(13) **2,4-Dinitro-4'-methyldiphenyl ether の hydrazinolysis** 2,4-dinitro-4'-methyldiphenyl ether⁹⁾ 1 g に 80% hydrazine hydrate 0.6 g 及びエタノール 5 cc を加えて水浴上に 30 分間加温して (II) と同様に処理して 2,4-dinitrophenyl hydrazine 0.5 g 及び 1-hydroxy-6-nitrobenzotriazole 0.08 g を得.

(14) **2,4-Dinitro-4'-carboxylic acid の hydrazinolysis** 2,4-dinitro-4'-methyldiphenyl ether を pyridine 中にて KMnO_4 にて酸化し対応する酸 mp 245~248° 黄色針状晶を得. この酸 1 g, 80% hydrazine hydrate 0.5 g, エタノール 3 cc を (II) と同様反応処理して 2,4-dinitrophenyl hydrazine 0.57 g 及び 1-hydroxy-6-nitrobenzotriazole 0.02 g を得. 水溶液の層を酸性として *p*-hydroxybenzoic acid mp 214~215° を得.

京都大学医学部薬学科

Summary

3-Nitrodiphenyl ether derivatives do not undergo cleavage of the ether-bond oxygen by hydrazine hydrate, irrespective of the kinds of the substituent present in the benzene ring not possessing the nitro group or of the position of such a substituent, and only the reduction of the nitro group occurs, forming the corresponding 3-aminodiphenyl ether derivatives. 2,4-Dinitrodiphenyl ether derivatives (VI) undergo cleavage' by hydrazine hydrate and afford 2,4-dinitrophenylhydrazine (VII), and a small amount of 1-hydroxy-6-nitrobenzotriazole (VIIa) formed by the dehydration of (VII) and *p*-hydroxybenzene derivative (VIII).

(Received December 24, 1954)

123. 井川健二: Diphenyl Ether を基核とする Acid Hydrazide 誘導体の合成研究 (第 6 報)

Kenji Ikawa: Syntheses of Acid Hydrazide Derivatives Containing
Diphenyl Ether Nucleus. VI.

(Pharmaceutical Institute, Medical Faculty, University of Kyoto)

著者はすでに 3 種の carboxyl 基の置換位置を異にする methyl 3-nitrodiphenyl ether-carboxylate (I) に常圧で hydrazine hydrate を作用せしめると, 対応するニトロ基を有する acid hydrazide 誘導体を生成¹⁾し, 一方

同一反応を加圧で行うと同時にニトロ基も還元されて対応するアミノ化合物即ち 3-aminodiphenyl ethercarboxylic acid hydrazide (II) が得られることを報告²⁾した. 今回は上述の化合物とは別に amino 基の置換位置を異にする 3 種の文献未記載の 2-amino 化合物 (III), (IV), 及び (V) を合成した.

methyl 2-nitrodiphenyl ether-carboxylate に hydrazine hydrate を作用せしむる時はすでに報告したよう

1) 富田, 井川: 本誌 74, 1065 (1954).

2) 井川: 本誌 75, 457 (1955).

に容易に hydrazinolysis を起してエーテル結合の開裂を来すため、上記の 3-amino 化合物を合成したような方法を経由する合成法は適用出来ない。そこで合成は下記の方法によつた。即ち methyl 2-nitrodiphenyl ether-carboxylate を酢酸エステル溶媒でパラジウム炭を触媒として接触還元する時は好収量で対応する amino 化合物が得られる。次いでこれをエタノールを溶媒として hydrazine hydrate を加えて常圧にて水浴上に加熱する時は対応する目的の 2-aminodiphenyl ether-carboxylic acid hydrazide (III), (IV), 及び (V) を結晶として得られる。

なおこれまで著者が合成した多種類の diphenyl ether を基核とする acid hydrazide 誘導体について抗菌作用が試験されたが、その結果は別の機会に報告する。

実 験 の 部**

Methyl 2-aminodiphenyl ether-2'-carboxylate methyl 2-nitrodiphenyl ether-2'-carboxylate³⁾ (mp 49~50°) 2 g を酢エス 20 cc に溶解せる液に新しく製したパラジウム炭を加え接触還元を行い、後酢エスを留去後、残留物を減圧蒸留。bp_{0.3} 151~153° 無色油状物質。収量 1.3 g $C_{14}H_{13}O_3N$ 計算値 N 5.76, 実験値 N 5.79.

2-Aminodiphenyl ether-2'-carboxylic acid hydrazide(III) 上記エステル 1 g に 80% hydrazine hydrate 0.4 g, エタノール 3 cc を加え水浴上に 3 時間微かに沸騰せしめた後、冷後放置し析出せる結晶を濾取。エタノールより再結晶。収量 0.75 g. mp 121~122° 無色針状晶。 $C_{13}H_{13}O_2N_3$ 計算値 N 17.28, 実験値 N 17.57.

Methyl 2-aminodiphenyl ether-3'-carboxylate methyl 2-nitrodiphenyl ether-3'-carboxylate³⁾ (mp 116~117°) 2 g を酢エス 20 cc に溶解せしめ新しく製したパラジウム炭を加えて接触還元を行い、後酢エスを留去し残留物を減圧蒸留。bp_{0.2} 155~157° 無色油状物質。収率 78.5% $C_{14}H_{13}O_3N$ 計算値 N 5.76, 実験値 N 5.81.

2-Aminodiphenyl ether-3'-carboxylic acid hydrazide (IV) 上記エステルを用いて (III) と同様反応処理。mp 165~166° 無色針状晶。収率 76.8% $C_{13}H_{13}O_2N_3$ 計算値 C 64.19, H 5.35, N 17.28, 実験値 C 63.97, H 5.40, N 17.51.

Methyl 2-aminodiphenyl ether-4'-carboxylate methyl 2-nitrodiphenyl ether-4'-carboxylate³⁾ (mp 86~87°) 2 g を酢エス 30 cc に溶解せしめ新しく製したパラジウム炭を加えて接触還元を行つて後酢エスを留去後、減圧蒸留。mp 85~86° 白色針状晶 収率 82% $C_{14}H_{13}O_3N$ 計算値 N 5.76, 実験値 N 5.85.

2-Aminodiphenyl ether-4'-carboxylic acid hydrazide (V) 上記エステルを用い (III) と同様反応処理, mp 137~138° 無色柱状晶。収率 84% $C_{13}H_{13}O_2N_3$ 計算値 C 64.19, H 5.35, N 17.28, 実験値 C 64.10, H 5.54, N 17.33.

京都大学医学部薬学科

Summary

Three kinds of new diphenyl ether-carboxylic acid hydrazide derivatives possessing an amino group in the *ortho*-position, not described in any literature as yet, were prepared. They are 2-aminodiphenyl ether-2'-carboxylic acid hydrazide (III), -3'-carboxylic acid hydrazide (IV), and -4'-carboxylic acid hydrazide (V).

(Received December 24, 1954)

***) mp はすべて未補正。元素分析は塩野義製薬株式会社研究所 家城、宮原、森田氏の施行せられたものでここに記して謝意を表する。

3) 富田、井川: 本誌 75, 449 (1955).