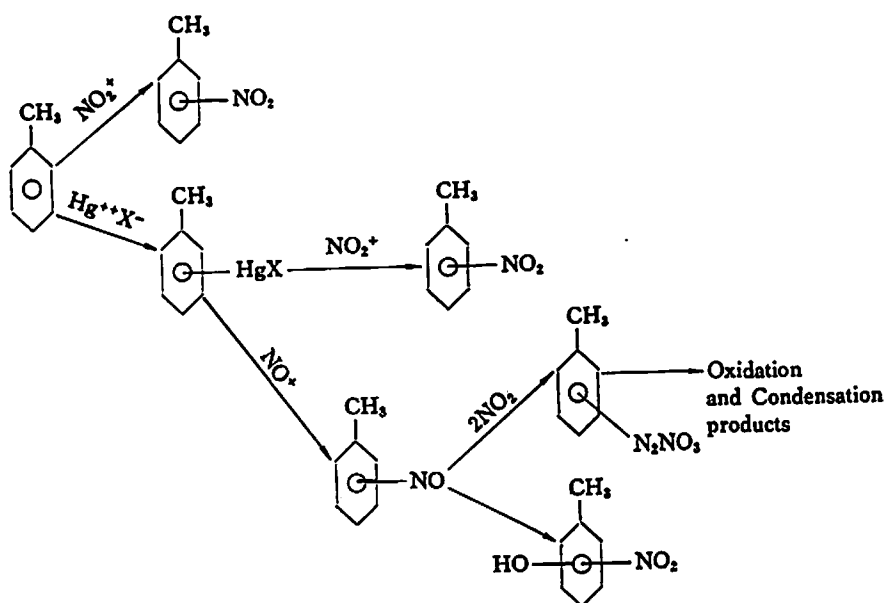


トルエンニトロ化の配向性に対する金属イオンの効果

小沢恒雄・吉田忠雄・難波桂芳*

トルエンのニトロ化の配向性に対する金属イオンの効果を再検討した。硝酸-水-トルエンの異相系芳香族ニトロ化では、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カリウム、カルシウム、クロム、マンガン鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ストロンチウム、銀、カドミウム、スズ、バリウム、鉛、ビスマス、ウ

ラン等は芳香族ニトロ化反応の促進又は配向性の変化に対する影響は見られなかった。水銀塩のみは特異な効果を持ち、生成ニトロトルエンのオルト/パラ比の減少、ニトロ化以外の生成物の増大、ニトロ化反応の促進が見られた。水銀塩存在下のニトロ化経路としては次の機構が考えられる。



1. 緒 言

トルエンのニトロ化における配向性を変えようとする試みは実用的には *p*-異性体を増すこと、*m*-異性体を減らすことを目的としている。前者は *p*-異性体から得られる生成物に工業的に有用なものが多く、後者は TNT 製造に当って *m*-異性体を経て得られるものは副生物として除去する必要があるからである。異性体分布に対する因子としては置換基および攻撃種の立体効果^{1)~4)}、基底状態-遷移状態-中間状態の関与する効果（これらの中に誘起効果、共鳴効果等が含まれる^{1)5)~18)}、配位効果^{10)~12)14)~16)}、溶媒効果^{15)19)~20)}、温度効果²¹⁾²²⁾、攻撃種の活性の効果²³⁾²⁴⁾、中間反応を経

る効果等がある。ここでは最後の中間反応を経るニトロ化に属する水銀塩のニトロ基配向性に及ぼす効果および他の金属塩の効果について検討した。

トルエンおよび塩化ベンジルのニトロ化の配向性に対する金属塩の効果については堤一岩間²⁵⁾²⁶⁾が検討し、水銀塩が特に *p*-異性体の増加に大きな効果があり、又その他の金属についても金属のイオン半径が配向性に対する因子となっていることを論じた。Holdermann²⁷⁾は銅、水銀、ニッケル、コバルト、バナジウム塩の効果調べたが、異性体分布に変化を与えないことを報告している。Davis ら²⁸⁾は酸化水銀の効果进行研究し、オルト/パラ比に影響を持たないことを示した。Menke²⁹⁾は無水酢酸中で硝酸第二鉄でニトロ化すると *o*-ニトロトルエンのみを生成することを

