(昭和41年1月5日受理)

芳香族ニトロ化合物の硫化アルカリ還元に関する研究 (第9報)

アゾキシベンゼンの水硫化ナトリウム水溶液による還元

橋 本 静 信*・砂 本 順 三*

The Alkaline Sulfide Reduction of Aromatic Nitro Compounds. IX.

Reduction of Azoxybenzene by Aqueous Sodium Hydrosulfide Solution.

Shizunobu HASHIMOTO* and Junzo SUNAMOTO*

In Conjunction with an attempt to prepare hydrazobenzene by alkaline sulfide reduction of nitrobenzene, the reduction of azoxybenzene, a reduction intermediate, has been studied kinetically under the synthetic conditions. The rates of reduction are markedly affected by the solubility or the dispersibility of azoxybenzene in the solution of reducing agent. During the course of reaction, the product hydrazobenzene is again oxidized to azobenzene by the disulfide formed through autooxidation of hydrosulfide.

I. 緒 言

染料, 顔料などの中間物として重要なベンジジンの原料であるヒドラゾベンゼンの合成には従来ニトロベンゼンのアルカリ性亜鉛末還元¹⁾, ケイソ鉄還元²⁾, 電解還元³⁾などが主としてもちいられてきた。しかし, アルカリ性亜鉛末還元では亜鉛末が比較的高価である上に, ケイソ鉄による還元とともにヒドラベンゼンと金属酸化物との分離が非常に困難であり, 電解還元では還元段階の選択が困難であるとともに設備費の高価なる欠点を有している。

著者らは, これら従来法の欠点を改良するため硫化アルカリを還元剤とするヒドラゾベンゼンの合成を目的として, 先にアゾベンゼン, アゾキシベンゼンの二硫化ナト

リウム水溶液による還元を試み二三の知見をえた⁴⁾が, 本報ではさらに水硫化ナトリウム水溶液による還元について検討した結果について報告する。

II. 実 験

1. 試薬類の調製 アゾキシベンゼン, アゾベンゼン, およびヒドラゾベンゼンはいずれもこれまでもちいた⁴⁾ものと同じものを使用した。

水硫化ナトリウムは文献記載の方法にしたがって, 調製⁵⁾後, 窒素を充テンしたカッ色ビンに水溶液として保存し, 使用前に正確に硫化物を分析した⁶⁾。水硫化ナトリウムのメタノール水溶液は Hodgson ら⁷⁾の方法に準じてつぎのようにして調製した。すなわち, あらかじめメタノールより再結晶を繰り返した純結晶硫化ナトリウムをもちいて 13.0 Vol. % の硫化ナトリウム水溶液 100 ml を調製し, これに, かきまぜながら 14 g の炭酸水素ナトリウムを 20°C 以下で加え, つぎにメタノール

* 同志社大学工学部 (京都市上京区烏丸今出川上ル)
* Department of Applied Chemistry, Doshisha University (Karasuma-imadegawa, Kamikyo-ku, Kyoto, Japan)

100 ml を加える。1~1.5 hr かきまぜた後吸引口越し、50 ml のメタノールで洗浄、ロ液、洗液を合して水硫化ナトリウムのメタノール水溶液とした（メタノール濃度として63%に相当する）。二硫化ナトリウムは先と同じ方法に⁸⁾よって調製した。これらも窒素を充テンしたカッ色ビンに保存し、使用前に硫化物分を定量した⁹⁾。

2. 反応方法 内容 50 ml のナス型フラスコにアゾキシベンゼンの 0.5~1.0g を精秤、これにビューレットをもちいて所定量の還元剤溶液を加えただちに還流冷却器、および温度計をつけて、加熱、沸点下還流反応させ所定時間に達したら素早く冷却、塩酸メタノール溶液(1:1)を加えて酸性とし反応を停止させた。このとき生成したヒドラゾベンゼンがベンジジン転位を起す。そこでメタノール溶液とすることによって転位時に併発するヒドラゾベンゼンの不同変化を防いだ⁹⁾。反応終了物はさらに冷水にて約 200 ml まで希釈、一夜放置後30~60min 煮沸、再び 10°C 以下に氷冷不溶分をロ別、希塩酸で洗浄、ロ液、洗液を合してジアゾ化分析¹⁰⁾を行なった。

