

4-Nitroazoxybenzene에 關한 研究(第2報)

强酸 溶液中에서의 α - 및 β -4-Nitroazoxybenzene의 性質

韓 治 善*

(1963, 6. 26. 受理)

Study of 4-Nitroazoxybenzenes (Part II)

The Nature of α - and β -4-Nitroazoxybenzene in Strongly Acidic Solution

By Chi Sun Hahn**

Department of Chemistry, Yonsei University

The nature of the two isomers of 4-nitroazoxybenzenes in strongly acidic solution have been analyzed by U. V. spectrophotometry. Oxygen atom in the azoxy-group of α - and β -4-nitroazoxybenzene in strong acid solution migrates neither to para position nor ortho position of the unsubstituted benzene ring of the compound in contrast with the cases of methyl- and bromo-substituted azoxybenzene, and shown no Wallach rearrangement. Since the $^1\text{A} \rightarrow ^1\text{H}$ bands of the spectra shown hyperchromic effect whereas the $\pi \rightarrow \pi^*$ bands of them exhibit extream hypochromic effect, it appears most likely that trans \rightarrow cis isomerization take place in the media. A mechanism of a triangular transition state by which the transformation might be proceeded, is proposed.

Azoxybenzene 및 methyl, bromo, methoxy-substituted azoxybenzene들의 α -, 및 β -isomer가 强酸溶液中에서 轉位反應을 하여 對應하는 hydroxyazobenzene들로 轉換한다는 事實 그리고 migrating oxygen atom과 置換基의 位置의 影響에 關하여 本誌에서 筆者가 詳細히 報告한 바 있다¹⁾. 또한 本研究 第1報에서는 4-Nitroazoxybenzene이 가지는 두 개 異性體中 새로운 한 개를 分離하였고 U. V. spectroscopy에 의하여 그것의 構造를 決定하여 既知文獻과는 反對로 α -isomer임에 틀림이 없다 하였다²⁾. Nitro group가 強力한 electron withdrawing power를 가져서 Hammett의 σ -constant가 0.78 또 σ^- constant가 1.27이라는 엄청나게 큰 값을 示하고 있음에 비추어 nitro group이 置換되어 있는 α -, 및 β -4-nitroazoxybenzene이 强酸溶液中에서 어떤 性質을 나타낼 것인가 하는 問題는 그 自體의 興味性 뿐 만이 아니라, 同一系 化合物의 餘他 置換體들의 Wallach rearrangement의 mechanism을 究明한다는窮極의 目的과 重要한 連關係를 가지고 있는 것이다.

前報文²⁾에서 報告한 α - 및 β -4-nitroazoxybenzene들도 强酸溶液中에서 餘他 unsymmetrically mono-substituted azoxybenzene들과 같이 azoxy group의 酸素原子가 unsubstituted benzene ring의 ortho 또는 para에 轉位하여 4-hydroxy 또는 2-hydroxy-4'-nitroazobenzene으로 轉換할 것이豫想되었으나 實驗結果는 全然 判異한 現象을 보여 주었으므로 이 問題의 追窮은 한층 더 그 繁要性을 띠게 되었다.

Fig. 1은 이 α -, 및 β -isomer들의 Et OH溶液과 98% H_2SO_4 를 1:5의 比率로 混合한 溶液(20 vol. % Et OH-80 Vol. % H_2SO_4 溶媒系)中에서의 spectra들이고 Fig. 2에 H_2SO_4 가 들지 않은 Et OH溶液中의 α -, 및 β - 두 isomer의 spectra를 示하였다. 이들 spectra를 一瞥하여서 4-nitroazoxybenzene의 두 異性體가 强酸溶液中에서 그것이 轉位反應이건 어떤 것이건 大端히 큰 變化를 가져 왔으며, proton이 azoxy group의 basic center에 附加되어 이루어진 簡單한 conjugate acid form으로서의 spectra가 아니라는 것은 容易하게 알 수 있다³⁾. 即 conjugate acid로서의 spectrum이라면 Fig. 2-a, Fig. 2-b의 344 m μ 및 334 m μ 에서의 $\pi \rightarrow \pi^*$ transition band가 400 m μ 内外의 領域에 bathchromic

