

大有機化学

第四卷

脂肪族化合物III

大有機化学 4

脂肪族化合物 III

小竹無二雄監修

朝倉書店

序

科学全般についていえることなのであろうが、戦前のわが国の化学、わけでも有機化学は、先輩の人々の異常な精進と叡知によって世界の檣舞台に登場して見劣りしないまでになっておったのである。それが思いあがって戦争の渦中に没入して、各国の文化から目も耳も完全に蔽われ結局は一人とりのこされる破目に立入ってしまったのである。ちょうど先輩達が丹精に丹精をつんで育てた花のすでに蕾もすくすくとのび始めたのを、不心得にも雪や霜にあてて蕾ばかりか葉も茎も萎えしぼませてしまったのに似ており、一時は最早枯れて再生は不可能と思いあきらめた人さえ少なかったのである。いや今度の場合はとり残されたというばかりでなく、この十年余りの鎖国の中に外国の有機化学は言葉にも想像にも絶した空前の進歩と発展をしたのであって、戦後の数年の間は外国の文献を手に入れ、これを人に先んじて読むことに優越感をもつ人が多かったほどで、これすら無理からぬことに思われて来たのである。

しかし幸なことに苦難に堪えうる国民性からか、あるいは若い学徒のたゆまぬ努力と学問に対する愛着の心からか、恐らくはこの双方からであろうが、ここ数年は着々と恢復の域にむかい立派な研究が続々と完成されて、再び花咲く春がまたれるまでになってきておる。とはいうもののそうでなくてさえ、言葉の上での負目に喘いでおるところへ、学制の变革はこの負担を倍にも三倍にも大きくして、これからの進歩は別としても、この十五年ばかりの各国の文献を整理してなどということは研究の片手間では到底なしうる事柄ではなくなってしまっておるのである。この点を解決するにはいかなる困難を排しても、できるだけ詳細な、少くとも重要な事柄や性質を洩れなく記載した邦書を刊行するよりほかに途がない。

幸い戦後はもはや戦前のような独善主義ではこれから●科学の進歩に追隨

することができないという自覚が醒め、一方六十年の科学的訓練がわが国の科学者の心身を成長させたので、学界に明朗な協調の精神がみなぎり、各方面の研究者が一つになって母国の有機化学の確立と発展のために、この困難を克服しようとする気運が勃興して来た。わが国の有機化学のためには、まことに悦びにたえぬことである。このように、ちょうど溶液が自然に濃度を増して来て、ついに過飽和の状態にまでなって来ておったところへ、偶然私が一片の種を投じたため一度に結晶にかたまったとも思えるように、この大有機化学の刊行が決行されることになったのである。その編集の形式などに従来のにしきたりとは幾分違うところがあり、見る人々によっては奇異の感を抱かれるかもしれないが、これは編集委員の非常な熱意と検討の結果であって、いくらか理想に走った傾もあるが、諒としていただきたいと思う。またほとんど日本の有機化学界を総動員しての仕事なのでぜひ分注意をしては来たが、重複や誤植もさげえないと思う。この点は諸賢の御厚意によって補正して行きたいと考えておる。御叱正をいただくことができれば幸甚である。

昭和32年5月

小 竹 無 二 雄

第4卷 脂肪族化合物 III

執 筆 者

やま ぎし かず お
山 岸 和 夫

東京工業大学

なが く ぼ くに はる
長 久 保 国 治

東京工業大学

いち き ぎき いわお
市 来 崎 巖

小林理学研究所 主任研究員，理学博士

いわ くら よし お
岩 倉 義 男

東京工業大学 教授，工学博士

う けい きち
宇 野 敬 吉

東京工業大学

ゆ かわ やす ひで
湯 川 泰 秀

大阪大学産業科学研究所 教授，理学博士

よこ やま たい
横 山 泰

大阪大学産業科学研究所

(執筆順)

