(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, $C_{16}H_{16}O_3Br$ 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.

表 1 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

第1級アミン類	融点 (°C)	分子式	分子量		炭素		水素		窒素		ハロゲン	
			測定値	理論値	測定値	理論値	測定値	理論値	測定値	理論値	測定値	理論値
<i>p</i> -アニシジン	95.3	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ NCl	291	294	61.58	61.32	5.44	5.49	4.80	4.77	Cl	12.12
アニリン	92.6	C ₁₄ H ₁₄ O ₃ NCl	273	264	63.75	63.78	5.38	5.35	5.18	5.31	Cl	13.67
<i>p</i> -クロルアニリン	101.2	C ₁₄ H ₁₃ O ₃ NCl ₂	309	298	56.49	56.41	4.67	4.40	4.72	4.70	Cl	23.70
<i>p</i> -ブロムアニリン	111.8	C ₁₄ H ₁₃ O ₃ NClBr	339	343	49.29	49.07	4.05	3.82	4.05	4.09	Cl	10.26
											Br	23.13
<i>p</i> -トルイジン	118.8	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ NCl	286	278	65.05	64.85	5.88	5.67	5.16	5.05	Cl	12.47
<i>p</i> -フェネチジン	95.2	C ₁₆ H ₁₈ O ₃ NCl	311	308	62.51	62.44	5.95	5.90	4.52	4.55	Cl	11.52
<i>o</i> -アニシジン	115.8	C ₁₅ H ₁₆ O ₃ NCl	295	294	61.12	61.32	5.38	5.49	4.69	4.77	Cl	11.90

表 2 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

第1級アミン類	融点 (°C)	分子式	分子量		炭素		水素		窒素		ハロゲン	
			測定値	理論値	測定値	理論値	測定値	理論値	測定値	理論値	測定値	理論値
<i>p</i> -アニシジン	128.5	C ₁₅ H ₁₅ O ₄ N ₂ Cl	331	323	55.77	55.81	4.68	4.68	8.71	8.68	Cl	11.20
アニリン	105.3	C ₁₄ H ₁₃ O ₄ N ₂ Cl	285	293	57.75	57.46	4.46	4.48	9.64	9.58	Cl	11.94
<i>p</i> -クロルアニリン	123.6	C ₁₄ H ₁₂ O ₄ N ₂ Cl ₂	324	327	51.50	51.41	3.65	3.70	8.32	8.57	Cl	21.39
<i>p</i> -ブロムアニリン	124.7	C ₁₄ H ₁₂ O ₄ N ₂ ClBr	375	372	45.50	45.24	3.33	3.25	7.51	7.54	Cl	9.65
											Br	21.74
<i>p</i> -トルイジン	113.8	C ₁₅ H ₁₅ O ₄ N ₂ Cl	299	307	58.86	58.72	5.11	4.93	8.88	9.14	Cl	11.81
<i>p</i> -フェネチジン	99.8	C ₁₆ H ₁₇ O ₄ N ₂ Cl	335	337	57.00	57.06	5.16	5.09	8.08	8.32	Cl	10.28

表 3 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

第1級アミン類	融点 (°C)	分子式	分子量		炭素		水素		窒素		ハロゲン	
			測定値	理論値	測定値	理論値	測定値	理論値	測定値	理論値	測定値	理論値
<i>p</i> -アニシジン	78.3	C ₁₆ H ₁₆ O ₃ NCl	303	306	62.67	62.84	5.35	5.27	4.62	4.58	Cl	11.59
<i>p</i> -クロルアニリン	82.9	C ₁₅ H ₁₃ O ₃ NCl ₂	312	310	58.34	58.10	4.33	4.23	4.23	4.52	Cl	22.57
<i>p</i> -ブロムアニリン	99.2	C ₁₅ H ₁₃ O ₃ NClBr	348	355	51.02	50.80	3.85	3.70	4.15	3.95	Cl	9.95
											Br	22.41
<i>p</i> -トルイジン	77.9	C ₁₆ H ₁₆ O ₃ NCl	284	290	66.40	66.31	5.49	5.57	4.98	4.84		12.53
<i>p</i> -フェネチジン	108.1	C ₁₇ H ₁₈ O ₃ NCl	316	320	63.71	63.85	5.83	5.67	4.58	4.38		10.93

試薬¹⁰⁾により検し、フェノール性 -OH の有無は塩化第二鉄を用いた¹¹⁾。またニトロソ基の有無を検するためリーベルマン反応¹²⁾を行った。分子量はジオキ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によった。