* 昭和41年5月18日受理
 東京大学工学部燃料工学科 東京都文京区本郷7丁目

示している。Davis ら^{28,31)}はトルエンのニトロ化に対する水銀塩の効果を検討し、*p*-異性体の増大を認め、その他に*p*-ニトロ安息香酸、トリニトロ-*m*-クレゾールを得た。Dey ら³²⁾は $Pb(NO_3)_2$ の存在下にフェニールをニトロ化すると、20°C で *p*-異性体が増し、高温になると通常の異性体比となることを認めた。Volodarski ら³³⁾は $CuSO_4$ が α -ナフタレンスルホン酸のニトロ化において、1,8-ジニトロナフタレンスルホン酸の収率向上に有効であることを示している。フランス特許³⁴⁾は Cu, W, Mo, Ta, Nb, V, Ga および In は芳香族ニトロ化に有効で強酸の使用量が少なくてもポリニトロ化合物が得られるとしている。小方ら³⁵⁾はニトロベンゼンを水銀塩の存在下にニトロ化して *o*-ジニトロベンゼンと *m*-ジニトロベンゼンとの混合物を得、これから *o*-ジニトロベンゼンを硝酸からの再結晶で得ている。Urbanski³⁶⁾ はニトロベンゼンをニトロ化する場合に水銀塩を存在させても収量に変化がないから、ニトロベンゼンのニトロ化に際しては水銀塩とニトロベンゼンとは付加化合物をつくらないとしている。

現在ではニトロトルエンの異性体の定量をガスクロマトグラフィーを用いて容易に正確に行なうことが可能となつたので、トルエンのニトロ化に対する金属塩の効果を再検討した。

2. 実 験

試料のトルエン、金属硝酸塩および酸化第二水銀は市販品をそのまま用いた。硝酸は市販 98% 硝酸を所要濃度に希釈して用いた。

反応はすべて回分式で、恒温槽中に置いた200~300 cc丸型フラスコ中で行なつた。金属硝酸塩または酸化第二水銀を溶解した硝酸をフラスコにとり、これにトルエンを加えて強力攪拌した。反応生成物は水で希釈した後エーテルで抽出し、水、10%水酸化ナトリウム水溶液、水で順次洗滌して分析用試料とした。分析はガスクロマトグラフィーによつた。ガスクロマトグラフ：柳本 GCG-3、熱伝導度型。カラム：固定相 PEG 6000 30%，担体セライト 445，2m×4mmφ，キャリアガス：He，60 ml/min.。温度：170°C，内部標準：ニトロベンゼン。

3. 結果と考察

3.1 水銀以外の金属の効果

水銀以外の金属を硝酸塩として添加して行なつた反応で生成したニトロトルエンのオルト/パラ異性体比 (*o/p*) を表1に示した。各々の試料につき4個のガスクロマトグラムをとり、この実験結果を一元配置として分散分析F検定したところ金属間の差は有意とならなかつた。すなわち、これらの20種の金属塩は、ト

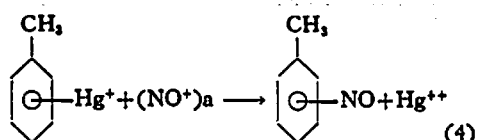
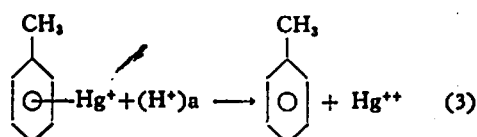
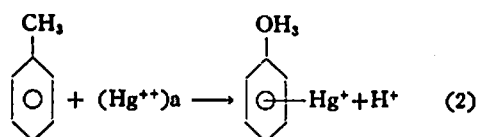
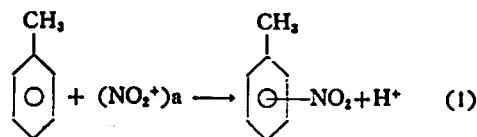
表 1. トルエンのニトロ化に対する硝酸塩の添加効果
トルエン 0.5モル, 65%硝酸 0.75モル, 硝酸塩 0.02モル, 30°C, 5 hr

