

シアノコバルト (II) 錯体水溶液によるニトロ ベンゼンのアゾキシベンゼンへの還元

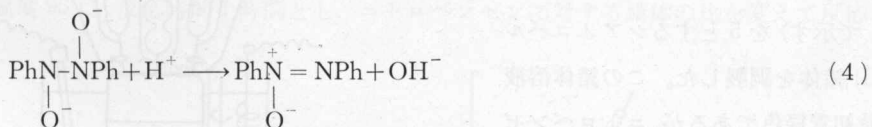
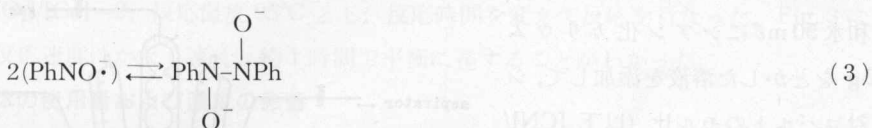
新井 義夫
見陣 章彦

(昭和43年9月30日受理)

Reduction of Nitrobenzene to Azoxybenzene with the Aqueous Solution of Cobalt (II) Cyanide Complex

by Yoshio ARAI and Akihiko MIJIN

The reduction of nitrobenzene with the aqueous solution of cobalt (II) cyanide complex was carried out in nitrogen atmosphere, and the main product was azoxybenzene. The reaction mechanism was postulated as follows:



The transfer of electron and the liberation of proton from cobalt cyanide complex result from the above mechanism.

1. 緒 言

窒素飽和水に溶解した塩化コバルト (II) とシアニ化カリウムを、窒素雰囲気中で混合するときに生成するシアノコバルト (II) 錯体については、水素吸収特性が見出されてから¹⁾、この錯体に吸収された水素の化学反応への応用として、水素化反応をはじめとして種々の反応がすでに報告されている²⁾。

シアノコバルト (II) 錯体によるニトロベンゼンの水素化反応についても、村上³⁾は水素供給源として加圧水素を用い、50% エタノール溶媒中、70°C で還元し、主生成物としてアゾベンゼン、ヒドラゾベンゼンおよび少量のアニリンを、磯貝⁴⁾はヒドラジン水和物を用い、

窒素雰囲気中、70°C でアゾキシベンゼンとアニリンを、また常圧水素を用いてアゾキシベンゼンのみを、さらに笠原ら⁵⁾は水素化ホウ素ナトリウムを用い、窒素雰囲気中、室温でアニリンとヒドラゾベンゼンを得た。これらの結果から、シアノコバルト(II)錯体がニトロベンゼンの水素化反応に対して、アニリン経路とカップリング経路の双方の還元機能を併有するものと考えられ^{4,5)}、シアノコバルト水素化物 $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{-3}$ により反応が進行するとされている。

一方、シアノコバルト(II)錯体水溶液は高温、または濃厚溶液では常温でも、溶媒の水分子から水素を放出することが知られており⁶⁾、これによって管ら²⁾はブタジエンから微量のブテンを得た。

著者らは、反応系に水素供給源を特に加えなくても、シアノコバルト(II)錯体自身が溶媒の水分子を分解して放出する水素によって、ニトロベンゼンが還元されるであろうと考えた。実験の結果、主生成物として少量のアゾキシベンゼンを得、アニリンは痕跡程度しか生成しなかった。このことはシアノコバルト(II)錯体が有するカップリング能力によるものと考えられる。

2. 実験および結果

2-1 実験方法

Fig. 1 に示す実験装置を用いた。窒素雰囲気中で、塩化コバルト(II)六水和物 4.759 g を窒素飽和水 50 ml に溶解し、これに窒素飽和水 50 ml にシアン化カリウム 6.512 g をとかけた溶液を添加して、シアン対コバルトのモル比 (以下 $[\text{CN}]/[\text{Co}]$ で示す) を 5 とするシアノコバルト(II)錯体を調製した。この錯体溶液は、最初青緑色であるが、ニトロベンゼンを添加すると瞬時に褐色に変わる。試薬はいずれも市販特級を、窒素は市販高純度のものをそのまま使用した。

