

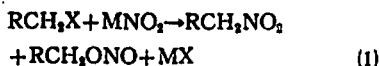
極性溶媒中での亜硝酸イオンの双極陰イオンの挙動に対する錯形成剤の影響*

松永勝治・山下忠孝**

オニウム塩およびクラウンエーテル(錯形成剤)存在下での亜硝酸ナトリウムと1-プロモオクタンとの反応を極性溶媒中で行った。 NO_2^- の双極陰イオンの挙動は錯形成剤や溶媒によって著るしい影響を受けることが認められた。均一系および不均一系反応において、セチルエチルメチルスホニウム=プロミドがニトロ化合物の生成に有利に働くことが観測された。

1. 緒言

亜硝酸塩とハロゲン化アルキルとの置換反応によるニトロアルカンの合成に関しては、亜硝酸銀を無極性溶媒中に懸濁させて反応させる方法ならびに亜硝酸ナトリウムを双極性非プロトン溶媒に溶解させて反応させる方法について、1950年代に Kornblum ら¹⁾によって詳細に検討されている。前者は1872年に Victor Meyer らによって見出された、いわゆる Victor Meyer 反応であり、後者は Kornblum らによって考案された改良 Victor Meyer 反応である。いずれも求核試薬の NO_2^- が潜在的に二つの反応点(N原子とO原子)を所有することに起因して、目的のニトロ化合物のほかに亜硝酸エスエルの生成を伴うことが多数



の有機ハロゲン化合物を用いて調べられている^{2,3)}。

本研究では、極性溶媒中でのこのような NO_2^- の双極陰イオンの挙動にするオニウム塩やクラウンエーテル(以後錯形成剤と総称する)の影響を検討した。

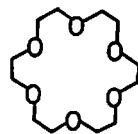
2. 実験

2.1 試薬

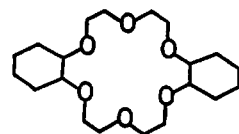
基質の1-プロモオクタンは市販一級品を二回減圧蒸留し、76°C/10mmHgの留分を使用した。亜硝酸ナトリウムは市販特級品をとくに精製することなく115°Cで1時間乾燥して用いた。

錯形成剤としてのセチルトリメチルアンモニウム=プロミド ($[\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Br}^-$)、ベンジルトリエチルアンモニウム=プロミド ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+\text{Br}^-$)、N-セチルピリジニウム=プロミド ($[\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{18}\text{H}_{33}]^+\text{Br}^-$) は市販一級品を五酸化リン上減圧下で一昼夜乾燥して使用した。セチルトリブチルスホニウム=プロミド ($[\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]^+\text{Br}^-$) は文献記載の方法⁴⁾に順じて合成した。mp53°C(文献値⁴⁾54°C)。セチルエチルメチルスホニウム=プロミド ($[\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3]^+\text{Br}^-$) は Kuhn ら⁵⁾の方法に順じて合成した。mp74.5°C~74.8°C(文献値⁵⁾77°C)。18-クラウン-6-エーテルは Gokel ら⁶⁾によって開発されたもっとも新しい合成法に依った。mp38°C(文献値⁶⁾36.5~38°C)。ジシクロヘキシル-18-クラウン-6-エーテルは日本曹達株式会社からの提供品である。これらは上記のアンモニウム塩と同様に乾燥して使用した。

溶媒類はすべて適当な乾燥剤を用いて脱水後、蒸留し、不純物が混入していないことをガスクロマトグラフにより確認してから使用した。



18-Crown-6-ether



Dicyclohexyl-18-crown-6-ether

2.2 反応手順

所定温度に調整した恒温水槽中で、かきまぜ器、温度計および塩化カルシウム乾燥管を備えたフラスコに亜硝酸ナトリウム(0.05mol)、錯形成剤(添加量は後に示す表中に記載する)および溶媒50mlを加え、最後に1-プロモオクタン(0.05mol)を投入して反応を開始させた。双極性非プロトン溶媒中での均一反

