報

文

義酸ニッケルよりえられるニッケルを 触媒とする加圧水素添加の研究 (第8報)

Hydrogenation of Organic Compounds by the
Nickel Catalyst obtained from Nickel Formate (VIII)

ヒドラゾ、アゾ、イソシアノおよびアジノ化合物の水素添加

Hydrogenation of Hydrazo, Azo, Isocyano and Azino Compounds

笹

力*

Tsutomu Sasa

要旨 第一報でえたニッケル触媒を用いてヒドラゾベンゼン、アゾベンゼン、4-エトキシアゾベンゼン-4'-スルホン-(*p*-スルホンジメチルアミド)-アニリド、アゾベンゼン-4,4'-ジスルホン-(*p*-スルホンジメチルアミド)-アニリド、アゾベンゼン-4,4'-ジスルホン-(*p*-スルホンアミド)-アニリド、オレンジII、ベンザルアニリンおよびベンザルダジンの水素添加を行った。いずれもよく水素を吸収して相当するアミンをえた。

第1報でえたニッケル触媒を用いてヒドラゾ、アゾ、イソシアノおよびアジノ基の水素添加を試みた。

ヒドラゾ化合物としてヒドラゾベンゼン、アゾ化合物としてアゾベンゼン、4-エトキシアゾベンゼン-4'-スルホン-(*p*-スルホンジメチルアミド)-アニリド (I), アゾベンゼン-4,4'-ジスルホン-(*p*-スルホンジメチルアミド)-アニリド (II), アゾベンゼン-4,4'-ジスルホン-(*p*-スルホンアミド)-アニリド (III) およびオレンジII (IV)

スルホンアミド)-アニリド (III) およびオレンジII (IV)

第1表

化合物	原料 (g)	触媒 (g)	溶剤 (g)	反応条件			生成物・理論収率(%)
				最高圧 (atm)	最高温度 (°C)	時間 (min)	
ヒドラゾベンゼン	18	1.55	メタノール50	18	50	60	78 アニリン
アゾベンゼン	25	"	エタノール60	28	70	60	80 アニリン
化合物 I	20	"	エタノール70	18	80	80	{ 87 4-アミノベンゼンスルホン-(<i>p</i> -スルホンジメチルアミド)-アニリド ^{a)} 76 <i>p</i> -フェネチジン ^{b)}
" II	3.4	"	エタノール60	21	105	110	78 4-アミノベンゼンスルホン-(<i>p</i> -スルホンジメチルアミド)-アニリド
" III	5.9	"	エタノール60	27	130	120	39 4-アミノベンゼンスルホン-(<i>p</i> -スルホンアミド)-アニリド
" IV	15	"	水 80	18.5	90	50	{ 89 スルファニル酸 ^{c)} 32 1-アミノ-2-ナフトール ^{d)}
ベンザルアニリン	30	"	エタノール50	30	60	50	84 ベンジルアニリン
ベンザルダジン	30	"	エタノール50	24	95	170	{ 51 ベンジルアミン 30 ジベンジルアミン

a) 塩酸塩として単離

b) フェネチンとして単離

c) 遊離酸として単離

d) N,N,α-トリアセチル誘導体として単離

イソシアノ化合物としてベンザルアニリン、アジノ化合物としてベンザルダジンについて水添を行った。

ほとんどすべての場合水素吸収は初圧 15~20 atm で室温からはじまり、反応温度 70~100°C で短時間に反応が終つて理論収率 70~80% で相当するアミンをえた。ただし III 化合物の還元においてはタールを副生し、IV 化合物においては生成物の 1 成分である 1-アミノ-2-ナフトールの触媒との分離が困難であつたためそれぞれ収率が低下した。

ベンザルダジンの場合に第 1 級アミンの外に第 2 級アミンを生成した。これは Adkins¹⁾ らがニッケル珪藻土触媒で水添した際にも認められたものである。

なお化合物 I~IV の接触還元についてはこれまで報告されていない。結果を第 1 表に示す。

実験の部

使用水素およびオートクレーブは前報記載のとおりである。アゾベンゼンおよびベンザルダジンは恒圧法、他は非恒圧法によつて反応させた。

(1) ヒドラゾベンゼン

原料：mp 123~125°C 生成物を濃縮し氷冷下に塩酸性にして不溶物を濾別、濾液を乾固すれば mp 194~195°C のアニリン塩酸塩 19.7 g をうる。mp 197°C のアニリン塩酸塩標品と混融して融点降下しない。