* 延世大學校 理工大學 化學科

**Present address: Department of Chemistry, University of Michigan, Ann Arbor, Mich., U.S.A.

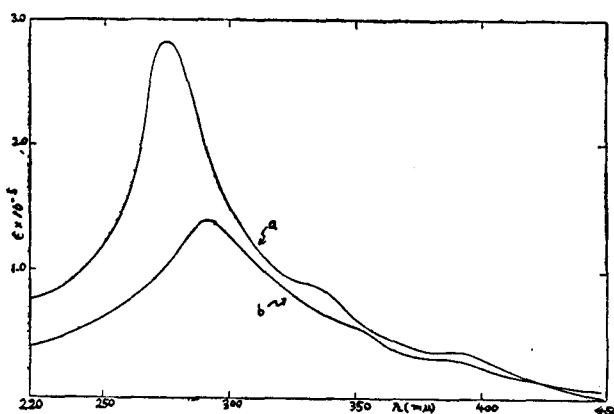


Fig. 1 U.V. Spectra of 4-Nitroazoxybenzenes:
 a. α -Isomer in 20 % vol. Et OH-80 % vol. H_2SO_4 (2×10^{-6} M.)
 b. β -Isomer in 20 % vol. Et OH-80 % vol. H_2SO_4 (2×10^{-6} M.)

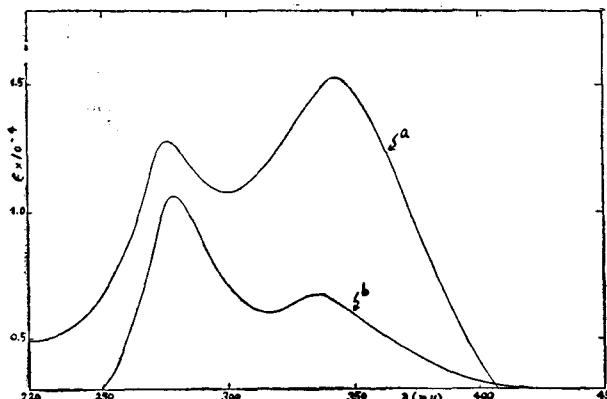


Fig. 2 U.V. Spectra of 4-Nitroazoxybenzenes:
 a. α -Isomer;
 b. β -Isomer in EtOH (99.5%)

shift 만을 하여야 할 것인데도 不拘하고 反對로 Fig. 1-a 및 -b에서 보는 바와 같이 $\pi \rightarrow \pi^*$ band는 찾아 보기 어려울 程度로 그 absorbance가 hypochromic effect를 나타내었으며, $^1A \rightarrow ^1H$ band는 extream한 hyperchromic effect를 보여 주고 있다. 한편 Fig. 3에 α - 및 β -異性體의 上記 强酸 溶媒에서의 spectra(Fig. 1-a, -b와 同一한 것) 및 同一 溶媒系에서의 4-hydroxy-4'-nitroazobenzene의 그 것(Fig. 3-c)을 그리고 本報文에서 取扱한 化合物들의 最大吸收波長과 吸光係數를 総合하여 Table I에 呈示하였다. 만일 α - 또는 β -4-nitroazoxybenzene이 强酸溶液中에서 rearrange하여 4-hydroxy-4'-nitroazobenzene으로 轉換하였다면 이 들 物質의 同一 溶媒系에서의 spectra(Fig. 3-a, -b 및 -c)는 서로 superimposable 하여야 할 것이다. 설사 그것이 Br^- 또는 CH_3^- 置換體에서처럼¹⁾ 完全한 clean-superimpose가 이루어지지 못하드라도 어느 程度의 類似性이라도 있다면 major reaction의 部分性으로 看做하겠으나 너무나 顯著한 spectra의 差異는 α - 및 β -4-nitroazoxybenzene의 强酸溶液中에서의 major reaction은 本研究의 實驗條件下에서는 決코 Wallach rearrangement의 completion이 아님을 가리켜 준다. 그러나 두 isomer의 强酸溶液을 70°로 12時間 加温한 結果 얻어진 Fig. 3-a 및 3-b의 400~440 mμ領域에서 極微하게 나타나 있는 band는 azo系化合物들의 U.V. spectra에서 볼 수 있는 broad하고 weak한 $n \rightarrow \pi^*$ transition band에 該當하는 것으로서^{3,4)} 이것은 α - 및 β -isomer의 極少量이 轉位過程에 있을지도 모른다는 可能性을 暗示하여 준다. 그러나 그것은 決코 轉位過程을 完結하였다는 것을 意味하는 것은 아니다. 왜냐하면 Fig. 3-c에서 보는 바 4-hydroxy-4'-nitroazobenzene의 같은 溶媒系에서의 spectrum이 482 mμ으로 激甚한 bathchromic shift를 하였고 또 同時に highly intense한 hyperchromic effect를 나타내고 있다는 事實에 비추어 轉位反應速度의 extream slowness에 起因할지도

Table I. Absorption maxima and its absorption coefficients of 4-Nitroazoxybenzenes and 4-Hydroxy-4'-nitroazobenzene.

