

## 4. 芳香族三塩化アンチモン錯化物（第1報）

友 野 元

### On Aromatic Antimony Trichloride Complex. (I)

*Hajime Tomono*

When acidic solution of benzene diazonium chloride was treated with hydrochloric acid solution of antimony trichloride, a complex compounds-benzenediazonium tetrachlorantimonite was obtained as a crystal.

The chemical properties of this substance were studied.

In water solution it mainly decomposed to phenol with a small amount of biphenyl, but in alkaline solution the chief decomposition product was found to be phenylstibonic acid, and in gaseous product hydrogen was ascertained.

The dried substance was comparatively stable and soluble in methanol and its methanol solution decomposed at 45°C, to chlorobenzene, but in the presence of  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  or Cu powder, phenylstibonic acids predominated.

The behavior of the substance in another organic solvents will be described in the second report.

P. may は Benzenediazonium chloride の塩酸溶液に Antimony trichloride の塩酸溶液を注加して、Benzenediazonium chloride と Antimony trichloride との複化合物を合成し、之を水と 80°C に加温して、Phenol と Biphenyl を得、H, Schmidt は同様の化合物を分離精製する事なく、苛性ソーダで分解して、Phenyl stibonic acid を得た。<sup>1)</sup> 又 Schmidt は同一の化合物を塩酸溶液から分離して、Pyridine 又は、Chinoline の如き有機塩基と混合し 60°C に加熱分解して後水にて処理し、Phenylstibonic acid を得た。<sup>2)</sup> 該化合物の分解挙動及びその生成物の変動は Phenylstibonic acid の生成過程のみでなく、廣く Diazonium 化合物の分解機作を推定する上に大きな関連を有するものと思せられ著者は該化合物の水、アルカリ及び数種の有機溶剤中に於る分解挙動並に Phenylstibonic acid の生成条件を比較検討した。上記の化合物は D. R. P. Nr 261825 記載の方法に則り合成した。之を減圧下に無水磷酸上で、本物質の安定限度迄乾燥したものを試料とした。試料は分析結果によると Sb 及び Cl の含有量は常に 0.5 乃至 0.9% 過剰であつて帯黄色の結晶である。上記乾燥状態にある試料を冷水で処理すれば、窒素の発生を伴わない分解を誘致し、溶液は淡褐色を呈し白色沈澱を生ずる。沈澱を濾別して水洗を繰返えし濾液が Chlor ion を含有しな

