2,6-ジメチロール-*p*-ブロムフェノールと芳香族第1級アミン類の反応. N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-アリアルアミンとその誘導体†

(昭和33年7月4日受理)

野田 美芳*

2,6-ジメチロール-*p*-ブロムフェノールに芳香族第1級アミン類を反応させて、N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-アリアルアミンを単離した。これを亜硝酸ソーダによりニトロソ化して、ニトロソ化合物の結晶を得ることが出来た。また N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-アリアルアミンはホルムアルデヒドと反応して、3,4-ジヒドロ-3-アリアル-6-ブロム-8-メチロール-1,3,2H-ベンゾオキサジン化合物を生じた。これらはいずれも芳香族アミン-フェノール類-ホルムアルデヒド樹脂生成時の中間体としての意味を有する。16の化合物はいずれも新化合物であり、その製法および性質をのべる。

1. 緒言

活性化水素を有する化合物にアルデヒドおよびアミン類が作用してジョイント・リアクション化合物を生成することは Tollens¹⁾あるいは Mannich²⁾によって行われた。Mannich²⁾は、カルボニル化合物、ホルムアルデヒドおよび第1、第2級アミン類をアルコール中で還流加熱して、生成する縮合物について研究したが、フェノール、ホルムアルデヒドおよび脂肪族第1³⁻⁴⁾、第2級アミン⁵⁻¹²⁾あるいは脂環化合物等¹³⁻²⁰⁾を出発物質とした分野において、式 [I]²³⁾、[II]⁴⁾ に示すオキシベンジルアミン誘導体が得られている。

† 本報を「アニリン樹脂に関する研究 (第14報)」とする。

* 松下電工株式会社：大阪府北河内郡門真町。

- 1) H. Schafer, B. Tollens, *Ber.* 39, 2181 (1906).
- 2) C. Mannich, G. Ball, *Arch. Pharm.* 264, 64 (1926).
- 3) H. A. Bruson, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1741 (1936).
- 4) H. A. Bruson, C. W. MacMullen, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 270 (1941).
- 5) R. B. Carlin, H. P. Landerl, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2762 (1950).
- 6) W. Reeve, A. Sadle, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3252 (1950).
- 7) H. Burckhalter, *ibid.* 72, 5309 (1950).
- 8) E. L. Eliel, *ibid.* 72, 43 (1951).
- 9) W. J. Moran, E. C. Schreiber, E. Engen, D. C. Behn, J. L. Yamins, *ibid.* 74, 127 (1952).
- 10) H. A. Bruson, U.S.P. 2,031,557.
- 11) H. A. Bruson, U.S.P. 2,033,092.
- 12) J. Harmon, F. M. Meigs, U.S.P. 2,098,869.
- 13) W. J. Burke, C. Weatherbee, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4691 (1950).
- 14) W. J. Burke, M. J. Kolbezen, C. W. Stephens, *ibid.* 72, 3601 (1952).
- 15) W. J. Burke, L. G. Adams, K. C. Murdock, S. H. Ruetman, *ibid.* 77, 5637 (1955).
- 16) W. T. Caldwell, T. R. Thompson, *ibid.* 61, 767 (1939).
- 17) W. T. Caldwell, T. R. Thompson, *ibid.* 61, 2354 (1939).
- 18) W. J. Burke and G. N. Hammer, *ibid.* 76, 1294 (1954).
- 19) 間瀬, 萩野, 鶴田, 高野, 日特公, 昭 31-9479.
- 20) 鶴田, 高野, 間瀬, 萩野, 日特公, 昭 32-786.

フェノール類、ホルムアルデヒド、および第1級アミン類の反応においては、しばしばいったん生成した第2級アミン類が再びフェノール類、およびホルムアルデヒドと作用して第3級アミン、式 [III] を生成する。この場合反応性の強いフェノール類は樹脂化の傾向を有し、*p*-に置換基を有するフェノール類は樹脂化することが少なく、結晶性化合物を単離しうることを Bruson³⁾が指摘した。彼は *p*-クロロヘキシルフェノールあるいは *p*-フェニルフェノールをフェノール類として選び、これにホルムアルデヒドおよびエタノールアミンを作用させ、それぞれの化合物を単離した。

