

## アゾキシベンゼンの反応性に関する研究 (第1報)

## 2,2'-ジメチルアゾキシベンゼンのワラッハ転位

山本二郎\*<sup>1</sup> 佐藤憲章\*<sup>2</sup>

(1970年9月8日受理)

## Reactivities of azoxybenzenes (I)

## Wallach rearrangement of 2,2'-dimethyl azoxybenzene

Jiro YAMAMOTO, Noriaki SATO

(Received September 8.)

## Summary

In this paper we authors studied on Wallach rearrangement reaction of 2,2'-dimethyl azoxybenzene (DMAB) using sulfuric acid, chlorosulfonic acid and some other weak acids as catalysts, and obtained the following results ;

(1) We could obtain 4-hydroxy-2,2'-dimethyl azobenzene as a rearrangement product from DMAB in 80% sulfuric acid, under the reaction temperature 80°C and time 30 minutes. The yield of 64% obtained in this experiment was better than that of 31% at which Gore et al<sup>(1)</sup> had obtained the product.

(2) In case where chlorosulfonic acid was used in the rearrangement, It is a contradictory results against Wallach rearrangement by ordinary acid catalysts. The yield of *o*-isomer in the reaction products was higher than that of *p*-isomer in rearrangement.

(3) We also tried Wallach rearrangement by weak acids for the first time, and obtained *p*-isomer at yield of max. 38.8% with trichloroacetic acid in acetic anhydride.

## 1 序 論

1880年 Wallah と Belli<sup>(1)</sup> はアゾキシベンゼンを濃硫酸で処理した際、*P*-ヒドロキシアゾベンゼンに変わること認め、Bamberger<sup>(2)</sup> は同様な実験を行ない、0.6%の*O*-異性体が生成することを発見した。

2,2'-ジメチルアゾキシベンゼン (以後 DMAB) のワラッハ転位については、Klinger 等<sup>(3)</sup> が80%硫酸中で転位を試みたが、アゾ化合物を得たにとどまった。のち Hughes 等<sup>(4)</sup> は同じ条件で実験を行ない、*P*-転位物を31%の収率で得た。

DMAB のワラッハ転位については、Hughes 等<sup>(4)</sup> の実験を追試して、彼等の得た収率を上まわる61%の高収率で*P*-異性体を得ることができた。

DMAB のクロルスホン酸による転位は、まだ試みられた例がなく、その実験を行なった結果、*P*-異性体にもなって、相当量の *O*-異性体が生成した。DMAB の場合光転位<sup>(5)</sup> をのぞき、酸触媒転位で *O*-異性体が得られたのは、これが最初のことと思われる。

従来の酸触媒ワラッハ転位は、いずれの場合も高濃度の強酸中で行なわれてきた。我々は DMAB が電子供給基であるメチル基をもっており、アゾキシ基の酸素原子に電子を供給することから、弱酸を触媒としたワラッハ転位が可能であると考えた。多くの弱酸を使って実験を行なった結果、無水酢酸-トリクロル酢酸系で転位が進行し、*P*-異性体の生成を認めた。

以上のように、DMAB のワラッハ転位について若干

\*<sup>1</sup> 鳥取大学工学部工業化学科\*<sup>2</sup> 永和化成工業K.K.

の知見を得たので、ここに報告をする。

## 2 実 験

### 2.1 DMABの合成

Guttermann の方法<sup>(6)</sup>の変形で、*O*-ニトロトルエン、エチルアルコール、水酸化ナトリウムの混合物を1時間還流した後、エチルアルコールを留去する。反応混合物を氷水中に注入し、一昼夜冷蔵庫内で放置した後濾過をする。黒色沈殿をエチルアルコールで3~4回再結晶を行なうと、黄色の針状結晶を得た。

### 2.2 硫酸による転位反応

DMAB の 2.0g に、濃硫酸 42ml を加えて加熱する。反応混合物を氷水中に注ぎ、沈殿を濾過する。沈殿にベンゼンを加え、溶解部分をシリカゲル柱に通し、ベンゼンで原料、2,2'-ジメチルアゾベンゼン、転位生成物を溶離する。