Compounds	'A → H'		$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$		Solvent
	λ max. (mμ)	ϵ max. $\times 10^5$	λ max. (mμ)	ϵ max. $\times 10^5$	λ max. (mμ)	ϵ max. $\times 10^5$	
α -4-Nitroazoxybenzene	275	2.90	Too broad and weak				20 vol. % EtOH- 80 vol. % H_2SO_4
β -4-Nitroazoxybenzene	290	1.40	to be detected				20 vol. % EtOH- 80 vol. % H_2SO_4
4-Hydroxy-4'-nitroazobenzene	309	0.36	—	—	480	0.54	20 vol. % EtOH- 80 vol. % H_2SO_4
α -4-Nitroazoxybenzene	278	0.127	344	0.153	—	—	99.5% EtOH
β -4-Nitroazoxybenzene	280	0.108	334	0.065	—	—	99.5% EtOH

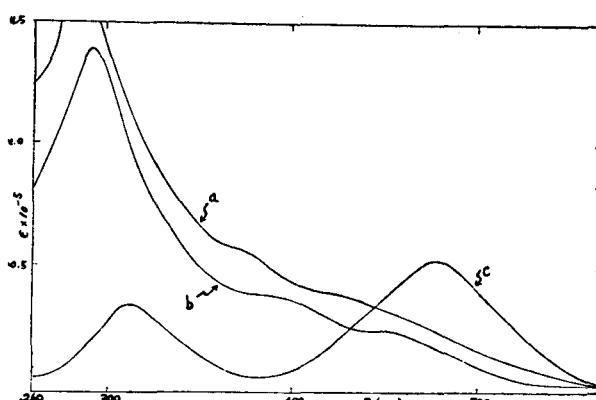
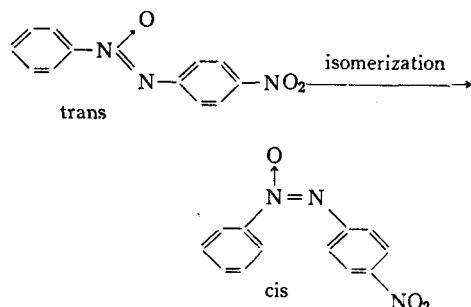


Fig. 3 U.V. Spectra of:

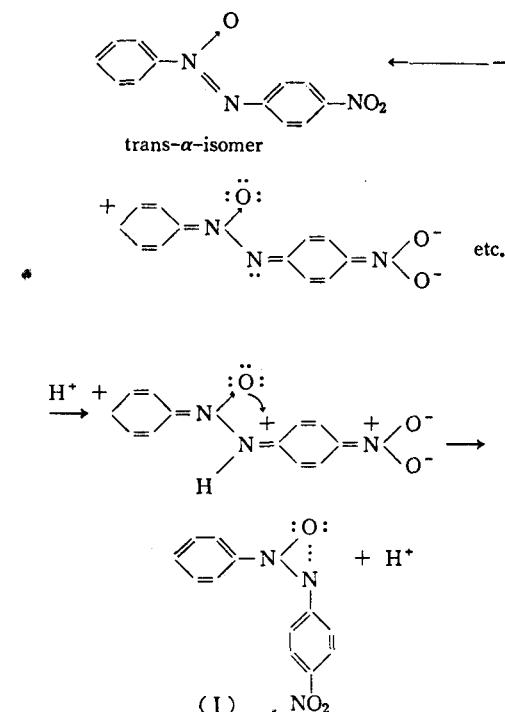
- a. α -4-Nitroazoxybenzene;
- b. β -4-Nitroazoxybenzene;
- c. 4-Hydroxy-4'-nitroazobenzene in 20 vol. % EtOH-80 vol. % H_2SO_4

