dl-threo-1-p-Nitrophenyl-2-acetylaminopropane-1,3-diol (X) (IX) の物質 1 g を 3 cc の水に溶解し, アンモニアアルカリ性にすると淡黄色針状結晶を析出. CH_3OH -石油エーテルから再結晶. 収量 0.7 g (理論の 79%). mp 166~167°. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_2$ 計算量 C 51.96, H 5.51, N 11.0, 実験値 C 51.72, H 5.15, N 11.11. 此処に得た結晶は *dl-threo-1-p-nitrophenol-2-aminopropane-1,3-diol* をアセチル化して得たもの⁵⁾と混融し融点の降下を認めず.

dl-threo-1-p-Nitrophenyl-2-aminopropane-1,3-diol (XI) (X) の物質 5 g を 5% HCl 50 cc と共に 2 時間水浴 (100°) に加熱し粉炭で処理し, 水で冷却しながら苛性ソーダアルカリ性とする. 直ちに結晶が析出. 収量 3.6 g (理論の 87.4%). mp 143° (CH_3OH).

D(-)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-aminopropane-1,3-diol d-tartrate D-酒石酸 6 g (0.7 mol) を水 50 cc に溶解し温時 (XI) 5 g (0.47 mol) を少量ずつ溶解し一夜放置. 析出せる結晶は吸引濾過し 4.5 g を得. この結晶は 50% CH_3OH 或は 40% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ より再結晶して 3.5 g を得. mp 198° (decomp). $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{N}_2$ 計算値 C 43.10, H 4.9, N 7.7, 実験値 C 42.9, H 4.9, N 7.2.

L(+)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-aminopropane-1,3-diol d-tartrate D-塩基の酒石酸塩を分別した母液を水で稀釈しアンモニアアルカリ性にするると粗製 L 塩基が得られるが, これを精製する為に粗製 L 塩基 5 g を 6 g の酒石酸の 50 cc 水溶液に溶解し冷蔵庫に一夜放置する. 析出せる結晶を分別する. 収量 7 g. 母液を濃縮して更に 1.5 g を得る. 再結晶を合せて 80 cc の CH_3OH に熱時溶解し, 不溶解分を除く. 一夜放置後析出せる結晶を濾過し 4.3 g を得. mp 160~162°. 更に CH_3OH から再結晶して mp 163° の柱状品を得. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{N}_2$ 計算値 C 43.10, H 4.9, N 7.7, 実験値 C 42.27, H 4.97, N 7.24.

D(-)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-aminopropane-1,3-diol (XI) 上記酒石酸塩 10 g を水 50 cc と混合しアンモニアアルカリ性とする. 直ちに白色鱗片状結晶を得. mp 162~163°, 収量 5.4 g (理論の 93%). メタノールより再結晶, mp 164°, $[\alpha]_D^{25}$: -23° ($c=1.58\%$ in CH_3OH). $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ 計算値 C 50.9, H 5.7, N 13.2, 実験値 C 50.6, H 5.6, N 13.0.

L(+)-threo-1-p-Nitrophenyl-2-aminopropane-1,3-diol L 塩基の酒石酸塩を上記と同様に処理して, mp 164° の塩基を得. $[\alpha]_D^{25}$: +25.59° ($c=1.37\%$ in CH_3OH).

Chloramphenicol (XII) D(-)-塩基と $\text{CHCl}_2\text{COOCH}_3$ とから文献⁵⁾記載の方法に依り mp 150° の結晶を得. バークデビス社の結晶と混融し融点降下せず.

三共株式会社高峰研究所

Summary

Chloramphenicol was obtained by using the monochloro compound (III) as the starting material, which was prepared from a mixture of *threo*- (IIa) and *erythro* compound (IIb) in the previous experiment⁴⁾.

(Received December 20, 1952)

89. 萩庭丈寿, 村越 勇: ジアゾ化合物の反応 (第2報¹⁾)

ナフトールエーテル類とジアゾ化合物との反応

Joju Haginiwa and Isamu Murakoshi: Reactions of Diazonium Compounds. II.

Reaction of Naphthol Ethers and Diazonium Compound.

