

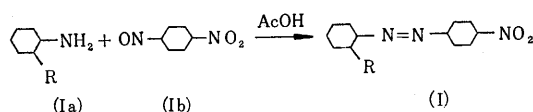
新しい化合物の合成

Syntheses of New Compounds

永井芳男・松尾昌季

o-位にメチルまたはエチル基を有する新しい p-ニトロアゾベンゼン, p-アセチルアミノアゾベンゼン, p-アミノアゾベンゼン, 非対称および対称 p-ジスアゾベンゼン各誘導体を合成した。

以下, これら 10 個の新化合物の合成過程とその性質について述べ, 化学文献への貢献としたい。

1. p-ニトロアゾベンゼン誘導体 (I) の合成¹⁾

実験例: o-エチルアニリン (Ia)²⁾ (b. p 65°C/3mmHg) 200 mg (1.5 m mol), p-ニトロニトロソベンゼン (Ib)³⁾ (m. p 119~120°C) 228 mg (1.5 m mol), 氷酢酸 6 ml の混合物を油浴上で 100~110°C に 1.5 時間加熱する。

後, 氷酢酸を減圧で除き (約 2 ml), 一夜放置して析出した生成物をろ過する。

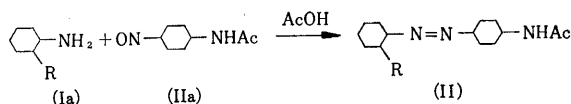
ついで, 生成物をアルミナーベンゼン系のカラム・クロマトグラフィーで精製し, 橙赤色帯の o'-エチル-p-ニトロアゾベンゼン (I, R: Et) を分離する。

収量 115 mg, 収率 30.0%, m. p 84.0~89.0°C (補正). エタノールで再結晶して, m. p 91.5~92.5°C (補正) のものを得る。橙赤色針状結晶。

同様に, メチル誘導体を得た (表・1)。

表・1

R	収率 (%)	融点 (°C)	外 観
Me	38.6	110.0~111.0	橙赤色綿状結晶
Et	30.0	91.5~92.5	橙赤色針状結晶

2. p-アセチルアミノアゾベンゼン誘導体 (II) の合成⁴⁾

実験例: o-エチルアニリン 485 mg (4.0 m mol), p-アセチルアミノニトロソベンゼン (IIa)⁵⁾ (m. p 171~172°C) 544 mg (3.3 m mol), エタノール 1 ml, 氷酢酸 4 ml の混合物を油浴上で 95~100°C に 3 時間加熱する。

後, 少量の水を加えて一夜放置し, 析出した生成物をろ過する。ついで, 生成物をアルミナーベンゼン系のカラム・クロマトグラフィーで精製し, 橙黄色帯の o'-エ

チル-p-アセチルアミノアゾベンゼン (II, R: Et) を分離する。

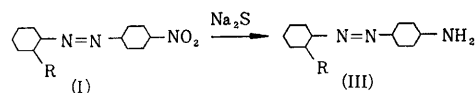
収量 277 mg, 収率 31.3%, m. p 117.0~119.0°C (補正). 含水エタノールで再結晶して, m. p 119.0~120.0°C (補正) のものを得る。橙赤色綿状結晶。

同様に, メチル誘導体を得た (表・2)。

表・2

R	収率 (%)	融点 (°C)	外 観
Me	39.6	158.5~160.0	橙赤色綿状結晶
Et	31.3	119.0~120.0	橙赤色綿状結晶

3. p-アミノアゾベンゼン誘導体 (III) の合成

(1) p-ニトロアゾベンゼン誘導体 (I) の還元¹⁾

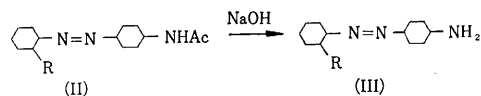
実験例: o'-メチル-p-ニトロアゾベンゼン (I, R: Me) 241 mg (1.0 m mol) を煮沸下にエタノール 20 ml にとかし, 激しくかきまぜながら, 結晶硫化ナトリウム 0.4 g (1.5 m mol) の水 3 ml 溶液と処理する。

後, 30 分間かきまぜて, 水 20 ml を加え, 一夜放置して, 生成した黄色タール状の o'-メチル-p-アミノアゾベンゼン (III, R: Me) をエーテル抽出する。

ついで, これにエタノール 2 ml, 塩酸 0.5 ml を加え III (R: Me) の塩酸塩を得る。

収量 162 mg, 収率 65.5%, m. p—. 少量の塩酸を含むエタノールで再結晶して, 粉末銅状の結晶を得る。

同様に, エチル誘導体を得た (表・3)。

(2) p-アセチルアミノアゾベンゼン誘導体 (II) の加水分解⁴⁾

実験例: o'-エチル-p-アセチルアミノアゾベンゼン (II, R: Et) 267 mg (1.0 m mol), エタノール 5 ml, 50% 水酸化ナトリウム水溶液 1.6 ml 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 15 ml を加え, 生成した赤かっ色タール状の o'-エチル-p-アミノアゾベンゼン (III, R: Et) をエーテル抽出する。

ついで, これにエタノール 2 ml, 塩酸 0.5 ml を加え

研 究 速 報

III (R: Et) の塩酸塩を得る.