表 1, 2, 3 に得られた化合物の性質および分析値を示す。

2. 実験の部

2.1 2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノールの生成^{13,14)} *p*-クロルフェノール 1 mol にホルムアルデヒドとして 2 mol を含有する 37% 溶液を添加する。温度は常温以下に保ちながら、カセイソーダ 1 mol を含む 20% 溶液を少量ずつ滴下、かきまぜた後室温に 4 ないし 7 日放置する。ナトリウム塩の沈殿が生成するから、水に溶解し酢酸で中和する。再び析出する沈殿をメタノール-水 (1:1) 混液で再結晶して (mp 155°C) の 2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノールを得、その後の実験に使用した。

2.2 N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-アニシジン 2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノール 40 g, *p*-アニシジン 40 g およびカセイカリ 0.3 g に少量のエタノールを加え、水浴上で 10 時間還流する。冷却後反応溶液を酢酸で中和、水蒸気蒸留して未反応の *p*-アニシジンを留去する。フラスコ内に残留する黒褐色樹脂状物質を分離し、メタノール-水 (1:1) 混液で 4 回再結晶して、白色針状結晶を得た。mp 95.3°C, 1 回再結後収量 10 g, ネスラー試薬・陽性、塩化第二鉄反応・陽性。

分析値 C 61.58%, H 5.44%, N 4.80%, Cl 12.12%, 分子量 291, C₁₅H₁₆O₃NCl としての計算値 C 61.32%, H 5.49%, N 4.77%, Cl 12.07%, 分子量 294。

2.3 N-ニトロソ-N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-アニシジン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-アニシジン 3.0 g を 5% 希塩酸 100 cc に溶解し、残存する不溶解物はろ過して除く。ろ液を氷冷し 3°C 以下に保ち、かきまぜながら 10% の亜硝酸ソーダ水溶液 10 cc を除々に加えてニトロソ化を行う。氷冷下に 3 時間保った後反応溶液をエーテルで抽出し、次いで炭酸ソーダ水溶液次に水で溶液を洗浄する。後エーテルを室温で留去すると黒褐色樹脂状物質を得る。これをメタノール-水 (1:1) 混液で 4 回再結晶し、淡褐色砂状結晶を得た。mp 128.5°C, 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。

分析値 C 55.77%, H 4.68%, N 8.71%, Cl 11.20%, 分子量 331, C₁₅H₁₅O₄N₂Cl としての計算値 C 55.81%, H 4.68%

10) 船久保英一“有機化合物確認法”上巻, 昭和 28 年版, p. 13.

11) 同上, p. 759.

12) “化学実験学”反応篇 (第 2 部), p. 249.

13) M. Weiler, K. Berres, D. R. P. 510, 447 (1929).

14) H. E. Faith, J. Am. Chem. Soc. 72, 837 (1950).

%, N 8.68%, Cl 10.99%, 分子量 323.

2.4 3,4-ジヒドロ-3-(*p*-メトキシフェニル)-6-クロル-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-クロルベンジル)-*p*-アニシジン 5.0 g を 37% ホルムアルデヒド溶液 3 cc を含有するメタノール 25 cc に溶解し, 水浴上でおだやかに 35 分還流する。メタノールを室温で留去し, 2~3 日放置すると樹脂状物質を生成するから, これをメタノールから 4 回再結晶し, 白色砂状結晶を得た。mp 78.3°C, 1 回再結後収量 4.0 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。

分析値 C 62.67%, H 5.35%, N 4.62%, Cl 11.59%, 分子量 303, $C_{16}H_{16}O_3NCl$ としての計算値 C 62.84%, H 5.27%, N 4.58%, Cl 11.60%, 分子量 306.

2.5 N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-アニリン 2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノール 30 g, アニリン 30 g およびカセイカリ 0.35 g を含有するエタノール 20 cc を加え, 水浴上で 4 時間還流する。冷却後反応溶液を酢酸で中和の後水蒸気蒸留して未反応のアニリンを留去する。フラスコ内の溶液を口過して褐色樹脂状物質を分離し, これをメタノール-水 (1:1) 次いでリグロイン-ベンゼン (2:1) 混液で 3 回計 4 回再結晶し, mp 92.6°C の白色針状結晶を得た。メタノール-水混液 1 回再結後収量 4.0 g, ネスラー試薬・陽性, 塩化第二鉄反応・陽性。

分析値 C 63.75%, H 5.38%, N 5.18%, Cl 13.67%, 分子量 273, $C_{14}H_{14}O_2NCl$ としての計算値 C 63.78, H 5.35%, N 5.31%, Cl 13.45%, 分子量 264.