昭和52年11月2日受理

*この論文を“亜硝酸塩によるニトロ化に関する研究(第1報)”とする。

**京洋大学工学部応用化学科 〒330 川越市館井中野台 2100

応では3時間、アセトニトリルを用いた不均一反応（アセトニトリルに亜硝酸ナトリウムが不溶）では6時間経過後、反応混合物を5%塩化ナトリウム水溶液中に開け、油層と水層に分離させた。水層は石油エーテルで4回抽出し、水洗後さきの油層と一緒にして無水硫酸マグネシウムで一昼夜乾燥後、石油エーテルを減圧下で留去して分析試料とした。反応液がオニウム塩のために乳化した場合は多量の5%塩化ナトリウム水溶液を加えて水蒸気蒸留した。このあとの抽出操作は上記と同様である。

2.3 分析

前項の分析試料中の生成1-ニトロオクタンおよび未反応の1-ブロモオクタンをガスクロマトグラフィ法により定量した。まず既知量の1-ニトロオクタンと1-ブロモオクタンとの混合物に、内標準液として用いる*n*-ドデカンへのキサソ溶液の一定量を加え、次の測定条件下でガスクロマトグラムを得た。

ガスクロマトグラフィ：日立163形 (FID 付)

カラム：SE-30, 1m

カラム温度：100→200°C (10°C/min)

次にピーク面積を半値幅法により求め、1-ブロモオクタンおよび1-ニトロオクタンと内標準 *n*-ドデカンとのピーク面積比を算出し、採取量と面積比との関係をプロットした (図1)。このようにして作成した検量

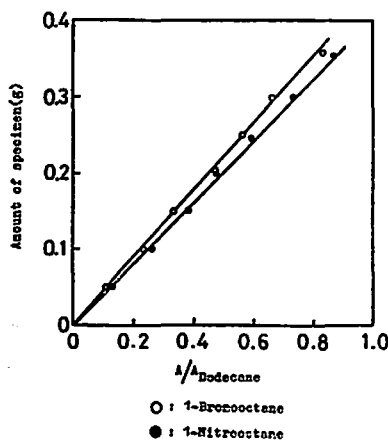


Fig. 1 Calibration curves for 1-bromo and 1-nitrooctane

線から未知試料中の1-ブロモオクタンおよび1-ニトロオクタン量を求めた。続いてそれぞれの反応率および生成率を算出し、両者の差をオクチルニトリトの生成率とした。

3. 結果および考察

3.1 反応温度の影響

ジメチルスルホキシド (DMSO) 中、25, 40, 55°Cにおける反応生成物のクロマトグラムを図2に示す。ピーク a, b, c, d はそれぞれオクチルニトリト、オクチルアルコール、未反応1-ブロモオクタン、1-ニトロオクタンであることを標準品を用いて確認したが、ピーク e, f, g については同定しなかった。

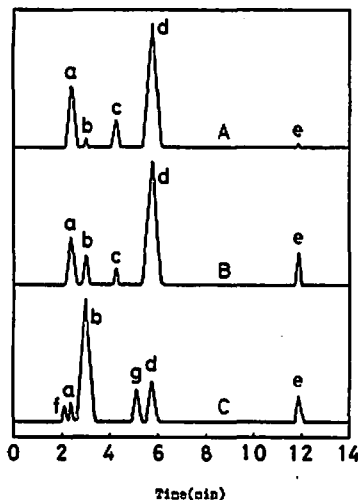
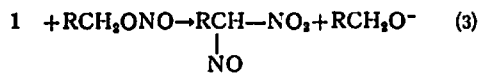
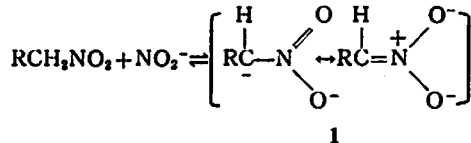


