

4-Nitroazoxybenzene 에 관한 研究(第 2 報)

強酸 溶液中에서의 α - 및 β -4-Nitroazoxybenzene 의 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 $^1A \rightarrow ^1H$ bands of the spectra shown hyperchromic effect whereas the $\pi \rightarrow \pi^*$ bands of them exhibit extreme 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 azoxybenzene 들의 α -, 및 β -isomer 가 強酸溶液中에서 轉位反應을 하여 對應하는 hydroxyazobenzene 들로 轉換한다는 事實 그리고 migrating oxygen atom 과 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-Nitroazoxybenzene 이 가지는 두 개 異性體中 새로운 한 개를 分離하였고 U. V. spectroscopy 에 의하여 그것의 構造를 決定하여 既知文獻과는 反對로 α -isomer 임에 틀림이 없다 하였다²⁾. Nitro group 가 強力한 electron withdrawing power 를 가져서 Hammett 의 σ -constant 가 0.78 또 σ^- constant 가 1.27 이라는 엄청난 큰 값을 顯示하고 있음에 비추어 nitro group 이 置換되어 있는 α -, 및 β -4-nitroazoxybenzene 이 強酸溶液中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 rearrangement 의 mechanism 을 究明한다는 窮極의 目的과 重要한 連關性을 가지고 있는 것이다.

* 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.

前報文²⁾에서 報告한 α - 및 β -4-nitroazoxybenzene 들도 強酸溶液中에서 餘他 unsymmetrically mono-substituted azoxybenzene 들과 같이 azoxy group 의 酸素原子가 unsubstituted benzene ring 의 ortho 또는 para 에 轉位하여 4-hydroxy 또는 2-hydroxy-4'-nitroazobenzene 으로 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 緊要性을 띠게 되었다.

Fig. 1 은 이 α -, 및 β -isomer 들의 Et OH 溶液과 98% H_2SO_4 를 1:5 의 比率로 混合한 溶液(20 vol. % Et OH-80 Vol. % H_2SO_4 溶媒系)中에서의 spectra 들이고 Fig. 2 에 H_2SO_4 가 들지 않은 Et OH 溶液中의 α -, 및 β - 두 isomer 의 spectra 를 顯示하였다. 이들 spectra 를 一瞥하여서 4-nitroazoxybenzene 의 두 異性體가 強酸溶液中에서 그것이 轉位反應이건 어떤 것이건 大端히 큰 變化를 가져 왔으며, proton 이 azoxy group 의 basic center 에 附加되어 이루어진 簡單한 conjugate acid form 으로서의 spectra 가 아니라는 것은 容易하게 알 수 있다³⁾. 卽 conjugate acid 로서의 spectrum 이라면 Fig. 2-a, Fig 2-b 의 344 m μ 및 334 m μ 에서의 $\pi \rightarrow \pi^*$ transition band 가 400 m μ 內外의 領域에 bathchromic

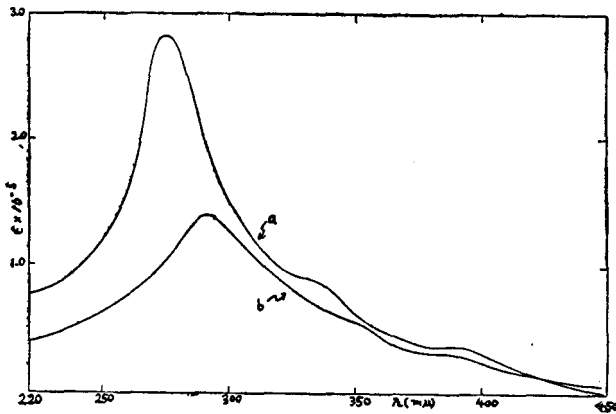


Fig. 1 U. V. Spectra of 4-Nitroazoxybenzenes:
 a. α -Isomer in 20% vol. EtOH-80% vol. H_2SO_4 (2×10^{-6} M.)
 b. β -Isomer in 20% vol. EtOH-80% vol. H_2SO_4 (2×10^{-6} M.)

