

ジアゾアミノベンゼンの転位前における挙動

山本二郎* 高松 洋**

(1971年9月30日受理)

The Behavior of Diazoamino Compounds before Rearrangement

by

Jiro YAMAMOTO, Hiroshi TAKAMATSU

(Received May 1, 1971)

Abstract

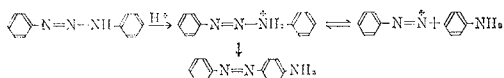
We authors studied on the behavior of diazoamino compounds in acid medium. We used amines labeled by heavy nitrogen and diazoamino compounds in natural composition and examined by mass spectroscopic method whether heavy nitrogen enters into aminoazo compounds formed by rearrangement reaction or not.

As a result of this experiment, we could conclude that rapid equilibration on dissociation-recombination of an amine and a diazonium salt exists as the behavior of diazoamino compounds before rearrangement.

1 序 論

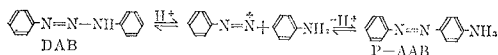
ジアゾアミノベンゼン (以後 DAB) が *P*-アミノアゾベンゼン (以後 *P*-AAB) に転位する反応は, Griess 等¹⁾ が発見して以来転位機構について多くの研究がなされてきたが, 分子間機構で転位が進むとした Friswell および Green²⁾ の説と, Berezovski³⁾ の分子内説とに大きくわけられる。

Friswell 等²⁾ は下に示すように, DAB は酸の作用

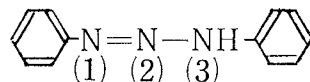


でまずジアゾニウムイオンとアニリンに解離し, それが核カップリングするものと考えた。

Berezovski³⁾ は上の説と同様, アミノアゾ化合物の解離と再結合によるアミノアゾ化合物の再生は, 極めて速やかであるとしたが, 転位そのものは次式のように分子内機構で進行するものと考えた。



一方, Clusius 等⁴⁾ は下に示すように, DAB の N(1), N(3) の窒素を¹⁵N で標識し, 天然組成のアニリン



塩酸塩 (以後 AHC) を触媒とした転位反応の実験と, DAB の窒素は天然組成で, AHC の窒素を¹⁵N で標識して実験を行なった。

彼等の実験結果は, Berezovski 等³⁾ の機構のような状況を考えに入れなかったため, 自らの実験結果は Friswell 等²⁾ の分子間説を支持するものと結論した。この測定値は完全な分子間機構としての物質収支がよくとれているとは言えず, いくぶん分子内転位側に寄っており, 同位体効果だけでは説明できない結果を示していた。

我々は, Clusius 等⁴⁾ がエチルアルコールを溶媒として, 非常におだやかに転位を行なわしたのに対し, アミンを溶媒として転位速度の増大をはかった。標識化合物は実験の便宜上, 溶媒または触媒アミンを¹⁵N で標識した。

しかしながら実験結果としては, DAB の窒素とアミ

* 鳥取大学工学部工業化学科

** 京都大学工学部原子核工学科卒業

ンが完全に混り合って、分子間転位で進むのか分子内機構よるものかを明確に知ることができなかったが、DABの転位前の挙動として、アミンとジアゾニウム塩による解離—再結合の速やかな平衡が存在することを明らかにしたのでここに報告をする。

2 結果と考察

2.1 ジアゾアミノベンゼンの転位

実験1では¹⁵Nについて濃縮されたAHCの一部をアニリンに変え、残りのAHCと再び混合して、均等に¹⁵Nが分配されている反応媒体をあらかじめ用意し、これにDABを投入し転位をさせた。実験1では転位反応

を、実験2は、転位反応と同条件のもとでコントロール実験を行なった。表I(a)は実験条件を、表I(b)に実験結果を示す。

実験1では、測定値と解離—再結合が速かな場合の計算値との偏差が、同位体効果で説明できる範囲にある。したがって実験1の結果から、Clusius等⁴⁾の結果からうかがわれる解離—再結合と分子内転位が競争しているという可能性は否定された。

実験2では、P-AABとアニリンとの間の窒素の交換の有無をみるため、実験1と同条件でDABの代わりに、天然組成のP-AABを投入してコントロール実験

Table I Rearrangement of diazoaminobenzene

(a) Experimental condition

Exp.No.	Reactants				Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)
	DAB	*AHC	*Aniline	P-AAB		
	m-mol	m-mol	m-mol	m-mol		
1	0.682	0.995	11.544	—	45	2
2	—	1.275	12.787	0.536	45	2

