— ノ — ト —

4-アセチルアゾキシベンゼンの硫酸中における 酸素原子移動反応¹⁾²⁾

(2001 年 10 月 4 日受理)

山本 二郎*・濱中 健次・坪井 隆

1 緒 言

アゾキシベンゼンを濃硫酸中で加熱すると、少量の 2-ヒドロキシアゾベンゼンを伴い 4-ヒドロキシアゾベンゼンが生成する。この反応は Wallach 転位と称されている³⁾。この反応で、置換基の種類や反応条件によってアゾベンゼンが生成する⁴⁾⁵⁾。

大饗⁶⁾は、¹⁸O で標識をしたアゾキシベンゼンを天然組成の硫酸中で加熱し、出発原料と同じ ¹⁸O 組成を持った 2-ヒドロキシアゾベンゼンと、硫酸がもつ天然組成の酸素原子を含んだ 4-ヒドロキシアゾベンゼンが得られることを見いだした。このために、一般に Wallach 転位におけるオルト転位は分子内転位で進行し、パラ転位は分子間機構で進行すると考えられている。

以前に著者らは 4-メチルアゾキシベンゼンと硫酸との反応を試み、反応機構について精査している⁷⁾。本論文は、研究が未開拓のまま残されていて、4-位にプロトン受容性置換基と考えられるアセチル基を持った 4-アセチル-ONN-アゾキシベンゼン (**1α**) および 4-アセチル-NNO-アゾキシベンゼン (**1β**)⁸⁾ と硫酸との反応を行ったものである。またこの反応の特徴点を見いだすために、4-メチル-ONN-アゾキシベンゼン (**3α**) および 4-メチル-NNO-アゾキシベンゼン (**3β**) の Wallach 転位の結果と比較したものである。

2 実 験

2.1 原料の合成

2.1.1 4-アセチルアゾベンゼンの合成⁹⁾: ニトロソベンゼンと 1-(4-アミノフェニル)エタノールのそれぞれの飽和酢酸溶液を混合し、一昼夜放置した。沈殿を濾過して水洗し、エタノールで再結晶した mp 109.0–112.0 °C (文献値⁹⁾; 115 °C)。

2.1.2 4-アセチル-ONN-アゾキシベンゼン (1α**) および 4-アセチル-NNO-アゾキシベンゼン (**1β**) の合成**: 4-アセチルアゾベンゼン 9.22 g (41 mmol) を酢酸 (400 mL) に溶解し、30% 過酸化

水素水 (200 mL) を加えて、80 °C で溶液が黄色になるまで加熱した。反応混合液を水中に注ぎ、沈殿を濾過して水洗した。粗生成物をエタノールで再結晶し、**1α** と **1β** の混合物 8.7 g (88%) を得た、mp 96.0–128.0 °C ($\alpha : \beta = 1.0 : 1.0$)。混合物をクロロホルム-ヘキサン (1 : 1) を用い分別結晶を行って、純粋な **1β** と、**1β** を少量含む **1α** 部分とに分離した。この混合物をカラムクロマトグラフィー [シリカゲル、展開溶媒: クロロホルム-ヘキサン (1 : 1)] により純粋な **1α** を得た。

4-アセチル-ONN-アゾキシベンゼン (**1α**) 淡黄色結晶, mp 90.0–92.0 °C (文献値⁹⁾; 92 °C)。

IR (KBr): 1761 (C=O), 1480 (CH₃) cm⁻¹。

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.32$ (3H, s, CH₃), 7.20–8.31 (Aromatics)。