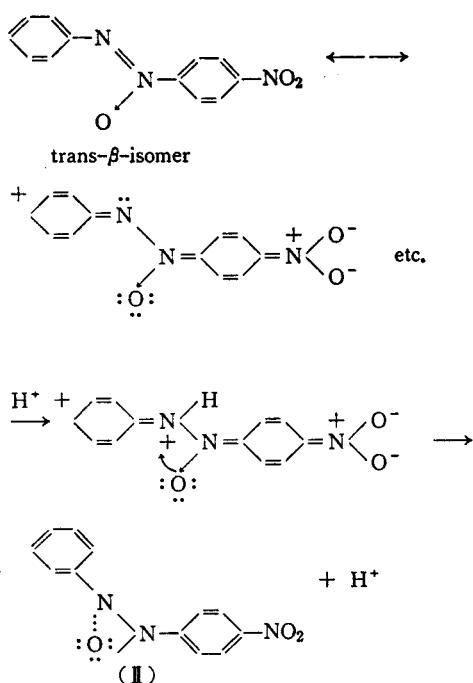
모르는 轉位反應過程에서의 어떤 intermediate의 生成을 생각하게 하여 줄 수는 있지만 絶對로 rearrangement의 completion에 起因한다고는 할 수 없다. 한편 Fig. 1-a 및 -b가 ortho position에 轉位한 2-hydroxy-4'-nitroazobenzene에 緣由한다 하기에도 너무나 큰 差異가 있다. 왜냐하면 上記同一한 溶媒系에서의 4-hydroxy-4'-nitroazobenzene과 그것의 ortho-isomer, 및 2-hydroxy-4'-nitroazobenzene의 U.V. spectra에서 어느 程度의 λ_{max} 와 absorbance의 差異는 있을 뿐만 아니라 Fig. 3-a, -b와 -c와 같은 顯著한 相違는 생각할 수 없다. 이것은 $-CH_3$ 와 $-NO_2$ group의 inductive 및 conjugate effect가 크게 다르다 하드라도 4-hydroxy-4'-methylazobenzene과 2-hydroxy-4'-methyl-azobenzene의 U.V. spectra의 差異³⁾를 比較하므로서 α , 및 β -4-nitroazoxybenzene들이 強酸溶液中에서 2-hydroxy-4'-nitroazobenzene으로 rearrange하지 않는다는 것이 分明하다. 上述한 바 轉位反應速度의 slowness에 起因하는 어떤 intermediate의 成立以外에 생각할 수 있는 反應의 可能性은 어떤 다른 轉換反應 即 trans-isomer에서부터 cis-isomer으로의 isomerization이다. 이 可能성을 뒷 바침하여 주는 實驗事實은前述한 바 300mμ以下の 短波長領域에서 突起하고 있는 super-intense한 $^1A \rightarrow ^1H$ transition band와 330mμ領域에서의 $\pi \rightarrow \pi^*$ band의 極甚한 hypochromic effect이다. 測定溶液의 濃度가 $2 \times 10^{-6} M$ 인 稀薄溶液임에도 不拘하고 이와 같은 intense한 absorbance를 보여 준다는 實驗結果는 isomerization의 條件은 다르나 trans-azoxybenzene이

cis-isomer로 isomerize 했을 때 $^1A \rightarrow ^1H$ band의 hyperchromic effect와 $\pi \rightarrow \pi^*$ band의 hypochromic effect가 同時에 起起된다는 研究結果³⁾와 一致하고 있다.

