報 文

ニトロトルオール類を主対象物としての
酸化反應に關する研究 (第Ⅲ~Ⅴ報)

Research on the Oxidation Chiefly about Nitro-toluene Derivatives. Ⅲ~Ⅴ.

小田良平・鶴田禎二・清水祥一

Ryohei Oda, Teiji Turuta and Shoichi Shimizu

(京都大學工學部工業化學教室)

第 1 表

被酸化物モノニトロトルオール 1.37g (0.01モル)
所要遊離酸素量 0.03 アトム

No.	9.76 % 硫酸 添加量		KMnO ₄		水 (cc)
	cc	モル数	モル数	g	
1	30	0.0540	0.0120	1.90	65
2	10	0.0180	0.0120	1.90	85
3	4	0.0072	0.0168	2.66	129
4	2	0.0036	0.0184	2.91	143.5
5	1.5	0.0027	0.0188	2.98	147.5
6	1	0.0018	0.0192	3.04	151
7	0.5	0.0009	0.0196	3.10	154.5
8	0	0	0.0200	3.16	158

第Ⅲ報 過マンガン酸カリによる酸化

モノニトロトルオールのアルカリ性 KMnO₄ 溶液による酸化に關しては、既に L. A. Bigelow の研究 (J. A. C. S., XLI, 1559 (1919)) がある。之によればアルカリの添加量が増すほど、オルソ並パラニトロトルオールのカルボン酸への酸化は促進されるに拘らず、メタのそれは却つて阻害されると云う事が判る。つまりこの場合は筆者等が第Ⅰ~Ⅱ報で報告した酸化され易さの順位 (p>m>o) は破れ、メタがオルソ、パラに對して特異性を示しているかの如く見えるのである。斯る現象は K₂Cr₂O₇ と KMnO₄ との反應性の相異に基くものであるか、又は反應溶液の pH によるものであるかを確かめようとして、先づ KMnO₄ 水溶液に硫酸を添加した場合について檢して見た。

元來 KMnO₄ は酸性溶液中と、中性若くはアルカリ性溶液中とでは、遊離すべき酸素の量に相異があることは周知の通りであつて、筆者等はこの點に着目して、反應系に添加した硫酸の量に應じて、化學量論的に被酸化物をカルボン酸に酸化するに必要な理論量の KMnO₄ を求め、且つこの KMnO₄ 水溶液の濃度が 2 % となるようにして (この場合勿論添加した NaOH 溶液の水の量をも考慮に入れる) 反應を行つた。反應溶液の處方を示せば第 1 表の如くである。

第 1 表に示した反應混合物の水溶液を、逆流冷却器の下に湯浴上で 90°C に加温し乍ら振とうを續ける。2 時間後フォルマリンで脱色して反應を中斷する。稀 NaOH 溶液を加えて少しくアルカリ性にし、烈しく振とうして水冷し、二酸化マンガンを濾別、これを 20 cc の水で洗い、濾液を濃縮、鹽酸で酸性として放冷すれば白色結

晶を析出する。之を濾別し少量の鹽酸で洗滌後、乾燥秤量之を生成カルボン酸の收量とした。斯くして得られた結果を第 2 表に示す。

第 1, 2 表から判る通り No. 2 では理論量の硫酸を用いてある。つまり反應が進むにつれて生成する KOH のために硫酸は次第に中和され反應の終點では丁度硫酸が完全に消費されて、反應溶液は中性となるに必要なだけの硫酸を添加した場合が No. 2 である。従つて No. 2 以下は反應が理論通り進むものとするれば、反應終點では何れもアルカリ性となるべき筈である。然し筆者等の行つた條件では反應は完全には進まず、反應中斷後、溶液がアルカリ性になつたものは No. 7 と No. 8 とだけであつた。