(2) アゾベンゼン

原料：mp 65~67°C 生成物はほとんど無色である。蒸留して bp 100~175°C 留分 0.6 g, bp 175~181°C 留分 18.5 g および残渣 1.3 g をえた。いずれも塩酸に完全に溶解する。主留分の塩酸塩は mp 195~196°C で mp 197°C のアニリン塩酸塩標品と混融して融点降下しない。

(3) 4-エトキシアゾベンゼン-4'-スルホン-(p-スルホンジメチルアミド)-アニリド (化合物 I)

原料：mp 214~215°C。吸収開始 61°C。白色結晶の析出した内容物をエタノール 240 cc で洗いだし氷冷、濾過して触媒と結晶との混合物および濾液 A を分離した。触媒と結晶との混合物をエタノール 200 cc と加熱、濾過して触媒を分け、濾液を冷却して mp 191~192°C の微褐色物質 6.2 g および濾液 B をえた。微褐色物質をア

ルコールから再結晶すれば mp 192~193°C の 4-アミノベンゼンスルホン-(p-スルホンジメチルアミド)-アニリド (V) の白色結晶をうる。

分析値 N. 11.84%

計算値 (C₁₄H₁₇O₄N₃S₂) N. 11.58%

濾液 A および B を合わせてエタノールを留去し、ベンゼン 50 cc と煮沸、冷却、濾過して mp 180~184°C の V 化合物 6.7 g および濾液 C をえた。濾液 C は 10% カセイソーダで抽出、抽出液に活性炭を加えて煮沸、濾過して塩酸で中和すれば mp 142~146°C の V 化合物が回収される。抽出後のベンゼン層は 10 g の無水酢酸と 30 min 加熱したのちベンゼンを留去し、水中にそそぎ、過剰の無水酢酸を分解すれば mp 122~127°C のフェナセチン 5.6 g をあたえた。水から再結晶すれば mp 132~133.5°C で mp 135°C のフェナセチン標品と混融して融点降下しない。

(4) アゾベンゼン-4,4'-ジスルホン-(p-スルホンジメチルアミド)-アニリド (化合物 II)

原料：mp 241~242.5°C。白色結晶の析出した内容物をエタノールで洗いだし、加熱、濾過して触媒を分ければ濾液より mp 191~192°C の無色の物質 0.85 g をうる。mp 191~192°C の 4-アミノベンゼンスルホン-(p-スルホンジメチルアミド)-アニリド標品と混融して融点は下らない。濾液から溶剤を留去すれば mp 188~189°C のもの 1.8 g が回収された。

(5) アゾベンゼン-4,4'-ジスルホン-(p-スルホンアミド)-アニリド (化合物 III)

原料：mp 260~263°C (炭化)。白色結晶の析出した内容物をエタノール 60 cc で洗いだし、加熱、濾過して触媒を分けた。濾液を冷却しても結晶は析出しない。濃縮すれば飴状となつた。水を加えて煮沸すれば少量のタールがあり、温濾過して濾液を冷却すれば微細結晶が少量析出して濾過が困難である。希塩酸で微酸性にして食塩で塩析、濾過、乾燥すれば mp 126~129°C の淡赤色物質 2.3 g をうる。50% エタノールから再結晶すれば mp 131~133°C。これを mp 134~136°C の 4-アミノベンゼンスルホン-(p-スルホンアミド)-アニリド標品と混融して融点降下しない。

分析値 S. 19.57%

計算値 (C₁₂H₁₃O₄N₃S₂) S. 19.59%

(6) オレンジ II (化合物 IV)