4-アセチル-NNO-アゾキシベンゼン (**1β**) 黄色針状結晶, mp 132.0–133.0 °C (文献値⁹⁾; 134 °C)。

IR (KBr): 1680 (C=O), 1453 (CH₃) cm⁻¹。

¹H-NMR (CDCl₃): 2.32 (3H, s, CH₃), 7.46–8.42 (Aromatics)。

2.2 4-アセチル-ONN-アゾキシベンゼン (**1α**) および 4-アセチル-NNO-アゾキシベンゼン (**1β**) と硫酸との反応

1α 2.37 g (98.8 mmol) を 80% 硫酸 (70 mL) に溶解し、70 °C で加熱した。反応混合物から 15 分, 30 分, 45 分, 60 分, 80 分, 100 分および 120 分ごとに試料を正確に取り出し、水中に注入した。混合物をエーテルで抽出し、水洗して乾燥した。エーテルを留去し、残留物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル-クロロホルム) により **1α** と **1β** の混合物と 4-アセチル-4'-ヒドロキシアゾベンゼン (**2**) とに分離した。回収した 4-アセチルアゾキシベンゼンの **1α** と **1β** の組成比は、ガスクロマトグラフィーにより測定した。フェノールと 4-アセチルアニリンのジアゾニウム塩とのジアゾカップリング反応で別途に合成した **2** の mp と IR は、**1α** および **1β** の Wallach 転位で得られた生成物の mp および IR と一致した。**1β** と硫酸との反応も同様の方法で行った。

4-アセチル-4'-ヒドロキシアゾベンゼン (**2**) 赤色結晶, mp 194.0–197.0 °C (文献値⁹⁾; 196 °C)。

IR (KBr): 3320 (OH), 1661 (C=O), 1427 (CH₃) cm⁻¹。

¹H-NMR (CDCl₃): 2.63 (3H, s, CH₃), 5.43 (H, s, OH)。

3 結果と考察

1α と **1β** の Wallach 転位における反応性の違いを知るため

Fig. 1 Reaction of 4-acetyl-ONN-azoxybenzene (1α) with sulfuric acid.

Starting material ($1\alpha : 1\beta = 1.0 : 0.0$) was heated in 80 % sulfuric acid at 70 °C.

- : 4-Acetyl-4'-hydroxyazoxybenzene (2),
- : recovered acetylazoxybenzene,
- : $1\beta/1\alpha$ ratio.

Fig. 2 Reaction of 4-acetyl-NNO-azoxybenzene (1β) with sulfuric acid.

Starting material ($1\alpha : 1\beta = 0.0 : 1.0$) was heated in 80 % sulfuric acid at 70 °C.

- : 4-Acetyl-4'-hydroxyazoxybenzene (2),
- : recovered 4-acetylazoxybenzene,
- : $1\alpha/1\beta$ ratio.

に、それぞれを 80%硫酸中 70 °C で加温し、生成物の構造と収率、原料の回収率および位置異性化を比較した。いずれの原料を用いたときも生成物として 2 が得られた。

1α を出発原料としたときは、反応時間が 15 分経過すると 2 が 69% 生成し、14% の原料を回収した。反応時間経過とともに 2 の収率は単調増加し、2 時間ののちには 2 の収率は 82% に達して原料が 5% 回収された。この反応で 1α の α, β -位置異性化が観察されて、15 分のとき $1\beta/1\alpha$ は 1.9 となり、2 時間ののちには 3.1 に変わった (Fig. 1)。 1β を用いたときの初期における反応の進行は遅かったが、反応時間が 45 分を経過すると反応の進行が速くなり、このときで 82% の 2 が得られた。この反応でも 1β から 1α への β, α -位置異性化が進んでおり、 $1\beta/1\alpha$ は 50 (反応時間: 15 分) から 0.13 (反応時間: 2 時間) まで下がった (Fig. 2)。

4-メチル-ONN-アゾキシベンゼン (3α) ($\alpha : \beta = 3.1 : 1.0$) および 4-メチル-NNO-アゾキシベンゼン (3β) ($\alpha : \beta = 0.0 : 1.0$) のそれぞれと 85% 硫酸との反応では、4-ヒドロキシ-4'-メチルアゾベンゼンと少量の 2-ヒドロキシ-4-メチルアゾベンゼンが得られ、4-メチルアゾベンゼンが副生した。 3α および 3β のいずれを出発原料として用いたときも、反応時間が長くなるにつれて回収原料の比 ($3\alpha/3\beta$) が 3 に近づいた⁷⁾。

