

硝酸のニトロ化および酸化作用に関する研究 (第1報)

トルエンの環ニトロ化側鎖ニトロ化および側鎖酸化

難波桂芳・吉田忠雄・鈴木康之*

1. 緒 言

硝酸はある条件下ではニトロ化剤として用いられ、他方異った条件下では酸化剤として用いられている。この両者の一方を目的とする場合は他方は副反応となり、目的物収率低下の1原因となる。酸化とニトロ化との間の関係を知るることによって目的とする反応をより有利に行なうことができると考えたので、両者共に起り得る条件下で実験を行ない、ニトロ化および酸化におよぼす反応変数 (Process Variables) の影響を調べた。

当報告では基質としてトルエンを選び、硝酸による芳香族環と脂肪族側鎖とのニトロ化および側鎖の酸化の間の関係を検討した。トルエンは最も簡単な脂肪族グループと芳香族グループを各1個含み、環ニトロ化、側鎖ニトロ化および側鎖酸化が比較的容易に起る。トルエンに硝酸が作用して起りうる反応として次のものが挙げられる。

- 1) ベンゼン環のニトロ化¹⁾
- 2) 側鎖メチル基のニトロ化^{2,3,4,5,6)}
- 3) 側鎖メチル基の硝酸エステル化、亜硝酸エステル化^{3,6)}
- 4) 側鎖メチル基の酸化⁷⁾
- 5) ベンゼン環の酸化⁸⁾
- 6) 炭素-炭素結合の開裂を伴う酸化、ニトロ化^{9,10,11)}
- 7) その他の2次的反応。

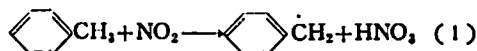
これらの中、主として 1), 2), 4) について検討した。

この3種の反応は、硝酸または硝酸から誘導される活性試薬のベンゼン環に対する攻撃(芳香族ニトロ化)とメチル基に対する攻撃(脂肪族ニトロ化と酸化)に分類して考えることができる。芳香族化合物液相ニトロ化の機構は Ingold, Hughes ら¹²⁾ によって確立され、それに続く人々によって増々精緻化されてきている。一方、脂肪族ニトロ化の機構は尚不明確な点が数多く残されている¹³⁾。

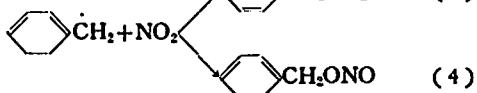
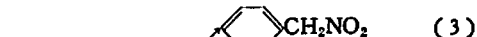
トルエン側鎖のニトロ化は先づ Kononov^{2,3)} によって行なわれ、反応条件の側鎖モノニトロ化物(フェニ

ルニトロメタン)の収率に及ぼす効果等がかなり詳しく論じられた。その後 Titov ら^{6,7,14,15)} はこの反応を精力的に研究し、脂肪族液相ニトロ化における分子ラジカル反応説を提出した。脂肪族液相ニトロ化の過程中にはニトロ化中心にラジカルが存在するであろうことが Shechter¹⁶⁾ らの不斉ニトロ化実験で確かめられた。

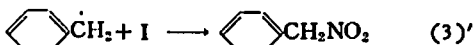
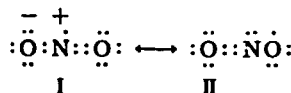
Titov によればトルエン側鎖攻撃の活性試薬はラジカル性の二酸化窒素分子 NO₂ であり、初期素反応は NO₂ によるメチル基からの水素引き抜き反応である。



生成したベンジルラジカルはラジカル性の NO, NO₂ と反応してニトロソ化合物、ニトロ化合物、亜硝酸エステルを生成する。



Bachman ら²⁸⁾ は (3), (4) について NO₂ ラジカルの共鳴構造と次の関係があるとしている。



Titov はこの外に他の反応試薬成分との次の相互作用も存在するとしている。

- a) $\text{R}\cdot + \text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{RONO} + \text{NO}_2$
- b) $\text{R}\cdot + \text{N}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{RNO} + \text{NO}_2$
- c) $\text{R}\cdot + \text{N}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{RONO} + \text{NO}$
- d) $\text{R}\cdot + \text{N}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{RNO}_2 + \text{NO}$
- e) $\text{R}\cdot + \text{HONO}_2 \longrightarrow \text{ROH} + \text{NO}_2$

さらに、分子ラジカル反応の根拠として反応速度は a) 反応媒体の極性、b) 強酸の添加¹⁷⁾ によってあまり影響を受けないという事実を挙げている。

昭和38年9月21日受理
* 東京大学工学部燃料工学科 東京都文京区

筆者らは稀薄な硫硝酸領域で脂肪族ニトロ化と芳香族ニトロ化とが、また脂肪族ニトロ化と酸化とがどのような関係にあるかを半定量的に調べることから実験を進めた。

2. 実験

2-1 実験法

実験は次の3方法で行なった。1) 攪拌下での実験。200~2,000ml の4つ口フラスコにすり合わせシールの攪拌器、温度計、還流コンデンサー、滴下ロートをつけて、これを湯浴上にセットする。フラスコ中に所要量のトルエンを入れ、攪拌下で加熱して所定温度に達してから、5~10min. で所要量の硝酸または混酸を滴下ロートから仕込んだ。一定時間後に反応混合物を氷上に注いで数回水洗してから反応生成物をガスクロマトグラフで分析した。時間的経過をみる実験では一定時間毎に分析試料をピペットで採り水洗後上と同様に分析した。2) 静置下での実験。30~500ml の2口フラスコに還流コンデンサーと温度計とをつけ湯浴上にセットし、これに所要量のトルエン、次いで硝酸または混酸を加えて、所定温度で一定時間反応させた。3) アンブル中での実験。約7ml のアンブルにトルエンと硝酸を入れ、湯浴中に浸して所定温度で一定時間反応させた。

2-2 分析法

分析は主としてガスクロマトグラフを用いて行なった。酸化とニトロ化の併発する条件下でのトルエンと硝酸との反応で生成する物質の中、ガスクロを用いて類似条件で分析可能な次の化合物の分析を行なった。

すなわち、未反応トルエン、*o*-ニトロトルエン、*m*-ニトロトルエン、*p*-ニトロトルエン、フェニルニトロメタン、ベンズアルデヒド、安息香酸、ベンジル・アルコールである。この外硝酸単独で反応を行なった場合は *o*-ニトロトルエンに対応する位置に帰属不明の物質(I)のピークが見られる。(I)はフェニルニトロメタンと同程度に不安定で、170°C で2m のPEG-6000 カラムを用いるとカラム内で分解し(I)のピークは見られず、0.5m の同じカラムを用いた時に(I)のピークが現れる。また一般に反応率の高い領域では帰属不明の物質(II)のピークがジアゾメタンを加えない場合に安息香酸メチルに対応する位置に見られる。