2.6 N-ニトロソ-N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-アニリン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-アニリン 4.0 g を 10% 希塩酸 10 cc に溶解し, 不溶物は口過して除去する。口液を 3°C 以下に氷冷し亜硝酸ソーダ 0.5 g を含む濃水溶液を徐々に加えてニトロソ化を行う。しばらく氷冷下に保った後, エーテルで抽出し, 次いでエーテルを留去して生じる樹脂状物質をメタノール-水 (1:1) 混液で 4 回再結晶し, 淡黄色針状結晶を得た。mp 105.3°C, 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。

分析値 C 57.75%, H 4.46%, N 9.64%, Cl 11.94%, 分子量 285, $C_{14}H_{13}O_3N_2Cl$ としての計算値 C 57.46%, H 4.48%, N 9.58%, Cl 12.12%, 分子量 293.

2.7 N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-クロルアニリン 2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノール 40 g, *p*-クロルアニリン 26 g (1:1 モル比) をエタノール 100 cc に溶解し, 触媒としてカセイカリ 0.1 g を加え, 水浴上で 10 時間還流する。冷却後反応溶液を酢酸で中和, 次いで水蒸気蒸留して未反応の *p*-クロルアニリンを留去する。水蒸気蒸留後直ちに残液を口過し, 溶解している 2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノールを熱水とともに除去する。残存する樹脂状物質をリグロイン-ベンゼン (1:2) 混液より 4 回再結晶し, mp 101.2°C の淡白褐色砂状結晶を得た。1 回再結後の収量 18 g, ネスラー試薬・陽性, 塩化第二鉄反応・陽性。

分析値 C 56.49%, H 4.67%, N 4.72%, Cl 23.70%, 分子量 309, $C_{14}H_{13}O_2NCl_2$ としての計算値 C 56.41%, H 4.40%, N 4.70%, Cl 23.79%, 分子量 298.

2.8 N-ニトロソ-N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-クロルアニリン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-クロルアニリン 4.0 g を 10% 希塩酸 100 cc に溶解し, 残存する不溶物は口過し除去する。口液を 3°C 以下に氷冷し, 亜硝酸ソーダ 1.5 g を含有する濃水溶液で常法によりニトロソ化を行う。反応溶液を 3 時間氷冷下に保った後エーテル抽出し, 炭酸ソーダ溶液で洗浄, 次いで水洗し, 室温にてエーテルを留去すると褐色樹脂状物質を得る。これをリグロイン-ベンゼン (1:2) 混液より再結晶し, mp 123.6°C の淡黄白色柱状結晶を得た。1 回再結後の収量 1.8 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。

分析値 C 51.50%, H 3.65%, N 8.32%, Cl 21.39%, 分子量 324, $C_{14}H_{12}O_3N_2Cl_2$ としての計算値 C 51.41%, H 3.70%, N 8.57%, Cl 21.68%, 分子量 327.

2.9 3,4-ジヒドロ-3-(*p*-クロルフェニル)-6-クロル-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-クロルベンジル)-*p*-クロルアニリン 5.0 g に 37% ホルムアルデヒド溶液 2.5 cc を含有するメタノール 30 cc を加えて, 水浴上で 1.5 時間おだやかに還流する。常温でメタノールを留去すると褐色樹脂状物質を生ずる。これをメタノールより一定の融点を得られるまで再結晶をくり返し, 白色砂状結晶を得た。mp 82.9°C, 1 回再結後の収量 4.0 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。

分析値 C 58.34%, H 4.33%, N 4.23%, Cl 22.57%, 分子量 312, $C_{16}H_{15}O_2NCl_2$ としての計算値 C 58.10%, H 4.23%, N 4.52%, Cl 22.87%, 分子量 310.

2.10 N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-ブロムアニリン 2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノール 18.9 g (0.1 mol), *p*-ブロムアニリン 17.2 g (0.1 mol) をエタノール 50 cc に溶解し, カセイカリ 0.15 g を加えて水浴上で 10 時間還流する。冷却後反応溶液を酢酸で中和し, 未反応の *p*-ブロムアニリンを水蒸気蒸留で留去する。水蒸気蒸留物を温いうちに口過し, 溶解している 2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノールを温水とともに除去する。残存する樹脂状物質をリグロイン-ベンゼン (1:1) 混液より 4 回再結晶して mp 111.8°C の淡白褐色針状結晶を得た。1 回再結晶後の収量 10 g, ネスラー試薬・陽性, 塩化第二鉄反応・陽性。

分析値 C 49.29%, H 4.05%, N 4.05%, Cl 10.26%, Br 23.13%, 分子量 339, $C_{14}H_{13}O_2NClBr$ 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.