第 2 表

No	生 成 カ ル ボ ン 酸					
	オ ル ソ		メ タ		パ ラ	
	收 量 (g)	融 點 (°C)	收 量 (g)	融 點 (°C)	收 量 (g)	融 點 (°C)
1	0	—	0.13	134	0.28	235
2	0	—	0.13	134	0.26	232
3	0	—	0.16	138	0.39	230
4	0.27	139	0.33	137	0.63	231
5	0.40	144	0.50	137	0.77	235
6	0.60	138	0.68	130	0.87	225
7	0.75	138	0.71	137	0.96	234
8	0.88	142	0.65	134	1.12	232

扱第2表の結果を見ると、酸性溶液中では依然としてオルソが尤も酸化され難く、メタ之に次ぎ、パラが一番酸化され易い事が判る。つまり酸性溶液中ではモノニトロトルオールの KMnO_4 に対する挙動は、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ に対するそれと同じである。而し中性又はアルカリ性に向つてくると、オルソは急に酸化され易くなり初め、メタのオルソ、パラに対する特異性が表われて来る。筆者等は尙第2表と比較するため、Bigelow の行つたアルカリ性酸化についても一應調査して見た（このときにも矢張り水は KMnO_4 を2%となすだけの量を用いた）。結果は第3表の如く Bigelow の結果程判然とした所は

第 3 表

モノニトロトルオール 1.37g (0.01 モル), KMnO_4 3.16g (0.02 モル)

No.	IN NaOH 添加量 (cc)	生 成 カ ル ボ ン 酸					
		オ ル ソ		メ タ		パ ラ	
		收 量 (g)	融 點 (°C)	收 量 (g)	融 點 (°C)	收 量 (g)	融 點 (°C)
8	0	0.88	142	0.65	134	1.12	232
9	10	0.93	144	0.69	134	1.20	234
10	20	0.97	141	0.61	133	1.23	232

表われてはいないけれども、兎も角オルソ、パラに対するメタの特異性がアルカリの添加量と共に顕著になるとだけは判る。元來オルソ並にパラニトロトルオールの

メチル基は所謂活性メチルとして知られている。この活性化は主としてニトロ基のエレクトロメリー効果によるものと云われている。それ故上の中性又はアルカリ性酸化におけるニトロトルオールの挙動から次の事が推論される。つまりアルカリの添加はニトロ基のエレクトロメリー効果を促進すると云う事である。而らば斯くして活性化されたメチル基は何故酸化され易くなるのであろうか。この問題はモノニトロトルオール以外の活性メチル、メチレン化合物について上のような現象が認められるかどうか、又普通のメチルではどうなるか等についての實驗の結果を知つた上で考慮した方がより着實である。これらに關しては後報で述べる。

第Ⅲ報 活性メチル（メチレン） 化合物の酸化

モノニトロトルオールについて行つた研究（第3報）の結果、オルソ又はパラニトロトルオールはアルカリ性で酸化を受け易い事を指摘したが、筆者等は更にこの性質は活性メチル（メチレン）化合物に共通のものであるかどうかを確かめようとした。この場合モノニトロトルオールよりも、もつと強く活性化された化合物を選んで次の如く實驗を行つた。

1. 2,6-ジニトロトルオールの酸化

2,6-ジニトロトルオール 1.82g (0.01 モル), KMnO_4 3.16g (0.02 モル), 水は KMnO_4 を2%となすだけの量を用いて、第3報と殆んど同様にして反應を行つた。この場合アルカリを添加した反應溶液では KMnO_4 の脱色は可成り迅速に起る。そしてこの脱色の速さはアルカリの添加量が多い程早い。扱ジニトロトルオールは KMnO_4 脱色後アルカリ溶液中に加熱を續ける時には、ニトロ基が attack され茶褐色樹脂狀物に變化してゐるから、この點に留意して反應を行つた。つまり KMnO_4 が脱色すれば直ちに氷冷して未反應のジニトロトルオールを析出せしめ、素早く壓濾し、濾液を鹽酸で酸性にして濃縮する。但し第1表の No. 1 と No. 2 とは2時間て反應を中斷し（この時完全な脱色は起つていない）、フォルマリンで脱色して氷冷後上と同様に處理する。結果は第1表の通りである。

