

アゾキシベンゼンの反応性に関する研究 (第2報)

硫酸—メチルアルコール系におけるワラッハ転位*1

山本 二郎*2 山本 高明*3 長崎 清登*4

(1971年5月1日受理)

Reactivities of Azoxybenzenes (II)

Wallach Rearrangement in Sulfuric Acid—Methyl Alcohol System

Jiro YAMAMOTO, Takaaki YAMAMOTO and Kiyoto NAGASAKI

(Received May 1, 1971)

Abstract

We authors mainly studied Wallach rearrangement reaction of azoxybenzene using methyl alcohol as a solvent, and obtained interesting results as compared with sulfuric acid—water system hitherto investigated.

- (1) The yield of *o*-hydroxyazobenzene was reported to be about 2% in sulfuric acid—water system, but we obtained as much as 15% yield from azoxybenzene in sulfuric acid—methyl alcohol system under reaction temperature 80°C and time 7 hr.
- (2) The Wallach rearrangement reaction in sulfuric acid—water system formed a considerable amount of tarry product with high concentration of sulfuric acid under elevated reaction temperature, but in case of methyl alcohol system the reaction proceeded smoothly even in 90% sulfuric acid or under reaction temperature 100°C.
- (3) With increasing quantity of the medium, the yield of *o*-hydroxyazobenzene decreased and that of *p*-hydroxyazobenzene increased. Treating *o*-hydroxyazobenzene in sulfuric acid—methyl alcohol system at 80°C, we obtained both *p*-hydroxyazobenzene and azobenzene instead. So we assume a new migration reaction that *o*-hydroxyazobenzene converts to *p*-hydroxyazobenzene during rearrangement.
- (4) Using dioxane as a solvent on Wallach rearrangement reaction, we obtained a large amount of azobenzene in only short reaction time. This fact seems to indicate that a dication was formed as an intermediate product in Wallach rearrangement reaction. So we found that azobenzene converts to *p*-hydroxyazobenzene under this rearrangement condition as reaction time is prolonged.

1 序 論

ワラッハ転位はアゾベンゼンを濃硫酸で処理した際に、*P*-ヒドロキシアゾベンゼン (以後 *P*-HAB) に転位

する反応であって Wallach 等¹⁾によって発見された。その後 Bamberger²⁾が追試をして 0.6%の *O*-ヒドロキシアゾベンゼン (以後 *O*-HAB) の生成を認め、1902

*1 日本化学会中国四国支部20周年記念大会で講演

*2 鳥取大学工学部工業化学科

*3 科研化学工業KK

*4 イハラケミカルKK

年には Lachman³⁾ が2%の *O*-HAB を得たことを報告している。

転位機構^{4), 5), 6), 7)} についても多くの研究があり、アゾキシベンゼン誘導体の転位反応も試みられている⁸⁾。

これ等の研究はいずれも硫酸—水系での反応であって非水溶液系での実験を試みた例は見当たらない。

我々は有機溶媒として主にメチルアルコールを使用し、転位生成物の量的変化を追跡して硫酸—メチルアルコール系におけるワラッハ転位の最適条件を検討し、従来研究されてきた硫酸—水系における転位反応の結果と比較を行なった。

反応条件として反応時間、反応温度、触媒濃度、媒体量の影響について検討したところ、反応温度 80°C、反応時間 7時間、40gの80%硫酸溶液中で *P*-HAB は60%、*O*-HAB で15%の最高収率を得ることができた。

溶媒としてメチルアルコールの他にエチルアルコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセルソルブを用いた結果、いずれの溶媒も転位可能な溶媒であることを認めた。エチルアルコールを使用した場合は、*P*-HAB で54.5%、*O*-HAB で13.2%の好収率を示し、短時間で反応が終結した。アルコール類以外の溶媒を使用すると、相当量のアゾベンゼンを副生し、原料が回収されなかったことは、反応機構の見地から考えて興味深い。硫酸—ジオキサン系の場合、*P*-HAB は最高72%の収率を示したのに対し、*O*-HAB は反応時間に関係なく一定収率で得られたことは注目される。

2 実験方法

2.1 アゾキシベンゼンの合成⁹⁾

ニトロベンゼン、メチルアルコール、水酸化ナトリウムを丸底フラスコ中で混合し、3時間還流する。メチルアルコールを留去し、冷却後沈殿を吸引口過し水洗する。沈殿をフラスコ中にとり出して塩酸とともに加温すると、副生したアニリンを除くことができる。この混合物を氷水中に注いで沈殿を析出させる。これを口紙上に集めて水洗し、乾燥した後エチルアルコールで再結晶を行なった。

