



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルミニウムによるニトロベンゼン及びニトロベンゼン誘導体の還元に関する研究（第1報）：ニトロベンゼンのアルカリ性還元
Author(s)	大家, 邦久; Ōie, Kunihisa; 小杉, 淳一 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 60, 75-82
Issue Date	1971-03-27
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41044">https://hdl.handle.net/2115/41044</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	60_75-82.pdf



アルミニウムによるニトロベンゼン及び  
ニトロベンゼン誘導体の還元  
に関する研究 (第1報)

— ニトロベンゼンのアルカリ性還元 —

大家邦久\* 小杉淳一\*\*  
高橋 紘\*\*\* 高田善之\*

(昭和45年9月30日受理)

Studies on the Reduction Reaction of Nitrobenzene  
and Its Derivatives with Aluminum, I

— The Reduction of Nitrobenzene in  
Alkaline Conditions. Part 1 —

Kunihisa OIE Junichi KOSUGI  
Hiroshi TAKAHASHI Yoshiyuki TAKATA

Abstract

The reduction reaction of nitrobenzene with aluminum in alkaline conditions was studied. It was found that this procedure is effective for the selective reduction of nitrobenzene. In aqueous alkaline solution, nitrobenzene was mainly reduced to aniline and azoxybenzene was isolated as a minor product. On the other hand, the dimeric reduction products such as azobenzene and hydrazobenzene were obtained in alcoholic aqueous alkaline solution. The necessary amount of sodium hydroxide was 0.05~0.8 mol. to 1 atom of aluminum in a concentration of less than 5 per cent. Hydrazobenzene was obtained in a 72% yield in methanolic solution and in a 85% yield in ethanolic solution.

1. 緒 言

ニトロベンゼン及びその誘導体の還元反応については多数の研究が行われている。工業的にも、ニトロベンゼンの接触水素化によるアニリンの合成反応、金属酸性還元による種々のアニリン誘導体の合成反応、金属アルカリ性還元によるヒドラゾベンゼンの合成反応等が見られ重要な反応である。還元剤に金属を用いる反応では、反応条件の違いにより種々の異なる生成物を生ずる。例えば、亜鉛の場合には酸性条件下ではアニリン、中性条件下ではフェニルヒドロキシルアミン、アルカリ性条件下ではアゾベンゼン、ヒドラゾベンゼンの如き二量化した型の化合物を生ずることが知られている。還元剤に使用されている金属としては、鉄、亜鉛、錫がある。又、こ

\* 北海道大学工学部 合成化学工学科

\*\* 呉羽化学工業 KK

\*\*\* 東亜ペイント KK

これらの金属との合金である珪素鉄や低原子価状態の塩である二価の錫塩、二価の鉄塩等も用いられている。著者等はニトロ化合物に対する還元作用について報告文献を殆んどみない、原子量が小さく原子価の大きなアルミニウムに着目し、その作用を検討した。アルミニウムを含む系でニトロ化合物の還元について報告している文献としては、H. Wislicenus<sup>1)</sup>によるアルミニウムアマルガムを用いた、ニトロベンゼンからのフェニルヒドロキシルアミンの合成、飯田等<sup>2)</sup>による鉄アルミニウム合金を用いたニトロベンゼンからのヒドラゾベンゼンの合成がある。飯田等は、その報告の中で、合金中のアルミニウムも還元反応に関与していると述べ、アルカリ性アルコール水溶液中ではアルミニウム粉末のみでもヒドラゾベンゼンを得ることができることに言及している。しかし、アルミニウム単独の作用についての詳細は不明である。著者等の検討の結果、アルミニウムはニトロベンゼンの還元反応に有効であることが明らかとなった。アルカリ性条件下では、アゾキシベンゼン、アゾベンゼン、ヒドラゾベンゼン、アニリンを比較的良い収率で生成し、又酸性条件下では、アニリンとベンジジンを生成することが判明した。本報ではニトロベンゼンのアルカリ性還元について述べる。