次に第1表の No. 1, 3 及び 4 を20分間湯浴上に加熱し、フォルマリンを添加して反應を中斷して、上と同様に處理し第2表の結果を得た。第1, 2表から判る通り、アルカリの添加によるカルボン酸の收量増加はモノニトロトルオール(o 又は p) よりも更に顯著になつてゐる。又 KMnO_4 脱色もアミカリ添加量と共に早く

第 1 表

No.	1N NaOH 添加量 (cc)	生成カルボン酸		KMnO ₄ 脱色 所要時間
		收量 (g)	融点 (°C)	
1	0	0.11	200	2 時間で 脱色しない
2	5	0.35	192	同上
3	10	0.52	193	50 分
4	15	0.50	193	30 分

第 2 表

No.	1N NaOH 添加量 (cc)	生成カルボン酸	
		收量 (g)	融点 (°C)
1	0	0.03	194
3	10	0.16	195
4	15	0.28	195

なる事が判る。

2. α-ピコリンの酸化

α-ピコリン 2.5g を第 3 表 A 溶液と共に、逆流冷却器の下に振とうし乍ら湯浴上で 90°C に加熱する。1 時間後更に B 液を加えて尚 2 時間加熱を續けてから、フォルマリンで反應を中斷し、MnO₂ を濾過、沈澱を水 20cc で洗い、濾液を濃縮し、硫酸で少しく酸性側に中和し、冷却後硫酸鹽の結晶を濾別し、その濾液に硫酸銅の飽和溶液を加えて 1 夜放置後、析出するピコリン酸の銅鹽を濾別し風乾する。この銅鹽は 2 分子の結晶水を含んでいる。それ故上の結晶は weight constant になるまで風乾を續けた。結果は第 3 表の通りである。即ち α-ピコ

第 3 表

No.	A KMnO ₄ :4.5g		B KMnO ₄ :4.5g		合 計		銅鹽 收量 (g)
	1N NaOH 添加量 (cc)	水 (cc)	1N NaOH 添加量 (cc)	水 (cc)	1N NaOH 添加量 (cc)	水 (cc)	
1	0	112.5	0	25	0	137.5	0.19
2	8	104.5	2	23	10	127.5	0.63
3*	12.5	100	2.5	22.5	15	122.5	0.92
4	16	96.5	4	21	20	117.5	1.16

(*No. 3 は本表記載の数字の 2 倍量で反應を行った)

リンもこの活性メチル基は添加したアルカリの量が増加するにつれて、カルボン酸に酸化され易い事が判然と分る。こゝに注意すべきはピコリン酸は更に酸化されて脱炭酸をうけピリヂンになると云う事實である。筆者等の行つた實驗條件では、このピリヂンが生成したとしてもつかめない。而し脱炭酸はアルカリの存在に於て特に起り易いことを思い合わすならば、第 3 表の銅鹽の收量増加は α-ピコリンの酸化され易さと平行していると思ふのである。

3. チクロヘキサノンの酸化

チクロヘキサノンのカーボニル基の隣りのメチレン基は活性であるとして知られている。筆者等はこれを第 4 表に示す反應溶液で酸化した。室温 (29~30°) にてアルカリ性 KMnO₄ 水溶液にチクロヘキサノンを一度に

第 4 表

チクロヘキサノン 1.96g (0.02 モル) KMnO ₄ 6.32g (0.04 モル)				
No.	1N NaOH 添加量 (cc)	水 (cc)	アデピン酸	
			收量 (g)	融点 (°C)
1	0	126.4	0	—
2	2	124.4	微	—
3	4	122.4	0.28	138
4	6	120.4	0.61	149
5	8	118.4	0.75	150
6	10	116.4	1.08	149

加え、はげしく振とうする。脱色は No. 6 最も早く、No. 1 では殆んど KMnO₄ の色は變らない。正確に 10 分間振とうを續けて後フォルマリンを加えて反應を中斷し、常法により處理して、生成カルボン酸たるアデピン酸の結晶をうる。之を乾燥秤量して收量とする。結果は第 4 表に示す通り、矢張りこの際もアルカリ添加量が増せばアデピン酸の收量も上る事が認められる。