類似分析条件でのガスクロ分析が困難であり、また当反応条件下では小量生成物と見られるポリニトロトルエン、フェニルポリニトロメタン、フェニルニトロソメタン、硝酸ベンジル、ニトロクレゾール類、蒽酸、CO、CO₂、重縮合生成物等は別に検討することとした。以上の分析に用いたガスクロの条件は Table 1 に示した。

この分析法では反応率の低い場合多量の試料を注入せねばならず、このためトルエンのファクターは一定値を示さない。したがって、トルエンだけについてはピーク面積とファクターとの関係を示す検量線を作成して用いた。試料の注入量が多いとトルエンの定量誤差はやや大きくなり、またトルエン・ピークのテーリングの為にベンズアルデヒド面積の測定もやや困難になる。ベンジルアルコールの保持時間は *m*-ニトロ

Table 1. Gas Chromatographic Analysis for Nitration and Oxidation Products of Toluene.
Instrument: Yanagimoto GCG-3D; Stationary Phase: PEG-6000 (30%); Carrier Gas: He; Column Temp.: 170°C; Chart Speed: 10mm/min except for Toluene (40mm/min)

Products	Column	Flow Rate	Retention Time	Factor
Toluene	2.0 m	120ml/min	0.3min	0.89-1.40
Benzaldehyde			4.5min	1.00
<i>o</i> -Nitrotoluene			11.3min	1.10
<i>m</i> -Nitrotoluene			13.9min	1.10
<i>p</i> -Nitrotoluene			16.8min	1.10
Benzyl alcohol			13.9min	1.10
Unknown (II)			6.3min	
Benzaldehyde	2.0 m	120ml/min	4.5min	1.00
Methyl benzoate			6.3min	0.85 (as BzOH)
Benzaldehyde	0.5 m	60ml/min	1.8min	1.00
Phenylnitromethane			10.4min	1.10
Unknown (I)			11.0min	

Table 2 Nitration and Oxidation of Toluene in Sulfuric-Nitric

Run		26	21	23	16	22
Mixed Acid Composition (Wt. %)	HNO ₃	20	30	40	50	10
	H ₂ SO ₄	0	0	0	0	10
	H ₂ O	80	70	60	50	80
Reaction Time	hrs.	18.0	5.0	5.0	4.0	7.0
Yield	g/g	68.0/85.8	75.0/85.8	84.0/85.8	83.0/85.8	82.2/85.8
Toluene	Wt. %	99.5	96.7	95.0	89.8	99.8
Benzyl alcohol	Wt. %	0.099	0.078	0.181	0.138	0.019
	Select.	-	2.3	4.2	1.7	12.0
Benzaldehyde	Wt. %	0.113	0.71	1.06	1.35	0.045
	Select.	-	20.9	25.0	17.0	31.6
Benzoic acid	Wt. %	-	0.21	0.43	0.62	-
	Select.	-	6.6	8.8	6.8	-
Phenylnitromethane	Wt. %	0.184	1.96	2.90	6.01	0.102
	Select.	-	55.4	53.1	58.7	55.4
<i>o</i> -Nitrotoluene	Wt. %	-	0.185	0.316	0.983	-
	Select.	-	5.2	5.8	9.6	-
<i>m</i> -Nitrotoluene	Wt. %	-	0.016	0.024	0.080	-
	Select.	-	0.47	0.45	0.78	-
<i>p</i> -Nitrotoluene	Wt. %	-	0.127	0.142	0.536	-
	Select.	-	3.6	2.6	5.2	-
Unknown (I)	Wt. %	0.094	-	-	-	-
Unknown (II)	Wt. %	-	-	-	0.045	-
Nitrotoluenes	Wt. %	-	0.33	0.48	1.60	-
	Select.	-	9.3	8.9	15.6	-
Alpha Substituted Products	Wt. %	0.49	2.96	4.57	88.12	0.17
	Select.	100.0	90.7	91.1	84.4	100.0

Run		9	1	4	6
Mixed Acid Composition (Wt. %)	HNO ₃	10	20	30	40
	H ₂ SO ₄	30	30	30	30
	H ₂ O	60	50	40	30
Reaction Time	hrs.	7.0	22.0	1.0	1.0
Yield	g/g	85.0/85.8	84.5/85.8	-	90.0/85.8
Toluene	Wt. %	85.7	89.8	85.9	76.8
Benzyl alcohol	Wt. %	0.12	0.33	0.39	0.42
	Select.	1.0	3.9	3.4	2.3
Benzaldehyde	Wt. %	1.71	21.8	1.56	1.43
	Select.	15.0	26.0	13.7	7.8
Benzoic acid	Wt. %	0.56	0.75	0.18	0.25
	Select.	4.3	7.7	1.4	1.2
Phenylnitromethane	Wt. %	11.0	2.43	5.53	6.95
	Select.	74.6	22.5	37.7	29.4
<i>o</i> -Nitrotoluene	Wt. %	0.41	2.68	3.63	8.02
	Select.	2.8	24.8	24.7	33.9
<i>m</i> -Nitrotoluene	Wt. %	0.04	0.17	0.27	0.70
	Select.	0.27	1.6	1.8	3.0
<i>p</i> -Nitrotoluene	Wt. %	0.30	1.46	2.54	5.29
	Select.	2.0	13.5	17.3	22.4
Unknown (I)	Wt. %	-	-	-	-
Unknown (II)	Wt. %	0.12	0.26	0.03	0.09
Nitrotoluenes	Wt. %	0.75	4.31	6.44	14.01
	Select.	5.1	39.9	43.8	59.3
Alpha Substituted Products	Wt. %	13.4	5.69	7.66	9.05
	Select.	94.9	60.1	56.2	40.7

Mixed Acids at 90°C (Toluene/HNO₃=3.0mole/mole)

27	24	12	18	11	2	13
20	30	50	10	20	40	50
10	10	10	20	20	20	20
70	60	40	70	60	40	30
6.5	5.0	2.0	7.0	5.0	2.0	1.0
86.0/85.8	86.0/85.8	85.0/85.8	-	-	87.0/85.8	87.0/85.8
96.8	94.8	88.5	96.8	91.6	80.1	82.3
0.068	0.169	0.075	0.03	0.10	0.25	0.116
2.3	3.8	0.83	0.95	1.4	1.6	0.8
0.674	1.11	1.26	0.79	1.22	1.87	1.18
23.5	25.2	13.9	25.1	17.8	12.4	8.4
0.148	0.247	0.17	0.28	0.28	0.27	0.20
4.5	5.4	1.6	7.7	3.5	1.6	1.2
2.49	2.90	3.96	2.63	6.58	2.52	3.18
67.1	51.1	33.7	64.6	74.3	12.9	17.5
0.062	0.500	3.50	0.06	0.18	8.28	7.64
1.7	8.0	29.9	1.5	2.0	42.6	44.1
0.005	0.041	0.29	-	0.013	0.68	0.65
0.12	0.73	2.47	-	0.14	3.5	3.6
0.033	0.285	2.07	-	0.068	4.97	4.76
0.89	5.0	17.6	-	0.78	25.6	26.3
-	-	-	-	-	0.07	-
-	-	-	-	0.08	-	-
0.10	0.83	5.86	0.06	0.26	13.93	13.05
2.71	13.7	50.0	1.5	2.9	71.7	71.0
3.39	4.45	5.47	3.78	8.18	4.91	4.68
97.3	86.3	50.0	98.5	97.1	28.3	29.0