## 2. 実験の部

### 2.1 実験方法

ニトロベンゼン、メタノール、エタノールは市販品を単蒸溜して使用した。アルミニウムは市販の厚さ0.2~0.3 mmの板状物の表面をサンドペーパーで磨き、3~4 mm角に切ったものを使用した。実験は以下のようにして行なった。250 ml四頸フラスコに、攪拌器、還流冷却器、温度計を付し、所定量のニトロベンゼン、アルカリ性溶媒を添加する。激しく攪拌しながら所定量のアルミニウムを少量ずつ添加する。反応が始まると発熱を伴うから、適当な還流を保つように適宜水浴で冷却しながらアルミニウムを加える。添加終了後、発熱が収まったならば水浴上で所定時間加熱還流する（アルカリ性水溶液中での反応の場合には85~90°Cに加熱する）、加熱終了後は、熱時に無機物を濾別する。無機物中にヒドラゾベンゼン等が認められなくなるまで熱アルコールで洗浄する。濾液を冷却し晶出する結晶を濾別乾燥する。母液からも溶媒を溜去して溶存している生成物を得る。なお、アルカリ性水溶液中での反応の場合には、二量化型の化合物を殆んど生じなかつたので反応後は無機物を濾別し、ベンゼンで油分を抽出し、ベンゼン溶液を直接ガスクロマトグラフィにより分析した。

### 2.2 生成物の分析

アゾキシベンゼン、アゾベンゼン、ヒドラゾベンゼンの標準試料を文献記載の方法<sup>3)~5)</sup>にて合成した。生成物中のアゾキシベンゼン、アゾベンゼン、ヒドラゾベンゼンの確認は融点及び薄層クロマトグラフィにより行なった。定量は、融点の鋭敏なものはその重量から、融点幅の広いものは赤外吸収スペクトルにより行なった。生成アニリン、未反応ニトロベンゼンの確認、定量はガスクロマトグラフィにより行なった。

#### 2.2.1 薄層クロマトグラフィ

アゾキシベンゼン、アゾベンゼン、ヒドラゾベンゼンの薄層クロマトグラフィによる分離条件を種々検討し、以下の条件で良好な結果を得た。

吸着剤	Aluminum Oxide G (Merck 製) 0.25 mm
展開溶媒	シクロヘキサン：ベンゼン=1：1
試料溶媒	ベンゼン
検出法	30% 硫酸噴霧後 100°C に焼成

上記の条件での *Rf* 値は凡そ次の値となった。アゾオキシベンゼン 0.74, アゾベンゼン 0.85, ヒドラゾベンゼン 0.42。

### 2.2.2 赤外線吸収スペクトル

融点幅の広い固体生成物の定量は赤外吸収スペクトルにより行なった。試料をよく混合し、アゾオキシベンゼン、アゾベンゼン、ヒドラゾベンゼンの混合物であることを薄層クロマトグラフィにより確認した後、KBr 錠剤として赤外吸収スペクトルを測定した。Key band としては、それぞれ、 $580\text{ cm}^{-1}$  (アゾオキシベンゼン),  $540\text{ cm}^{-1}$  (アゾベンゼン),  $1,240\text{ cm}^{-1}$  (ヒドラゾベンゼン) の吸収を選定し、ratio method により定量分析を行なった。

### 2.2.3 ガスクロマトグラフィ

生成アニリン及び未反応ニトロベンゼンの定量は内部標準法により、ガスクロマトグラフィにて行なった。測定条件は以下のとおりである。カラム、カーボワックス 6000, 2 m 25 cm, キャリヤー  $\text{H}_2$  (55 ml/min), 温度  $170^\circ\text{C}$ , 内部標準物質: アセトフェノン, 保持時間: アセトフェノン 8.5 min, アニリン 10.5 min, ニトロベンゼン 11.5 min。