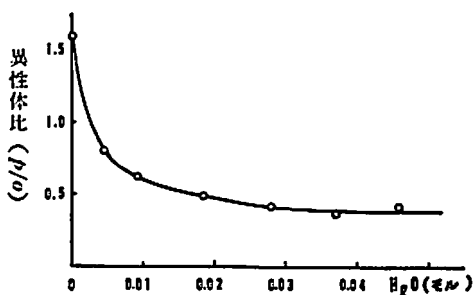
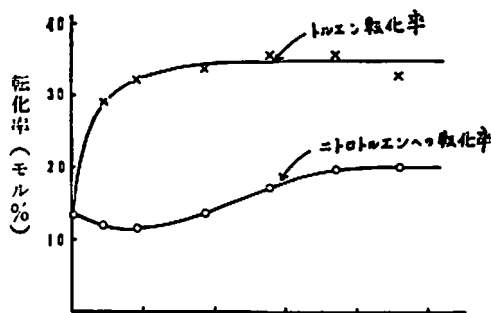
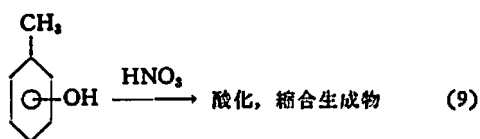
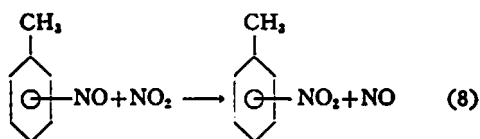
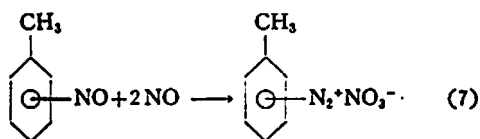
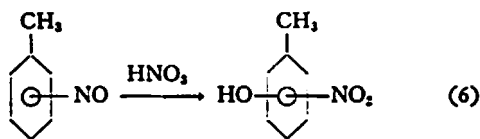
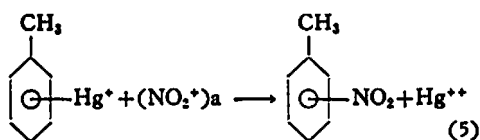
金属	<i>o/p</i>	金属	<i>o/p</i>	金属	<i>o/p</i>
—	1.66	Mn	1.58	Ag	1.65
Na	1.58	Fe	1.60	Cd	1.63
Mg	1.58	Co	1.59	Sn	1.68
Al	1.62	Ni	1.70	Ba	1.72
K	1.69	Cu	1.57	Pb	1.63
Ca	1.67	Zn	1.68	Bi	1.60
Cr	1.66	Sr	1.63	V	1.67

ルエンのニトロ化の配向性に対して影響を及ぼさなかつた。

3.2 水銀接触反応と非接触ニトロ化

水銀塩の存在下でのトルエンと硝酸との反応は大別して非接触ニトロ化(1)と水銀接触反応(2)~(10)とに分けられる。異相系での非接触ニトロ化(1)は化学反応律連の場合は液相中で進行^{30,37)}、攻撃の活性種はある程度薄い硝酸中에서도 $NO_2^{+39)}$ であることが知られている。水銀接触反応は Titov³⁹⁾⁻⁴¹⁾ および Westheimer ら³⁰⁾によつて研究されて、(2)~(10)の反応の存在が示されている。ただし、(5)は(3)、(4)および水銀化合物のブrom化の例から類推されるものである。また各段階の詳細な機構および速度については(2)について Westheimer ら⁴²⁾の研究があるが、それ以外は部分的な知見を与える資料があるのみである。()a は攻撃の活性種またはその濃度を示す。





トルエン0.500モル, 65%硝酸0.750モル
30°C, 6時間

図1 酸化水銀添加量のトルエンニトロ化および酸化に対する効果

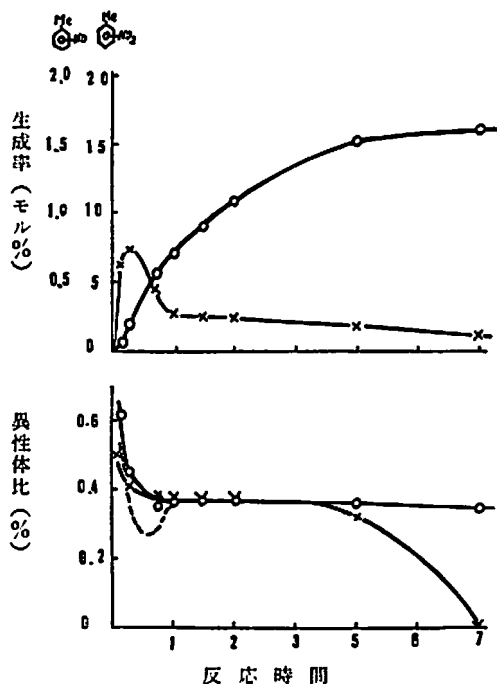
表2 水銀塩存在下のニトロ化の時間的推移
トルエン1.0モル, 65% HNO₃ 1.5モル,
HgO 0.028モル, 30°C, 強力攪拌

時間 (hr)	o/p	時間 (hr)	o/p
0.5	0.67	2.0	0.57
1.0	0.64	6.0	0.52

トルエン-硝酸-水系に水銀塩を加えると条件によつて非接触ニトロ化と水銀接触反応が同時に起る。トルエン-65% HNO₃系に酸化水銀の量を変化させて加えた場合の転化率, 生成ニトロトルエンのオルト-パラ比 (以下 o/p(-NO₂)) を図1に示した。

水銀塩存在下でのニトロ化の時間的推移を表2に示した。この程度の水銀塩の存在下では非接触ニトロ化と水銀接触ニトロ化とは同時に起る。その割合は初期には非接触ニトロ化に有利で後期には水銀接触ニトロ化が支配的となつていくことを示している。

