p-ジスアゾベンゼンの *o*-アルキル誘導体の合成^{*1}

(昭和40年9月9日受理)

永井 芳男・松尾 昌季^{*2}

o-位にアルキル基 (メチル, エチル, *t*-ブチル基) を有する非対称 (I) および対称 *p*-ジスアゾベンゼン誘導体 (II) の合成を試みた。

I は, *o*-アルキルアニリンを *p*-ニトロニトロソベンゼンと脱水縮合して, *o'*-アルキル-*p*-ニトロアゾベンゼン誘導体とし, これを還元して, *o'*-アルキル-*p*-アミノアゾベンゼン誘導体に変えた後, ニトロソベンゼンと脱水縮合して得た。

p-ニトロニトロソベンゼンの代りに *p*-アセチルアミノニトロソベンゼンを用い, 同様な縮合反応を行なった。

II は, *o*-アルキルアニリンを *p*-ジニトロソベンゼンと脱水縮合して得た。

各縮合反応は, アルキル基の立体障害のため著しく困難であったが, *o*-*t*-ブチルアニリンを除き, すべて縮合に成功した。

また, 反応性には次の序列があった。

先に, 著者らは, ポリオレフィン用染料を目的として *p*-ジスアゾベンゼンの *m*- および *p*-アルキル誘導体を合成し, その適性を検討してきたが¹⁻⁴⁾, 相当する *o*-アルキル誘導体についてはは合成的困難さのため未だ行っていない。

そこで, 本報では, この *o*-アルキル誘導体の合成を試み, 併せて *o*-アルキルアニリンや *p*-ニトロソベンゼン誘導体の反応性を検討した。

非対称 *p*-ジスアゾベンゼン誘導体 (VIII) は, 次の2種の過程にしたがい, 3段階の反応を経て合成した。

表1 *p*-ニトロアゾベンゼン誘導体 (IV) の収率および融点

アルキル基 (I)	収率 (%)	融点 (°C)	外 観
Me-	38.6	110.0~111.0	橙色綿状結晶
Et-	30.0	91.5~92.5	橙赤色針状結晶
<i>t</i> -Bu-	0	—	—

表2 *p*-アセチルアミノアゾベンゼン誘導体 (V) の収率および融点

アルキル基 (I)	収率 (%)	融点 (°C)	外 観
Me-	39.6	158.5~160.0	橙色綿状結晶
Et-	31.3	19.0~122.0	橙色綿状結晶
<i>t</i> -Bu-	0	—	—

^{*1} 本報を「ポリオレフィン用染料に関する研究 (第5報)」とする。

^{*2} Yoshio NAGAI, Masatoshi MATSUO 東京大学生産技術研究所: 東京都港区麻布新竜土町。

1) 永井, 松尾, 工化, 67, 88 (1964).

2) 永井, 松尾, 工化, 67, 1248 (1964).

3) 永井, 松尾, 工化, 68, 683 (1965).

4) 永井, 松尾, 工化, 68, 2282 (1965).

5) P. Ruggli, et al., *Helv. Chim. Acta* 28, 781 (1945).

6) K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4508 (1952).

表3 *p*-アミノアゾベンゼン誘導体 (VI) の収率および融点

アルキル基 (I)	還元法	脱アセチル法	融点 (°C)	外 観
Me-	65.5	62.1	164 (変色)	粉末銅状結晶
Et-	56.6	62.0	—	粉末銅状結晶

* 塩酸塩

表4 非対称 *p*-ジスアゾベンゼン誘導体 (VIII) の収率および融点

アルキル基 (VIII)	収率 (%)	融点 (°C)	外 観
Me-	58.7	103.0~104.0	橙色微針状結晶
Et-	63.3	71.5~72.5	橙色微針状結晶

まず, *o*-アルキルアニリン (I) を *p*-ニトロニトロソベンゼン (II) と酢酸中で脱水縮合して *o'*-アルキル-*p*-ニトロアゾベンゼン (IV) を得, これを結晶硫化ナトリウムで還元して, *o'*-アルキル-*p*-アミノアゾベンゼン (VI) にかえる^{5,6)}。

