



TITLE:

芳香族アゾ化合物に関する研究(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

稲本, 善昭

CITATION:

稲本, 善昭. 芳香族アゾ化合物に関する研究. 京都大学, 1961, 工学博士

ISSUE DATE:

1961-06-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210782>

RIGHT:

氏名	稲 本 善 昭 いな もと よし あき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 3 4 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 6 月 20 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 燃 料 化 学 専 攻
学位論文題目	芳香族アゾ化合物に関する研究

(主査)

論文調査委員 教授 福井 謙一 教授 新宮 春男 教授 武上 善信

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はアミノアゾベンゼン誘導体を主とする芳香族アゾ化合物の合成、分析ならびに化学反応性に関して行なった研究の結果を述べたものであって、10章からなっている。

まず緒言において、芳香族アゾ化合物が、周知の染料としての用途以外にも工業上また学術上興味のある性質を有する物質であるにかかわらず、それに関する系統的な研究はむしろ少ないという現状について説明し、とくに著者が主としてその化学反応についての研究を通じてこの物質の諸種の性質を理解しようとして本研究を計画した経緯を述べ、ついで第1章において4-アミノアゾベンゼンおよびその誘導体の従来知られている諸性質を本研究との関連において説述している。

第2章においてはアゾ化合物合成原料である種々のアニリン誘導体の系統的合成法について述べている。とくにフッ素を含む各種の核置換アニリンの合成法については、従来知られている方法に収率および操作の安全性などの点において不満足なものが多かったのに対し、より有効適切な系統的合成法を確立した結果を記している。なおこれら含フッ素アニリンの誘導体として約90種の新化合物を合成し、それらの性質について得た知見についても記している。

第3章においては4-ジメチルアミノアゾベンゼンの各種核置換体20余種の系統的な合成法について述べている。とくにニトロ基、トリフルオルメチル基などのメタ配向性基をもつ核置換アニリンのジアゾ化に際してジアゾアミノ化合物の副生を避けるための手段を明らかにしている。

第4章においてはN-メチルアニリン中でジアゾアミノ化合物を転位させることにより4-メチルアミノアゾベンゼンの各種核置換体を合成する方法について研究した結果を述べている。4-メチルアミノアゾベンゼン誘導体の従来の合成法の主なものは、アミノアゾベンゼンまたはそのN-アセチル化物のメチル化を経る方法と、ジアゾイミノ化合物の転位を用いる方法との二つであるが、前者は収率が悪く、後者は中間体が不安定な物質でその調製も容易でなくまた電気陰性基を含むトリアゼン化合物は転位しがたいという難点をもっている。そこで著者はまずジアゾアミノ化合物をN-メチルアニリンと反応させる新合

成法について研究し、反応温度、反応時間、触媒量、加熱方法などの反応条件と目的物の収率との関係について詳しく検討し、標準合成法を確立するとともに、この方法によって5種の新しい4'-置換-4-メチルアミノアゾベンゼンを合成している。なおN-メチルアニリンのかわりにN-エチルアニリンを使う場合にもこの方法が適用されることをも示している。

第5章においては核置換4-ジメチルアミノアゾベンゼン- ω -スルホン酸ナトリウムの加水分解を経て4-メチルアミノアゾベンゼン核置換体を合成する方法について研究した結果を述べている。この方法は染料化学において普通に使われている方法であるが、著者はその加水分解過程についてとくに詳細な検討を加え、樹脂状物の副生を避けて高純度の目的物を取得する条件を明らかにしている。この方法は、前章の方法で合成するには適しない電気陰性基を含む4-メチルアミノアゾベンゼン核置換体を調製するのに都合がよいという利点を有しているのであるが、なおその他の核置換体を調製するに当たっても、反応条件を適当に調整することによって目的物の収率の低下を防止しうることを明らかにし、この方法によって2'-, 3'-, および4'-位置にメチル、ハロゲン、トリフルオルメチル、ニトロなどの置換基をもつ新化合物11種を含む14種の4-メチルアミノアゾベンゼン核置換体を合成している。

第6章においては4-アミノアゾベンゼン、4-メチルアミノアゾベンゼンおよび4-ジメチルアミノアゾベンゼンの混合物の分離確認のためにペーパークロマトグラフィーを用いる研究の結果について述べている。著者はもっとも簡便な一次元ペーパークロマトグラフィーについて検討を加え、水と任意には混合しないいわゆる分配型溶媒を展開剤に用いた場合には3種の R_f は一様に1に近くなり、分離不可能であるが、水と任意に混合するいわゆる塩析型溶媒を用いた場合には、含水率を適当に調整することにより、分離がきわめて有効に達成される事実を見いだしている。しかも後者の型の22種の溶媒のいずれを用いた場合においても、3種のアゾ化合物の R_f -含水率曲線はたがいに交わることがないという特質をもつことを認めている。なおこの曲線の形と、溶媒の化学構造との間には、ある種の規則的な関連性が認められる旨をも記している。

第7章においては4-メチルアミノアゾベンゼン核置換体のアミノ窒素の反応性をしらべるため、アシル化、アルキル化、Mannich反応、Bischler反応を行なった結果について述べている。この研究に際して著者は、約30種の新化合物を含む多数のN-置換体を合成したものであるが、なおつぎのような二、三の知見を得ている。