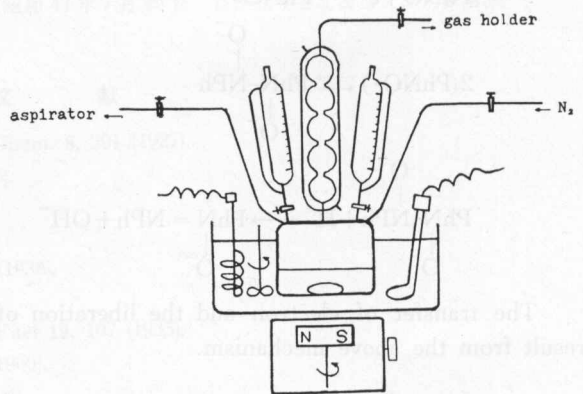


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus.

2-2 生成物の確認

反応生成物をエーテル抽出し、溶媒を追い出したのち、薄層クロマトグラフで調べ、アゾキシベンゼンおよび微量のアニリンの生成を認め⁷⁾た。反応生成物を減圧蒸留して、ニトロベンゼンおよびアニリンを除去した残留物を、エーテルから再結晶して淡黄色の針状結晶を得た。この結晶は、融点、可視吸収スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルからアゾキシベンゼンであることを確認した。

2-3 反応温度の影響

ニトロベンゼンとシアノコバルト(II)錯体のモル比 (以下 $[\text{PhNO}_2]/[\text{Co}]$ で示す) を 1 およ

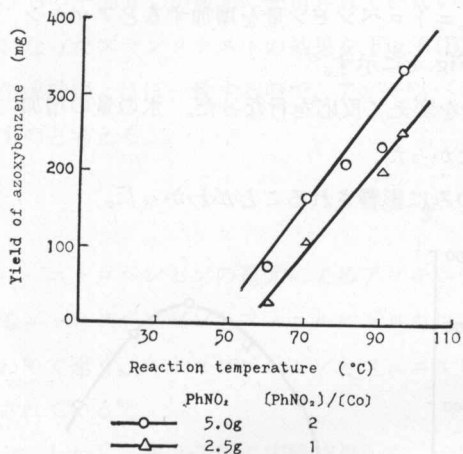


Fig. 2. Effect of reaction temperature.

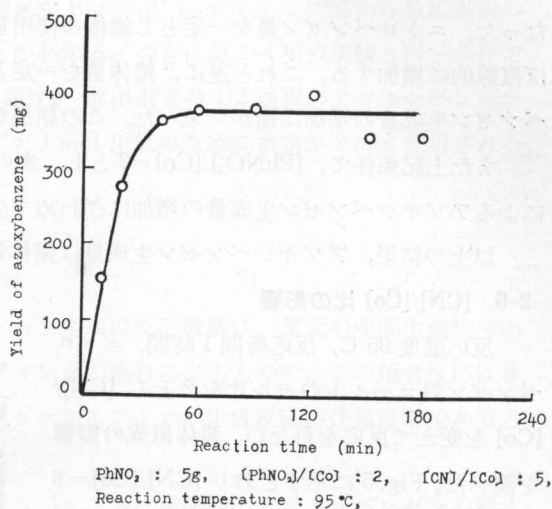


Fig. 3. Effect of reaction time.