アゾキシベンゼン、アゾベンゼン、およびヒドラゾベンゼンはいずれも硫化アルカリ水溶液に難溶であり、水溶液中では機械的にかきまぜた場合とかきまぜない場合とでは反応速度はいちじるしく異なる。しかし、かきまぜの状態下での反応速度測定の再現性はあまり良好でなかったため、反応状態の比較、反応速度の比較のためにはすべて還流下、沸騰自然対流だけにとどめた。こうした場合の反応速度測定の再現性は非常に良好であった。

III. 実験結果と考察

1. アゾキシベンゼンの水硫化ナトリウム水溶液による還元速度と諸因子の影響 硫化アルカリ還元でニトロベンゼンよりヒドラゾベンゼンを得る合成法としては、ニトロベンゼンのアルコール還元により一たんアゾキシベンゼンを合成し、これをそのまま単離することなく硫化アルカリで還元するのが最も得策と考えられる。

アゾキシベンゼンからヒドラゾベンゼンへの還元は、途中にアゾベンゼンを経由して2段階で進行すると考えられる。それ故本反応を速度論的に取り扱うにはアゾベンゼンと水硫化ナトリウムとの反応をも考慮しなければならない。しかし、二硫化ナトリウム水溶液による還元反応ではアゾキシベンゼンからヒドラゾベンゼンへの還元速度とアゾベンゼンからヒドラゾベンゼンへの還元速度はほとんど等しくアゾキシベンゼンからアゾベンゼンへの還元段階は非常に早いものと考えられた⁴⁾。それ故、ヒドラゾベンゼンの生成速度をアゾキシベンゼンと水硫

化ナトリウムとの反応性から論じても大した間違いはないと考えられる。

i. アゾキシベンゼンに対する水硫化ナトリウム水溶液の濃度と mol 比の影響 アゾキシベンゼン量を一定とし、一定濃度の水硫化ナトリウム水溶液の使用量を変化させると図1の結果を得た。

図1 アゾキシベンゼンに対する水硫化ナトリウム水溶液使用量の影響

アゾキシベンゼン初期添加量 = 5.04×10^{-3} mol
水硫化ナトリウム水溶液 = 2.260 mol/l, 102°C
○ : 17.8 ml ● : 13.4 ml
◐ : 8.9 ml ◑ : 4.5 ml

図1の反応曲線は約 200 min まで多少上に弯曲した曲線を示し、一種の誘導期に類似した現象が認められる。これはアゾキシベンゼンからアゾベンゼンへの還元段階に相当しているのではなく、水硫化ナトリウムの二硫化ナトリウムへの自己酸化の段階¹¹⁾に相当するものと考えられる。これはつぎの事実からも容易に推察し得る。すなわち、アゾキシベンゼンと二硫化ナトリウム水溶液との反応ではこのような現象は認められず、上述したようにアゾキシベンゼンからアゾベンゼンへの還元は非常に早い⁴⁾ ことなどから明らかである。さらに、アゾキシベンゼンと水硫化ナトリウムとの mol 比にはあまり関係なく、水硫化ナトリウム濃度が一定ならば反応の立ち上がり時間がほぼ同じであることから、この現象が還元剤の挙動に起因するものであることが十分推測される。

すでに報告したように^{11,12)}、芳香族ニトロ化合物の硫化アルカリ還元では硫化ナトリウムまたはその加水解離生成物である水硫化ナトリウム自身では還元力は非常に小さく、これらが光、空気¹¹⁾、またはニトロ化合物自身¹²⁾

の作用により一たんイオウイオンラジカル ($S^{\cdot-}$) が生成。このイオンラジカルの二酸化で生成した二硫化イオン (S_2^{2-}) によって還元反応が始ると考えられる。芳香族アゾキシ化合物の硫化, または水硫化ナトリウム還元でも同じことが考えられ, 水硫化ナトリウム自身ではアゾキシベンゼンに対する還元力は小さく, 一たん二硫化ナトリウムに自己酸化した後反応が開始すると考えることができる。