装 幀 原 弘

頁	所 在	誤	正
14	下から 3 行	生成する ⁵⁾ .	生成する ⁴⁾ .
16	表中最下行	$\cdots \text{CH}_2\text{C}(\text{CH} \text{ CNO}_2$	$\cdots \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHNO}_2$
18	上から 5 行	+ $\text{NaNO}_3 + 3 \text{NaCl}$	+ $\text{NaNO}_2 + 3 \text{NaCl}$
19	上から 5 行	得られない.	得られない ¹⁾ .
21	下から 4 行	構造式の下に式番 [1] を入れる.	
22	下から 3 行	$\text{CH}_3\text{C}(=\text{NNHC}_6\text{H}_5)\text{NO}_2$	$\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{NNHC}_6\text{H}_5$
26	上から 3 行	得られる ⁴⁾ .	得られる.
27	上から 6 行	生成する.	生成する ¹⁾ .
30	上から 8 行	よく溶ける ⁴⁾ .	よく溶ける ¹⁾ .
"	上から 13 行	生成する ³⁾ .	生成する ⁴⁾ .
39	図 1.2	R	R''
40	図 1.4	(上方の) 	
92	上から 8 行	+ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})\text{NH} \longrightarrow$	+ $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NH} \longrightarrow$
107	上から 2 行	$\xrightarrow{\text{KON}}$	$\xrightarrow{\text{KOH}}$
138	上から 7 行	(methylazide)	(methyl azide)
"	上から 10 行	(ethylazide)	(ethyl azide)
139	下から 1 行	+ $\text{CH}_3\text{HN}_2 \cdot \text{HCl}$	+ $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$
319	下から 3 行	脱炭酸として	脱炭酸して
337	下から 13 行	1,10-ジハロゲンデカンニトリル	1,10-ジハロゲンデカンをニトリル
344	表 1.5	$n=4$, $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ のところに $\frac{29}{160}(7)$ と入れる (Eはmp, Fはbp)	
354	上から 3 行	カルボアルコキシル基	アルコシカルボニル基
356	表 1.18	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SCOSC}_3\text{H}_7$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SCOCOSC}_3\text{H}_7$
377	下から 11 行	$-\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2-$	$-\text{O}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2-$

目 次

ニトロおよびニトロソ化合物

山岸和夫

1. ニトロ化合物	1
1.1 モノニトロ化合物	1
1.2 ジニトロ化合物	24
1.3 ポリニトロ化合物	29
2. ニトロソ化合物	31
2.1 ニトロソパラフィン	31
2.2 ハロゲン, ニトロソパラフィン	33
2.3 ブソイドニトロール	34
2.4 ニトロール酸	35

アミノ化合物

長久保国治

1. 脂肪族アミンおよび第四アンモニウム化合物	37
1.1 総 論	37
1.2 脂肪族アミン各論	64
2. 脂肪族アミンの窒素誘導体	117
2.1 <i>N</i> -ハロゲン化アルキルアミン	117
2.2 脂肪族アミンのイオウ誘導体	119
2.3 第二アミンのリン, ヒ素, ホウ素, ビスマス, ケイ素誘導体	120
2.4 トリアルキルアミンオキシド	122
2.5 アルキルヒドロキシルアミン	123
3. 窒素-窒素結合をもつ化合物	126
3.1 ニトロソアミン	126
3.2 ニトロアミン	127
3.3 アルキルヒドラジン	129
3.4 アルキルアゾ化合物, アゾアルカン $RN=NR$	134

3.5 アルキルアゾキン化合物	134
3.6 アルキルジアノ化合物	136
3.7 アルキルアジド	136
3.8 ジアゾアミノパラフィン(ジアルキルトリアゼン)	139
3.9 テトラアルキルテトラゼン	140