一方, I を *p*-アセチルアミノニトロソベンゼン (III) と酢酸中で脱水縮合して, *o'*-アルキル-*p*-アセチルアミノアゾベンゼン (V) を得, これを, 水酸化ナトリウムで加水分解して, VI にかえる⁵⁾。

ついで, この VI をニトロソベンゼン (VII) と酢酸中で脱水縮合して目的の VIII を得た。

得られた結果を表1~4に示す。

これらの反応過程の中で,

の反応は収率が非常に悪く (40% 以下), 特に *o*-*t*-ブチルアニリンは予期のように全く反応しなかった。

m- および *p*-アルキルアニリンのこの過程の収率 (定量的) を考えると, *o*-アルキルアニリンの反応性は著しく低いことがわかる。これはアミノ基が *o*-アルキル基の立体障害のために反応性を阻害されているためであると考えられる。

また, 収率から反応性は,

の順に低下していることがわかる。

Parsons ら⁷⁾ もアミノ基とニトロソ基の脱水縮合 (モノアゾベンゼンの合成) は, *o*-メチル基の立体障害のために収率が著しく低下することを指摘している。

次の $IV \rightarrow VI$ の還元反応, および $V \rightarrow VI$ の脱アセチル反応は

7) T. Parsons, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 268 (1936).

比較的好収率に進行したが、生成物Ⅵの外観や収率を比較すると、 $N \rightarrow VI$ の還元法が好ましいといえる。

なお、メチル体 (Ⅴ, R: Me-) やエチル体 (Ⅴ, R: Et-) は遊離の塩基を固体として取出すことが難しく、塩酸塩にかえた後、再結晶や元素分析を行なった。

$VI + VII \rightarrow VIII$ の最終段階の反応は、通常のアミノ・ニトロソ縮合のため、収率も良好であった。

対称 *p*-ジスアゾベンゼン誘導体 (X) は、次の過程で合成した。

すなわち、*o*-アルキルアニリン (I) を酢酸中で、*p*-ジニトロソベンゼン (K) と脱水縮合して得た^{5,6)}。

得られた結果を表5に示す。

表5 対称 *p*-ジスアゾベンゼン誘導体 (X) の収率および融点

アルキル基(X)	収率(%)	融点(°C)	外 観	
Me-	4.3	131.0~132.0	橙赤色針状結晶	新化合物
Et-	3.2	92.5~93.5	赤色微針状結晶	新化合物
<i>t</i> -Bu-	0	—	—	—

この過程は全過の中で収率が最も悪く (5% 以下)、*o*-*t*-ブチルアニリンは全く反応しなかった。

また、収率から反応性は

の順に低下した。

この低下の傾向は、前記の反応

と全く一致していることがわかる。

アルキル基の立体障害もこの順に増加してることが予想されるが、収率からは、メチル基→エチル基間には大きい差違はなく、エチル基→*t*-ブチル基間に著しい差違があるといえる。

また、アミノ・ニトロソ縮合の次の3種の反応は

収率からみると、反応性に次の序列があり、

この差はニトロソベンゼンの *p*-置換基に生じたと考えられる。

すなわち、

しかし、この序列は、縮合にあづかるニトロソ基の次の電子移動で決定される反応性 (N 原子の δ^+ の増加とともに反応性が増加する)⁸⁾ では、今のところ説明することができない。

実 験 の 部

1 *p*-ニトロアゾベンゼン誘導体 (IV) の合成

i) *o*'-メチル-*p*-ニトロアゾベンゼン *o*-トルイジン 386 mg (3.6 mmol), *p*-ニトロニトロソベンゼン (II)⁹⁾ (mp 119.0~

120.0°C) 456 mg (3.0 mmol), 氷酢酸 5 ml の混合物を油浴上で 95~100°C に2時間加熱する。後、氷酢酸を減圧で除き (約 2 ml), 一夜放置して析出した生成物をろ過する。

ついで、生成物をアルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトグラフィーで精製し、橙赤色帯の *o*'-メチル-*p*-ニトロアゾベンゼン (N, R: Me-) を分離する。