17	8	3	5	7	15	14
50	10	20	30	40	20	10
30	40	40	40	40	50	50
20	50	40	30	20	30	40
1.0	7.0	2.0	1.0	1.0	2.0	2.0
92.0/85.8	87.0/85.8	-	89.0/85.8	93.0/85.8	89.0/85.8	87.0/85.8
74.8	84.6	69.0	85.2	67.2	71.8	76.3
0.07	0.014	0.38	0.06	-	-	0.02
0.35	0.11	1.5	0.42	-	-	0.1
1.16	1.40	1.86	1.54	0.80	0.90	0.92
5.8	11.3	7.6	11.1	2.7	4.1	5.0
0.13	0.45	0.46	0.19	0.09	0.10	0.20
0.57	3.2	1.6	1.2	0.3	0.4	0.94
4.11	9.31	8.47	3.89	1.45	3.02	4.54
16.0	59.0	26.7	21.8	4.4	10.6	18.9
11.2	2.53	10.98	6.79	17.79	14.26	10.2
43.6	16.1	34.6	38.0	53.9	50.0	42.1
0.99	0.21	0.99	0.58	1.47	1.20	0.94
3.9	1.3	3.1	3.2	4.5	4.2	3.9
7.64	1.38	7.80	4.32	11.24	8.74	6.91
29.8	8.8	24.6	24.2	34.2	30.7	28.9
-	-	-	-	-	-	-
-	0.10	0.18	-	-	-	-
19.85	14.12	19.77	11.69	30.5	24.18	18.05
77.3	26.2	62.3	65.4	92.6	84.9	74.9
5.47	11.17	11.17	5.68	2.34	4.02	5.68
22.7	73.8	37.7	34.6	7.4	15.1	25.1

ルエンのそれとほぼ同じであり、それぞれの分離定量はできない。しかし、硝酸または硫酸混酸を用いた90℃でのトルエンのニトロ化では、Holleman¹⁸⁾、Jones¹⁹⁾およびKobe²⁰⁾のデータから*m*-ニトロトルエンの全ニトロトルエン中の含量は5.0%程度と推定されるので、これを用いて*m*-ニトロトルエン、ベンジルアルコールの生成量を推定した。ベンジルアルコールのファクターは便宜上ニトロトルエンと同じ値を用いたので絶対値はそれ程正確なものではなく、相対的な値として論議すべきものである。

安息香酸はそのままではベンズアルデヒドやニトロトルエンと同じガスクロの条件で分析できない。しかしこれをメチルエステルとするとベンズアルデヒドのすぐ後にピークが現れて分析可能となる。McKny²¹⁾の方法で調製したジアゾメタンのエーテル溶液を試料に加え、安息香酸メチルとして分析した。この場合エーテルによつて試料が希釈されるので、エーテルを相当量蒸発させてから分析した。この際かなりのトルエンと僅かなベンズアルデヒド、安息香酸メチルも蒸発するが、ベンズアルデヒド (b. p. 178℃) と安息香酸メチル (b. p. 199.5℃) との比は殆んど変わらないので問題はない。

フェニルニトロメタンはかなり不安定なのでガスクロに依る分析には注意を要する。ガスクロ条件として170℃で2mのPEG-6000カラムを用いると殆んどフェニルニトロメタンがカラム内で分解する。またカラムが古くなつて内部に高沸点ニトロ化合物が蓄積するとフェニルニトロメタンの分解を促進する。同じ条件でカラムの長さを0.5mとすると殆んど分解なしにフェニルニトロメタンを分析することができた。

結果の表示には次の諸量を用いた。

収率 (Yield)

$$= \frac{\text{洗浄後生成物の重量 (g)}}{\text{仕込んだトルエンの重量 (g)}} \quad (\text{g/g})$$

生成物成分の重量 (%)

$$= \frac{\text{特定成分 (g)} \times 100}{\text{分析された全成分 (g)}} \quad (\text{wt. \%})$$

成分選択率 (Selectivity)

$$= \frac{\text{特定成分 (mole)} \times 100}{\text{分析された特定グループの全成分 (mole)}} \quad (\text{mole \%})$$

生成速度

$$= \frac{\text{生成物成分の重量 (\%)}}{\text{反応時間}} \quad (\text{wt. \% / hr.})$$

3. 結果と考察

3-1 硫酸混酸組成の効果

トルエン/HNO₃ モル比と3/1に選び、中程度の攪拌下、90℃で硝酸-硫酸-水の割合を変化させて反応

を行なわせた。反応時間を一定とした方が結果の考察には有利であるが、広い範囲の混酸組成について測定可能に結果を得るために反応時間は反応の難易によつて1~18hr.を選んだ。実験結果はTable 2に示した。

当反応は異なつた活性試薬によるベンゼン環攻撃とメチル基攻撃という並列反応と、メチル基におけるニトロ化と亜硝酸エステル化その他の並列反応が先づ起り、続いて2次的な酸化反応が逐次的に起る複雑な組合せである。したがつて生成物各成分と混酸組成とを簡単に関係づけることは困難である。しかし、ベンゼン環のニトロ化とメチル基における反応とはそれぞれ独立に起ると考えられるので、先づ環の反応性とメチル基の反応性とを比較した。

反応温度 90℃、トルエン/HNO₃ モル比 3/1 で1~18hr. 反応させた場合の環置換ニトロトルエンの等選択率曲線を、重量%で表わした HNO₃-H₂SO₄-H₂O 系三角図表上に描いたのが Fig. 1 である。これをモル%で表わした三角図表上に描いたのが Fig. 2 である。

この図は原料混酸組成とニトロトルエン選択率との関係を表わしたもので作用状態の混酸組成との関係ではない。しかしこれらの図から作用状態での混酸組成とニトロトルエン選択率との大体的関係を推定することができる。作用状態の混酸に対する等選択率曲線は一般に等硫酸線(硝化線)にほぼ平行に下方に移動するが、この傾向は硫酸および硝酸の濃度が増す程著しくなる。

この図から明らかなように混酸中の水含量が増すと環のニトロ化に較べてメチル基の反応が支配的となる。この反応条件下では水含量が80wt. %以上になると環ニトロ化は実質的には起らず、硝酸は側鎖メチル基とのみ反応することを示している。