各生成物の溶媒を留去し、収量をはかって、生成物の確認を行なった。

### 2.3 クロルスルホン酸による転位反応

DMAB 2.0g を三ロフラスコにとり、これに 20ml の四塩化炭素を加えて溶解させ、クロルスルホン酸 1ml

と、5ml の四塩化炭素を滴下漏斗に入れ、少しずつ滴下しながらアルコールドライアイス浴で $-10^{\circ}\text{C}$ に冷却し、強くかきまぜる。反応終了後、傾瀉法により反応

混合物を溶液と油状物とに分離する。溶液より DMAB を回収する。油状物は水に注いでベンゼン抽出した後ベンゼンを留去し、濃アンモニア水を加えて一昼夜放置する。生成した沈殿をベンゼン抽出し、2.2 と同様カラムクロマトで分離して、生成物の確認を行なった。

### 2.4 無水酢酸-トリクロル酢酸系における転位

DMAB 1.0g を、無水酢酸 5ml とトリクロル酢酸の混合液を加えて還流させる。反応終了後、反応混合物を氷水中に入れ、水で傾瀉をくり返し、油状物質が固まった後濾過をする。沈殿をベンゼンに溶解させ、カラムクロマト法で、2.2 と同様に分離をする。

## 3 実 験 結 果

### 3.1 DMAB の合成

融点\*1  $55\sim 56^{\circ}\text{C}$ <sup>(7)</sup> の黄色針状結晶であって、約32%の収率で得られた。赤外線吸収スペクトル\*2 は、 $1380\text{ cm}^{-1}$  に鋭いメチル基の吸収があった。紫外線吸収スペクトル\*3 の測定によると、 $314\text{ m}\mu$  に最大吸収が認められた。

### 3.2 DMAB の硫酸による転位反応

反応温度、触媒量および反応時間を変えて、転位物の最高収率を得る条件を検討した結果、反応時間30分、硫酸濃度80%、反応温度 $80^{\circ}\text{C}$ で61.4%の収率を得た。

以上の結果を表1、表2、表3に示す。

*P*-転位物である4-ヒドロキシ2,2'-ジメチルアゾベンゼンの融点は、 $104.0\sim 1.06^{\circ}\text{C}$  であり文献値<sup>(8)</sup> とほぼ一致した。この物質は、水酸化ナトリウム溶液に溶け、この溶液に塩酸を加えると、同一物質の沈殿をみた。また、赤外線吸収スペクトルで  $3400\text{ cm}^{-1}$  に水酸基、 $1380\text{ cm}^{-1}$  にメチル基の吸収が認められた。

この物質をアセチル化したものの赤外線吸収スペクトルは、 $3400\text{ cm}^{-1}$  の

Table 1 Wallach rearrangement of DMAB by sulfuric acid 1, Effect of reaction time.

反応時間	2,2'-ジメチルアゾベンゼン		4-ヒドロキシ2,2'-ジメチルアゾベンゼン		タ ー ル	
	収量(g)	収率(%)	収量(g)	収率(%)	収量(g)	収率(%)
2 分	0.796	39.8	0.724	36.2	0.480	24.0
10 "	0.582	29.1	0.900	45.0	0.518	25.9
20 "	0.574	28.7	0.905	45.3	0.521	26.0
30 "	0.563	28.2	0.972	48.6	0.465	23.2
45 "	0.557	27.9	0.853	42.7	0.590	29.4
1 時間	0.632	31.6	0.716	35.8	0.652	32.6
1.5 "	0.412	20.6	0.401	20.1	1.187	59.3
2 "	0.502	25.1	0.252	12.6	1.264	63.3
2.5 "	0.362	16.1	0.227	11.4	1.411	70.5

Reaction condition, Reaction temperature ;  $90^{\circ}\text{C}$   
DMAB ; 2.0g (0.009ml)  
Catalyst ; 80%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 42ml,