さらに大量の水銀塩の存在下でのトルエン・ニトロ化の時間的推移を図2に示した。上図は転化率を, 下



—○— ニトロトルエン, —×— ニトロトルエン, --- 特定の時間に生成するニトロトルエンの異性体比
トルエン1.00モル, 65%硝酸1.50モル, HgO 0.1モル, 30°C

図2 大量の水銀塩存在下でのトルエン・ニトロ化の時間的推移

図は o/p を示してある。反応を10分間隔に区分し、その間で異性体比は時間に対して直線的に変化すると近似して計算した各区間の平均の異性体比を破線で示した。反応初期(0~15min)には非接触ニトロ化が関与していることが知られる。15~45min.の間では o/p 異性体比が極少値を示し、再び増加して45min.以後はほぼ一定値を示す。見掛けの o/p は45min.以後は一定で、水銀接触ニトロ化の最終値を示す。反応の終点近くでは o/p (-NO) が減少して、これに対応してその区間で生成する o/p (-NO₂) は減少することが予想されるが、この領域では転化率の時間的変化が少なく検知できない。

硝酸濃度が変化した場合の水銀塩の効果について45~95%硝酸中で HgO を添加した場合としない場合について o/p を調べた。その結果を表3に示した。水銀

表3 硝酸濃度の水銀接触および非接触ニトロ化に及ぼす効果

トルエン 0.5モル, HNO₃ 0.75モル, HgO 0.014モル, 30°C 6hr (55, 65, 75%), 0.5hr (85, 95% HNO₃)

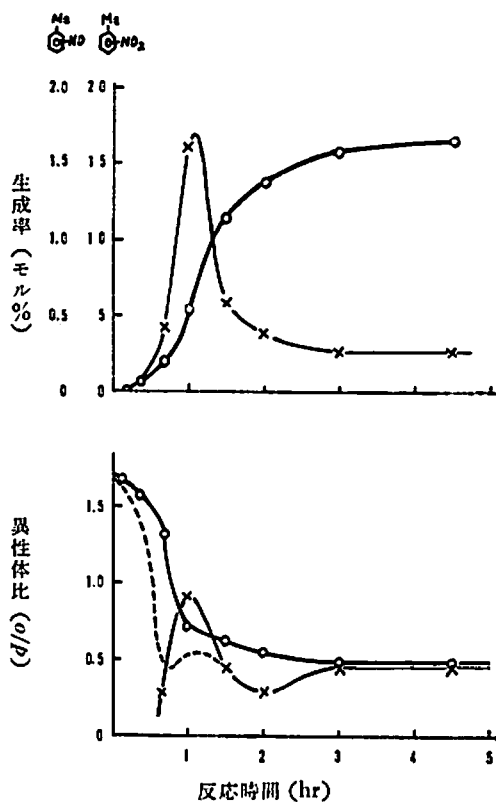
HNO ₃ 濃度 (%)	o/p	HgO 無添加 o/p	反応(hr)
45	0.42	—	24
55	0.42	1.83	6
65	0.50	1.61	6
75	0.57	1.58	6
85	1.21	1.49	0.5
95	1.12	1.35	0.5

塩を添加しない場合でも o/p は硝酸濃度の影響を受ける。この理由については別報で論ずる。水銀接触ニトロ化と非接触ニトロ化との割合は硝酸濃度が増す程少くなる。これは酸濃度の増大が水銀化試剤(Hg⁺⁺)aに対するより、非接触ニトロ化試剤(NO₂⁺)aにより有利となるためと考えられる。

3.3 水銀接触ニトロ化の反応経路

水銀接触ニトロ化の反応経路は Titov³⁹⁾⁻⁴¹⁾ および Westheimer ら²⁰⁾によつて示されている。65%硝酸中で水銀塩の存在下でのニトロ化合物およびニトロソ化合物の生成率曲線を示したのが図2および図3の上図である。

初期にニトロソ化合物が生成し、その後にはニトロトルエンが生成している。水銀接触ニトロ化で生成するニトロトルエンはニトロソトルエンの酸化によつて生成するという従来の理論⁵⁰⁾⁻⁵²⁾⁻⁴¹⁾で説明できる。尿素を添加した実験ではニトロソ化合物の生成について初期に誘導期が存在する。この間にニトロトルエンは僅



—○— ニトロトルエン, —X—ニトロソトルエン, ……特定の時間に生成するニトロトルエンの異性体比
トルエン1.00モル, 65% 1.50モル, HgO 0.1モル, 尿素0.1モル, 30°C

