(昭和 51 年 12 月 27 日受理)

2,2'-および 4,4'-ジメチルアゾキシベンゼンの トリクロロ酢酸を使用した Wallach 転位にお ける分子間性と分子内性

アゾキシベンゼンの反応性に関する研究 (第 9 報)

山 本 二 郎*・佐 藤 憲 章**
越 川 松 雄***・梅 津 雅 裕*

Inter- and Intramolecularity in the Wallach Rearrangement of
2,2'-and 4,4'-Dimethylazoxybenzene in Trichloroacetic Acid
Reactivities of Azoxybenzenes (9)

Jiro YAMAMOTO*, Noriaki SATO**,
Mathuo KOSHIKAWA*** and Masahiro UMEZU*

The reaction conditions for the Wallach rearrangement of 2,2'- and 4,4'-dimethylazoxybenzenes in the trichloroacetic acid-acetic anhydride solution were in full detail examined and from the results obtained the inter-or intramolecularity of the reaction was discussed.

1. 結 言

Klinger ら¹⁾は 2,2'-ジメチルアゾキシベンゼン (1) を硫酸で処理し, 2,2'-ジメチルアゾベンゼン (2) のみの生成を認めた。Hughes ら²⁾は 4-ヒドロキシ-2,2'-ジメチルアゾベンゼン (3) を 31% で得, (2) の Wallach 転位が進むことを示した。4,4'-ジメチルアゾキシベンゼン (4) の Wallach 転位で, Bamberger³⁾ は mp 204°C の物質を得たものの生成物の確認にいたっていない。Parson ら⁴⁾は二種類の生成物を得, それぞれ 3-ヒドロ

キジ-4,4'-ジメチルアゾベンゼン (5) と 4-メチル-4'-ヒドロキシメチルアゾベンゼンであると主張したが, Gore ら⁵⁾は (4) の転位物として 2-ヒドロキシ-4,4'-ジメチルアゾベンゼン (6) を 47% で得, 4,4'-ジメチルアゾベンゼン (7) を副生することを報告している。重酸素を使用したトレーサー研究によると, (3) の生成は分子間転位⁶⁾であり, (4) から (6) は 70% が分子間機構で, 30% が分子内的にそれぞれ反応の進むことを認めている⁷⁾。

トリクロロ酢酸により Wallach 転位⁸⁾が進行し, (1) より (2) をとものなって (3) を生成し, (4) より (6) が得られることはすでに報告した⁹⁾。最近嶋尾ら¹⁰⁾は (4) を 85% 硫酸で処理し, (7) とともに (5) の生成を確認し, 反応の分子間性を示した。ここでは既報⁹⁾と同様に, (1) および (4) の無水酢酸中におけるトリクロロ酢酸との反応で, (3) および (6) の収率に対する反応条件依存性が異なることから, (1) から (3) の生成は分子間転位であり, (4) から (6) の生成は分子内的に反応が進むものと判断されたので報告をする。

(第 8 報) は日化 1977, 66

* 鳥取大学工学部工業化学科 ( )

* Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tottori University ( )

** 永和化成工業KK ( )

** Eiwa Kasei Company Ltd., ( )

*** オーミケンシKK ( )

*** Omikenshi Company Ltd., ( )

化合物番号

2. 結 果

トリクロロ酢酸の 50% 無水酢酸溶液に (1) を加え、還流温度で反応させた際、反応時間を延長すると (3) の収率は増すが (2) は変わらない。3 時間になるとタールを多く生成し (3) の収率を少なくした。結果を 図 1 に

Fig. 1 Reaction time dependence on the yield of 4-hydroxy-2,2'-dimethylazobenzene (3) obtained by the reaction of 2,2'-dimethylazoxybenzene (1) with trichloroacetic acid. Reaction condition— Reaction temperature, 140°C, Catalyst concentration; 50%, 2,2'-dimethylazoxybenzene; 1.0g (4.7×10^{-3} Mol.), Acetic anhydride; 10 ml
 -○-; Recovered 2,2'-dimethylazoxybenzene (1)
 -●-; 4-hydroxy-2,2'-dimethylazobenzene (3)
 -△-; 2,2'-dimethylazobenzene (2)
 -●-; tarry products

