

ニトロアルコール類の合成

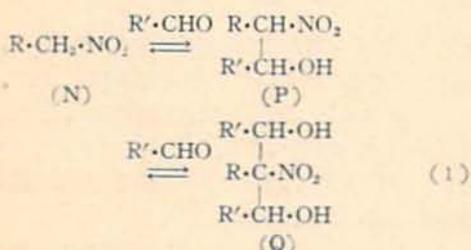
(昭和33年6月10日 受理)

難波桂芳・山下忠孝・酒井 努・畠 啓・高橋 泰

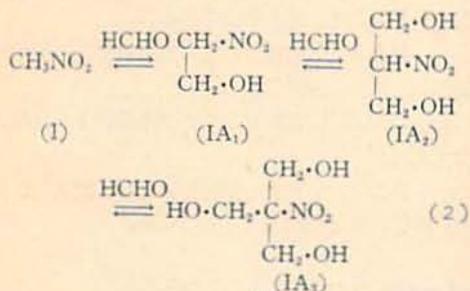
(東京大学工学部)

1. 緒 言

ニトロパラフィン (N) とアルデヒドとが縮合してニトロアルコール類を生ずることはふるく Henry¹⁾ によつて見出されているが、この反応において生成したニトロアルコール (P) のニトロ基がついた炭素原子にまだ水素原子が残つておれば更にアルデヒドが縮合し得て (Q) を生ずる。



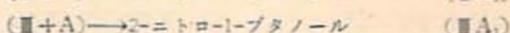
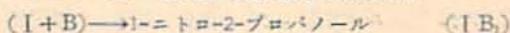
さきに報告したニトロメタンとホルムアルデヒドとの縮合によるニトロエタノールの合成²⁾ においてはニトロメタンに活性化水素が3個存在し又ホルムアルデヒドがアルデヒド類中で最も反応性に富むものであるので



なる逐次反応となるためニトロエタノール (IA₁) の収量は非常に悪かつた。我々はニトロアルコール類がそれ自身一種のロケット燃料となり、脱水すれば可燃性合成樹脂ニトロポリオレフィンの原料となり、又硝化すれば各種の硝酸エステルとなることに注目しニトロパラフィンとアルデヒドとの縮合によるニトロアルコール類の合成反応においてニトロパラフィン及びアル

デヒドの種類を変へると如何なる影響があらはれるかの検討を行つたのでその概要を報告する。

使用したニトロパラフィンはニトロメタン (I)、ニトロエタン (II)、1-及び2-ニトロプロパン (III及びIV) の4種であつて Commercial Solvent Corp. の製品を用いたがニトロメタンはモノクロル酢酸から Kolbe の反応³⁾ により合成したものを用いた。使用したアルデヒドはホルムアルデヒド (A) 及びアセトアルデヒド (B) である。実験を行つた反応は

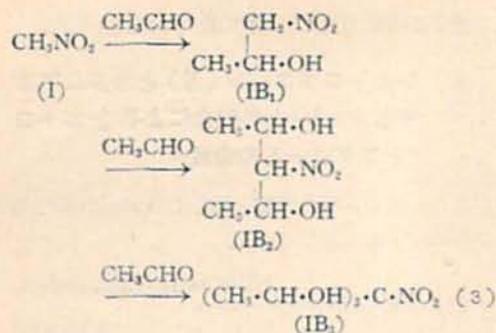


の4種である。

合成方法は次の如くである。三口フラスコ中でニトロパラフィン (N) をメタノール・苛性ソーダ水溶液と攪拌し、これにアルデヒドを徐々に滴下して行き冷却しながら液温を適当に保つ。一定時間反応させて従メチルレッドを指示薬として塩酸で中和し、蒸溜フラスコに移して減圧蒸溜すると最初にメタノールとニトロパラフィンとが溜出するのでそれを除いてから更に減圧にしてニトロアルコール (P) をとる。残渣は高次縮合物 (Q等) やアルデヒドの縮合物等である。上記方法でニトロパラフィンとアルデヒドとのモル比を変化させて収量に対する影響を調べた。