図3 大量の水銀塩存在下でのトルエン・ニトロ化の時間的推移

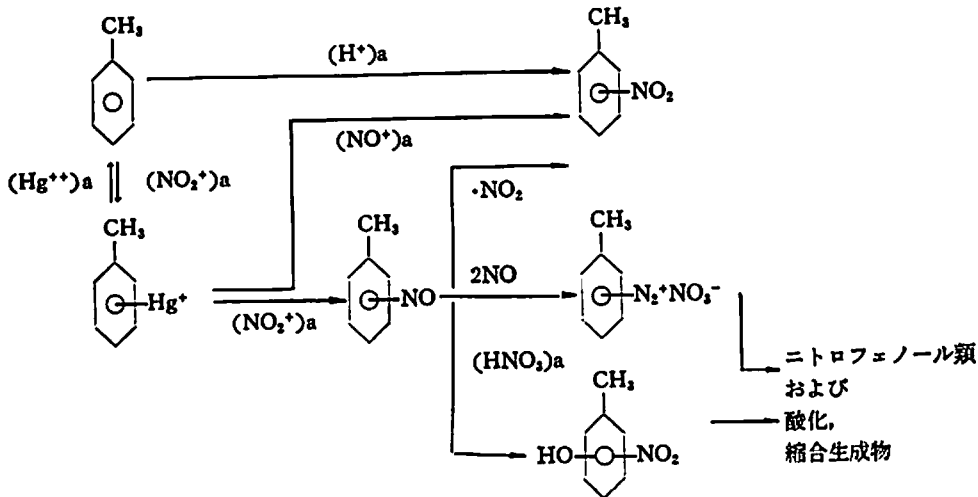
かに生成するが、生成ニトロトルエンの o/p (-NO₂) は非接触ニトロ化のそれに近い。しかし、誘導期間中は酸組成の変化は少ないのに o/p (-NO₂) が小さくなっていくことから、遅くはあるが反応(5)の起つていることが推察される。

誘導期間中に硝酸の分解で生成する亜硝酸は殆んど尿素と反応して費やされる。しかし、微量ではあるが *p*-ニトロソトルエンの生成が見られる。このことは、トルエン水銀化合物のニトロソ置換は尿素のニトロソ分解よりかなり遅いが、それでも競争的に反応していることを示している。*o*-ニトロソトルエンは反応(6)によつて消失しているものと思われる。

尿素を添加した場合には添加しない場合より水銀接触反応初期のニトロソトルエンの濃度が大きくなっていく。前者の場合は誘導期間中に生成したトリル水銀化合物が逐次的反応を殆んど受けず蓄積して、尿素の消失と共に生成する(NO⁺)aと急速に反応するため

ある。

反応後期にはニトロトルエンは平衡濃度を保つて反応することが図2よりわかるが、反応がほぼ完結すると *o/p*(-NO) が減少して *o*-ニトロトルエンは消失する。これは反応終結時には NO または NO₂ がなくなり、*p*-ニトロトルエンはあまり反応しなくなる



3.4 水銀接触ニトロ化の配向性

非接触ニトロ化の殆んど無視できる 45% 硝酸中で水銀塩の添加効果を表に示した。水銀塩の添加量によつては、得られるニトロトルエンの異性体分布は変化しない。しかし、ニトロトルエンの生成率は添加量にはほぼ比例して増大している。

表4 トルエンのニトロ化に対する水銀塩の添加効果

トルエン0.5モル, 45% HNO₃ 0.75モル, HgO 0~0.05モル, 30°C, 24hr.

HgO (モル)	異性体分布 (%)				<i>o/p</i> (-NO ₂)	ニトロトル エン生成率 (%)
	オルト	メ	タ	ラ		
0.00	—	—	—	—	—	0
0.01	26.7	10.3	63.0	0.42	2	
0.02	27.3	9.9	62.8	0.44	3	
0.03	26.8	9.5	63.7	0.42	7	
0.04	27.2	10.0	62.8	0.43	9	
0.05	26.7	9.8	63.5	0.42	9	

図2および図3から水銀接触ニトロ化反応の異性体比は酸濃度の影響を受け、高酸濃度では生成ニトロトルエンの *o/p*(-NO₂) は小さく、反応中期には一定値に達することを示している。高酸濃度で *o/p*(-NO₂) が小さいのは(6)の反応に起因すると考えられる。こ

が、*o*-ニトロトルエンは反応(6)によつて消失することに対応する。

以上から水銀塩の存在下での硝酸とトルエンとの反応の主要な経路は Westheimer らの提出した機構に反応(1)および(5)が加わつたものであることがわかる。

これは強酸中で *o*-ニトロトルエンのみが選択的に反応(6)によつて酸化生成物に転化するためである。

反応中期には中間体ニトロトルエンの濃度はほぼ一定となり、*o/p*(-NO₂)/*o/p*(-NO) は 1.00 と一定値を示す。ニトロトルエンのニトロトルエンへの硝酸酸化の機構および速度論は知られていないが、反応(12)はかなり速く進行することが知られている¹³⁾。