しかし、環とメチル基の硝酸との反応性の比は一義的に水分の影響を受けるわけではなく、硝酸と硫酸との割合の影響を受ける。硫酸濃度の低い領域で曲線が立っているのは、特に水分のそれ程多くない場合に硫酸の添加によつて環ニトロ化が著るしく促進され、メチル基の反応はそれ程促進されないことを示している。

後で示すように生成物中のニトロトルエンとメチル基反応生成物とは低反応率領域では時間と共にほぼ直線的に増大する。しかし反応率が増加すると各生成物増加の速度は減少する。生成速度の近似的尺度として特定成分の重量%/反応時間 (wt. %/hr.) をとり、Fig. 1, 2 と同様に等生成速度曲線を描いたのが Fig. 3, 4 である。トルエンの反応率の低い場合は反応速

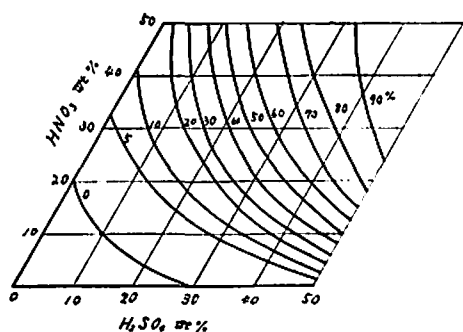


Fig. 1 Reaction of toluene in dilute nitric-sulfuric mixed acid; Effect of acid composition (wt. %) on selectivity of nitrotoluenes. Conditions: 90°C; Reaction time=1.0–18.0 hrs.; Toluene/HNO₃=3.0

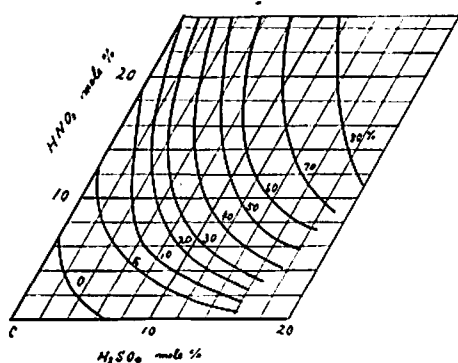


Fig. 2 Reaction of toluene in dilute nitric-sulfuric mixed acid; Effect of acid composition (wt. %) on selectivity of nitrotoluenes. Condition: 90°C; Reaction time=1.0–18.0 hrs.; Toluene/HNO₃=3.0 mole/mole

度をよく表わすが反応率の高い場合は内容が複雑となる。

Fig. 4 からわかるように、Markovnikov¹⁷⁾ の知見と異りメチル基と硝酸との反応は硫酸（強酸）の添加によつてかなりの程度促進される。またメチル基反応生成物中の 50~70% がフェニルニトロメタンで、この割合は混酸組成の変動によつて有意差が認められないので、フェニルニトロメタンの生成速度も硫酸の添加によつて増すとしてよい。

一方環ニトロ化は硫酸の添加によつて更に著しく促進される。たとえば、硝酸濃度が16モル%の場合、硫酸を含まない酸と10モル%の硫酸を含む混酸を用いた時の生成速度を比較すると、メチル基反応の速度は約2倍になるのに対して環ニトロ化の速度は約10倍になる。

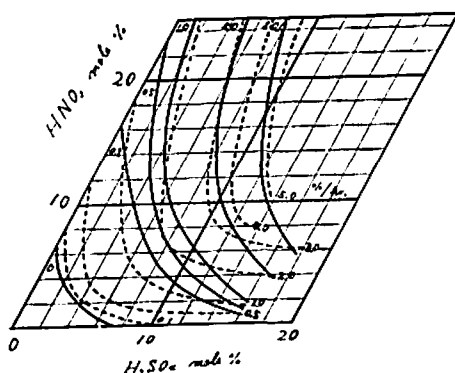


Fig. 3 Reaction of toluene in dilute nitric-sulfuric mixed acid; Effect of acid composition (wt. %) on rate of formation of reaction products. Conditions: 90°C; Reaction time=1.0–18.0 hrs.; Toluene/HNO₃=3.0 mole/mole
— Rate of formation of nitrotoluenes (%/hr.)
---- Rate of formation of reaction products of side chain (%/hr.)

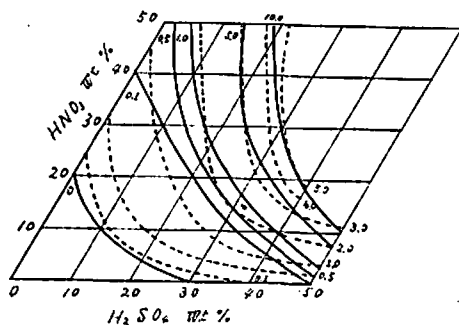
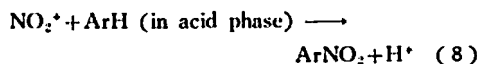
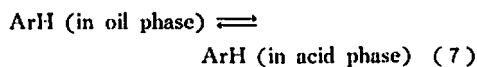
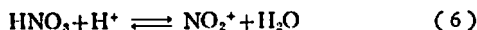
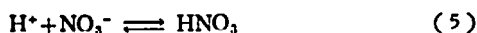


Fig. 4 Reaction of toluene in dilute nitric-sulfuric mixed acid; Effect of acid composition (mole %) on rate of formation of reaction products. Conditions: 90°C; Reaction time=1.0–18.0 hrs.; Toluene/HNO₃=3.0 mole/mole
— Rate of formation of nitrotoluenes (%/hr.)
---- Rate of formation of reaction products of side chain (%/hr.)

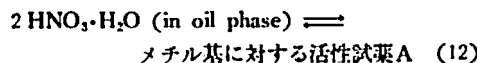
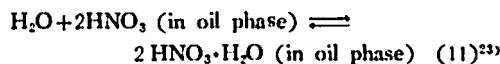
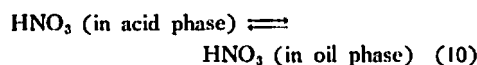
またメチル基反応生成物、あるいはフェニルニトロメタンの有利な生成域——選択率および生成速度の共に比較的大きなところ——は稀硝酸中ではなく稀硫酸混酸中にあることがわかる。

当実験条件下でのベンゼン環に対する活性ニトロ化試薬は何であるか実証されていないが、Bunton ら²²⁾によれば濃酸中と同様にニトロニウム・イオン(NO₂⁺)とみられる。この場合は以下の過程を経て環ニトロ化がおこる。



上式中の (5), (6) 式の平衡によつて環ニトロ化速度におよぼす硫酸の效果は説明できる。

側鎖メチル基の反応の律速はメチル基から水素引き反応とすれば、次の反応が進行すると考えられる。



上式中 (9) の平衡の移動によつて側鎖メチル基に対する硫酸添加の效果が説明できる。環ニトロ化と側鎖反応に対する硫酸添加效果の差異は平衡 (6) によるものと思われる。

