

4. 芳香族三塩化アンチモン錯化物（第2報）

友 野 元

Aromatic Antimony Trichloride Complex. (II)

Hajime Tomono

The behaviors of benzenediazonium tetrachloroantimonite complex in water and methanol have been reported in the previous paper and as the continuation of the work, the behaviors of the complex in several organic solvents, such as acetone, acetic acid, acetic anhydride, ether and benzene are described in this part.

The decomposition products of this complex in acetone, acetic acid and acetic anhydride without catalyst were benzene, chlorobenzene and biphenyl and in the case with Cu or Cu_2Cl_2 the chief product was phenylstibonic acid.

On the occasion of ether with Cu the complex gave a trace of benzene and a large amount of chlorobenzene; in benzene without catalyst it gave chlorobenzene and biphenyl.

前報に引続いて、Acetone 氷醋、無水醋酸 ether, benzene を媒質として Benzenediazonium tetrachloroantimonite complex の分解を行つた。

Acetone に対する挙動

Complex は acetone に対しては methanol よりも遙に溶解し易く、20% 溶液は褐色を呈し、その分解生成物から考えて、complex は acetone 溶液中に於ては methanol 溶液に於けると類似して一部 benzenediazonium chloride と SbCl_3 とへの解離が非解離部と平衡関係にある、と推定せられる。

此の溶液は室温(10°C) に於ても同温度の methanol 溶液の場合に比較して可成り激しい窒素瓦斯の分離が認められ 45°C に於ては急激な窒素瓦斯の発生を見る。反応成績体から benzene, monochloroacetone, mesityloxide, Chlorobenzene, biphenyl 系化合物及び phenylstibonic acid の痕跡を証明し得た。

之等の生成物の一部は benzenediazonium chloride と acetone との反応¹³⁾ から推定せられる所であり chlorobenzene の生成が二次反応にのみよるものであるか、どうかは暫く措くとしても、biphenyl の生成¹⁴⁾ 反応過程に於ける遊離 phenyl 基、及び原子状 chlor の存在は、否定出来ない。

acetone に少量の水を含有する場合は、それが acetone に対し、1mol を越さない限度に於て、この Complex の分解反応を促進し、顕著な窒素瓦斯発生を見るに到る最低温度の低下、即ち無氷の場合は 45°C 附近にある最低温度が 37°C に低められ、又反応時間を短縮せしめる。この事実は acetonemonohydrate の一時的生成を推定せしめ、又この含水 acetone による complex の分解に於ては phenylstibonic acid の生成は無氷 acetone の場合よりも可成り容易であり収量は 10% を示した事実は有機溶剤中に於ける phenylstibonic acid の生成機作を考察する上に極めて重大な意義を有するものと、考えられる。

complex の acetone 溶液に Cu, Cu₂Cl₂ 等を添加すると何れの場合に於ても室温 (10°C) に於て、すでに激しい窒素瓦斯の分離が認められ液温は多少上昇する傾向があるが、0°C に於ては極めて緩徐となる。そして phenylstibonic acid の生成が主反応と目されるが其他に少量の benzene, chlorobenzene, biphenyl の生成を見、条件の変更によつても生成物の種類には全く変動を認められなかつた。

氷醜に対する挙動

complex は氷醜 (b. p. 117°~118°C) に対しては室温に於て、僅かではあるが溶解する。この混合物を加熱する場合 95°C に於て、はじめて窒素瓦斯を分離する。この様な分解温度の上昇は、この complex が酸の存在の下に於ては diazonium 塩としての安定性を増す、と云う推定によつても背かれる事項である。分解生成物から phenylstibonic acid を分離しなかつたが、benzene の生成は溶剤である醋酸が、分子中に多量の水素を有する事から当然推定可能である。他に phenylacetate の生成が¹⁵⁾認められた。

Cu 又は Cu₂Cl₂ を添加すれば、反応温度は可成り低められ、60°~70°に於て相当激しく窒素瓦斯を分離し、生成物としては、共に、phenylstibonic acid が主なるものとなるが前述の如き溶剤に比して液性の変動による収量への影響は餘り認められなかつた又 benzene, chlorobenzene の伴成が認められ、chlorobenzene の生成は Cu 添加の場合可成り多量にのぼつた。

無水醜酸に対する挙動

complex は無水醋酸に対しては殆んど不溶で、この混和物は 100°C に於て、反応を惹起する。この場合にも benzene の他多量の chlorobenzene が得られたが phenylstibonic acid の生成は確認し得なかつた。無水醋酸の場合は反応温度は比較的高く、反応は短時間に完結し樹脂の生成を殆んど伴わなかつた。Cu 或は Cu₂Cl₂ の存在は氷醜等の場合と同條に反応温度の低下を來し、生成物も亦 phenylstibonic acid が最も高い比率をしめ、benzene, chlorobenzene, biphenyl が伴成した。

Ether に対する挙動

complex は ether に対しては殆んど不溶で、ether 懸垂液を、その沸点 (36°C)迄加熱しても何等の反応を起さない。又 Cu_2Cl_2 の添加によつても殆んど反応せず Cu を混合して沸点に加熱する場合にのみ、さほど急激でない反応が認められた。生成物中確認し得たものは痕跡の benzene と多量の chlorobenzene であり他の溶剤の場合に比較して可成り低温であるにも拘らず樹脂様物質の形成は相当顯著であつた。

Benzene に対する挙動

complex は benzene に対しても殆んど不溶であり、ether の挙動と稍類似してゐる。この混合物を 80°C に加熱すると約一時間を要して反応は完結する、反応成績体から Chlorobenzene と biphenyl を検出した。しかし phenylstibonic acid は検出し得なかつた。

