

## ニトロメタンとフォルムアルデヒドとの縮合 によるニトロエタノールの合成

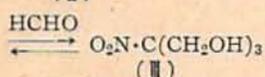
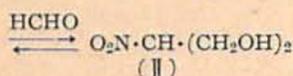
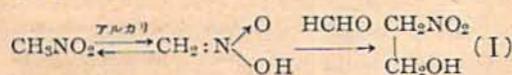
(昭和 26 年 6 月 1 日 受理)

難波 桂芳・山下 忠孝

(東京大学工学部火薬学教室)

### I 緒 言

一般にニトロパラフィンに於てニトロ基の結合している炭素原子に水素原子が存在すれば、これはアルカリ触媒の存在でアルデヒド類とアルドール様縮合をなしニトロアルコール類を生ずる<sup>1)</sup>。ニトロメタンにはこの反応性の水素が3つあり、フォルムアルデヒドはアルデヒド類の中で最も反応性の大きいものであるのでこの両者の縮合は容易におこる。しかしこれはアルデヒド一分子の縮合にとどまらず逐次に三分子の縮合にまで至る。この反応は次式に従う可逆反応といはれている<sup>2)</sup>。



最終生成物ニトロイソブチルグリセリン (III) を得ることは割に容易であつて従来多くの人々によつて好結果が得られているが、中間生成物たるニトロエタノール (I) 及びニトロトリメチレングリコール (II) の収量は極めて悪い。ニトロエチレン合成の原料としてニトロエタノールを得るため如何にすればこの収量を向上せしめうるかについて実験を行つた。その概要を報告する。

尚ニトロエタノールは最初エチレンヨードヒドリンと亜硝酸銀とから Victor Meyer の反応で得られた<sup>3)</sup>。又エチレンの発煙硝酸又は混酸による硝化で中間に生成することは Wieland 等<sup>4)</sup> により見出され、近くは英国 ICI 会社の人々<sup>5)</sup> が液状過酸化窒素との反応でニトロメタンと一緒に得ている。しかしこれ等の方法はいずれもニトロエタノールの合成法としては不適當である。もしも Vitor Meyer の反応で、エチレンクロルヒドリンと亜硝酸アルカリとから得られるならば面白いのであるが、我々が実験を行つた所では不成功

であつた。

### II 合成方法

合成方法の一例をあげると次の如くである。

ニトロメタン 1 モル (61 g) とパラフォルムアルデヒド 5~30 g とに溶媒としてエタノール 30~50 g、触媒として酒精カリを少量加える。これを還流冷却器附 500 cc 三口フラスコにて油浴上で攪拌しつつ加熱する。沸騰反応させること 30~60 分でパラフォルムが溶解消失するから加熱をやめ室温まで放冷後中和量の塩酸で触媒を中和する。次にこれを蒸留すると常圧 76°, 30 mm 20° 附近でニトロメタンとエタノールとが共沸溜出するので氷一食塩で冷却してとらえる。初溜分が出終ると 4 mm 85~86°, 3 mm 81° 位で淡黄色のニトロエタノールが溜出しはじめる。この際油浴の温度が 150° を越えると炭化分解する危険が多いのでなるべく 125°~130° にする。かくしてニトロエタノール数 g を得る。残渣はタル状の可成り粘潤な液体で冷却すると取り出し難くなるから出来るだけはやくフラスコからあける。初溜分は若干量の水を加えてエタノール中のニトロメタンを分離回収する。残渣からはニトロトリメチレングリコール及びニトロイソブチルグリセリンが分離出来るのであるが、エタノールの使用量が少くタル状のものが多く生成すると困難である。

ニトロエタノールは 3.5~4.0 mm, 85~87° で再蒸溜したがニトロエタノールの沸点については 765 mm で 194°, 35 mm で 119~120°, 15 mm で 101°, 11.5 mm