2. ニトロメタン (I) とアセトアルデヒド (B) との縮合による 1-ニトロ-2-プロパノールの合成

この反応は最初 Henry¹⁾ によつて (I) (B) 等モルずつを酸性炭酸カリを触媒として水中で行はれ、Staub⁴⁾ によつても報告された。Vanderbilt 及び Hass⁵⁾ はメタノール水溶液中で苛性ソーダを触媒として得ており、野間、奥村及び曾根⁶⁾ も同様の方法を報告している。



ニトロメタンは活性な水素を3個有しているのでアルデヒドが3モルまで縮合する可能性があるが、アセトアルデヒドはホルムアルデヒドよりも反応性が弱いため高次縮合物の生成が少く、(P)の収量が(I+A)の反応よりも大なることが予想される。

合成方法は前項に記載した如くであつたが蒸留残渣は黄褐色の粘稠な液体であつて Kjeldahl 法によつて窒素量を測定した結果は8.3%で、(IB₂)の計算値は9.4%であるから、これに (IB₂) 及びアセトアルデヒド縮合物が混入したものと考へられる。

実験結果は表1の如くであるがニトロパラフィンとアルデヒドとのモル比の収率に対する影響をみることを目的としたのでそのモル比における最も良好な収率を示した実験例の値をかかげた(以下の実験においても同様)。

表 1

実験番号	単位	1	2	3	4	5
ニトロメタン	g	61	15	15	15	61
メタノール	cc	30	20	20	20	30
水	cc	5	1	1	1	7
5 N. NaOH	cc	5	2	2	2	5
アセトアルデヒド	g	7	8	11	15	66
アルデヒド/ニトロパラフィン	モル比	0.50	0.73	1.00	1.36	1.50
反応温度	°C	30	30	30	30	20
反応時間	hr	7	6	6	6	6
溜分 I						
圧力	mmHg	~100	~15	~11	~12	~90
温度	°C	~50	~24	~22	~21	~45
収量	g	68	17	15	14	52
溜分 II						
圧力	mmHg	5	10	5~7	11	3~6
温度	°C	80~83	88	79.5	91	69~77
収量	g	41	15	17	12	34
収率 (ニトロパラフィンに対して)	%	39	58	66	48	32.4

この結果は図1に示す如くであつてアルデヒド対ニトロパラフィンのモル比が1の所で最も成績がよい。又予想の如く(I+A)よりも収率良好である。メタノールは反応を均一にするために加へたものであるが、このメタノールの量は未反応ニトロメタンの回収に対して問題となり、適当量でない水を加へてもニトロメタンが分離して来ない。ニトロメタンの回収量を考慮に入れると収率は上述の値とは異つてくるが、今はこれを問題とせずただアルデヒドとニトロパラフィンとのモル比の影響だけを問題とした。

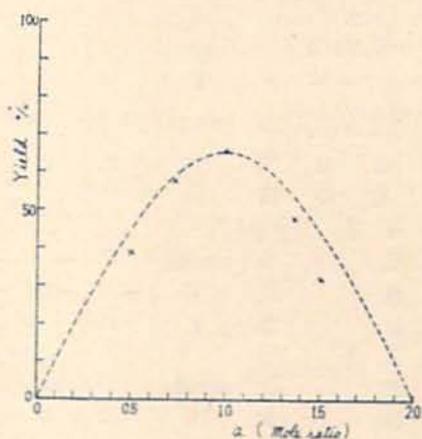
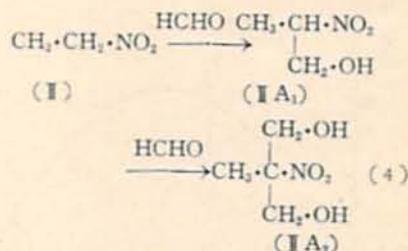