Burke およびその共同実験者ら²¹⁻²³⁾は *p*-に置換基をもつフェノール類にホルムアルデヒドおよび脂肪族第1級アミンを反応させ、式 [I] に示すオキシベンジルアミン、あるいは式 [III] に示す N,N-ビス-(2-オキシベンジル)-アルキルアミンを合成し、またモル比を変え、窒素および酸素を複素環中に含む新しい化合物、すなわちベンゾオキサジン環をもつ (V) の化合物を合成した。

けれどもアミン類として芳香族アミンを選び、フェノール類およびホルムアルデヒドを反応させた研究についての報告はほとんど行われていない^{24,25)}。それゆえ著者は芳香族アミン・フェノール類、およびホルムアルデヒド樹脂生成反応における種々の中間体の単離、すなわちフェノール類として 2,6-ジメチロール-*p*-クレゾール、*p*-メチロールフェノール²⁶⁾、*p*-クレゾール²⁶⁾およびサリゲニン²⁷⁾を選び、芳香族アミンおよびホルムアルデヒドを作用させて得られる化合物について報告した。本報告は 2,6-ジメチロール-*p*-ブロムフェノールに、アミン類として *p*-クロル、*p*-ブ

- 21) W. J. Burke, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 609 (1949).
- 22) W. J. Burke, R. P. Smith, C. Weatherbee, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 602 (1952).
- 23) W. J. Burke, C. W. Stephens, *ibid.* 74, 1518 (1952).
- 24) W. J. Burke, K. C. Murdock, G. Ec, *ibid.* 76, 1677 (1954).
- 25) B. P. 25,216.
- 26) M. Noda, H. Shimaoka, S. Nagase, "Synthetic Products from Methylolphenols, Formaldehyde and Primary Aromatic Amines" *J. Org. Chem.* in press.
- 27) 野田, 昭和 32 年 4 月, 日化第 10 年會に発表.

表 1 N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-アリアルアミン

第1級アミン類	融点 (°C)		分子 量		炭 素		水 素		窒 素		ハ ロ ゲ ン	
			測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値
p-クロルアニリン	101.1	C ₁₄ H ₁₃ O ₂ NCIBr	347	343	49.07	49.07	3.95	3.82	3.95	4.09	Cl 10.17	10.35
p-ブロムアニリン	111.3	C ₁₄ H ₁₃ O ₂ NBr ₂	390	387	43.69	43.44	3.59	3.39	3.82	3.62	Br 23.02	23.32
p-トルイジン	118.3	C ₁₅ H ₁₅ O ₂ NBr	322	322	55.97	55.91	5.08	5.01	4.38	4.35	Br 24.98	24.80
p-アニシジン	86.0	C ₁₅ H ₁₅ O ₂ NBr	333	338	53.18	53.27	4.77	4.77	4.39	4.14	Br 23.33	23.63
p-フェネチジン	91.2	C ₁₆ H ₁₅ O ₂ NBr	352	352	54.30	54.56	5.17	5.15	4.19	3.98	Br 22.49	22.69
ア ニ リ ン	92.5	C ₁₄ H ₁₄ O ₂ NBr	314	308	54.87	54.56	4.81	4.58	4.62	4.55	Br 26.19	25.93
o-アニシジン	105.7	C ₁₅ H ₁₅ O ₂ NBr	337	338	53.34	53.27	5.05	4.77	4.39	4.14	Br 23.59	23.63

表 2 N-ニトロソ-N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-アリアルアミン

第1級アミン類	融点 (°C)		分子 量		炭 素		水 素		窒 素		ハ ロ ゲ ン	
			測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値
p-クロルアニリン	119.9	C ₁₄ H ₁₂ O ₃ N ₂ ClBr	374	372	44.98	45.24	3.57	3.25	7.76	7.54	Cl 9.38	9.54
p-ブロムアニリン	127.1	C ₁₄ H ₁₂ O ₃ N ₂ Br ₂	416	416	40.32	40.41	2.99	2.91	6.48	6.73	Br 21.25	21.50
p-トルイジン	114.2	C ₁₅ H ₁₅ O ₃ N ₂ Br	353	351	51.55	51.30	4.40	4.31	8.07	7.98	Br 38.14	38.41
p-アニシジン	131.8	C ₁₅ H ₁₅ O ₃ N ₂ Br	372	367	49.31	49.06	4.36	4.12	7.45	7.63	Br 22.43	22.76
p-フェネチジン	103.5	C ₁₆ H ₁₇ O ₃ N ₂ Br	378	381	50.55	50.41	4.73	4.49	7.66	7.35	Br 21.86	21.76
ア ニ リ ン	113.4	C ₁₄ H ₁₃ O ₃ N ₂ Br	331	337	49.81	49.87	3.98	4.19	8.49	8.31	Br 21.22	20.96

