

多環系化合物の話

永井芳男

この稿の内容は定年お別れ講演の時のものをすこし変えて、合成化学者でない方々、さらには化学者でない方々にも、おわかりいただくよう努めたつもりである。学問の詳細は東京大学生産技術研究所報告 16 巻 1 号 (昭和 41. 3) を参照されたい。

1. ま え が き

「亀のこ」の正六角形は大変美しいし、また、力学的にも強いと言われている。化学が亀のこで象徴されるのは感覚的に魅力があるからで、油物質の構造のように一本の棒のような形ではまことに味気ないからだ。周知のように、染料や医薬はもとよりテトロン[®]の丈夫さやステレン・ペーパーの素晴らしい原因も、この亀のこの異名あるベンゼン (Benzene) によっており、ベンゼン単位の寄せ合わされた多環系芳香族化合物 (Polycyclic aromatic compounds) も最近、赤松秀雄・井口洋夫両博士の開拓によってとみに有機半導体として世の注目を浴びて来た。また、多環系化合物 (たとえばインダンスレン染料) が 10^{10} rad の強い放射線の照射に対して異常な安定性を示しているのも、この環状型であるベンゼンの存在に深く負っているからである。

私のような亀のこ学者 (芳香族化学者という) は毎日この亀のこを紙上に描いて学問しているが、われわれの描く亀のこは必ず縦か横かに延びていて正六角形には書けていない。活字で組む時のみ正六角となり学問的な一致を見る。亀のこを書くのはこのように難しいが、合成するのはなお難しく、物性研究はさらに難しいようだ。それは亀のこの数が増すと共にその化合物が急速に不溶不融の性質をもち、結晶性や物理解析が利用しにくくなるからである。

この亀のこ構造、すなわちベンゼンはすでに周知のように 1865 年のある日、研究に疲れた Kekulé の天来のアイディアとして生まれた。彼は暖炉の前の椅子にすわりなり眠り込んでしまった。この頃、Kekulé はベンゼンの問題に頭をひねっていた最中であつたが、この仮睡の夢に蛇が自分の尻尾をくわえてクルクルと回っていたのを見たという。ここに鎖状にのみとらわれていた Kekulé にかつ然と環状構造の暗示が行なわれたのであって、実にこの時、化学は一大転期をもつたのである。まことに Kekulé は偉大である。昨年は Kekulé のベンゼン構想より 100 年に当たつたので、地元ドイツでは盛大な式典が行なわれた。カットの記念切手は名大の石井義郎教授よりいただいたものである。わが国ではあたかも染料工

業 50 年に当たつたので、両方の意味を含めていろいろの学協会で芳香族化学に関する講演や討論会が行なわれた。

しかし Chemical Age, No. 25, Sept. (1965) p. 434 の Distillates 欄には次のような面白い記事が載っていた。

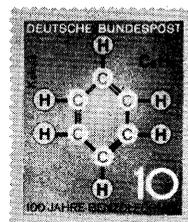
The benzene ring, it seems, was all due to sex! Kekulé's visions are well known to student of chemistry; apparently what they did not know and what the textbooks did not teach was that Kekulé was a strongly frustrated and inhibited man.

The symposium of chemists held last week at Bonn to mark the centenary of Kekulé's taking up the chair in chemistry there, heard a paper by Professor Alexander Mitscherlich, a leading German psychologist, who has been probing the sex life of the discoverer of the benzene ring.

As all organic chemists know, Kekulé's discovery followed a vision that of a snake biting its own tail. Mitscherlich says the snake is a well-known sexual symbol and puts forward the view that the vision was the experience by hallucination of denied erotic satisfaction. However, so powerful was Kekulé's subconscious censorship that he was instantly forced to seek another interpretation a valid and respectable one which totally buried that possibility. With that the psychologist described as "a violent, panic stricken exertion of all his mental powers," the relevance of the vision to the benzene problem that Kekulé was then studying was seen and seized. Hence the discovery that the structure of benzene is circular and not linear.

いずれにしても、この有機化学界の 2 大主流の一つ、芳香族化学が誕生したこととなる。

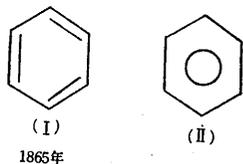
さて、このように生まれたベンゼンの構造、俗に「亀のこ」といわれる構造式は、この 100 年ばかりの間に化学者達によっていったい何回描かれたのであろうか。井口洋夫博士の戯問 (!) もあって大雑把な計算をして見たところ、何と有史以来約 3×10^{12} (3 兆) 回ということになった。これは現在の世界総人口、文明度、性別、科学人口、芳香族 (亀のこ) 人口、報文、雑誌などを歴史的



に積分した数字ということにして置く。ある人がベンゼンを1回書いて反応を検討する時、私は後で述べるような多環系化合物、すなわち亀のこを10ヶくらい書かないと反応が検討し難いから、亀のこ文明に対する私の貢献も大きいというものだ。