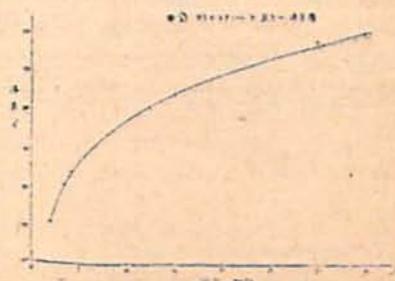


図 1

で  $103^\circ$  及び  $10\text{ mm}$  で  $102^\circ$  という値が発表されており、ばらついているので精製ニトロエタノールについての蒸溜成績から図1の如き曲線を求めた。

### III 実験結果並びに考察

実験番号	1	2	3	4	5	6	7	8	
ニトロメタン (g)	61	73	61	61	63	62	61	61	
パラフォルムアルデヒド (g)	3	5	10	12	20	25	30	45	
モル比 $\text{HCHO}/\text{CH}_3\text{NO}_2$	0.10	0.14	0.33	0.40	0.63	0.82	1.00	1.50	
溶剤, エタノール (g)	30	33	32	32	31.5	31	31	63	
触媒, 酒精カリ (0.5N) (cc)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	3.0	
反応時間 (分)	30	30	45	45	35	105	95	150	
ニトロエタノール (g)	3.0	8.0	7.0	7.2	6.7	7.0	5.4	5.8	
残渣 (g)	3	5	11	16	26	30	41	55	
回収ニトロメタン (g)	44	35.5	28	26	27	18	12	0	
収量	フォルムアルデヒドに対して ニトロメタンに対して 消費ニトロメタンに対して	33	52.7	23	19.2	11.0	9.2	6.0	4.3
		3.3	7.4	7.7	7.9	7.1	7.6	6.0	6.4
		11.8	14.3	14.2	13.8	12.5	10.7	7.4	6.4

モル比と収量との関係は図2, モル比と残渣及び回

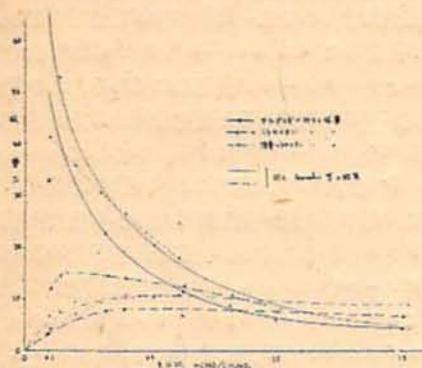


図 2

収ニトロメタンの量との関係は図3に示すごとくであつて、モル比の小なる程アルデヒドに対する収量はよいが、ニトロメタンに対する収量はモル比の小なる所では悪く、又大になつても悪い。ニトロトリメチレングリコールとニトロイソブチルグリセリンとの分離は非常に厄介であるため多くの例については行つておらぬので合量をそのまま残渣としているが、この量はモ

1. ニトロメタンとフォルムアルデヒドとの割合  
この反応は可逆的逐次反応であるので  $\text{HCHO}/\text{CH}_3\text{NO}_2$  が大なるほど反応が進み易いと思われる。表1は酒精カリを触媒, エタノールを溶媒としてこのモル比を変えて行つた実験の結果である。

ル比が大となるに従つて直線的に増大し、未反応ニトロメタンの回収量は減少している。(図3) 回収したニトロメタンを考慮にいれた場合の収量は漸に増大し結局モル比 0.3~0.4 あたりがよいのではないかと思う。

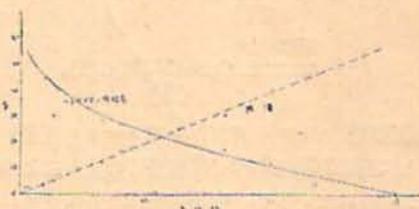


図 3

このモル比の影響については Gorski 等が研究しているがその結果は図2の細い線の如くであつて実験1~8の結果より可成りよい。この差は実験の規模が Gorski 等の場合にはニトロメタン 100g についてであり、今の実験では 61g 附近であつたためではないかと思われるので次にニトロメタンを増して実験を行つた。(表2, 実験番号 9~14)。

