慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

Title	オキシアルデヒドの合成的研究(第1報) : 芳香族二トロ化合物による酸化に就いて
Sub Title	On the synthetic investigation of oxy-aldehyd (1), about oxydation by the aromatic nitro compounds
Author	大塚, 保治(Otsuka, Yasuji)
Publisher	慶應義塾大学藤原記念工学部
Publication year	1949
Jtitle	慶應義塾大学藤原記念工学部研究報告 (Proceedings of Faculty of Engineering, Keiogijuku University). Vol.2, No.4 (1949. 4) ,p.35(35)- 40(40)
JaLC DOI	
Abstract	The oxidation of p-oxybenzylalcohol into p-oxybenzaldehyd was investigated. Many aromatic nitro compounds nitrobenzene, nitrophenols, chloronitrobenzenes, dinitrobenzenes, nitrobenzoic acids, and nitrobenzene sulfonic acids-were used as oxidizing reagents. The alkali solution of p-oxybenzylalcohol and the aromatic nitro compound was heated under the reflux condenser about 3hrs, and the yield of p-oxybenzaldehyd estimated by the hydroxylamin method. I came to the conclusions as follows: 1) Generally, the more negative the substituted radical of the aromatic nitro compound is, the higher the yield of p-oxybenzaldehyd. 2) Among o-, p-, and m-isomer, the last gave highest yield. 3) I considered D ((2) and Table 6) as a potency of activity of nitro radical, and could express the relation between D and log X (X: the yield of p-oxybenzaldehyd) with the linear equation (4).
Notes	
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KO50001004-00020004-0035

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

狀況であるが日時が異り周圍條件に變化があると Fig. 9 の如く相當の火花發生の場合もあるが，Fig. 10 の如く火花發生の殆ど無い場合もある。此等の實驗に於て圖面は示して居ないが最高速度に於ても火花は大體 3 號程度であつた。使用刷子は國產製であつた。本高速度電車運轉に際して鐵道技術研究所乙部實技官，赤沼哲郎技官よりの種々な御厚意に對して深謝を表する次第である。

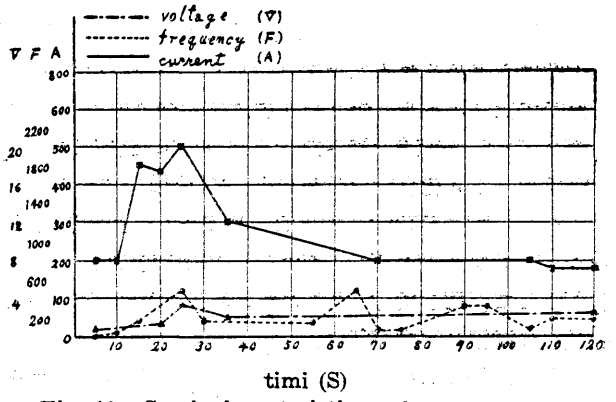

Fig. 10. Spark characteristics and motor current.

尙本實驗は鐵道技術研究所研究費並に文部省科學研究費によるものなる事を附記する。

オキシアルデヒドの合成的研究（第 1 報）
芳香族ニトロ化合物による酸化に就いて

昭和 24 年 (1949) 1 月 9 日受理

大　塚　保　治*

Yasuji Otsuka: On the Synthetic Investigation of Oxy-aldehyd (I), About Oxydation by the Aromatic Nitro Compounds. The oxidation of *p*-oxybenzylalcohol into *p*-oxybenzaldehyd was investigated. Many aromatic nitro compounds-nitrobenzene, nitrophenols, chloronitrobenzenes, dinitrobenzenes, nitrobenzoic acids, and nitrobenzene sulfonic acids—were used as oxidizing reagents.

The alkali solution of *p*-oxybenzylalcohol and the aromatic nitro compound was heated under the reflux condenser about 3 hrs, and the yield of *p*-oxybenzaldehyd estimated by the hydroxylamin method.