図 1 (I+B)

3. ニトロエタン(II)とホルムアルデヒド(A)との縮合による2-ニトロ-1-プロパノールの合成

この反応は Vanderbilt 及び Hass³⁾ がメタノール苛性ソーダ系について行い、又 Astle 及び Abbott⁷⁾ は陰イオン交換樹脂を用いて行つている。



ニトロパラフィンがニトロエタンになると活性水素原子が2個になるので必然的にアルデヒド3分子の縮合は不可能であり、相手が

反応性大なるホルムアルデヒドであつてもニトロメタンの場合よりも良好な収率の得られることが予想される。

合成方法は前と同様であるが、得られた高沸点残留物の窒素量は9.6%であつて(IIA₂)とすれば10.3%であるのでその主成分はこれであるとしてよいであろう。実験結果は表2の如くである。

表 2

実験番号	単位	1	2	3
ニトロエタン	g	15	15	15
メタノール	cc	15	15	15
水	cc	1	1	1
5 N. NaOH	cc	2	2	2
ホルムアルデヒド	g	3	6	9
アルデヒド/ ニトロパラフィン	モル比	0.5	1.0	1.5
反応温度	°C	30	30	30
反応時間	hr	7	7	6.5
溜分 I				
圧	力 mmHg	15	~14	~12
温	度 °C	~24	~21	~25
収	量 g	16	17	17
溜分 II				
圧	力 mmHg	7	8	6
温	度 °C	85	85	83
収	量 g	7	10	6.5
残	渣 g	2.3	2.0	2.3
収率(ニトロパラフィンに対して)	%	33.0	52.4	31.0

この結果は図2に示した如くであるが、予想通りニトロメタンの場合よりも良好な収率を得、又ニトロメタンとアセトアルデヒドと

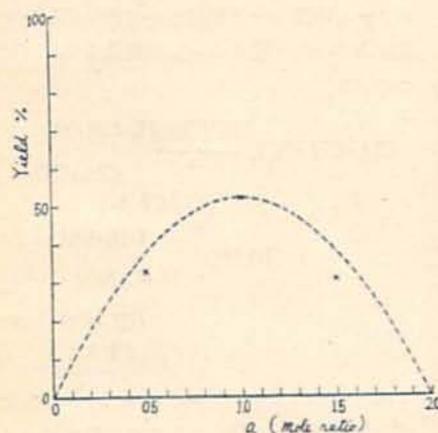
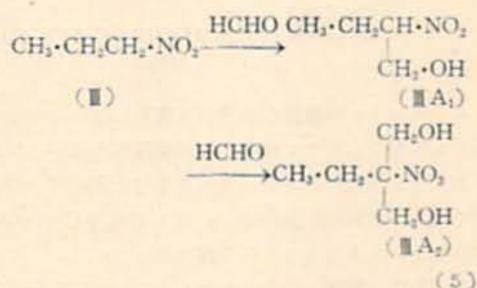


図2 (I+A)

の場合と同様モル比1の所で最良の成績を得た。

4. 1-ニトロプロパン(III)とホルムアルデヒド(A)との縮合による2-ニトロ-1-ブタノールの合成

この反応も前項の反応と同じく Vanderbilt²⁾ 等及び Astle⁷⁾ 等が行つている。



この場合にはニトロエタンよりも活性水素の反応性が弱くなつていてと考へられるので更に高次縮合物の生成は困難となつていであろう。しかしなおアルデヒドとの縮合反応が弱くなる程にはなつていないと思はれるので好収率は予想される。