* indicates the compound labeled by heavy nitrogen

(b) Experimental results

Exp.No.	Samples		Atom% - ¹⁵ N				
			Measured value	Calculated value			
				Complete exchange	Dissociation-Recombination (Raw materials)	Intra-molecular	Dissociation-Recombination (Products)
1	Raw materials	DAB Aniline. AHC	0.349 0.349 0.737				
	Mean value		0.683				
	Products	P-AAB AHC	0.561 0.685	0.683 0.683	0.584 0.700	0.349 0.737	0.573
	Mean value						
2	Raw materials	P-AAB Aniline. AHC	0.352 0.352 0.737				
	Mean value						
	Products	P-AAB AHC	0.352 0.716			0.352 0.737	
	Mean value						

Table III Rearrangement of diazoaminobenzene by salicylic acid

(a) Experimental condition

Exp.No	Reactants			Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)
	DAB	* Aniline	Salicylic acid		
	m-mol	m-mol	m-mol		
4	4.73	16.5	1.317	44 ± 1	46

* indicates the compound labeled by heavy nitrogen

(b) Experimental results

Exp.No	Samples		Atom% ⁻¹⁵ N				
			Measured value	Calculated value			
				Complete exchange	Dissociation-Recombination (Raw materials)	Intra-molecular	Dissociation-Recombination (Products)
4	Raw materials	DAB	0.368				
		Aniline	0.368 0.368 1.027				
	Mean value		0.722				
	Products	P-AAB Aniline	0.645 0.803	0.722 0.722	0.647 0.787	0.368 1.027	0.658
Mean value		0.730		0.722			

ニトロ化して合成した。

(2) ¹⁵N-アニリンの合成⁷⁾

(1)で合成した粗製ニトロベンゼンに少量のメチルアルコールを加え、鉄粉および塩酸とともに還流した後水蒸気蒸留し、留出物をエーテル抽出した。エーテル溶液を水酸化カリウムで乾燥した後エーテルを留去し、残液を蒸留して、沸点180~186.0°Cの留分を集めた。

(3) ¹⁵N-アニリン塩酸塩の合成⁸⁾

¹⁵N-アニリンを約10倍量の脱水したエーテルに溶かし、これに乾燥した塩化水素ガスを導入して合成した。融点, 193.0°C

(4) ¹⁵N-P-ニトロトルイジンの合成⁷⁾⁹⁾と塩酸塩の生成

トルエンをニトロ化すると、O-およびP-ニトロトルエンの混合物ができるから、これを水蒸気蒸留してO-体を留出させる。残ったP-ニトロトルエンを(2)と同様に還元してP-トルイジンに変えた。塩酸塩の生成は、¹⁵N-アニリン塩酸塩の合成に準ずる。融点, 235.0~236.0°C

(5) P,P'-ジアゾアミノトルエンの合成⁸⁾¹⁰⁾

漏斗と温度計をつけた四口フラスコに、P-トルイジンと塩酸を加え、氷冷しながらよくかきまぜる。亜硝酸ナトリウム水溶液を滴下し、次いで酢酸ナトリウム水溶液を加えると、黄色のDATの沈殿ができる。温度を20°C以下に保って45分間かきまぜた後、吸引口過し水洗して乾燥した。これを精製したリグロインで再結晶すると、融点113.0°CのDATを得た。

3.2 転位と生成物の分離

(1) ¹⁵N-アニリン中におけるジアゾアミノベンゼンの転位⁹⁾とコントロール実験

大気中の転位は、少量のタールを生成するので、タール生成の同位体効果を考慮して、酸素のない状態で転位を行なった。減圧下での転位では、タールの生成は全くみられなかった。

市販のアニリンより合成したAHCと、¹⁵N-AHCを重量比で約5対1の割合で混合し、これをエチルアルコールに完全に溶解する。エチルアルコールを加温して留去し、全量の約7分の1をとりだし、残部に水酸化ナ