くなつてからこの沈澱を苛性ソーダ溶液と処理すれば溶解して窒素瓦斯は発生しない。更に此の沈澱を稀硝酸と共に加温すれば溶液となり之より  $\text{Cl}'$  を検出し得た。又  $\text{Sb}$  及び  $\text{Cl}$  の含有量により、この白色沈澱は  $\text{SbOCl}$  である事を確認した。母液及び洗液は合して之を  $80^\circ\text{C}$  附近に加温すれば窒素瓦斯を発生し、液中に Phenol 及び Chlorobenzene の痕跡を認め殆んど Benzenediazoniumchloride の稀塩酸溶液を加温する場合と同様式である<sup>9)</sup>。又別にこの母液と  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  とを混和すれば  $12^\circ\text{C}$  にて既に窒素瓦斯の発生を見、液中に Chlorobenzene と少量の Biphenyl の生成が認められ Benzene diazoniumchloride 溶液を  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  にて処理する時と同型の反応を窺ひ得る<sup>6)</sup>。此の化合物の水に対するこの様な挙動は Phenylpentachlor-stibonic ammonium Complex が水処理によつて Phenylstibonic acid に変化する過程と類似し<sup>7)</sup>、又 III 價  $\text{Sb}$  の配位化合物から考慮するも、其の構造は  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]^{(+)}[\text{SbCl}_4]^{(-)}$  と推定せられ Benzenediazonium tetrachloroantimonite complex である。従つて水洗による其の挙動は本物質が分極間にて切断して  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}]^{(+)}[\text{Cl}]^{(-)}$  と  $\text{SbCl}_3$  が水溶液中で示す挙動を軌を一にするものと理解し得る。他力本物質の生成条件より見るも過剰の  $\text{Cl}'$  の存在は之を安定化するために必要なものであり、此の点に於て乾燥の限度が存在し、乾燥過剰に到るか、又は他の方法によつても過剰に存在すると考えられる。  $\text{Cl}'$  を除去する場合には、保存中に可成り急速な  $\text{SbCl}_3$  分離反応と共に黒褐色油状物質を與え此の油状物質は窒素を含有せず、又水蒸気蒸溜によつて多量の Chlorobenzene を生ずる。次に試料を苛性ソーダ溶液にて分離すれば窒素瓦斯の発生に伴い Phenylstibonic acid を得るが、尙 Phenol, Biphenyl, Azo-benzene 系化合物を伴生し、然も発生する瓦斯は明かに水素を含有する。 Benzene dazoniumchloride の塩酸溶液と  $\text{SbCl}_3$  塩酸溶液とを混合して、之に苛性ソーダ溶液を添加する事により Phenylstibonic acid を生じ<sup>2)</sup> 又 Benzenediazoniumchloride の水溶液に Sodium antimonite の水溶液を  $-5^\circ\sim-10^\circ\text{C}$  の範囲内にて混合攪拌しても尙 Phenylstibonic acid が得られる事<sup>8)</sup>は本試料が水溶液に於て二部分に分離して存在するとしても Phenylstibonic acid の生成に関する限り何等支障は無いのみでなく本試料の水洗過程に於ける挙動から見ても、分離して存在するものと不分離のものとの間に平衡関係は当然認めなければならない。然らば Phenol<sup>5)</sup>, Biphenyl<sup>1)</sup>, Azobenzene 系化合物の生成は其の生成機構は暫く措くとしても一應了解されるところである。今 Benzenediazoniumchloride 水溶液を前記温度内にて苛性ソーダ溶液と混合するも窒素の明かな発生を見ないにも拘らず<sup>10)</sup>、これが  $\text{SbCl}_3$  の共存する事に依て、或は又 Sandmeyer 法に於ける様な状態にあつては、既に窒素瓦斯の顕著な発生を見るだけでなく、前記水素瓦斯を混在する事、更に Phenylstibonic acid の生成に當つて III 價  $\text{Sb}$  が外見的に V 價の状態に持ち來たされる点に就ては在來其の記述又は説明を缺き、而も本反應に就ての重要な問題と考えられる。

**Methanol に対する挙動**

Complex は室温に於ても Methanol に少量宛可溶の様相を呈するが Benzen diazonium chloride 及び  $\text{SbCl}_3$  は共に Methanol に易溶である爲に、前記水洗の際に見られる様に、此の Methanol への溶解が Complex の解合を伴うものであるか否かは速断し難い。然し Methanol 溶液の着色其他の挙動は、水の場合と程度に於て相違するが矢張り Complex が Benzene diazonium chloride と  $\text{SbCl}_3$  とに解合溶存して非解合部との平衡関係にあり條件による極く微小な Diazonium ion を随伴する事を想わしめる。Methanol 溶液、或わ不溶部分をも含有する Methanol 濃溶液は之を室温に放置するときに於ても極めて緩徐な瓦斯発生を見得るが、 $45^\circ\text{C}$  附近に加温すれば反應著しく試料 40g 程度を使用した場合にわ、此の瓦斯発生が止むのに30分前後を要する。之と同様な挙動は試料と水との混合物に於ても見られるところであり、然も Methanol を使用する場合に於て、瓦斯発生継続時間は短く、<sup>11)</sup>且その温度は、水の場合より低い事は最も注意すべき事項である。瓦斯発生後の溶液から Benzene, Chlorobenzene, 及び Anisol<sup>12)</sup> と推定される物質を検出し得又 Phenyl stibonic acid は充分その存在を窺い得るのであるが、其の検出の方法上確認する迄には至らなかつた。又 Methanol 溶液は炭素粉を添加すれば、窒素瓦斯の発生状況は加えないものに比して温度稍低く、生成物に於ける特殊のものは認め難く、Benzene, Chlorobenzene, Anisol 及び少量の Biphenyl 系化合物であつた。溶剤に含水 Methanol を使用すれば Methanol と同程度の瓦斯発生度に達する温度は明かに上昇し、又発生継続時間も永く、尙生成物中には Benzene, Chlorobenzene, Biphenyl 系化合物, Phenol を検索し得て、Phenylstibonic acid の生成は Methanol 溶液のときよりも一層微量となる。之等生成物を対比すれば Methanol 処理に於けるこの Complex の上記存在様相を想うに足るであろう。従つて含水 Methanol 溶液に金属銅を添加して発生する反應は、その反應温度は  $10\sim 12^\circ\text{C}$  に降下し、生成物等何れも水処理及び Methanol 処理の場合から推定し得るものと殆んど大差なく Phenyl stibonic acid Chlorobenzene, Biphenyl 系化合物並びに Phenol を確認し得た。又  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  を添加する場合に於ても同様の推定が可能で窒素瓦斯発生著しい温度は  $37^\circ\text{C}$  を示し水のみの場合よりも遙に低く、生成物も亦 Phenylstibonic acid の他に Chlorobenzene 及び微量の Biphenyl 系化合物であつた。