表 3 3,4-ジヒドロ-3-アリアル-6-ブロム-8-メチロール-1,3,2H-ベンゾオキサジン

第1級アミン類	融点 (°C)		分子 量		炭 素		水 素		窒 素		ハ ロ ゲ ン	
			測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値	測定値	計算値
p-クロルアニリン	91.5	C ₁₆ H ₁₃ O ₂ NCIBr	358	355	50.59	50.80	3.83	3.70	4.07	3.95	Cl 9.82	10.00
p-ブロムアニリン	104.0	C ₁₆ H ₁₃ O ₂ NBr ₂	396	399	45.44	45.14	3.46	3.28	3.44	3.51	Br 22.23	22.53
p-トルイジン	89.4	C ₁₆ H ₁₅ O ₂ NBr	335	334	57.74	57.50	5.05	4.83	4.30	4.19	Br 40.10	40.05

ロムアニリン, p-トルイジン, p-アニシジン, p-フェネチジン, アニリンおよび o-アニシジンを作用させて生ずる N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-アリアルアミンおよびそのニトロソ化合物について述べる。またベンゾオキサジン環を有する異種環状化合物をも生成することが出来た。

これら化合物はいずれも加熱に際し樹脂化しやすく、一般に不安定で、結晶の生成およびその精製が困難である。特にアミン類としてアニリンを使用する場合著しい。

フェノール類として 2,6-ジメチロール-p-ブロムフェノールを選んだ他の目的は次の理由による。すなわちアニリン, フェノールおよびホルムアルデヒド樹脂中間体として次式が考えられ、式 [V] および [VI] については既報したが、式 [K] をジメチロ

ールフェノールとアニリンより合成することは、困難と考えられる。よって脱ハロゲン化の容易な p-ブロムフェノールを使用し、反応後、液安とナトリウムを用いて、脱ブロム化を行い [K] を合成せんとするものである。

単離したおのおのの中間体はネスラー試薬³⁰⁾により、アルコール性 -OH の有無を検し、塩化第二鉄反応³¹⁾をエタノール中で行ってフェノール性 -OH の有無を検した。この場合わずかに着色が認められたがこれは微量の出発物質の混入するためであろう。最初得られた N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-アリアルアミンは、亜硝酸ソーダを用いニトロソ化を行い、第2級アミンであることを確認した。またリーベルマン反応³²⁾を行った。分子量はジオキササンを溶媒とする氷点降下法により行い、含有するハロゲンは接触燃焼法を用い測定した。

表 1, 2, 3 にそれら化合物の性質および分析値を示した。

2. 実験の部

2.1 2,6-ジメチロール-p-ブロムフェノールの生成 p-ブロムフェノール 1 mol, 37% ホルムアルデヒド溶液 2 mol を混じ、これを常温に保ちながら、1 mol の 30% カセイソーダ溶液をかきまぜ徐々に加える。添加後室温で約 1 カ月放置する。これを酢

28) O. Emmerich, *Ann.* 241, 355 (1887); E. Bamberger, J. Müller, *Ann.* 313, 110 (1900).

29) C. A. Bischoff, E. Fröhlich, *Ber.* 39, 3966 (1906).

30) 船久保, “有機化合物確認法” 上巻, p. 13.

31) 同 上, p. 759.

32) 同 上, 下巻, p. 328.