2.11 N-ニトロソ-N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-ブロムアニリン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-ブロムアニリン 2.0 g を 10% 希塩酸 100 cc に溶解せしめ, 残存する不溶物を口過し除去する。口液を氷冷し, 2°C 以下に保つ。かきまぜながら亜硝酸ソーダ 1.0 g を含有する濃水溶液を徐々に加え, ニトロソ化を行い, 2~3 時間冷却下に保持した後エーテル抽出する。炭酸ソーダ溶液次に水で冷浄した後エーテルを室温にて留去する。得られた茶褐色樹脂状物質をベンゼンより再結晶 (4 回) し, mp 124.7°C の淡黄褐色柱状結晶を得た。1 回再結晶後の収量 1.0 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。

分析値 C 45.50%, H 3.33%, N 7.51%, Cl 9.65%, Br 21.74%, 分子量 375, $C_{14}H_{12}O_3N_2ClBr$ 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。

2.12 3,4-ジヒドロ-3-(*p*-ブロムフェニル)-6-クロル-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-クロルベンジル)-*p*-ブロムアニリン 3.0 g をメタノール 20 cc に溶解し, 37% ホルムアルデヒド溶液 1.5 cc を添加して水浴上でおだやかに 1.5 時間還流する。メタノールを室温にて留去し生成する結晶をメタノールから 4 回再結晶し, mp 99.2°C の白色針状結晶を得た。メタノール 1 回再結晶後の収量 1.0 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。分析値 C 51.02%, H 3.85%, N 4.15%, Cl 9.95%, Br 22.41%, 分子量 348, $C_{15}H_{13}O_3NClBr$ 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。

2.13 N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-トルイジン 2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノール 38 g (0.2 mol), *p*-トルイジン 21.5 g (0.2 mol) をエタノール 50 cc に溶解し, カセイカリ 0.15 g を加えて水浴上で 8 時間還流する。冷却後反応溶液を酢酸で中和を行い, 水蒸気蒸留して未反応 *p*-トルイジンを留去する。水蒸気蒸留後残液を温いうちに口過し, 溶解している 2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノールを温水中に溶解させて除去する。残存する樹脂状物質をリグロイン-ベンゼン (1:1) 混液で 4 回再結晶して mp 118.8°C の白色針状結晶を得た。1 回再結後の収量 18 g, ネスラー試薬・陽性, 塩化第二鉄反応・陽性。

分析値 C 65.05%, H 5.88%, N 5.16%, Cl 12.47%, 分子量 286, $C_{16}H_{16}O_2NCl$ としての計算値 C 64.85%, H 5.67%, N 5.05%, Cl 12.77%, 分子量 278。

2.14 N-ニトロソ-N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-トルイジン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-トルイジン 3.0 g を 5% 塩酸 100 cc 中に溶解し, 残存する不溶物は口過し除去する。口液を 3°C 以下に冷却し, 亜硝酸ソーダ 1.0 g を含有する濃水溶液を用い常法によりニトロソ化を行う。反応溶液を 2~3 時間冷却のまま保った後エーテル抽出し, 炭酸ソーダ水溶液で洗浄後水洗, エーテルを室温にて留去すると黄色樹脂状物質を得る。これをリグロイン-ベンゼン (1:1) 混液で 4 回再結晶し, mp 113.8°C の淡黄色針状結晶を得た。1 回再結晶後の収量 1.5 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。

分析値 C 58.86%, H 5.11%, N 8.88%, Cl 11.81%, 分子量 299, $C_{15}H_{15}O_3N_2Cl$ としての計算値 C 58.72%, H 4.93%, N 9.14%, Cl 11.56%, 分子量 307。

2.15 3,4-ジヒドロ-3-(*p*-トリル)-6-クロル-8-メチル-1,3,2H-ベンゾオキサジン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-トルイジン 2.0 g に 37% ホルムアルデヒド溶液 1.0 cc を含有するメタノール 20 cc を加え, 水浴上でおだやかに 1.5 時間還流する。後放冷してメタノールを室温にて留去すると結晶を生ずる。これをメタノールより 3 回再結晶し, mp 77.9°C の白色柱状結晶を得た。1 回再結晶後の収量 1.5 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。

分析値 C 66.40%, H 5.49%, N 4.98%, Cl 12.53%, 分子量 284, $C_{16}H_{16}O_2NCl$ としての計算値 C 66.31%, H 5.57%, N 4.84%, Cl 12.24%, 分子量 290。