Fig. 2 Chromatogram of reaction product for 3 hours at 25°C (A), 40°C (B) and 55°C (C) in DMSO
Stationary phase: SE-30(1m)
Column temp.: 100→200°C (10°C/min)

図2から明らかなように、反応温度を上昇させるにつれてオクチルアルコールの生成量が増大し、55°Cではこれが主成分となる。一方オクチルニトリトは反応温度を高めるにつれて著しく減少し、1-ニトロオクタンについても同様な現象が観測される。また未知成分についても反応温度による影響が顕著に認められる。このような反応挙動は Kornblum ら⁷⁾が提出したニトロ化合物—亜硝酸エステル間の反応スキームによって説明される。すなわち、NO₂⁻の触媒作用によってニトロ化合物と亜硝酸エステルとの反応が起き、



2



ニトロ化されたニトロ化合物 (2) およびアルコールが生成される。この二次的反応に基づく全生成物の相対量の変化は、さきのクロマトグラムによく現われている。以上の結果から、実験温度を高くしたり、基質が完全に消失するまで反応を続行することは、二次的反応の割合の増加を招くことになり、生成比の検討に望ましくないことが分かる。そこで本研究では反応温度を 25°C とし、高い反応速度を示す双極性非プロトン溶媒中では反応を完結させないことに注意した。な

お微量の二次的反応生成物によってガスクロマトグラフィ法からの生成比に偏りを生ずると思われるが、従来の蒸留法よりも幾分精度は良く、かつ迅速であると考えられる。

3.2 溶媒効果

双極性非プロトン溶媒であるヘキサメチルホスホルアミド (HMPA)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、DMSO の単独溶媒中および DMSO とジオキサランならびにエチルメチルケトンの等量混合溶媒中

Table 1 Solvent effect in the formation of nitro compound and nitrite ester
1-Bromooctane, Sodium nitrite : 0.05mol, Solvent : 50ml,
Reaction temp. : 25°C, Reaction time : 3hr

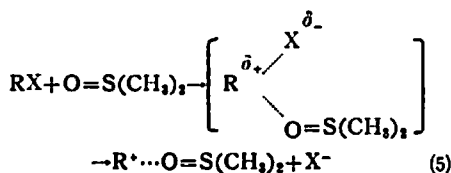
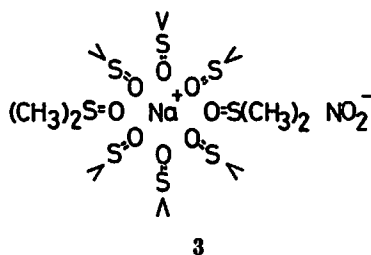
Solvent	Dielectric const	Conversion (%)	Yield (%)		Nitro/Nitrite
			Nitro	Nitrite	
HMPA	34	95.7	58.0	37.7	1.5
DMF	36.7	82.7	50.4	32.3	1.6
DMSO	45	87.4	60.9	26.5	2.3
DMSO+Dioxane*		71.8	43.6	28.2	1.5
DMSO+Ethyl methyl ketone*		68.8	36.9	31.9	1.2

* 1 : 1 by volume

における反応生成物の分析結果を表 1 に示す。1-ブロモオクタンの反応率 (1-ニトロオクタンとオクチルニトリットの生成率の和) からは、溶媒の求核性に応じた速度差が顕著に認められるが、本研究の目的はここにあるのではなくオクチルニトリットに対する 1-ニトロオクタンの生成比、すなわち NO_2^- の求核反応における選択率の向上にある。

さて HMPA, DMF, DMSO 中における亜硝酸エステルに対するニトロ化合物の生成比は、それぞれ 1.5, 1.6, 2.3 であり、誘電率の上昇と共に生成比も高くなる傾向が観測される。また DMSO よりも低い誘電率を有するジオキサランやエチルメチルケトンと DMSO との混合溶媒中では、DMSO 単独溶媒中よりも生成比が低下する。これらの結果は、溶媒の誘電率と生成比との間に密接な関係が存在することを示唆している。