実験番号	9	10	11	12	13	14
ニトロメタン (g)	80	74	100	101.5	100	100
パラフォルムアルデヒド (g)	4	7.4	15	20	25	30
モル比 $\text{HCHO}/\text{CH}_3\text{NO}_2$	0.10	0.20	0.30	0.40	0.51	0.61
溶剤, エタノール (g)	50	50	50	63	30	40



て消費ニトロメタンに対する收量は悪くない。

### 3. 触媒の影響

この反応の触媒としては従来主としてアルカリが用いられている。触媒として木精カリ、木精ソーダ、酒精カリ、酒精ソーダ、苛性カリ、苛性ソーダ、炭酸カリ等を使用してみたが大差は認められない。しかし前四者の内では木精カリが最も反応性が大きく、酒精ソーダが小さい様である。エタノールを溶剤として使用する場合には酒精カリが反応おだやかで成績もよいので主としてこれを用いた。炭酸カリ(実験 22)は成績がよくなかった。苛性アルカリはフォルマリンを使用した場合に用いた。(実験 26~27)

触媒はアルデヒドを解重合させるという作用もするであろうが、それよりも重要なのはニトロメタンをア

シ型に変える作用であろう。しかしニトロメタンはニトロパラフィン中では最も反応性に富むものであるからアルカリが存在すれば転位は樂に起り、かえつて反応が先に進みすぎるおそれがある。それ故アルカリの種類よりも量が重要で出来るだけ少量使用した方が成績がよい。

### 4. フォルムアルデヒドの反応性の影響

この反応に重大な影響をもっているのはアルデヒドの反応性すなわち重合度である。実験 1~8 をはじめ前記各実験ではフォルマリンを濃縮し、冷却凝固したパラフォルムアルデヒド(融解範囲 120° 以下のもの)を使用した。その他の種類のアルデヒドを使用した実験の結果を表 4 に示す。

表 4

実験番号	23	24	25	26	27	28	29	
ニトロメタン (g)	61	61	61	102	100	61	61	
フォルムアルデヒド								
種類	パラフォルムアルデヒド	フォルマリン	フォルマリン	フォルマリン	フォルマリン	30% エタノール液	15% エタノール液	
量 (g)	10	31	50	50	50	40	80	
モル比	0.33	0.3	0.5	0.3	0.3	0.44	0.35	
溶剤								
種類	-	エタノール	エタノール	-	-	メタノール	エタノール	
量 (g)	-	30	60	0	0	-	-	
触媒								
種類	酒精カリ	酒精カリ	酒精カリ	NaOH	KOH	木精ソーダ	酒精カリ	
濃度 (N)	0.68	0.5	0.5	1.0	0.75	0.73	0.68	
量 (cc)	7.0	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	1.0	
ニトロエタノール (g)	3.5	4.0	5.5	6.0	7.0	6.5	8.0	
残渣 (g)	12	20	32	29	31	20	18	
回収ニトロメタン (g)	40.0	30.5	-	78.5	68.0	33.0	-	
收量	アルデヒドに対して	11.5	14.7	12.2	13.7	15.5	16.2	26.4
	ニトロメタンに対して	3.8	4.4	6.0	3.9	4.7	7.1	8.8
	消費ニトロメタンに対して	11.2	8.8	-	17.1	14.7	15.5	-

パラフォルムアルデヒドの融解範囲が 120° 以上のものを使用すると触媒の量を増し、又反応時間を延長しなくてはならぬ。実験 23 はその一例であつて触媒の量が不足であるので (1+1+1+2+2) と 4 回触媒を追加し 4 時間かかつてやつとアルデヒドが溶解した。