I came to the conclusions as follows:

1) Generally, the more negative the substituted radical of the aromatic nitro compound is, the higher the yield of *p*-oxybenzaldehyd.
2) Among *o*-, *p*-, and *m*-isomer, the last gave highest yield.
3) I considered D ((2) and Table 6) as a potency of activity of nitro radical, and could express the relation between D and $\log X$ (X: the yield of *p*-oxybenzaldehyd) with the linear equation (4).

* 慶應義塾大學藤原記念工學部講師，Lecturer of Faculty of Eng., Keiogijuku University.

I 緒 論

一般に芳香族アルデヒドは酸化され易く，メチル基又はメチロール基を酸化してアルデヒド基にとどめることはかなり難しく，カルボキシル基に迄酸化させる場合が多い。本報告に於てはフエニルメチロール誘導體を種々の芳香族ニトロ化合物を使用して酸化し，アルデヒドを得る實驗を試みた結果に就いて記載した。

芳香族ニトロ化合物を酸化劑として使用しオキシベンヂルアルコール類をオキシベンズアルデヒド類に酸化する知見は極めて少く，英國特許 399723 號があるのみである。*p*-オキシベンズアルデヒドの合成に關しては同特許に *m*-ニトロベンゾールズルフオン酸を酸化劑として使用して *p*-オキシベンズアルデヒドが得られると言ふ記載があるにとどまり，收量等の詳細な記載が無い。

本研究に於てはニトロ化合物としてニトロベンゾール，ニトロフェノール，クロルニトロベンゾール，ヂニトロベンゾール，ニトロ安息香酸，ニトロベンゾールズルフオン酸を使用して *p*-オキシベンヂルアルコールを酸化し生成するアルデヒドの收量をしらべた。更に二，三のニトロ化合物を使用し，ベンヂルアルコールを酸化して生成するアルデヒドの收量をしらべた。これ等の結果に理論的考察を試みた。

II 實驗之部

§1. 實驗方法

p-オキシベンヂルアルコール 1 モルと 0.53 モルのニトロ化合物を 10% 苛性ソーダ溶液 1.5 立中に加えて還流冷却器を附し油浴上にて沸騰せしめ時間と共に變化するアルデヒドの生成量をヒドロキシルアルミン法によつて定量した。また，アルカリ溶液に不溶性なニトロ化合物を使用した場合は，同一濃度の苛性ソーダの 60% アルコール水溶液を使用した。

また，別に二，三の場合重亞硫酸ソーダ法により *p*-オキシベンヂルアルコールを分離し兩者を比較した。

ベンヂルアルコールを酸化してベンズアルデヒドとなす場合に就ても同樣な實驗を行つた。

§2. 實驗結果

a) *p*-オキシベンヂルアルコールを *p*-オキシベンズアルデヒドに酸化する場合。

得られた實驗結果をまとめると，Table 1 並びに Fig 1 の如くなる。

Table 1. Yield of *p*-oxyhenzaldehyd from *p*-oxyhenzylalcohol (%).

Oxidizing reagent		Time (hrs)			
		1/2	1 1/2	3	4 1/2
Nitrophenol	*o*-	2.9	5.8	7.6	
	m-	9.7	13.9	16.0	16.4
	p-	2.1	3.9	4.8	5.8
Nitrobenzene		5.1	17.1	18.7	
Chloronitrobenzene	*o*-	6.0	17.0	18.5	
	m-	16.5	29.0	33.1	
	p-	12.4	22.2	27.6	25.8

Dinitrobenzene	*o*-	20.9	32.6	26.5	
	m-	51.5	59.5	68.2	
	p-	10.8	14.3	14.8	
Nitrobenzoic acid	*o*-	14.3	29.2	34.5	42.8
	m-	41.7	54.9	63.0	69.0
	p-	35.9	39.2	45.3	
Nitrobenzene sulfonic acid	*o*-	46.5	87.9	91.2	92.6
	m-	54.0	67.5	73.2	73.5
	p-	51.0	56.8	57.8	