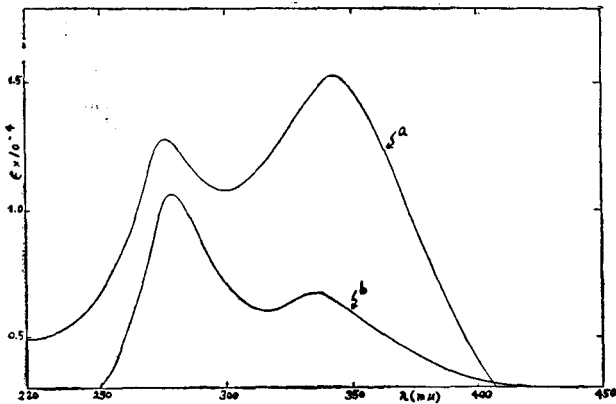


Fig. 2 U. V. Spectra of 4-Nitroazoxybenzenes:
 a. α -Isomer;
 b. β -Isomer in EtOH(99.5%)

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. (m μ)	ϵ max. $\times 10^5$	λ max. (m μ)	ϵ max. $\times 10^5$	λ max. (m μ)	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

shift 판을 하여야 할 것인데도 不拘하고 反對로 Fig. 1-a 및 -b에서 보는 바와 같이 $\pi \rightarrow \pi^*$ band는 찾아 보기 어려울 정도로 그 absorbance가 hypochromic effect를 나타 내었으며, 'A'→'H' band는 extrem한 hyperchromic effect를 보여 주고 있다. 한편 Fig. 3에 α - 및 β -異性體의 上記 強酸 溶媒에서의 spectra(Fig. 1-a, -b와 同一한 것) 및 同一 溶媒系에서의 4-hydroxy-4'-nitroazobenzene의 그것(Fig. 3-c)을 그라고 本報文中에서 取扱한 化合物들의 最大 吸收波長과 吸光係數를 綜合하여 Table I에 顯示하였다. 만일 α - 또는 β -4-nitroazoxybenzene이 強酸溶液 中에서 rearrange하여 4-hydroxy-4'-nitroazobenzene으로 轉換하였다면 이 物質의 同一 溶媒系에서의 spectra(Fig. 3-a, -b 및 -c)는 서로 superimposable하여야 할 것이다. 설사 그것이 Br- 또는 CH_3 - 置換體에서 처럼¹⁾ 完全한 clean-superimpose가 이루어지지 못하더라도 어느 程度의 類似性이라도 있다면 major reaction의 部分性으로 看做하겠으나 너무나 顯著的 spectra의 差異는 α - 및 β -4-nitroazoxybenzene의 強酸溶液中에서의 major reaction은 本 研究의 實驗條件下에서는 決코 Wallach rearrangement의 completion이 아님을 가리켜 준다. 그러나 두 isomer의 強酸溶液을 70°로 12時間 加溫한 結果 얻어진 Fig. 3-a 및 3-b의 400~440 m μ 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 있을 지도 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. 왜냐 하면 Fig. 3-c에서 보는 바 4-hydroxy-4'-nitroazobenzene의 같은 溶媒系에서의 spectrum이 482 m μ 으로 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 extremal slowness에 起因할지도

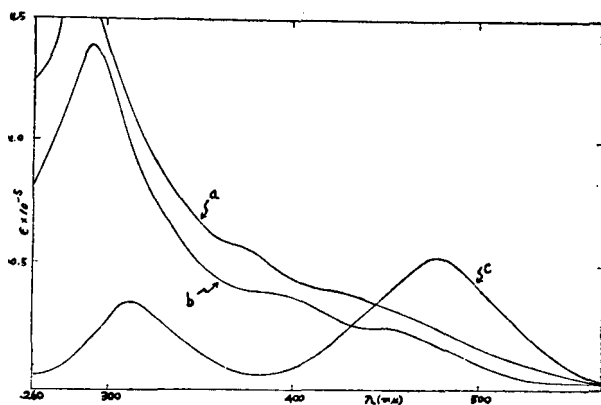
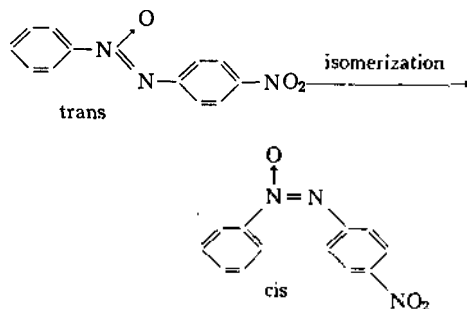