## 3. 実験結果とその考察

### 3.1 苛性ソーダ水溶液中での還元

ニトロベンゼンを苛性ソーダ水溶液中でアルミニウムにより還元することを試みた。その実験結果を第1表に示す。12.3 g (0.1 mol) のニトロベンゼンで検討した結果 (No. 1~No. 3) では、苛性ソーダ濃度 2.2~3.0% の低濃度で、アニリンが 40.1~57.8% の収率で得られた。これは反応したニトロベンゼンに対しては 60.0~82.3% に相当する。苛性ソーダ濃度が 10% になると、アニリンの収率は低下し、未反応のニトロベンゼンが多量に残存した (No. 4), アルミニウムのアルカリ水溶液に対する反応性が、アルカリ濃度の増加とともに激しくなり、還元反応に有効に利用されるアルミニウムの割合が減少することによるものと考えられる。ニトロベンゼンの反応性は、苛性ソーダ濃度のみではなく、ニトロベンゼンの苛性ソーダ水溶液に対する比によっても影響を受ける。苛性ソーダ濃度は若干異なるが、溶媒使用量の多い No. 3 では、No. 2 よりもアルミニウムの使用量が多いにもかかわらず、アニリンの収率では低くなっている。鉄、亜鉛を用いる苛性ソーダ水溶液中でのニトロベンゼンの還元反応で生成するアゾベンゼン、ヒドラゾベンゼンは筆者等の実験条件下では認められなかった。しかし、薄層クロマトグラフィによると、各実験において、アゾオキシベンゼンを生成していることが確認された。その定量は行なわれなかったが、未反応ニトロベンゼン回収率と生成アニリン収率との和を 100% から差引いた値が、主と

第1表 苛性ソーダ水溶液中での還元  
反応時間 5時間 反応温度  $85\sim 90^\circ\text{C}$

実験 No.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (g)	Al (g)	Al/ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (g-atom/g-mol)	NaOHaq		結 果				
				%	g	未反応 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	AX <sup>a)</sup>		
1	6.2	4.1	3	2.2	27	1.80 g	29.0%	2.06 g	44.4%	+ <sup>b)</sup>
2	6.2	5.4	4	2.4	28.5	1.86	29.9	2.69	57.8	+
3	6.2	6.8	5	3.0	64.7	2.06	33.2	1.86	40.1	+
4	6.2	5.1	3.8	10.0	30	3.12	51.2	0.83	17.8	+
5	24.6	21.0	3.9	3.3	180	2.95	12.0	11.7	62.8	+

a) AX=Azoxybenzene

b) +は薄層クロマトグラフィで AX の存在が確認されたものである。

してアゾキシベンゼン収率であると考えすることは、薄層クロマトグラフィの結果から妥当なものである。そうすると、アゾキシベンゼンの収率は12.3~32.0%となる。アルカリ濃度が高くなると、ニトロベンゼンの反応率は低くなるが、相対的にアニリンよりもアゾキシベンゼン収率が大きくなることを示している。この反応は不均一反応であり、反応液の攪拌状態、反応液量の多少等の影響を著しく受けやすい。No. 5 はニトロベンゼン仕込み量を4倍とした実験で、No. 2と比較すると、ニトロベンゼンの反応率は、かなり高くなり、アニリンの収率よりもアゾキシベンゼンの生成量が増している。スケール・アップの効果は、後述する苛性ソーダアルコール水溶液中での実験でも認められている。

### 3.2 苛性ソーダ-メタノール水溶液中での還元

アルミニウムによるニトロベンゼンの還元反応は、不均一反応であり、攪拌効果の相違が反応速度に大きな影響を及ぼすことが推察される。この反応をニトロベンゼンの溶解しない水溶液中で行なう場合には、一層その影響を受けやすいものと考えられる。この系にアルコールを添加するならば、ニトロベンゼンがアルコール水系に溶解するようになり、反応を円滑に進行せしめることが可能となると考え、苛性ソーダ水溶液にアルコールを添加することを試みた。苛性ソーダ水溶液に、等容量のメタノールを添加した実験結果を第2表に示す。メタノールを添加すると、水溶液中での反応と異なり、アゾベンゼン、ヒドラゾベンゼンの如き二量化した型の化合物