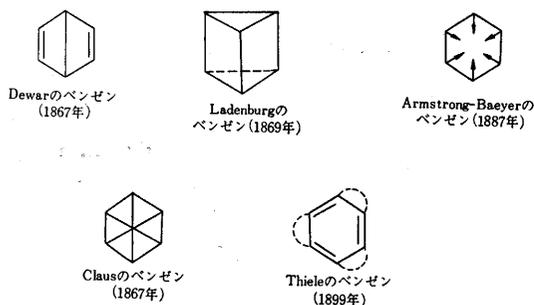
2. 亀のこベンゼンというもの

今ではベンゼン、 C_6H_6 (I) の構造は詳細に研究されていて少しの疑問もなく、真の構造を表現するにはIよりむしろIIのように六角の中に○印を書いて6ヶの電子



図・1

を示す構造の方がよい。しかしIのように単重結合と2重結合を交互に書いた構造(I)、すなわち Kekulé のベンゼンの描き方の方が現在のはなじみ深いし、また魅力的にも感じられる。IIの表現は完璧すぎて面白味がないからか特別の場合を除きIの方が愛用されている。しかし Kekulé がベンゼン構造を決めた時代には次のようないろいろなベンゼン構造が提唱された。このうち、Arm-

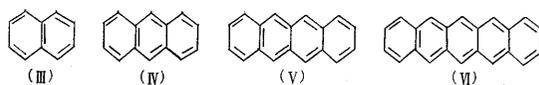


図・2

strong-Baeyer, Claus, Thiele は Kekulé と同じようなもので特に説明する必要もないが、Dewar と Ladenburg の構造は Kekulé とは大分異なっており論議を呼んだ。しかし、結局は真のベンゼン構造でないことがわかって忘れかけられたかに見えたが、この2~3年の間にみごとな合成が成功した。Dewar のベンゼン系は E. E. von Tamelén, Hunsberger, Pullman, Applequist らによって、また Ladenburg のベンゼンは Viehe らによって現代合成化学の偉力が示された。

その昔、化学者が単なる想像によって描いた構造が、まったく別の経緯で現実のものとなったという素晴らしいことは私は言いたかったのである。

これから述べることは Kekulé のベンゼンの積上げで

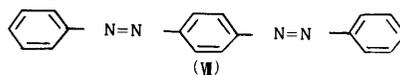


図・3

あるが、すでに述べたようにその積上げはナフタリン(III)、アントラセン(IV)、テトラセン(V)、ペンタセン(VI)……と亀のこの数は増し、 π 電子(非局在性電子)の数も増して、色、有機半導性、光電導性や、Vander Waals 力などを目に見えるように有することとなる。ここに多環系化合物の面白さがあり、将来への興味がわくゆえんがあるのだ。

3. 多環系化合物 (Polycyclic compounds) ということ

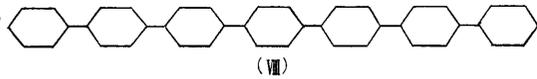
多環とはたくさんに環のあることを意味し、環とはベンゼン環を指している。したがって多環とはベンゼンの単位をその化合物中に多くもっていることであるが、普通「多」とは3以上を意味し、たとえばジスアゾベンゼン(VII)は線状に3コのベンゼンをもつものであるが、前述



図・4

のアントラセン(IV)は3環が隣接的、かつ縮合的に連っているものでいずれも多環系といえる。ただし、ここで述べる環はあくまでベンゼン(C_6H_6)単位であるから、その環の構成成分はCとHで他の元素のN, S, Oなどは入っていない。現在この系で世界最大のものは、私の作った後述するビオロングトロン(Violongthron)とイソビオロングトロン(Isoviolongthron)であり、亀のこの数は15ヶである。現代の有機合成化学と物理化学的測定による多環数の限界は約20コではないかと考えられている。もちろん高分子科学(Polymer Science)の分野では、テトロン、ペークライト、キシレン樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリスチレン、ポリカルボネートなどのベンゼン核(亀のこを構成単位的にこう呼称する)をもつ高分子化合物がいろいろある。その分子量は数万を数えるが、なにぶんにもその分子式は $(X)_n$ で表わされ、 $n=10\sim 1000$ 位の幅をもつ不確定の亀のこ数をもつ混合物であり、その表現はあくまで蓋然的であるに反し、私がここで多環化合物と呼ぶのは明確判然とした亀のこ数をもつ確定単一の化合物であって、そこにいわゆる多環系化合物のすぐれたraison d'êtreがあり、価値があり、合成の面白さが隠されている。

多環系には線状型と集塊型があるが、前者にはプチフェニル、すなわち(Heptiphenyl)(VIII)があり、後者にはヘキサベンゾベンゼン(Hexabenzobenzene)コローネン(Coronene)(IX)がある。いずれも亀のこの数は7コで同