Fig. 3 U.V. Spectra of:

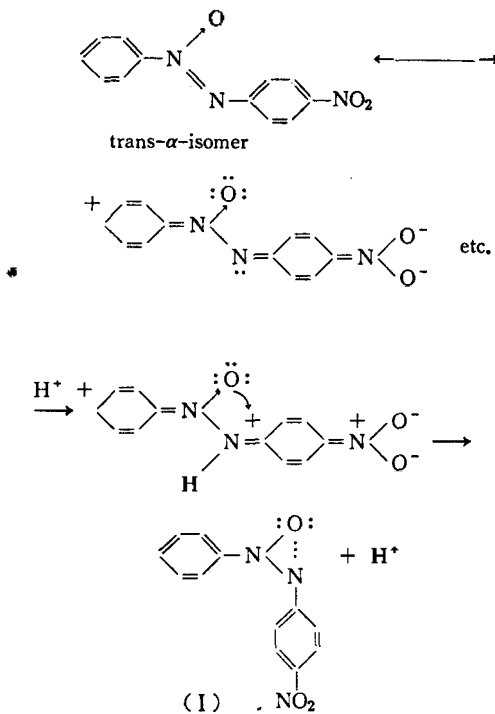
- a. α -4-Nitroazoxybenzene;
- b. β -4-Nitroazoxybenzene;
- c. 4-Hydroxy-4'-nitroazobenzene in 20 vol. % EtOH-80 vol. % H_2SO_4

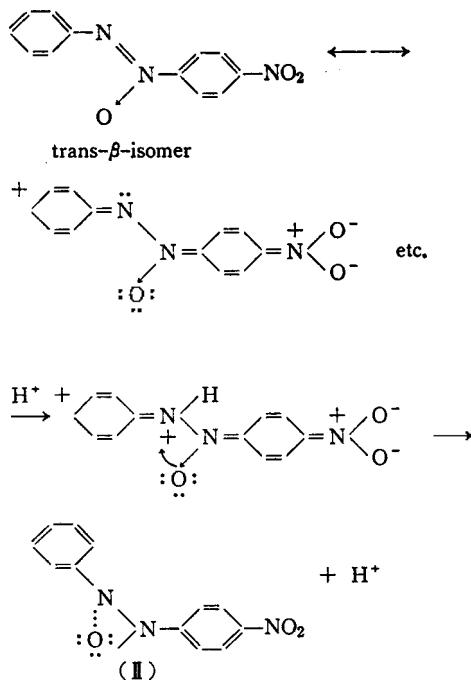
모르는 轉位反應過程에서의 어떤 intermediate의 生成을 생각하게 하여 줄 수는 있지만 絕對로 rearrangement의 completion에 起因한다고는 할 수 없다. 한편 Fig. 1-a 및 -b가 ortho位置에 轉位한 2-hydroxy-4'-nitroazobenzene에 緣由한다 하기에 도 너무나 큰 差異가 있다. 왜냐 하면 上記 同一한 溶媒系에서의 4-hydroxy-4'-nitroazobenzene과 그것의 ortho-isomer, 및 2-hydroxy-4'-nitroazobenzene의 U.V. spectra에서 어느 程度의 λ_{max} 와 absorbance의 差異는 있을망정 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 하더라도 4-hydroxy-4'-methylazobenzene과 2-hydroxy-4'-methylazobenzene의 U.V. spectra의 差異³⁾를 比較하므로써 α , 및 β -4-nitroazoxybenzene들이 强酸溶液中에서 2-hydroxy-4'-nitroazobenzene으로 rearrange하지 않는다는 것이 分明하다. 上述한 바 轉位反應速度的 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-isomer에서 부터 cis-isomer으로의 isomerization이다. 이 可能性을 뒷 바침 하여주는 實驗事實은 前述한 바 300m μ 以下の 短波長領域에서 突起하고 있는 super-intense한 $^1A \rightarrow ^1H$ transition band와 330 m μ 領域에서의 $\pi \rightarrow \pi^*$ band의 極甚한 hypochromic effect이다. 測定溶液의 濃도가 $2 \times 10^{-6} M$ 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 同時に 惹起된다는 研究結果³⁾와 一致하고 있다.

