

研究報告 (要旨)

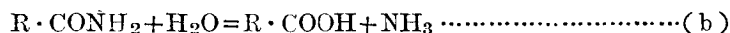
芳香族ニトリルのアルカリ加水分解速度について

Rates of Alkaline Hydrolysis of Aromatic Nitriles

小方 芳郎・岡野 正彌

Yoshiro Ogata and Masaya Okano

有機合成上しばしば用いられるニトリルの加水分解反応に關し、脂肪族の場合は酸、アルカリいずれを以て加水分解しても、次式(a)が全反應の速度決定段階である事が明らかにされているが¹⁾²⁾、芳香族の場合については何ら速度論的なデータがない。



筆者等は、若干の芳香族ニトリルと芳香族酸アミドのアルカリ加水分解速度を比較し、両者の速度恒数が同一條件では等しい事を見出し、芳香族ニトリルの加水分解速度は脂肪族の場合と異り、段階(b)によつて決定される事を確認した。そして又、その加水分解速度は酸アミドニトリルいずれの場合もその濃度と水酸イオン濃度の積に比例する事を見出した。

實 驗

(A) 試 料……ベンズニトリル(K_{p10-15}, 62~65°C), p-ニトロベンズニトリル(m.p. 147~148°C), p-トルニトリル(K_{p50-60}, 120~125°C)はいずれも相當するアミンより Sandmeyer の方法で作し、安息香酸アミド(m.p. 127~128°C), p-ニトロ安息香酸アミド(m.p. 198~200°C)はそれぞれ元の酸から酸クロリドを経て製造, p-トルイル酸アミド(m.p. 158~159°C)はトルニトリルをアルカリ性過酸化水素水で加水分解して作つた。

(B) 加水分解剤…… $\frac{N}{10}$, $\frac{N}{5}$, $\frac{N}{2}$, 1N苛性ソーダ水溶液。

(C) 測定溫度……70.0±0.5°C(加水分解の結果生ずるアンモニアが加熱によつて逸散する量を空試験によつて確めたところ、70°Cでは1%以下なる事を知り、この溫度を選んだ。

(D) 測定装置及び操作……Reid³⁾が酸アミド加水分解に用いたのと同じ装置で、1立圓底フラスコに逆流冷却器と試料流出管をつけたもので、試料液は逆流冷却器の上に連結した空氣吹込管から空氣を吹込むことによつて一定時間毎に一定量ずつ流出させてとつた。試料は約0.7g(0.01モル)、加水分解用のアルカリは500c.c., 毎回の試料液採取量は50c.c.で、この中のアンモニアの量をキエルダール法によつて定量し、その速度を算出した。なお、水蒸氣蒸溜に

附する迄の間の加水分解をさけるため試料液は 50c.c. の硫酸酸性の水中にとり弱酸性の状態では水中に浸しておいた。又、水蒸気蒸留中でもアルカリ性が強いと加水分解を受ける恐れがあるので、30%硫酸マグネシウム 5 c.c. を加え、水酸化マグネシウムの白色沈澱が少し生じ始める程に苛性ソーダを加えて弱アルカリ性に行つた。

(2) 測定結果……この様にして求めたアンモニアの量から加水分解を受けた試料の量を算出し、二分子反応と假定して速度恒数 k を求めたところ、次表の如く、置換基の有無にかかわらず、ニトリルと酸アミドの k はほぼ一致した値を示した。表中 a は試料ニトリル又は酸アミドの濃度 (mol/l), b は苛性ソーダの濃度 (mol/l), k は速度恒数 (l/mol $\times$ min) を示す。

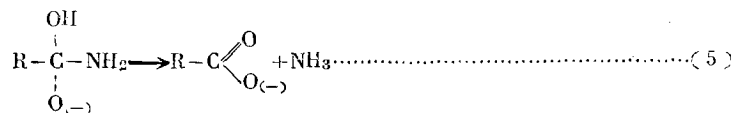
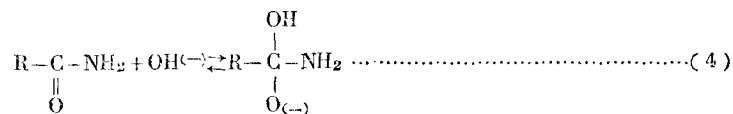
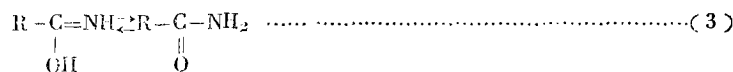
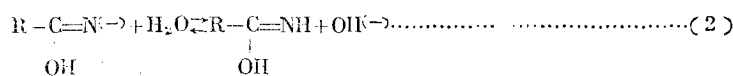
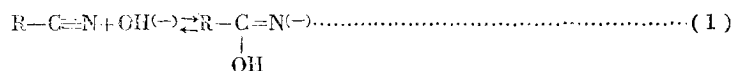
第 1 表 芳香族ニトリルと酸アミドの加水分解速度の比較 (70.0 $\pm$ 0.5 $^{\circ}$ C)