図・5

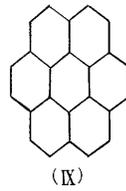
じであるが、その形はまったく異なっている。性質も異なるがその合成法もまったく違う。さて、どちらが合成しやすいだろうか。それは亀のこを糸でつないだような VIIIの方が作りやすく、IXのよりに2重にも3重にも隣同志で気を使わなければならないような構造はやはり難しいようだ。事実IXのコローネンはドイツ・ドレスデンの R. Scholl 教授が、実に10年の歳月にわたる情熱を傾けてようやく合成したもので、今より36年前の当時はその1gが einige tausend marke かかったそうだ。しかも、この化合物を合成しようとしたのは Scholl ばかりではなく、実に数人の化学者がその前に30年ものときを費やして果さなかったものであった。Schollは何故にこのコローネンに10年もの情熱を注いだのだろうか。答えは大変に簡単で、それは想像しうる未知の化合物の中で最も美しかったからに過ぎないという。Schollは自ら合成したこの化合物に矢車草の花に似ているという意味で Coronen と命名したが、それは現在有機化学辞典の王座たる Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie に記載され、永く後世の有機化学者の常用する名前となった。創造の喜びと美しさをここに見るが、これは“ものを造る”という科学者の果しない喜びであって、事象を究明するという科学者の喜びとは異質のものであろう。私は合成化学者であって事象究明者ではないから、合成をもって合成に終わるこそ本命と思う。合成をし、反応をきわめ、さらに物性をきわめるような器用なまねは私にはできないし、また、できると思う人間は意識過剰か科学の真意を解さない輩だと思ふよりほかにない。英語で expert といい、ドイツ語で Fachman というのは如上の哲理による。私はこの年になるまで合成に終始したが、以下そのいくつかをひろうしようと思う。

4. ジスアゾベンゼン系化合物

この化合物は亀のこを3ケもっている比較的簡単な構造のものであるが、まずこれをポリプロピレン繊維用の染料の母体としてとり上げることとした。

ポリプロピレンは周知のように、1955年の Natta らの発見にはじまり、「夢の繊維」とまで呼ばれるに至った興味ある繊維である。

まず軽くて強く、かつ石油化学の産物で安価であり、「夢の繊維」と呼ばれるのも当然であった。



あるといえる。

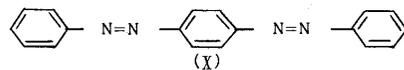
さて、ポリプロピレンは周知のように C, H のみからできているから、染色に当っては、他の繊維にみられる染料—繊維間の強力な結合力は期待されず、非常に弱いファン・デア・ワールス力によらねばならない。

このことは、難染性の一因ともなっているが、同時に染色物の耐光、洗たく、ドライ・クリーニングなどの諸種堅ロウ度に著しく悪影響を与え、とくに耐光堅ロウ度において著しいことが知られている。

これは、染料によって吸収された光のエネルギーが染料—繊維間の結合を通して伝達されることなく、もっぱら染料分子内に蓄積され、染料自体の光分解を導いているためであると考えられる。

そこでまず、耐光堅ロウであるためには、染料自体が堅ロウでなければならないといえる。

著者はこの考えに基づいて、光分解の「きっかけ」を与えるアミノ基や水酸基をもたない堅ロウな染料母体として、まず、*p*-ジスアゾベンゼン(X)をとりあげた。

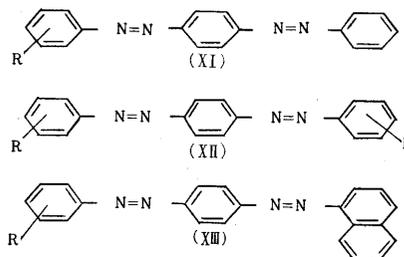


図・6

一方、染料—繊維間の結合力を増大し、堅ロウ度を向上させるため、アルキル基を導入したが、このアルキル基として著者は、*t*-ブチル基を選んだ。

その理由は、この基が α -水素をもたないため、酸化に対して抵抗を示すであろうと考えたこと、また性格が電気陽性的であるため、染色上効果的に働くであろうと考えたことなどである。

以上の principles にそって *t*-ブチル基を有する非対称(XI)および対称 *p*-ジスアゾベンゼン誘導体(XII)を比較のためメチルおよびエチル誘導体、ナフタリン誘導体



図・7

(XIII) につき、それぞれ合成した。

各合成過程はかなり複雑なものであったが、収率はきわめて良好で、得られた化合物もほとんどが新物質であった。

また、上述の leading principles は非常に有用なもので、たとえば、*m-t*-ブチル-*p*-ジスアゾベンゼン (XIV) などは、水分散浴でポリプロピレンを堅ロウに染め、か



図・8

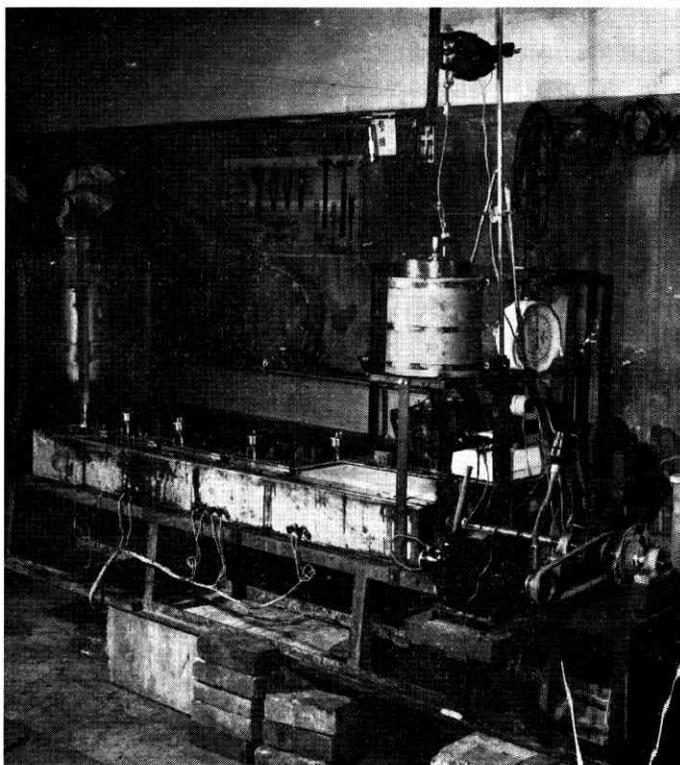
つ耐光堅ロウ度は8級(最高値)であった。堅ロウな染料・染色法の発見・開発を求めての本研究の目的は十分に達せられたといつてよい。

