

新しい化合物の合成

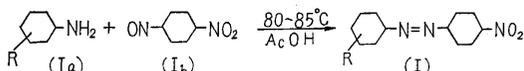
Syntheses of New Compounds

松尾昌季・永井芳男

エチルまたは *t*-ブチル基を有する新しい *p*-ニトロアゾベンゼンおよび *p*-アミノアゾベンゼン誘導体を合成した。以下、これら八つの新化合物の合成過程とその性質について述べ、化学文献への新しい貢献とした。

また 3,5-ジ *t*-ブチル安息香酸アミドのホッフマン分解について J. Burgers らは, *Rec. trav. chim.*, **75**, 1327—42 (1956) の中で、分解はしないと報告しているが、筆者はアミド 1 モルに対して、3 モルの酸化剤を用いることにより高収率で行ない得た。ここに Burgers らの記載を訂正したい。

1. *p*-ニトロアゾベンゼン誘導体 (I) の合成



実験例

m-エチルアニリン (Ia) 300 mg (2.5/1000 モル), *p*-ニトロニトロベンゼン (Ib) 304 mg (2/1000 モル), 酢酸 4 ml, エタノール 3 ml の混合物を、温浴上で 80~85°C に、1~1.5 時間加熱する。後、エタノールを減圧留去し、一夜放置して、析出した結晶をろ過し、少量のエタノールで洗い、乾燥する。橙赤色針状結晶の *m'*-エチル-*p*-ニトロアゾベンゼン (I) (R: *m*-Et) を得る。収量 404 mg, 収率 79.1%, *m. p* 80.5—2.0°C (補正)。エタノールで再結晶して、*m. p* 81.5—2.5°C (補正) のものを得る。アルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトで精製しても融点是不変。

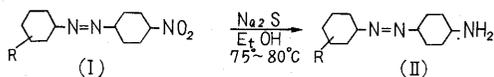
第 1 表に、以上のものと、同様にして得られる他の誘導体の収率および性質を示す。

第 1 表

R	収率%	<i>m. p</i> °C*	外 観
<i>m</i> -Et	79.1	81.5—2.5	橙赤色針状結晶
<i>m</i> - <i>t</i> -Bu	94.3	130.5—1.5	橙赤色板状結晶
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	86.5	166.0	赤色板状結晶
3, 5-(<i>t</i> -Bu) ₂	63.5	153.5—4.5	橙色綿状結晶

* 補正值

2. *p*-アミノアゾベンゼン誘導体 (II) の合成



実験例

p'-*t*-ブチル-*p*-ニトロアゾベンゼン (I) 146 mg (0.52/1000 モル) を煮沸下にエタノール 15 ml にとかし、激しくかきまぜながら、これに結晶硫化ナトリウム 0.2 g (0.8/1000 モル) の 5 ml 水溶液を加える。激しい反応が約 10 分間続く。

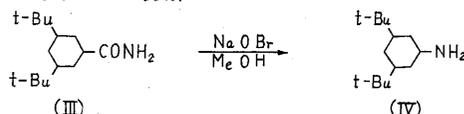
後、さらに 30 分間かきまぜ、温溶液に水 30 ml を加えて一夜放置する。析出した結晶をろ過し、イオウを除くため、再び 10 ml のエタノールに溶解し一夜放置する。遊離したイオウをろ別し、ロ液を温めて、水 10 ml を加え、一夜放置後、析出した黄色針状結晶の *p'*-*t*-ブチル-*p*-アミノアゾベンゼン (II) (R: *p*-*t*-Bu) をろ過する。収量 124 mg, 収率 95.0%, *m. p* 122.0—4.0°C (補正)。含水エタノールで再結晶して、*m. p* 124.0—5.0°C (補正) のものを得る。この融点は、アルミナ-エタノール系のカラムクロマトで精製しても変わらない。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。

第 2 表

R	収率%	<i>m. p</i> °C**	外 観
<i>m</i> -Et*	88.6	—	かつ紫色柱状結晶
<i>m</i> - <i>t</i> -Bu*	68.8	—	紫色針状結晶
<i>p</i> - <i>t</i> -Bu	95.0	124.0—5.0	黄色針状結晶
3, 5-(<i>t</i> -Bu) ₂	94.4	137.5—8.5	黄色針状結晶

* 塩酸塩 ** 補正值

3. 3,5-ジ *t*-ブチル安息香酸アミド (III) のホッフマン分解



実験例

3,5-ジ *t*-ブチル安息香酸アミド (III) (*m. p* 218—9°C (補正); 文献値, 216—7°C) 0.80 g (3.4/1000 モル) を、金属ナトリウム 0.80 g (3.4/100 モル) のメタノール 20 ml 溶液に、冷却しながら加え、溶解させる。ついで冷却しながら、臭素 1.6 g (1/100 モル) を加え、反応液を徐々に還流温度にする。この温度で 1 時間かきまぜた後、メタノールを減圧留去し、残りをベンゼン抽出する。再びベンゼンを減圧留去し、生成物をメタノール 8 ml, 水 2.5 ml, 水酸化カリウム 1.8 g の混合物に加え、10 時間還流する。放冷後、反応液に水を加え、析出した結晶をろ過する。やわらかい針状結晶の 3,5-ジ *t*-ブチルアニリン (IV) を得る。収量 0.55 g, 収率 78%, *m. p* 46—50°C。50% エチルアルコールで再結晶して、*m. p* 53—4°C のものを得る。*m. p* 54.5°C (文献値)。

なお、以上のすべての新化合物の確認は、C, H, N 分析および赤外線吸収スペクトルで行なった。

(1963 年 6 月 19 日受理)

文 献

- 1) P. Ruggli et al., *Helv. Chim. Acta*, **27**, 1371 (1944)
- 2) K. Ueno, & et al., *J. A. C. S.*, **74**, 4508—11 (1952)
- 3) J. Burgers et al., *Rec. trav. chim.*, **75**, 1327—42 (1956)
- 4) *ibid.*, **77**, 491—530 (1958)