脂肪族モノカルボン酸

市来崎巖

1. 序 論	141
1.1 カルボン酸とその分類	141
1.2 カルボン酸の命名	141
1.3 カルボキシル基の性質	143
1.4 モノカルボン酸の機能誘導体の多様性	144
2. 飽和モノカルボン酸	145
2.1 総 論	145
2.2 各 論	163
3. オレフィンモノカルボン酸	188
3.1 総 論	188
3.2 各 論	200
4. アセチレンモノカルボン酸	213
4.1 総 論	213
4.2 各 論	217
5. ジオレフィンカルボン酸	220
5.1 総 論	220
5.2 各 論	221
6. 高度不飽和モノカルボン酸	223
6.1 総 論	223
6.2 各 論	226
7. モノカルボン酸のハロゲン置換体	232
7.1 飽和モノカルボン酸のハロゲン置換体	232
7.2 不飽和酸のハロゲン置換体	243

8. モノカルボン酸の機能誘導体	246
8.1 エステル	246
8.2 酸ハロゲン化物および無機オキソ酸との混合酸無水物	258
8.3 酸無水物	265
8.4 (酸)アミド	267
8.5 酸ヒドラジド	273
8.6 酸アジド	275
8.7 ニトリル；付. シアン化水素	277
8.8 アミド塩化物およびイミド塩化物	291
8.9 イミノエーテル	292
8.10 チオアミドとイミノチオエーテル	294
8.11 アミジン	296
8.12 ヒドロキサム酸とヒドロキシム酸塩化物	300
8.13 アミドキシム (アミドオキシム)	303
8.14 ヒドロキサム酸オキシムとニトロソオキシム	304
8.15 ヒドラジジン (ヒドラジル) とアミドラゾン	304
8.16 オルト酸誘導体	305

脂肪族ジおよびポリカルボン酸

岩倉義男・宇野敏吉

1. 飽和ジカルボン酸	309
1.1 総 論	309
1.2 各 論	325
1.3 ジカルボン酸誘導体	338
1.4 置換ジカルボン酸	356
2. 不飽和ジカルボン酸	368
2.1 総 論	368
2.2 各 論	375
3. 主鎖内に脂環、芳香環およびヘテロ原子を含むジカルボン酸	398
3.1 総 論	398
3.2 各 論	405

4. ポリカルボン酸	405
4.1 トリカルボン酸	405
4.2 テトラカルボン酸	413

有機過酸化物

湯川泰秀・横山泰

1. 総 論	417
2. ヒドロペルオキシド	425
2.1 飽和脂肪族ヒドロペルオキシド	428
2.2 不飽和脂肪族ヒドロペルオキシド	431
2.3 アラルキルヒドロペルオキシド	434
2.4 ケトンヒドロペルオキシド	438
3. ペルオキシド	439
3.1 ジアルキルペルオキシド	439
3.2 ジアラルキルペルオキシド	441
3.3 オレフィンおよびビニル単量体から導かれたペルオキシド	445
3.4 トランスアンニュラーペルオキシド	447
4. アルデヒド, ケトン, エーテルのペルオキシ誘導体	449
4.1 オキシ過酸化物	449
4.2 エーテルのヒドロペルオキシド, ペルオキシド	453
4.3 ペルオキシアセタール	455
4.4 オゾニド	456
4.5 ポリアルキリデンペルオキシド	460
5. 過酸とその誘導体	463
5.1 過 酸	463
5.2 ペルオキシエステル	466
5.3 ジアシルおよびジアロイルペルオキシド	467
5.4 ペルオキシ炭酸誘導体	471
6. そ の 他	473
索 引	475

ニトロおよびニトロソ化合物

山 岸 和 夫

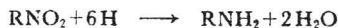
1. ニトロ化合物

ニトロパラフィン（ニトロアルカン）類は炭化水素の水素原子をニトロ基（ $-\text{NO}_2$ ）で置換した化合物であり、ニトロ基の窒素原子はアルキル基の炭素原子と直接結合している。命名法は接頭語「ニトロ（nitro）」を基本体の名称の前につける。第一、第二ニトロ化合物はカセイアルカリと処理すると *aci* 形構造をとる。この場合には接頭語「*aci*-ニトロ」をもちいる¹⁾。