(Pharmaceutical Institute, Chiba University*)

著者等は前報に於てフェノールアルキルエーテル類がジアゾ化合物と連結する際は大部分のアルキル基の消失すること及びその消失はアゾ基の結合するパラ位のエーテルに起ることを明らかにした¹⁾. 引きつづきナフトールエーテル類についてこの種の反応を検討した処, そのアルキルエーテル類に於ては何れもアルキル基を殆んど完全に消失しナフトールのアゾ化合物を生成する. 即ち β -ナフトールのメチル, エチル及びブチルエーテルに 2,5-ジニトロアニリンより製したジアゾニウム硫酸塩を氷酢酸を溶媒として反応せしめると, すべて殆んど定量的収量を以て β -ナフトールの 1-アゾ化合物を得る. α -ナフトールのメチルエーテルに於いても好収量を以て色

* Inohana, Chiba.

1) 第1報: 本誌: 71, 1460 (1951).

素を生成しその約 86%は α -ナフトールの 4-アゾ化合物で極少量 (約 0.8%) のアゾ化合物及び若干の組成不明の着色物質を生ずる。即ち此等の主反応は次式の通りである。

ナフトール類のフェニルエーテルに対しジアゾ化合物を作用させると同様にアゾ化合物を得るが、其収量はアルキルエーテルの場合に比し少い。此の際にもエーテルの分裂が起りナフトール及びフェノールのアゾ化合物を得るがその比率は Table I の如くである。ジアゾ塩はすべて 2,4-ジニトロジアゾニウム硫酸塩で反応溶媒には氷酢酸を用いエーテルを約 10% 過剰に用いた。

Table I

原 料 エ ー テ ル	ア ズ 化 合 物 の 組 成		
α -ナフチルフェニル エーテル	α -ナフトールの 4-アゾ 化合物 74.2%	フェノールの 4-アゾ化 合物 16.1%	フェニルエーテルのナフ タリン-4-アゾ化合物 6.6%
β -ナフチルフェニル エーテル	β -ナフトールの 1-アゾ 化合物 78%	フェノールの 4-アゾ化 合物 22%	

上表で見ると α 及び β -ナフチルフェニルエーテルより得られるアゾ化合物は夫々 α 及び β -ナフトールよりのアゾ化合物を主とするがフェノールのアゾ化合物との比を見ると α -ナフチルフェニルエーテルの方が β の夫れよりナフタリン核に結合したアゾ化合物が多いこと及び α -ナフチルエーテルに於いてはエーテルを分裂せぬアゾ化合物も得られることが分る。

α , β -ジナフチルエーテルにジアゾ化合物を作用させるとエーテルの分裂せぬアゾ化合物が主で比較的少量の α 及び β -ナフトールのアゾ化合物を得るが、此等の割合は Table II の如くである。反応条件はフェニルエーテルの場合と同様である。

Table II

原 料 エ ー テ ル	ア ズ 化 合 物 の 組 成		
α , β -ジナフチル エーテル	α -ナフトールの 4-アゾ 化合物 17%	β -ナフトールの 1-アゾ 化合物 12%	α , β -ジナフチルエー テルのアゾ化合物 71%

α , β -ジナフチルエーテルのアゾ化合物は其のアゾ基の結合している位置は目下確実でない。

以上の実験結果から見るとナフトール類のフェニルエーテル及び α , β -ジナフチルエーテルがジアゾ化合物と反応してエーテルを分裂してアゾ化合物を生ずる場合、得られるアゾ化合物の割合は α -ナフトール > β -ナフトール > フェノールの夫々アゾ化合物の順に低下し此等フェノール類の連結能力の順序と一致していることが分る。

本研究は昭和 27 年度文部省科学研究助成費によつた。深く感謝する。

実 験 の 部

2,4-ジニトロベンゾールジアゾニウム硫酸塩 2,4-ジニトロアニリン、硫酸及び亜硝酸アミルより、Knoevenagel 法に従い固形のジアゾニウム硫酸塩を製する。以下単にジアゾ塩と称する。