脂肪族-芳香族系炭化水素の脂肪族側鎖は常圧で容易に硝酸によるニトロ化および酸化を受けるが、芳香族環を含まないパラフィン類は常圧で 100°C 以下のニトロ化は困難である。たとえばシクロヘキサンを 70~75°C で $HNO_3:H_2SO_4:H_2O=20:20:60$ (重量比) の混酸中で 30hr. 程度反応させてもニトロシクロヘキサンは痕跡程度しか生成しなかつた²⁴⁾。この差異は反応にあずかる C-H 結合の解離エネルギー²⁵⁾の差によるだけでなく、同じ量、組成の硝酸を用いた時の硝酸の油相中への溶解量がトルエンの場合はシクロヘキサンの場合の約 70 倍に達する²³⁾という差によるものであろう。

3-2 反応時間の効果

トルエンの側鎖メチル基と硝酸との反応は複合反応なので時間経過に伴う成分分布の変化は重要である。3 種の組成の酸を用い、トルエン/ $HNO_3=3/1$ (モル/モル), 90°C の条件で実験を行なつた。用いた酸組成は $HNO_3:H_2SO_4:H_2O$ のモル比がそれぞれ 6.7:0.0:93.3 (アンブル中、静置), 4.2:8.0:87.8 (開放容器中、強力攪拌) および 4.0:12.0:84.0 (開放容器中、強力攪拌) である。実験結果は Fig. 5, 6, 7, 8, 9, 10 に示した。

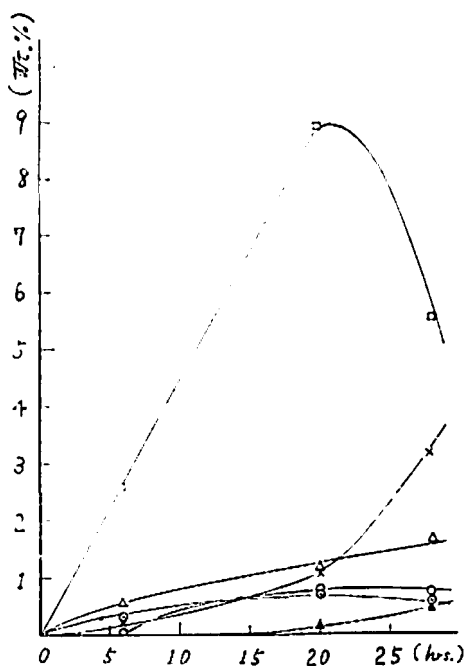


Fig. 5 Effect of reaction time on the composition of the reaction products of toluene with nitric acid (6.7mole%). Conditions: 90°C; In amples; Toluene/ $HNO_3=3.0$ mole/mole;

- Benzyl alcohol △ Benzaldehyde
- Phenyl nitromethane × Benzoic acid
- Nitrotoluenes ○ Unknown (I)
- △ Unknown (II)

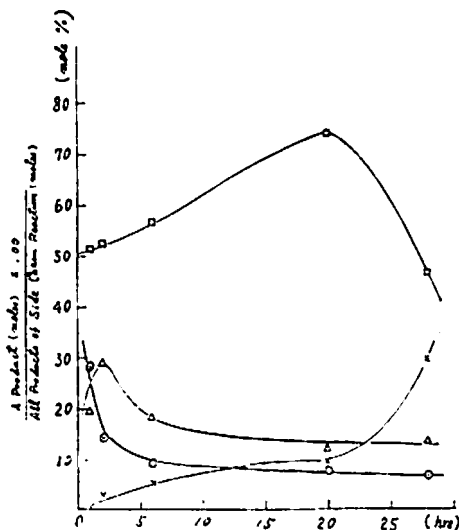


Fig. 6 Selectivity-reaction time curve for the reaction products of side chain. Conditions: Same as in Fig. 5

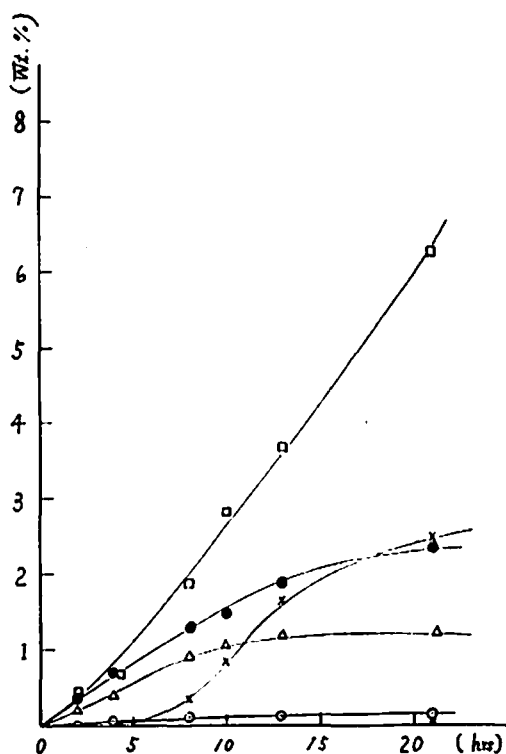


Fig. 7 Effect of reaction time on the composition of the reaction products of toluene with mixed acid ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=4.2:8.0:87.8$, mole ratio). Conditions: 90°C ; with vigorous agitation in open vessel; Toluene/ $\text{HNO}_3=3.0$ mole/mole

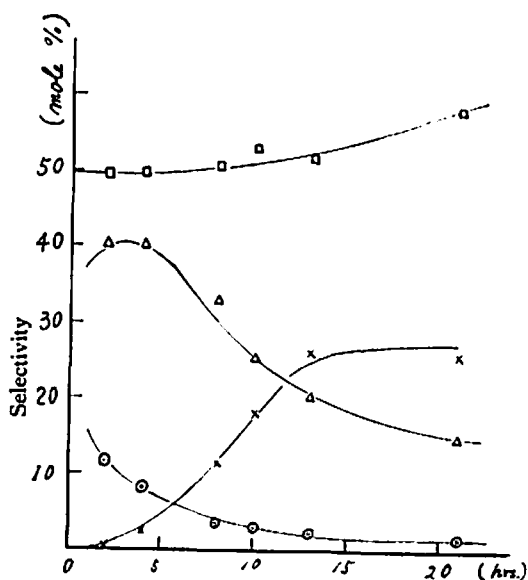


Fig. 8 Selectivity-reaction time curves for the reaction products of the side chain of toluene. Conditions: Same as in Fig. 7.