5. インダントロン収率の向上

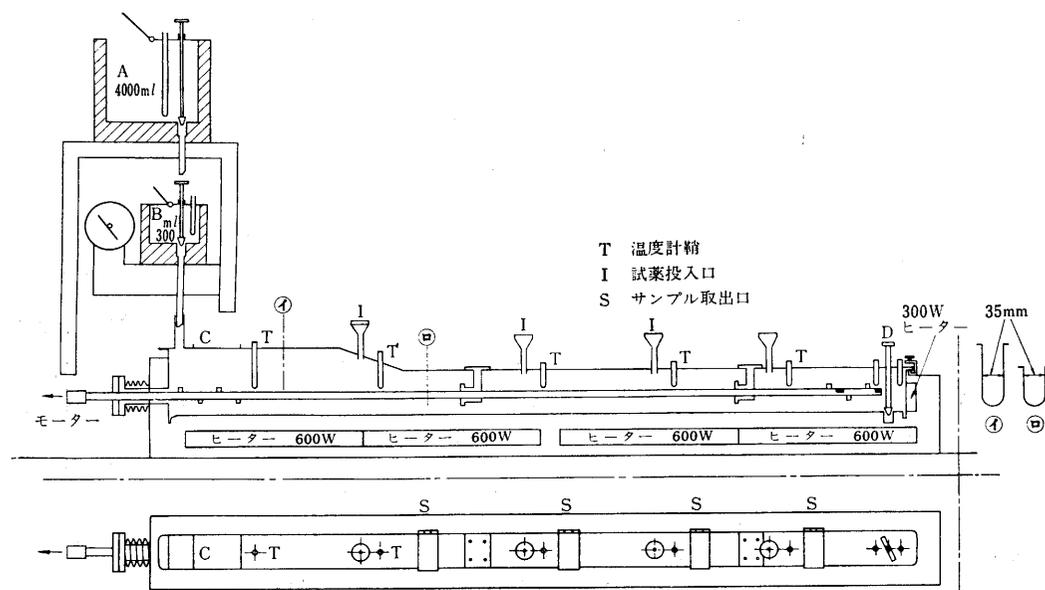
工業収率という言葉があり、80%を指していう。すなわち、1反応工程が80%以上のもののみ工業的価値があるという意味である。事実多くの製造には少なくとも4工程以上の反応が用いられているから、それぞれを80%としても全収率は $80 \times 80 \times 80 \times 80 = 41\%$ となってしまう。したがって、各工程収率がよほどよくないと工業的採算はとれない。80%が収率の黄金限界である。しかし世の中には非常に価値ある化合物があり、80%が切れても工業採算のとれるものがいくつかある、その一つがこのインダントロン(Indanthrone)で、商品名をインダンスレン・ブルーRS(Indanthrene Blue RS)といい、何とその世界収率は56%と低いにもかかわらず、品質の優秀なために多量製造されている状態だ。しかし、多くの合成化学者はこの56%にはなほだしい抵抗を感じ、何とかしてこれを向上させるべく長く貴重な努力が払われてきた。この化合物がRené Bohnによって発見されたのが1901年であるから、すでに半世紀以上の敢斗が試みられて来た。われわれの研究室ではこの悲願に情熱を傾け、ついに世界収率を上回ること約10%の66%を達成することができた。56%台での10%向上は100%を意識した場合、実に17%の向上効果があることとなる。この数字は原料関係、技術のイノベーション、ダンピングのようなさまざまな外力に対しても確固たる力をもつものといわれている。目下、このインダントロンの66%収率は世界最高を保持している。次にその大要を述べることにしよう。

化学工業においてほとんどあらゆる種類の単位反応装置が従来の非連続式なものから連続式なものへと移行しつつある時、アルカリ融解反応装置のみはその反応と装置の困難性により昔ながらの反応釜を用いるいわゆる回分式であり、連続操作の試みは本邦のみならず、世界のいかなる国においてもまだまったく行なわれたことがなかった。