2.2 転位反応および分離操作

四口フラスコにアゾキシベンゼン10g (0.054モル) を入れ、硫酸—メチルアルコール溶液を加えた後加温してかきまぜながら反応させる。反応混合物を約 200mlの氷水中に注入し反応を停止させる。析出した沈殿を吸引口過して水洗し、ナス型フラスコに移した後、5%水酸化

ナトリウム水溶液 150mlを加えて約10分間還流させる。転位生成物はアルカリ可溶であり、アルカリ不溶のアゾキシベンゼンと分離することができる。

内容物の冷却をまって吸引口過し転位物とアゾキシベンゼンを分離する。アルカリ性口液に濃塩酸を加えて酸性にすると転位物の沈殿を得る。これを水蒸気蒸留すると揮発性の *O*-HAB は留出するから不揮発性の *P*-HAB と分離できる。留出物をベンゼン抽出した後塩化カルシウムで脱水し、5ml程度に濃縮する。この液をカラムクロマトで精製し純粋な *O*-HAB を得る。乾燥した各々の転位物と回収原料の収率を秤り同定を行なった。

3 実験結果

3.1 硫酸—メチルアルコール系におけるワラッハ転位

精製したメチルアルコールを溶媒としたワラッハ転位において、反応時間、反応温度、触媒濃度、媒体量について検討を行なった。

反応温度を80°C、硫酸濃度80%、媒体量を40gに定め反応時間を変えたところ、*P*-HAB は4時間で一定収率を得たのに対し、*O*-HAB は反応時間とともに少しずつ増加する傾向がみられ、7時間で最高収率の15%に達した。この結果は Lachman³⁾ が硫酸—水系で得た2%の収率をはるかに上まわるものであった。

反応温度について観察したところ、60°C 近辺でも反応の進行が認められ、100°C でもタールを副生することなく転位が行なれた。この結果は90°C 以上で大量のタールを生成する硫酸—水系の場合と大いに異なっている。また *P*-HAB は温度依存性がなくほぼ一定の収率が得られたが、*O*-HAB は反応温度の上昇とともに少しずつ収率が増加した。

触媒濃度の条件としては重量で80%程度が最適であって60%では反応はほとんど進行せず、転位可能な触媒濃度は70%から100%近辺と思われる。タールを生成することなく触媒濃度範囲の広いことが硫酸—水系の場合と異なっている。

触媒濃度を80%に定めて媒体の量を逐次増していくと、媒体量の20gで反応の若干の進行が認められた。

P-HAB の収率は媒体の量とともに上昇したが *O*-HAB は媒体量が40gを越すと減少する傾向がみられた。以上の結果を表1、表2、表3、表4および図1に示す。

Table 1. Wallach rearrangement of azoxybenzene in methyl alcohol-sulfuric acid system 1. Effect of reaction time

No.	反応時間	o-ヒドロキシアゾ ベンゼン, 収率(%)	p-ヒドロキシアゾ ベンゼン, 収率(%)	回 回	収 収	原 料 率(%)
1	10 分	2.8	12.2			65.0
2	40 "	3.8	16.2			66.5
3	1 時 間	4.2	27.2			52.1
4	2 "	6.2	43.7			25.7
5	3 "	7.0	47.1			24.7
6	4 "	8.8	54.7			24.0
7	5 "	10.3	55.6			23.8
8	7 "	15.0	60.0			15.0
9	8 "	9.3	55.3			18.2
10	10 "	9.0	51.0			21.0

Reaction condition. Reaction temperature : 80°C

Azoxybenzene : 10 g (0.054mol)

Medium; MeOH : H₂SO₄ (1 : 4) , 40 g.**Table 2. Wallach rearrangement of azoxybenzene in methyl alcohol-sulfuric acid system 2. Effect of reaction temperature**

No.	反応温度 (°C)	o-ヒドロキシアゾ ベンゼン, 収率(%)	p-ヒドロキシアゾ ベンゼン, 収率(%)	回 回	収 収	原 料 率(%)
11	50	微 量	微 量			91.6
12	60	0.80	54.0			30.8
13	70	7.00	54.2			27.3
14	80	8.80	55.0			22.0
15	90	10.10	55.0			23.0
16	100	9.0	53.0			22.1

