

## ニトロオクテンの直接合成およびその還元

浅原 照三・三好 淑子

先にも報告したように、われわれはニトロオレフィンにニトロパラフィンとアルデヒドとの反応によって得ていたが、今度は硝酸によるオレフィンの直接ニトロ化を行ってみた。オレフィンとしてはオクテン-1を用い、反応の結果は赤外線吸収スペクトルによって検討した。

### 1. オクテン-1 の合成

n-オクチルアルコールの脱水によって合成した。触媒として活性アルミナ錠をつめ、電気炉で $480 \pm 10^\circ\text{C}$ に加熱した磁製管(径 3cm, 長さ 60cm)中に n-オクチルアルコールを滴下し、脱水させる。滴下速度は1時間に 20cc, 約 17g. 精製物の収率は理論量の 60~70%である。ラマンスペクトルにより純度を検討したところ、オクテン-1 99%, オクテン-2 1%であった。

### 2. オクテン-1 のニトロ化

オクテン-1 に対応量の約 1.6 倍の硝酸を滴下してニトロ化を行った。実験 No. 1 では 50%硝酸を用い、氷冷しながら滴下していったが、まったく反応しなかった。No. 2 では 80%硝酸を用い、同じく氷冷しながら滴下したが反応しなかった。2時間ほどそのままの状態に放置したが変化しないので、原料を回収しようとして水中から取り出し、分液ロートに移したところ、急激に

中にニトロオクテンが重合したためである。主留分は 6mmHg にて  $97 \sim 115^\circ\text{C}$  にあり、橙黄色の液体で  $n_D^{25} = 1.4508$ ,  $d_4^{25} = 0.9781$  である。赤外線吸収スペクトルを示すと第 1 図のようである。6.40, 7.45 $\mu$  にニトロ基の吸収がみられる。なお 10.4 $\mu$  付近に、トランス型の  $C=C$  の吸収が認められることから、このニトロオクテンの二重結合の位置は  $\beta$  位に転位していることが判る。また 5.80 $\mu$  にカルボニルによる吸収がみられるが、これは普通の確認法では判定できなかった。おそらくごく少量のカルボニル化合物が混ってきたものと思われる。

### 3. ニトロオクテンの還元

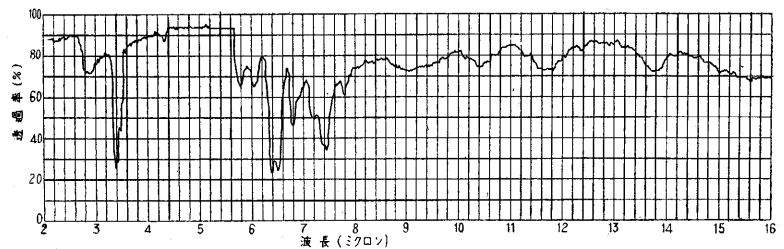
#### (1) ラネーニッケルと水素による高圧還元

1. 内容 120cc のオートクレーブにニトロオクテン 4g, メチルアルコール 50cc, ラネーニッケル 10g (アルカリ処理前の重量) をとり、水素の初圧 70atm,  $115^\circ\text{C}$  にて 4 時間反応させた。反応物は茶褐色で強いアミン臭を有す。触媒を汙別し、メタノールを蒸留して除くと、残りにはタール状となり減圧蒸留も不可能となってしまった。

2. 上記と同様の方法で、メチルアルコールの代りにシクロヘキサンを溶剤として使用したが、結果は前回と同様であった。

第 1 表

実験番号	オクテン-1(g)	硝酸の濃度 (%) および 重量(g)	ニトロオクテン収率 (%)
1	22	50 40	0
2	22	80 25	61
3	44	80 50	40
4	44	80 50	30
5	44	80 50	55
6	89	80 100	55



第 1 図

反応をはじめ、液が沸騰するほど発熱して瞬時にニトロオクテンになってしまった。そこで No. 3 の場合には最初から常温で行ってみたが、硝酸を全体の約半量ほど、滴下した時までは、ほとんど発熱もなく変化もみられなかった。しかしそれから急激に反応を起して、前回同様発熱沸騰してニトロオクテンになった。No. 4 ではオクテン-1 を  $50^\circ\text{C}$  に保って硝酸を落していったが、この場合も硝酸量がある一定量にたっしてから急激な反応が起った。No. 5, No. 6 は常温で行った。反応の状態は前回までとほぼ同様である。80%硝酸としては、市販の試薬 1 級硝酸 (比重 1.38) および発烟硝酸 (比重 1.50) を適当に混合して用いた。硝酸の滴下に要した時間は No. 1 では 40g を落すのに約 40 分、その他は 50g を 1 時間位の割合である。

生成物を減圧蒸留したところ、未反応オレフィンはほとんどなく、タール状物質がかなり残った。これは蒸留

3. 2 と同様の操作で、ただ温度だけを常温にして 6 時間反応させたが、この条件では還元は行われなかった。

#### (2) 亜鉛末と酢酸による還元

1. ニトロオクテン 10g を 100cc のエーテルに溶かし、これに砂状亜鉛 32.5g を加え、よく攪拌しながら 25% 酢酸水溶液 55g を約 1 時間かかって滴下する。反応温度はエーテルが微沸する程度に保った。滴下終了後そのままの状態に約 6 時間攪拌を続け、後反応によって生じた酢酸亜鉛を汙別し、エーテル層を分取し、蒸留して酢酸を除く。残留物は茶褐色タール状で、減圧蒸留したが留出物は得られなかった。

2. 前と同様の方法でニトロペンテンの還元を行い、少量のペンテンオキシシムの結晶を得た。bp =  $62^\circ\text{C}/17\text{mmHg}$

### 文 献

- 1) 浅原, 三好, 生産研究 Vol. 7, No. 3 速報