一方, ヒドラゾベンゼン生成速度はアゾキシベンゼン量に対して還元剤の mol 比が大なるほど増加し, 図の上から求めたヒドラゾベンゼン生成速度とアゾキシベンゼンに対する還元剤の mol 比との関係は直線性を示し, アゾキシベンゼン一定量のときは〔2〕式の関係がえられた。

$$\frac{d[\text{Ar-NH-NH-Ar}]}{dt} = a [\text{NaSH}] \cdots \cdots \cdots [2]$$

a はアゾキシベンゼン量が一定のときの反応速度定数を含む定数である。〔 〕 で表したのはそれぞれ mol 数である。

つぎにアゾキシベンゼンに対する水硫化ナトリウムの mol 比を 6.0, および 22.2 と一定にし, 水硫化ナトリウム水溶液濃度および量を変化させたときの結果を図 2, および 3 に示す。

図 2 アゾキシベンゼンに対する水硫化ナトリウムの mol 比一定時の水硫化ナトリウム初濃度の影響

(水硫化ナトリウム) / (アゾキシベンゼン) = 6.0
アゾキシベンゼン初期添加量 = 5.04×10^{-3} mol
水硫化ナトリウム水溶液
○ : 0.910 mol/l, 33.2 ml 102°C
● : 2.260 mol/l, 13.4 ml 102°C
◎ : 3.570 mol/l, 8.4 ml 107°C
● : 5.080 mol/l, 6.0 ml 111°C

図 2 および 3 から明らかなように mol 比が 6.0, または 22.2 いずれの場合も約 600 min までの反応ではアゾキシベンゼンに対する溶剤量の 大なるほど, すなわち, 水硫化ナトリウム水溶液の濃度が希いほど見掛けの反応速度は増加している。しかし, アゾキシベンゼンに

対する溶剤量の 大なる場合, 反応の始めの立ち上りは大きいにもかかわらず, ヒドラゾベンゼンの生成反応曲線はある時間で最大値を有する曲線を描き, 最大値に達した

図 3 アゾキシベンゼンに対する水硫化ナトリウムの mol 比一定時の水硫化ナトリウム初濃度の影響

(水硫化ナトリウム) / (アゾキシベンゼン) = 22.2
アゾキシベンゼン初期添加量 = 5.04×10^{-3} mol
水硫化ナトリウム水溶液
○ : 0.910 mol/l, 123.0 ml 102°C
● : 3.570 mol/l, 31.4 ml 107°C
◎ : 5.320 mol/l, 20.8 ml 111°C

後は一たん生成したヒドラゾベンゼンが逆にアゾベンゼンへ酸化され, ヒドラゾベンゼン量は減少した。このヒドラゾベンゼンのアゾベンゼンへの酸化については後で述べる。ヒドラゾベンゼン生成量が最大値に達するまでの時間はアゾキシベンゼンに対する溶剤量の 大なるほど早い。

ii. 遊離アルカリの影響 水硫化ナトリウム水溶液にアルカリを添加すると〔3〕式にしたがって一部硫化ナトリウムが生成する。水溶液のアルカリの濃度によって反応状態にどのような変化が認められるかを検討した。結果を図 4 に示した。

アゾキシベンゼンに対して水硫化ナトリウム水溶液を 6 mol 比相当量使用したときアゾキシベンゼンに対して約等 mol の水酸化ナトリウムの添加では反応状態にほとんど変化が認められない。しかし, 約 10 mol 比相当量のアルカリを添加すると反応速度が低下し, 特に反応初期では速度低下がいちじるしかった。

m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムの水硫化ナトリウム還元において水酸化ナトリウムを添加すると反応初期の速度低下が認められ, これは水硫化イオンの自己酸化による二硫化イオンの生成反応がアルカリによ

て阻害されるためと考えられた¹²⁾。アゾキシベンゼンの水酸化ナトリウム水溶液による還元でもニトロ基の還元の場合と同じ理由が推察される。一方、アルカリの多量

図4 アゾキシベンゼンの水酸化ナトリウム水溶液還元における遊離アルカリの影響

アゾキシベンゼン初期添加量 = 5.04×10^{-3} mol.
水酸化ナトリウム水溶液 = 2.260 mol/l , 13.8 ml ,
反応温度 102°C .

