

— 速 報 —

含窒素異項環化合物の過酸化水素酸化による ニトロ化合物の合成

我々は芳香族 Acylamino 化合物を過酸化水素にて酸化し Nitro 化合物に導く新反応¹⁾に関する研究を続行中、quinoline を同一条件にて酸化すれば o-Nitrobenzoic acid に酸化分解される興味深い反応を見出したので報告する。


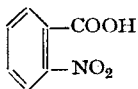
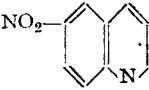
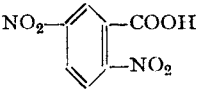
従来 quinoline の酸化分解においては多くの場合 quinolic acid を生成し Pyridine 部の分解に関しては特殊の場合を除きその分解生成物の把握は困難であつたが本反応を確立すれば Pyridine 部の効果的酸化も可能となり、種々なる点において多くの成果を期待し得ると信ずる。

酸化方法としては従来 Acylamino 化合物で行つて来た方法を採用し Nitro 化合物の分離に若干の改良を加えた。即ち反応液を水蒸気蒸溜に附し大部分の醋酸を除き、更に減圧濃縮によ

り目的の o-Nitrobenzoic acid を得んとしたのであるが、結晶が harz 様物質と混在し効果的な精製に困難を感じたため、更に過マンガン酸カリ酸化を行い harz 様物質を酸化分解し結晶の析出を容易ならしめた。

次いで 6-Nitroquinoline において同様な酸化を行い 2-, 5-, -Dinitrobenzoic acid を把握し、本反応が他の quinoline 誘導体においても可能であろうとの推論を得た。

一方先に明らかにした如く Acylamino 化合物を過酸化水素にて酸化し、Nitro 化合物を合成する時、主要なる副反応²⁾としてアンモニアを生成することを認めたが本反応においても同時にアンモニアを生成することが明らかとなつた。次表に反応条件 Nitro 化合物の得量及びアンモニアの生成量を表示する。

原料	gr	30% H ₂ O ₂	水醋	反応時間	反応成績体	g (%)	NH ₃ (%)	計(%)
	3.6	60cc	40cc	20hrs.		0.3g (6.4%)	42.6%	49.0%
	4.8	"	"	"		1.4g (23.1%)	33.3%	56.4%

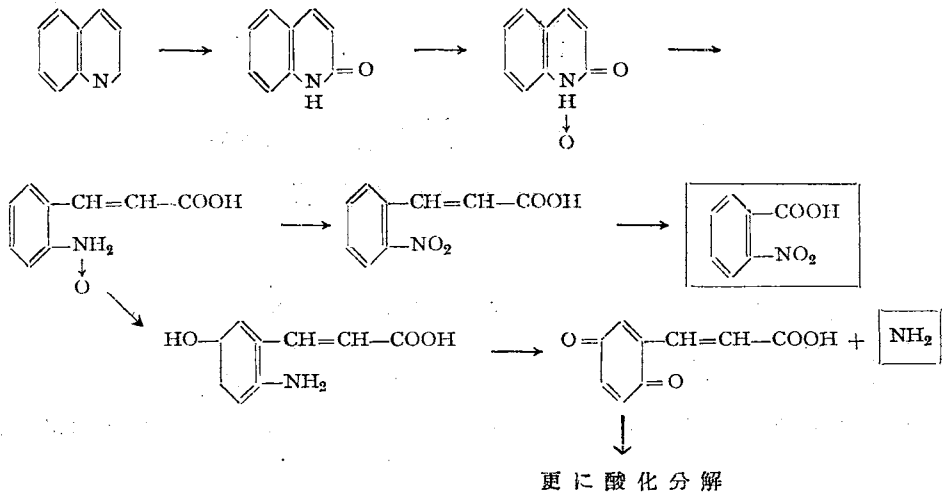
芳香族 Acylamino 化合物の過酸化水素酸化において、Electronattracting group の導入は Nitro 化合物の生成を増大することを明らかにしたが本反応においても同様な結果を示している。この事実はアンモニア生成が行われている

事実と共に、本反応の機作が大略 Acylamino 化合物の酸化における機作と同一である事を証していると考える。

推定した反応機作は次式の如くである。

1) Annual Report of Faculty of Pharmacy, Kanazawa University Vol 2 10~29 (1952)

2) 日本薬学会1月例会講演



Acylamino 化合物の酸化と本反応の差異は Nitro 化合物とアンモニアの生成量の和が、Acylamino 化合物の場合には80~90%であるに反し本反応においては50~60%と減少していることである。この事実は本反応において更に他の副反応が生起していると考えられるが、目下研究続行中で結論を得ていない。

本反応は単に Quinoline 核のみならず他の含窒素異項環化合物にも適用し得ることを明らかにすれば含窒素異項環化合物の反応に新たな分野を開拓し得ると考え、種々なる異項環化合物の酸化を計画している。

従来含窒素異項環化合物の反応性を吟味せんとする場合、試薬の反応せる位置を決定するためには、予想される化合物を困難にして複雑な経路を経て合成し決定して来た。しかし乍ら本反応が確立すれば、得られた含窒素異項環化合物を酸化することにより、より簡単にして精査されている。Benzene 誘導体に導くことが出来、その決定を極めて容易にすることが出来ると信ずる。又種々なる異項環化合物の反応性を応用すれば、従来合成困難であつた諸種の Nitro 化合物の合成も容易となるであらう。

金 沢 大 学 薬 学 部

小 菅 卓 夫 宮 下 修 一

Faculty of Pharmacy, Kanazawa University
Tsuchitoriba-nagamachi, Kanazawa

Takuo Kosuge Shuichi Miyashita

March 31, 1953