収量 279 mg, 収率 38.6%, mp 109.5~111.0°C (補正)。

エタノールで再結晶して、mp 110.0~111.0°C (補正) のものを得る。橙赤色綿状結晶。新化合物。

分析値 N 17.31%

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ としての計算値 N 17.42%

ii) *o*'-エチル-*p*-ニトロアゾベンゼン *o*-エチルアニリン¹⁰⁾ (bp 65°C/3 mmHg) 200 mg (1.5 mmol), II 228 mg (1.5 mmol), 氷酢酸 6 ml の混合物を油浴上で 100~110°C に 1.5 時間加熱する。

後、i) と同様に処理して、生成物をアルミナ-ベンゼン系のカラム・クロマトグラフィーで精製し、橙赤色帯の *o*'-エチル-*p*-ニトロアゾベンゼン (N, R: Et-) を分離する。

収量 115 mg, 収率 30.0%, mp 84.0~89.0°C (補正)。エタノールで再結晶して、mp 91.5~92.5°C (補正) のものを得る。

橙赤色針状結晶。新化合物。

分析値 N 16.29%

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ としての計算値 N 16.46%

iii) *o*'-*t*-ブチル-*p*-ニトロアゾベンゼン *o*-*t*-ブチルアニリン^{11~13)} (bp 84°C/4.5 mmHg) 300 mg (2.0 mmol), II 304 mg (2.0 mmol), 氷酢酸 5 ml の混合物を油浴上で 105~110°C に 2 時間加熱する。後、i) と同様に処理したが、アルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトグラムに橙赤系の帯が現われず、縮合は行なわれていない。

2 *p*-アセチルアミノアゾベンゼン誘導体 (V) の合成

i) *o*'-メチル-*p*-アセチルアミノアゾベンゼン *o*-トルイジン 520 mg (4.9 mmol), *p*-アセチルアミノニトロソベンゼン (III)¹⁴⁾ (mp 171~172°C) 680 mg (4.1 mmol), エタノール 2 ml, 氷酢酸 8 ml の混合物を温浴上で 85~90°C に1時間加熱する。

後、少量の水を加えて、一夜放置し、析出した生成物をろ過する。ついで、生成物をアルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトグラフィーで精製し、橙黄色帯の *o*'-メチル-*p*-アセチルアミノアゾベンゼン (V, R: Me-) を分離する。

収量 415 mg, 収率 39.6%, mp 151.5~157.0°C (補正)。

ベンゼンで再結晶して、mp 158.5~160.0°C (補正) のものを得る。橙赤色綿状結晶。新化合物。

分析値 N 16.70%

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}$ としての計算値 N 16.60%

ii) *o*'-エチル-*p*-アセチルアミノアゾベンゼン *o*-エチルア

9) E. Bamberger, et al., *Ber.*, 36, 3811 (1903).

10) E. L. Cline, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 3150 (1927).

11) J. B. Shoemsmith, et al., *J. Chem. Soc.*, 1928, 2334.

12) J. F. Norris, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1413 (1939).

13) H. J. B. Biebart, et al., *Rec. Trav. Chim.*, 71, 333 (1952).

14) J. C. Cain, *J. Chem. Soc.*, 93, 682 (1908).

8) 小方, 有機合成化学, 19, 442 (1961).

ニリン 485 mg (4.0 mmol), III 544 mg (3.3 mmol), エタノール 1 ml, 氷酢酸 4 ml の混合物を油浴上で 95~100°C に 3 時間加熱する。

後, i) と同様に処理して, 生成物をアルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトグラフィーで精製し, 橙黄色帯の *o'*-エチル-*p*-アセチルアミノアゾベンゼン (V, R: Et-) を分離する。

収量 277 mg, 収率 31.3%, mp 117.0~119.0°C (補正)。

含水エタノールで再結晶して, mp 119.0~120.0°C (補正) のものを得る。橙色綿状結晶。新化合物。

分析値 N 15.70%

$C_{16}H_{17}N_3O$ としての計算値 N 15.72%

iii) *o'*-*t*-ブチル-*p*-アセチルアミノアゾベンゼン *o*-*t*-ブチルアニリン 300 mg (2.0 mmol), III 328 mg (2.0 mmol), 氷酢酸 5 ml の混合物を油浴上で 105~110°C に 2 時間加熱する。

後, i) と同様に処理したが, アルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトグラムに黄色系の帯が現われず, 縮合は行なわれていない。