トリウム水溶液を加えてアニリンに変え、これを精製した。アニリンの蒸留直後35°Cに保ち、さきに残しておいたAHCを溶解させ、大約二分して各々を精秤する。混合液を別々の減圧反応容器に注ぎ、ドライアイス-エチルアルコール浴で冷却する。内容物が凍結すれば2~3 mmHgまで減圧にし、次いでドライヤーで加温して、内容物に溶存している空気を放出させる。凍結、減圧、融解の操作を三度繰返し、溶存空気を放出した。

一方の反応管は転位実験用、他方はコントロール実験用とし、各々の混液が凍結状態にあるとき、転位用にはDAB、コントロール実験用にはP-AABを精秤して投入する。ただちに減圧にしたのち35°Cに加温して、2時間反応を行なった。

(2) アニリンとP-アミノアゾベンゼンの分離

アニリンとP-AABの分離は、Clusius等の方法⁴⁾を改良し、蒸気圧差と溶解度差の両方を利用して行なった。

アニリンとP-AABの混合物を6N程度の塩酸中に注入し、加温するとP-AABの塩酸塩が沈殿する。これを口過して水洗し口紙上で風乾する。一方、口液よりアニリンを再生させて水蒸気蒸留すると、P-AABでわずかに着色したアニリンを留出する。留液をエーテル抽出した後乾燥し、エーテルを留去してアニリンを減圧蒸留する。

アニリンは空気中で変化を受けるので、蒸留直後ただちにAHCに変えておく。

(3) ¹⁵N-P-トルイジン中におけるP,P'-ジアゾアミノトルエンの転位⁵⁾

精製P-トルイジンと、¹⁵N-P-トルイジンを重量比で5対1の割合で混合し、これをエーテルに完全に溶解させた後エーテルを留去する。全量の約5分の4をとりだし、残部を3.2.(1)と同様の方法でP-トルイジン塩酸塩に変え、減圧密閉状態にして、55°Cで44時間反応させた。

(4) P-トルイジンとP-トリルアゾ-2-アミノ-P-トルイジンの分離

P-トルイジンとTAAATの塩酸塩との分離は、40%エチルアルコール水溶液に対する溶解度の差を利用した。

反応混合物に、水酸化ナトリウムを溶かした40%エチルアルコール水溶液を加えて、P-THCをP-トルイジンに戻す。これを口過すると、TAAATは口紙上に残

る。

この沈殿を40%エチルアルコール水溶液で再結晶し、結晶を再結晶溶媒でよく洗滌し風乾する。一方、口液を冷蔵庫中で冷却すると、TAAATで着色したP-トルイジンが析出するので、結晶を口過し減圧乾燥したのち、減圧蒸留すると無色のP-トルイジンが得られた。

(5) 弱酸によるジアゾアミノベンゼンの転位と分離

精製した¹⁵N-アニリン中にサリチル酸を加え、完全に溶解させてから(1)と同様の方法で転位を行なった。

分離に関しても(2)と同様の方法で行なった。

(6) 塩化水素ガスによるジアゾアミノ化合物の転位

原料であるDABとDATの¹⁵N含有率を知る必要があり、後述のケルダール法を行なう際、DABやDTAに硫酸を加えると、原料の窒素が一部発生する。この弊害を避けるため、エチルアルコールに原料を溶かし、乾燥した塩化水素ガスを導くと、P-AABまたはTAAATの塩酸塩が生成したので、この方法で得たアミノアゾ化合物をケルダール法に供した。

3.3 元素分析*1

元素分析によって、生成物分離過程における完全さを検証した。

DABの転位生成物についての元素分析結果を表V(a)に示す。水素については分析精度がよくないので、窒素について注目すると理論値に近く、相互汚染の程度はモル比で最大3%であると判定される。この値は元素分析の誤差以内であり、質量分析にも影響をおよぼすにいたらないことは明らかである。

DATの転位生成物についての元素分析結果を表V(a)に示す。P-トルイジンの分析結果は再現性が悪いので棄却した(P-トルイジンについては着色程度によって純度が判定できるので、必ずしも元素分析を行なう必要はない)、TAAATについては、P-トルイジンによって汚染されている傾向がみられるが、窒素に着目すると、汚染の程度はモル比で1%以下であり、分離法は完全であると考えられる。

