

Title	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
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	<p>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.</p> <p>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.</p> <p>I came to the conclusions as follows:</p> <ol style="list-style-type: none">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.

状況であるが日時が異り周囲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。

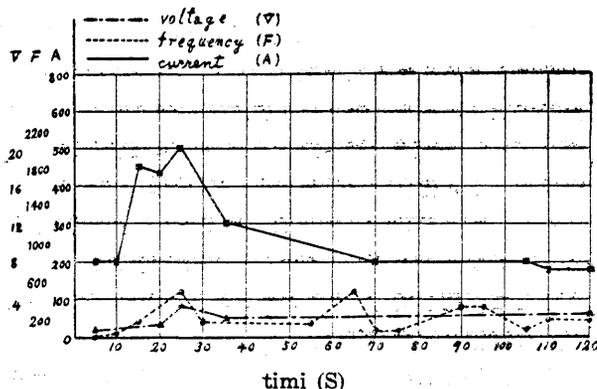


Fig. 10. Spark characteristics and motor current.

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。本報告に於てはフェ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、アルデヒドを得る実験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剤として使用しオキシベンズア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 号があるのみである。p-オキシベンズアルデヒドの合成に関しては同特許に m-ニトロベンゾールズルホン酸を酸化剤として使用して 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、収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、クロロニトロベンゾール、ジニトロベンゾール、ニトロ安息香酸、ニトロベンゾールズルホン酸を使用して p-オキシベンズアルアルコールを酸化し生成するアルデヒドの収量をしらべた。更に二、三のニトロ化合物を使用し、ベンズアルアルコールを酸化して生成するアルデヒドの収量をしらべた。これ等の結果に理論的考察を試みた。

II 実験之部

§1. 実験方法

p-オキシベンズアルアルコール 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、三の場合重亜硫酸ソーダ法により p-オキシベンズアルアルコールを分離し兩者を比較した。

ベンズア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様な実験を行った。

§2. 実験結果

a) p-オキシベンズアルアルコールを p-オキシベンズアルデヒドに酸化する場合。得られた実験結果をまとめると、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	<i>o</i> -	20.9	32.6	26.5	
	<i>m</i> -	51.5	59.5	68.2	
	<i>p</i> -	10.8	14.3	14.8	
Nitrobenzoic acid	<i>o</i> -	14.3	29.2	34.5	42.8
	<i>m</i> -	41.7	54.9	63.0	69.0
	<i>p</i> -	35.9	39.2	45.3	
Nitrobenzene sulfonic acid	<i>o</i> -	46.5	87.9	91.2	92.6
	<i>m</i> -	54.0	67.5	73.2	73.5
	<i>p</i> -	51.0	56.8	57.8	

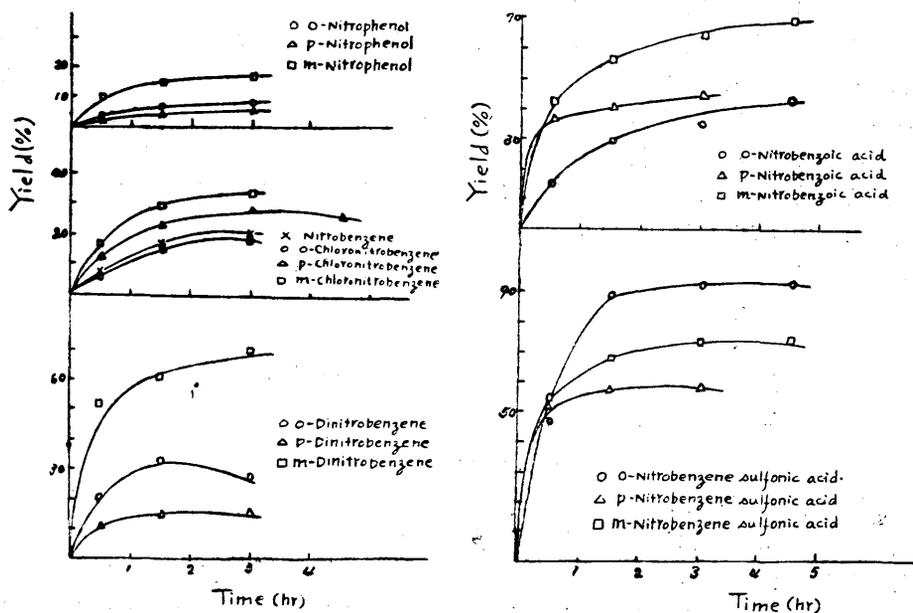


Fig. 1. Yield of *p*-oxybenzaldehyd.