- : 未添加
●: 水酸化ナトリウム = 5.19×10^{-3} mol 添加
◐: 水酸化ナトリウム = 47.82×10^{-3} mol 添加

の添加では水溶液中の無機イオン濃度が増加するのでアゾキシベンゼンの溶解度が減少し、そのため速度が低下したと推測される。

iii. 反応溶剤の影響 先に述べたようにアゾキシベンゼンに対する溶剂量の増加、ならびに還元剤濃度の減少とともに反応速度が増加することから本反応はアゾキシベンゼンの還元剤溶液中への溶解度が反応速度に大きく影響していることは明らかである。これは先の二硫化ナトリウムとの反応の場合⁴⁾でも同じことが認められた。そこで水酸化ナトリウム水溶液の代りにアゾキシベンゼンの溶解性の大きな水酸化ナトリウム・メタノール水溶液を使用し、その効果を検討した。水溶液中での結果と比較して図5に示した。

メタノール水溶液中では、水溶液中での反応に比較して溶剤の極性の減少、ならびに反応温度のいちじるしい低下にもかかわらず見掛けの反応速度はいちじるしく増加した。これは明らかに還元剤溶液中へのアゾキシベンゼンの溶解度の増加によるためと考えられる。

2. アゾキシベンゼンの水酸化ナトリウム水溶液による還元速度式 実験方法の項で述べたように本反応は不均一反応であるため速度論的な取扱いは非常に困難である。しかし、種々の実験結果に基づいてアゾキシベンゼンまたはアゾベンゼンが還元剤溶液中に溶解し、還元剤溶液中でのみ反応が進行すると仮定すれば、アゾキシ

図5 メタノール水溶液の効果

- : アゾキシベンゼン初期添加量 = 5.04×10^{-3} mol.
水酸化ナトリウム初濃度 = 0.820 mol/l
63% メタノール水溶液 39.2 ml , 78°C
●: アゾキシベンゼン初期添加量 = 5.04×10^{-3} mol
水酸化ナトリウム初濃度 = 0.910 mol/l
水溶液 33.2 ml , 102°C

ベンゼンまたはアゾベンゼンの還元剤溶液中への溶解度に影響する因子を考慮しさえすれば反応自体は均一系の反応と同じように取り扱うことができると考えられる。そこでまず溶解度の項を無視して還元反応だけについて考えるとニトロ化合物の水酸化ナトリウム還元¹²⁾と同じように、アゾキシベンゼンの還元もつぎのような過程を考えることができる。

[4] 式の反応は [5] 式に比較してかなり早いと仮定すると、 $2(\text{SH}^\cdot) \rightleftharpoons (\text{S}_2^{2-})$ と見なし得る。それ故アゾキシベンゼンの水酸化ナトリウムによる還元反応が水の大過剰のもとにおいて [6] 式で与えられる。

() は mol/l で表す濃度を示す。

アゾキシベンゼン濃度を添加アゾキシベンゼン量 (mol 数) と還元剤溶液量 (l) との比 (とりまなおさず均一系反応における mol/l に相当する) として表し [6] 式にしたがって疑2次反応速度定数 k_2 を算出した。結果を表1に示す。

表 1 アゾキシベンゼンと水硫化ナトリウム水溶液との反応における疑 2 次反応速度定数

反応温度 (°C)	Ar-N(O) =N-Ar (mol数)	NaSH 濃 度 (mol/l)	使用量 (ml)	k_2 l. mol ⁻¹ . min ⁻¹ × 10 ⁴
102	5.04	2.26	4.50	0.96
102	5.04	2.26	8.90	1.41
102	5.04	2.26	13.4	2.02
102	5.04	2.26	17.8	2.42
102	5.04	0.91	33.2	6.92
107	5.04	3.57	8.40	0.76
111	5.04	5.08	6.00	0.24
102	5.04	0.91	123.0	10.7
107	5.04	3.57	31.4	2.33
111	5.04	5.32	20.8	0.73

個々の反応では各時間における k_2 の値 (反応初期に誘導期に類似した現象を呈したものはその後の主反応についてののみ算出した) はよく一致した。しかし、表 1 から明らかなようにアゾキシベンゼン初期添加量と還元剤容量の比、および還元剤濃度が変化すると速度定数が変化した。先に仮定したように、〔6〕式はアゾキシベンゼンの溶液性に関する項を無視しているのでここで還元剤濃度が一定のとき、アゾキシベンゼン初期添加量と還元剤容量との比の対数と疑 2 次反応速度定数の対数との関係を調べると図 6 の結果となった。