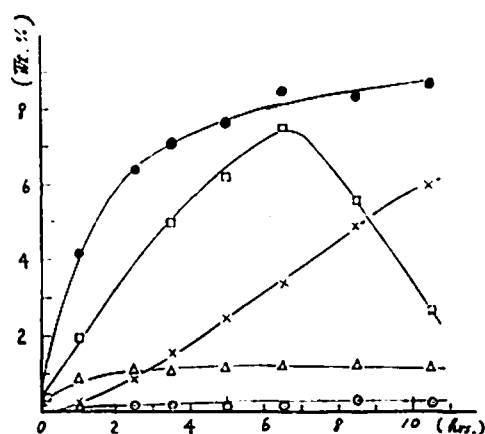


Fig. 9 Effect of reaction time on the composition of the reaction products of toluene with (mixed acid ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=4.0:12.0:84.0$, molar ratio). Conditions: Same as in Fig. 7, except for the acid composition

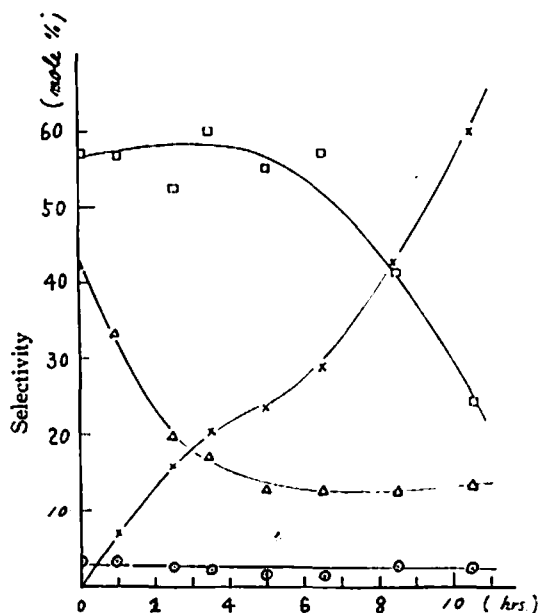


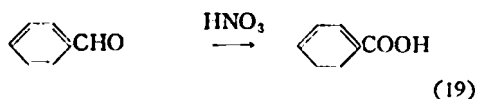
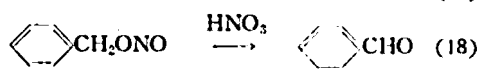
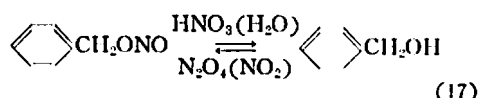
Fig. 10 Selectivity-reaction time curves for reaction products of the side chain of toluene. Conditions: Same as in Fig. 9.

これらの図から実験的事実として次のことを挙げる
ことができる。1) フェニルニトロメタンは時間と共にほぼ直線的に増加し、最大値付近で増加速度がにぶり、最大値を経てかなり急速に減少を始める。2) 安息香酸は最初は殆んど生成せず、途中から生成し始める。3) ベンジルアルコールおよびベンズアルデヒドは最初かなりの速さで生成するが、見かけの生成速度は時間と共に減る。4) ベンゼン環のニトロ化は最

初は時間と共にほぼ直線的に増加するが、すぐに増加速度は鈍ってくる。環ニトロ化と側鎖ニトロ化との比は時間と共に（酸が稀釈されると）小さくなる。5) フェニルニトロメタンの生成速度は類似の硝酸濃度の場合に硫酸濃度の大きい方が大きい (Fig. 7, 9)。

メチル基反応生成物中の各成分の割合（選択率）と時間に対してプロットしたのが Fig. 6, 8, 10 であるが、これから若干の知見を得ることができる。

メチル基の1次反応生成物は Titov⁶⁾ のようにフェニルニトロメタンと亜硝酸ベンジルであろう。亜硝酸ベンジルは反応条件下あるいは洗浄中にベンジルアルコールに分解され、ガスクロによる分析ではベンジルアルコールの形で捕えられているものと考えられる。井上²³⁾はベンジルアルコールの N_2O_4 による酸化反応を研究し、酸化の1次反応生成物は亜硝酸ベンジルであり、下の (17) の平衡が非常に速く達せられることを確めた。したがって生成した亜硝酸ベンジルは次のように反応して安息香酸に至るものと考えられる。



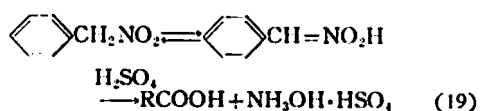
特に反応中期までに生成する安息香酸は亜硝酸ベンジル（ベンジルアルコールとして分析）、ベンズアルデヒドを経て生成したことが Fig. 6, 8, 10 よりうかがわれる。

フェニルニトロメタンはメチル基反応生成物中の約50%を占めるが、その割合が反応中期まではやや増大

する。これは特にアンブル中での実験で著しい。これはメチル基のニトロ化に有利な試薬の増加したことを示しているが内容は不明である。

反応後期になるとフェニルニトロメタンの選択率は急に減少し、それに対応して安息香酸の割合が増加する。したがって反応後期に生成した安息香酸はフェニルニトロメタンおよび亜硝酸ベンジルの両方から由来したものを見ることができる。途中までフェニルニトロメタンの分解があまりみられず、反応後期になつて初めて急に安息香酸に変化する現象は解釈が困難である。

フェニルニトロメタンの生成に較べて、フェニルニトロメタンの安息香酸への分解は硫酸濃度が増すと著しくなる。これは濃硫酸による分解反応²⁴⁾：



が著しくなるためであろう。

3-3 反応温度の効果

トルエンのニトロ化および酸化におよぼす反応温度の効果をj知るために、トルエン/ $\text{HNO}_3=3/1$ （モル/モル）、 $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=4.2:8.0:87.8$ （モル比）、無撹拌で、60~90°C で 7hr 反応を行なわせた。結果は Table 3 に示した。

温度の效果は反応途中の試料をとっていないので動力学的考察をすることはできない。反応温度の生成物組成および選択率におよぼす影響を図示したのが Fig 11, 12 である。フェニルニトロメタンの製造を目的とする場合は、生成速度と選択率の両方について考えれば、60~90°C の範囲では 90°C が有利である。環置換ニトロトルエンの選択率は温度の上昇と共に減少する。

Table 3 Nitration and Oxidation of Toluene for 7.0 hrs. in Open Vessels without Agitation; Effect of Temperatures (Toluene/ $\text{HNO}_3=3.0$ mole/mole, $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=4.2:8.0:87.8$)

Run	63		64		65		66	
Temp.	60°C		70°C		80°C		90°C	
	Wt. %	(Select.)	Wt. %	(Select.)	Wt. %	(Select.)	Wt. %	(Select.)
Toluene	99.59	(-)	98.69	(-)	94.51	(-)	87.79	(-)
Benzyl alcohol	0.118	(31.7)	0.24	(17.9)	0.556	(12.1)	0.85	(8.3)
Benzaldehyde	0.089	(24.4)	0.36	(27.4)	0.621	(13.9)	1.22	(12.9)
Benzoic acid	-	(-)	0.008	(0.5)	0.127	(2.4)	1.78	(15.5)
Phenylnitromethane	0.184	(39.0)	0.843	(49.4)	3.96	(68.2)	7.72	(60.0)
Nitrotoluenes	0.023	(4.9)	0.085	(4.9)	0.194	(3.4)	0.44	(3.3)
Unknown (II)	-	(-)	-	(-)	-	(-)	0.21	(-)