ニトロトルエンの活性酸化剤が NO₂ であると仮定し、*o*-および *p*-異性体の酸化速度定数をそれぞれ k_o^0 および k_p^0 とすれば

$$\frac{d(o\text{-Me}\phi\text{NO}_2)}{dt} = k_o^0 (o\text{-Me}\phi\text{NO}) (\text{NO}_2) \quad (13)$$

$$\frac{d(p\text{-Me}\phi\text{NO}_2)}{dt} = k_p^0 (p\text{-Me}\phi\text{NO}) (\text{NO}_2) \quad (14)$$

o/p(-NO₂) が殆んど一定の範囲では近似的に

$$o/p(-\text{NO}_2) = \frac{k_o^0}{k_p^0} \cdot o/p(-\text{NO}) \quad (15)$$

したがつて

$$k_o^0/k_p^0 k = 1.00 \quad (16)$$

が導かれる。

水銀接触反応の反応初期、特に尿素を添加した場合に誘導期の終つた後で *o/p*(-NO) が一時増大する。

誘導期間中は一次反応の水銀化反応がかなり進み、トリル水銀化合物が蓄積し、これが尿素の消失と共に急速に反応する。この場合ニトロトルエンの生成は転化消失を上廻り、この時期における $o/p(-NO)$ はトリル水銀化合物から生成するニトロトルエン異性体比の影響を強く示す。ニトロトルエンの $o/p(-NO)$ が一時大きな値をとる理由としては、誘導期間中にトリル水銀化合物のオルト化合物の割合が増加すること⁴¹⁾、または $k_4^o/k_4^p > 1$ が挙げられる。しかし確めるには至っていない。後者については類似反応の $k_3^o/k_3^p < 1$ が知られており⁴¹⁾可能性が少ない。

定常期における反応ではニトロトルエンの濃度および $o/p(-NO)$ は殆んど一定に保たれる。反応 (1) の活性試剤濃度を $(HNO_3)_a$ で表わし、 o -ニトロトルエンの酸層-油層分配係数を K_7^o 、酸層-油層容量比を α とすれば、

$$\frac{d(o-Me\phi NO)}{dt} = k_4^o \alpha (o-Me\phi Hg^*)_a (NO^*)_a - k_5^o (o-Me\phi NO) (NO)^2 - k_7^o K_7^o \alpha \times (o-Me\phi NO) (HNO_3)_a - k_8^o (o-Me\phi NO) \times (NO_2) = 0 \quad (13)$$

したがって、

$$(o-Me\phi NO) = \frac{k_4^o \alpha (o-Me\phi Hg^*)_a (NO^*)_a}{k_5^o (NO)^2 + k_7^o K_7^o \alpha (HNO_3)_a + k_8^o (NO_2)} \quad (14)$$

p -ニトロトルエンについても同様な関係が導かれるので、

$$o/p(-NO) = \frac{(o-Me\phi NO)}{(p-Me\phi NO)} = \frac{k_4^o}{k_4^p} \cdot \frac{o/p(Me\phi Hg^*)_a \cdot \frac{k_6^p (NO)^2 + k_7^p K_7^p \alpha (HNO_3)_a + k_8^p (NO_2)}{k_6^o (NO)^2 + k_7^o K_7^o \alpha (HNO_3)_a + k_8^o (NO_2)}}{1} \quad (15)$$

図2における定常期における反応で中間体のトリル水銀化合物についても定常状態を考えると

$$\frac{k_4^o}{k_4^p} \cdot o/p(Me\phi Hg^*)_a = \frac{k_2^o}{k_2^p} = 0.23^{41)} \quad (16)$$

また、

$$o/p(-NO) = 0.38 \quad (17)$$

(15)、(16) および (17) を用いて

$$\frac{k_6^p (NO)^2 + k_7^p K_7^p \alpha (HNO_3)_a + k_8^p (NO_2)}{k_6^o (NO)^2 + k_7^o K_7^o \alpha (HNO_3)_a + k_8^o (NO_2)} = 1.65 \quad (18)$$

k_7^p は Westheimer の p -酸化・転位は起らず³⁰⁾、また m -キシレンの水銀接触反応で酸化生成物の認めら

れない⁴⁶⁾ことから無視できる。また $k_8^o = k_8^p$ から (18) は

$$\frac{k_6^p (NO)^2 + k_8^p (NO_2)}{k_6^o (NO)^2 + k_7^o K_7^o \alpha (HNO_3)_a + k_8^p (NO_2)} = 1.65 \quad (19)$$