1α と 1β の反応の速さを比べるために、位置異性化が起こりにくい反応条件で 2 の収率を比較した。 1α を 70% 硫酸中 70 °C で加温すると、 $1\alpha \rightarrow 1\beta$ の位置異性化がわずかに起こり、61% の 2 が得られた (Entry 1 in Table 1)。同じ反応条件で 1β を硫酸処理すると、 $1\beta \rightarrow 1\alpha$ の位置異性化は起こることなく、28% の 2 が生成し 66% の 1β が回収された (Entry 3 in Table 1)。反応時間を延長すると 2 の収率は向上して原料の回収率は低くなり、このときの $1\beta \rightarrow 1\alpha$ の位置異性化は極めて遅かった (Entries 4, 5 in Table 1)。30 分の反応で 1α から生成した 2 の収率と、 1β を 2 時間反応させて得られた 2 の収率がほぼ等しくなったため、 1α は 1β より Wallach 転位が速く進むと考えてよい (Entries 1, 5 in Table 1)。硫酸濃度を 80% まで高くして 1α との反応を行うと、 2 の収率が高くなり $1\alpha \rightarrow 1\beta$ の位置異性化の進行も速くなった (Entry 2 in Table 1)。同様の条件で 1β と硫酸との反応を行うと、 2 の収率が 70% 硫酸を用いたときの 2 倍に向上し、遅い $1\beta \rightarrow 1\alpha$ の位置異性化の進行が認められた (Entries 3, 6 in Table 1)。 3α および 3β のそれぞれと 75% 硫酸との反応を行うと、転位反応は起こることなく 3α による $3\alpha \rightarrow 3\beta$ の位置異性化と 3β による $3\beta \rightarrow 3\alpha$ の位置異性化のみが起こっている⁷⁾。一方 4-アセチルアゾキシベンゼンと同様に置換基にカルボニル基を持つ 4-(フェニル-NNO-アゾキシ安息香酸)メチル (4β) と硫酸との反応では、対応する 4-ヒドロキシアゾ化合物が生成し、 4β から 4-(フェニル-

Table 1 Reaction of 4-acetylazoxybenzenes with sulfuric acid^{a)}

Entry	Starting materials	H ₂ SO ₄ /%	Reaction time/min	Product (2) yield/%	Recovered 1 α and 1 β	
					Recovery/%	1 α : 1 β
1	1 α	70	30	61	24	1.0 0.4
2	1 α	80	30	74	9	1.0 1.7
3	1 β	70	30	28	66	0.00 1.0
4	1 β	70	60	41	58	0.02 1.0
5	1 β	70	120	65	35	0.03 1.0
6	1 β	80	30	62	24	0.04 1.0

a) 4-Acetyl-*ONN*-azoxybenzene (1 α) (α : β = 1.0 : 0.0) and 4-acetyl-*NNO*-azoxybenzene (1 β) (α : β = 0.0 : 1.0) were used as starting materials.

ONN-アゾキシ安息香酸メチル(4 α)への4 β →4 α -位置異性化が起こっているが、4 α から4 β への4 α →4 β -位置異性化は進んでいない¹⁰⁾。このように非対称型アゾキシベンゼン類の硫酸によるWallach転位において、置換基の構造がわずかに異なるだけで反応の進行に大きく影響を与えることがうかがわれ、興味ある結果であると思われる。

カルボニル基は酸媒体中においてただちにプロトンを受けることが知られている¹¹⁾。エタノール中で1 α をUV測定すると、最大吸収が326 nmに見られたが、60%硫酸中に溶解して2分後に測定すると418 nmに移動した。同様に1 β はエタノール中で334 nmであったのが、60%硫酸中では400 nmに移動した。一方60%硫酸中1 α を室温で1時間放置し、1 β では2時間放置したが、転位反応も位置異性化も起こっていない。この結果は、60%硫酸中では1 α と1 β のアゾキシ酸素にはほとんどプロトン化は起こらず、カルボニル基へのプロトン化が進み、それぞれ1 α H⁺(C=O)と1 β H⁺(C=O)に変わったと思われる。アゾキシベンゼンを、60%硫酸中80℃で4時間加温してもWallach転位はほとんど起こっていない¹³⁾。このことから60%硫酸中では、1 α および1 β のアゾキシ酸素にプロトン化しにくいことが支持できる。

70%硫酸中では1 α は1 α H⁺(C=O)のほかにアゾキシ酸素にプロトン化した化学種1 α H⁺(N-O)、これらの化学種にさらにプロトンが付加した化学種1 α H₂²⁺が生成し、3種類の化学種が混在した状態になる。1 α H⁺(N-O)は α,β -位置異性化して1 β H⁺(N-O)に変わり、1 α H₂²⁺は脱水して対応するジカチオン¹²⁾に変わり、ジカチオンから2が誘導される。硫酸濃度が高くなるにつ