酸で中和し、生じた結晶をロ別する。メタノール-水 (1:1) 混液で再結晶して 2,6-ジメチロール-*p*-ブロムフェノール (mp 150°C, dec.) を得た³³⁾。

2.2 N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-クロルアニリン 2,6-ジメチロール-*p*-ブロムアニリン 120 g, *p*-クロルアニリン 70 g にカセイカリ 0.7 g を含有する 300 cc エタノールを加え、水浴上で7時間還流する。冷却して析出する 2,6-ジメチロール-*p*-ブロムアニリンを分離し、溶液を酢酸で中和の後、水蒸気蒸留して未反応の *p*-ブロムフェノールおよびエタノールを留去する。フラスコ内の溶液をろ過し、褐色樹脂状の残留物を得る。これをリグロイン-ベンゼン (1:1) 混液で4回再結晶して mp 101.1°C の淡桃色針状結晶を得た。1回再結晶後の収量 11.5 g, ネスラー試薬・陽性, 塩化第二鉄反応・陽性, アルコール, ベンゼン, エーテル, アセトン, クロロホルムに可溶, リグロインに難溶, 水に不溶。

分析値 C 49.07%, H 3.95%, N 3.95%, Cl 10.17%, Br 23.02%, 分子量 347, $C_{14}H_{13}O_2NClBr$ としての計算値 C 49.07%, H 3.82%, N 4.09%, Cl 10.35%, Br 23.32%, 分子量 343。

2.3 N-ニトロソ-N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-クロルアニリン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-クロルアニリン 4.0 g を 5% 希塩酸 200 cc に溶解し、不溶物をろ過する。ロ液を 3°C 以下に氷冷し、かきまぜながら 1.5 g の亜硝酸ソーダを含む水溶液 15 cc を加え、氷冷下に4時間放置すると、黄色樹脂状物質を生ずる。これをリグロイン-ベンゼン (1:2) 混液より4回再結晶して mp 119.9°C の淡黄色針状結晶を得た。1回再結晶後の収量 3.1 g, ネスラー試薬陽性, 塩化第二鉄反応・陽性, リーベルマン反応・陽性, アルコール, ベンゼン, アセトン, クロロホルム, エーテルに可溶, リグロインに難溶, 水に不溶。

分析値 C 44.98%, H 3.57%, N 7.76%, Cl 9.38%, Br 21.25%, 分子量 374, $C_{14}H_{12}O_3N_2ClBr$ としての計算値 C 45.24%, H 3.25%, N 7.54%, Cl 9.54%, Br 21.50%, 分子量 372。

2.4 3,4-ジヒドロ-3-(*p*-クロルフェニル)-6-ブロム-8-メチロール-1,3,2H-ベンゾオキサジン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-クロルアニリン 3.0 g に 37% ホルムアルデヒド溶液 1.5 cc を含有するメタノール 25 cc を加え、水浴上でおだやかに1時間還流する。常温でメタノールを蒸発すると白色結晶が得られるから、これをリグロイン-ベンゼン (3:1) 混液で3回再結晶して mp 91.5°C の白色針状結晶を得た。1回再結晶後の収量 3.0 g, ネスラー試薬・陽性, 塩化第二鉄反応・陰性, リーベルマン反応・陰性, アルコール, ベンゼン, アセトン, エーテル, クロロホルムに可溶, リグロインに難溶, 水に不溶。

分析値 C 50.59%, H 3.83%, N 4.07%, Cl 9.82%, Br 22.23%, 分子量 358, $C_{15}H_{13}O_2NClBr$ としての計算値 C 50.80%, H 3.70%, N 3.95%, Cl 10.00%, Br 22.53%, 分子量 355。

2.5 N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-ブロムアニリン 2,6-ジメチロール-*p*-ブロムアニリン 93.6 g に *p*-ブロムアニリン 68.8 g およびカセイカリ 0.5 g を含有する 200

cc エタノールを加え、水浴上で6時間還流する。放冷して未反応の 2,6-ジメチロール-*p*-ブロムアニリンを結晶として分離の後、溶液を酢酸で中和する。水蒸気蒸留して未反応の *p*-ブロムアニリンを留去し、得られた樹脂状黒褐色残留物をリグロイン-ベンゼン (5:1) 混液で5回再結晶して mp 111.3°C の淡桃色針状結晶を得た。1回再結晶後の収量 16.7 g, ネスラー試薬・陽性, 塩化第二鉄反応・陽性, アルコール, ベンゼン, エーテル, クロロホルム, アセトンに可溶, リグロインに難溶, 水に不溶。

分析値 C 43.69%, H 3.59%, N 3.82%, Br 41.25%, 分子量 390, $C_{14}H_{13}O_2NBr_2$ としての計算値 C 43.44%, H 3.39%, N 3.62%, Br 41.29%, 分子量 387。