び2として3時間反応させ、反応温度の影響を調べた。常温では殆んど反応しないが、高温になるとアゾキシベンゼンが生成し、その生成量は Fig. 2 に示すとおり温度に比例して増加した。なおアニリンの生成量はいずれの場合も微量なので無視した。

2-4 反応時間の影響

$[\text{PhNO}_2]/[\text{Co}] = 2$, 反応温度 95°C とし、反応時間を変えて反応を行なった。Fig. 3 に示すとおり、反応速度はかなり速く、約1時間で平衡に達することがわかった。

2-5 錯体の使用量および濃度の影響

反応温度 95°C , 反応時間1時間とし、ニトロベンゼンに対する錯体の比を変えて反応を行

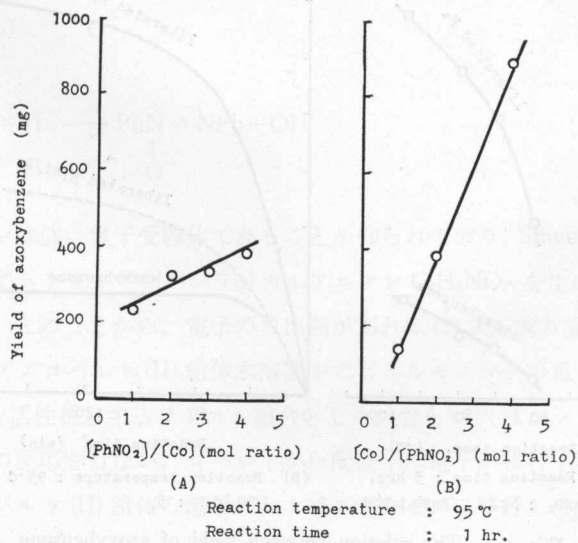


Fig. 4. Effect of the ratio of complex to nitrobenzene.

なった。ニトロベンゼン量を一定とし錯体の使用量を増加するとアゾキシベンゼン生成量がほぼ直線的に増加する。これと逆に、錯体量を一定としニトロベンゼン量を増加するとアゾキシベンゼン生成量の増加は僅かであった。この結果を Fig. 4 に示す。

また上記条件で、 $[\text{PhNO}_2]/[\text{Co}] = 2$ とし、水の量を変えて反応を行なった。水の量の増加によるアゾキシベンゼン生成量の増加はきわめて少なかった。

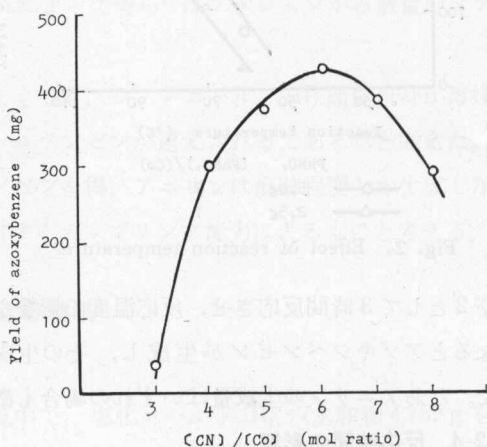
以上の結果、アゾキシベンゼン生成量は錯体量のみに影響されることがわかった。

2-6 [CN]/[Co] 比の影響

反応温度 95°C 、反応時間 1 時間、ニトロベンゼン対コバルトのモル比を 2 とし $[\text{CN}]/[\text{Co}]$ を変えて反応を行ない、錯体組成の影響を調べた。Fig. 5 に示すとおり $[\text{CN}]/[\text{Co}] = 6$ のときにアゾキシベンゼンの最高収量が得られた。このことは、アゾキシベンゼン生成に対する錯体の活性種が前述⁵⁾ のシアノコバルト水和物 $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ のほかにも存在するものと考えられる。

