

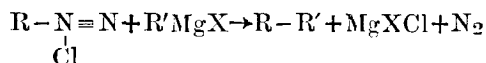
さてアルカリ溶液ではクロルアニリン又はニトロアニリンジアゾ化物は、アニリン、トリイデン又はアニシデンのそれよりも、はるかに容易に安定型デアゾタートに轉移し易いといふことはよく知られたことである。更に又、不安定型デアゾタートは安定型よりも、強いカップリングの能力を持つてゐることも常識とされている。こゝにいうカップリングとは勿論ヒドラゾン(又はアゾ)型で縮合することを指す。然し之等の事實を筆者等の得た (a), (b) の結論と比べて見ると、ある異常性が認められる。つまり安定型デアゾタートになりやすいニトロアニリン等の場合に却つてカップリング生成物(ニトロアニリンの場合は定量的收率)を與え易いといふ異常性である。之等の異常性は理論的見地から一應の注目に値するものと思う。

(昭和 24 年 6 月 30 日 受理)

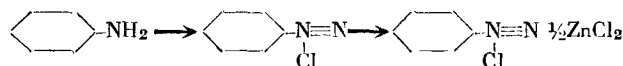
45. デアゾニウム鹽とグリニャー試薬との反應

小田 良平, 中野 一廣

デアゾニウム鹽とグリニャー試薬との反應については未だ研究されておらず、本實驗に於てはこの當然反應すべきであると考えられるグリニャー反應を検討して見た。先づ豫想される反應は次の如く考えられる。

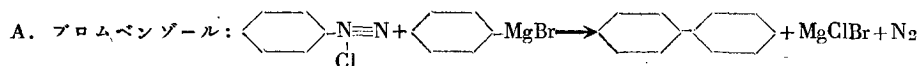


實驗の部 本實驗に使用するデアゾニウム鹽は、先づアニリンを常法に依つてデアゾ化しベンゾールデアゾニウムクロライドの水溶液を調製する。併しグリニャー反應に於ては水分の存在を許さぬ故、この水溶液に鹽化亜鉛を加へ食鹽にて鹽析すると、デアゾニウム鹽は鹽化亜鉛との複鹽となつて固體として得られる。之をエーテルにて洗滌し吸引濾過して乾燥器中に放置するとき、反應に使用し得る乾燥デアゾニウム鹽が得られる。



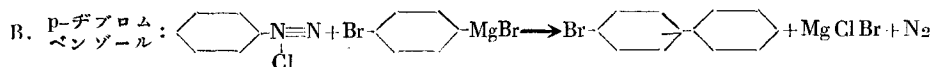
グリニャー試薬は、ハロゲン化合物をエーテルにてうすめ之を Mg 上に滴加し、更に湯浴にて 1~2 時間加温して調製する。

デアゾニウム鹽とグリニャー試薬との反應は、複鹽がエーテルに不溶故常法の如くエーテル溶液としてグリニャー試薬中に滴加出来ない。そこでデアゾニウム鹽をフラスコ中にてエーテルと共に攪拌しつつ、この上へ調製せるグリニャー試薬を滴加する方法を取つた。

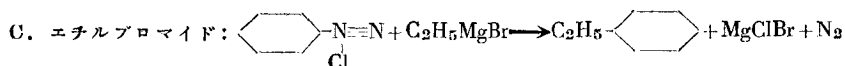


常法に従ひ Mg. 5g にヨード小片を加え、ブロムベンゾール 33g をエーテル 100cc でうすめたものをこの上に徐々に滴加し、更に 1 時間エーテルを加温しフェニルマグネシウムブロマイドを調製する、このグリニャー試薬を手早く滴加濾斗に移し、エーテル 200cc 中にて攪拌せるデアゾニウム鹽 40g 中へ外部より氷冷しつつ徐々に滴加する、更に 2 時間冷却のまゝ攪拌を

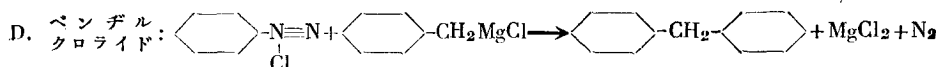
續け一晩放置する。之に氷片を加へ鹽酸にて水酸化マグネシウムを溶解し、相當樹脂狀物質を生成してゐる故一旦吸引濾過した後エーテルにて抽出し、鹽化カルシウムにてエーテル溶液を脱水後エーテルを溜去し、殘液を 170°C の油浴上にて水蒸氣蒸溜に附す。アルコールより再結晶して、融點 69~70°C のデフェニル 8 g を得た。



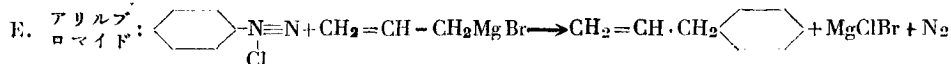
p-デブロムベンゾール 40 g より p-ブロムフェニルマグネシウムブロマイドのエーテル溶液を調製し、このグリニャー試薬を、ジアゾニウム鹽 30 g をエーテル 100 cc と共に攪拌せる氷冷フラスコ中へ前の實驗と同様徐々に滴加反應せしめた後、生成物を水蒸氣蒸溜に附すと融點 89~90°C の p-ブロムデフェニル 10 g が得られた。



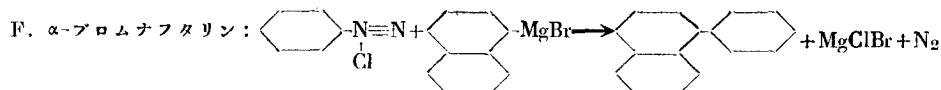
ジアゾニウム鹽 58 g をエーテル 200 cc 中にて氷冷攪拌しつつ、エチルブロマイド 30 g より調製せるグリニャー試薬を徐々に滴加し、反應後生成物を蒸溜によりて分取すると、エチルベンゾールと思はれる沸點 130~140°C の溜分 3 g。



ベンズルクロライド 35 g よりグリニャー試薬ベンズルマグネシウムクロライドを調製し、ジアゾニウム鹽 65 g とエーテル 200 cc 中低温にて反應させたが、目的物たるデフェニルメタンは得られず、本反應グリニャー試薬が水にて分解せるトルオール 7.5 g であつた。そこで次に反應條件を強めて、試薬滴加後溫湯浴上にて 5 時間エーテルを煮沸せしめた。反應生成物を真空蒸溜にて、沸點 150~160°C (35 mm), 260°C (常壓) のデフェニルメタン 7 g を得た。尙未反應分解物のトルオール 5 g, グリニャー試薬調製の際の副反應物たるデベンズル少量を得た。



アリルブロマイド 25 g より調製せるグリニャー試薬と複鹽 50 g より、アリルベンゾールの沸點溜分 150~160°C 4.5 g を得た。



α-ブロムナフタリン 25 g よりグリニャー試薬を調製し、常溫にてエーテル 100 cc 中、ジアゾニウム鹽 35 g を攪拌しつつ 5 時間反應させ、真空蒸溜にて生成物を蒸溜せしに、未反應試薬の分解生成物なるナフタリン 7 g と、目的物 α-フェニルナフタリンと思はれる沸點 216°C (25 mm) の溜分 2 g を得た。

以上ジアゾニウム鹽とグリニャー試薬とは豫想の如き反應が、低收量ではあるが進行してゐることを認めた。

(昭和 24 年 6 月 30 日 受理)