2.6 N-ニトロソ-N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-ブロムアニリン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-ブロムアニリン 3.0 g を 5% 希塩酸 200 cc に溶解する。ろ過しロ液を 3°C 以下に氷冷の後、かきまぜながら亜硝酸ソーダ 1.0 g を含有する 10 cc の水溶液を加え、氷冷下に3時間放置する。析出する結晶をリグロイン-ベンゼン (1:2) 混液から5回再結晶し、mp 127.1°C の黄色砂状結晶を得た。1回再結晶後の収量 1.9 g, ネスラー試薬・陽性, 塩化第二鉄反応・陽性, リーベルマン反応・陽性, アルコール, ベンゼン, エーテル, アセトン, クロロホルムに可溶, リグロインに難溶, 水に不溶。

分析値 C 40.32%, H 2.99%, N 6.48%, Br 38.14%, 分子量 416, $C_{14}H_{12}O_3N_2Br_2$ としての計算値 C 40.41%, H 2.91%, N 6.73%, Br 38.41%, 分子量 416。

2.7 3,4-ジヒドロ-3-(*p*-ブロムフェニル)-6-ブロム-8-メチロール-1,3,2H-ベンゾオキサジン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-ブロムアニリン 3.0 g に 37% ホルムアルデヒド溶液 1.5 cc を含有するメタノール 25 cc を加え、水浴上で1時間おだやかに還流する。常温でメタノールを蒸発すると結晶を生じる。これをリグロイン-ベンゼン (3:1) 混液から5回再結晶して mp 104.0°C の白色針状結晶を得た。1回再結晶後の収量 3.0 g, ネスラー試薬・陽性, 塩化第二鉄反応・陰性, リーベルマン反応・陰性, アルコール, エーテル, ベンゼン, アセトン, クロロホルムに可溶, リグロインに難溶, 水に不溶。

分析値 C 45.44%, H 3.46%, N 3.44%, Br 40.10%, 分子量 396, $C_{15}H_{13}O_2NBr_2$ としての計算値 C 45.14%, H 3.28%, N 3.51%, Br 40.05%, 分子量 399。

2.8 N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-トルイジン 2,6-ジメチロール-*p*-ブロムアニリン 104.3 g に *p*-トルイジン 48.2 g およびカセイカリ 0.8 g を含有するエタノール 200 cc を加えて水浴上で12時間還流する。放冷して析出する 2,6-ジメチロール-*p*-ブロムアニリンを分離し、ロ液を酢酸で中和する。中和溶液を 2000 cc の熱湯中に投入して未反応の *p*-トルイジンを熱湯抽出し、樹脂状残留物をリグロイン-ベンゼン (3:1) 混液で4回再結晶して, [mp] 118.3°C の白色針状結晶を得た。1回再結晶後の収量 20.0 g, ネスラー試薬・陽性, 塩化第二鉄反応・陽性, アルコール, ベンゼン, エーテル, アセトン, クロロホルムに可溶, リグロインに難溶, 水に不溶。

分析値 C 55.97%, H 5.08%, N 4.38%, Br 24.98%, 分子量 322, $C_{15}H_{16}O_2NBr$ としての計算値 C 55.91%, H 5.01%, N 4.35%, Br 24.80%, 分子量 322。

2.9 N-ニトロソ-N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベン

ジル)-*p*-トルイジン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-トルイジン 3.0 g を 5% 希塩酸 200 cc に溶解し、不溶物をろ過する。ろ液を 3°C 以下に氷冷し、かきまぜながら亜硝酸ソーダ 1.0 g を含有する水溶液 10 cc を加える。氷冷下に 4 時間放置し、生じる結晶をリグロイン-ベンゼン (2:1) 混液より 4 回結晶し、mp 114.2°C の黄色柱状結晶を得た。1 回再結晶後の収量 2.0 g、ネスラー試薬・陽性、塩化第二鉄反応・陽性、リーベルマン反応・陽性、アルコール、ベンゼン、エーテルに可溶、アセトン、クロロホルム、リグロインに難溶、水に不溶。

分析値 C 51.55%, H 4.40%, N 8.07%, Br 22.43%, 分子量 353, $C_{15}H_{15}O_3N_2Br$ としての計算値 C 51.30%, H 4.31%, N 7.98%, Br 22.76%, 分子量 351。