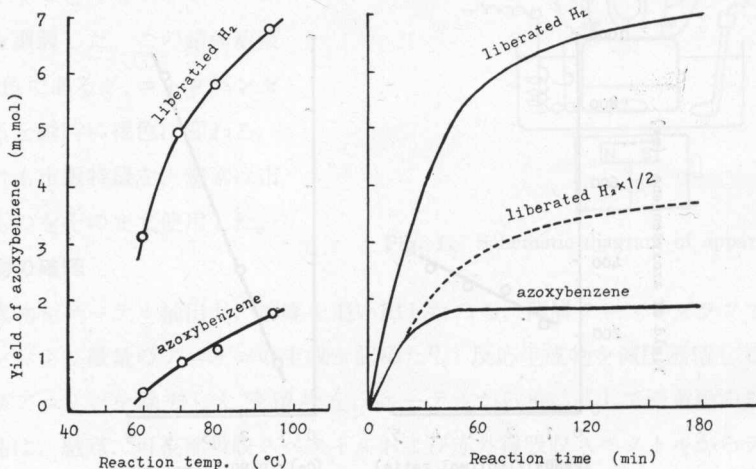
2-7 ブランケットによる水素放出量

第 2-1 項の条件でブランケットを行ない水素放出量を求めた。室温では水素放出を殆んど認めなかったが、高温となるにしたがって水素放出量が増加した。この水素量と第 2-3



PhNO_2 : 5 g, Reaction temp. : 95°C ,
Reaction time : 1 hr.

Fig. 5. Effect of the ratio of [CN] to [Co].



(A) Reaction time : 3 hrs, (B) Reaction temperature : 95°C
 PhNO_2 : 5g, $[\text{PhNO}_2]/[\text{Co}]$: 2, $[\text{CN}]/[\text{Co}]$: 5,

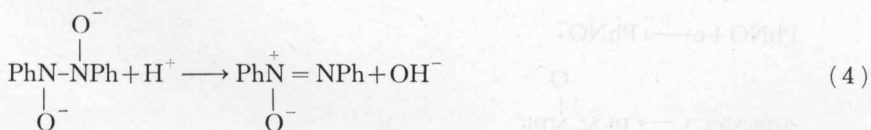
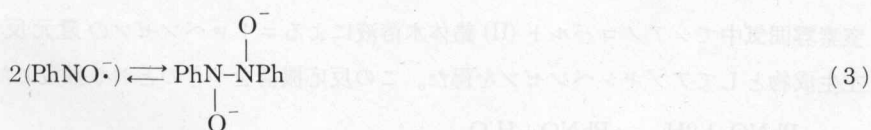
Fig. 6. The relation between yield of azoxybenzene and liberated hydrogen.

項の実験で得たアゾキシベンゼン生成量との関係を Fig. 6 (A) に示す。この図から放出水素のうちの一部しか還元に使われていないことがわかる。つぎに第 2-4 項の実験と同一条件で行なったブランクテストの結果を Fig. 6 (B) に示す。放出水素の 1/2 曲線がアゾキシベンゼン生成曲線とほぼ一致するので、アゾキシベンゼン 1 mol 生成のために水素が 2 mol 使用されるものとする。

3. 考 察

ニトロベンゼンの還元によるアゾキシベンゼン生成の反応機構は、還元の間接生成物であるニトロソベンゼンとフェニルヒドロキシルアミンとの縮合によるもので、この縮合反応はきわめて速く、ニトロソベンゼンとフェニルヒドロキシルアミンの生成反応が律速段階であるとされている⁸⁾。

しかし、第 2-7 項の実験結果から、シアノコバルト (II) 錯体によるニトロベンゼンの還元ではニトロソベンゼンのみが生成し、フェニルヒドロキシルアミンまで還元が進行するとは考えられない。したがって、シアノコバルト (II) 錯体によるアゾキシベンゼン生成の反応機構は前記のものとは異なるものと思われる。すなわち、まず錯体の放出水素によりニトロソベンゼンが生成し、つぎにニトロソベンゼンのカップリングによりアゾキシベンゼンが生成すると考えて、つぎの反応機構を推定した。

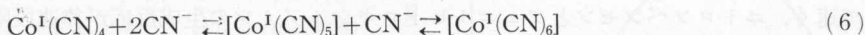


ニトロソベンゼンは強い電子受容体であることが知られており、Smentowski⁹⁾ はニトロソベンゼンが電子を得てニトロソベンゼンラジカルアニオン $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}^- \cdot$ を生成することを E.S.R. スペクトルで認めた。このことから、電子の放出源があれば (2) 式が成り立つことになる。

