

新しい化合物の合成

Syntheses of New Compounds

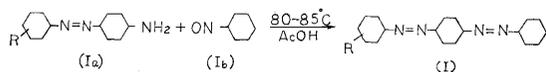
永井芳男・松尾昌季・綾部好雄・松田達史

メチル, エチル, または *t*-ブチル基を有する新しい非対称および対称 *p*-ジスアゾベンゼン誘導体を合成した。

以下, これら十の新化合物の合成過程とその性質について述べ, 前報¹⁾ に引き続いて新化合物データへの寄与としたい。

また, *o*-メチル-*p*-ジスアゾベンゼンは, 他の誘導体と異なった過程で合成したが, この間にも二つの新化合物を見出したので, 合わせてここに報告する。

1. 非対称 *p*-ジスアゾベンゼン誘導体 (I) の合成^{2), 3)}

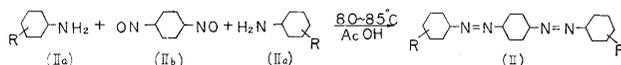


実験例

ニトロソベンゼン (Ib) 60mg (0.56/1000モル), *m'*-*t*-ブチル-*p*-アミノアゾベンゼン (Ia)¹⁾ 138 mg (0.55/1000

第 1 表に, 以上のものと, 同様にして得られる他の誘導体の収率および性質を示す。

2. 対称 *p*-ジスアゾベンゼン誘導体 (II) の合成^{2), 3)}



実験例

3,5-ジ *t*-ブチルアニリン (IIa) 180mg (0.88/1000モル), *p*-ジニトロソベンゼン (IIb) 60mg (0.44/1000モル), 酢酸 20ml の混合物を, 温浴上で 80~85°C に, 1~1.5 時間加熱する。

後, 熱口過して未反応の IIb を除き, 酢酸を減圧留去する (約10ml)。一夜放置後, 析出した橙色綿状結晶の *m*, *m*', *m*''', *m*''''-テトラ *t*-ブチル-*p*-ジスアゾベンゼ

第 1 表

R	収率%	m.p.°C*	λ_{max} (m μ) (E _{max})**	溶解性 (°C)***	外 観
H	98.1	168.5—9.5	455 (2700)	0.40 (19)	銅光沢板状結晶
<i>o</i> -Me	58.7	103.0—4.0	—	—	橙色針状結晶
<i>m</i> -Me	85.1	128.5—9.5	—	—	橙赤色粉状結晶
<i>m</i> -Et	88.4	111.5—2.5	—	—	橙赤色粉状結晶
<i>m</i> - <i>t</i> -Bu	84.1	93.0—3.5	455 (3100)	2.0 (15)	橙赤色粉状結晶
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	67.4	140.5—1.0	455 (2900)	0.38 (19)	橙赤色板状結晶
3,5-(<i>t</i> -Bu) ₂	91.7	137.0—8.0	455 (2700)	1.4 (15)	橙色粉状結晶

第 2 表

R	収率%	m.p.°C*	λ_{max} (m μ) (E _{max})**	溶解性 (°C)***	外 観
<i>o</i> -Me	43.0	131.0—2.0	—	—	橙赤色針状結晶
<i>m</i> - <i>t</i> -Bu	46.7	154.0—6.0	~455 (3200)	0.42 (19)	橙赤色綿状結晶
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	56.0	243.5—4.5	~455 (4300)	0.17 (19)	橙赤色綿状結晶
3,5-(<i>t</i> -Bu) ₂	67.4	292—3	~455 (3400)	0.039 (19)	橙赤色綿状結晶

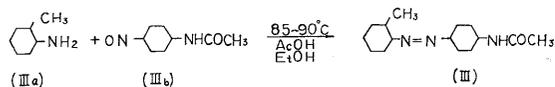
* 補正值 **アセトン中 ***アセトン 100ml に対する溶解グラム数

モル), 酢酸 15 ml の混合物を, 温浴上で 80~85°C に 1~1.5時間加熱する。後, 酢酸を減圧留去し (約10ml), 一夜放置して析出した結晶をろ過し, エタノールで洗い乾燥する。橙赤色粉状結晶の *m*-*t*-ブチル-*p*-ジスアゾベンゼン (I) (R: *m*-*t*-Bu) を得る。収量 157 mg, 収率 84.1%, m.p 86.0-90.0°C (補正)。アルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトで精製後, 70%含水エタノールで再結晶して, m.p 93.0—3.5°C (補正) のものを得る。

ン(II) (R: 3,5-(*t*-Bu)₂) をろ過し, エタノールで洗い乾燥する。収量 125mg, 収率 55.7%, m.p 282-3°C (補正)。アルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトで精製後, ベンゼンで再結晶して, m.p 292-3°C (補正) のものを得る。

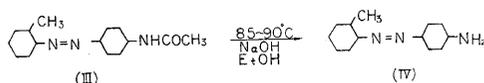
第 2 表に, 以上のものと, 同様にして得られる他の誘導体の収率および性質を示す。