Reaction condition, Reaction time : 4 hr

Azoxybenzene : 10 g (0.054mol)

Medium ; MeOH : H₂SO₄ (1 : 4) , 40 g.**Table 3. Wallach rearrangement of azoxybenzene in methyl alcohol-sulfuric acid system 3. Effect of sulfuric acid concentration**

No.	硫酸濃度 (%)	o-ヒドロキシアゾ ベンゼン, 収率(%)	p-ヒドロキシアゾ ベンゼン, 収率(%)	回 回	収 収	原 料 率(%)
17	60	微 量	微 量			93.2
18	70	1.90	13.5			72.2
19	80	8.80	54.7			24.0
20	90	7.80	53.4			24.7

Reaction condition. Reaction time : 4 hr

Azoxybenzene : 10 g (0.054mol)

Reaction temperature ; 80°C.

Table 4. Wallach rearrangement of azoxybenzene in methyl alcohol-sulfuric acid system 4. Effect of medium weight

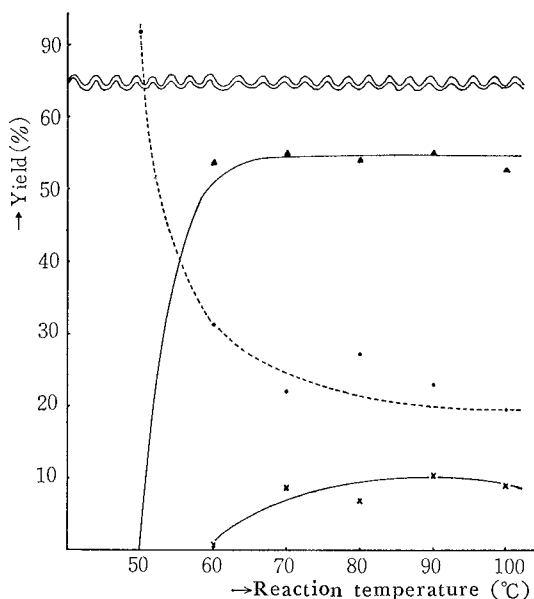
No.	媒体量 (g)	o-ヒドロキシアゾベンゼン, 収率(%)	P-ヒドロキシアゾベンゼン, 収率(%)	回収率(%)	原料率(%)
21	20	微量	7.3		72.4
22	40	7.0	54.2		27.3
23	50	6.7	50.0		22.4
24	90	6.5	47.2		20.6
25	100	4.9	56.1		23.3
26	120	4.6	58.3		17.4

Reaction condition, Reaction time : 4 hr

Azoxybenzene : 10 g (0.054mol)

Reaction temperature : 80°C

Medium ; MeOH : H₂SO₄ (1 : 4) , 40 g.



Reaction condition, Reaction temperature ; 80°C.

Azoxybenzene ; 10g (0.054mol)

Medium ; MeOH : H₂SO₄ (1 : 4) , 40g.

—△— ; P-Hydroxy azobenzene

—×— ; o-Hydroxy azobenzene

...○... ; Azoxybenzene

Fig. 1 Wallach rearrangement of sulfuric acid-methyl alcohol system. Effect of reaction temperature.

3.2 他の有機溶媒を使用した場合のワラッハ転位

エチルアルコールを溶媒としたワラッハ転位における最適反応時間を追跡したところ、P-HAB については1時間、O-HAB では30分で各々の最高収率を得た。

硫酸—ジオキサン系のワラッハ転位では、O-HAB の場合反応時間とは無関係に一定収率を示し、P-HAB は1時間で72%の最高収率を認めた。溶媒としてアルコール類を使用すると、アルカリ不溶物はいずれもアゾキシベンゼンを回収したが、ジオキサンを用いた場合は副生したアゾベンゼンのみが得られた。

硫酸濃度を90%として若干の溶媒について実験を行ったところ、いずれも転位可能な溶媒であることが認められた。以上の結果を表5、表6、表7、図2および図3に示す。

3.3 生成物の同定

転位物はフェノールとベンゼンジアゾニウム塩とのカップリング反応によって合成したO-HABおよびP-HABを標準物質とし、融点の他に紫外線吸収スペクトル*1 および赤外線吸収スペクトル*2 のチャートと比較して同定の根拠とした。アゾベンゼンについては市販の特級試薬を標準としと同様の方法で同定を行った。