\*1 三田村理研工業製、微量融点測定装置 No.1-123 を使用

\*2 日立製作所製、回折格子赤外分光光度計 EPI-G2 形を使用

\*3 島津製作所製、島津マルチパーパス自記分光光度計 MPS50-L 形を使用

Table 2. Wallach rearrangement of DMAB by sulfuric acid. 2, Effect of reaction temperature

反応温度 (°C)	2,2'-ジメチルアゾ ベンゼン		4-ヒドロキシ2,2'- ジメチルアゾベン ゼン		タ ー ル	
	収量(g)	収率(%)	収量(g)	収率(%)	収量(g)	収率(%)
60	0.556	28.3	0.542	27.1	0.892	44.6
70	0.614	30.7	1.018	50.9	0.368	18.4
80	0.543	27.2	1.228	61.4	0.229	11.4
90	0.563	28.1	0.972	48.6	0.465	23.3
100	0.521	26.1	0.130	6.5	1.349	62.4
130	0.538	26.9	0	0	1.462	73.1

Reaction condition, Reaction time ; 30min.  
DMAB ; 2.0g (0.009ml)  
Catalyst ; 80% $H_2SO_4$  , 42ml.

Table 3. Wallach rearrangement of DMAB by sulfuric acid. 3, Effect of sulfuric acid concentration.

硫酸の 濃度(%)	2,2'-ジメチルアゾ ベンゼン		4-ヒドロキシ2,2'- ジメチルアゾベン ゼン		タ ー ル	
	収量(g)	収率(%)	収量(g)	収率(%)	収量(g)	収率(%)
70	0.729	36.4	0.342	17.1	0.929	46.5
80	0.543	27.2	1.228	61.4	0.229	11.4
85	0.420	21.0	0.259	13.0	1.321	66.0
90	0	0	0	0	2.000	100.0

Reaction condition, Reaction time ; 30min.  
Reaction temperature ; 80°C.  
DMAB ; 2.0g (0.009mol)

ピークは消え、かわりに  $1370cm^{-1}$  のアセチル基の吸収が見られ、融点は  $67.0^\circ C$  であった。また元素分析\*1による原料と転位物の分析値は、理論値とよく一致した。

以上のことから、転位物は4-ヒドロキシ2,2'-ジメチルアゾベンゼンであることが確認された。なお、紫外線吸収スペクトルは、副生した2,2'-ジメチルアゾベンゼンで  $336m\mu$ 、4-ヒドロキシ2,2'-ジメチルアゾベンゼンで  $356m\mu$  に最大吸収が見られた。

### 3.3 DMAB クロルスルホン酸による転位反応

クロルスルホン酸による転位は、O-およびP-転位物を生成し、しかもO-転位物の収率が常にP-転位物の収率を上まわったことは注目に価する。アゾ化合物の収

率は、反応時間を変化させても、ほとんど変動しなかった。以上の結果を表4に示す。

O-転位物の確認については、融点が  $48^\circ C$  と低く、アルカリ溶液に溶解し、赤外線吸収スペクトルは、 $3400cm^{-1}$  に鈍い吸収が見られた。また硫酸銅溶液により、暗緑色の沈殿を生成して、水酸基がO-位にあることを示した。なお、紫外線吸収スペクトルの最大吸収は、 $319m\mu$  であった。

### 3.4 弱酸による転位反応

弱酸として、ベンゼンスルホン酸、サリチル酸、トルエンズルホン酸およびトリクロル酢酸の使用を試みたが、トリクロル酢酸による転位のみが成功した。転位物は、P-転位物が得られただけであった。その結果を表5および表6に示す。

## 4 考 察

DMABの転位反応について、硫酸およびトリクロル酢酸を使用すると、P-転位物のみを生成し、クロルスルホン酸の場合は、O-転位物も生成し、しかもP-転位物の収率を上まわった。このことは、転位の機構にかなりの違いがあることを暗示するものと思われる。ここにDMABの転位機構を、Gore<sup>(9)</sup>およびShemyakin<sup>(10)</sup>の説をとり入れて考察し