1.1 モノニトロ化合物

1.1.1 ニトロパラフィン

ニトロパラフィンは一般式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$ で示される化合物であり、対応するアルコールの亜硝酸エステルと異性体である。ニトロパラフィンはニトロ基の窒素原子が直接炭素と結合しているので還元するとアミンを生成するが、亜硝酸エステルはアルコールとアンモニアを生ずるので区別することができる。



ニトロ基はつぎの二つの限界構造式の共鳴混成体として存在する。



ニトロメタンの電子回折測定の結果、ニトロ基とその結合している炭素原子は同一平面上にあることがわかった²⁾。また $\text{O}-\text{N}-\text{O}$ 結合角は $127 \pm 3^\circ$ （計算値 $125^\circ 16'$ ）で $\text{C}-\text{N}-\text{O}$ 結合角 $116 \pm 3^\circ$ より大きい。C-N、N-O 原子間距離はそれぞれ $1.46 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 、

1) 脂肪族ニトロ化合物に関する総説としては下記の文献がある。H. B. Hass, *Chem. Revs.*, **32**, 373 (1942); N. Levy, J. D. Rose, *Quart. Rev.*, **1**, 358 (1948); O. Schickh, *Angew. Chem.*, **62**, 547 (1950). 2) L. O. Brochway, L. Pauling, J. V. Beac, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2693 (1935).

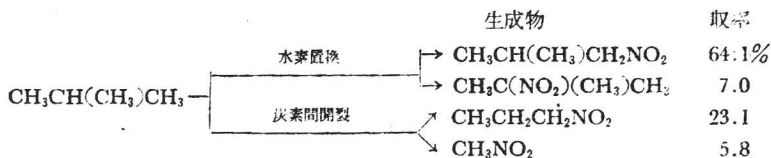
$1.21 \pm 0.02 \text{ \AA}$ である。ニトロ基は極性が大きくニトロパラフィンの双極子モーメントはつぎに示すようにいずれも大きい値を示す¹⁾。ニトロメタン 3.50×10^{-18} , ニトロエタン 3.70×10^{-18} , 1-ニトロプロパン 3.72×10^{-18} , 2-ニトロプロパン 3.73×10^{-18} , 1-ニトロブタン 3.55×10^{-18} , 2-ニトロブタン 3.71×10^{-18} , ニトロパラフィンに赤外部には 1580 cm^{-1} と 1375 cm^{-1} に吸収を有する²⁾。

a. 製 法

(1) 炭化水素の直接ニトロ化

(1) 液相ニトロ化 芳香族炭化水素は濃硝酸によって容易にニトロ化されるが脂肪族炭化水素は液相では硝酸に対して比較的安定である。しかし希硝酸と $130 \sim 140^\circ$ に加熱するとニトロ化される³⁾。この際ニトロ基は炭化水素の第三の水素原子と最も容易に置換され、つぎに第二、第一水素の順になる⁴⁾。またニトロ化と同時に酸化反応および多ニトロ化物の生成も起るので比較的低い濃度の硝酸をもちいる。なお芳香族炭化水素のニトロ化に常用する混酸(硝酸-硫酸)をもちいると生成した第一ニトロパラフィンに硫酸によって容易に加水分解を受け脂肪酸とヒドロキシルアミンとなり、第二、第三ニトロパラフィンはタール状物になる。

(2) 気相ニトロ化 脂肪族炭化水素の気相ニトロ化は1934年以来 Hass らの研究により大いに進展し⁵⁾、現在ではプロパンの気相ニトロ化によりニトロメタン、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパンなどが工業的規模で生産されるようになった。Hass らは最初イノブタンのニトロ化を試みた。イノブタンと希硝酸の混合蒸気を常圧で 420°C に加熱した反応管中に1~2秒通ずると瞬間的にニトロ化が起りつぎのごとき生成物が得られた⁶⁾。