3 *p*-アミノアゾベンゼン誘導体 (VI) の合成

3.1 還元法

i) *o'*-メチル-*p*-アミノアゾベンゼン *o'*-メチル-*p*-ニトロアゾベンゼン 241 mg (1.0 mmol) を煮沸下にエタノール 20 ml にとかし, 激しくかきまぜながら, 結晶硫化ナトリウム 0.4 g (1.5 mmol) の水 3 ml 溶液と処理する。

後, 30 分間かきまぜて, 水 20 ml を加え, 一夜放置して, 生成した黄色タール状の *o'*-メチル-*p*-アミノアゾベンゼン (VI, R: Me-) をエーテル抽出する。

ついで, これにエタノール 2 ml, 塩酸 0.5 ml を加え, VII (R: Me-) の塩酸塩を得る。

塩酸塩の収量 162 mg, 収率 65.5%, mp 164°C (変色)。カッ色結晶性粉末。少量の塩酸を含むエタノールで再結晶して, 粉末銅状の結晶を得る。新化合物。

分析値 N 16.88%

$C_{13}H_{14}N_3Cl$ としての計算値 N 16.96%

ii) *o'*-エチル-*p*-アミノアゾベンゼン *o'*-エチル-*p*-ニトロアゾベンゼン 255 mg (1.0 mmol) を煮沸下にエタノール 10 ml にとかし, 激しくかきまぜながら, 結晶硫化ナトリウム 0.4 g (1.5 mmol) の水 5 ml 溶液と処理する。

後, i) と同様に処理して, 黄色タール状の *o'*-エチル-*p*-アミノアゾベンゼン (VI, R: Et-) を得, 塩酸と処理して塩酸塩を得る。

塩酸塩の収量 148 mg, 収率 56.6%, mp (昇温とともに黒変)。カッ色結晶性粉末。少量の塩酸を含むエタノールで再結晶して, 粉末銅状の結晶を得る。新化合物。

分析値 N 16.01%

$C_{14}H_{16}N_3Cl$ としての計算値 N 16.05%

3.2 脱アセチル法

i) *o'*-メチル-*p*-アミノアゾベンゼン *o'*-メチル-*p*-アセチルアミノアゾベンゼン 440 mg (1.7 mmol), エタノール 5 ml, 50% 水酸化ナトリウム水溶液 2.8 ml の混合物を温浴上で 85~90°C に 2.5 時間加熱する。

後, 反応液に水 15 ml を加え, 生成した赤カッ色タール状の *o'*-メチル-*p*-アミノアゾベンゼン (VI, R: Me-) をエーテル抽

出する。

ついで, これに, エタノール 2 ml, 塩酸 0.5 ml を加え, VI (R: Me-) の塩酸塩を得る。

塩酸塩の収量 268 mg, 収率 62.1%, mp 164°C (変色)。カッ色結晶性粉末。少量の塩酸を含むエタノールで再結晶して, 粉末銅状の結晶を得る。

分析値 N 16.80%

$C_{13}H_{14}N_3Cl$ としての計算値 N 16.96%

ii) *o'*-エチル-*p*-アミノアゾベンゼン *o'*-エチル-*p*-アセチルアミノアゾベンゼン 267 mg (1.0 mmol), エタノール 5 ml, 50% 水酸化ナトリウム水溶液 1.6 ml の混合物を温浴上で 85~90°C に 2.5 時間加熱する。

後, i) と同様に処理して, 赤カッ色タール状の *o'*-エチル-*p*-アミノアゾベンゼン (VI, R: Et-) を得, 塩酸と処理して塩酸塩を得る。

塩酸塩の収量 162 mg, 収率 62.0%, mp (昇温とともに黒変)。カッ色結晶性粉末。少量の塩酸を含むエタノールで再結晶して, 粉末銅状の結晶を得る。

分析値 N 15.96%

$C_{14}H_{16}N_3Cl$ としての計算値 N 16.05%

4 非対称 *p*-ジスアゾベンゼン誘導体 (VIII) の合成

i) *o*-メチル-*p*-ジスアゾベンゼン *o'*-メチル-*p*-アミノアゾベンゼン・塩酸塩 248 mg (1.0 mmol) を水-エタノール混合液 (1:1) 10 ml に温めて溶解し, 炭酸ナトリウムを加えて分解する。