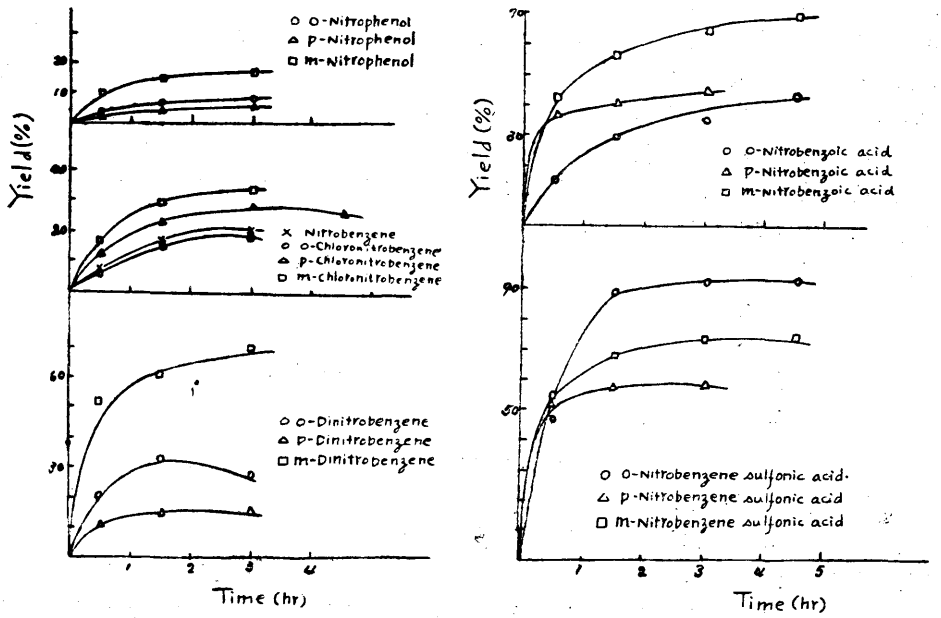

Fig. 1. Yield of *p*-oxybenzaldehyd.

また，重亜硫酸ソーダ法とヒドロキシアルミン法との比較は Table 2 の如くなる。

b) ベンヂルアルコールをベンズルデヒドに酸化する場合。

ニトロ化合物として *m*-ニトロベンゾールズルフォン酸，*m*-ヂニトロベンゾール，*m*-ニトロ安息香酸を使用し，2.74 N 苛性ソーダ酒精溶液中にて反應せしめた。その結果は

Table 2. Yield of *p*-oxyhenzaldehyd by sodium bisulphite method and hydroxylamin method.

Oxidizing reagent	Yield of *p*-oxybenzaldehyd (%)	
	Sodium bisulphite method	Hydroxylamin method
m-Nitrobenzene sulfonic acid	68.2	73.2
m-Dinitrobenzene	64.3	68.2

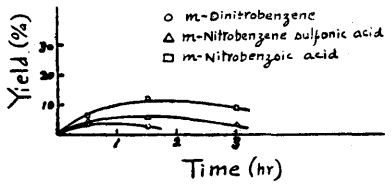

Fig. 2. Yield of benzaldehyd.

Table 3. Yield of benzaldehyd from benzylalcohol (%).

Oxidizing reagent	Time (hrs)		
	1/2	1 1/2	3
m-Nitrobenzoir acid	5.0	12.1	8.9
m-Nitrobenzene sulfonic acid	4.5	6.6	3.2
m-Dinitrobenzene	3.4	2.8	—

Table 3 並びに Fig. 2 の如くである。

III 考察之部

一般にメタ置換體がオルト，パラ置換體に比して遙かに收量が良く，置換基の種類に因る收量の變化は，ズルフォン基が最も良く，カルボキシル基，ニトロ基，ハロゲン基，ヒドロキシル基の順序に低下する。卽ち，陰性度の大なる基が置換せられたニトロ化合物程高い收量を與える。それ故，ニトロ基の電子密度と收量との間に何等かの關係があるのではないかと言うことが推測される。そこで最初にニトロ基の電子密度を次の如く考察した。今，R C_6H_5 なる芳香族化合物の或る位置にニトロ基を置換すると，R 基はニトロ基の影響を蒙りその電子分布は變化する。そして R 基の電子密度が減少するときはニトロ基の電子密度は增大してゐると考えられる。

R 基が特に酸基であれば，R 基の電子密度の減少は酸の解離恒數を增大せしめる。d を

$$d=\log\frac{K_A}{K_B} \qquad \cdots(1)$$

K_A: Dissociation constant of nitro comp. A.