双極性非プロトン溶媒は、その分子中の負電荷密度の高い酸素原子に基づいて Na^+ を求核的に強く溶媒和し、 NO_2^- を“裸の状態 (フリーイオン)”にする (3)。非プロトン溶媒中でのこの NO_2^- は溶媒和を受けないために活性をあらわに有する。一方ハロゲン化アルキルに対してもこの種の溶媒は求核的に作用して活性化する。



このような無機塩とハロゲン化アルキルとの反応に関与する双極性非プロトン溶媒の機能に対する説明は広く認められている⁹⁾。この一般的概念に従えば、双極性非プロトン溶媒は反応の促進を主な働きとする。しかしながら表 1 から明らかなように生成比に対しても溶媒の性質が反映されている。この原因としては、 NO_2^- の共鳴構造が溶媒の静電因子によって規制されることとハロゲン化アルキルのカルボニウムイオン特性が溶媒によって変動することの二点が挙げられる。いずれにしても生成比に関しては反応点付近の微視的

Table 2 Homogeneous reaction of 1-bromooctane (0.05mol) with sodium nitrite (0.05mol) in the presence of complex-forming agent (0.025mol)
Solvent : DMSO (50ml), Reaction temp. : 25°C, Reaction time : 3hr

Complex-forming agent	Conversion (%)	Yield (%)		Nitro/Nitrite ratio
		Nitro	Nitrite	
Nil	87.4	60.9	26.5	2.3
Cetyltrimethylammonium bromide	87.1	60.4	26.7	2.3
Benzyltriethylammonium bromide	88.2	61.1	27.1	2.3
N-Cetylpyridinium bromide	86.8	53.4	33.4	1.6
Cetyltributylphosphonium bromide	92.6	61.7	30.9	2.0
Cetylmethylsulfonium bromide	86.8	64.9	21.9	2.9
18-Crown-6-ether	91.7	61.9	29.8	2.1
Dicyclohexyl-18-crown-6-ether	86.7	56.1	30.6	1.8

Table 3 Influence of the concentration of complex-forming agent on nitro/nitrite ratio (Experimental conditions are identical to those described in Table 2)

Complex-forming agent	Add. amt. (mol)	Conversion (%)	Yield (%)		Nitro/Nitrite ratio
			Nitro	Nitrite	
Cetyltrimethylammonium bromide	0.0025	87.1	60.4	26.7	2.3
	0.005	87.2	59.5	27.7	2.1
	0.025	89.4	57.2	32.2	1.8
Benzyltriethylammonium bromide	0.0025	88.2	61.1	27.1	2.3
	0.005	88.8	54.4	34.4	1.6
	0.025	87.4	52.5	34.9	1.5

誘電率が重要であると思われる。

3.3 生成比に対する錯形成剤の影響

3.3.1 均一系反応

基質に対し 1/20mol の錯形成剤存在下, DMSO 中での均一反応における分析結果を表 2 に示す。N-セチルピリジニウム=ブロミド, セチルトリブチルホスホニウム=ブロミドおよび二種のクラウンエーテル存在下では, これらの不在下よりも低い生成比を与える。これに対しセチルエチルメチルスルホニウム=ブロミド存在下では, 不在下よりも高い生成比を与える。セチルトリメチルアンモニウム=ブロミドおよびベンジルトリエチルアンモニウム=ブロミドは, 生成比に全く影響を及ぼさないように見受けられるが, 表 3 に示すようにいずれも添加量の増大と共に生成比が低下する傾向が観測される。このことは生成比が錯形成剤の濃度の関数であることを示唆している。