更に融解範囲が高く 160° 以上になると触媒をいかに増加しても全然反応がおこななくなる。結局重合度低く融解範囲 120° 以下のものを使用するがよい。

フォルマリン (29%) を使用した実験例は 24~27 であるが、これは反応性がよいためかえつて反応が進みすぎるのか残渣の量が多くなり、ニトロエタノールの量は少い。

実験 28 及び 29 はパラフォルムアルデヒドをレトルトにいれ 120° 以下で乾溜してアルコール中に吹き

込み溶液としたものを使用し可成り成績が良かった。メタノールを使用した実験 17 では成績がよくなかつたのであるが、実験 28 は好成績であり、ことにエタノールをつかつた実験 29 は良好な成績を示した。しかしニトロメタンの回収は出来なかつた。

## IV 結 論

以上の実験から結局この反応ではアルデヒドとして融解範囲 120° 以下のパラフォルムアルデヒド、溶剤としてエタノールをアルデヒドに対して約 3 倍、ニトロメタンに対して 0.8 倍以下、触媒として酒精カリを使用し、アルデヒドとニトロメタンとのモル比を 0.3~0.4 として沸騰反応させ、未反応のニトロメタンを蒸留し加水回収して反覆使用するのが良いと思われるが、それでもニトロメタンに対する收量を 25% 以上

にすることは難しい。

本実験の成績の一部は森川幸昭氏が卒業実験の一部として施行したものであり、又実験の経費はポリニトロ化合物の合成の一部として文部省科学研究費に仰いだものである。記して感謝の意を表わす。

### 文 献

1) Henry: Compt. rend. 120, 1265 (1895); 121, 210 (1895).

- 2) Gorski and Makarow: Ber. 67, 996 (1934).  
 3) Demuth and Victor Meyer: Ann., 256, 29 (1889).  
 4) Wieland and Sakellarios; Ber. 53, 201 (1920).  
 5) Levy, Scaife and Smith: J. Chem. Soc., 1946, 1096.  
 6) Beilstein, 1, H. 339, E. 11, 339.

## Synthesis of Nitroethanol by Condensation of Nitromethane with Formaldehyde

By K. Namba and T. Yamashita

This condensation is a consecutive reaction, so the yield of nitroethanol, the primary condensation product, is very poor. We examined four factors concerned to the yield. The results obtained are as follows.

1. Reactivity of formaldehyde. It is desirable to use paraformaldehyde of melting range under 120°C.
2. Kinds and quantities of solvents. Ethanol is desirable, and quantities are threefold to aldehyde, and eight tenth to nitromethane.
3. Kinds of Catalysts. Alcoholic potash is desirable.
4. Molar ratio of aldehyde to nitromethane 0.3—0.4.

## ニトロメタン・エタノール・水 三成分系の一・二の性質

(昭和 26 年 6 月 1 日 受理)

難波 桂芳・山下 忠孝  
(東京大学工学部火薬学教室)

### I は し が き

ニトロメタンとフォルムアルデヒドとをアルカリ性触媒の存在で縮合させて、ニトロエタノールを作る場合反応を均一にする目的で溶媒としてエタノールを加えた。反応後蒸留するとニトロメタンはエタノールと沸点 75.95° の共沸混合物 (ニトロメタン 26.8%) を作るため 76° 付近で未反応ニトロメタンがエタノールと共沸蒸出する。この蒸出液は蒸留によつて両成分に分離出来ないが水を加えるとエタノールの量により二相に分離する場合と分離しない場合とがある。

ニトロメタン・水の n-プロパノールや iso-プロパノールとの三成分系については相互溶解度が詳細に研究発表されているが、エタノールとの三成分系については文献が見当たらないので、この系について一・二の性質を調べたのでここに報告する。

### II 屈折率の測定

Abbe 屈折計によつて  $n_D^{20}$  を測定した。試料のニトロメタンは数回蒸留し沸点 101.0~101.4° にしたもので、エタノールは数時間精溜し沸点 77.7~77.8° にしたものである。測定結果を表 1 に示す。