れ1 α H⁺(N-O)や1 α H₂²⁺が多く発生するようになり、 α,β -位置異性化や転位過程が促進されたと考えられる(Entries 1, 2 in Table 1). 1 α のWallach転位の主経路を要約すると次のようになる。

1 β も1 α と同様にカルボニル基およびアゾキシ酸素のそれぞれにプロトン化した化学種が生成する[1 β H⁺(C=O), 1 β H⁺(N-O)]. 1 β の場合、電子求引性のカルボニル基がアゾキシ酸素に近いので、70%硫酸中では1 α に比べてプロトン化を困難にしたために、1 β H⁺(N-O)による β,α -位置異性化および転位過程が起こりにくくなっている(Entry 3 in Table 1). 硫酸濃度が高くなるにつれ1 β H⁺(N-O)やジプロトン化した化学種(1 β H₂²⁺)の発生量が多くなって、1 β H⁺(N-O)による β,α -位置異性化や2への転位が速く進行したと思われる(Entries 3, 6 in Table 1). 1 β と70%硫酸との反応は、主として次のように進むものと考えられる。

アゾキシベンゼンを70%硫酸中80℃で4時間加温すると、1.9%の2-ヒドロキシアゾベンゼンと13.5%の4-ヒドロキシアゾベンゼンがそれぞれ得られている¹³⁾。一方穏和な反応条件であるにもかかわらず、4-アセチルアゾキシベンゼンの反応はアゾキシベンゼンよりも速く進行しており、1 α から61%の2が、1 β からは41%の2が生成した(Entries 1, 4 in Table 1)。この結果からアゾキシベンゼンのパラ位に存在するアセチル基は、Wallach転位を促進させ得る置換基であると考えてよい。

- 1) この論文を“アゾキシベンゼンの反応性に関する研究(第27報)”とする。
- 2) 前報(第26報), 山本二郎, 宮川久人, 一色富弥, 日化, 2001, 721.
- 3) O. Wallach, L. Belli, *Ber.*, **13**, 325(1880).
- 4) P. H. Gore, G. K. Hugh, *Aust. J. Sci. Research.*, **3A**, 136 (1950).
- 5) I. Shimao, S. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2294 (1976).

- 6) S. Oae, T. Fukumoto, M. Yamagami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 601 (1963).
- 7) J. Yamamoto, H. Aimi, Y. Masuda, T. Sumida, M. Umezu, T. Matsuura, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, **1982**, 1465.
- 8) 非対称アゾキシベンゼン類の IUPAC 命名法では, α および β の記号は用いられないが, ここでは便宜上これらの記号を使用する.
- 9) A. Angeli, *Atti Accad. Lincei*, **24**, **I**, 1185 (1915).
- 10) 山本二郎, 坂本忠行, 楠 和幸, 梅津雅祐, 松浦輝男, 日化, **1977**, 66.
- 11) 井本 稔, “有機電子論 I”, 増補版, 共立出版 (1977), p. 233.
- 12) G. A. Olah, K. Dume, D. P. Kelly, Y. K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7438 (1972).
- 13) 山本二郎, 山本高明, 長崎清登, 鳥取大学工学部研究報告, **2**, 38 (1971).

—Note—

The Oxygen Transfer Reaction of 4-Acetylazoxybenzenes in Sulfuric Acid

Jiro YAMAMOTO*, Kenji HAMANAKA and Takasi TSUBOI

*Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tottori University;
Koyama-cho, Tottori-shi 680-8552 Japan*

When the starting materials 4-acetyl-*ONN*- and -*NNO*-azoxybenzene (**1 α** and **1 β** , respectively) were heated in 70/80% sulfuric acid, α/β isomerization and the Wallach rearrangement to 4-acetyl-4'-hydroxyazobenzene (**2**) were observed. However, neither the *o*-hydroxyazobenzene nor 4-acetyl azobenzene was detected in the reaction product. The isomerization of **1 α** was faster than that of **1 β** , demonstrating the higher thermodynamic stability of the latter.

~~~~~