すなわちニトロ基とパラフィンの水素原子の置換反応により 2-メチル-1-ニトロプロパ

1) C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 57 (1941); R. H. Wiswall, C. P. Smith, *J. Chem. Phys.*, **9**, 356 (1941); E. C. Hurdier, C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2829 (1942). 2) J. R. Nielsen, D. C. Smith, *Ind. Eng. Chem. (Anal.)*, **15**, 609 (1943); D. C. Smith et al., *J. Chem. Phys.*, **18**, 706 (1950). 3) M. Kononoff, *Ber.*, **26**, 878 (1893); **28**, 1852 (1895); **35**, 1584 (1896). 4) W. Markownikoff, *Ber.*, **32**, 1441 (1899). 5) H. B. Hass, E. B. Hodge, B. M. Vanderbilt, U. S. P., 1,967,667 (1934). 6) H. B. Hass, E. B. Hodge, B. M. Vanderbilt, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 339 (1936).

ン、2-メチル-2-ニトロプロパンが生成するが同時に炭素-炭素間の開裂によりアルキル基とニトロ基の置換が起りニトロプロパノール、ニトロメタンを生成する。しかし 150°C で同様の反応を行うとほとんど定量的に 2-メチル-2-プロパンが得られる。低級パラフィンのニトロ化の際には低温では主にニトロ基と水素原子の置換反応が起るが、反応温度の上昇にともない炭素間の開裂反応が多くなる。またニトロ基と水素原子の置換反応は第一<第二<第三の順に起りやすくなる¹⁾。メタンはニトロ化が最も困難であり高温で酸素の共存下にニトロ化される²⁾。エタンはメタンよりはニトロ化されやすく、プロパン以上のパラフィンでは大差なく容易にニトロ化される。加圧下の反応では反応速度は大きくなるが温度調節が困難となり、収量にも大差はみとめられない。反応温度が 250°C 以上ではジニトロ化合物は生成しない。二酸化窒素も硝酸と同様ニトロ化剤としてもちいられるが硝酸の方が反応速度も大きく収率も高い。しかし硝酸はつねに酸化反応を伴ない酸化窒素、アルコール、脂肪酸、ケトン、炭酸ガス、水などを副生する。反応容器の器壁の影響も大きくステンレス鋼は酸化反応を触媒的に促進する。硝酸、パラフィンのモル比、反応温度、時間、温度調節などを一定にすると連続操作を行うことができる。この気相ニトロ化反応はラジカルの連鎖反応機構で説明されている³⁾。

(ii) ハロゲン化アルキルと亜硝酸銀の反応 1872 年、Meyer によって発見された低級ニトロパラフィンの最初の合成法である⁴⁾。



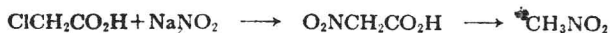
Meyer はヨウ化アミルと亜硝酸銀を長時間加熱してニトロペンタンを合成した。この反応ではつねに異性体である亜硝酸エステルを副成するがニトロパラフィンの方が一般に沸点が高いので蒸留により容易に分離できる。亜硝酸エステルの生成は炭素数が多くなると増加する。さらに第一<第二<第三の順に増加する。この Meyer 法を応用して R. B. Keynold ら⁵⁾ はニトロケトン、ニトロカルボン酸エステル、ニトロアルコール、ニトロオレフィンの合成を行った。

また亜硝酸銀のかわりに水銀塩も同様に反応する⁶⁾。ハロゲン化アルキルのかわりにジメチル硫酸、p-トルエンスルホン酸エステルと亜硝酸アルカリ、アルカリ土灰塩の反応

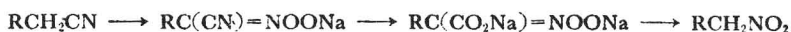
1) H. B. Hass, H. Shechter, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 817 (1947). 2) H. B. Hass, C. G. Alexander, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2266 (1949). 3) G. B. Bachman, *J. Org. Chem.*, **17**, 906, 916, 928, 935, 942 (1952). 4) V. Meyer et al., *Ber.*, **5**, 203 (1872). *Ann.*, **171**, 1 (1874), **175**, 68 (1875), **180**, 111 (1876). 5) R. B. Reynolds, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 279 (1929). 6) P. C. Ray, *Ann.*, **318**, 250 (1901); P. C. Ray, P. Neogi, *Proc. Chem. Soc.*, **23**, 246 (1907).