た。

硫酸およびクロルスルホン酸は共に強酸であり、図1に示すように、DMABのアゾキシにプロトンを与えて、モノカチオン(II)を生成させることは容易である。

硫酸の場合、(II)に今1個のプロトンが付加し、脱水反応が起ってジカチオン(IV)の形になる。水分子は一对の弧立電子対をもっており、この電子対が、ジカチオンについて立体障害のないP-転位物に移行する。

クロルスルホン酸の場合、反応温度が低かったことと硫酸にくらべて酸性が弱いことで、モノカチオン(II)にプロトンが付加して、ジカチオン(III)になることは困難であり、モノカチオン(II)がかなり安定に存在すると思われる。そのうちに、クロルスルホン酸の解離によって

\*1 京都大学薬学部所属元素分析センターに依頼

Table 4. Wallach rearrangement of DMAB by Chlorosulfonic acid

反応時間	回収 2,2'-ジメチルアゾキシベンゼン		2,2'-ジメチルアゾベンゼン		2-ヒドロキシ6,2'-ジメチルアゾベンゼン		4-ヒドロキシ2,2'-ジメチルアゾベンゼン		タ ー ル	
	回収量(g)	回収率(%)	収量(g)	収率(%)	収量(g)	収率(%)	収量(g)	収率(%)	収量(g)	収率(%)
20 分	0.815	40.7	0.498	24.9	0.526	26.3	0.106	5.3	0.055	2.8
1 時間	0.376	18.8	0.451	22.6	0.720	36.0	0.157	7.9	0.296	14.7
2 "	0.282	14.1	0.405	20.2	0.774	38.7	0.149	7.5	0.390	19.5
3 "	0.276	13.8	0.495	24.7	0.652	32.6	0.072	3.6	0.505	25.3

Reaction condition, Reaction temperature ;  $-10 \pm 2^\circ\text{C}$   
 DMAB ; 2.0g (0.009mol)  
 Carbon tetrachloride ; 25ml  
 Chlorosulfonic acid ; 1.7g (0.015mol)

Table 5. Wallach rearrangement of DMAB by trichloro acetic acid 1 Effect of reaction time.

反応時間 (hr)	回収2,2'-ジメチルアゾキシベンゼン		2,2'-ジメチルアゾベンゼン		4-ヒドロキシ2,2'-ジメチルアゾベンゼン		タ ー ル	
	回収量(g)	回収率(%)	収量(g)	収率(%)	収量(g)	収率(%)	収量(g)	収率(%)
1.5	0.806	80.6	0.180	18.0	0.011	1.1	0.003	0.3
2.0	0.503	50.3	0.206	20.6	0.199	19.9	0.092	9.2
2.5	0.444	44.4	0.208	20.8	0.221	22.1	0.127	12.7
3.0	0.419	41.9	0.200	20.0	0.154	15.4	0.227	22.7

Reaction Condition, Reaction temperature ;  $140^\circ\text{C}$   
 DMAB ; 1.0g (0.0045mol)  
 acetic anhydride ; 5.0ml  
 Trichloro acetic acid ; 5.0g (0.03mol)