3.4 質量分析

重窒素含有率の質量分析は、窒素ガスの形で行なうので、硫酸アンモニウムに変え、これから次亜臭素酸カリウムの作用で窒素ガスを発生させる。

*1 元素分析は京都大学薬学部元素分析センターに依頼した。

Table IV Analytical value of rearrangement products

(a) Rearrangement products of diazoamino benzene

Elements	AHC (Weight%)			P-AAB (Weight%)			
	Theoretical value	Analytical value		Theoretical value	Analytical value		
		Exp. 1	Exp. 2		Exp. 1	Exp. 2	
C	55.61	56.11	55.38	73.07	73.40	71.83	
H	6.22	6.66	6.30	6.42	5.62	5.28	5.83
N	10.81	10.53		10.98	21.31	21.39	21.25
total	72.64	73.40	73.39	72.78	100.00	100.07	98.93

(b) Rearrangement products of P,P'-diazoamino toluene

Elements	TAAT (weight%)	
	Theoretical value	Analytical value
C	74.64	73.98, 74.06
H	6.71	6.83, 6.79
N	18.65	18.45
Total	100.00	99.26, 99.30

(1) ケールダール法⁽¹⁾

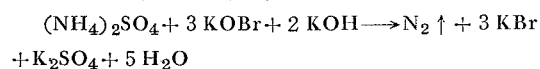
含窒素化合物に濃硫酸を加え、加熱沸騰させて分解すると、同時に酸化還元作用が起って窒素はアンモニアになる。このアンモニアを酸に導き、水素イオンの消費量から化合物中の窒素含有量を測定する。

試料有機化合物を窒素ガスに変える際に、反応速度についての同位体効果があり得るので、ケールダール法および次の窒素ガスの発生の際の両過程において、窒素の収率が100%である必要がある。この意味から、既知量のAHCとP-AABをケールダール法にかけて、その窒素含有量を測定してみた。その結果、AHCの理論値は10.81、実測値は10.68であり、P-AABは理論値で21.3、実測値は21.2であって、ほぼ100%の窒素収率が得られることがわかった。

(2) 窒素ガスの発生

リッテンバーグ管(真空コックをそなえたふたまた管)の一方のあしに試料溶液、他方に次亜臭素酸カリウム水

溶液を入れて、液体空気を満たした魔法ビンにひたして両液を凍結させる。以上3.2(1)と同じ操作で、溶存している空気を追い出す。再び凍結、減圧したのちコックを閉じ、加温融解して、トラップと連結している枝管を回転して両液を混合せしめ、窒素を発生させる。窒素の発生は次式に従うものである。



つぎに液体空気で混合液を凍結したのち、窒素を質量分析計に送る。

(3) 質量分析^{*1}

$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ のイオン電流と $^{14}\text{N}_2^+$ のイオン電流の比Rを測定し、 ^{15}N 原子分率 = $R/2 + R$ によって重窒素含有率を求める。その主な操作条件は次のとおりである。

衝専用電子束, 30 μ A

衝専用電子束エネルギー, 70eV

加速電圧, 3000V

スリット幅, 0.7mm (イオン源) 2mm (コレクター)

コレクター抵抗, $1 \times 10^{11}\Omega$

バックグラウンドの影響を少なくするため、許されるかぎり大量の試料を用いた。

$^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$, $^{14}\text{N}_2^+$ のピークを5回以上記録して、その平均値をとった。表V(a), 表V(b), 表V(c)および表V-4に質量分析結果を示す。実験値の整理法はClusius等りの方法に従った。