2.16 N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-フェネチジン 2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノール 18.9 g (0.1 mol), *p*-フェネチジン 13.7 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 35 cc からなる反応溶液を水浴上で 8 時間還流する。冷却後希酢酸で中和し, 24 時間放置して析出するフェノールアルコールを分離する。次いで口液を 500 cc の熱湯中に注入し, 未反応の *p*-フェネチジンを溶解する。口過し残留する樹脂状物質をメタノール-水 (1:1) 混液で 5 回再結晶して, mp 95.2°C の白色針状結晶を得た。1 回再結晶後の収量 2.7 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, アルコール, クロロホルム, ベンゼンに可溶, リグロインに難溶, 水に不溶。

分析値 C 62.51%, H 5.95%, N 4.52%, Cl 11.52%, 分子量 311, $C_{16}H_{16}O_3NCl$ としての計算値 C 62.44%, H 5.90%, N 4.55%, Cl 11.52%, 分子量 308。

2.17 N-ニトロソ-N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-フェネチジン N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*p*-フェネチジン 2.5 g を 10% 塩酸 100 cc に溶解し, 3°C 以下に冷却する。次いで亜硝酸ソーダ 0.8 g を含有する 10 cc の水溶液をかきまぜながら加え, ニトロソ化を行う。冷蔵庫中に 24 時間放置すると結晶が析出するから口取し, これをリグロイン-ベンゼン (2:1) 混液より一定の融点になるまでくり返し再結晶 (4 回) を行い, mp 99.8°C の黄赤色針状結晶を得た。1 回再結後の収量 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, アセトン, エーテル, アルコール, 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 57.00%, H 5.16%, N 8.08%, Cl 10.28%, 分子量 335, $C_{16}H_{17}O_4N_2Cl$ としての計算値 C 57.06%, H 5.09%, N 8.32%, Cl 10.53%, 分子量 337。

2.18 3,4-ジヒドロ-3-(*p*-エトキシフェニル)-6-クロル-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-クロルベンジル)-*p*-フェネチジン 1.7 g に 37% ホルムアルデヒド溶液 1.0 cc を含有するメタノール 25 cc を加え, 水浴上で 30 分おだやかに還流する。次いで減圧でメタノールを留去の後 3 日間室温にて放置すると白色結晶を生じる。これをリグロイン-ベンゼン (3:1) 混液で 4 回再結晶して, mp 108.1°C の白色針状結晶を得た。1 回再結後の収量 1.3 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 63.71%, H 5.83%, N 4.58%, Cl 10.93%, 分子量 316, $C_{17}H_{18}O_3NCl$ としての計算値 C 63.85%, H 5.67%, N 4.38%, Cl 11.08%, 分子量 320。

2.19 N-(2-オキシ-3-メチロール-5-クロルベンジル)-*o*-アニシジン 2,6-ジメチロール-*p*-クロルフェノール 37.7 g (0.2 mol), *o*-アニシジン 24.6 g (0.2 mol), カセイカリ 0.4 g およびエタノール 40 cc からなる反応混液を水浴上で 4 時間還流する。12 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口取した後, 口液を 500 cc の熱湯中に注入し, 未反応の

o-アニシジンを熱水中に溶出させる。生成する樹脂状残留物をリグロイン-ベンゼン混液(1:1)より一定の融点を得られるまで再結晶をくり返し白色針状結晶を得た。mp 115.8°C, 1 回再結晶後の収量 5.8 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, グロホルム, エーテル, アセトンに可溶, リグロインに難溶, 水に不溶。

分析値 C 61.12%, H 5.38%, N 4.69%, Cl 11.90%, 分

子量 295, $C_{15}H_{16}O_3NCl$ としての計算値 C 61.32%, H 5.49%, N 4.77%, Cl 12.07%, 分子量 294。

(昭和 32 年 4 月, 日化第 10 年会および昭和 33 年 4 月, 日化第 11 年会にて講演)

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

昭和 34 年 5 月 2 日 印刷 昭和 34 年 5 月 5 日 発行
[定 価 200 円 (送 料 15 円)]

発行兼 東京都千代田区神田駿河台 1 の 5 岩 城 広 吉
編集人
印刷人 東京都新宿区市ケ谷本村町 27 平 尾 秀 吉
印刷所 東京都新宿区市ケ谷本村町 27 新日本印刷株式会社

発行所 東京都千代田区(神田局区内)神田駿河台 1 の 5

社 団 法 人 日 本 化 学 会

振替貯金口座 東京第 6058 番
電話 東京 二九 (29) 0637~0639