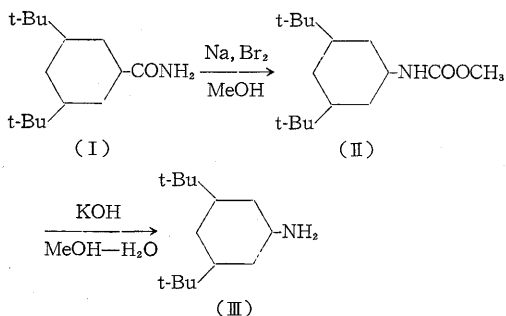


3,5-ジ-*t*-ブチル安息香酸アミドのホフマン分解

Hofmann Reaction of 3,5-Di-*t*-butylbenzamide

松尾 昌季・永井 芳男

3,5-ジ-*t*-ブチル安息香酸アミド (I) は通常法によるホフマン分解によってはほとんど反応せず, J. Burgers からも Rec. trav. chim., 75, 1327 (1956) で成功しなかったと報告しているが, 筆者らの考案した変法によれば, 極めて容易に反応し, 中間体たる 3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル・カルバミン酸メチル (II) (新化合物) を経て 82% の高収率で 3,5-ジ-*t*-ブチルアニリン (III) を生成することを知った.



この変法は, 通常の臭素・金属ナトリウム・メタノール法^{1),2)}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, つぎの操作を行なう.

I を所定量の金属ナトリウム・メタノール溶液に冷却下に加え分散し, これに所定量の臭素・メタノール溶液を滴下して後, 徐々に所定時間内に還流温度とする.

この温度に所定時間保った後, メタノールを減圧留去し, 中間体の II をベンゼン抽出し, ついでこれを含水メ

タノール中で水酸化カリウムと所定時間還流し, 生成した III を水蒸気蒸留する.

この変法における最適条件を見出すために,

1. アミドに対する酸化剤のモル比
2. 臭素に対するナトリウム・メトキシドのモル比
3. 昇温速度
4. 反応時間
5. アルカリ加水分解時間

を変え, これら因子の収率に及ぼす影響を検討した. 得られた結果を第 1 表に示す.

この結果に基づいて, 考察を試みる.

1. アミドに対する酸化剤の影響

まず, アミドに対する酸化剤の量を変え, 最高収率のところを求めた. 第 1 表・第 1 ブロック, 第 1 図.

この図から, 正確にアミド:酸化剤のモル比が 1:1 のところが最高収率を示していることがわかる.

先に, 筆者らは I 1 モルに対して大過剰 (3 モル) の酸化剤を用いると通常法でも分解反応が起こり, 収率 78% で III が得られることを報告したが³⁾, この変法では, モル比が 1:1 が最適であり, 非常に反応が円滑なものとなっていることがわかる.

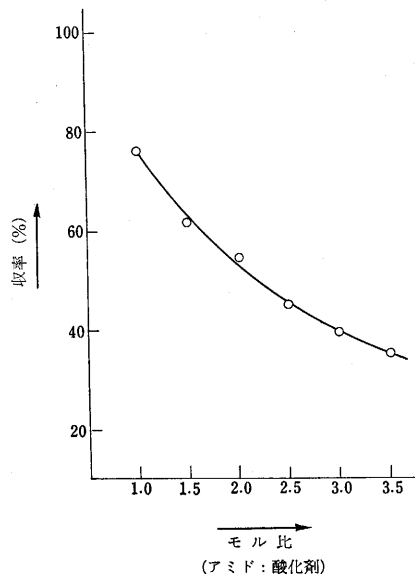
2. 臭素に対するナトリウム・メトキシドの影響

1. で得られた条件下で, ナトリウム・メトキシドの量を変え, 影響を検討した. 第 1 表・第 2 ブロック, 第 2 図.