原料はスルファニル酸と β-ナフトールとからえた粗製品を水に溶解し、酢酸ソーダで 2 回塩析を行い、エタノールと煮沸して酢酸ソーダを除いたものである。灰白

色結晶の多量析出した生成物を水 100 cc で洗いだし、濾過して触媒を含む沈殿と濾液とを分け、濾液を濃縮、塩酸酸性にすればスルファニル酸 6.2 g をうる。

分析値 N. 7.78%

計算値 ($C_8H_7O_2NS$) N. 8.00%

触媒を含む沈殿から触媒を分離するのに適当な溶剤がないため、そのまま無水酢酸 25 cc と煮沸、水にそいで過剰の無水酢酸を分解し、塩酸少量を加えて濾過し、濾取したケーキに 100 cc のエタノールを加えて煮沸濾過して触媒を分け、濾液を冷して mp 186~188°C の白色結晶 2.6 g をえた。母液を濃縮して mp 171~174°C の物質 1.1 g を回収した。白色結晶はエタノールから再結晶すれば mp 203~203.5°C。元素分析値は N, N, o-トリアセチル-1-アミノ-2-ナフトールに一致する。

分析値 C. 66.57%, H. 5.29%, N. 4.90%.

計算値 ($C_{16}H_{15}O_4N$) C. 67.37%, H. 5.26%, N. 4.91%.

(7) ベンザルアニリン

原料: mp 51~52°C。生成物から溶剤を留去、溶融乾燥すれば mp 35~36°C の物質 25.2 g をうる。塩酸塩を水から再結晶すれば mp 207~208°C のベンジルアニリン塩酸塩をあたえる。

分析値 N. 6.69%, Cl 16.85%.

計算値 ($C_{13}H_{11}NCl$) N. 6.38%, Cl. 16.15%

(8) ベンザルダジン

原料: mp 94~96°C。排出時にアンモニア臭がある。生成物を蒸留してつぎの留分をえた。

留分	bp (°C/mmHg)	留出量 (g)
(1)	58~62/11→9.5	15.3
(2)	62~155/9.5	4.1
(3)	155~161/9.5	5.0
(4)	残	0.5

留分 (1) から塩酸塩を作り、エタノールで再結晶すれば mp 242~245°C。mp 248~250°C のベンジルアミン塩酸塩標品と混融すれば mp 247~249°C で同一物質である。留分 (3) は一部結晶するので濾別すれば mp 71~73°C の結晶 0.3 g をうる。原料と混融すれば mp 52~56°C で他物質である。その母液から塩酸塩を作れば 5.1g。メタノールで再結晶すれば mp 252~253°C のジベンジルアミン塩酸塩をあたえる。

分析値 N. 6.17%, Cl. 15.81%.

計算値 ($C_{14}H_{16}NCl$) N. 5.99%, Cl. 15.21%

(昭和 28 年 7 月 8 日受理)

文 献

- 1) Adkins, Winans, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 2051 (1933)

フルオレン誘導体の研究 (第 3 報)

Studies on the Fluorene Derivatives (III)

フルオレンから合成繊維用分散性アゾ染料の合成について (その 1)

Dispersed Azo Dyes derived from Fluorene (Part 1)

林 茂 助*・石 川 延 男*

Mosuke Hayashi

Nobuo Ishikawa

要旨 (1) 2-アミノフルオレンをジアゾ成分とし、これにつぎに記す (1)~(10) のアミン類をカップルさせて、それぞれ対応する I~X の新しい合成繊維用分散性アゾ染料を合成し、おのおのの融点、吸収スペクトル曲線 (アルコール溶液可視部) 酢酸人絹、アミラン、ビニロンへの染着性、染色堅牢度をしらべた。

(1) アニリン, (2) N-β-オキシエチルアニリン, (3) N,N-ビス (β-オキシエチル)-アニリン, (4) N-β-オキシエチル-N-エチルアニリン, (5) ジメチルアニリン, (6) ジエチルアニリン, (7) N-β-オキシエチル-m-トルイジン, (8) N-β-オキシエチル-N-メチル-m-トルイジン, (9) α-ナフチルアミン, (10) β-ナフチルアミン。

これらの染料の融点は 200°C 前後、また可視部における吸収スペクトル極大波長は染料 I~VIII では 410~430 mμ 附近で、アゾ成分のアミノ基にアルキル、オキシアルキル基が導入されると少し深色的となる。IX, X では 470 mμ 附近であつた。

* 東京工業大学 (目黒区大岡山)