変形して

$$k_6^p (NO)^2 = 1.65 \{k_6^o (NO)^2 + k_7^o K_7^o \alpha (HNO_3)_a + 0.39 k_8^p (NO_2)\} \quad (20)$$

これから p -ニトロトルエンの NO によるジアゾ化は o -異性体のそれよりかなり速いことがわかる。これは反応中間体は立体障害のため o -異性体の反応に不利なこと⁴⁷⁾と一致する。またこの条件下では水銀接触硝酸酸化はニトロソ化合物のジアゾ化を経る反応が支配的となつていることがわかる。この他に硝酸初濃度および攪拌の程度による $o/p(-NO_2)$ の相違が見られるが、これらの理由についてはさらに検討を要する。

4. 結 論

水銀塩の存在下でのトルエンと硝酸との反応は非接触ニトロ化と水銀接触反応とから成立している。水銀接触反応のうち、ニトロ化反応はトルエンの水銀化、トリル水銀化合物のニトロ置換、ニトロ基の酸化を経て起るものと、水銀化、トリル水銀化合物のニトロ置換による両者が存在するが稀硝酸では前者の経路が支配的である。

実験結果より、ニトロソ化合物のニトロ化合物への酸化はパラ位とオルト位ではほぼ等しく、ニトロソ化合物の NO によるジアゾ化はオルト位よりパラ位が著るしく速いことが認められた。

水銀塩以外の金属塩のニトロ化に対する接触作用は本研究の範囲内では認められなかつた。

文 献

- 1) C. K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", G. Bell, London, 1953, p. 270
- 2) K. L. Nelson, J. Org. Chem., 21, 145 (1956)
- 3) O. L. Wright, J. Timpel and D. Thomas, J. Org. Chem., 30, 1301 (1965)
- 4) S. M. Tsang, A. D. Paul and D. Thomas, J. Org. Chem., 30, 1301 (1965)
- 4) S. M. Tsang, A. D. Paul and M. P. DiGiannis, J. Org. Chem., 29, 3387 (1964)
- 5) P. B. D. de la Mare et al., J. Chem. Soc., 1957, 923
- 6) L. N. Ferguson, Chem. Rev., 50, 47 (1952)

- 7) A. A. Spryskov, Zh. Obshch. Khim., 27, 2011 (1957)
- 8) H. C. Brown and J. D. Brady, J. Am. Chem. Soc., 74, 3570 (1952)
- 9) G. A. Olah and S. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., 80, 6541 (1958)
- 10) M. J. S. Dewar, J. Chem. Soc., 1949, 463
- 11) P. B. D. de Mare, J. Chem. Soc., 1948, 2871
- 12) W. A. Waters, J. Chem. Soc., 1948, 727
- 13) P. B. D. de la Mare and J. H. Ridd, "Aromatic Substitution, Nitration and Halogenation", Butterworth, London, 1959
- 14) P. Covacic and J. J. Hiller, J. Org. Chem., 30, 1581 (1965)
- 15) G. S. Hammond, F. J. Modio and R. M. Hedges, J. Am. Chem. Soc., 75, 1388 (1953)
- 16) G. C. Hammond and K. J. Douglas, J. Am. Chem. Soc., 81, 1184 (1959)
- 17) D. R. Harvey and R. O. C. Norman, J. Chem. Soc., 1961, 3604
- 18) C. Y. Meyers and G. Piciola, Tetrahedron Letters, 971 (1962)
- 19) L. M. Stock and A. Himoe, Tetrahedron Letters, No. 13, 9 (1960)
- 20) G. A. Olah, S. J. Kuhn, S. H. Flood and B. A. Hardie, J. Am. Chem. Soc., 86, 1039, 1044 (1964)
- 21) B. C. Fishback and G. H. Harris, G. A. Olah and S. J. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., 84, 3684 (1962)
- 22) B. Jones and E. N. Richardson, J. Chem. Soc., 1956, 3936
- 23) R. O. D. Norman and G. K. Radda, J. Chem. Soc., 1961, 3610
- 24) H. C. Brown and F. R. Jenson, J. Am. Chem. Soc., 80, 4042, 4046 (1958)
- 25) 堤, 岩田, 日化, 72, 141 (1951)
- 26) 堤, 岩田, 日化, 7, 2 751 (1951)
- 27) H. Holdermann, Ber., 39, 1715 (1906)
- 28) T. L. Davis, D. E. Worrall and N. L. Drake, J. Am. Chem. Soc., 43, 594 (1921)
- 29) J. B. Menke, Rec. Trav. Chim., 44, 141, 265 (1925)
- 30) F. H. Westheimer, E. Segel and R. Schramm, J. Am. Chem. Soc., 69, 773 (1947)
- 31) T. L. Davis, J. Am. Chem. Soc., 44, 1588 (1922)
- 32) B. B. Dey, T. R. Govindachari and M. T. Govindrajan, J. Sci. & Ind. Research (India), 2, 89 (1944); C. A., 38, 3264 (1944)
- 33) A. M. Volodarskii and V. S. Kalinina, U.S. S.R. 55,967
- 34) Fr. 821,627 (1937)
- 35) T. Urbański, "Chemistry and Technology of Explosives", Vol. 1, Pergamon Press, 1964, p. 115.
- 36) C. McKinley and R. R. White, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 40, 143 (1944)
- 37) H. M. Brennecke and K. A. Kobe, Ind. Eng. Chem., 48, 1298 (1956)
- 38) C. A. Bunton and E. A. Halevi, J. Chem. Soc., 1952, 4917
- 39) A. I. Titov and A. N. Baryshnikova, Zh. Obshch. Khim., 17, 829 (1947)
- 40) A. I. Titov and N. G. Laptev, Zh. Obshch. Khim., 19, 267 (1949)
- 41) A. I. Tiov and A. N. Baryshnikova, Zh. Obshch. Khim., 24, 2040 (1954)
- 42) C. Persin and F. H. Westheimer, J. Am. Soc., 85, 2773 (1963)
- 43) L. Phillips and S. Shaw, 10th Symp. Comb., 453 (1965)
- 44) H. C. Brown and H. W. McGray, J. Am. Chem. Soc., 77, 2300 (1955)
- 45) W. J. Klapproth and F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., 72, 4461 (1950)
- 46) N. A. Kholevo and I. I. Eitington, Zh. prikl. khim., 5, 612 (1932)
- 47) J. F. Brown, Abstracts of Papers, 126th Meeting ACS, 1954, p. 43; J. Am. Chem. Soc., 79, 2480 (1957)