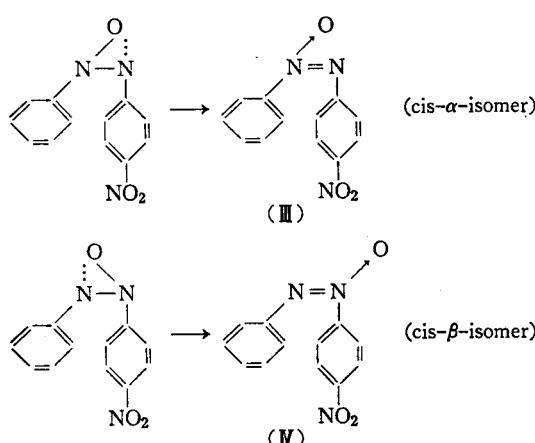


Cis-isomer의 $^1A \rightarrow ^1H$ band의 그와 같은 極甚한 hyperchromic effect가 steric hinderence에 起因하는 coplanarity의 disturbance의 結果라는 것은 周知의 事實이다^{3,4)}. 問題는 強酸과 70°C이라는 強力한 條件下에서도 不安定한 cis-form으로의 isomerization이 果然可能할 것인가 그리고 그 過程의 mechanism은 어떤 것인가 하는 點이다. Fig. 1-a 및 1-b가 轉位反應過程이든 또는 trans \rightarrow cis-isomerization에 起因한 것이든 그 過程에 있어서 제 가끔 어떤 transition state를 形成할 것이라는 點에는 疑心할 바가 없다. 여기에 筆者는 아래와 같은 mechanism을 提出하여 上記 transition state의 生成可能性을 밝히는 바이다.



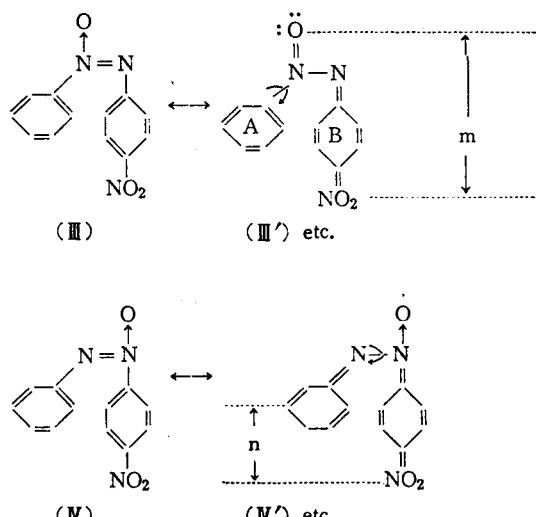


即 proton의 lone pair electron을 가진 窒素原子에 binding 하여自身의 (+) charge를 窒素原子에 주면 여기에 酸素原子의 lone pair electron이 配位하므로서 triangular form의 transition state가 形成하는 同時に proton이 떠리질 것이다. 換言하면 acid catalysis에 의한 isomerization의 transition state가 形成될 것이다. 다음 step에 있어서 이것을 제 가끔의 triangular transition states(I) 및 (II)의 N...O bond가 깨어지므로서 cis-isomer가 生成할 것이다.

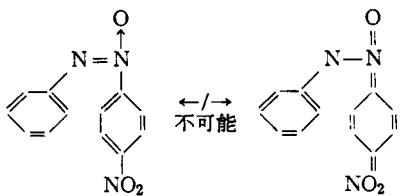


即 trans- α -isomer는 그自身의 triangular transition state(I)를 거쳐서 cis- α -isomer(III)으로 또 trans- β -isomer도 (IV)를 거쳐서 cis- β -isomer(IV')로 isomerization

을 이르킬 것이다. Fig. 1-a 와 -b에서 보는 바와 같은 두 spectra의 ${}^1A \rightarrow {}^1H$ band의 hyperchromic effect와 hypsochromic shift가 두 benzene ring의 coplanarity의 disturbance에 基因한다는 것은前述한 바로理解할 수 있으나 여기서 提起되는 問題는 그 두 spectra의 ${}^1A \rightarrow {}^1H$ band의 너무나도 顯著한 λ_{max} 와 ϵ_{max} 의 差는 무엇에 起因하느냐는 點이다. 이것은 다음의 事實에 起因하는 것이다. 即



構造(III)과 (IV)의 共鳴構造들을 볼 때 (III')에서의 $N \rightarrow O$ bond의 強力한 NO_2 group에 의한 conjugation effect로 A, B 두 benzene ring의 conjugation이勿論完全이 없어진 것은 아니지만 (IV')의 그것에 比하여 減退될 것이 分明하며 따라서 ${}^1A-{}^1H$ bond의 λ_{max} 는 shorter wave length side로 即 Fig. 1-a에서 보는 바와 같이 더욱 基한 hypsochromic shift를 나타낸 것이다. 이것은 두 benzene ring의 twisting으로도 알 수 있다. 即 (III')에서는 N-N bond 사이의 多少間의 rotation과 더부러 N-C bond의 rotation도 可能하게 되고 分子全體로서의 twisted 된 程度는 (III)에 있어서 더 基할 것이 容易하게 짐작 된다. 이것은 두 A, B benzene ring의 더 基한 ortho position相互間의 repulsion을 免하려는 stabilization의 結果인 즉 두 ring의 conjugation이 retard될 수 밖엔 없다. 그러나 더 더욱이 異常한 λ_{max} 의 差는 어디에 起因할 것인가. 그것은 即 (III)에서의 가장 effective한 chromophore은 (III)에서 볼 수 있는 바와 같이 $O=N-N=\langle = \rangle=NO_2$ system이며 (III')과 같은 共鳴構造를 갖지 못하는構造(IV)에서의