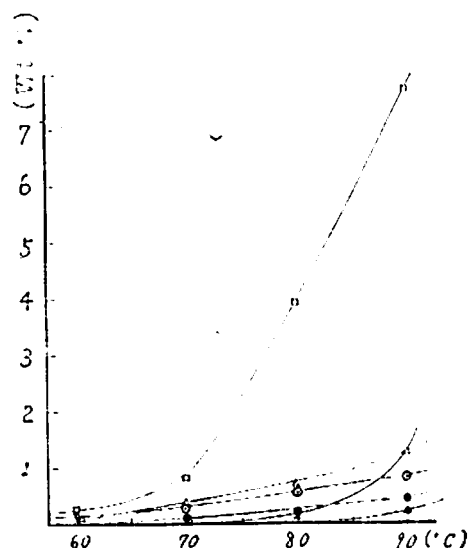


Fig. 11 Effect of temperature on the composition of the reaction products of toluene with mixed acid ($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 4.2 : 8.0 : 87.8$, molar ratio). Conditions: Without agitation in open vessels; Reaction time=7.0 hrs.; Toluene/ $\text{HNO}_3 = 3.0$ mole/mole.

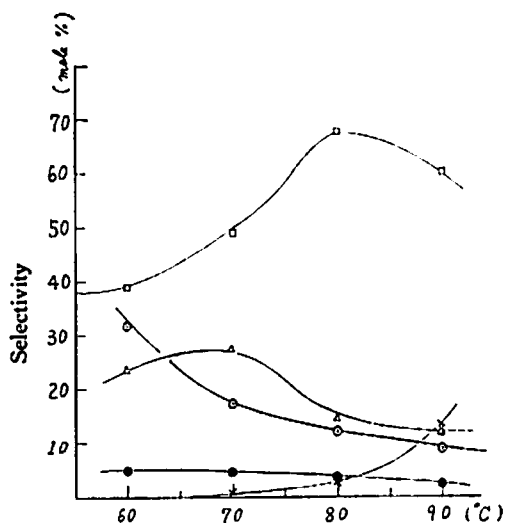


Fig. 12 Selectivity-temperature curves for the reaction products of toluene. Conditions: Same as in Fig. 11.

3-4 封管中と開放容器中での反応の差異

同じ条件下で同程度反応が進んだ場合の封管中での反応と開放容器中での反応との結果を Table 4 に示した。同じ条件下でも封管中では開放容器中での約20倍のメチル基反応を示す。このことは反応中に活性反応試薬が生成し、開放容器中では一定の平衡を保つて

Table 4 Reaction of Toluene with 20 Wt. % Nitric acid at 90°C; Effect of the Difference between a Sealed Tube and an Open Vessel in which the Reaction is carried out (Toluene/ $\text{HNO}_3 = 3.0$ mole/mole)

Run	28 In Sealed Tube	26 In Open Vessel
Reaction Time	1.0 hr.	18.0 hrs.
Conversion of Toluene	0.75 Wt. %	0.49 Wt. %
Selectivity (Wt. %):		
Benzyl alcohol	21.6	20.2
Benzaldehyde	14.0	23.0
Benzoic acid	-	-
Phenylnitromethane	51.6	37.5
Nitrotoluenes	12.8	19.2
Unknown (I)	-	-

次々と反応系から消えるが、封管中では蓄積するものと考えられる。従つて活性試薬は HNO_3 あるいは $2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ではなく、大気中に逃げ易いものあるいは加圧によつて生成し易いものであろう。

芳香族ニトロ化に対する圧力の効果については Coillet ら²⁶⁾ が研究しているが、当反応条件下での封管と開放容器の差は出ない。

封管中での反応では芳香族ニトロ化に対して側鎖の反応が著しく有利になる。メチル基反応の速度が増し、生成物中のフェニルニトロメタンの選択率が高くなり、また反応中期迄は時間と共に選択率が增大する (Fig. 6)。

3-5 攪拌および油相酸相比の効果

実験中に攪拌の差による反応状態の違いが考えられたので攪拌の効果を調べた。定性的なデータではあるが Table 5 に示す。この問題は更に詳しい検討を要するが、強力な攪拌によつて側鎖に対する活性反応試薬が薄くなることを示し、一方無攪拌では反応試薬の拡散が効いてくることを示している。環ニトロ化には攪拌が激しい程有利である。

側鎖メチル基の反応はトルエン相内で起るといわれているが、これを確かめるために同じ組成の酸を用い油相-酸相比 (カルエン/ HNO_3) を変えて実験を行なつた。正確には各反応ごとに硝酸の利用率が異なるために同分式反応で判定することは困難であるが、得られた結果を Fig. 13 に示した。

この結果から環ニトロ化はほぼ酸相内で起ると考えてよい。側鎖ニトロ化については複雑である。種々の事情を考慮すれば油相内のみで起ると考えられるが、正確な知見は動力学的データをとらないと得られな

Table 5 Nitration and Oxidation of Toluene in Mixed Acid At 90°C for 7.0 hrs.: Effect of Agitation (Toluene/HNO₃=3.0 mole/mole, HNO₃:H₂SO₄:H₂O=4.2:8.0:87.8)

Run	50	9	66
Agitation	Vigorous	Moderate	Without
Wt. % of Products:			
Toluene	96.2	85.7	87.8
Benzyl alcohol	0.08	0.12	0.85
Benzaldehyde	0.78	1.71	1.22
Benzoic acid	0.18	0.56	1.78
Phenylnitromethane	1.73c	11.0	7.72
Nitrotoluenes	0.98	0.75	0.44
Unknown (II)	-	0.30	0.21

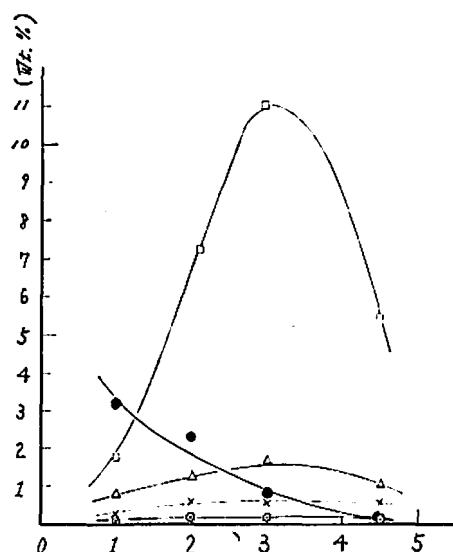


Fig. 13 Effect of toluene/HNO₃ ratio on the composition of reaction products of toluene with mixed acid (HNO₃:H₂SO₄:H₂O=4.2:8.0:87.8, mole ratio). Conditions: With moderate agitation in open vessels; 90°C; Reaction time = 7.0hrs.