によっても得られる¹⁾。最近 N. Kornblum²⁾ らにより、溶剤としてジメチルホルムアミド、あるいはジメチルスルホキシドをもちいると亜硝酸ナトリウムとハロゲン化アルキルの反応によっても好収量でニトロパラフィンが得られることが見いだされた。

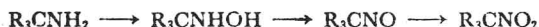
(iii) α -ニトロカルボン酸の脱炭酸 α -ハロゲンカルボン酸と亜硝酸塩の反応で生成した α -ニトロカルボン酸は加熱により容易に脱炭酸してニトロパラフィンを生成する³⁾。



(iv) 活性メチレン基のニトロ化 シアン化ベンジル、フェニル酢酸エステルなどの活性メチレン基を有する化合物にアルコラートを触媒として硝酸エチルを作用させるとナトリウムアチニトロ化合物となり、これの加水分解により容易にフェニルニトロメタンが得られる⁴⁾。



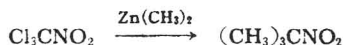
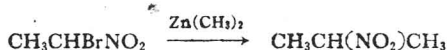
(v) アミンの酸化 第三アミンを過硫酸で酸化するとニトロパラフィンが得られる⁵⁾。



(vi) ニトロオレフィンの分解 ニトロオレフィンを加水分解、あるいは酸化すると二重結合の開裂が起り炭素数の少ないニトロパラフィンを生成する⁶⁾。

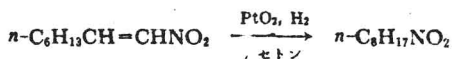


(vii) ハロゲン化ニトロパラフィンとアルキル亜鉛の反応 ハロゲン化ニトロパラフィンとアルキル亜鉛の反応により第二、および第三ニトロパラフィンが得られる⁷⁾。



(viii) ニトロオレフィンの選択的還元 高級ニトロパラフィンはニトロオレフィンの選択的還元によって得られる⁸⁾。しかししばしば副反応を伴うので応用が限定される。

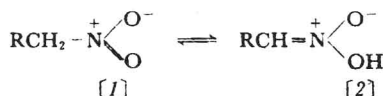
- 1) P. Walden, *Ber.*, **40**, 3214, 4301 (1907); P. C. Ray, P. Neogi, *Proc. Chem. Soc.*, **22**, 259 (1906).
- 2) N. Kornblum, *Chem. & Ind.*, **1955**, 443, *J. Org. Chem.*, **22**, 455 (1957). 3) H. Kolbe, *J. prakt. Chem.*, **5**, 427 (1872); R. Freibisch, *ibid*, **8**, 310 (1874); V. Auger, *Bull. soc. chim. France*, **23**, 333 (1900).
- 4) W. Wislicenus et al., *Ber.*, **35**, 1755 (1902); **38**, 502 (1905); A. P. Black, F. H. Babers, *Org. Syntheses*, **19**, 73 (1939). 5) E. Bamberger, R. Seligman, *Ber.*, **36**, 685 (1903).
- 6) L. Haitinger, *Ann.*, **193**, 374 (1878); N. Levy, *J. Chem. Soc.*, **1940**, 52; H. B. Harr, J. Dorsky, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1138 (1941). 7) I. Bewad, *Ber.*, **24**, 973 (1891); **26**, 129 (1893); *J. prakt. Chem.*, **48**, 345 (1893).
- 8) H. Cerf de Maunay, *Bull. soc. chim. France*, **7**, 133 (1940); J. C. Sowden, H. O. L. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1048 (1947); U. S. P., **2**, 483, 201 (1949).



b. 性質、および反応性 ニトロパシインは芳香族ニトロ化合物と異なり、無色、芳香性の液体で水には溶けにくい、一般の有機溶剤にはよく溶ける。毒性も弱く、溶解力も強く溶剤としてすぐれている。