2.10 3,4-ジヒドロ-3-(*p*-トリル)-6-ブロム-8-メチロール-1,3,2H-ベンゾオキサジン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-トルイジン 3.0 g に 37% ホルムアルデヒド溶液 1.5 cc を含有するメタノール 25 cc を加え、水浴上で 1 時間おだやかに還流する。常温でメタノールを蒸発させ、生ずる結晶をリグロイン-ベンゼン (3:1) 混液より 3 回再結晶して、mp 89.4°C の白色針状結晶を得た。1 回再結晶後の収量 3.1 g、ネスラー試薬・陽性、塩化第二鉄反応・陰性、リーベルマン反応・陰性、アルコール、ベンゼン、エーテル、アセトン、クロロホルムに可溶、リグロインに難溶、水に不溶。

分析値 C 57.74%, H 5.05%, N 4.30%, Br 24.16%, 分子量 335, $C_{16}H_{16}O_2NBr$ としての計算値 C 57.50%, H 4.83%, N 4.19%, Br 23.91%, 分子量 334。

2.11 N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-アニシジン 2,6-ジメチロール-*p*-ブロムフェノール 23.4 g (0.1 mol), *p*-アニシジン 12.3 g (0.1 mol) をカセイカリ 0.3 g を含有するエタノール 30 cc 中に溶解し、水浴上で 3 時間還流する。24 時間放置すると未反応のフェノールアルコールが析出するから分離する。母液を希酢酸で中和の後水蒸気蒸留してエタノールおよび未反応の *p*-アニシジンを留去する。フラスコ内の褐色樹脂状生成物をリグロイン-ベンゼン (2:1) 混液より 4 回再結晶をくり返し、mp 86.0°C の白色針状結晶を得た。1 回再結後の収量 1.4 g、ネスラー試薬・陽性、塩化第二鉄反応・陽性、ベンゼン、アルコール、エーテル、アセトン、クロロホルムに可溶、リグロインに難溶、水に不溶。

分析値 C 53.18%, H 4.77%, N 4.39%, Br 23.33%, 分子量 333, $C_{15}H_{16}O_3NBr$ としての計算値 C 53.27%, H 4.77%, N 4.14%, Br 23.63%, 分子量 338。

2.12 N-ニトロソ-N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-アニシジン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-アニシジン 3.0 g を 5% 希塩酸 200 cc に溶解し、不溶物をろ過する。ろ液を 3°C 以下に氷冷し、10% 亜硝酸ソーダ溶液 10 cc を徐々に加え、ニトロソ化を行った。氷冷のまま半日放置すると結晶が析出するからこれをメタノール-水 (1:1) 混液で一定の融点になるまで再結晶をくり返した。黄色砂状結晶、mp 131.8°C, 1 回再結晶後の収量 2.4 g、ネスラー試薬・陽性、塩化第二鉄反応・陽性、リーベルマン反応・陽性、アルコール、ベンゼン、エーテル、アセトン、クロロホルムに可溶、リグロインに難溶、水に不溶。

分析値 C 49.31%, H 4.36%, N 7.45%, Br 21.86%, 分

子 372, $C_{15}H_{15}O_4N_2Br$ としての計算値 C 49.06%, H 4.12%, N 7.63%, Br 21.76, 分子量 367。

2.13 N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-フェネチジン 2,6-ジメチロール-*p*-ブロムフェノール 23.3 g (0.1 mol) に *p*-フェネチジン 13.7 g (0.1 mol) および、カセイカリ 0.2 g を含有するエタノール 30 cc を加え、水浴上で 3 時間おだやかに還流する。希酢酸で中和の後 1 夜放置するとフェノールアルコールが析出するから分離する。反応溶液を 1 l の熱湯中に注入し未反応の *p*-フェネチジンを熱湯中に溶出させる。次いで樹脂状生成物をリグロイン-ベンゼン (3:1) 混液で再結晶をくり返し (5 回), mp 91.2°C の白色針状結晶を得た。1 回再結晶後の収量 0.4 g、ネスラー試薬・陽性、塩化第二鉄反応・陽性、アセトン、エーテル、クロロホルム、アルコール、ベンゼンに可溶、リグロインに難溶、水に不溶。

分析値 C 54.30%, H 5.17%, N 4.19%, Br 22.49%, 分子量 352, $C_{16}H_{18}O_3NBr$ としての計算値 C 54.56%, H 5.15%, N 3.98%, Br 22.69%, 分子量 352。