生じた *o'*-メチル-*p*-アミノアゾベンゼンをエーテル抽出し, エーテル留去後, ニトロソベンゼン (VII)¹⁵⁾ (mp 67~68°C) 107 mg (1.0 mmol), エタノール 2 ml, 酢酸 10 ml を加えて, 温浴上で 85~90°C に 1 時間加熱する。

後, 減圧で溶剤を除き (約 5 ml), 一夜放置して析出した結晶をろ過する。茶カッ色結晶性粉末の *o*-メチル-*p*-ジスアゾベンゼン (VIII, R: Me-) を得る。

収量 177 mg, 収率 58.7%, mp 94.0~100.0°C (補正)。

アルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトグラフィーで精製後, エタノールで再結晶して, mp 103.0~104.0 (補正) のものを得る。橙色微針状結晶。新化合物。

分析値*3 C 75.95%, H 5.37%

$C_{19}H_{16}N_4$ としての計算値 C 75.98%, H 5.37%

ii) *o*-エチル-*p*-ジスアゾベンゼン *o'*-エチル-*p*-アミノアゾベンゼン・塩酸塩 262 mg (1.0 mmol) を i) と同様に処理してアミノ体にし, VII 107 mg (1.0 mmol), エタノール 2 ml, 酢酸 10 ml を加えて, 温浴上で 85~90°C に 1 時間加熱する。

後, i) と同様に処理して, 茶カッ色結晶性粉末の *o*-エチル-*p*-ジスアゾベンゼン (VIII, R: Et-) を得る。

収量 199 mg, 収率 63.3%, mp 71.0~72.0°C (補正)。

アルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトグラフィーで精製後, エタノールで再結晶して, mp 71.5~72.5°C (補正) のものを得る。橙色微針状結晶。新化合物。

分析値 C 76.37%, H 5.70%

15) "Org. Syn. Vol. 25" (1945), p. 80.

*3 C, H 分析は 東京大学応用微生物研究所 元素分析室 にお願 いた。

$C_{20}H_{18}N_4$ としての計算値 C 76.41%, H 5.77%

5 対称 *p*-ジスアゾベンゼン誘導体 (X) の合成

i) *o,o'*-ジメチル-*p*-ジスアゾベンゼン *o*-トルイジン 772 mg (7.2 mmol), *p*-ジニトロベンゼン (K)¹⁶⁾ 408 mg (3.0 mmol), 氷酢酸 6 ml の混合物を油浴上で 95~100°C に 2 時間加熱する。

後、熱口過して未反応の K を除き、一夜放置して析出した生成物を口過する。

ついで、生成物をアルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトグラフィーで精製し、橙色帯の *o,o'*-ジメチル-*p*-ジスアゾベンゼン (X, R: Me-) を分離する。

収量 41.0 mg, 収率 4.3%, mp 129.5~130.5°C (補正)。

エタノールで再結晶して、mp 131.0~132.0°C (補正) のものを得る。橙赤色針状結晶。新化合物。

分 析 値 C 76.35%, H 5.71%

$C_{20}H_{18}N_4$ としての計算値 C 76.41%, H 5.77%

ii) *o,o'*-ジエチル-*p*-ジスアゾベンゼン *o*-エチルアニリン

16) P. Ruggli, et al., *Helv. Chim. Acta*, 27, 1371 (1944).

303 mg (2.5 mmol), K 169 mg (1.2 mmol), 氷酢酸 6 ml の混合物を油浴上で 100~110°C に 2 時間加熱する。

後、i) と同様に処理して、生成物をアルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトグラフィーで精製し、橙色帯の *o,o'*-ジエチル-*p*-ジスアゾベンゼン (X, R: Et-) を分離する。

収量 13.5 mg, 収率 1.6%, mp 79.0~84.0°C (補正)。

氷酢酸で、再結晶して、mp 92.5~93.5°C (補正) のものを得る。赤色微針状結晶。新化合物。

分 析 値 C 77.10%, H 6.51%

$C_{22}H_{22}N_4$ としての計算値 C 77.16%, H 6.48%

iii) *o,o'*-ジ-*t*-ブチル-*p*-ジスアゾベンゼン *o*-*t*-ブチルアニリン 300 mg (2.0 mmol), K 136 mg (1.0 mmol), 氷酢酸 6 ml の混合物を油浴上で 105~110°C に 2 時間加熱する。