K_B: Dissociation constant of B that is substituted proton for nitro radical of A.

(1) の如く定義すれば d は R 基の電子密度の減少函數であり，ニトロ基の電子密度の增加函數である。Table 4 に解離恒數と d の値を揭げる。

以上の方法ではクロルニトロベンゾールの樣なニトロ化合物の d は考察出來ない。クロルニトロベンゾールの場合は次の如く取扱う。ニトロ基と解離せるカルボキシル基との電子配置は類似しているから，ニトロベンゾールの或る位置に鹽素が置換された爲にニトロ基の蒙る電子密度の變化を，安息香酸の同じ位置に鹽素が置換されたためにカルボキシル基の蒙る電子密度の變化から類推する。D を (2) の如く定義すれば，D はクロル安息香

$$D=\log\frac{K_{\text{Benzoic acid}}}{K_{\text{Chlorbenzoic acid}}} \qquad \cdots(2)$$

酸のカルボキシル基の電子密度の增加函數であるから，對應するクロルニトロベンゾール

Table 4. Dissociation constant and d.

	Dissociation constant K	$d=\log\frac{K_A}{K_B}$
Phenol	1.7×10^{-10} 1)	
o-Nitrophenol	0.75×10^{-7} 2)	2.64
p-Nitrophenol	0.96×10^{-7} 3)	2.75
m-Nitrophenol	1.0×10^{-8} 4)	1.77

Benzoic acid	6.6×10^{-5}	5)	
o-Nitrobenzoic acid	6.3×10^{-3}	6)	1.98
p-Nitrobenzoic acid	4.0×10^{-4}	7)	0.78
m-Nitrobenzoic acid	3.48×10^{-4}	8)	0.72
Bexzene sulfonic acid	2×10^{-1}	9)	
Nitrobenzene sulfonic acid	7.6×10^{-1}	10)	0.58

のニトロ基の電子密度の増加函數である。Table 5 に D の値を掲げる。

Table 5. Dissociation constant of chlorobenzoic acid and D.

	Dissociation constant K		D
Benzoic acid	6.6×10^{-5}		
o-Chlorobenzoic acid	1.32×10^{-3}	11)	−1.30
p-Chlorobenzoic acid	0.93×10^{-4}	12)	−0.15
m-Chlorobenzoic acid	1.55×10^{-4}	13)	−0.37

三時間後に於ける *p*-オキシベンズアルデヒドの生成量 X (%) の對數 $\log X$ と d を兩軸にとれば直線となる。また，ニトロベンゾール，クロルニトロベンゾールの $\log X$ に對し，對應する D をとつても直線となり，兩者は近似的に平行している。

そこで (3) の座標變換を行い，$\log X$ と D と

$$D=d+1.66 \qquad \cdots(3)$$

を兩軸にとれば，Fig. 3 の如き直線關係が得られ，それは (4) で表わされる。

$$\log X+0.53\,D=1.27 \qquad \cdots(4)$$

以上のことからニトロ基の活性を表現する値 D (Table 6 參照) の小なるもの程アルデヒドの生成量が大であることが理解される。尙，オルト置換體はいずれも直線上からかな

Table 6. D of aromatic nitro compound.