多くのアルカリ融解反応の中で最も興味あるものの第1は2-アミノアントラキノン(XV)を原料とするインダントロン(XVI)の合成であり、その第2は芳香族スルホン酸を原料とするフェノール、その他ヒドロキシル化合物の合成である。XVより得られるインダントロンはスレン・ブルウRSの名で最も優秀な建築メ染料の一つとして知られ、最近顔料としても大量に用いられ、建築メ染料中では世界的に最も需要の多い有機工業色素であるといえる。しかしその合成収率はPB法(NaNO_2 使用)による56.5%が現在までの最高で一般の工業的収率をはるかに下回るものであった。牧の報告によれば、XVの実験室的アルカリ融解において、210°Cの場合5分の反応ですでにインダントロンの収率は最大値51%に達し、以後分解反応が進行する。PB法による回分式反応で数千kgのオーダーとはいえ、3時間20分の反応時間を要し、この間、明らかに分解反応の進行が考えられる。しかもなお、この長い反応時間を費しているのは、この反応が疎水性のXVの粉末と高粘度のアルカリ融

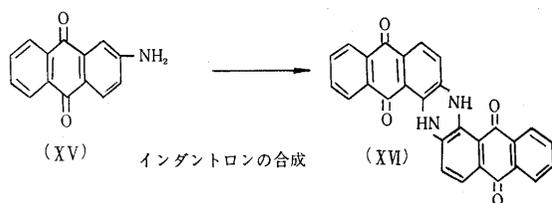


連続式・アルカリ融解反応装置



図・9 連続式アルカリ融解反応装置略図

剤の混合をもって始まる異相系の反応であり、きめの細かい強力な攪拌を要するにもかかわらず、通常の攪拌ではこのような攪拌が期待できず、また、未反応の XV は回収困難であるため、一部の生成インダントロンを犠牲にしても長時間をかけて完全な反応を行なっているのであらう。



図・10

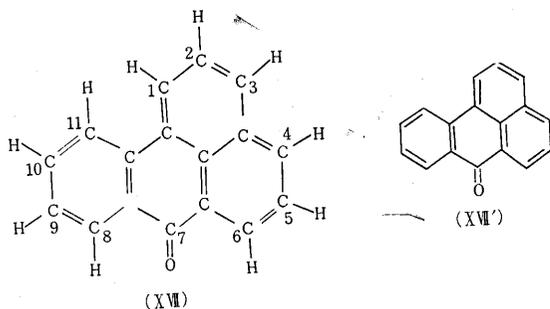
著者は以上のような知見その他、これまでの化学反応的研究の結論として、強攪拌を可能にする装置がこの問題を解決する鍵であることを確信し、図に示すような長楕型連続式アルカリ融解反応装置の試作を行なった。この装置の主体は長さ 150cm、幅 35mm、深さ 90mm の純ニッケル性長楕型反応槽で図に示すごとく U 型断面を有し、容積約 4l である。軸径 15mm の攪拌機は長軸に沿って底部に装備され、反応時 2000 回/分の回転が可能である。攪拌翼は 5cm おきに、おのおの 90° を保つように軸に取付けられ、翼面の軸に対する角度は任意に変更できる。最前部には原料投入口 C を有し、原料 2-アミノアントラキノン はテーブルフィーダーを用いて投入され、またアルカリ融剤は貯槽 A より計量槽 B を経て注入される。最後部には排出量を任意に調節し得る排出口 D を有し、また反応槽全体は電気加熱方式により最高 300°C まで昇温が可能である。

著者は以上のような装置により、PB 法処方によるアルカリ融剤と、工業品位 (88~90%) の 2-アミノアントラキノンを用いて連続的アルカリ融解反応を行ない、生成物を PB 法により処理し、工業品位 (89%) のインダントロンを 65.9% の記録的収率で得、従来収率の 10% 向上という画期的な成果を収めた。この結果により当初の推定通り、強攪拌が可能になればインダントロンの収率を向上し得ることが明らかとなった。

化学工学的な実験研究によれば、本装置はなお不完全な点を有し、とくにもっと反応槽の長いことが必要であるという結果を得ており、装置をさらに改良することにより、なお収率を向上せしめ得ると考える。

6. ジベンゾアントロニルの熱反応

化学とは物質の変化を研究する学問であるとすれば、その外力は何も化学物質に限ったことはない。すでに光、放射線、熱などのエネルギーが反応を起こす例がたくさん知られている。合成化学の望ましい処理は最終段階においてこれらのエネルギーを用い、化学物質を介入させず、反応をきれいに運ぶことが最上である。ここにはジベンゾアントロニルの熱による環化反応の研究について述べようと思う。この熱処理は Pyrolysis まで行かない線で上手に化学合成を行なうという意味で価値があり、また Pyrolysis への重要な手がかりと考えてもよいと思う。ベンゾアントロン (XVII) は次頁に見るとおり、対称を全くもたない化合物で亀のこ 4 コより成っている。水素 (H) をもった炭素 (C) に図のように番号をつけるが、普通、その構造は C₁ も H も略して XVII のように書いている。ジベンゾアントロニルはこのものが二つ連った化合物であるが、その連り方に 11 コの位置組合せ数が可能