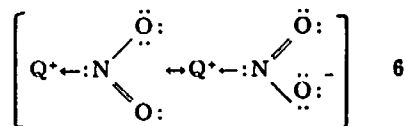
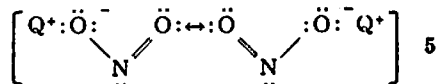
このように, 生成比が錯形成剤の構造や濃度によって影響を受けることは, オニウム塩やクラウンエーテルと亜硝酸ナトリウムとの間に錯体が生成される証拠であると思われる。まずオニウム塩 ($Q^+B_r^-$) の場合

に, アニオン交換反応によって 4 が形成されると考え



4

られる。生成比に関しては 4 における NO_2^- の構造が問題であり, 次の二つ錯体 (あるいはイオン対) 5, 6 が共存することが推測される。O 原子の電気陰性度



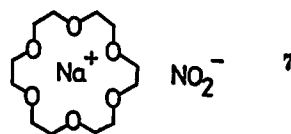
は N 原子のそれよりもかなり高い。またニッケルと NO_2^- との錯塩生成では NO_2^- が双極陰イオンの挙動を示し, ニッケルにニトロ基とニトリト基が同時に配位した化合物* が得られている⁹⁾。このようなこと

* $K_4[Ni(NO_2)_4(ONO)_2]$. NO_2^- は "Ambidentate ligand" と呼称されている。

を考慮すると、5, 6 のような構造を有する錯体がハロゲン化アルキルに対する攻撃試薬になるものと考えられる。前者の場合はニトリト型で、反応点はN原子となってニトロ化合物を与える。後者はニトロ型で、N原子はQ⁺によりマスク（あるいはブロック）され、亜硝酸エステルを生ずるものと推定される。この論理に依れば、スルホニウム塩がN-攻撃性を高めることはO原子がマスクされた5の存在量が多いということになる。一方O-攻撃性に有利に働くほかのオニウム塩はN原子をマスクした6を形成することが推測される。

次に、クラウンエーテルは環の大きさに応じて金属イオンを双極子-イオン相互作用により取り込むことが広く認められている¹⁰⁾⁻¹²⁾。本研究で用いたクラウンエーテルの空孔の直径¹⁴⁾は2.6~3.2Åであり、またNa⁺の直径¹⁴⁾は1.94Åであることから、Na⁺が

空孔の中に納まった状態になる。したがってNO₂⁻はさきに述べた双極性非プロトン溶媒中と同様に、“裸のアニオン”となって活性化される。生成比に関してはこのときのNO₂⁻の共鳴構造が重要であると考え



られる。この点についての知見を得るために今後分光学的方法により検討する予定である。

3.3.2 不均一系反応

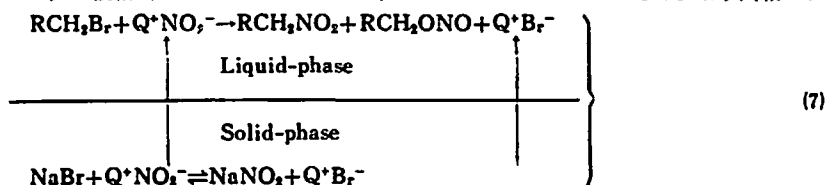
極性非プロトン溶媒のアセトニトリル (D=37.5) を用いた不均一系反応に対する錯形成剤の影響を調べた結果を表4に示す。錯形成剤の添加量は前節の均一

Table 4 Heterogeneous reaction of 1-bromooctane (0.05mol) with sodium nitrite (0.05mol) in the presence of complex-forming agent (0.0025mol)
Solvent: Acetonitrile (50ml), Reaction temp.: 25°C
Reaction time: 6hr, Stirring speed: 800rpm

Complex-forming agent	Conversion (%)	Yield (%)		Nitro/Nitrite ratio
		Nitro	Nitrite	
Nil	0	0	0	—
Cetyltrimethylammonium bromide	15.8	6.3	9.5	0.7
Benzyltriethylammonium bromide	13.4	0.3	13.1	0.02
N-Cetylpyridinium bromide	18.4	6.3	12.1	0.5
Cetyltributylphosphonium bromide	44.0	14.8	29.2	0.5
Cetylmethylsulfonium bromide	13.9	8.4	5.5	1.5
18-Crown-6-ether	11.3	2.5	8.8	0.3
Dicyclohexyl-18-crown-6-ether	15.5	1.2	14.7	0.1

