

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.

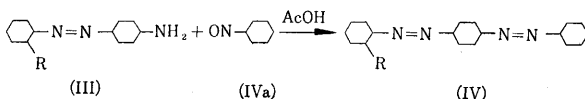
同様にして, メチル誘導体を得た(表・3).

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).

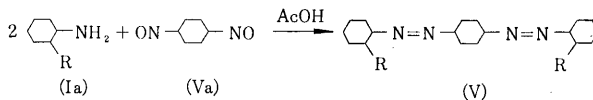
アルミナーベンゼン系のカラム・クロマトグラフィーで精製後, エタノールで再結晶して, m. p 71.5~72.5°C (補正) のものを得る. 橙色微針状結晶.

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 |