以上の結果を要するに、本 Complex の分解にわ一貫性があるものゝ様に思考せられ、尙他の溶剤に就て研究継続中である。

**実 験 の 部****1) Benzene diazonium tetrachloro antimonate Complex の生成と水に対する挙動**

Anilin 93g と  $\text{SbCl}_3$  220g とを Sp.g 1.123 の塩酸 850g と水 1kg との混合物に溶解し

て外部から永冷しつゝ 71g の  $\text{NaNO}_2$  の水溶液を加えて Diazo 化する。Diazo 化の進行につれて、結晶が析出する。反応完結後濾別して、少量の冷濃塩酸にて洗滌し、 $\text{P}_2\text{O}_5$  上にて減圧乾燥し、帯黄色の結晶 314g (85%) を得た。

	分析價	理論價 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SbCl}_4$
Sb	33.94%	33.07%
Cl	38.94%	38.48%

上記化合物を  $\text{Cl}'$  の無くなる迄 水洗し残溜を  $\text{P}_2\text{O}_5$  上にて減圧乾燥して分析した。

	分析價	理論價 $\text{SbOCl}$
Sb	70.52%	70.32%
Cl	20.23%	20.46%

又上記 Complex 18.5g を  $0^\circ$  の水 100c.c. に混和し濾別後、濾液に  $12^\circ\text{C}$  に於て  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  を 0.1g 添加すれば、既に激しく窒素瓦斯を発生し黄褐色不透明の液体となる。之を Ether にて抽出し  $\text{CaCl}_2$  にて乾燥後、溶剤を除去し、蒸溜して Chlorobenzene 2g (36%) 及び残渣を Methanol から再結して、無色針状結晶 (融点  $71^\circ\text{C}$ ) 少量を得、混融により Biphenyl である事を確認した。

## 2) アルカリに対する挙動

Complex 37g を 5N NaOH 120g 氷片 120g の混合物に強く攪拌し乍ら徐々に添加する。此の場合、温度は  $-5^\circ \sim -10^\circ\text{C}$  に降下し細微な泡沫を生ずる。添加後数分間攪拌を続けて後稀硫酸で、リトマス弱アルカリ性となし、之に  $\text{CO}_2$  を飽和して無機 Sb 化合物を沈澱除去する。濾液に醋酸を加えて Congored 中性にすれば Phenylstibonic acid を沈澱する、之を  $\text{P}_2\text{O}_5$  上にて乾燥して、乾燥物 10g を得た。上記  $\text{CO}_2$  飽和による沈澱物と Phenylstibonic acid の濾別後の濾液は合して、塩酸酸性に於て水蒸気蒸溜に附し、溜液から Phenol 0.4g (4%) 及び Biphenyl 少量を得た。

Complex 37g を  $0^\circ$  の水 100g 中に分散せしめ之に 2.5N NaOH 200g を徐々に注加した時に発生する泡沫は、主として窒素瓦斯から成るが、之を流動 Paraffin に依て破壊し、其の氣體と空氣との混合物を Hempel の Pipette にとり、点火燃焼せしめると発生瓦斯 60~66c.c. に対し空氣 14.2~19c.c. を混合した場合 4.2~5.8c.c. の容積減少を示し水素を含有する事を確認した。

## 3) Methanol に対する挙動

Complex 37g (1/10mol) を Methanol 200g (60mel) に混合すれば室温に於て一部溶解する。此の添合物を  $45^\circ\text{C}$  に加温すれば窒素瓦斯を激しく発生し30分後反応は終了して、褐色透明の溶液となる。此の反応液から Methanol を溜出して濃褐色油状物を得た。之に塩酸