系と同じにした。また亜硝酸ナトリウムはアセトニトリルに不溶であるためにかきまぜを高速 (800rpm) にした。表4から錯形成剤の不在下では全く反応が起これないのに対し、錯形成剤存在下では、反応速度がさきの均一系のそれよりも著しく低下するけれども、固相 (亜硝酸ナトリウム) - 液相 (アセトニトリル中の1-ブロモオクタン) 間の反応が着実に進行することが分かる。このようなオニウム塩やクラウンエーテルの置換反応に対する作用機構は、Starks¹⁵⁾によって提唱された水相-有機相間反応におけるオニウム塩の触媒作用、いわゆる相間移動触媒作用に類似しており、次のように示すことができる。まず固相におい

てQ⁺B_r⁻-NaNO₂間のイオン交換によりQ⁺NO₂⁻が形成され、続いてQ⁺が親油基を有するためにNO₂⁻は液相に輸送される。ここでハロゲン化アルキルと反



応して生成物を与え、Q⁺B_r⁻が再生される。すなわちQ⁺は固相-液相間を循環しながら触媒作用を発揮する。

クラウンエーテルについても、亜硝酸ナトリウムとの間に7を形成すること、またクラウンエーテルによる各種の無機塩の有機溶媒への可溶化がすでに広範囲に観測されている¹⁰⁾⁻¹⁴⁾ことを考え合わせると、オニウム塩の場合と全く同様に機能すると思われる。

さて、表4における生成比をみると、スルホニウム塩のみがニトロ化合物の生成に有利に働き、これ以外の錯形成剤存在下では選択的に亜硝酸エステルが生成されることを示している。このような傾向は前項の均一系におけるそれと一致する。したがって NO_2^- の双極陰イオン性に対する錯形成剤の作用については、不均一系においてもさきに述べた均一系の場合と同様に説明されるのであろう。

次に表4と表2を比較すると、前者の方が生成比は著しく低いことが分かる。このことは両者の反応形態に相異はあるけれども生成比の溶媒依存性が極めて高いことを示唆している。それゆえ、表4の不均一系では生成比に対する溶媒からの寄与が小さく、錯形成剤の本来の性質が顕著に現われているものと推測される。

4. 総括

本研究は、極性溶媒中での亜硝酸ナトリウムと1-ブromoオクタンとの反応における亜硝酸イオンの双極陰イオンの挙動と反応環境との関係を検討したものである。まず DMSO 中での生成 1-ニトロオクタン、オクチルニトロおよびオクチルアルコールの反応温度による推移は、Kornblum らが提案した二次的反応におけるスキームと良く一致する。ニトロ化合物と亜硝酸エステルとの生成比に対する反応温度の影響については、錯形成剤存在下も含めて今後さらに検討する予定である。次に、いくつかの双極性非プロトン溶媒中の反応では誘電率の上昇と共にニトロ化合物の生成率が増加する傾向が認められ、生成比と誘電率との間に密接な関係が存在する。この種の溶媒は両基質を溶媒和するために“裸のイオン”となる NO_2^- の共鳴構造やハロゲン化物のカルボニウムイオン特性に著しい影響を及ぼすものと思われる。最後に、錯形成剤としてのオニウム塩およびクラウンエーテル存在下では、これらの構造によって NO_2^- の N-攻撃性と O-攻撃性が顕著に変化する。DMSO 中での均一反応とアセトニトリルを用いた不均一反応において、いずれもセチルエチルメチルスルホニウム=プロミドのみがニトロ化合物の生成に有利に働く。すなわちこのオニウム塩はO原子をマスクして N-攻撃性を高めることが推測され、ニトロ化合物の収率の向上にとっては注目すべき錯形成剤であると言える。なお現在、各種のスルホニウム塩、ホスホニウム塩、アンモニウム塩およ