以上の實驗事實から活性メチル、メチレン基はアルカリの存在において酸化され易いと云う事が判然とするのである。

第 V 報

ニトロトルオールの酸化反應に關する一連の研究において、所謂活性メチル、メチレン化合物はアルカリ添加量の増加によつて、生成カルボン酸の收量を増大せしめる事を指摘した。而し筆者等がこゝに着目している酸化

生成物はカルボン酸であるから、反応溶液がアルカリ性であれば、ニトロトルオールと KMnO_4 との接触面に生成したカルボン酸は溶解し去り、未反応ニトロトルオールの表面が常に新しく KMnO_4 と接觸し、酸化は smooth に進み、カルボン酸の収量も増大するであろうと云う事は合理的に考えられる事柄である。つまり斯く考えるならば被酸化物が特に活性メチル、メチレン化合物でなくても、アルカリを添加すればカルボン酸への酸化は促進されるようにも思われるのである。けれども第Ⅲ報で見た通り、メタニトロトルオールはアルカリ性酸化の際、別にカルボン酸収量の増加を示さない。この事は活性メチル、メチレン化合物以外ではアルカリの添加がそれ程影響しない事を示すものである。而らば全然置換基を持たないトルオール、更にニトロ基と正反対のエレクトロメリー効果を有するクロトルオール等は、アルカリの添加に對して如何なる挙動をとるであろうか。

1. トルオールの酸化

トルオール 1.38g (0.015 モル), KMnO_4 4.74g (0.03 モル), 水は KMnO_4 を 2 % とすだけの量を用いた。反応の方法は第Ⅲ報記載のそれと全く同様に行い、第 1 表の如き結果を得た。

第 1 表

No.	IN NaOH 添 加 量 (cc)	生成カルボン酸	
		収 量 (g)	融 點 (°C)
1	0	1.19	120
2	5	1.13	121
3	10	1.14	120
4	15	1.16	116

第 2 表

No.	IN NaOH 添 加 量 (cc)	生成カルボン酸	
		収 量 (g)	融 點 (°C)
1	0	0.41	130
2	10	0.38	129
3	20	0.35	126

第 1 表から判る通り、この場合アルカリの添加は殆んど影響がない事が認められる。

2. オルソクロトルオールの酸化

オルソクロトルオール 1.27g (0.01 モル), KMnO_4

3.16g (0.02 モル), 水は上と同じく KMnO_4 を 2 % 溶液となすだけの量を用い、同様に反応を行つた。結果を第 2 表に示す。斯の如くこの場合にはアルカリの添加によつて収量は幾分下るかの如く見えるのである。

總 括

筆者等が本研究第Ⅲ～Ⅴ報で認めた一連の結果から、アルカリ性酸化におけるカルボン酸収量の増大は、活性メチル、メチレン化合物の顯著な一性質であると結論づけられ得る。元來活性メチル(メチレン)基のプロトン放出はアルカリ溶液中では著しく促進される。更にニトロ基、カーボニル基等の activating group のエレクトロメリー効果もアルカリの添加によつて顯著になる。その結果アルカリ性溶液では活性メチレン基は次の如き形になり易いであろう。

斯くの如く labil にされたメチレン基の C 原子の電子は求電子的試薬たる酸化剤、云わば $\oplus$ 性質を持つた酸素に attack され易くなつたと見做れるのである。ニトロ基はその求電子的な性質の故にそれが導入された化合物の酸化に對する抵抗性を増す。一方上の如くエレクトロメリー効果によりオルソ、パラ位のメチル基を活性化する。この 2 つの拮抗作用は重り合つているのであつて若しも酸化を酸性で行う場合には、エレクトロメリー効果又はメチル基のプロトン放出は妨害され、酸化は主として酸化剤の絶對的の強度にのみ影響され、メタはオルソ又はパラニトロトルオールに對し何等の特異性を示さないが、アルカリ性になると共に上の効果が表われ、且メチル基のプロトン放出の容易さと相俟つて、活性メチル(メチレン)基の酸化に對する特異性が顯著になるものと考えられるのである。

(昭和 22 年 11 月 21 日受理)