(Sp.g1.2)200g を添加して Ether で処理し、塩酸可溶部と Ether 溶液とに分離する。塩酸溶液は主として無機 Sb 化合物を含有する。Ether 溶液からは油状物を得、之を水蒸気蒸溜に附し揮発性部分 10g を得、之を次の溜分に分けた。

(i) 70~100°C 2.5g (ii) 100~140°C 6g (iii) 140~160°C 少量 (iv) 残渣 1.0g  
溜分(i)は再溜に於て殆んど 80°C で溜出し Benzene(2.2g 28%)とし、溜分(ii)は再溜に於て大部分 130~134°C で溜出し Chlorobenzene(5.7g, 51%)とし、溜分(iii)は HJ 水溶液と煮沸して  $\text{CH}_3\text{J}$  の生成を認めたので之を Anisol と推定した。(iv)残渣は Methanol から再結して Biphenyl (混融) 少量を得た。

炭素粉一試料 18.5g を Methanol 100g に混和し炭素粉 2g を添加した場合上記よりも低温 20°C に於て既に瓦斯の発生を認めた。反応成績体から上記同様の処理により Benzene 1.1g(28%) Chlorobenzene 2.3g (41%) 並に Anisol 及び Biphenyl の各少量を証明し得た。

銅粉一試料 37g を Methanol 200g に混合し之に 0.5g の銅粉を添加すれば 9°C に於て既に瓦斯を発生し、数分間で反応は終る。此の反応液を同様に処理して Chlorobenzene 2.3g (20%) Biphenyl 少量を得た。此の場合他に塩酸溶液から  $\text{NH}_4\text{Cl}$  之に飽和し、塩酸瓦斯を通導して Phenyl pentachlorostibonic ammonium Complex( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_5$ ) $\text{NH}_4$  の黄色結晶 3.8g(10%)を得た。

$\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ 一試料 18.5g を Methanol 100g に混和し  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  0.25g を添加すれば 37° にて著明な窒素瓦斯の発生を見、数分間で反応は終る。銅塩を濾別後、前記の様に処理して Chlorobenzene 0.6g (11%) Phenyl pentachlorostibonic ammonium Complex 13.2g (72%)を得た。

$\text{CuO}$ 一試料 18.5g を Methanol 100g に混合し之に  $\text{CuO}$  0.2g を添加し 33°C にて瓦斯発生を認めた。反応液から Chlorobenzene 少量と Phenylpentachlorostibonic ammonium complex 13g (71%)を得た。

含水 methanol一試料 18.5g を Methanol 100g に混合し、之に水 5.4g(6mol)を加え銅粉 0.25g を添加すれば 12°C に於て激しく瓦斯を発生する。反応成績体から Chlorobenzene 1.1g(20%) Biphenyl 少量 Phenyl pentachlorostibonic ammonium 5.5g (30%)を得、他に 160~200°C の溜分少量を得、 $\text{FeCl}_3$  水溶液と処理して Phenol を証明し得た。

次に試料 18.5g Methanol 100g 水 5.4g を混和し  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  0.25g を添加し 45°C に加温して著明な窒素瓦斯発生を認めた。反応成績体から Chlorobenzene 0.6g(11%), Biphenyl 及び Phenol の痕跡と Phenyl pentachloroammonium Complex 11.3g(60%)を得た。

(継続。化学研究費に依る)

文 献

- 1) P. May J. C. S. Trans. vol. **101**, II 1037 (1912).
- 2) H. Schmidt. D. R. P. Nr. 261825.
- 3) H. Schmidt. D. R. P. Nr. 493690.
- 4) D. Hey & W. Waters. Chem. Revs. vol. **21**, 175—179 (1937).
- 5) L. Gattermann. Die Praxis des organischen Chemikers. Auf. **12**. 228 (Leipzig 1914)
- 6) T. Sandmeyer B. **17**. 1633 (1884).
- 7) P. Pfeiffer & P. Schmidt. J. Prak. Chem **152**, 27 (1939).
- 8) 中井. 豊田. 友野. 化研講演集19集71 (昭24)
- 9) H. Schmidt. Ann **421**, 188 (1920).
- 10) A. Hantzsch. B. **27** 1702 (1894) B. **28**, 1734 (1895). B. **33**, 2517 (1900) B. **37**, 1084 (1904).
- 11) Pray. J. Phys. Chem. **30**, 1477 (1926).
- 12) A. Hantzsch & E. Jochem. B. **34**, 3337 (1901).

(1940年2月10日)