたアニソールと同一としてその濃度を計算した.

(ii) NaOCH_3 および NH_3 の初濃度は実験開始直前, 1N H_2SO_4 で滴定.

(iii) H_2O 初濃度は実験開始直前, カールフィッシャー水分定量装置で定量.

反応生成物の検討 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.51 g, NaOCH_3 として 2.8 g を含む 2.4N NH_3 の MeOH 溶液 250 ml にフルフラール 13.7 g を加え, 約 30° で酸素ガスを循環通気させつつ 120 min 攪拌. O_2 吸収量 1.4 liter. 反応液を減圧下 20° で濃縮し, 残留物を absolute ether で溶出. Ether 留去後減圧下 (23 mmHg) 71° 以下での留分を分離. Fig. 1 のピーク 3, 4, 5 の混合物を得た. 留液を NaHSO_3 水溶液で処理して, ピーク 5 のフルフラールを除去し, ether 抽出. Na_2SO_4 で乾燥. Ether 留去. 残留液より, 島津製作所製 GC-1C 型ガスクロマトグラフを用い, ピーク 3 および 4 を分取 (条件; カラム: 内径 10 mm, 長さ 3.5 m. 固定相: PEG 20M, 20%. 担体: Celite 545 60—80 mesh. キャリヤーガス: N_2 . カラム温度: 110°). ピーク 3 に相当する物質は別法⁷⁾により合成したフロニトリルの IR と完全に一致. ピーク 4 に相当する物質は, 元素分析, Mass, UV, IR, NMR からフルイミドメチルエステルであることを確認. *Anal.* Calcd. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}$: C, 57.59; H, 5.64; N, 11.19. Found: C, 57.35; H, 5.79; N, 11.49. Mass Spectrum m/e : 125 (M^+), 94 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$), 67 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{NH})\text{OCH}_3$). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ $m\mu$: 250. IR cm^{-1} : $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 1660 (liquid film). NMR (CDCl_3) δ : 3.89 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); 6.44 (1H, q, $J_1=2$ cps, $J_2=3$ cps, $\text{C}_4\text{-H}$); 6.75 (1H, q, $J_1=1$ cps, $J_2=3$ cps, $\text{C}_3\text{-H}$); 7.13 (1H, b, NH); 7.47 (1H, q, $J_1=1$ cps, $J_2=2$ cps, $\text{C}_5\text{-H}$). 蒸留残渣を EtOH より再結. mp 115—116°. 別法¹⁵⁾により合成したヒドロフルアミド (mp 117°) と混融するも融点降下せず. なおフロニトリルとフルイミドメチルエステルの生成量 (ガスクロマトグラムより計算) の和は 0.061 mole で O_2 吸収量 1.4 liter (約 0.06 mole) と良く一致した. このことから他の酸化生成物は無視し得る. ごく微量のフランカルボン酸メチルエステル, Cannizzaro 反応によるフルフリールアルコールがガスクロマトグラム上に認められた.

数値積分法 京都大学計算センターの KDC-II を用い, Runge-Kutta 法により (6), (12), (23), (24) を数値積分した. 独立変数 t の増分: 1 min.

15) R. Schiff, *Chem. Ber.*, **10**, 1186 (1877).