第2表 苛性ソーダ-メタノール水溶液中での還元反応  
反応時間 5時間 反応温度 還流温度 仕込み  $C_6H_5NO_2$  12.3 g

実験 No.	Al (g)	NaOHaq <sup>a)</sup> (g)	CH <sub>3</sub> OH (g)	Al/ $C_6H_5NO_2$ (g-atom/g-mol)	収量 <sup>b)</sup> (g)	収 率 (%) <sup>c)</sup>			計
						AX <sup>d)</sup>	AZ <sup>e)</sup>	HY <sup>f)</sup>	
6	5.4	10.6	7.9	2	5.9	8.5	29.2	26.1	63.8
7	5.4	15.8	11.8	2	6.3	8.3	60.2	0	68.5
8	10.8	15.8	11.8	4	6.6	0	6.0	65.7	71.7
9	16.2	21.1	15.8	6	7.2	0	6.0	72.2	78.2
10	21.6	26.4	19.8	8	6.6	0	6.0	65.7	71.7
11	27.0	31.7	23.7	10	6.8	0	10.1	63.8	73.9
12	5.4	11.1	7.9	2	4.0	4.5	11.3	27.4	43.2
13	10.8	16.7	11.8	4	7.7	0	24.1	59.7	83.8
14	16.2	22.2	15.8	6	7.2	0	21.7	56.7	78.4
15	21.6	27.8	18.8	8	6.6	0	17.7	54.4	72.1
16	27.0	33.4	23.7	10	6.6	0	20.8	51.0	71.8
17	5.4	12.2	7.9	2	3.5	29.2	6.7	0	35.9
18	10.8	18.4	11.8	4	3.3	12.0	23.2	0	35.2
19	16.2	24.5	15.8	6	6.7	0	1.0	62.4	63.4

a) 苛性ソーダ水溶液濃度は No. 6~No. 11 5 wt %, No. 12~No. 16 10 wt %, No. 17~No. 19 20 wt % のものを使用した。

b) 収量には液体生成物は含まれていない。液体生成物は No. 6 で 1.7 g, No. 12 で 4.3 g, No. 17 で 5.0 g, No. 18 で 4.0 g 得られた。薄層クロマトグラフィにより、これらの液体生成物は AX と AZ との混合物であることが確認された。従って、これらの場合には AX, AZ の収率は実際上、上記の値よりかなり大きくなる。

c) 収率は仕込み  $C_6H_5NO_2$  に対する mol. % である。

d) AX=Azoxybenzene

e) AZ=Azobenzene

f) HY=Hydrazobenzene

を生ずることが明らかとなった。5% 苛性ソーダ水溶液にメタノールを添加した場合には、アルミニウムのニトロベンゼンに対する比 (g-atom/g-mol, 以下 Al/N と記す) が2で、60%の収率でアゾベンゼンが得られ、アルミニウムの使用量を Al/N=4 以上とすると、生成物はヒドラゾベンゼンが主となり、その収率は64~72%で、6~10%のアゾベンゼンも同時に得られる。10% 苛性ソーダ水溶液にメタノールを添加した実験 (No. 12~No. 16) では Al/N=4 以上で、アゾベンゼンが18~24%、ヒドラゾベンゼンが51~60%の収率で得られた。ヒドラゾベンゼンの収率は、5% 苛性ソーダ水溶液を用いた場合に比較すると低くなっている。このことは、苛性ソーダ水溶液の濃度が低い方が還元反応が円滑に進むことを示すものであり、より高濃度の20% 苛性ソーダ水溶液にメタノールを添加した実験 (No. 17~No. 19) で、更に明瞭となる。すなわち、No. 18 では Al/N=4 で多量の油状物が得られた。薄層クロマトグラフィにより、この油状物はアゾキシベンゼンとアゾベンゼンとの混合物であることが確認されたが、5% 及び10% 苛性ソーダ水溶液を用いた Al/N=4 の実験 (No. 8, No. 13) においては、低還元反応生成物である油状物は得られていない。メタノール添加の実験では、二量化した型の化合物の収率の和が63~84%である。この値が低い理由は、メタノール添加の場合にも生成していると考えられる。アニリンの定量を行なわなかったことが主要な原因であるが、反応で生成する水酸化アルミニウム中に含まれる生成物の抽出が、熱溶媒で洗浄する操作のみでは必ずしも完全に行なわれなかったことにもよるものと考えている。今回はメタノールの添加量を苛性ソーダ水溶液と等容量としたが、メタノール添加量を変えれば生成物の分布が変わってくるものと考えられるが、メタノール量の影響については検討中である。