収量 162 mg, 収率 62.0%, m. p. —. 少量の塩酸を含むエタノールで再結晶して, 粉末銅状の結晶を得る.

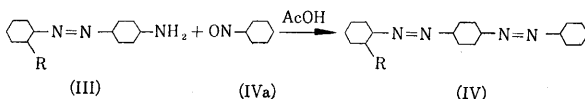
同様にして, メチル誘導体を得た(表・3).

表・3

R	収 率 (%)		融点(°C)	外 観
	還元法	加水分解法		
Me*	65.5	62.1	—	粉末銅状結晶
Et*	56.6	62.0	—	粉末銅状結晶

* 塩酸塩.

4. 非対称 p-ジスアゾベンゼン誘導体 (IV) の合成^{6),7)}



実験例: o'-エチル-p-アミノアゾベンゼン・塩酸塩 (III, R: Et) 262 mg (1.0 m mol) を水-エタノール混合液 (1:1) 10 ml に温めて溶解し, 炭酸ナトリウムを加えて分解する.

生じた III(R: Et) をエーテル抽出し, エーテル留去後, ニトロソベンゼン (IVa)⁸⁾ (m. p 67~68°C) 107 mg (1.0 m mol), エタノール 2 ml, 酢酸 10 ml を加えて, 温浴上で 85~90°C に 1 時間加熱する.

後, 減圧で溶剤を除き (約 5 ml), 一夜放置して析出した結晶をろ過する. 茶かっ色結晶性粉末の o-エチル-p-ジスアゾベンゼン (IV, R: Et) を得る.

収量 199 mg, 収率 63.3%, m. p 71.0~72.0°C (補正).

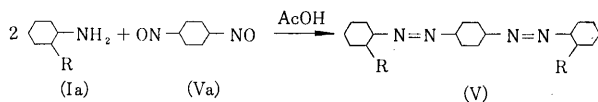
アルミナーベンゼン系のカラム・クロマトグラフィーで精製後, エタノールで再結晶して, m. p 71.5~72.5°C (補正) のものを得る. 橙色微針状結晶.

同様にして, メチル誘導体を得た (表・4).

表・4

R	収率 (%)	融点(°C)	$\lambda_{max}(m\mu)(\epsilon_{max})$	外 観
Me	58.7	103.0~104.0	457 (2,700)	橙色微針状結晶
Et	63.3	71.5~72.5	457 (2,700)	橙色微針状結晶

5. 対称 p-ジスアゾベンゼン誘導体 (V) の合成^{6),7)}



実験例: o-エチルアニリン 303 mg (2.5 m mol), p-ジニトロソベンゼン (Va)⁹⁾ 169 mg (1.2 m mol), 氷酢酸 6 ml の混合物を油浴上で 100~110°C に 2 時間加熱する.

後, 熱口過して未反応の Va を除き, 一夜放置して析出した生成物をろ過する.

ついで, 生成物をアルミナーベンゼン系のカラム・クロマトグラフィーで精製し, 橙色帯の o, o'-ジエチル-p-ジスアゾベンゼン (V, R: Et) を分離する.

収量 13.5 mg, 収率 3.2%, m. p 79.0~84.0°C (補正). 氷酢酸で再結晶して, m. p 92.5~93.5°C (補正) のものを得る. 赤色微針状結晶.

同様にして, メチル誘導体を得た (表・5).

表・5

R	収率 (%)	融点(°C)	$\lambda_{max}(m\mu)(\epsilon_{max})$	外 観
Me	4.3	131.0~132.0	~460 (1,600)	橙赤色針状結晶
Et	3.2	92.5~93.5	~460 (1,600)	赤色微針状結晶

(1965 年 12 月 6 日受理)

文 献

- 1) K. Ueno, J. Am. Chem. Soc. **74**, 4508 (1952)
- 2) E. L. Cline, et al., J. Am. Chem. Soc. **49**, 3150 (1927)
- 3) E. Bamberger, et al., Ber. **36**, 3811 (1903)
- 4) P. Ruggli, et al., Helv. Chim. Acta **28**, 781 (1945)
- 5) J. C. Cain, J. Chem. Soc. **93**, 682 (1908)
- 6) 永井, 松尾, 工化 **67**, 88 (1964)
- 7) 永井, 松尾, 工化 **68**, 683 (1965)
- 8) "Org. Syn. Vol. 25" (1945) p. 80
- 9) P. Ruggli, et al., Helv. Chim. Acta **27**, 1371(1944)

正 誤 表

(11 月号)

ページ	段	行	種別	正	誤
13	右	21	本文	などが要点である	などが要点ある
"	"	下から15	"	あいまいなことが	あいまいことが
17	"	下から2	"	質量 m_e	質量 m
18	左	下から1	"	最下行 1 行を右段最下行に入れる	

(12 月号)

ページ	段	行	種別	正	誤
16			表 題	4-[4'-オキシナフチル-(1')]	4-[4-オキシナフチル-(1)]
"	左	7	本 文	"	"
"	"	下から2	小見出	"	"
17	"	2	文 本	4-[4'(p-ニトロベンゾイル)-オキシナフチル-(1')]	4-[4(p-ニトロベンゾイル)-オキシナフチル-(1)]
表2	右	5	ニューズ	13 kn	13 km
"	"	8	"	ゴム外皮	ゴム外皮
"	左	下から5	"	井口昌平教授	井口昌平助教授