得られた高沸点残留物の窒素量は7.8%であつて、(IIA₂)とすれば9.4%であるからこれが主成分であるとして差支へないであろう。実験結果は表3の如くである。

この結果は図3に示す如くであつて、前と同様モル比1の所が最大収率である。又予想の如く(I+A)よりも収率がよい。

表 3

実験番号	単位	1	2	3	4	5
1-ニトロプロパン	g	15	15	15	15	15
メタノール	cc	20	20	20	20	20
水	cc	1	1	1	1	1
5 N. NaOH	cc	2	2	2	2	2
ホルムアルデヒド	g	2.5	4	5	6	7.5
アルデヒド/ ニトロパラフィン	モル比	0.5	0.8	1.0	1.2	1.5
反応温度	°C	30	30	30	30	30
反応時間	hr	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
溜分 I						
圧	力 mmHg	~15	~10	14	~10	~11
温	度 °C	~30	~28	~34	~31	~23
収	量 g	24	28	20	33	35
溜分 II						
圧	力 mmHg	4	4	4	4	3
温	度 °C	88	88	88	88	85
収	量 g	7.5	10.5	12.5	11.5	7
収率(ニトロパラフィンに対して)	%	37.2	52.5	63	57.2	35

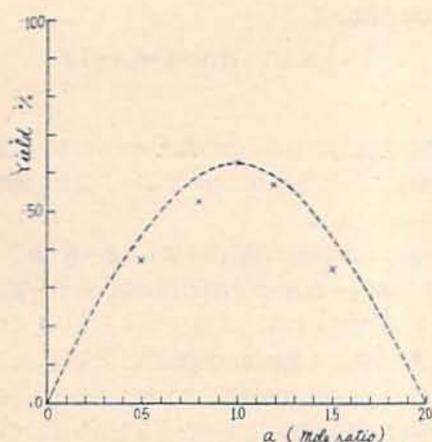
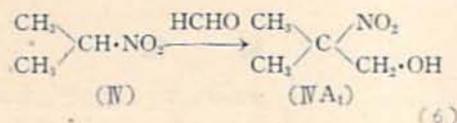


図3 (III+A)

5. 2-ニトロプロパンとホルムアルデヒドとの縮合による 2-メチルニトロ-1-プロパノールの合成

この反応も Vanderbilt¹⁷⁾等がはじめて行つたものである。



この場合にはこれまでのニトロパラフィンとはちがつて第二級ニトロ化合物であるので、活性水素原子は1個しかない。従つて高次縮合物の生成する可能性がないので前記の諸反応とは様子の異なることが予想される。実験結果は表4の如くである。

表 4

実験番号	単位	1	2	3	4	5
2-ニトロプロパン	g	15	15	15	15	15
メタノール	cc	20	20	20	20	20
5 N. NaOH	cc	0	0	0	0	0
水	cc	1	1	1	1	1
ホルムアルデヒド	g	2.5	4	5	6	7.5
アルデヒド/ニトロパラフィン	モル比	0.5	0.8	1.0	1.2	1.5
溜分						
圧力	mmHg	~15	~15	15~17	~18	15~16
温度	°C	~26	~30	~26	~29	~28
収量	g	25	19	28	27	20
残留結晶	g	8	10.5	15	17	15
融点	°C	88.5	89	89	89	89
収率(ニトロパラフィンに対して)	%	39.9	52.5	74.7	84	74.7

この結果は図4に示す如くである。この場合最大値がモル比の1よりも大なる所へずれてあらはれたこと及び収率がこれまでの他の場合よりも大となつてゐることは第二級ニトロパラフィンであるため副反応が起り難いことによるのであらうが、又アルデヒド自身の縮合も影響しているであらう。尚これまでのものと異なりこの場合には生成物が固体である。

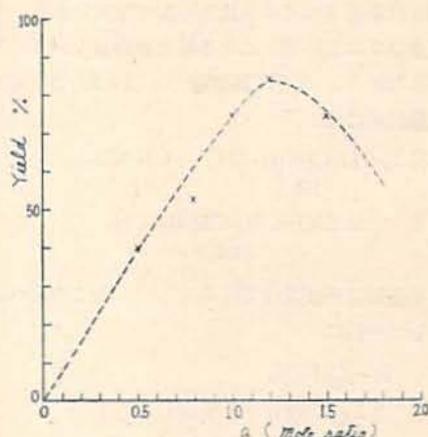
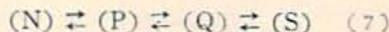