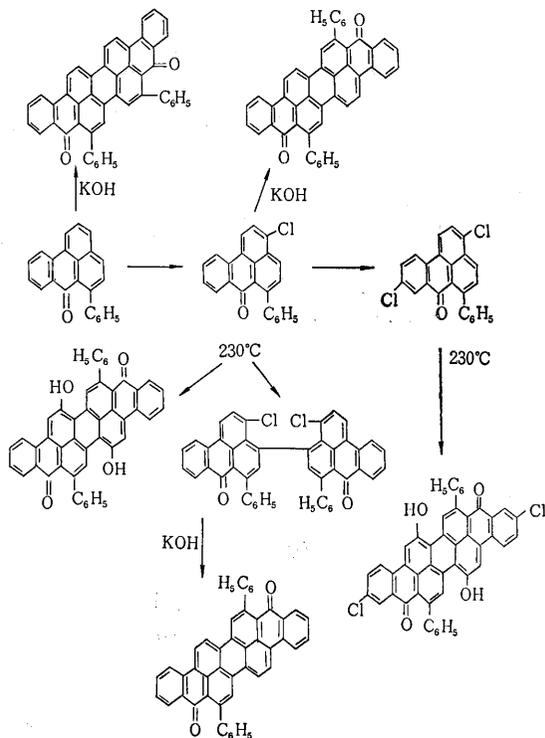
図・11

で極めて多様である。しかし、実際に化学常識で考えられるのは次の三つである。そしてすべて加熱によって環化し、ピオラントロン、ピオラントレン系化合物になる。このことは新しい事実であって、たとえば、3, 3'-などは融点 430°C で分解されると記載されていたものである。

また、これらジベンゾアントロニルの誘導体も次のように 230°C で環化することを見出した。母体より温度の低いのは置換基の影響である。

7. ピオロングトロン系化合物

先に述べたピオラントロン(Violanthrone)は O. Bally の発見によるものであるが、紫色系の色をもつという意味で Viol-anthrone と命名し、R. Scholl はこれをペリレンより、合成、確認した。学名は 3.4(CO), 9(CO), 10-ジベンゾイレン・ペリレンとって一口ではいえない名前だ。このピオラントロンは長い間すぐれた建メ染染料インダンスレン・ダークブリュー BO として用いら

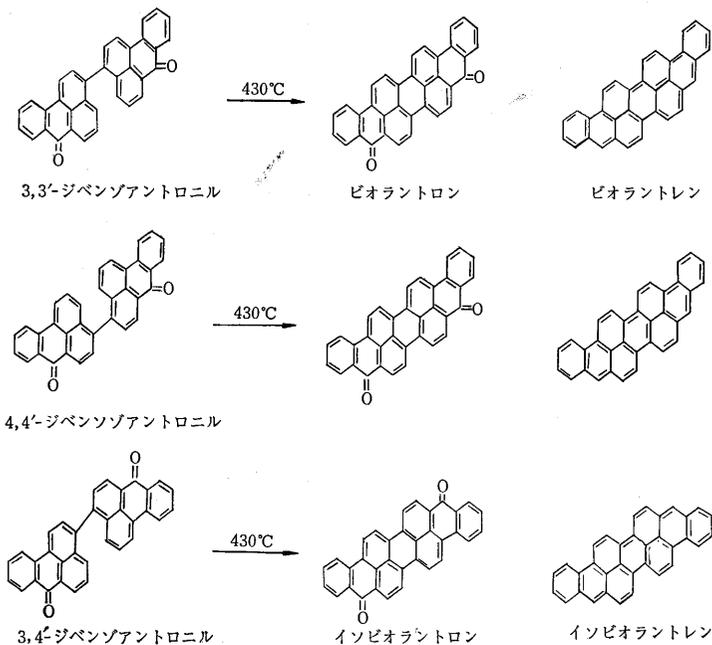


図・13 6-フェニルベンゾアントロン塩素誘導体の加熱分子縮合反応

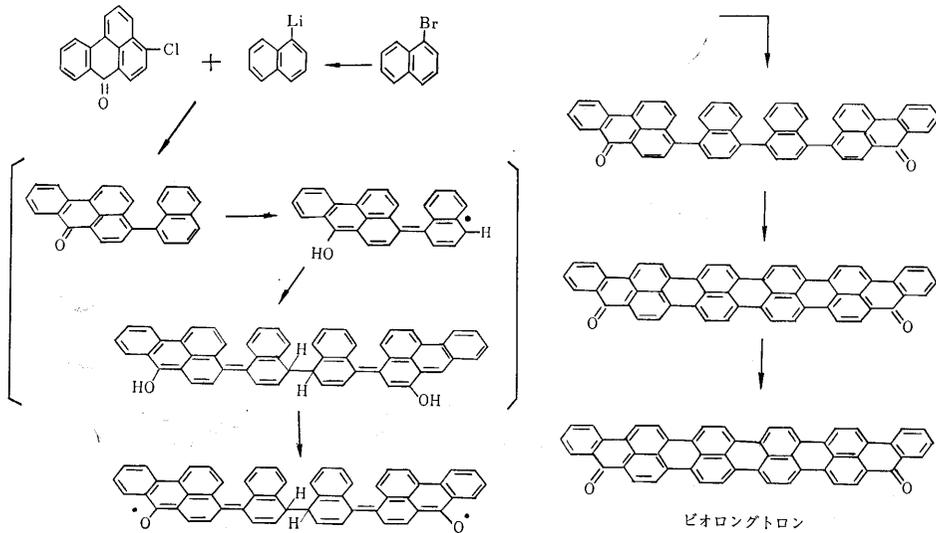
れてきたが、今から10年程前よりこの系統に有機半導体的性質のあることが赤松・井口両博士によって見出され、世の注目を惹いた。私も当然に興味をもったが何んとかして、もっと比抵抗の少ない化合物はないものかと考