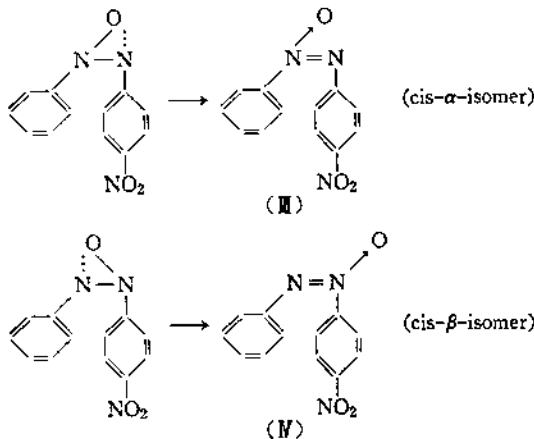


Cis-isomer의 $^1A \rightarrow ^1H$ band의 그와 같은 極甚한 hyperchromic effect가 steric hindrance에 起因하는 coplanarity의 disturbance의 結果라는 것은 周知의 事實이다^{3, 4)}. 問題는 强酸과 70°C이라는 強力한 條件下에서도 不安定한 cis-form으로의 isomerization이 果然可能할 것인가 그리고 그 過程의 mechanism은 어떤 것인가 하는 點이다. Fig. 1-a 및 1-b가 轉位反應 過程이든 또는 trans \rightarrow cis-isomerization에 起因한 것이든 그 過程에 있어서 幾 加緊 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.



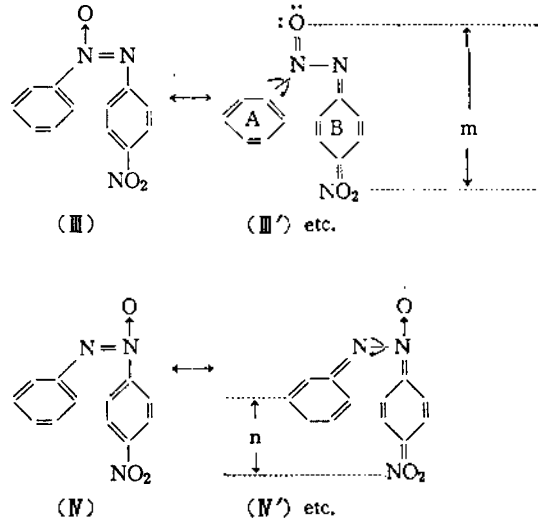


即 proton 이 lone pair electron 을 가진 窒素原子에 binding 하여 自身의 (+) charge 를 窒素原子에 주면 여기에 酸素原子의 lone pair electron 이 配位하므로써 triangular form 의 transition state 가 形成하는 同時에 proton 이 떨러질 것이다. 換言하면 acid catalysis 에 의한 isomerization 의 transition state 가 形成될 것이다. 다음 step 에 있어서 이것들 제 가꿈의 triangular transition states (I) 및 (II) 의 N...O bond 가 깨어지므로써 cis-isomer 가 生成할 것이다.