### 3.3 苛性ソーダーエタノール水溶液での還元

苛性ソーダ水溶液に添加するアルコールとしてエタノールについても調べた。その結果を第3表に示す。本実験では、エタノール量を一定とし、苛性ソーダ水溶液量をアルミニウムの使用量とともに変えていることと、ニトロベンゼン仕込み量が異なるので、メタノール添加の実験との厳密な比較は出来ないが、エタノールを添加した場合にも、メタノールの場合と同様に二量化した型の化合物が得られた。同一条件で2度行なった実験結果 (No. 21~No. 23) をみると、生成物の分布にかなりの相違が認められる。本反応の不均一性、反応で生ずる水酸化アルミニウム、アゾベンゼンの反応容器への付着状況の相違から、実験結果の再現性は必ずしも良効でなく、ばらつきがあることを考慮して実験データをみる必要がある。6.2 g (0.05 g mol.) のニトロベンゼン仕込量で、5% 苛性ソーダ水溶液にエタノールを添加した実験では、Al/N=3.0 で主成分としてアゾベンゼンが63~75%の収率で得られた。アルミニウム量を増すと、ヒドラゾベンゼンの生成量が増し、Al/N=10~15 で殆んど純粋のヒドラゾベンゼンが81~85%の収率で得られた。10% 苛性ソーダ水溶液を用いた場合 (No. 25~No. 32) 及び20% 苛性ソーダ水溶液を用いた場合 (No. 33~No. 35) には、アルミニウム使用量と二量化型化合物の生成分布との間には明瞭な平行関係は認められず、本反応の不均一性に基づく複雑性を示しているが、低濃度の5% 苛性ソーダ水溶液を用いた方が、良効な結果を与えることがわかる。二量化型生成物の収率の和は77~97%で、溶媒中のエタノール比率の大きい方が高い値となっており、総体的にメタノール添加の実験に比べて高く、定量は行っていないがアニリンの生成量は比較的少量と考えられる。10% 苛性ソーダ水溶液を使用した実験では、ニトロベンゼン仕込み量の相違による効果が認められる。すなわち、ニトロベンゼン仕込み量12.3 g (0.1 mol.) の Al/N=4 及び5の実験 (No. 31, No. 32) とニトロベンゼン仕込み量6.2 g (0.05 mol.) の実験 (No. 26, No. 27) とを比較すると、ニトロベンゼン仕込み量が倍量の場合には、アルミニウム使用量が少ないにもかかわらず、アゾキシベ

第3表 苛性ソーダ-エタノール水溶液中での還元

反応時間 5時間 反応温度 還流温度  
仕込み  $C_6H_5NO_2$  6.2 g (但し No. 30~No. 32 は 12.3 g)