高橋ら¹⁰⁾ は、シアノコバルト (II) 錯体水溶液中でビニルモノマーの重合を行ない、この反応は $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^-$ を活性種とするラジカル重合とした。管ら¹¹⁻¹³⁾ は、シアノコバルト (II) 錯体水溶液による種々の反応を行ない、コバルトから配位子に電子が移行するとした。これらのことから、シアノコバルト (II) 錯体の電子がニトロソベンゼンに移行してラジカルアニオンを生成できると考える。

Russell ら¹⁴⁾は、塩基性アルコール溶液中においてニトロソベンゼンとフェニルヒドロキシルアミンを混合すると、ニトロソベンゼンラジカルアニオンが生成することを E.S.R. スペクトルで認め、このラジカルアニオンのカップリングによりアゾキシベンゼンが生成するとした。このことから (3) 式が成り立つものとする。なお、(3) 式の平衡が存在することは、Oae¹⁵⁾、Russell¹⁴⁾らにより支持されている。

Banks ら¹⁶⁾は、シアノコバルト (II) 錯体水溶液が水素と反応して、少なくとも三種類の錯体が生成することを示した。主生成物は $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ で、このほかにつぎの平衡が存在することを推定した。



したがって、(4) 式の反応に必要なプロトンが (5) 式により得られることになる。また、(6) 式が示すように $[\text{CN}]/[\text{Co}] = 6$ のときがプロトンを生成しやすいので、アゾキシベンゼンの収量も増加することになる。このことは第 2-6 項の実験結果と一致する。

アゾキシベンゼン生成のために、錯体の放出する水素のうちの一部しか使用していないこと (第 2-7 項の実験結果) は、プロトン生成量の不足によるものか、あるいは電子移行によってまたはプロトンの生成によって水素放出の活性を有する錯体が老化したことによるものと考えられる。

4. 結 言

窒素雰囲気中でシアノコバルト (II) 錯体水溶液によるニトロベンゼンの還元反応を行ない、主生成物としてアゾキシベンゼンを得た。この反応機構をつぎのとおり推定した。



これよりシアノコバルト (II) 錯体は、これまで知られている水素化反応に対する触媒作用のほかに、電子移行およびプロトン生成の機構も併有するものとする。

なお、シアノコバルト (II) 錯体によるプロトン生成については今後さらに検討を加える必要がある。

(日本化学会北海道支部大会にて講演、昭和 43 年 7 月 29 日、函館)

文 献

- 1) 井口昌亮: 日化, **63**, 634 (1942).
- 2) 鈴木哲身・管 孝男: 日化, **86**, 713 (1965).
- 3) 村上増雄・川井龍太郎・鈴木洗次郎: 日化, **84**, 669 (1963).
- 4) 磯貝浩司・檀山義皓: 日化, **86**, 869 (1965).
- 5) 笠原 見・本宮達彦: 日化, **86**, 1343 (1965).
- 6) C. Zwenger: *Ann.*, **62**, 163 (1847).
- 7) 新井義夫・見陣章彦: 北見工大研報, **2** (1), 229 (1968).
- 8) Y. Ogata and J. Mibae: *J. Org. Chem.*, **27**, 2048 (1962).
- 9) F. J. Smentowski: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3036 (1968).
- 10) 高橋三規・飯村一賀・竹田政民: 工化, **68**, 980 (1965).
- 11) 鈴木哲身・管 孝男: 日化, **87**, 342 (1966).
- 12) 鈴木哲身・管 孝男: 日化, **88**, 395 (1967).
- 13) 鈴木哲身・管 孝男: 日化, **88**, 400 (1967).
- 14) G. A. Russell and E. J. Geels: *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 122 (1965).
- 15) S. Oae, T. Fukumoto and M. Yamagami: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **36**, 728 (1963).
- 16) R. G. S. Banks and J. M. Pratt: *J. Chem. Soc. (A)*, 854 (1968).