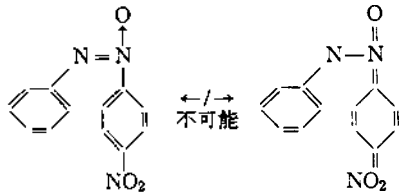


即 trans- α -isomer 는 그 自身의 triangular transition state (I) 를 거쳐서 cis- α -isomer (III) 으로 또 trans- β -isomer 도 (II) 를 거쳐서 cis- β -isomer (IV) 로 isomerization

을 이르킬 것이다. Fig. 1-a 와 -b 에서 보는 바와 같은 두 spectra 의 $^1A \rightarrow ^1H$ band 의 hyperchromic effect 와 hypsochromic shift 가 두 benzene ring 의 coplanarity 의 disturbance 에 基因한다는 것은 前述한 바로 理解할 수 있으나 여기서 提起되는 問題는 그 두 spectra 의 $^1A \rightarrow ^1H$ band 의 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→O bond 의 強力한 NO₂ group 에 의한 conjugation effect 로 A, B 두 benzene ring 의 conjugation 이 勿論 完全이 없어진 것은 아니지만 (IV') 의 그것에 比하여 減退될 것이 分明하며 따라서 $^1A \rightarrow ^1H$ band 의 λ_{max} 는 shorter wave length side 로 即 Fig. 1-a 에서 보는 바와 같이 더욱 甚한 hypsochromic shift 를 나타낸 것이다. 이것은 두 benzene ring 의 twisting 으로부터 알 수 있다. 即 (III') 에서는 N-N bond 사이의 多少 間의 rotation 과 더불어 N-C bond 의 rotation 도 可能하게 되고 分子全體로서의 twisted 된 程度는 (III) 에 있어서 더 甚한 것이 容易하게 짐작 된다. 이것은 두 A, B benzene ring 의 더 甚한 ortho 位置 相互間의 repulsion 을 免하려는 stabilization 의 結果인 즉 두 ring 의 conjugation 이 retard 될 수 밖에 없다. 그러나 더 더욱이 異常한 λ_{max} 의 差는 어디에 起因할 것인가. 그것은 (III) 에서의 가장 effective 한 chromophore 은 (III') 에서 볼 수 있는 바와 같이 O=N-N=C₆H₄=NO₂ system 이며 (III') 과 같은 共鳴構造를 갖지 못하는 構造 (IV) 에서의



가장 effective 한 chromophore 는 두 benzene ring 가 twist 된 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 (N) 의 그것 n 에 比하여 幅을 容易하게 알 수 있다. Chromophore 의 width 가 두터울 수록 shorter wave length side 의 intensity 가 增大한다는 事實은⁵⁾ 본 研究의 結果와 完全히 一致하고 있으며, Fig. 1-a 과 그 1-b 와 같은 두 種한 λ max. 의 增大를 보여 주고 있다. 이것으로 α 및 β -4-nitroazoxybenzene 이 強酸存在下에서 다른 置換體의 경우와 같이 容易하게 轉位反應을 하지 않으며 오히려 acid catalysis 에 의한 제 각기의 triangular form 의 transition state 를 거쳐 trans form 에서 부터 cis form 으로 의 isomerization 을 한다는 것에는 거의 疑心할 餘地가 없다. 이 triangular transition state 에 의한 isomerization 의 反應 mechanism 은 Wallach rearrangement 에 導入시킨 Shemyakin group 의 transition state 가 아닌 intermediate 와 一致하고 있다. 즉 그들은 N^{15} isotope 로 label 붙인 azoxybenzene 을 rearrange 시킨 다음 一部分 rearrange 하지 못한 original compound 를 recover 하여 그 中の N^{15} isotope 의 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 의 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 의 同等성이

成立될지 疑問되는 바 많으며 오히려 triangular transition state 의 formation 이 適當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 의 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. % H_2SO_4 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 H_2SO_4 를 徐徐히 그러나 轉位를 위하여 外部에서 부터 冷却 시키지 않고 注加하여 $2 \times 10^{-5}M$ 의 20 vol. % EtOH-80 vol. % H_2SO_4 溶液으로 만든 다음 이것을 같은 組成을 가진 따로 만든 溶媒로 1:10 으로 稀釋하여 $2 \times 10^{-6}M$ 溶液으로 만들어 U. V. spectra 測定에 사용하였다. 이렇게 調合한 溶液을 다시 恒溫槽($\pm 0.1^\circ$)에서 70° 로 12 時間 加溫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).