異性体である亜硝酸エステルに比較してかなり沸点が高いのはニトロ基の双極子能率が大きいことも一因である。

第一、二ニトロパラフィンに酸性の物質でアチニトロ体（ニトロール酸 nitrolic acid、とも称する）との互変異性が存在する。両者の解離定数を比較するとわかるようにニトロ体〔1〕は弱酸性を呈するがアチ形〔2〕になると酸性が強くなる。

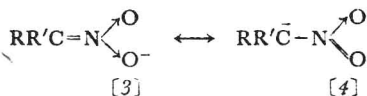


	K_{nitro}	K_{aci}
ニトロメタン	6.1×10^{-11}	5.6×10^{-4}
ニトロエタン	3.5×10^{-9}	3.9×10^{-5}
2-ニトロプロパン	2.1×10^{-8}	7.7×10^{-6}

一般に平衡混合物中にはニトロ体が多く存在するが平衡は溶剤の双極子モーメントならびに水素の受容性に影響される。

c. 反応

(i) アルカリの作用 第一、第二ニトロパラフィンはカセイアルカリ溶液に徐々に溶けてアチニトロ体のアルカリ塩を生成する。第三ニトロパラフィンはニトロ基の結合している炭素に水素がないのでアチニトロ形になり得ずカセイアルカリに溶けない。アチニトロ体は二つの構造の共鳴混合体として存在するが〔3〕形の寄与が大きい¹⁾。

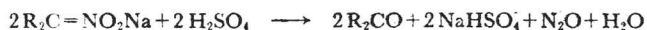
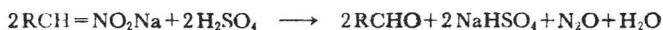


光学活性な第二アチニトロパラフィンの構造については近年まで論議が繰返されたが1947年 N. Kornblum らの研究により解決した²⁾。すなわち、従来光学活性な 2-ニトロ

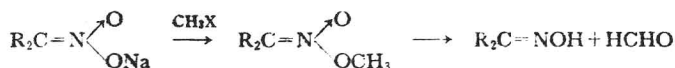
1) D. Turnbull, S. H. Maron, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 212 (1943). 2) N. Kornblum et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 307 (1947).

オクタンをカセイアルカリに溶かしたアチニトロ塩は酸性にもどしても光学活性は保持されるといわれていたが、これは試料の 2-ニトロオクタン中に 2-オクタノール亜硝酸エステルが混入していたためで純粋な試料では光学活性は消失することが明らかになった。

アチニトロ形のアルカリ塩に冷却しつつ計算量の鉱酸を徐々に加えると遊離のアチニトロパラフィンが単離される¹⁾。しかし容易に安定なニトロパラフィンに転位する。アチニトロ体をニトロ体にもとずには酢酸、炭酸などの弱酸をもちいるとよい。過剰の鉱酸を加えると Nef 反応により亜酸化窒素を発生してアルデヒド、あるいはケトンに分解する²⁾。



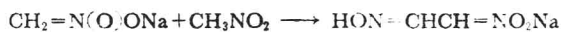
アチニトロパラフィンの金属塩にハロゲン化アルキルあるいはジメチル硫酸を作用させるとニトロソ酸エステルを生成する³⁾が高級ニトロパラフィンでは C-アルキル体が得られる⁴⁾。アチニトロ体はジアゾメタンと速やかに反応してニトロソ酸メチルを生成する⁵⁾。遊離のニトロパラフィンとジアゾメタンの反応はニトロ体がまずアチニトロ形に転位してからジアゾメタンが作用するので反応はおそい。ニトロソ酸エステルは不安定で加熱すると分解してオキシムを生成する。メチルエステルの場合にはホルマリンが副生する⁶⁾。また