実験 No.	Al (g)	Al/ $C_6H_5NO_2$ (g-atom/g-mol)	NaOHaq <sup>a)</sup> (g)	$C_2H_5OH$ (g)	収量 <sup>b)</sup> (g)	取 率 (%) <sup>c)</sup>			
						AX <sup>d)</sup>	AZ <sup>e)</sup>	HY <sup>f)</sup>	計
20-a	4.1	3.0	12.0	12.0	4.2	8.6	63.4	18.7	90.7
20-b	4.1	3.0	12.0	12.0	4.1	13.1	74.8	1.1	89.0
21-a	5.4	4.0	13.0	12.0	4.4	1.3	32.6	61.2	95.1
21-b	5.4	4.0	13.0	12.0	4.5	2.1	57.7	37.7	97.5
22-a	6.8	5.0	18.0	12.0	4.1	8.1	35.1	46.7	89.9
22-b	6.8	5.0	18.0	12.0	4.1	0	26.8	61.8	88.6
23-a	13.5	10.0	30.0	12.0	3.6	0	22.9	55.0	77.9
23-b	13.5	10.0	30.0	12.0	3.8	0	1.8	80.8	82.6
24	20.2	15.0	45.0	12.0	3.9	0	0	84.8	84.8
25	4.1	3.0	12.0	12.0	3.9	4.8	76.4	3.9	85.2
26	8.1	6.0	15.0	12.0	3.8	70.6	6.6	0	77.2
27	13.5	6.0	24.0	12.0	3.9	55.6	25.1	0	80.2
28	13.5	10.0	30.0	12.0	3.6	24.2	24.4	28.1	76.6
29	16.2	12.0	36.0	12.0	3.7	0	81.2	0	81.2
30	6.8	2.5	18.0	24.0	4.6	44.4	2.2	0	46.6
31	10.8	4.0	27.0	24.0	8.8	0	79.6	16.8	96.4
32	13.5	5.0	30.0	24.0	7.2	0	63.5	15.4	78.9
33	4.1	3.0	12.0	12.0	4.2	4.8	80.8	6.3	91.9
34	5.4	4.0	13.5	12.0	3.7	11.3	64.3	4.6	80.2
35	6.8	5.0	18.0	12.0	3.8	0	75.8	7.6	83.4

a) 苛性ソーダ水溶液濃度は No. 20~No. 24 5 wt %, No. 25~No. 32 10 wt %, No. 33~No. 35 20 wt % のものを使用した。

b) 収量には液体生成物が含まれていない。No. 30 ではガスクロマトグラフィにより未反応  $C_6H_5NO_2$  が 4.6 g (37.4%) 検出された。

c) 収率は仕込み  $C_6H_5NO_2$  に対する mol. % である。

d) AX=Azoxybenzene

e) AZ=Azobenzene

f) HY=Hydrazobenzene

ンゼンを生成せず、アゾベンゼンとヒドラゾベンゼンとの生成量が多い。このことは、スケール・アップにより反応液の攪拌が行なわれ、還元反応に良好な影響を及ぼすことを示すものである。低濃度苛性ソーダ水溶液を使用した方が良い結果が得られることが先の実験結果より明らかとなっているので、スケール・アップを5%苛性ソーダ水溶液-アルコールの系に適用してみた。ニトロベンゼン仕込み量を 24.6 g (0.2 mol.) とし、5%苛性ソーダ水溶液にアルコールを添加した実験結果を第4表に示す。スケール・アップにより還元反応は円滑に進むようになり、エタノール添加の実験では、Al/N=5.1 (No. 39) で殆んど純粋なヒドラゾベンゼンが85%の良好な収率で得られた。これは、ニトロベンゼン仕込み量が1/4量の場合にはAl/N=10~15でなければ得られぬ結果である。メタノール添加の場合には、スケール・アップの効果はエタノールの場合ほど顕著ではない。すなわち、ニトロベンゼン仕込み量 12.3 g (0.1 mol.) での Al/N=4 の実験 (No. 8) の方が、ニトロベンゼン仕込み量 24.6 g (0.2 mol.) での Al/N=3.9 の実験 (No. 41) に比べてヒ

第4表 苛性ソーダ-アルコール水溶液中での還元  
—スケール・アップの場合—

反応時間 5時間 反応温度 還流温度 仕込み C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> 24.6 g

実験 No.	Al (g)	Al/C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (g-atom/g-mol)	NaOHaq <sup>a)</sup> (g)	アルコール <sup>b)</sup> (g)	取 量 (g)	取 率 (%) <sup>c)</sup>			
						AX <sup>d)</sup>	AZ <sup>e)</sup>	HY <sup>f)</sup>	計
36	13.5	2.5	120	60	16.2	12.5	45.3	29.3	87.1
37	18.0	3.3	120	60	15.9	0	13.9	72.5	86.4
38	21.0	3.9	120	60	14.5	0	10.4	68.7	79.1
39	30.0	5.1	120	60	15.8	0	0.2	85.0	85.2
40	18.0	3.3	120	60	14.7	31.0	19.8	26.5	77.3
41	21.0	3.9	120	60	15.3	22.2	32.4	27.2	81.8

