

## 5. 芳香族三塩化アンチモン錯化物（第3報）

友 野 元

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

*Hajime Tomono*

(Ogiu Laboratory)

In accordance with the method described in the previous paper, p-methyl-, p-ethoxy- and p-nitro- benzenediazonium tetrachloroantimonite complex were prepared by the concentrated hydrochloric acid solution of antimonytrichloride with diazotized p-toluidine, p-phenetidine and p-nitroaniline respectively and their chemical properties were studied.

In water solution, the derivatives of the complex decomposed into phenol and biphenyl derivatives, but in alkaline solution, they afforded chiefly phenylstibonic acid derivatives with a small amount of phenol and biphenyl derivatives and resinous matter, in acetone solution, the main reaction was the substitution by the chlorine with an appearance of a small amount of hydrogen substituted compound, biphenyl derivatives and resinous matter, while, in the presence of  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , the main reaction product was stibonic acid derivatives and a small quantity of chlorine substituted and hydrogen substituted compounds were identified.

Methyl and ethoxy groups favoured the stability of the complex, and the yield of stibonic acid. It was, however, remarkable in acetone solution that the formation of resinous matter was depressed by the presence of  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , except in the case of nitrobenzene-complex, where the yield of nitrophenylstibonic acid decreased, in spite of the fact that the nitro group favoured the arsonation by Scheller's method.

#### **p-Methylbenzendiazonium tetrachloroantimonite Complex.**

此の化合物は Benzendiazonium tetrachloroantimonite complex<sup>16)</sup>と同様な条件下に P-Toluidine から生成せしめ得る黄色結晶性粉末で、乾燥状態でも相当長期間の貯蔵が可能である程度にその安定性が Benzendiazonium tetrachloroantimonite complex よりも増加してゐる。

水に対する挙動も亦類似して居り、水溶液の加熱分解によつて p-Cresol と Biphenyl 誘導体を生成するのは、Methylbenzene Complex が水溶液中で解離の結果生ずる p-Methylbenzendiazonium chloride の部に由来するものと思考される。

Alkali 性溶液の分解に際しては p-Tolylstibonic acid<sup>17)</sup> が理論収量近く得られ、従つて、p-Cresol 及び Biphenyl 誘導体の生成は極めて微量となる。

本 Complex の Acetone に対する溶解度は可成り大きく、その混合溶液よりの窒素瓦斯発生は室温 (15°C) 附近では僅少に過ぎないが、温度の上昇につれて徐々に増加する傾向を見せ、此の種反応に見られる通常の激しい窒素瓦斯発生現象は、Acetone の沸点附近に於て始めて観察される。此の様な窒素瓦斯発生後の生成物の殆んどが、p-Chlorotoluene であつて、他に少量の Toluene, Biphenyl 誘導体が伴生して居り、本実験に於ける樹脂化生成物形成傾向の著しい減少と、之等生成物の種類は芳香核に於ける置換基に関連して興味ある事項である。又此の反応に於ける  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  の添加は、予期の如き窒素瓦斯発生を既に 15°C 附近で生ぜしめ、此の場合の反応生成物は大部分が p-Tolylstibonic acid となり、少量の p-Chlorotoluene, Toluene が伴生するに止る。

以上の結果を、Benzendiazonium tetrachloroantimonite Complex に於ける夫々対応した実験と比較すれば、その生成物に就ては、例へば p-Methylbenzene Complex の Alkali 性溶液の分解に當つての p-Tolylstibonic acid 生成は phenylstibonic acid のそれよりも容易な観を呈するが如き相違はあるけれども、殆んど平行的な関係を示し、唯此処に Complex 自身の安定度が前述の如く明らかに増大してゐること及び対応せる各分解反応時に於ける樹脂化の減少は注意すべきことである。

#### P-Ethoxybenzediazonium tetrachloroantimonite Complex.

p-Phenetidine を以つて Auiline, Toluidine に代へて、同様実験条件下に本 Complex を生成し得るが、p-Phenetidine の diazo 化反応に際しての若干の樹脂化に起因しても収量の減少が避けられない。

前記 Methylbenzene Complex 等と同様黄色を呈し安定性は p-Methylbenzene Complex の場合よりも増してゐる観がある。

p-Ethoxybenzene Complex と Acetone との混合溶液の挙動も、又これに  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  を添加する場合に於ても、p-Methylbenzene Complex の夫等の場合に比して別に特異な点は無く、分解生成物も、Acetone 溶液のみの時は p-Chlorophenetole を主体として Phenetole の出現は微量に止り、 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  添加の際は、p-Phenethylstibonic acid<sup>18)</sup> を主成物として、P-Chlorophenetole 及び Phenetole を作ふ。