Fig. 2 Catalyst concentration dependence on the yield of 4-hydroxy-2,2'-dimethylazobenzene (3) obtained the reaction of 2,2'-dimethylazoxybenzene (1) with trichloroacetic acid. Reaction condition— Reaction temperature; 140°C, Reaction time, 2.5hrs., 2,2'-dimethylazoxybenzene (1); 1.0g (4.7×10^{-3} Mol.), Acetic anhydride; 10 ml
 -○-; Recovered 2,2'-dimethylazoxybenzene (1)
 -●-; 4-hydroxy-2,2'-dimethylazobenzene (3)
 -△-; 2,2'-dimethylazobenzene (2)
 -●-; tarry products

Fig. 3 Reaction time dependence on the yield of 2-hydroxy-4,4'-dimethylazobenzene (6) obtained by the reaction of 4,4'-dimethylazoxybenzene (4) with trichloroacetic acid. Reaction condition— Reaction temperature; 140°C Catalyst concentration, 60%, 4,4'-dimethylazoxybenzene (4); 1.0g (4.7×10^{-3} Mol.), Acetic anhydride; 10 ml
 -○-; Recovered 4,4'-dimethylazoxybenzene (4)
 -●-; 2-hydroxy-4,4'-dimethylazobenzene (6)
 -●-; tarry products

Fig. 4 Catalyst concentration dependence on the yield of 2-hydroxy-4,4'-dimethylazobenzene (6) obtained by the reaction of 4,4'-dimethylazoxybenzene (4) with trichloroacetic acid.

Reaction condition— Reaction temperature; 140°C.
Reaction time; 2.5hrs., 4,4'-dimethylazoxybenzene (4), 1.0 g (4.7×10^{-3} Mol.), Acetic anhydride; 10ml
—○—; Recovered 4,4'-dimethylazoxybenzene (4)
—◐—; 2-hydroxy-4,4'-dimethylazobenzene (6)
—●—; tarry products

示す。トリクロロ酢酸の濃度を 60% にすると (3) の収率は急激に増したが、さらに触媒濃度を高くするとタールを多く生成する。(2) の収率は図 1 の場合と同様大きく変わらない。結果を 図 2 に示す。(4) から (6) の生成は速く、反応時間を大きく延長しても (6) の収率は余り変わらない。触媒濃度依存性は (1) の場合ほど顕著でなく、いずれの反応条件でも (7) は見出されなかった。結果を 図 3 および 図 4 に示す。

3. 考 察

濃流酸中アゾキシ化合物は、プロトン化してモノカチオン^{6,11)}を生成し、さらにプロトンが付加して脱水し、ジカチオン^{11,12)}になった後ただちに水分子あるいは硫酸水素アニオンの求核攻撃を受けパラ転位にいたると考えられている。一方、オルト転位は、モノカチオンの状態から分子内機構⁹⁾で進行することが明らかにされている。アゾ化合物の生成は、反応媒体により生成する過程が異なる¹³⁾と考えられるが、いずれにしてもジカチオン

より由来すると思われる。以上を要約して、Wallach 転位が進行する一般的な過程を次に示す¹³⁾。

ジカチオンの生成速度は、モノカチオンとプロトンの濃度積に比例すると考えられるから、触媒濃度を高めるとジカチオンから誘導される (3) の収率は高くなる。一方、オルト転位はモノプロトン化した (4) の一分子反応と考え、周辺のプロトンに強く影響を受けない。図 2 および図 4 がこのことを示している。基質に対するトリクロロ酢酸のモル比と総収率^{*1)}の関係を 図 5 に示す。基質に対し 65 倍近辺のトリクロロ酢酸を加えたときに総収率は急激に上昇するが、(1) の場合が (4) より上昇率が高く (1) のプロトン濃度依存性の強さをうかがうこ

Fig. 5 The total yield of the products in the reaction of 2,2'-(1) and 4,4'-dimethylazoxybenzene with trichloroacetic acid.

