225. 鶴飼貞二, 伊藤安夫: 有機水銀化合物の研究 (第 11 報¹⁾)

アゾキシベンゼンの水銀化

Teiji Ukai and Yasuo Ito: Studies on Organic Mercurials. XI.

Mercuration of Azoxybenzenes.

(Pharmaceutical Faculty, Kanazawa University*)

azoxybenzene の水銀化に就ては文献が見当たらない. azoxybenzene のカチオノイド置換に就ては多数の文献があるけれども, 古い時代のもは azoxybenzene 自体の構造が現在と異つて考えられていたので, 従つて置換基の入る位置も明確には判らない. 然しながらブロム化²⁾, ニトロ化³⁾ 等の例に見れば (I) 式の A 核のバラ位が最も置換され易く, 其他 A 核のオルト位, B 核のバラ, オルト及びメタ位にも入る様である.

一方 azoxybenzene と構造上の類似点を有する nitrobenzene の水銀化⁴⁾ に関してはオルト置換体が主として生ずるため古くより注目されていたが, 最近⁵⁾ に於いて過クロル酸水銀にて水銀化するときは条件次第でメタ置換体を主として生ずる事が報告されている. 故に吾々は一方に於て醋酸水銀を以て水銀化すると共に, 他方過クロル酸水銀による水銀化を行い両者の比較を試みた. 結果は多少得量の相違はあるけれども大体同様の成績物を得, 両試薬に本質的な差異は認められなかつた. 即ち azoxybenzene を水銀化した後, 食塩水にて処理すれば溶媒に不溶のポリ水銀体らしきものの他, ベンゼンに易溶の mp 188° の chloromercuri 体 (II) とベンゼンに難溶の mp 230° の chloromercuri 体 (III) とを得た. 前者は常に後者よりも多量に得られる. (II) 物質をクロロホルムに溶解しブロム化を行えば mp 53° の C₁₂H₉ON₂Br (IV) となる. これを 80% 硫酸で処理すると転位を起して橙赤色の mp 97° を示す異性体 (VI) となり o-bromoaniline と phenol とを原料として合成したところの 2-bromo-4' hydroxyazobenzene と混融するも融点降下しない. 又 (VI) を Na₂S₂O₄ で還元すると o-bromoaniline と p-amino-phenol とに分裂する. よつて (II) 化合物は 2-chloromercuriazoxybenzene に他ならない. 又 (III) より誘導したブロム化合物 C₁₂H₉ON₂Br (V) は mp 72~73°, で 80% 硫酸により転位せしめると mp 162° となり, 4-

* Tsuchitoriba-naga-machi, Kanazawa

1) 第9報: 本誌 57, 32 (1937); 第10報: 金沢大学薬学部年報第3号 42.

2) Angeli: Atti. acad. nazl. Lincei [5] 22 II, 128 (C. A. 8, 79 (1914)).

3) Angeli: Ibid. [5] 31, 1439 (1922) (C. A. 17, 1444 (1923)). 4) Dimroth: Ber. 35, 2037 (1902).

5) W. J. Klapproth: J. Am. Chem. Soc. 72, 446 (1950).

bromo-4'-hydroxyazobenzene の合成品と混融する事により確定した。よつて (III) 物質は 4-chloromercuri-azoxybenzene である事が明かになった。

本研究を行うに当り元素分析を担当された板谷芳京氏に深謝の意を表する。

実 験 の 部

Azoxybenzene の水銀化 a) 酢酸水銀による法: azoxybenzene (mp 36°) 15 g を酢酸第二水銀 25 g 及び氷酢 50 cc と共に油浴中 135~140° に加熱し、酢酸水銀の最早検出されざるに至つて飽和食塩水中に注加。析出する微黄色粉末をベンゼンで抽出し可溶部 9.5 g を得。之をベンゼンを用いて精製すると mp 230° の難溶性の物質 2.3 g ($C_{12}H_9ON_2ClHg$ 計算値 N 6.48, 実験値 N 5.72) と mp 188° の易溶性物質 7 g ($C_{12}H_9ON_2ClHg$ 計算値 N 6.48, 実験値 N 6.64) とを得。b) 過クロル酸水銀による法: azoxybenzene 40 g 及び酸化汞 43 g を 60% 過クロル酸 134 cc に溶かし浴温 70~75° にて 4 時間加温した後飽和食塩水中に注加して褐色物質 35 g を得。ベンゼンにより再結すれば mp 230° の物質 0.9 g と mp 188° の物質 2 g とを得。

2-Chloromercuriazoxybenzene (II) のブロム化 (II) 物質 4.8 g をクロロホルム 70 cc に溶解しブロム 1.6 g を加えて浴温 60~70° で 1 時間加温反応せしめた後、クロロホルムを留去し黄色針晶 2.3 g を得。mp 53°。 $C_{12}H_9ON_2Br$ 計算値 C 52.00, H 3.20, N 10.11, 実験値 C 51.66, H 3.62, N 10.44。

2-Bromoazoxybenzene (IV) の転位 2 g の (IV) 物質を 80% 硫酸 8 cc と共に浴温 70~75° に 16 時間加熱し、冷後冷水中に注加。吸引濾過後沈澱を石油エーテルで抽出すると赤色針晶約 1 g を得。mp 97°。 $C_{12}H_9ON_2Br$ 計算値 C 52.00, H 3.27, N 10.11, 実験値 C 51.99, H 2.91, N 10.28。

(VI) の還元 0.9 g の (VI) 物質を苛性ソーダ 2.3 g を含む水 13 cc に溶解し 80~90° に加熱し乍ら $Na_2S_2O_4$ 2.7 g を徐々に加える。反応終了後エーテルで抽出して *o*-bromoaniline を得。又その抽出残液に炭酸ガスを通じた後エーテル抽出を行えば *p*-aminophenol を得。

4-Chloromercuriazoxybenzene (III) のブロム化 2 g の (III) 物質をベンゼン 150 cc に溶解しブロム 0.8 g を加えて水浴上に 2 時間加温し、ベンゼンを留去後石油エーテルで再結して黄色針晶 0.8 g を得。mp 72~73°。 $C_{12}H_9ON_2Br$ 計算値 C 52.00, H 3.27, N 10.11, 実験値 C 51.66, H 3.62, N 10.02。

4-Bromoazoxybenzene (V) の転位 0.5 g の (V) 物質を 80% 硫酸 4 cc と共に 70~75° に 16 時間加温し後冷水中に注加。析出する物質を石油エーテルより再結して mp 162° の物質を得。 $C_{12}H_9ON_2Br$ 計算値 C 52.00, H 3.27, N 10.11, 実験値 C 52.33, H 3.13, N 10.09。 4-bromo-4'-hydroxyazobenzene の合成品と混融するも融点降下せず。

金沢大学薬学部

Summary

Mercuriation of azoxybenzene with mercuric acetate followed by treatment with sodium chloride yielded 2-chloromercuri-, m.p. 188°, and 4-chloromercuri-azoxybenzene, m.p. 230°. The former is more soluble in benzene than the latter. Mercuriation of azoxybenzene with mercuric perchlorate yielded the same products.

(Received June 4, 1953)