い。フェニルニトロメタン合成を目的とする場合は油相-酸相比の一定点に最適な条件の存在することがわかる。

4. 総 括

トルエンの環ニトロ化と側鎖の反応が共に起る条件下で硝酸の作用を検討し次の知見を得た。

(1) 従来の知見と異り、開放容器中の反応では硝酸単独よりむしろ稀薄硫酸中でフェニルニトロメタンが効果的に生成する。

(2) 環ニトロ化と側鎖の反応の競争は混酸中の水

が多い程後者に有利であり、80wt. % 以上の水分が存在すると 90°C では環ニトロ化は実質的には起らない。

(3) 温度が高い程側鎖の反応に有利となる。

(4) 時間的反應経過を調べるにより、次の反應過程が側鎖の反応について推察された。トルエン側鎖は硝酸から誘導された活性反応試薬と油相中で反応して1次生成物としてフェニルニトロメタンと亜硝酸ベンジルを生成する。亜硝酸ベンジルはベンズアルデヒドを経て安息香酸に酸化される。亜硝酸ベンジルはベンジルアルコールと平衡を保っており、未酸化亜硝酸ベンジルはベンジルアルコールとして分析される。フェニルニトロメタンは反応後期に安息香酸に転化する。反応初期に生成する安息香酸は亜硝酸ベンジル、ベンズアルデヒドを経て生成したものである。

(5) 封管中の反応、攪拌の効果、油相-酸相比の効果等の実験結果は一応 Titov の NO₂ (活性反応試薬) による分子ラジカル説で説明できる。

文 献

- 1) P. B. D. de la Mare and Ridd, "Aromatic Substitution" Butterworths Scientific Publications, London, 1959.
異相ニトロ化の反応速度に関しては:
C. McKinley and R. R. White, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 40, 143~75 (1944); H. M. Brennecke and K. A. Kobe, Ind. Eng. Chem., 48, 1298~1304 (1956); A. J. Barduhn and K. A. Kobe, ibid., 48, 1305 (1956).
- 2) M. I. Konovalov, Ber., 18, 1852~65 (1895).
- 3) A. V. Topchiev, "Nitration of Hydrocarbons and Other Organic Compounds", Pergamon Press, New York, N. Y., 1959, pp. 144~215.
- 4) M. I. Konovalov, Zh. russk. Khim. obshch., 31, 255 (1899) [Topchiev, loc. cit.].
- 5) P. P. Shorugin and A. M. Sokolova, Zh. russk. Khim. obshch., 62, 673~81 (1930) [C. A. 24, 4763].
- 6) A. I. Titov, Zh. Obshch. Khim., 16, 1896~1906 (1946) [C. A. 41, 6526].
- 7) A. I. Titov, Zh. Obshch. Khim., 18, 534~43 (1948) [C. A. 43, 4216].
- 8) G. M. Bennett and P. V. Youle, J. Chem. Soc., 1938, 1816~8.
- 9) F. S. Holahan, T. C. Castorina, J. R. Auter and S. Helf, J. Am. Chem. Soc., 84, 756~9 (1962).

- 10) A. I. Titov and N. G. Laptev, *Zh. obshch. Khim.*, **18**, 741~8 (1948) [*C. A.* **43**, 5013].
- 11) T. Urbanski, A. Semenczuk and H. Kawka, *Bull. acad. polon. sci., Ser. sci., Chim., geol. et geograph.*, **8**, 15~16 (1960) [*C. A.* **54**, 12024].
- 12) C. K. Ingold et al., *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2400~73, 2628~84.
- 13) A. V. Topchiev, loc. cit., pp. 203~9.
- 14) A. I. Titov, *Zh. obshch. Khim.*, **18**, 465~72 (1948) [*C. A.* **43**, 7261].
- 15) A. I. Titov, *ibid.*, **18**, 473~8 (1948) [*C. A.* **43**, 7262].
- 16) H. Shechter and D. K. Brain, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1806~12 (1963).
- 17) W. Markovnikov, *Ber.*, **32**, 1444 (1899).
- 18) A. Holleman, *Rec. trav. chim.*, **33**, 1(1914).
- 19) W. W. Johns and M. Russel, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 921~3.
- 20) R. M. Robert, P. Heiberger, J. D. Watkins, H. P. Browder and K. A. Kobe, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4285~7 (1958).
- 21) A. F. McKay and G. F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 3028~30 (1947); A. F. McKay, *ibid.*, **70**, 1974 (1948).
- 22) C. A. Bunton and E. A. Halevi, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 4917 23) C. J. Hardy, B. F. Greenfield and D. Scardill, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 90~2.
- 24) 難波桂芳, 阿部勲夫, 未発表.
- 25) 井上清司, 高橋吉也, 私信; 日化16年会講演要旨集 pp. 221 (1963).
- 26) D. W. Coillet and S. D. Hamann, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 2231~8 (1961).
- 27) H. B. Hass and E. F. Riley, *Chem. Rev.*, **32**, 373~430 (1943).
- 28) G. B. Bachman, L. M. Addison, J. V. Hewett, L. Kohn and A. Millikan, *J. Org. Chem.*, **17**, 906~13 (1952).
- 29) M. Szwarc, *Chem. Rev.*, **47**, 75 (1950).

Nitration and Oxidation with Nitric Acid.

I. The Ring Nitration, the Side Chain Nitration and the Side Chain Oxidation of Toluene.

by Keiho Namba, Tadao Yoshida and Yasuyuki Suzuki

Reactions of toluene in the dilute nitric-sulfuric mixed acid were carried out. Reactions of the side chain and the ring of toluene with nitric acid are both accelerated by addition of sulfuric acid. The acceleration of the the latter reaction which may be caused by nitronium ion is more remarkable than that of the former. Under the atmospheric pressure, phenylnitromethane is produced effectively rather in certain dilute nitric-sulfuric acid than in dilute nitric acid alone. Increase of the water content in the mixed acid is more favorable to the side chain reaction than to the ring nitration. In the presence of more than 80 wt. % of water in the mixed acid, the ring nitration of toluene does not take place practically at 90°C. High temperature favors the side chain reactions.

The reaction in a sealed tube was twenty times faster than that in an open vessel. The degree of agitation and the oil-acid ratio showed considerable effects on the composition of the reaction products.

By examining the reaction in course of time, it was found that the side chain of toluene reacted with active agent derived from nitric acid in the oil layer to give phenylnitromethane and benzyl nitrite as primary products. Benzyl nitrite is oxidized to benzoic acid via benzaldehyde in earlier stage of the reaction. The produced phenylnitromethane is converted to benzoic acid in later stage. Presence of a large quantity of sulfuric acid in the mixed acid promotes the secondary reactions.