#### p-Nitrobenzediazonium tetrachloroantimonite Complex.

p-Nitroaniline を用いて得られる p-Nitrobenzene Complex は p-Methylbenzene- 及び p-Ethoxybenzen-Complex と比較して遙に其の性情が Benzendiazonium tetrachloroan-

timonite Complex に類似し、むしろそれより強く発現する様に考へられる。

即ち錯化物自身は曝光、温度、乾燥に対しても可成り敏感であり、従つて貯藏中分解して塩酸瓦斯等を発生し樹脂様化するに到る。此の樹脂様物質中には既に窒素を含まない。

本錯化物の Alkali に依る分解に際しても、その特徴は維持され、主生成物たる p-Nitrophenylstibonic acid<sup>19)</sup> の收量低下並びにその他 Benzendiazonium tetrachloroantimonite Complex の場合と平行する Biphenyl 系化合物及び Phenol 系化合物の減少する生成收量は、他方共生する樹脂様物質の増量により償却されるものと考へられる。

Acetone に対しても、その溶解に於て、P-methyl-, p-Ethoxybenzendiazonium tetrachloroantimonite Complex が Benzenediazonium tetrachloroantimonite Complex に比べて、<sup>20)</sup> 溶解し難くなる傾向とは反対に、溶解し易くなり、その溶液よりの窒素瓦斯発生状態もより容易の感を呈する。即ち溶液を水冷して尙緩慢なる窒素瓦斯の発生を見、樹脂化を伴ひ、反応系中の水分含有は此の傾向を増大する、生成物は主として、p-Chloronitrobenzene であり、Nitrobenzene を伴生するが、Benzendiazonium tetrachloroantimonite Complex に於ける同様形式反応に際しての Benzene 生成に比して、此の場合の Nitrobenzene の形成が若干顯著となる。

又 Acetone 溶液に  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  を添加すれば  $0^\circ\text{C}$  に於て猶顯著なる窒素瓦斯発生を見て、主生成物が p-Nitrophenylstibonic acid であり p-Chloronitrobenzene が伴生することは予期に従う。

芳香核に存する置換基が錯化物の安定性或は分解様式に及ぼす影響は看過し得ない。而して p-Nitro-Complex の有機溶剤中の低温分解で Stibonic acid 誘導体の減収は Scheller 反応<sup>21)</sup> による芳香族 Arsonic acid の生成に比して興味深い事項と考へられる。

## 実 験 の 部

### p-Methylbenzenediaxonium tetrachloroantimonite Complex.

p-Tobuidine 21.5g (1/5mol) を HCl (Sp.g. 1.2) 46c.c. 及び水 100c.c. に溶解せしめ、 $\text{NaNO}_2$  14.2g を水 30c.c. に溶解した溶液にて diazo 化する。この溶液を外部から水冷しつつ、 $\text{SbCl}_3$  44g を HCl 46c.c. に溶かした溶液を強く攪拌し乍ら滴下する。徐々に黄色の沈澱 ( $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SbCl}_4$ ) を生成する。收量 70.5g (92%)

分析價	理論價 ( $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{SbCl}_4$ )
Sb% 32.05	31.85
Cl% 38.10	37.08

#### 1) 水に対する挙動

上記 Complex を  $\text{Cl}'$  の無くなる迄水洗し  $\text{P}_2\text{O}_5$  上にて恒量に到る迄乾燥した。分析結

果は次の通りである。

分析値	理論値 (SbOCl)
Sb% 70.12	70.32
Cl% 20.77	20.46

又此の Complex 19.2g (1/20mol) を 0°C の水 100c.c. に混和し、濾液を 80°C に加熱すると激しい窒素瓦斯発生を認めた。

約 20 分後瓦斯の発生は止んだ、此の反応液の Ether 抽出物から p-Cresol 0.7g (13.9%), 4,4'-dimethylbiphenyl (m.P. 121°C) 0.16g (3.5%) 及び p-Chlorotoluene の痕跡を得た。

### 2) Alkali に対する挙動

Complex 19.2g を 20%NaOH 溶液 55c.c. 中に、氷冷しつつ徐々に投入する、激しく窒素瓦斯を発生して、液は橙褐色となる、全部投入後 20~30 分攪拌して濾過し、濾液を 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> にて酸性にした。多量の淡褐色の沈澱を生ずるから之を再び濾過し、この濾液と前の濾過残渣とを合して水蒸気蒸溜に附した。溶液から 4,4'-dimethyl biphenyl (m.p.121°C) 少量と p-Cresol の痕跡を得た。

硫酸々性にした際の沈澱は濃塩酸に溶解して NH<sub>4</sub>Cl を飽和し之に乾燥塩酸瓦斯を飽和して [CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SbCl<sub>5</sub>]NH<sub>4</sub> の黄色結晶 18g (92%) を得た。