また転位物は水酢酸とともに還流してアセチル誘導体を合成して水酸基の存在を明らかにした。O-HAB は酢酸銅と銅塩を生成するからP-HABと区別でき

*1 島津製作所製，島津マルチパーパス自記分光光度計MPS50-L形

*2 日立製作所製，回折格子赤外分光光度計EPI-G 2形

Table 5. Wallach rearrangement of azoxybenzene in ethyl alcohol-sulfuric acid system. Effect of reaction time

No.	反応時間 (分)	o-ヒドロキシアゾ ベンゼン, 収率(%)	P-ヒドロキシアゾ ベンゼン, 収率(%)	回 収 原 料 回 収 率(%)
27	10	7.4	23.0	34.0
28	30	13.2	38.8	25.0
29	60	11.5	54.5	20.0
30	120	10.9	44.1	17.0
31	270	7.9	16.2	15.0

Reaction condition, Reaction temperature : 80°C

Azoxybenzene : 10 g (0.054mol)

Medium; EtOH : H₂SO₄ (1 : 4) , 30 g.

Table 6. Wallach rearrangement of azoxybenzene in dioxane-sulfuric acid system. Effect of reaction time

No.	反応時間 (分)	o-ヒドロキシアゾ ベンゼン, 収率(%)	P-ヒドロキシアゾ ベンゼン, 収率(%)	アゾベンゼン 収率(%)
32	10	6.6	53.0	30.0
33	30	6.2	61.0	29.0
34	60	6.4	72.0	19.0
35	90	7.8	65.0	19.5
36	120	6.3	62.5	22.0

Reaction condition, Reaction temperature : 80°C

Azoxybenzene : 10 g (0.054mol)

Medium; C₄H₈O₂-H₂SO₄ (1 : 4) , 30 g.

Table 7. Wallach rearrangement of azoxybenzene in organic solvents-sulfuric acid system

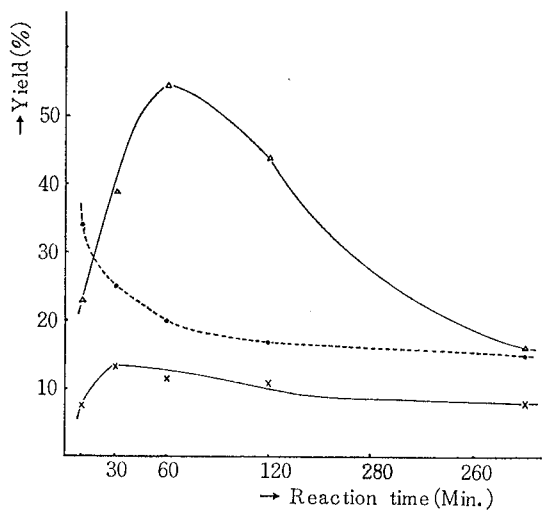
No.	溶 媒	o-ヒドロキシアゾ ベンゼン, 収率(%)	P-ヒドロキシアゾ ベンゼン, 収率(%)	アゾベンゼン 収 率(%)	回 収 原 料 回 収 率 (%)
20	MeOH	7.8	53.4	微 量	24.7
37	EtOH	2.4	47.0	"	23.0
38	ジオキサン	0.7	36.0	40.5	微 量
39	テトラヒドロフラン	0.5	43.3	40.0	"
40	メチルセルソルブ	0.7	40.0	40.0	"

Reaction condition, Reaction temperature : 90°C

Azoxybenzene : 10 g (0.054mol)

Reaction time : 1 hr

Medium; Solvent : H₂SO₄ (1 : 9) , 40 g.