後、i) と同様に処理したが、アルミナ-ベンゼン系のカラムクロマトグラムに橙色系の帯が現われず、縮合は行なわれていない。

この研究の遂行に当たり、協力を頂いた後藤信行助教授ならびに実験の一部を担当した綾部好雄氏に深謝する。

フェロセニル基を有するモノアゾ染料^{*1}

(昭和 40 年 8 月 9 日 受理)

木村光雄・福井真弥・黒木宣彦・小西謙三^{*2}

フェロセンが芳香族ジアゾニウム塩によって容易にアリール化されることに着目し、フェロセニル基を有するモノアゾ染料としてアリールアゾ基を有するアリールフェロセン類を合成し、アミラン (6-ナイロン)、カシミロン F、ビニロン、絹などの繊維を染色し、その染色性、色調、堅牢度を検討した。まずアゾ化合物 4- (または 3-) $R-C_6H_4N=NC_{10}H_6NH_2-4'$ [(I) $R=4-COOH$, (II) $R=3-COOH$, (III) $R=4-NO_2$, (IV) $R=4-SO_2NH_2$] を合成し、これらをさらにニトロシル硫酸法によってジアゾ化し窒素気流中で濃硫酸に溶かしたフェロセンと反応せしめアリールフェロセンを合成した (収率 40~50%)。この際ジアリール化物と思われるものが少量副生した (収率 5~10%)。これらは活性アルミナカラムクロマトグラフィーにより分離した。染色は中性染浴から分散染色法によって行なったが、染色布の色調はカシミロン F においてはいずれも赤紫色系であり、その他の繊維においてはだいたい赤色または紫色系であった。染色性はいずれも良好であり、特にカシミロン F に対してすぐれた結果を示すものが多かった。これはアリール化によってフェロセン環中の Fe がカチオン化されるため、これがカシミロン F 繊維への染色に寄与しているのであろうと思われる。堅牢度試験結果は、カシミロン F における場合が最もすぐれ、いずれも日光 5~6 級、洗たく (変退色、汚染共) 4~5 級、摩擦 4~5 級であった。その他の繊維においては $COOH$ 基を有する染料の場合の洗たく堅牢度が悪かった他はカシミロン F 繊維に対する場合より若干劣る程度であった。

1 緒 言

1951 年 Kealy ら¹⁾ および Miller ら²⁾ によって発見されたフェロセンは、その特異な構造と芳香族性の故に各方面に研究が進められている。しかしながらフェロセン誘導体を合成繊維用染料として用いる試みは未だ一、二の例を見るのみである³⁾。

*1 本報を「金属錯塩染料に関する研究 (第 10 報)」とする。前報は木村、醍醐、黒木、小西、工化、68, 1815 (1965)。

*2 Mitsuo KIMURA, Shinya FUKUI, Nobuhiko KUROKI, Kenzo KONISHI 大阪府立大学工学部：堺市百舌鳥梅町。

1) T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, 168, 1039 (1951)。

2) S. A. Miller, et al., *J. Chem. Soc.*, 1952, 632。

3) たとえば、I. K. Ushenk, et al., *J. General Chem. U. S. S. R.*, 33, 785 (1963)。

著者らは、フェロセンが芳香族のジアゾニウム塩と容易に縮合し、アリールフェロセンを生ずる⁴⁾ ことに着目し、二、三のアゾアリールフェロセンを合成し、モノアゾ染料としてアミラン (6-ナイロン)、カシミロン F、ビニロン、絹などの繊維を中性染浴から分散染色し、その染色性、堅牢度などを調べることにによってその染料としての適用性を検討した。

2 方法および結果

フェロセンの合成法には種々の方法があるが、著者らは *Organic Syntheses* 記載の方法⁵⁾ に従って次式によって合成した。

4) たとえば、V. Weinmyanov, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3012 (1955); G. D. Broadhead, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* 1955, 367 など。

5) "Organic Syntheses" 36, 34 (1956)。