

アミノ基をもつビスアゾベンゼン類の合成法

(創価大理工¹⁾) ○孫 締リン¹, 細川 雄二¹, 伊藤 真人¹

Synthesis of Bisazobenzenes having Amino Groups (¹*Soka University, Faculty of Science and Engineering/Environmental Engineering for symbiosis*) ○Son Cherin,¹ Hosokawa Yuji,¹ Ito Masato¹

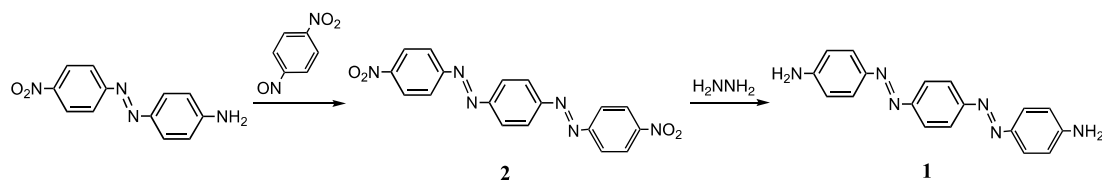
We have been studying the synthesis of bisazobenzenes having various groups.¹⁾ In order to prepare 1,4-bis(4-aminophenylazo)benzene (**1**), benzene-1,4-diazonium was prepared from 1,4-phenylenediamine by treatment with sodium nitrite. Reaction of the corresponding diazonium ion with aniline resulted in various side products but so far failed to isolate the corresponding coupling product **1**.²⁾

Condensation of the amino group with the nitroso group was examined to afford the azo group. 4-Nitronitrosobenzene was prepared by treatment of nitroaniline with peroxomonosulfate. Condensation of the nitroso compound with 4-(4-nitrophenylazo)aniline afforded 1,4-bis(4-nitrophenylazo)benzene (**2**) in 20% yield. Osmium-catalyzed reduction of **2** with hydrazine³⁾ resulted in the successful isolation of the target product **1**, albeit in low yield, with the azo groups preserved.

Keywords : diazo coupling; reduction reaction; aniline; bisazo compounds

我々は各種の置換基をもつビスアゾベンゼン類の合成方法を研究している¹⁾。アミノ基をもつ 1,4-ビス(4-アミノフェニルアゾ)ベンゼン(**1**)を合成するために、まず 1,4-フェニレンジアミンに亜硝酸ナトリウムを作用させて対応するビスジアゾニウム塩を調製し、これとアニリンとのカップリング反応を試みた。しかし副生成物が多く、**1**を単離することはできなかった²⁾。

次に、縮合反応によりアゾ基を導入する経路を検討した。ニトロアニリンにペルオキソー硫酸を作用させて得た 4-ニトロニトロソベンゼンと 4-(4-ニトロフェニルアゾ)アニリンの縮合反応により、1,4-ビス(4-ニトロフェニルアゾ)ベンゼン(**2**)が収率 20%で得られた。ニトロ基の還元には、ヒドラジンを還元剤とする方法³⁾を試みた。**2**にオスミウム触媒下でヒドラジンを作用させたところ、低収率ではあるがアゾ基が保存された目的物 **1**を単離することができた。



1) 内田ら, 日化第 93 春季年会 (2013); 宮下ら, 日化第 96 回春季年会 (2016).

2) 孫ら, 第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021 (2021).

3) Wako Organic Square, No. 27, **2009**, p. 7.