	D
o-Nitrophenol	0.98
p-Nitrophenol	1.09
m-Nitrophenol	0.11
Nitrobenzene	0
o-Chloronitrobenzene	−1.30
p-Chloronitrobenzene	−0.15
m-Chloronitrobenzene	−0.37
o-Nitrobenzoic acid	0.32
p-Nitrobenzoic acid	−0.88
m-Nitrobenzoic acid	−0.94
Nitrobenzene sulfonic acid	−1.08

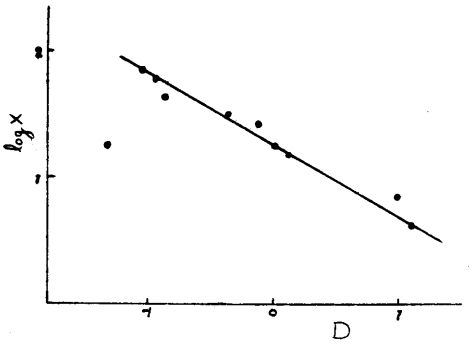

Fig. 3. Diagram of $\log X - D$.

1)～4)　L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond. p. 206.
5), 9)　Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen 1138.
6), 7), 8)　,,　,,　,,　,,　,,　1143.
10)　J. Amer, Chem. Soc. 46, [1911], 96.
11), 12), 13)　Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen 1139.

り偏倚する。これはオルト効果に因るものと考えられる。

IV 總 括

p-オキシベンヂルアルコール，ベンヂルアルコールを酸化して夫々 *p*-オキシベンズアルデヒド，ベンズアルデヒドを生成せしめたが，次の如き結果を得た。

使用するニトロ化合物の收量に及ぼす影響の定性的結論は，陰性度の大なる値が置換せられたニトロ化合物程收量がよく，その置換基がオルソ，パラ配方性の場合には異性體間ではメタ異性體が收量がよい。置換基がメタ配方性の場合には異性體間の收量の相違は顯著ではないが，メタ異性體がいくらか良い收量を示す。但し，*o*-ニトロベンゾールズルオン酸はメタ異性體よりも稍々よく最高收量を示した。これはオルト効果に因ると考えられる。

著者は可成り大膽な取扱いを行つて，ニトロ基の活性を表現する値 D を考察し Table 6 に示す如き値を得た。オキシベンヂルアルコール酸化の場合，D とアルデヒド生成量 X との間には (4) に示す如き直線關係のあることを見出した。卽ち，これは D の大なるニトロ化合物は低收量を示し，D の小なるニトロ化合物は高收量を示すことを意味する。

終りに臨み本研究を種々御指導下さつた梅澤教授に對し深く感謝の意を表す。

鯨肝臟ビタミン油抽出殘渣の成分研究 (第1報)

l-ヒスチヂン，*l*-アルギニン，*l*-リヂン，ステアリン酸及びパルミチン酸の分離について

(昭和24年2月9日受理)

井原豐子*，阿部芳郎**

Toyoko Ihara and Yoshirō Abe: The Study on the chemical Constituents of Whale Liver Meal left after the Extraction of Vitamin Oil. Part 1. About the Separation of *L*-Alginine, *L*-Histidine, *L*-Lysine, Stearic and Palmitic Acids. Whale liver meal after the vitamin oil was extracted by the pick-up oil method is very rich in nitrogen, but the protein seems to be relatively degraded. For example the nitrogen content of liver meal is about 64%, while the amide-nitrogen content of meal hydrolysate is 20.4%. At first the meal was extracted with boiling ethyl alcohol. After cool, the light brown precipitate was separated out from ethanol extract. Further the precipitate was divided into two parts, namely ether soluble-and ether insoluble-parts. From the former stearic and palmitic acids were obtained and from the latter *l*-alginine, *l*-histidine, and *l*-lysine were isolated.

I 緒 言 見返り物資の一として，又國民保健上重要かくべからざる榮養劑として現今肝油の持つ價値は甚だ大きく，色々な肝臟を原料とし各種の製造法によつて肝油が生

* 慶應義塾大學藤原記念工學部助手，Assistant of Faculty of Eng., Keiogijuku University.
** 慶應義塾大學助教授，Assist. Prof. of Keiogijuku Unsversity.