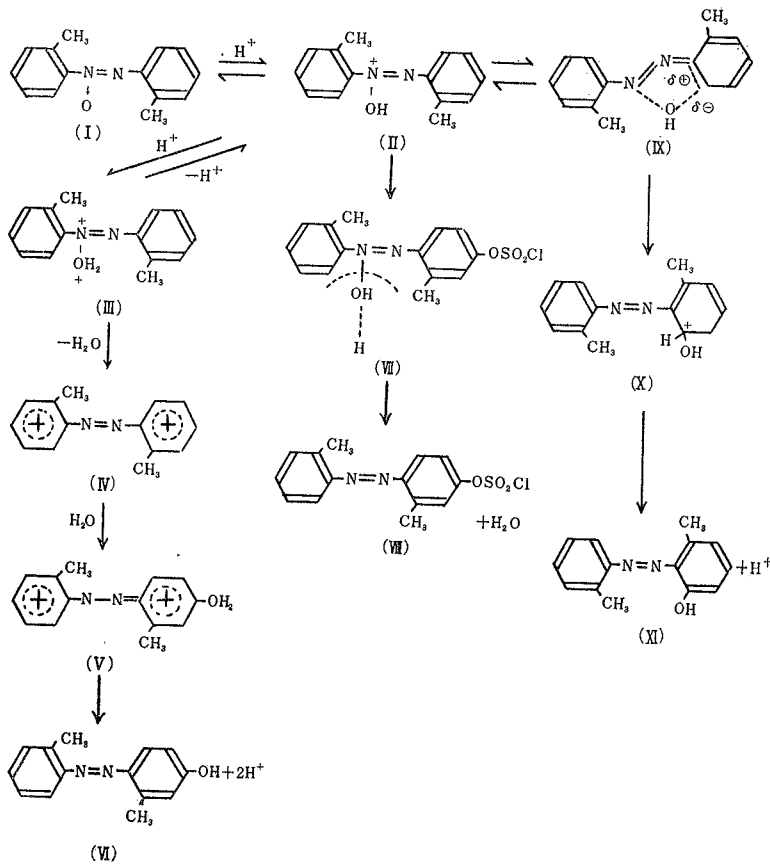
Table 6. Wallach rearrangement of DMAB by trichloro acetic acid 2, Effect of trichloro acetic acid concentration.

トリクロロ酢酸の濃度 (%)	回収2,2'-ジメチルアゾキシベンゼン		2,2'-ジメチルアゾベンゼン		4-ヒドロキシ2,2'-ジメチルアゾベンゼン		タ ー ル	
	回収量(g)	回収率(%)	収量(g)	収率(%)	収量(g)	収率(%)	収量(g)	収率(%)
50	0.444	44.4	0.208	20.8	0.221	22.1	0.127	12.7
60	0.234	23.4	0.190	19.0	0.388	38.8	0.188	18.8
70	0.127	12.7	0.165	16.5	0.329	32.9	0.379	37.9
80	0.102	10.2	0.176	17.6	0.264	26.4	0.458	45.8

Reaction condition, Reaction temperature ;  $140^\circ\text{C}$   
 Reaction time ; 2.5hr.  
 DMAB ; 1.0g (0.0045mol)  
 acetic anhydride ; 5.0ml

生成したクロルスルホンルアニオンが、*P*-位を親核的に攻撃し、(II)の水酸基を駆逐する一方、プロトンが水配基を引張る“協奏反応”によってクロルスルホン化が達成される。したがってこの反応は、転位反応というよりむしろ親核的置換反応と言うべきである。

安定なモノカチオン(II)は、(IX)の共鳴構造をとり得る筈であって、陽性電荷のベンゼン核の *O*-位に、酸素孤立電子対が接近し、水酸基が結合した後、*O*-位の水素をプロトンとして追出して、*O*-転位が完成する。



トリクロル酢酸の場合は、3つの電子吸引基をもっており、 $P_{ka}$  は 0.64 と小さくて、これを極性溶媒に溶解させ、 $140^{\circ}\text{C}$  の高温で反応させたため、解離度を増し、相当量のプロトンを DMAB に供給し、転位を可能にしたものであって、硫酸形の転位と考えられる。

Fig 1 Rearrangement mechanism of DMAB.

引用文献

- (1) O. Wallach and L. Belli ; Ber., 13, 525 (1880)
- (2) E. Bamberger ; Ber., 33, 3192 (1900)
- (3) H. Kinger and R. Pitschke ; Ber., 18, 2551 (1885)
- (4) P. H. Gore and G. K. Hughes ; Australian J. Sci. Res., 3A, 136 (1950)
- (5) G. E. Lewis and J. A. Reiss ; Australian J. Chem., 19, 1887 (1966)
- (6) A. L. Gattermann ; Ber., 20, 2016 (1887)
- (7) A. Reissert ; Ber., 42, 1364 (1909)
- (8) R. C. Former and A. Hantzsch ; Ber., 32, (1), 3099 (1899)
- (9) P. H. Gore ; Chem. Ind. (London), 191 (1959)
- (10) M. M. Shemyakin, V. I. Maimind and B. k. Vaichuncaite ; Chem. Ind. (London) 755 (1958)