Effect of Metal Ion on Orientation of Toluene Nitration

by Tsuneo Ozawa, Tadao Yoshida and Keiho Namba*

Metal catalyzed nitration of toluene has been reinvestigated. In the heterogeneous nitration of toluene by aqueous nitric acid, the salts of sodium, magnesium, aluminium, potassium, calcium, chromium, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, strontium, silver, cadmium, tin, barium, lead, bismuth, and uranium did not have any effect on the acceleration of the reaction and the orientation of the formed nitrotoluene.

Mercuric salt accelerated nitration and gave *p*-rich mononitrotoluene, especially, in dilute nitric acid. The reaction of toluene with nitric acid in the presence of mercuric salt consists of the non-catalytic nitration and the mercury-catalyzed reactions. Among the mercury-catalyzed reaction, there are two paths to nitrotoluene. The one is the successive reaction via tolylmercuric compound and nitrosotoluene and the other is the mercuration of toluene followed by the nitration of the mercurated toluene. The former reaction was found predominant in the dilute nitric acid nitration.

From the experimental results, it was found that the oxidation of nitrosotoluene to nitrotoluene proceeds with nearly same speed for the *p*- and *o*-isomers, and the rate of the diazotization of *p*-nitrosotoluene by nitrogen oxide is much faster than that of *o*-isomer.

* Department of Fuel Technology, Faculty of Engineering, Tokyo University. Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo.

ニトロ樹脂の合成

久保田 紘二・酒井 洋・福田 孝明*

1. 緒 言

コンポジット推進薬の燃料兼結合剤として使用する樹脂中にニトロ基、ニトラト基、パークロレート基等の酸素供給体を含有すると、樹脂の酸素バランスがよくなり、酸化剤の量を少くし燃料を多くすることが出来、その結果比推力の増大を望むことが可能になる。

本研究においては、このような燃料兼結合剤を合成すべく、分子中にニトラト基を含有させたニトロ樹脂を合成した。このニトロ樹脂はグリシドールナイトレート ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{ONO}_2$) のエポキシ環の反応性を利用して誘導したグリシドールナイトレート系樹脂の総称であつて次のように分類される。

ニトロ樹脂	{	不飽和型ニトロ樹脂	{	ポリニトラトポリエステル型ニトロ樹脂
		ウレタン型ニトロ樹脂		ポリニトラトポリエーテル型ニトロ樹脂
				ウレタン変性ポリニトラトポリエーテル型ニトロ樹脂

2. ニトロ樹脂の合成法と性質

2-1. グリシドールナイトレート

グリシドールナイトレートの合成法は現在までに数多くの文献が知られている¹⁾。本実験に使用したグリシドールナイトレートは次の反応によつて合成した。

* 昭和41年6月18日受理

日本油館株式会社式島工場 愛知県武豊町西門82