a) 苛性ソーダ水溶液濃度は 5 wt % のものを使用した。

b) 使用アルコールは No. 36~No. 39 エタノール, No. 40, No. 41 メタノール

c) 収率は仕込み C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> に対する mol. % である。

d) AX=Azoxybenzene

e) AZ=Azobenzene

f) HY=Hydrazobenzene

ドラゾベンゼン収率が高い。この理由は、アルミニウム量の相違にも幾分関連づけられるが、むしろ、溶媒中のメタノール含有量の効果の方が効いていると思われる。すなわち、No. 8 の方がメタノール含有率が高く、そのためにヒドラゾベンゼン収率が高くなっているものと考えられる。

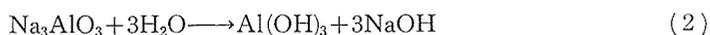
第4表によれば、メタノールとエタノールの還元反応に及ぼす効果の比較が可能である。アルコールのみ変えて、他の条件を同一とした実験結果を比較 (No. 37 と No. 40, No. 38 と No. 41) すると、エタノールの方が添加効果が大きく、良好な結果が得られている。

### 3.4 苛性ソーダ必要量について

アルミニウムによるニトロベンゼンのアルカリ性還元反応式として、金属亜鉛で提出されている反応式から類推して次式を考えることができる。



上式によると、アルミニウム1グラム原子あたり3グラム分子の苛性ソーダを必要とする。しかしながら実験結果は極めて少量の苛性ソーダで十分反応が進行することを示している。例えば、ヒドラゾベンゼンを66%の収率で得た実験 No. 8 では、苛性ソーダ使用量は、アルミニウムに対して0.05グラム分子であり、比較的少量の苛性ソーダを使用したヒドラゾベンゼン収率85%の実験 No. 39 では、アルミニウムに対して0.8グラム分子に相当する。このことは、上式で生ずる Na<sub>3</sub>AlO<sub>3</sub> から苛性ソーダが再生されると考えると説明がつく。Na<sub>3</sub>AlO<sub>3</sub> は存在する水と反応して次式により苛性ソーダと水酸化アルミニウムとなる。



(1), (2) 式より次式を得る。



結局、苛性ソーダは触媒量の少量 (アルミニウムに対して0.05~0.8グラム分子) で十分反応が進行することになる。

#### 4. 総 括

1. 金属アルミニウムをアルカリ性条件下で還元剤として使用し、ニトロベンゼンの還元反応を行なった。

2. 金属アルミニウムはニトロベンゼンの還元剤として有効であることが明らかとなり、苛性ソーダ水溶液中での還元では、主生成物としてアニリンが、副生成物のアゾオキシベンゼンとともに得られ、苛性ソーダ水溶液にメタノール、エタノールを添加するとアゾベンゼン、ヒドラゾベンゼンの如き二量化した型の化合物を生ずることが明らかとなった。

3. 苛性ソーダ濃度は5%以下の低濃度のものが良い結果を示し、苛性ソーダ量はアルミニウム1グラム原子あたり0.05~0.8グラム分子の少量で、十分反応が進行する。

4. 苛性ソーダ-メタノール水溶液中では、ニトロベンゼン1グラム分子あたり4グラム原子以上のアルミニウムを用いると66~72%の収率でヒドラゾベンゼンが得られ、苛性ソーダ-エタノール水溶液中では、ニトロベンゼン1グラム分子あたり、5.1グラム原子のアルミニウムで、85%の良い収率でヒドラゾベンゼンが得られた。

#### 文 献

- 1) H. Wislicenus: Ber. 28 (1895), p. 1323-1327.
- 2) 飯田弘忠, 布施昭三: 工業化学雑誌, 56 (1953), p. 964-966.
- 3) 有機化合物合成法, 8, p. 29.
- 4) Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, p. 103.
- 5) L. Gattermann: Die Praxis des organischen Chemikers, p. 162.