えた。たまたま、染料構造と建化性(還元性)の問題や色との関連もあって、赤松・井口理論を外挿して一つ長い化合物を作り、その物性を調べようと試みた。6年前のことである。いろいろの困難な合成の末に目的とするそれぞれの化合物をうることができた。ここには詳しい説明はしないが、次ページの式で大体の様子がわかっていたできれば幸である。

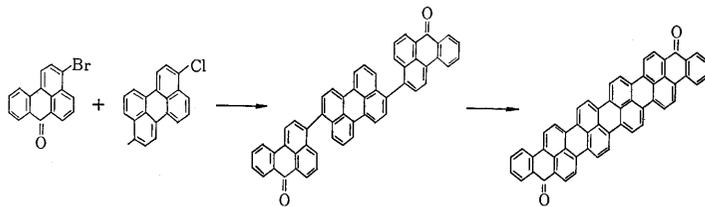
ピオロングトロン の学名は 3.4(CO): 13(CO), 14-ジベンゾイレン・カテリレンでその構造異性体であるイソピオロングトロン の学名は 3(CO), 4: 13(CO), 14-ジベンゾイレンカテリレン(Dibenzoylenequarternylene) であり、大変長く言い難いので新しい名前をつけなければ不便である。特徴ある新化合物を作った場合、その造り主は命名することができるので、私は Violanthrone の長型であるという意味で Violongthrone と名付けることとした。Isoviolong-



図・12



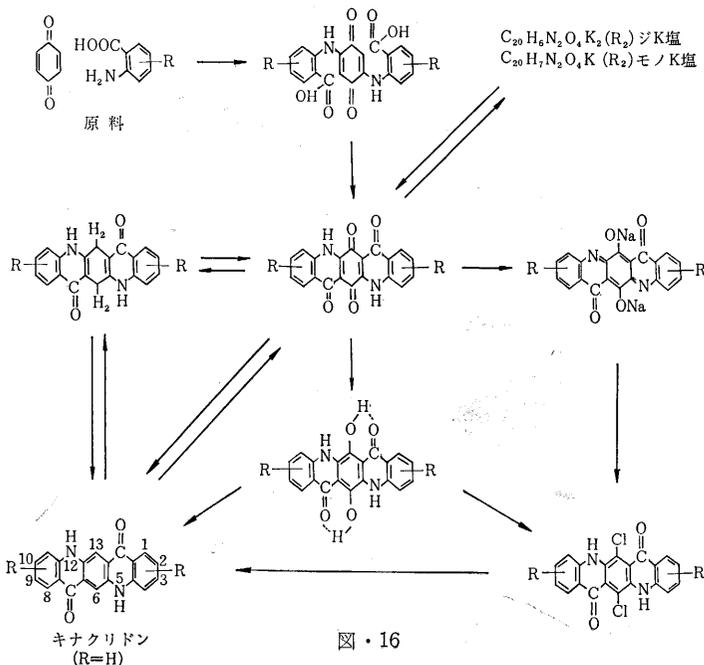
図・14



図・15

thron と同じである。さらに、これらを還元して得られた炭化水素もそれぞれ Violongthrene, Isoviolongthrene と名付けられた。long の中には Nagai の意味も含ませてある。亀のこは 15 ケで炭化水素系化合物としては現

在世界最大である、これらは $\rho=2.1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ を有しビオラントロンの 10^{12} を遙かに上回り、本格的有機半導体である。なお、建化性に関する著者の提唱“カルボニル間の炭素数が偶数の場合に建化する”ということもビオロングトロン、イソビオロングトロンによって確認された。色についても合理的な結論を得た。私共が作り、私が名付けたこの名前は Beilstein's Handbuch der Organischen Chemie にも掲載されて長く有機化学者に銘記されることとなる。



図・16

8. キナクリドン系化合物

キナクリドン, Quinacridone 系有機顔料は、色材工業界待望のうちに誕生した新鮮な魅力のある赤色調の顔料で、その特徴は顔料の生命を決定的にする特別な堅ロウ性にあり、その堅ロウ度は有機顔料最高のフタロシアニンと同程度またはそれ以上といわれている。ここで赤色顔料は堅ロウ性に劣るといふ従来の認識を変えた点だけでも話題となり得るが、さらにこの顔料の色調の相異が有機化合物の多型現象 (α 型, β 型, γ 型, 後に δ 型) をたくみに利用した微粉化と結晶変態から生じている点、さらに常識をこえる高価 (現在 12,000 円/kg) な点も加わって Du Pont 社の発表当時 (18,000 円/kg) からこの顔料は注目を集める要素をそなえていた。この化合物は新化合物の発明と、既知化合物の用途開発の二面談議において後者で