図 6 アゾキシベンゼン初期添加量と水硫化ナトリウム水溶液容量との比 (A) の対数と疑 2 次反応速度定数 (k_2) の対数との関係

水硫化ナトリウム初濃度: ○: 0.910 mol/l
●: 2.260 mol/l
◐: 3.570 mol/l
⊗: 5.080 mol/l
○: 5.320 mol/l

各還元剤初濃度において両者の関係は直線性を示し〔7〕式の関係が成立した。

$$\log k_2 = -\alpha \log A + \log k \dots\dots\dots〔7〕$$

A はアゾキシベンゼン初期添加量と還元剤容量との比、 α は直線の勾配である。しかも、 α は還元剤初濃度が増加するほど大となった。その関係は表 2 のようであっ

た。

表 2 水硫化ナトリウム初濃度と α との関係

α	0.33	0.67	0.88	0.90
水硫化ナトリウム 初濃度 (mol/l)	0.910	2.260	3.570	5.080~5.320

〔7〕式の関係を〔6〕式に代入し反応速度式〔8〕が与えられる。

$$\frac{d(\text{Ar-NH-NH-Ar})}{dt} = k \cdot \frac{1}{A^\alpha} \cdot \frac{[\text{Ar-N(O)=N-Ar}]}{[\text{還元剤溶液量}]} \times (\text{NaSH}) \dots\dots\dots〔8〕$$

1. A^α はアゾキシベンゼン初期添加量と水硫化ナトリウム初濃度によって定まりアゾキシベンゼンの還元剤溶液中への溶解量に関係する系数である。

3. ヒドラゾベンゼンと水硫化ナトリウムおよび二硫化ナトリウムとの反応 先にも述べたようにアゾキシベンゼンに対する水硫化ナトリウムの mol 比にはあまり関係なく、水硫化ナトリウム水溶液の初濃度が小さいとき、一たん還元生成したヒドラゾベンゼンが再びアゾベンゼンに酸化されていることを知った。そこでヒドラゾベンゼンと硫化アルカリ類とどのような反応をするかを知る必要がある。水硫化ナトリウムおよび二硫化ナトリウムとヒドラゾベンゼンとの反応結果を図 7 に示し

図 7 ヒドラゾベンゼンと水硫化ナトリウム水溶液、および二硫化ナトリウム水溶液との反応

○: ヒドラゾベンゼン = 8.85×10^{-3} mol
二硫化ナトリウム水溶液 = 1.015 mol/l, 17.0 ml,
窒素気流中, 107°C
●: 同上, 空气中
◐: ヒドラゾベンゼン = 5.42×10^{-3} mol
水硫化ナトリウム水溶液 = 1.940 mol/l, 14.5 ml
窒素気流中, 107°C

た。反応方法はアゾキシベンゼンと水硫化ナトリウムとの反応とまったく同じようにした。アゾベンゼンへの酸化はつぎのようにして確認した。すなわち、反応生成物の塩酸水溶液不溶分を 0~10°C で分別、塩酸水で充分

洗浄、残査をアセトンまたはエーテルで抽出、遊離イオンを分離した後、溶剤を留去、蒸発乾固し、生成物のmpを測定した。いずれも mp は 65°C 前後で純アゾベンゼン (mp 68°C) との混融によって mp の降下は認められなかった。

図7からわかるようにヒドラゾベンゼンは二硫化ナトリウム水溶液と反応させると窒素気流中、空気中いずれの場合もほとんどアゾベンゼンへ酸化された。しかし、ヒドラゾベンゼンと水硫化ナトリウム水溶液との反応ではアゾベンゼンへの酸化はほとんど認められなかった。いずれの場合も反応生成物中に少量のアニリンが検出されたが、反応生成物中のアゾベンゼンとアニリンの生成量から推測して、これはヒドラゾベンゼンの過還元によるものではなく、〔9〕式のようにヒドラゾベンゼンの不同変化により生成したものと考えられる^{9,14,16}。