この研究を行なうにあたり、御指導をたまわるとともに、質量分析の測定と解析に御協力下さった京都大学工学部原子核工学科助教、麻田亀雄先生に深く感謝いたします。

*1 質量分析計はドイツのアトラス社製CH4型を使用した。

Table V Analytical value by mass spectrometric method

(a) Rearrangement of diazoaminobenzene

Chart No.	Samples	Atom% ⁻¹⁵ N				
		Measured value	Mean value	Air contaminated ratio (%)	Corrective value	Mean of corrective value
1	Rew materials. Aniline. AHC.	0.740 ₇	0.737	0.1 ₂	0.740 ₅	0.737
2		0.735 ₃		0.3 ₁	0.736 ₂	
3		0.734 ₆		0.1 ₇	0.734 ₇	
4	Marketed P-AAB	0.351 ₉	0.352	0.3 ₂	0.351 ₉	0.352
5		0.351 ₈		0.8 ₀	0.351 ₈	
6	Rearranged AHC	0.684 ₂	0.684	0.3 ₈	0.685 ₁	0.685
7		0.683 ₇		1.2 ₅	0.686 ₃	
8	Rearranged P-AAB(1)	0.566 ₆	0.558	0.7 ₅	0.567 ₈	0.561
9		0.549 ₆		2.4 ₅	0.553 ₂	
10	Exchanged P-AAB(1)	0.369 ₃	0.366	3.1 ₉	0.369 ₂	0.366
11		0.362 ₁		2.5 ₅	0.362 ₁	
12	Exchanged AHC	0.714 ₇	0.715	0.2 ₄	0.715 ₅	0.716
13		0.715 ₇		0.5 ₁	0.716 ₃	
14	Rearranged P-AAB(2)	0.550 ₇	0.556	4.7 ₄	0.557 ₂	0.560
15		0.562 ₇		0.4 ₉	0.563 ₂	
16	Exchanged P-AAB(2)	0.352 ₄	0.352	1.4 ₃	0.352 ₄	0.352

(b) Rearrangement of P,P'-diazoamino toluene

Chart No.	Samples	Atom% ⁻¹⁵ N				
		Measured value	Mean value	Air contaminated ratio (%)	Corrective value	Mean of corrective value
1	Raw DAT	0.356 ₇	0.360	6.3 ₃	0.356 ₇	0.360
2		0.360 ₃		0.3 ₉	0.360 ₃	
3		0.360 ₁		0.9 ₃	0.360 ₁	
4	Raw P-Toluidine	0.680 ₉	0.681	2.1 ₀	0.686 ₁	0.686
5	Product P-Toluidine	0.599 ₂	0.598	0.7 ₆	0.600 ₆	0.599
6		0.596 ₆		0.3 ₄	0.597 ₆	
7	Product TAAT	0.526 ₄	0.526	2.5 ₇	0.529 ₈	0.529
8		0.526 ₁		1.0 ₇	0.527 ₅	
9	Product Purified TAAT	0.517 ₈	0.518	0.5 ₇	0.518 ₅	0.519

(c) Rearrangement of diazoaminobenzene by salicylic acid

Chart No.	Samples	Atom% ⁻¹⁵ N				
		Measured value	Mean value	Air contaminated ratio (%)	Corrective value	Mean of corrective value
1 2	Raw DAT	1.018 ₈ 1.025 ₄	1.018	1.8 ₂ 0.2 ₄	1.028 ₁ 1.026 ₇	1.027
3 4	Raw DAT	0.367 ₅ 0.368 ₂	0.368	3.9 ₇ 1.1 ₈	0.367 ₆ 0.368 ₂	0.368
5 6	Product P-AAB	0.643 ₅ 0.642 ₃	0.643	0.9 ₆ 0.5 ₄	0.645 ₁ 0.643 ₅	0.645
7 8	Product Aniline	0.799 ₃ 0.803 ₂	0.802	0.3 ₅ 0.7 ₀	0.800 ₃ 0.805 ₅	0.803

引用文献

- 1) P. Griess, C. A. Martius, Zeit.Chem. 2, 132 (1866)
- 2) R. T. Frieswell, A. G. Green, J. Chem. Soc, 47, 917 (1885) *ibid*, 49, 746 (1886)
- 3) V. M. Berezovski, L. S. Tul'Chinskaya, Zhurnal Obschhei Khim, 31, 2774 (1961) *ibid*, 32, 853 (1962)
- 4) K. Clusius, H. R. Weiser, Helv. Chim. Acta, 35, 1524 (1952)
- 5) E. Nölting, O. N. Witt, Ber., 17, 77 (1884)
- 6) H. Goldschmidt, S. Johnson, E. Overweein, Z. Physik. Chem., 110, 251 (1924)
- 7) 高田善之, 松田敏雄, 少量法による有機化合物合成法, p.40 (1963) 共立出版
- 8) A. H. Blatt, Organic Synthesis, Collective Volume 2, p.193 (1943) John Wiley & Sons, Inc.
- 9) 山口誠太郎, 実験有機化学 p.287 (1945) 南江堂
- 10) L. Gattermann, H. Wieland, Die Praxis des Organischen Chemikers p.120 (1925) Walter de Greytar Co.,
- 11) 石橋雅義, 定量分析実験法 p.333 (1955) 富山房