びクラウンエーテルによる水相(亜硝酸ナトリウム)一有機相(ハロゲン化アルキル)間の、いわゆる相間移動触媒反応について検討中である。

終りに、本研究費の一部は昭和52年度火薬工業技術奨励会研究助成金による。火薬工業技術奨励会ならびに実験に協力された椋山弘道、立川公法の両君に感謝の意を表します。

(昭和52年10月、工業火薬協会秋季研究発表講演会にて発表)

文 献

- 1) N. Kornblum, B. Taub, H. E. Ungnade, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 2720 (1954); N. Kornblum, R. A. Smiley, H. E. Ungnade, A. M. White, B. Taub, S. A. Herbert, *ibid.*, **77**, 5528 (1955); N. Kornblum, L. Fishbein, R. A. Smiley, *ibid.*, **77**, 6261 (1955); N. Kornblum, M. Chalmers, R. Daniels, *ibid.*, **77**, 6654 (1955); N. Kornblum, H. O. Larson, R. K. Blackwood, D. D. Mooberry, E. P. Oliveto, G. E. Graham, Chem. Ind., 1955, 443; N. Kornblum, H. O. Larson, R. K. Blackwood, D. D. Mooberry, E. P. Oliveto, G. E. Graham, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1497 (1956); N. Kornblum, R. K. Blackwood, J. W. Powers, *ibid.*, **79**, 2507 (1957); N. Kornblum, J. W. Powers, G. J. Anderson, W. J. Jones, H. O. Larson, O. Levand, W. M. Weaver, *ibid.*, **79**, 6562 (1957)
- 2) H. Feuer, "The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups", Part 1, Interscience Pub. Inc., New York (1969) p.301
- 3) N. Kornblum, "Organic Reactions", Vol. 12, John Wiley and Sons, Inc., New York (1962) p. 101
- 4) C. M. Starks, J. Amer. Chem. Soc., **93**, 195 (1971)
- 5) R. Kuhn, O. Dann, Chem. Ber., **73**, 1092 (1940)
- 6) G. W. Gokel, D. J. Gram., J. Org. Chem., **39**, 2445 (1974)
- 7) N. Kornblum, R. K. Blackwood, D. D. Mooberry, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1501 (1956)
- 8) 小田良平, 戸倉仁一郎, 吉田善一, 化学増刊52, "極性溶媒を用いる新しい合成", 化学同人(1972) p. 3
- 9) A. H. Norbury, A. L. P. Sivha, Quart. Rev., Chem. Soc., **24**, 69 (1970)

- 10) C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967)
- 11) L. F. Lindoy, *Chem. Soc. Rev.*, **14**, 421 (1975)
- 12) 平岡道夫, *有合化*, **33**, 782 (1975)
- 13) 高木誠, 松田昶, *化学の領域*, **31**, 208, 348 (1977)
- 14) C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.*, **84**, 16 (1972)

**Influence of Complex-Forming Agent on Ambident Behavior
of Nitrite Ion in Polar Solvents***

Katsuji Matsunaga and Tadadaka Yamashita

The reaction of 1-bromooctane with sodium nitrite in the presence of onium salts and crown-ethers (complex-forming agent) has been carried out in polar solvents. It has been found that the nature of the complex-forming agent and the solvent have a pronounced effect upon the ambident behavior of nitrite ion, that is, the ratio of nitro compound to nitrite ester formed. In both of the homogeneous reactions and the heterogeneous ones, the function favorable to the formation of nitro compound has been observed for cetylmethylsulfonium bromide in a series of the complex-forming agents.

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Toyo University; Kujirai, Kawagoe-shi 350 Japan)

* Studies on Nitration with Alkali Metal Nitrite. I.