図4 (V+A)

6. 第一級ニトロパラフィンとアルデヒドとの逐次縮合反応についての考察

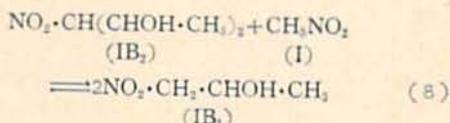
前述の如く第一級ニトロパラフィンにはニトロ基の結合する炭素原子について水素原子が2個あり、これはアルデヒドとの縮合に対して活性であるので、(1)式に示した如く逐次的に (P) を経て (Q) にまでいたりうる。又 R=H すなはちニトロメタンにおいては更にもう一つアルデヒドの縮合した (R'·CH·OH)₂·C·NO₂ (S) を生じ得る。



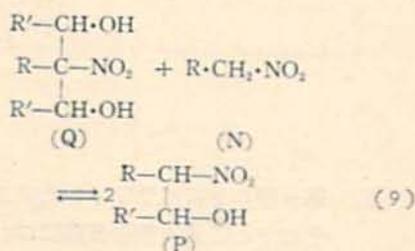
なる逐次反応においてはそれぞれの反応の反応速度恒数又は平衡恒数の差により生成物 (P) 乃至 (S) の割合が異なることは勿論であるがこれ等の間に何等かの関係が成立しているかどうかについて考察してみる。

今ニトロパラフィンの種類を変へ、又アルデヒドの種類を変へた場合につき試料の入手難のためわずかの例についてではあつたがアルデヒドとニトロパラフィンとのモル比の収

率に対する影響をみた。さきに報告した (I+A)²⁾ においては (I), (A) 両者とも反応性が大きいため (2) 式に示した逐次反応において (R) に相当する (IA₂) への進行が容易であり途中の (IA₁) 及び (IA₂) の取率は悪かつた。又 (IV+A) においては (IV) が第二級ニトロパラフィンであるため模様が異なることは当然である。その他の (I+B), (II+A) 及び (III+A) においては取率はすべてモル比1の所で最大となり、モル比0及び2において0になる様な抛物線をえがけるとみられる。さきに野間等³⁾ は (I+B) の反応において最終的には



なる平衡関係が成立するとみなした。今この考へ方を拡張して一般に



なる平衡関係が成立するものとして考察してみる。

ニトロパラフィン (N) に対するアルデヒドのモル比を a 、一次縮合物 (P) の生成量を x モル、ニトロパラフィンの使用量に対する取量を A モル、同じく反応量に対する取量を P モル、ニトロパラフィンの未反応量を n モル、二次縮合物 (Q) の生成量を B モルとし、ニトロパラフィンの使用量を1モルとすれば、

$$x = A \quad (10)$$

ニトロパラフィンの量を考へれば

$$1 = B + n + A \quad (11)$$

アルデヒドの量を考へれば

$$a = 2B + A \quad (12)$$

この両式より

$$A = 1 - B - n = a - 2B \quad (13)$$

又

$$P = A / (1 - n) \quad (14)$$

(9) 式の平衡恒数を K とすれば

$$K = A^2 / Bn \quad (15)$$

これ等の関係から

$$(1 + 4/K)A^2 - 2A + 1 = (a - 1)^2 \quad (16)$$

なる関係式が得られる。この式は $a=1$ において最大値を示し、 $a=0$ 及び2において $A=0$ となる抛物線をあらはしている。

この式の A の値に前記 (I+B), (II+A) 及び (III+A) の実験での $a=1$ の時の取率をいれて計算してみると K は夫々 19.8, 4.7 及び 11.6 となり、この値を上式に代入した抛物線の形状は図1乃至図3に記入した如くであつて実験結果と少しのちがいはあるがこの計算値は最も成績のよかつたときをあらはしているのであるからこれ等の反応においてははいずれにおいても (9) の平衡関係が成立すると考へて差支へないであらう。