α -ナフトールメチルエーテルとジアゾ塩との反応 該エーテル 3.10 g を氷酢酸 30 cc に溶解し 3.7 g のジニトロアニリンより製した上記ジアゾ塩を 10° 以下で攪拌しつつ加える。1 時間この温度に保ち攪拌を続けると最初生じた青緑色の物質は赤橙色に変ずる。1 昼夜放置後氷水に注ぎ析出する色素を集める。色素の総量 5.90 g。之をベンゾールを溶媒とし活性アルミナクロマトグラフを行うと難吸着性の色素として α -ナフトール-2-アゾ化合物 (Zp 255~260°, 赤橙色針状) を得。その量 0.048 g。易吸着性色素として α -ナフトール-4-アゾ化合物 (Zp 278~280°, 暗赤色針状) を得。その量は 5.10 g である。この外約 0.7 g の暗緑色物質あり。

β -ナフトールアルキルエーテル類とジアゾ塩との反応 β -ナフトールメチル、エチル及び プチルエーテルを 10 倍量の氷酢酸に溶解し 10° 以下にて当量より極く僅かに少いジアゾ塩を加え攪拌する。此際も最初暗緑色の中間体を生じ漸次赤色となる。1 昼夜後氷水に注ぎ色素を取る。全部 β -ナフトール-1-アゾ化合物 (Zp > 270°, 橙赤色針状) に一致する。収量は何れも殆んど定量的である。

α -ナフチルフェニルエーテルとジアゾ塩との反応 前記エーテル 0.30 g とジニトロアニリン 0.2 g より得たジアゾ塩とを氷酢酸を溶媒として反応せしめ色素を集める (0.31 g). ベンゾール溶媒で活性アルミナクロマトグラフを行うと最も難吸着性の色素として α -ナフチルフェニルエーテルのナフタリン-4-アゾ化合物 (Fp 210~213°, 赤褐色²⁾), 次いで α -ナフトールの 4-アゾ化合物, 最後にフェノールの 4-アゾ化合物 (Fp 184~185°) を得る. 此等の吸着能力には大なる差異があり中間混合物を殆んど認めない. 収量は夫々 0.02 g, 0.23 g, 0.05 g である. 尚フェノールのアゾ化合物はエーテルに可溶で他は極めて難溶であるから之を利用して分離可能である.

β -ナフチルフェニルエーテルとジアゾ塩との反応 前記エーテル 4.70 g とジニトロアニリン 4 g より得たジアゾ塩を反応せしめるとアゾ化合物 1.73 g を得. エーテル可溶のフェノールの 4-アゾ化合物 (0.38 g) とエーテル不溶の β -ナフトール 1-アゾ化合物 (1.35 g) に分離する. 次に念の為両者の色素を夫々クロマトグラフ処理したが他のアゾ化合物を得ない.

α, β -ジナフチルエーテルとジアゾ塩との反応 ジニトロアニリンより製したジアゾ塩を 2.70 g のジナフチルエーテルの氷酢酸溶液 (10%) に加え 1 昼夜放置してアゾ化合物を生成せしむ. アゾ化合物の収量 3.20 g.

上に得たアゾ化合物をベンゾールに溶解し活性アルミナを用いクロマトグラフを行うと先ず難吸着性の赤色の色素 (Zp 234~235°) が出る. 収量 2.28 g. 之はジナフチルエーテルのアゾ化合物の組成を有する. $C_{26}H_{16}O_5N_4$ 計算値 C 67.23, H 3.44, 実験値 C 67.31, H 3.34. 次に β -ナフトールのアゾ化合物 (0.38 g), 最後に α -ナフトールのアゾ化合物 (0.53 g) が明確に分離されて出る.

千葉大学薬学部

Summary

Alkyl ethers of α - and β -naphthols undergo coupling with diazonium compound obtained from 2,4-dinitroaniline and form corresponding azo compounds of naphthols in approximately quantitative yields. Application of the foregoing diazonium compound to the phenyl ether of naphthols results in the formation of the azo compounds of α - and β -naphthols and of phenol, the formation rate decreasing in the order of α -naphthol, β -naphthol, and phenol. In the case of the phenyl ether of α -naphthol, a compound formed without the cleavage of ether linkage, i.e. 4-azo compound, is also formed. Application of the said diazonium compound to α, β -dinaphthyl ether results in the chief formation of azo compound formed by coupling without cleavage of the ether linkage, followed with 4-azo compound of α -naphthol, and a small amount of the azo compound of β -naphthol.

(Received December 20, 1952)

2) K. H. Meyer: Ber. 47, 1750 (1914).