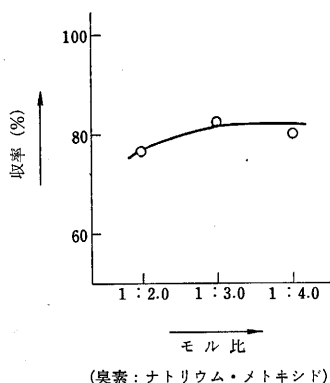
第 1 表 ホフマン分解に及ぼす諸因子の影響

実験番号 No.	使用アミド (I) (mg)	モル比 アミド:臭素*:ナトリウム・メトキシド	昇温時間 (±2分)	還流時間 (分)	加水分解 時間(時)	収量(III) (mg)	収率(III) (%)	融点(III) (°C)
7	467	1.0:1.0:2.0	60	15	10	313	76.3	51~52
8-1	"	1.0:1.5:3.0	"	"	"	253	61.6	48~50
9	"	1.0:2.0:4.0	"	"	"	223	54.3	50~51
10-1	"	1.0:2.5:5.0	"	"	"	185	45.0	50~52
11	"	1.0:3.0:6.0	"	"	"	162	39.5	48~50
12	"	1.0:3.5:7.0	"	"	"	144	35.0	41~44
7	467	1.0:1.0:2.0	60	15	10	313	76.3	51~52
13	"	1.0:1.0:3.0	"	"	"	336	81.8	52~53
18	"	1.0:1.0:4.0	"	"	"	330	80.3	53~54
19	467	1.0:1.0:3.0	15	15	10	309	75.2	52~53
14	"	"	30	"	"	330	80.3	52~53
13	"	"	60	"	"	336	81.8	52~53
13	467	1.0:1.0:3.0	60	15	10	336	81.8	52~53
15	"	"	"	45	"	326	79.3	52~53
23-2	467	1.0:1.0:3.0	60	15	5	263	64.1	50~52
13	"	"	"	"	10	336	81.8	52~53
16	"	"	"	"	20	329	80.0	52~53

* 臭素滴下時間 10~25 分



第1図 アミドに対する酸化剤の影響



第2図 アルカリの影響

この図から、ナトリウム・メトキシドを理論量 (1:2 (モル)) の 50% 増および 100% 増用いると、収率が向上することがわかるが、しかし 50% 増→100% 増の変化に対してはほとんど収率の向上が見られないので、アルカリの使用は少過剰で十分有効であるといえる。

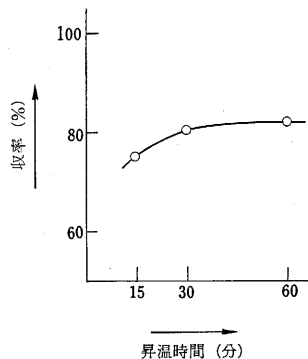
3. 昇温速度の影響

1., 2. で得られた条件下で、昇温速度の影響を検討した。第1表・第3ブロック、第3図。

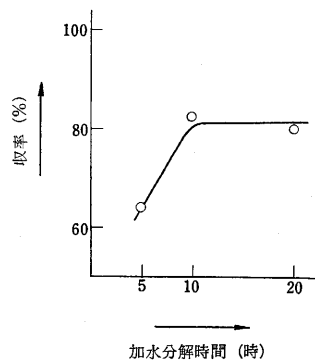
この図から、急速な昇温 (15分) は収率を低下させるが、30分~60分かけた緩やかな昇温は収率を向上させることがわかる。しかし、30分→60分の変化に対しては、ほとんどその影響が認められない。

4. 反応時間の影響

1.~3. の操作ではほぼ転位反応は終わるが、なおこれを完結するために、還流を行なう。この還流時間の影響を検討した。第1表・第4ブロック。しかし、収率は 15



第3図 昇温時間の影響



第4図 加水分解時間の影響

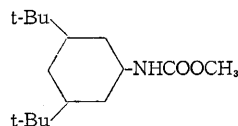
分→45分の変化に対してほとんど不変であり、反応は 15分で十分完結していることがわかる。

5. 加水分解時間の影響

1.~4. の操作で Hofmann 転位は終了し、転位生成物 II が得られる。これを含水メタノール中で水酸化カリウムと還流し、加水分解を行なう。この加水分解時間の影響を検討した。第1表・第5ブロック、第4図。

この図から、加水分解時間は 10時間が適当であることがわかる。

また、筆者らは、Hofmann 転位の中間体である II を単離し、確認することができた。元素分析 (C, H, O, N) および赤外線吸収スペクトルから、つぎの構造が証明された。



白色針状結晶。m.p 156~7°C (未補正)。新化合物。

この研究の遂行に当たり、松田達史氏の協力を得た。

(1964年5月8日受理)

文 献

- 1) "Org. Reactions Vol. 3" (1956) p. 282
- 2) D. J. Cram, J. A. C. S., 74, 2158 (1952)
- 3) 永井ら, 生産研究, 15, 369 (1963)