実験の部

Acetone 溶液に於ける分解

Benzenediazoniumtetrachlorantimonite complex 37g ($1/10$ mol) を acetone 200g (3.5 mol) に溶解せしめ 45°C に加熱すれば激しく窒素瓦斯を発生した。40分後減圧にて acetone を除去し黒褐色油状物から methanol の項に記載した方法により benzene 1.5g (19%) chlorobenzene 5.6g (50%) biphenyl 0.8g (10%) phenol 痕跡を得更に 100°~125° の溜分から再溜によつて 118°~120°C の溜分少量を得この刺戟臭を有する液体は 2.4. dinitrophenylhydrazone を興える事から monochloracetone とした。一方反応成績体の塩酸溶液部に NH_4Cl を飽和し HCl 瓦斯を通導しても $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_5)\text{NH}_4$ の析出は見られなかつたが、この錯塩特有の黄色を呈した。含水 acetone 溶液——試料 18.5g を acetone 116g (2mol) に溶解せしめ之に水 9g (0.5mol) を添加して加熱すると 37°C に於て窒素瓦斯を激しく発生した。反応液から $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_5)\text{NH}_4$ 2g (10%) chlorobenzene 2.2g(39%) benzene 0.7g (18%) 及び phenol, monochloracetone, biphenyl 各々少量を得た。

Cu—試料 18.5g ($1/20$ mol) に acetone 100g (1.7mol) を加え銅粉 0.25g を添加した。室温 (10°C) に於て速に反応して10分後に完結した。この反応物から $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_5)\text{NH}_4$ 3.8g (20%) chlorobenzene 2g (36%) benzene 0.8g(21%) monochloracetone, biphenyl の少量を得た。

Cu_2Cl_2 ——試料 18.5g を acetone 100g に溶解せしめ Cu_2Cl_2 0.25g を添加すれば室温にて速に反応した。反応成績体から $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_5)\text{NH}_4$ 11.4g (60%) chlorobenzene 1.1g (20%) benzene 0.4g (10%) 及び monochloracetone 並びに biphenyl の痕跡を得た。

氷醋酸溶液に於ける分解

試料 18.5g ($1/20$ mol) を氷醋酸 90g (1.5mol) に混和 (一部溶解) し 95°C に加熱すれば、窒素瓦斯の発生が激しく短時間に分解が完結した。反応液を 500c.c の水と混和し、生

成した淡褐色の沈澱を濾別して濃塩酸に溶解した。この場合塩酸溶液と油状物の二層に分離し、油状物を ether にて抽出し割温蒸溜法によつて benzene 0.6g (15%) chlorobenzene 3.2g (57%) phenylacetate 及び biphenyl の少量を得た。

Cu-試料 18.5g を氷醋酸 90g に混合し、銅粉 0.25g を添加して 65°C に加熱反応せしめた。液温は反応中最高 75°C に上昇した。之を前記の條に処理して (C₆H₅SbCl₅) NH₄ 3.8g (20%) chlorobenzene 3.4g (60%) benzene 及び biphenyl の少量を得た。

Cu₂Cl₂-試料 18.5g を氷醋酸 60g に分散し Cu₂Cl₂ 0.25g を加へ 55°C に加熱すると激しい窒素瓦斯発生と共に反応液は 65°C に上昇した。この反応成績体から (C₆H₅SbCl₅) NH₄ 7.5g (39%) chlorobenzene 1g (18%) benzene 及び biphenyl の痕跡を得た。

無水醋酸中の分解

試料 18.5g (1/20mol) を無水醋酸 50g (0.5mol) と混和し 100°C に加熱して反応せしめた。反応時間は約5分間であつた。反応液を氷醋酸の場合と同様に処理して、benzene 0.4g (10%) chlorobenzene 4.5g (80%) を得た。

Cu-試料 18.5g を無水醋酸 50g 中に分散し銅粉 0.25g を混合して加熱反応せしめた反応中最高温度は 65°C であつた。反応成績物から (C₆H₅SbCl₅) NH₄ 7.4g (39%) chlorobenzene 1g (18%) 及び benzene 少量を得た。

Cu₂Cl₂-試料 18.5g を無水醋酸 50g に分散せしめ Cu₂Cl₂ 0.25g を混合して加熱反応せしめた。液温は最高 71°C に上昇した。反応成績体から (C₆H₅SbCl₅) NH₄ 11.6g (60%) chlorobenzene 1g (18%) benzene 0.4g (10%) biphenyl の痕跡を得た。

Ether 中の分解

試料 18.5g (1/20mol) を ether 100g (1.4mol) と混合し之に銅粉 1g を添加し還流冷却器を附し重湯煎上に加熱した。約一時間を要し瓦斯発生は止む。反応完結後 ether を除去し減圧蒸溜を行つて全蒸溜分を蒸溜し、溜分を割温蒸溜法によつて benzene の痕跡と chlorobenzene 4.3g (77%) を得た。

Benzene 中に於ける分解

試料 18.5g (1/20mol) を benzene 100g (1.3mol) に混合し、ether 中の分解と同様の装置にて benzene の沸点 (80°C) に加熱した。75分にて窒素瓦斯の発生は止んだ。反応液から benzene を除去し残渣に濃塩酸 (Sp.g1.2) 100c.c を添加した。塩酸溶液部と油状部の二層に分離し油状部から水蒸気蒸溜によつて chlorobenzene 1.5g (27%) biphenyl 1.8g (47%) を得た。

文 献

- 13) W. Waters ; Nature **140** 466 (1937)
- 14) D. Hey. & W. Waters ; Chem. Revs. **21** 193 (1937)
- 15) A. Hantsch; Ber **33** 2527 (1900).

(昭和25年5月2日受理)