二硫化ナトリウムはニトロ、アゾキシ、またはアゾ化合物に対しては還元力を有しているが、ヒドラゾ化合物に対してはもはや還元力を有していないと考えられ、二硫化ナトリウムより還元力の小さい硫化ナトリウム⁹、または水硫化ナトリウムではヒドラゾ化合物を還元しないことはさらに明白である。しかも二硫化イオンではヒドラゾベンゼンよりも還元ポテンシャルが低いと考えられ、逆にヒドラゾベンゼンが還元剤として働くと考えられる⁹。

すなわち、二硫化イオンでは〔11〕式のように相手によってはさらに低イオン価の硫化イオンへ還元され得る⁹。しかし、硫化、または水硫化イオンでは相手のいかににかかわらずさらにそれ以上の低イオン価へ還元されることはできない。

IV. 総括

以上の結果からアゾキシベンゼンの硫化アルカリ還元についてはつぎのように考えることができる。すなわち、還元剤の挙動という観点からすれば水硫化、硫化、および二硫化ナトリウム還元では、反応速度論的には本質的に同じことになる〔3〕、〔4〕式。しかし、それでも

やはり合成法的にはそれぞれ意味がある。すなわち、反応の最初から二硫化ナトリウムを使用すると反応初期より常に大過剰の二硫化ナトリウムの存在のため還元以外の副反応（たとえば加硫化反応¹⁶）が増加する。一方、硫化ナトリウムでは加水解離によって生じる水酸基イオンのため二硫化ナトリウムへの自己酸化が抑制され¹²、還元反応の開始が遅れる。したがって合成法的には水硫化ナトリウムをもちいて反応初期の pH を低く保ち、二硫化ナトリウムへの自己酸化速度を大とするが、系内における二硫化ナトリウムの大過剰の存在を避けるような条件が最良と考えられる。さらにまた、いずれの還元剤をもちいても過剰の還元剤がイオウの酸素酸化物まで酸化されて消失されない限り生成したヒドラゾベンゼンのアゾベンゼンへの酸化は免れえないと考えられる。そこでこのようなアゾキシ、またはアゾベンゼンの硫化アルカリ還元においては〔12〕式のように二硫化ナトリウムによって容易に還元され、還元生成した物質（P）がアゾキシ、またはアゾベンゼンを還元しヒドラゾベンゼンを与え、自身は元の物質（X）に酸化されるような循環作用を行なう触媒（X）を使用するのが最も望ましいと考えられる。

著者らはこのような作用機構を有する触媒についても検討したが、これについては次報に報告する。

謝辞 本研究に際し試薬の一部を御恵与下された大和染料株式会社に深謝の意を表します。

文 献

- 1) たとえば P.H. Groggins, "Unit Processes in Org. Synth." John-Wiley & Sons, (1958) p. 96
- 2) 飯田, 有合化 20 210 (1962)
- 3) 総説, 小方, 実生, 化学の領域 16 163 (1962)
- 4) 橋本, 砂本, 科学と工業 37 183 (1963)
- 5) 日本化学会編 "実験化学講座" 第9巻, 丸善 (1958) p. 607
- 6) 吉田, 分析化学 5 684 (1956)
- 7) H.H. Hodgson, E.R. Ward, J. Chem. Soc. 1948 242
- 8) 橋本, 砂本, 工化 68 669 (1965)
- 9) 橋本, 砂本, 工化 67 2090 (1964)
- 10) 日本学術振興会編, "工業薬品品位検定法" 技報堂 (1962) p. 43
- 11) S. Hashimoto, J. Sunamoto, Bull. Chem. Soc. Japan 39 No. 1 100 (1966)
- 12) S. Hashimoto, J. Sunamoto, Bull. Chem. Soc. Japan 39 No. 6 1207 (1966)
- 13) 橋本, 砂本, (未発表)
- 14) 久保田, 秋田, 横島, 薬学 78 1194 (1958)
- 15) たとえば W.G. Toland et al., J. Am. Chem. Soc. 80 5423 (1958)
- 16) 橋本, 砂本, 科学と工業 37 45 (1963)

•1 多硫化アルカリ酸化剤として利用される例はいくつか見られる¹⁵。