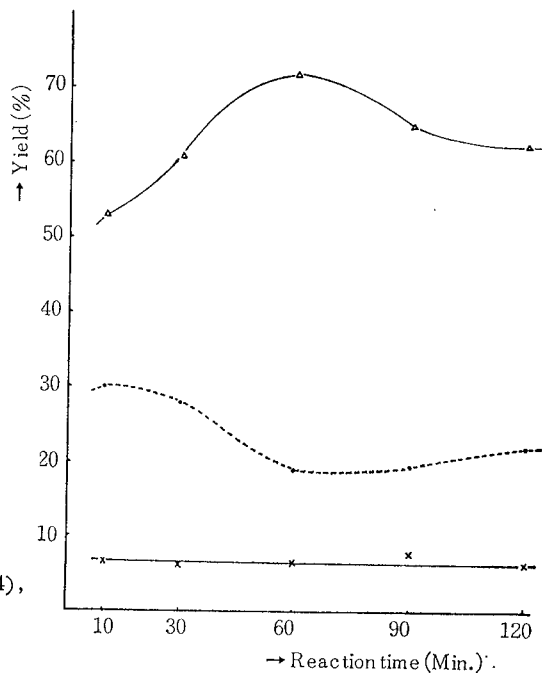


Reaction condition, Reaction temperature ; 80°C.
 Azoxybenzene ; 10g (0.054mol)
 Medium ; EtOH : H₂SO₄ (1 : 4),
 40g.

—△— ; P-Hydroxy azobenzene
 —×— ; o-Hydroxy azobenzene
 …○… ; Azoxybenzene

Fig. 2 Wallach rearrangement of sulfuric acid-ethyl alcohol system. Effect of Reaction time.

る。生成物の同定結果を表8に示す。



Reaction condition, Reaction temperature ;
 80°C.
 Azoxybenzene ; 10g (0.054mol)
 Medium ; dioxane-H₂SO₄
 (1 : 4), 30g.

—△— ; P-Hydroxy azobenzene
 —×— ; o-Hydroxy azobenzene
 …○… ; Azobenzene

fig. 3 Wallach rearrangement of sulfuric acid-dioxane system. Effect of reaction time.

Table 8. Characteristics of azoxybenzene and reaction products

物質名	融点(°C)	水酸化ナトリウム水溶液	液赤外線吸収スペクトル (cm ⁻¹)	紫外線吸収スペクトル (cm ⁻¹)	酢酸銅	備考
アゾベンゼン	62.0~63.0	不 溶	540 1580	497	沈殿せず	赤橙色斜方結晶
アゾキシベンゼン	34.0~35.0	不 溶	1300	385	沈殿せず	淡黄色針状結晶
O-ヒドロキシアゾベンゼン	78.5~79.0	溶 解	3400 1180	383	褐色沈殿 (融点222°C)	赤橙色針状結晶 水蒸気蒸留 アセチル誘導体
P-ヒドロキシアゾベンゼン	151.5~152.0	溶 解	3400 1580	355	沈殿せず	橙色針状結晶 アセチル誘導体

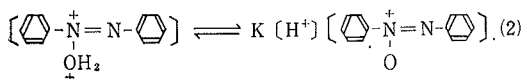
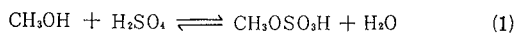
4 考 察

4.1 アルコール—硫酸系における

ワラッハ転位の溶媒としてメチルアルコールを用いると、硫酸—水系の場合より O-HAB の収率が高くタールの生成が極めてわずかであった。これについては Gore

等⁶⁾の言うジカチオンの存在がワラッハ転位の推進力とするよりも、モノカチオン生成の後、水分子の孤立電子対が立体障害のないP-位をS_N2反応によりP-HABを生成するとしたShemiyakin⁴⁾の説が有利と思われる。

硫酸とメチルアルコールを混合すると安定なエステル分子を生成し、硫酸—水系の場合と比べてプロトンの数が少なくなる。したがって(2)式に示すごとくプロトン濃



度項が小さくなってジカチオンの形になりやすく、モノカチオンが安定に存在する。このためアゾ基に結合した水酸基が芳香核に衝突する回数が増えて、大饗等⁷⁾が示したように分子内のO-位に転位しO-HABを多く生成するものと考えられる。その様式を図4に示す。

硫酸—水系で転位を行なう場合、高濃度の硫酸を使用

したり反応温度を高くすると大量のタールを生成するが、メチルアルコールを溶媒として用いると式(1)に示すようにプロトンが消費され、プロトンによる重合が起りにくくなってタール分が少なくなり反応は円滑に進行するものと思われる。

アゾキシベンゼンの量と硫酸の濃度を一定にして媒体の量を増していくと、O-HABの収率が減りP-HABの収率が増加した。これはO-HABがP-HABに変位するものと推定されるので、O-HABを硫酸—メチルアルコール系の転位条件下で処理したところP-HABおよびアゾベンゼンの生成を認めた。これは新しい異性化反応であって図5に示すように変位が行なわれるものと推定した。