まず4-メチルアミノアゾベンゼンおよびその核置換体は、一般の芳香族アミンと同様に無水酢酸、塩化アセチル、無水マレイン酸、臭化トリフルオルアセチル、塩化ベンゼンスルホンなどとは反応し、またイソチアン酸フェニルに付加するが、4-アミノアゾベンゼンとは円滑に反応することが知られているチオール酢酸およびイソチオシアン酸フェニルとは全く反応せず、また一般にアミン類のアシル化剤として有効なチオール酢酸エステルによってもアシル化が起こらないことを見いだしている。

つぎに4-メチルアミノアゾベンゼンのN-アルキル化反応については、比較的苛酷な反応条件を要する常法の適用を避け、フッ化カリウムを縮合剤に用いるハロゲン化アルキルによるアルキル化法を新たに採用し、各種のN-アルキル誘導体を得たことを明らかにしている。

さらに4-メチルアミノアゾベンゼンとp-クレゾールとの間のMannich反応について検討し、いかな

る条件でこの反応が円滑に進行するかを明らかにし、生成物の構造を確定している。また 4-メチルアミノアゾベンゼンとベンゾインとの間の Bischler 反応をも試みたが、インドール誘導体は単離されず、ベンゾイによるアゾ基の還元反応と推定される反応が起こることを認めている。

第 8 章においては、前章末尾に述べたベンゾイによるアゾ化合物の還元反応という新事実をやや詳しく調べる目的で、4-アミノアゾベンゼン、4-メチルアミノアゾベンゼン、4-ジメチルアミノアゾベンゼンおよびその核置換体とベンゾインとの反応を行ない、これらのアゾ化合物は容易に還元されてアゾメチン化合物を生成する新事実を見だし、その構造を確定している。一方同様の条件でアゾベンゼンはヒドラゾベンゼンを与えるにとどまり、4-メトキシアゾベンゼンは全く反応しないことを述べ、このように 4-置換アゾベンゼンの置換基はアゾ基の還元されやすさに大きく影響するが、一方、4-ジメチルアミノアゾベンゼンのジメチルアミノ基のついていないフェニル核の置換基は、アゾ基の還元されやすさにほとんど影響を与えないという顕著な事実を認めている。さらにアゾベンゼンを用いた場合 130°C ではヒドラゾベンゼンとベンジルとを与えるとともにアニリンが単離されること、195°C では N-デシリデンアニリンを与えること、また 195°C でこれとほとんど同じ収率でヒドラゾベンゼンとベンジルとからも N-デシリデンアニリンを生成することなどの結果を得ているが、このことと、アニリンとベンジルとの縮合が本反応の条件下で収率よく進行することを考えあわせて、本章の反応は、アゾ化合物とベンゾインとからヒドラゾ化合物とベンジルとを生成する反応と、ヒドラゾ化合物のディスプロポーションによってアゾ化合物とアミン化合物とを生ずる反応と、アミン化合物とベンジルとから対応するアニルが生成する反応とから成るとの推定を下している。

第 9 章においては 4-ジメチルアミノアゾベンゼンおよびその関連化合物の 4, 4'-ビス (ジメチルアミノ) -ベンズヒドロールによる核アルキル化反応について研究した結果を述べたものである。

この種の芳香族アゾ化合物の核置換反応としては、数種のありふれた反応が知られているのみであるが、著者は硫酸を用いる上記 Michler ヒドロールによるアルキル化について研究し、4'-位置に置換基を有しない 4-アルキルアミノアゾベンゼン、すなわち 4-ジメチルアミノアゾベンゼン、2'-メチル-4-ジメチルアミノアゾベンゼン、3'-メチル-4-ジメチルアミノアゾベンゼン、4-メチルアミノアゾベンゼンからは、いずれも 4'-位置に Michler ヒドロール残基を有する新しいトリフェニルメタン誘導体を与えることをみだし、それらの構造を確定している。4'-メチル-4-ジメチルアミノアゾベンゼン、およびアゾベンゼンは、いずれも Michler ヒドロールと反応しないことを認めている。

なお Michler ヒドロール以外のアルコール、すなわちプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール、ベンズヒドロールなどはいずれもアルキル化剤として無効であることを確かめている。

第 10 章においては全般にわたる考察をかねて本論文を総括している。

論文審査の結果の要旨

アミノアゾベンゼン誘導体を主とする芳香族アゾ化合物の化学反応性は、理論上も実際上も重要な問題を含んでいるにかかわらず、従来それに関する系統的な研究は少ないのであるが、著者はまずこの種のアゾ化合物の合成法について、その出発原料の調製、合成経路の選択、反応条件などに関する詳細かつ多彩

な研究を行ない、新しい合成方法の確立にはとくに力を注いで系統的合成方法の樹立に努め、その際多くの新化合物を含むきわめて多種の関連化合物の合成を行なうとともに、生成したこの種のアゾ化合物のペーパークロマトグラフィーおよびその数種の新しい化学反応について徹底した研究を遂行して反応生成物の確定および反応機構の推定を行ない、多くの新知見を加え得たものであって、この方面の分野において、学術上においても、また工業上においても貢献するところが少なくない。したがって、本論文は工学博士の学位論文としての価値を有するものと認める。