### 3) Acetone に対する挙動

Complex 19.2g を Acetone 100g に溶解し重湯煎上加熱する。Acetone の沸騰と共に激しい窒素瓦斯の発生を起した、瓦斯発生が止んでから Benzenediazonium tetrachloroantimonite Complex の Acetone 処理<sup>22)</sup> の項にて述べたと同様の操作によつて Toluene 0.8g (17.4%) p-Chlorotoluene 3.1g (49%) Biphenyl 誘導体 0.02g (0.4%) を得た。

Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Complex 19.2g を Acetone 100g と混合し、之に Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0.25g を添加した。外部から水冷し乍ら 15°C 附近に保つた。この温度に於て盛んに窒素瓦斯を発生する。約 30 分後反応は終つた。この反応液から p-Tolylstibonic Chloride の NH<sub>4</sub>Cl 錯塩 17g (87%), Toluene, p-Chlorotoluene 少量を得た。

### p-Ethoxybenzenediazonium tetrachloroantimonite Complex.

p-Phenetidine 19.13g (0.14mol) を HCl (Sp.g 1.2) 32c.c. 及び水 70c.c. に溶解し、NaNO<sub>2</sub> 10g を水 20c.c. に溶かした溶液にて diazo 化した。この溶液を外部から水冷し乍ら SbCl<sub>3</sub> 31g を HCl 35c.c. に溶かした溶液を滴下した。深黄色の結晶性沈澱 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SbCl<sub>4</sub>) を生じた。濾別後乾燥器中にて P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 上に乾燥し分析した。収量 35g (60%)

分析價	理論價 (C <sub>2</sub> O <sub>5</sub> O·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> SbCl <sub>4</sub> )
Sb% 29.72	29.54
Cl% 35.00	34.38

## Acetone に対する挙動

Complex 21g (1/20mol) を Acetone 100g と混合し（一部溶解）重湯煎上に加熱した。Acetone の沸点 (56°C) に到つて可成り激しい窒素瓦斯の発生が認められた。反應成績体から p-Chlorophenetole 4.4g (56%) phenetole 0.9g (15%) を得た。

Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Complex 21g を Acetone 100g と混合し Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0.25g を添加した、激しく窒素瓦斯を発生して液温は上昇した、外部から水冷して 15°C 附近に保つた。反應成績体から p-Tolystibonic acid 7g (48%) p-Chlorphenetole 0.8g (10%) Phenetole 少量を得た。

**p-Nitrobenzediazonium tetrachloroantimonite Complex.**

p-Nitroaniline 28g, HCl (Sp.g. 1.2) 46c.c. 水 200c.c. の溶液を NaNO<sub>2</sub> 14.2g, 水 30c.c. の溶液にて diazo 化した。この溶液を外部から寒剤にて冷却しつゝ SbCl<sub>3</sub> 44g, HCl 46c.c. の水冷溶液を滴下した。

NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>SbCl<sub>4</sub> の橙色結晶性沈澱が徐々に生成した。この操作は着色ガラス器内で行い乾燥並びに貯蔵も冷暗所で行ふを要する。收量 73g (88%)

分析價	理論價 (NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> SbCl <sub>4</sub> )
Sb% 30.16	29.47
Cl% 34.95	34.30

## 1) Alkali に対する挙動

Complex 20.7g (1/20mol) を 5N NaOH 60c.c. 及び氷片 200g の混合物によく攪拌し乍ら少量づゝ投入した。細微な泡沫を生じ液温は -2°C に降下した。投入完了後少時攪拌を続け、稀硫酸にて弱酸性とすれば、粗 p-Nitrophenylstibonic acid が沈澱した。この沈澱を濃塩酸にて洗滌し、次でアルコール性塩酸に溶解し濾過後、水で処理して p-Nitrophenylstibonic acid 10.3g (70%) を得た。

## 2) Acetone に対する挙動

Complex 20.7g を Acetone 100g に少量づゝ投入した。外部から水冷して温度は 10° に保つた。この温度に於て盛んに窒素瓦斯を発生しつゝ溶解した。反應成績体から p-Chloronitrobenzene 4.1g (52%), nitrobenzene 0.74g (12%) を得た。

Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Complex 20.7g を Acetone 100g と混合し水冷しつゝ Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0.25g を添加した。激しく窒素瓦斯を発生して反應は 5分間で終つた。成績体から p-Nitrophenylstibonic acid 8.1g (55%), p-Chloronitrobenzene 2g (26%), Nitrobenzene 少量を得た。

文 献

- 16) 友野 化研報 21 集 41, (1950)
- 17) Hasenbäumer, B 31 2914 (1898)
- 18) W. Christiansen, "Organic derivatives of antimony" 153 (1925) (The Chemical Catalog Co. New York)
- 19) 同上 148.
- 20) 友野 化研報 22 集 印刷中
- 21) E. Scheller Brit. Pat. 261, 026 (1925)
- 22) 友野 化研報 22 集 印刷中

(昭和 25 年 11 月 9 日受理)