

亜硝酸によるニトロ化反応の研究

Studies in the Nitration Reactions with Nitrous Acid

小田良平・鶴田 禎二

Ryohei Oda and Teiji Tsuruta

デメチルアニリンが亜硝酸によつて p-ニトロジメチルアニリンを與えるに反し、デメチルパラトルイデンは上と同様の條件でニトロ化が起り、3-ニトロ4-デメチルアミノトルオールを生成する事は昔から興味のある事實として知られている所である。Hodgson¹⁾はこの反應を研究しその特異性を指摘している。筆者等は之等を研究した結果、デメチルパラトルイデんと亜硝酸との反應に於いて NO ガスが發生することに着目し、この NO ガスの生因を探究することが上の反應機構考察に一つの鍵を與え得るものと推察し次の實驗を行つて見た。

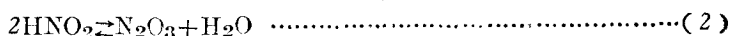
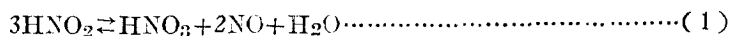
(I) デメチルパラトルイデン—亜硝酸の反應と NO ガス發生量との關係

300 cc の三つ口フラスコに 50cc の 5N-HCl を入れ、そこへデメチルパラトルイデンを 1 定量添加し、次に滴下ロートに 6N-NaNO₂ 溶液を 5cc 入れてフラスコ中の空氣を水素ガスで置換した後、フラスコ内容は外氣と遮斷する。フラスコの外側は氷冷し溶液の溫度が 3°C になるように調節する。次に NaNO₂ 溶液を滴下しはじめる。滴下時間 20 分。滴下完了後同一溫度で 25 分間放置後ガスビュレットを連結してフラスコ中のガス約 20cc をビュレットにとる。このガス試料を硫酸第一鐵濃溶液を NO の吸収剤として普通のガス分析吸收法に従つて試料ガス中の NO を定量する。デメチルパラトルイデンの外、比較のためにデメチルアニリン及びデメチルオルソトルイデンについても同様の實驗を行つて見た。測定結果を取りまとめれば次表のようになる。

ア、ミ、ン		試 料 ガ ス			
化 合 物 名	使 用 量 (g)	秤 取 量 (cc)	吸 收 後 容 積 (cc)	NO 吸 收 量 (cc)	NO 含 有 率 (%)
—	—	21.3	19.8	1.5	7.1
デメチル パラトルイデン}	0.129	21.6	19.4	2.2	10.2
〃	0.258	21.0	17.5	3.5	16.7
〃	0.387	21.6	16.8	4.8	22.2
〃	0.516	21.2	14.2	7.0	33.0
デメチルアニリン	0.330	21.0	20.2	0.8	3.8
デメチル オルソトルイデン}	0.301	21.1	19.4	1.7	8.8

この表によれば、デメチルパラトルイデンを全然添加しない時も NO の發生が認められる。デメチルパラトルイデンを加えた時、その添加量が増すに従い NO ガスの發生量も又増加して

いふ事は上表から明らかである。又試料としてデメチルアニリンを添加した場合には NO の發生量は却つて減少している。更に全然反應しないデメチルオルソトルイデンの場合は NO 發生量は何もない時と大差がない事が分る。以上の事から NO ガス發生量の増大はデメチルパラトルイデンに特有である事が明白となる。元來亞硝酸は水溶液の中で次の二通りの平衡關係にある。即ち



デメチルパラトルイデンが NO の發生を促進する原因としては (1) によつて生成した硝酸がニトロ化に用いられる結果平衡が右へずれ NO が發生すると云う考え方と、(2) 式による N_2O_3 中の NO_2 がニトロ化に用いられ NO が放出されると云う考え方と二つの可能性があるが、ここに用いた亞硝酸と同濃度の硝酸ではニトロ化が起らないと云う事實は第一の考え方を否定する。そこで N_2O_3 中の NO_2 がニトロ化につかわれると云う可能性が大きくなる。これをたしかめるため次の實驗を行つた。

(Ⅱ) デメチルパラトルイデンと N_2O_3 との反應について

デメチルパラトルイデン 3.7g をクロロフォルム 50cc に溶かし、 N_2O_3 を吹き込む。反應溫度 $-2^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ 。2 時間後反應を打ち切り、過剰の尿素と共に稀鹽酸を加えてクロロフォルム層と振る。更に 2 回振り酸抽出液を合一し苛性ソーダで微アルカリ性とし、小蒸汽蒸溜にかけると赤色油狀物 3.2g が溜出する。之をピクラートにすると黄色薄片結晶 (F. 128°C) を得る。之は標品と混融する事により 3-ニトロ 4-デメチルアミノトルオール のピクラートである事を確認した。

つまり無水の狀態でも N_2O_3 はデメチルパラトルイデンをニトロ化して同一物を與える事が判つた。

(Ⅲ) 總 括

以上の實驗結果から次の事が反應機構として考えられる。即ち水溶液中に於ける HNO_2 の平衡關係によつて生じた $\text{N}_2\text{O}_3 (\text{NO}_2 + \text{NO})$ の中 NO_2 がデメチルパラトルイデンのニトロ化に消費される結果、この平衡は右へ移行し、反應に與らない NO は系外に放出される。デメチルアニリン並デメチルオルソトルイデンとの反應性の相異については、又別の機會にふれたいと思う。

文 献

- 1) J. C. S. 1930 277.

(昭和 24 年 2 月 28 日 受理)