2.14 N-ニトロソ-N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-フェネチジン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*p*-フェネチジン 1.0 g を 5% 希塩酸 100 cc に溶解し、氷冷して 2°C 以下に保つ。かきまぜながら 5% 亜硝酸ソーダ溶液 8 cc を加えてニトロソ化を行い、冷蔵庫中に 1 夜放置すると結晶を生じる。ろ取しリグロイン-ベンゼン (3:1) 混液より一定の融点になるまで再結晶 (5 回) して、黄褐色柱状結晶を得た。mp 103.5°C, 1 回再結晶後の収量 0.8 g、ネスラー試薬・陽性、塩化第二鉄反応・陽性、リーベルマン反応・陽性、アセトン、エーテル、クロロホルム、アルコール、ベンゼンに可溶、リグロインに難溶、水に不溶。

分析値 C 50.55%, H 4.73%, N 7.66%, Br 21.22%, 分子量 378, $C_{16}H_{17}O_4N_2Br$ としての計算値 C 50.41%, H 4.49%, N 7.35%, Br 20.96%, 分子量 381。

2.15 N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-アニリン 2,6-ジメチロール-*p*-ブロムフェノール 23.4 g (0.1 mol), アニリン 9.3 g (0.1 mol) をカセイカリ 0.3 g を含有するエタノール 25 cc を加え、水浴上で 3 時間還流する。ついで反応溶液を熱湯 500 cc 中に投入し、未反応のアニリンを溶解させる。生成する樹脂状残留物をリグロイン-ベンゼン (2:1) 混液に溶解し、一定の融点が得られるまで再結晶をくり返した (4 回)。白色針状結晶、mp 92.5°C, 1 回再結晶後の収量 0.3 g、ネスラー試薬・陽性、塩化第二鉄反応・陰性、アルコール、アセトン、ベンゼン、クロロホルム、エーテルに可溶、リグロインに難溶、水に不溶。

分析値 C 54.87%, H 4.81%, N 4.62%, Br 26.19%, 分子量 314, $C_{14}H_{14}O_2NBr$ としての計算値 C 54.56%, H 4.58%, N 4.55%, Br 25.93%, 分子量 308。

2.16 N-ニトロソ-N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-アニリン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-アニリン 1.0 g を 5% 希塩酸 100 cc に溶解し、不溶物をろ別した後ろ液を 3°C 以下に氷冷する。かきまぜながら 0.5 g の亜硝酸ソーダを含む 5 cc の水溶液を徐々に加え、ニトロソ化を行い、氷冷下に 5 時間放置すると結晶を生じる。これをリグロイン-ベンゼン (2:1) 混液で一定融点を示すまで、繰返し再結晶

(4回)を行い、黄褐色砂状結晶を得た。mp 113.4°C, 1回再結晶後の収量 0.5 g, ネスラー試薬・陽性, 塩化第二鉄反応・陽性, リーベルマン反応・陽性, アルコール, ベンゼン, アセトン, エーテル, クロロホルムに可溶, リグロインに難溶, 水に不溶。

分析値 C 49.81%, H 3.98%, N 8.49%, Br 23.78%, 分子量 331, $C_{14}H_{13}O_3N_2Br$ としての計算値 C 49.87%, H 4.19%, N 8.31%, Br 23.70%, 分子量 337。

2.17 N-(2-オキシ-3-メチロール-5-ブロムベンジル)-*o*-アニシジン 2,6-ジメチロール-*p*-ブロムフェノール 23.4 g (0.1 mol), *o*-アニシジン 12.3 g (0.1 mol) およびカセイカリ 0.3 g を含有するエタノール 25 cc の混合物を水浴上で4時間おだやかに還流する。反応溶液を 500 cc の熱湯中に注入し未反応の *o*-アニシジンを溶解させ, 生成する樹脂状物質をリグロイン-ベンゼン (2:1) 混液で一定の融点が見られるまで数回再結晶して, 白

色針状結晶を得た。mp 105.7°C, 1回再結晶後の収量 0.5 g, ネスラー試薬・陽性, 塩化第二鉄反応・陽性, ベンゼン, アルコール, エーテル, アセトン, クロロホルムに可溶, リグロインに難溶, 水に不溶。