ニ ト リ ル				酸 ア ミ ド			
置 換 基	a	b	$k \times 10^2$	置 換 基	a	b	$k \times 10^2$
ナ シ	0.01053	0.9338	1.56	ナ シ	0.00892	0.9338	1.65
〃	0.01363	0.5072	1.14	〃	0.01075	0.5072	1.40
〃	0.01495	0.2083	1.24	〃	0.01153	0.2083	1.30
〃	0.01374	0.1048	1.23	〃	0.01262	0.1020	1.34
p-NO ₂	0.00625	0.2000	13.2	p-NO ₂	0.00635	0.2000	14.2
〃	0.00571	0.2000	13.8	〃	0.00453	0.2000	13.7
p-CH ₃	0.01039	0.2000	0.84	p-CH ₃	0.01096	0.2000	0.91
〃	0.01014	0.2000	0.83	〃	0.00995	0.2000	0.95

なお、0.2N のときのニトリルの速度恒数を Hammett の式 $\log(k/k_0) = \rho\sigma$ に代入して反応恒数 ρ を求めたところ、Reid の実験にかかる酸アミドアルカリ加水分解の場合の反応恒数 1.06 (Hammett の計算値) に比較的近い値を得た。

考 察

上の結果を基にして、著者は次の様な機構を立てた。



加水分解速度よりみると(4)，(5)いずれが速度を決定してもよいが，置換基の影響から考えると(5)よりも(4)が速度決定段階と思われる。

総 括

芳香族ニトリルのアルカリ加水分解においては脂肪族の場合と異り，酸アミドより酸に至る段階が速度を決定することを確めた。

文 献

- 1) Peskoff, Meyer; Z. Phys. Chem. **82**, 129 (1913).
- 2) Rabinovitch, Winkler, Stewart; C. A. **36**, 5081 (1942); **37**, 25, 2253 (1943).
- 3) Reid.; Amer. Chem. J. **21**, 284 (1899).

(昭和24年2月28日受理)

3・4・ビス(メタ・パラ・デヒドロオキシ フェニル)ヘキサンの合成

Synthesis of 3, 4-bis-(m, p-dihydroxyphenyl)-hexane

尖戸圭一・野崎 一・久山 宏

Keiiti Sisido, Hitosi Nozaki and Hiroshi Kuyama

市販の合成女性ホルモン様物質は天然女性ホルモンと略同一の分子式及骨格上の關聯性を有し，2つの芳香核のパラ位に水酸基を持つている。即ち之は丁度天然のエストラジオールに對應する化合物であるが，天然には尙エストリオールの如く水酸基を3つ有するものもあるので斯かる多水酸基化合物に對應する合成物質の生理作用を調べることは興味ある問題である。

表題の化合物はこんな意味で合成したものであるが，一方之は又天然樹脂酸ノールデヒドログアイアレチン酸の鎖狀部異性體に當るので，之と同様，油脂類の酸化防止劑としても使えるかも知れないと思われる¹⁾。該化合物は我々とは全く獨立に戰時中アメリカに於て合成されていた事が判明したが²⁾，出發物質，合成法³⁾共に我々の方が遙に簡單である。尙同報告に依ると本物質の効力は50 γ で100%のエストラスを生ずると言ふのである。

實 験 の 部

イソサフロール50gをリグロイン100c.c.に溶かし， -5° 乃至 -10°C に冷却して攪拌下に臭化水素を2時間半通じる。この添加生成物のリグロイン溶液を3回氷水で洗い直ちに次の縮合に入る。

日本藥局方還元鐵20g，水200c.c.を蒸溜裝置，攪拌器を附したフラスコに入れ， 40°C に加