アチニトロ体に塩化アシルを作用させるとハロゲン化アルキルの場合とことなりニトロソ酸の O-アシル体は得られずヒドロキサム酸のアシル誘導体を生成する⁷⁾。

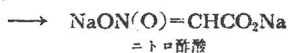


ニトロメタンは強アルカリの作用でメタゾン酸を生成し、さらに加熱するとニトロ酢酸となる⁸⁾。

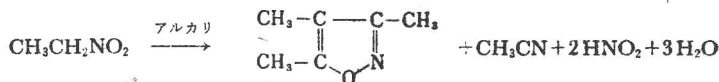


メタゾン酸

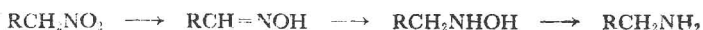
1) A. F. Holleman, *Rec. trav. chim.*, **14**, 121 (1895); A. Hantzsch, O. W. Schultz, *Ber.*, **29**, 699, 2251 (1896); M. Konowalow, *Ber.*, **29**, 2193 (1896). 2) J. V. Nef, *Ann.*, **280**, 263 (1894); *Ber.*, **29**, 1223 (1896); W. E. Noland, *Chem. Revs.*, **55**, 137 (1955). 3) K. v. Auwers, B. Ottens, *Ber.*, **57**, 446 (1924). 4) R. L. Shriner et al., *J. Org. Chem.*, **2**, 183, 376 (1937). 5) F. Arndt, J. D. Rose, *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1. 6) J. V. Nef, *Ann.*, **280**, 282 (1894); H. B. Hass, M. L. Bender, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 1767 (1949). 7) J. V. Nef, *Ber.*, **29**, 1218 (1896); L. W. Jones, *Am. Chem. J.*, **20**, 1 (1898). 8) W. Meister, *Ber.*, **40**, 3435 (1907); W. Steinkopf, *Ber.*, **42**, 3325 (1909).



ニトロエタン以上の第一ニトロパラフィンはアルカリの作用でトリアルキルイソオキサゾールを生成する¹⁾。

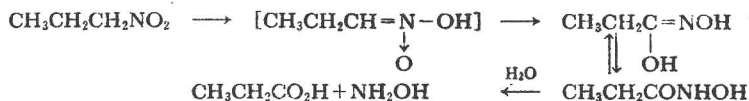


(ii) 還元 ニトロパラフィンの還元は還元剤、および反応条件の差異により三段階の生成物をあたえる。



水素化アルミニウムリチウム²⁾、スズと塩酸³⁾、鉄と硫酸、酸化白金、あるいはラネーニッケルによる接触還元などの条件ではいずれもアルキルアミンまで還元されるが、亜鉛末と水、あるいは塩化アンモニウム水溶液⁴⁾、亜鉛末と希酢酸⁵⁾、ナトリウムアマルガム⁶⁾などで還元するとヒドロキシルアミンが得られる。亜鉛末と酢酸、あるいはアチニトロ体のナトリウム塩を冷時、塩化第一スズと塩酸で還元するとオキシムを生成するが酸性の条件ではただちに加水分解してカルボニル化合物が得られる。

(iii) 鉍酸との反応 第一ニトロパラフィンを濃硫酸と加熱すると相当する脂肪酸とヒドロキシルアミンの硫酸塩が好収率で得られる⁷⁾。反応は中間にヒドロキサム酸をへて進行することが証明された。この反応はニトロパラフィンからヒドロキシルアミンおよび脂肪酸の工業的製法として応用される。



(iv) ハロゲンの作用 アチニトロ化合物は塩素、臭素と反応して α -炭素をハロゲン化する。反応の様式はケトンのハロゲン化と類似している。ハロゲン化剤として漂白粉、次亜塩素酸塩などがもちいられる⁸⁾。



1) S. B. Lippincott, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2604 (1940). 2) R. F. Nystrom, W. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3738 (1948). 3) K. Johnson, E. F. Degering, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3194 (1939). 4) E. Beckmann, *Ann.*, **365**, 205 (1909). 5) W. R. Dunstan, E. Goulding, *J. Chem. Soc.*, **77**, 1262 (1909). 6) W. Charlton, J. Kenner, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 750. 7) S. B. Lippincott, H. B. Hass, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 119 (1939). 8) H. B. Hass, H. H. Strickland, U. S. P., 2,256,839 (1941); B. M. Vanderbilt, U. S. P., 2,181,411 (1939).