あるという興味ある一例を与えるものである。DDT, BHC などこの類別として有名である。

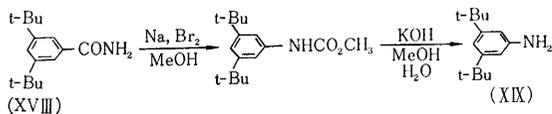
これは、Du Pont 社が 13 年の歳月を費して開発したものである。私はこの化合物を多環化合物的かつ、合成的見地より思索して前ページの図のような経路をとり合成に成功した。また右下にあるジクロル体は Du Pont 社や Bayer 社にさきかけて合成したもので、Du Pont の使用特許にも抵触しない有用化合物であり、この脱ハロゲンによるキナクリドンの製法特許は有用発明に指定されている。Du Pont 社の使用特許も数年内に本当に切れるので、その時は私の研究、特許もわが国で大いに活用されることになることと思っている。

9. ホフマン反応

いわゆる Name reaction は R. Adams の Organic Reactions の刊行を機として 10 数年前より急速に注目され始めたが、まだ、日本の化学界で Name reaction をもった人はいないようだ。医学界はもとより、物理界、電気界、建築、土木学界などではいろいろと日本人の名前のものを聞き、薬学界でも何々氏合成法という言葉を見ている。日本の化学界でももうそろそろ大いにこの分野で活躍してもよいのではないだろうか。私は幸にして Hofmann 反応の新法を次のように見出したので、これを大いに生長させようと思っている。

染料中間体の 3,5-ジ-*t*-ブチルアニリン(III)を合成するにあたり、3,5-ジ-*t*-ブチル安息香酸アミド (XVIII) のホフマン分解を行なった。

XVIII は通常のホフマン分解ではほとんど反応せず、J. Burgers らも Rec. trav. chim. 75. 1327(1956)で成功しなかったと報告しているが、著者の考案した方法によれば極めて容易に反応し、中間体の 3,5-ジ-*t*-ブチルフェニルカルバミン酸メチルを経て 82% の高収率で、



図・17

XIX を与えた。

この方法は、通常の臭素・金属ナトリウム・メタノール法における臭素の代わりに、臭素のメタノール溶液を用いるもので、広く応用ができ、ホフマン分解における永井・松尾法と呼称してもよいと思う。

反応例：1*N*-ナトリウムメトキド・メタノール溶液 6*ml* (6.0*m mol*) に、メタノール 14*ml* を加え、氷で 0°C に冷却する。これに 3,5-ジ-*t*-ブチル安息香酸アミド (I) (mp 218.0~219.0°C) 467*mg* (2.0*m mol*) をかきまぜ

ながら加え、分散する。次いで激しくかきまぜながら 1/2*mol/l*-臭素・メタノール溶液 4*ml* (2.0*m mol*) を、反応液を 0~2°C に保ちながら滴下して後、1時間かけて還流温度 (65~66°C) にし、この温度で 15 分間かきまぜる。次いで、メタノールを減圧留去し、生成した 3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル・カルバミン酸メチルをベンゼン抽出する。

こうして得た II を水酸化カリウム 1.1*g* (20*m mol*)、メタノール 6*ml*、水 2*ml* と 10 時間還流して後、水蒸気蒸留して、留出した白色微針状結晶の 3,5-ジ-*t*-ブチルアニリン (XIX) を別し、乾燥する。収量 336*mg*、収率 81.8%、mp 52.5~53.5°C (補正)。

なお、本法における最適条件は下記のごとくであった。

- (1) アミドに対する酸化剤のモル比： 1 : 1
- (2) 臭素に対するナトリウムメトキドのモル比： 1 : 3
- (3) 昇温時間 (0~2°C → 還流温度)： 60 分
- (4) 還流時間 (65~66°C)： 15 分
- (5) 加水分解時間 (アルカリ還流時間)： 10 時間

さて、この新法によれば *o*-トリル酸アミドより *o*-トリルイジンを得る場合、常用法では 56% に過ぎないのが何んと 82% の向上を見ており、さらに目下 40 数例につき実験中である。

10. あとがき

私は東大における 35 年間の教育と研究生生活を終えて定年退職のため、お別れ講演をした。大学教授は教育者と同時に研究者であるから、教授のほうは定年となっても他方の研究者たることには少しの変りもないのである。むしろ、より円熟した境地に立って産学共同研究や理想研究ができるのではあるまいか。定年とはすべての活動を止めるためにあるものでは決してない。定年の 2~3 年前より研究費も不要、研究も控え目にやれというような考えの人がいればこれはとんでもない謬見ではなからうか、定年の周辺において、人々の真情と不情がよくわかるように思う。

私は幸に頑健で今後も教育と研究に携わることとなるが、私の今後のスローガンとしてはブルー・ボックス“物質とは何か”の著者水島三一郎先生の驥尾に付して“有機合成を中心に、一貫して学界の第一線にある。「ある」というのは、現在も若々しい研究への情熱に燃え、若い人々に一歩もゆずっていないからで”ありたく思うことである。また、北里柴三郎先生の驥尾に付して、ある日を境に、自らの政治力の限界をためすのも善い哉ではないかと思うのである。 (1966年5月6日受理)