研究速報

3. *o'*-メチル-*p*-アセチルアミノアゾベンゼン (III) の合成^{4), 5)}

実験例

o-トルイジン (IIIa) 677mg (6.3/1000モル), *p*-ニトロソアセトアニリド (IIIb) 865mg (5.3/1000モル), エタノール10ml, 酢酸 40ml の混合物を, 温浴上で 85~90°C に1~1.5時間加熱する. 後, 減圧濃縮し(約10mlに), 一夜放置して, 析出した結晶をろ過し, 含水メタノールで洗い乾燥する. かつ色針状結晶の *o'*-メチル-*p*-アセチルアミノアゾベンゼン(III)を得る. 収量 1054mg, 収率71.5%, m.p 151.5~7.0°C (補正). アルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトで精製後, ベンゼンで再結晶して, 橙色針状結晶で m.p 159.0~160.5°C (補正) のものを得る.

4. *o'*-メチル-*p*-アミノアゾベンゼン (IV) の合成^{4), 5)}

実験例

o'-メチル-*p*-アセチルアミノアゾベンゼン (III) 190mg (0.75/1000モル), エタノール 3ml, 50%水酸化ナトリウム水溶液 1.4ml の混合物を, 温浴上で 85~90°C に2.5時間加熱する. 後, 反応液に水 10ml を加え, 生成した黒かつ色油状の *o'*-メチル-*p*-アミノアゾベンゼン (IV) をエーテル抽出する. エーテル留去後, 塩酸を滴下して, IVの塩酸塩を得る.

塩酸塩の収量 178mg, 収率 95.9%. 少量の塩酸を含むエタノールで再結晶して, 紫色粉状結晶で m.p 167.5°C (変色) (補正) のものを得る.

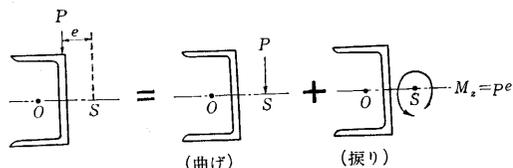
なお, すべての新化合物の確認は, C, H, N 分析, 赤外線吸収スペクトル, 可視線吸収スペクトルで行なった.

文 献

- 1) 永井ら, 生産研究, **15**, 369 (1963)
- 2) P. Ruggli et al., *Helv. Chim. Acta*, **27**, 1371 (1944)
- 3) K. Ueno, *J. A. C. S.*, **74**, 4508-11 (1952)
- 4) J. C. Cain, *J. C. S.*, **93**, 682 (1908)
- 5) P. Ruggli et al., *Helv. Chim. Acta*, **28**, 787 (1945)

(18 ページよりつづく)

横方向の力を受け, またいくつかの断面において, 集中トルクを受ける状態になる. 前にも述べたように, 剪断中心軸を通して作用する横方向の力は, 曲げ変形しか起こさせないから, 曲げと振りは互いに独立して (23) 式の第1式および第2式を解いて曲げ変形が決まり, 第3式を解けば, 振りの問題が解明されることになる.



第9図 薄肉材の曲げ振り問題の分解

この第3式は, 形式的には軸方向に引張り力を受ける梁の曲げの問題と同じであり, その解析は, 曲げの場合に比べて面倒になる. このような薄肉開断面材の曲げ振りのさらに複雑な二三の例題を Timoshenko が, その教科書で取り扱っている⁷⁾.

4. む す び

以上において薄肉開断面材が荷重を受けて変形すると

き, 振りは剪断中心のまわりに起こり, 従来の Saint Venant の振りに断面のゆがみ (warping) を考慮した曲げ振りの基礎式 (7) を用いて, 論ずべきことをチャンネル材や I 型梁の場合を例に説明した. 次号において, このような梁に起こる曲げ振り連成振動について説明する予定である. (1963年11月5日受理)

文 献

- 1) Bruhn, E. E.: *Analysis and Design of Airplane Structures*, Cincinnati, Ohio, Tri-State Offset Co., 1950.
- 2) 長柱研究委員会編: *弾性安定要覧*, コロナ社版 1960.
- 3) Wagner, H.: *Verdrehung und Knickung von offenen Profilen. Festschrift Fünf und Zwanzig Jahre, Technische Hochschule Danzig*, p.329~343, 1904~1929.
- 4) Wagner, H., und Pretschner, W.: *Verdrehung und Knickung von offenen Profilen. Luftfahrt-Forschung, Band XI*, 1934.
- 5) Timoshenko, S.: *Collected Papers*, McGraw-Hill Book Co., Inc. 1953.
- 6) Bleich, H.: *Buckling Strength of Metal Structures*, McGraw-Hill Book Co., Inc. 1952.
- 7) Timoshenko, S.: *Strength of Materials, Part II, Advanced Theory and Problems*, 3rd ed., Van Nostrand Co., Inc. 1956.