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) ベンチ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*-ニトロベンゾールスルホン酸, *m*-チニトロベンゾール, *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応せしめた。その結果は

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

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

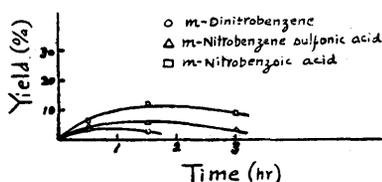


Fig. 2. Yield of benzaldehyd.

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

Oxidizing reagent	Time (hrs)		
	1/2	1 1/2	3
<i>m</i> -Nitrobenzoic acid	5.0	12.1	8.9
<i>m</i> -Nitrobenzene sulfonic acid	4.5	6.6	3.2
<i>m</i> -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、スルホン基が最も良く、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。即ち、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関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増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数を増大せしめる。 d を

$$d = \log \frac{K_A}{K_B} \quad \dots(1)$$

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数であり、ニトロ基の電子密度の増加函数である。Table 4 に解離恒数と d の値を掲げる。

以上の方法ではクロルニトロベンゾールの様なニトロ化合物の d は考察出来ない。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

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

酸のカルボキシル基の電子密度の増加函数であるから、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)	2.64
<i>o</i> -Nitrophenol	0.75×10^{-7} 2)	
<i>p</i> -Nitrophenol	0.96×10^{-7} 3)	
<i>m</i> -Nitrophenol	1.0×10^{-8} 4)	

Benzoic acid	6.6×10^{-5}	5)	
<i>o</i> -Nitrobenzoic acid	6.3×10^{-3}	6)	1.98
<i>p</i> -Nitrobenzoic acid	4.0×10^{-4}	7)	0.78
<i>m</i> -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数である。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}	
<i>o</i> -Chlorobenzoic acid	1.32×10^{-3} 11)	-1.30
<i>p</i> -Chlorobenzoic acid	0.93×10^{-4} 12)	-0.15
<i>m</i> -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

$$D = d + 1.66 \quad \dots(3)$$

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。

$$\log X + 0.53 D = 1.27 \quad \dots(4)$$

以上のことからニトロ基の活性を表現する値 D (Table 6 参照) の小なるもの程アルデヒドの生成量が大き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
<i>o</i> -Nitrophenol	0.98
<i>p</i> -Nitrophenol	1.09
<i>m</i> -Nitrophenol	0.11
Nitrobenzene	0
<i>o</i> -Chloronitrobenzene	-1.30
<i>p</i> -Chloronitrobenzene	-0.15
<i>m</i> -Chloronitrobenzene	-0.37
<i>o</i> -Nitrobenzoic acid	0.32
<i>p</i> -Nitrobenzoic acid	-0.88
<i>m</i> -Nitrobenzoic acid	-0.94
Nitrobenzene sulfonic acid	-1.08

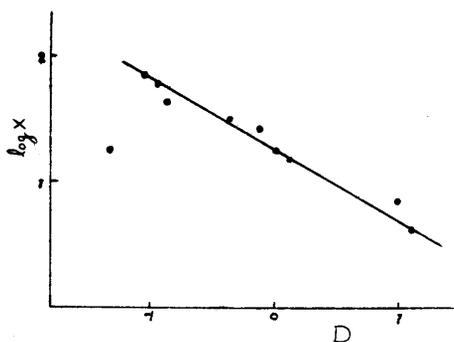


Fig. 3. Diagram of $\log X - D$.

- 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-オキシベンズアルアルコール、ベンズア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収量に及ぼす影響の定性的結論は、陰性度の異なる値が置換せられたニトロ化合物収量がよく、その置換基がオルソ、パラ配向性の場合には異性体間ではメタ異性体が収量が良い。置換基がメタ配向性の場合には異性体間の収量の相違は顯著ではないが、メタ異性体がいづらか良い収量を示す。但し、*o*-ニトロベンズアルデヒドはメタ異性体よりも稍々よく最高収量を示した。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。オキシベンズア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) に示す如き直線関係のあることを見出した。即ち、これは *D* の異なるニトロ化合物は低収量を示し、*D* の異なるニトロ化合物は高収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。

鯨肝臓ビタミン油抽出残渣の成分研究 (第1報)

l-ヒスチジン、*l*-アルギニン、*l*-リジン、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) 井原豊子*, 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營養劑として現今肝油の持つ價値は甚だ大きく、色々な肝臓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 University.