가장 effective 한 chromophore 는 두 benzene ring 가 twist 될 狀態일지라도 그래도 多少 殘在하고 있는 A, B 두 ring 의 conjugation 에 의한 chromophore 인 것이다. 이제 이 두 가지 chromophore 의 width (幅) 을 檢討하여 볼 때 (III)의 chromophore 의 width, m 이 (IV)의 그것 n 에 比하여 큼을 容易하게 알 수 있다. Chromophore 의 width 가 두터울 수록 shorter wave length side 的 intensity 가 增大한다는 事實은⁵⁾ 本研究의 結果와 完全히一致하고 있으며, Fig. 1-a 과 그 1-b 와 같은 뚜렷한 λ_{\max} 的 增大를 보여 주고 있다. 이것으로 α 및 β -4-nitroazoxybenzene 이 强酸存在下에서 다른 置換體의 경우와 같이 容易하게 轉位反應을 하지 않으며 오히려 acid catalysis에 의한 계 각기의 triangular form 的 transition state 를 거쳐 trans form에서 부터 cis form 으로의 isomerization 을 한다는 것에는 거의 疑心할 餘地가 없다. 이 triangulas transition state 에 의한 isomerization 的 反應 mechanism 은 Wallach rearrangement에 導入시킨 Shemyakin group의 transition state 가 아닌 intermediate 와 一致하고 있다. 즉 그들은 N¹⁵ isotope 를 label 붙인 azoxybenzene 을 rearrange 시킨 다음一部分 rearrange 하지 못한 original compound 를 recover 하여 그 中의 N¹⁵ isotope의 distribution 이 同等하였다는 實驗結果에 立脚하여 transition state 가 아니고 더 安全한 triangular intermediate 를 提唱하여 이것만이 N-O bond 的 同等性을 可能하게 할 수 있다고 하였다. 그러나 置換基가 들어 있는 該當 系列 化合物에서도 N-O bond 的 同等性이

成立될지 疑問되는 바 많으며 오히려 triangular transition state 的 formation 이妥當할 것 같다.

實驗

本研究에서의 化合物은 第1報의 實驗에서의 것을 그대로 사용하였으며 U.V. spectra 的 測定도 Shimadzu model QR-50 spectrophotometer 를 사용하였다.

轉位反應을 위한 硫酸溶液의 調合——豫備實驗의 結果 α - 및 β -4-nitroazoxybenzene 의 20 vol.% EtOH-80 vol.% H₂SO₄ 溶液의 濃度는 10⁻⁶ M 程度가 適合하다는 것을 보여 주었다. 稀釋法에 의하여 stock solution 에서부터 얻은 10⁻⁴ M ethanol 溶液 10 ml 를 50 ml. volumetric flask 에 넣고 여기에 98%의 H₂SO₄ 를 徐徐히 그러나 轉位를 위하여 外部에서 부터 冷却시키지 않고 注加하여 2 × 10⁻⁵ M 의 20 vol.% EtOH-80 vol.% H₂SO₄ 溶液으로 만든 다음 이것을 같은 組成을 가진 따로 만든 溶媒로 1:10 으로 稀釋하여 2 × 10⁻⁶ M 溶液으로 만들어 U.V. spectra 測定에 사용하였다. 이렇게 調合한 溶液을 다시 恒温槽($\pm 0.1^\circ$)에서 70° 를 12 時間 加温한 後 U.V.에 걸었다.

參考文獻

- 1) C. S. Hahn, *This Journal*, 6, 162(1962).
- 2) C. S. Hahn et al., *This Journal*, 7, 197(1963).
- 3) *Ibid.*, 6, 172(1962).
- 4) O. H. Wheeler and P. H. Gore, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3363(1956).
- 5) H. H. Jaffé and M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", Chap. 15, John Wiley and Sons, Inc., 1962.
- 6) (a) M. M. Shemyakin, V. I. Mailand and B. K. Vaichunaite, *Chem. & Ind. (London)*, 755(1958);
(b) *ibid.*, 1223(1916).