尚 (I+A) の反応においてはニトロパラフィンの方もアルデヒドの方もともに活性に富んでいるため高次縮合物を生じ易く (9) なる平衡関係の成立は考へられないわけであるが、先の報告における値からモル比1の場合の取率をいれて K を求めてみると 0.016 となる。

7. 結 論

ニトロパラフィンとアルデヒドとの縮合によるニトロアルコール類の合成反応について両者の種類を変へ、又両者の反応モル比を変化させた場合その取率が如何に変化するかを調べた。使用したニトロパラフィンはニトロメタン(I), ニトロエタン(II), 1-及び2-ニトロプロパン(III及びIV)の4種、アルデヒドはホルムアルデヒド(A)及びアセトアルデヒド(B)の2種であつて、(I+B), (II+A), (III+A) 及び (IV+A) の4種の反応について実験を行つた。その結果は第一級ニトロパラフィンとアルデヒドとの反応である前3者の反応では (9) なる平衡関係が成立するとの仮定から計算した結果とほぼ一致し最大取率は等モル比の所にある。実験結果から求めた平衡恒数の値は (I+B) では 19.8, (II+A) では 4.7, 又 (III+A) では 11.6 であつた。(IV+A) は第二級ニトロパラフィンの反応であるので少し模様を異にし、最大取率はモル比が1よりも大なる方へ移り、又他の反応よりも取率が大きであつた。

終りに臨み試料入手に御尽力をいただいた秋山清氏に感謝の意を表はす。本研究は昭和33年4月19日工業火薬協会総会研究発表会において発表したものである。

文 献

- 1) L. Henry: Compt. rend., 120, 1265 (1895)
- 2) 難波桂芳・山下忠孝: 本誌 12, 31 (1951)
- 3) 同上: 本誌 11, 174 (1950)
- 4) P. Staub: Helv. Chim. Acta 5, 889 (1922)
- 5) B. M. Vanderbilt and H. B. Hass: Ind. Eng. Chem., 32, 34 (1940)
- 6) 野間夫之・奥村虎之助・曾根健夫: 高分子化学 5, 99 (1948)
- 7) M. J. Astle and F. P. Abbott: J. Org. Chem. 21, 1228 (1956)

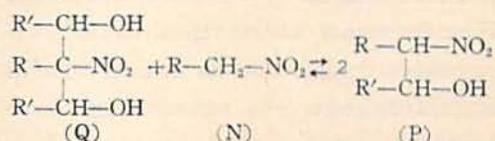
Syntheses of Nitroalcohols

by

Keiho Namba, Tadataka Yamashita, Tsutomu Sakai,
Kei Hata and Yasushi Takahashi

We studied the condensations of nitroparaffins with aldehydes to give nitroalcohols, and examined the effect of the mole ratio of both reagents on the yields of nitroalcohols. Nitroparaffins used were nitromethane (I), nitroethane (II) and 1- and 2-nitropropane (III and IV), while aldehydes used were formaldehyde (A) and acetaldehyde (B). Among combinations of both reagents, we performed the experiments on the (I+B), (II+A), (III+A) and (IV+A). On the reactions of primary nitroparaffins with aldehydes, that is (I+B), (II+A) and (III+A), maximum yields of nitroalcohols were obtained at the equivalent mole ratio, and the yield vs. mole ratio were consistent with the

calculated results obtained under the assumption that the equilibrium between (N), (P) and (Q) shown as follows was established.



The equilibrium constants calculated from the experimental results were 19.8 for (I+B), 4.7 for (II+A), and 11.6 for (III+A). On the reaction of secondary nitroparaffins with aldehyde, (IV+A), the maximum yield was obtained at the aldehyde-rich side, and the yield was higher than others, due to the impossibility of higher condensations. (Faculty of Engineering, University of Tokyo)