エチルアルコールの場合もまったく同様の機構と考えられるが、メチル基とエチル基とは水酸基の酸素原子に対する電子供与性が異なり、電子供与性の大きいメチル基を有するメチルアルコールの方が反応系のプロトンを多く消費するであろう。したがってアゾキシ基を攻撃

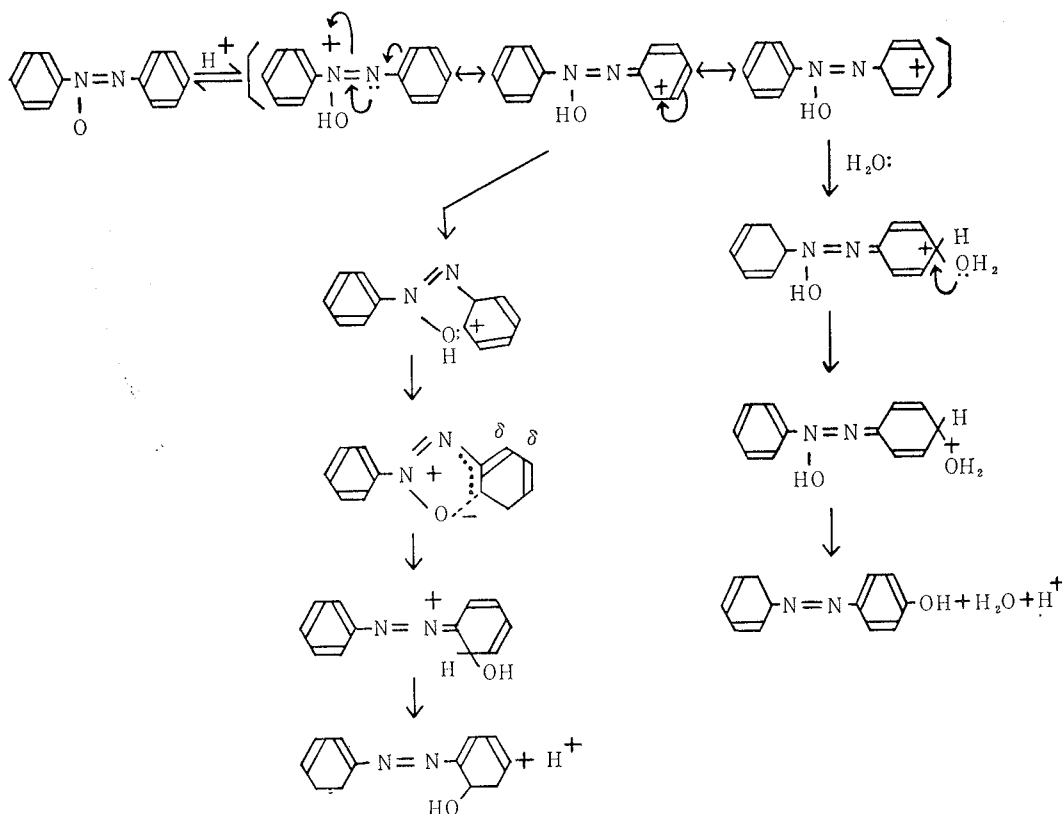


Fig. 4 Rearrangement mechanism of azoxybenzene in MeOH-H₂SO₄ system

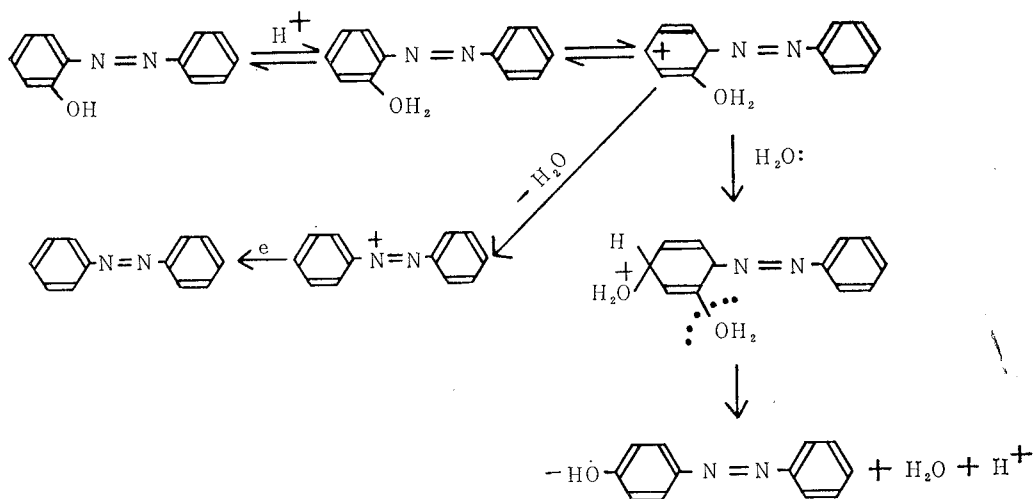


Fig. 5 Isomerization mechanism from *o*-hydroxy azobenzene to *p*-hydroxy azobenzene in MeOH-H₂SO₄ system*

するプロトンの数はエチルアルコール溶媒の方が多く、このことが *O*-HABの収率と反応速度に影響をおよぼしているものと考えられる。

4.2 二三の溶媒を使用したワラッハ転位

ジオキサン、メチルセルソルブ、テトラヒドロフランを使用したワラッハ転位は、転位物以外にアゾベンゼンを大量に生成した。これはアルコール類を溶媒とした転位とは別の機構で進行することを暗示している。

硫酸-ジオキサン系の例で反応時間10分間では30%のアゾベンゼンを生成したが、反応時間の延長にともないアゾベンゼンの収率が減り *P*-HABの収率が増加している。またアゾベンゼンを硫酸-ジオキサン溶液中80°C

で放置するとかなりの *P*-HABを生成したことからも、ジカチオンを径て転位が進むとした Gore⁶⁾ の機構が納得できる。

反応時間が60分を越すと *P*-HABの収率が減少し逆にアゾベンゼンが増えることから両者の平衡関係がうかがわれる。