分析値 C 53.34%, H 5.05%, N 4.39%, Br 23.59%, 分子量 337, $C_{15}H_{14}O_3Br$ としての計算値 C 53.27%, H 4.77%, N 4.14%, Br 23.63%, 分子量 338。

(昭和 32 年 4 月, 日化第 10 年会, 昭和 33 年 4 月, 日化第 11 年会および昭和 32 年 10 月 31 日, 熱硬化性樹脂討論会にて講演)

本研究を行うに当り, 御指導を賜った大阪市大 井本稔教授ならびに御支援戴いた当社技術部長 小林郁氏に厚く御礼申し上げます。

2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノールと芳香族第1級アミン類の縮合生成物ならびにその誘導体†

(昭和 33 年 7 月 4 日 受理)

野 田 美 芳*

2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノールに芳香族第1級アミン類をアルコール中で反応させ, N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-アリアルアミンを得た。この化合物は, 亜硝酸ソーダにより容易にニトロソ化され, N-ニトロソ-N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-アリアルアミンの結晶を生じる。また N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-アリアルアミンは, ホルムアルデヒドと反応して, 窒素および酸素を複素環中に有する, 3,4-ジヒドロ-3-アリアル-6-クロル-8-メチロール-1,3,2H-ベンゾオキサジン化合物を生じる。18 の新化合物について述べる。

1. 緒 言

フェノール類, ホルムアルデヒドおよびアミン類の反応については多数の研究者らによって報告されている¹⁾。Bruson は *p*-に置換基を有するフェノール類は樹脂化することなく結晶性化合物を単離し得ることを指摘し^{2,3)}, Burke およびその共同研究者ら⁴⁻⁶⁾は, ベンゾキサジン化合物を新たに合成し, また *o*-アルキルアミノメチルフェノールおよび N,N-ビス-(2-オキシベンジル)-アルキルアミンをも合成した。

しかるに, 芳香族アミンにフェノール類およびホルムアルデヒド⁷⁾を作用させた際の, 樹脂製造時における中間体についての研究は少ない⁸⁾。著者は前報においてフェノール類として, 2,6-ジ

メチロール-*p*-クレゾール, 4-メチロールフェノール⁹⁾に芳香族アミンおよびホルムアルデヒドを作用させて得られる中間体およびその誘導体について報告した。

本報告は 2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノールにアミン類として, *p*-アニシジン, アニリン, *p*-クロル-, *p*-ブロムアニリン, *p*-トルイジン, *p*-フェネチジンおよび *o*-アニシジンを作用させた際得られる中間体について行ったものである。2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノールをメタノール中に溶解し, カセイカリを触媒として加熱すると 2 個のメチロール基中 1 個にアミンが反応して, N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-アリアルアミンの結晶を生成する。これは亜硝酸ソーダにより容易にニトロソ化され, N-ニトロソ-N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-アリアルアミンを生ずる。それ故出発物質が第2級アミンであることを示す。また N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-アリアルアミンはメタノール中でホルムアルデヒドと反応して, 3,4-ジヒドロ-3-アリアル-6-ブロム-8-メチロール-1,3,2H-ベンゾオキサジンの結晶を生成した。

単離した中間体および誘導体のメチロール基の有無はネスラー

† 本報を「アニリン樹脂に関する研究 (第15報)」とする。

* 松下電工株式会社: 大阪府北河内郡門真町。

1) R. W. Martin, "The Chemistry of Phenolic Resins" p. 166~170; p. 196~197 (1956) John Wiley and Sons, Inc., New York, N. Y.

2) H. A. Bruson, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1741 (1936).

3) H. A. Bruson, C. W. Mac Mullen, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 270 (1941).

4) W. J. Burke, *ibid.* 71, 609 (1949).

5) W. J. Burke, R. P. Smith, C. Weatherbee, *ibid.* 74, 602 (1952).

6) W. J. Burke, C. W. Stephens, *ibid.* 74, 1518 (1952).

7) U. S. P. 2,199,155; 2,449,876; 2,523,333.

8) W. J. Burke, K. C. Murdock, G. Ec, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1677 (1954).

9) M. Noda, H. Shimaoka, S. Nagase, "Synthetic Products from Methylolphenols, Formaldehyde and Primary Aromatic Amines" *J. Org. Chem.* in press.