—○—; (2)+(3)+tarry products in Fig. 2
—◐—; (6)+tarry products in Fig. 4
—△—; $[\text{CCl}_3\text{COOH}]/[(1) \text{ or } (4)]$

とができる。またジプロトン化を必要とする過程 [C] とは異なり、過程 [E] を経る (4) は (2) に比べ、収率の反応時間依存性が少ない。図 1 および図 3 がこのことを表わしている。

図 1 および図 2 にみられるように (1) はトリクロロ酢酸-無水酢酸系において (3) とともに (2) を副生する。(2) の生成速度は (3) のそれよりも速く、還元過程 [D] が求核攻撃の過程である [F] より優先し、トリクロロアセテートイオンの求核性の弱いことを示すものである。(4) を種々な条件で反応させても (7) は見出されなかった。これは (4) が過程 [C] に進む可能性の極めて少ないことを示すものであり、硫酸を用いた嶋尾ら¹⁰⁾の

*1) 総収率は各生成物のモル収率にタールの重量収率を加えたものである。

結果と異なる点である。以上のことからトリクロロ酢酸による(1)のWallach転位は分子間転位であり、(4)から(6)の生成は分子内機構で進むのが主経路と考えるのが妥当であろう。

4. 実 験

(1)および(4)の合成、転位方法および生成物の同定は全て既報⁹⁾に準じて行なった。

文 献

- 1) H. Klinger, R. Pitschke, *Ber.*, **18**, 2551 (1885)
- 2) P.H. Gore, G.K. Gore, *Australian J. Sci. Res.*, **4 A**, 185 (1950)
- 3) E. Bamberger, *Ber.*, **44**, 1967 (1911)
- 4) T. Parsons, J.C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 268 (1936)
- 5) P.H. Gore, G.K. Hughes, *Australian J. Sci. Res.*, **3 A**, 139 (1949)
- 6) S. Oae, T. Fukumoto, M. Yamagami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 601 (1963)
- 7) M.M. Shemyakin, T.E. Agadzanyan, V.I. Maimind, R.V. Kuryantsev, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.*, **1963**, 1339, *Chem. Abstr.*, **59**, 1219 (1955)
- 8) 山本二郎, 伊藤憲章, 磯田陽一郎, 越川松雄, 鳥取大学工学部研究報告 **4**, 53 (1973)
- 9) 山本二郎, 佐藤憲章, 磯田陽一郎, 越川松雄, 梅津雅裕, 有合成, **33**, 270 (1975)
- 10) I. Shimao, S. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 2294 (1975)
- 11) G.A. Olah, K. Dume, D.P. Kelly, Y.K. Mo, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7438 (1972)
- 12) E. Buncl, B.T. Lawton, *Can. J. Chem.*, **43**, 862 (1965)
- 13) 山本二郎, 会見博範, 谷川彦彦, 小谷繁昭, 梅津雅裕, 松浦輝男, 有合成, **34**, 571 (1976)

協会誌バックナンバー 在庫表

下記バックナンバーが在庫致しておりますので、ご希望の方は代金・送料(現金書留)を添えてお申し込み下さい。第25巻以前のバックナンバーも多少在庫していますのでご照会下さい。

(昭和52年7月現在)

巻 数	年 号	在 庫 月 号												定 価	送 料
第 26 巻	昭 43 年 '68	1	2	3	4	5	6	7	8	—	10	—	—	400円/冊	41円/冊
27	44 '69	1	2	—	4	5	—	7	8	9	10	11	12	400 "	"
28	45 '70	1	—	3	4	—	6	7	8	9	10	11	—	400 "	"
29	46 '71	1	2	—	4	5	6	7	8	9	—	11	12	400 "	"
30	47 '72	1	2	—	4	5	6	7	8	9	10	11	12	500 "	"
31	48 '73	(全号欠本です)												—	—
32	49 '74	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	700 "	(送料共)
33	50 '75	1	2	3	4	—	6	7	8	9	10	11	12	"	"
34	51 '76	—	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	800 "	"
35	52 '77	1	2	3	4	5	6	7						"	"

特 集 号	27—10	「配位子化学小特集」	400円/冊	37円/冊
	記	「30周年特別記念号」(別冊)	1,000 "	41 "
	32—4	「微生物・酵素化学」	1,300 "	(送料共)
	10	「有機合成における一合成デザイナー考え方」	1,400 "	"
	33—11	「有機合成における酸・塩基の基礎と応用」	1,500 "	"
	34—5	「有機合成における炭酸ガスの利用」	"	"
	11	「有機合成における金属酵素」	"	"
	35—5	「生物活性硫黄化合物」	"	"