O-HABの収率は常に一定値を示し、しかも低収率であることからこの場合のモノカチオンは不安定であって非可逆的にジカチオンを生成するものと推定される。この様子を図6に示す。

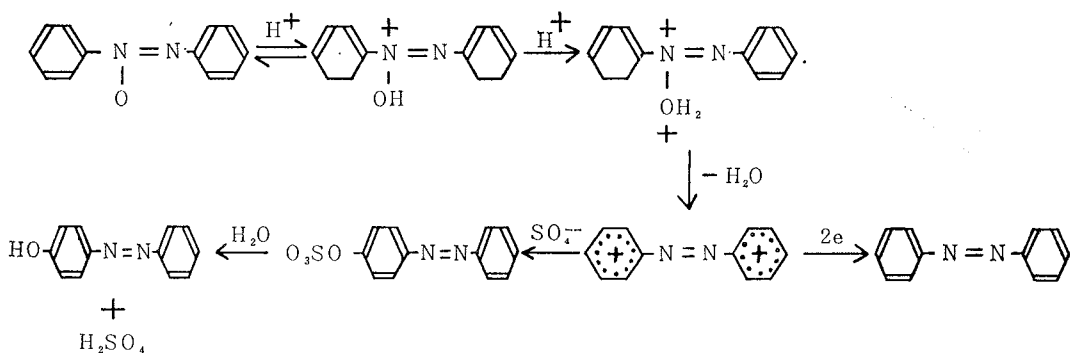


Fig. 6 Rearrangement mechanism of azoxybenzene in dioxane-H₂SO₄ system.

引用文献

- (1) O. Wallach and L. Belli, *Chem. Ber.*, **13**, 525 (1880)
- (2) E. Bamberger, *Chem. Ber.*, **33**, 3192 (1900)
- (3) A. Lachman, *J. Am. Chem. Soc.*, **24**, 1178 (1902)
- (4) M. M. Shemyakin, V. I. Maimind and B. K. Vaichundite, *Zh. Obshch. Khim.*, **28**, 1708 (1958). *Chem. Absr.*, **53**, 1201 (1959)
- (5) E. Bamberger, *J. Prakt. Chem.*, **102**, 267 (1921)
- (6) P. H. Gore, *Chem. and Ind. (London)*, **191** (1959)
- (7) S. Oae, T. Fukumoto and M. Yamagami, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **36**, 601 (1963)
- (8) P. H. Gore and G. K. Hughes, *Australian J. Chem.*, **19**, 1887 (1966)