

## ベンゼンジアゾニウム塩の単色光による分解反応

加藤 民彦

工業化学教室  
(1969年9月11日受理)Spectral Photodecomposition of Benzenediazonium  
Fluoroborates

Tamihiko KATO

Department of Engineering Chemistry  
(Received September 11, 1969)

Methoxy-, dimethylamino- and diethylamino-benzenediazonium fluoroborate were prepared for the study of spectral photodecomposition. Their decomposition under the irradiation by the Xe-lamp (2 KW) was a reaction of the first order with rate constants  $0.19 \times 10^{-1}$  (280 m $\mu$ ),  $0.68 \times 10^{-1}$  (307 m $\mu$ ) and  $0.23 \times 10^{-1}$  (334 m $\mu$ ) for *p*-methoxybenzenediazonium fluoroborate, and  $0.67 \times 10^{-1}$  (334 m $\mu$ ),  $2.07 \times 10^{-1}$  (361 m $\mu$ ),  $2.44 \times 10^{-1}$  (388 m $\mu$ ) and  $0.40 \times 10^{-1}$  (415 m $\mu$ ) for *p*-dimethylaminobenzenediazonium fluoroborate.

## 1 はじめに

モノ置換ベンゼンジアゾニウム塩の光による分解反応で、反応速度を大にする置換基としてメトキシ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノなどが知られている<sup>1)</sup>。

筆者は上記の置換基を *o*, *m*, *p* 位に持つベンゼンジアゾニウム塩を合成し、単色光を照射して分解反応を行い、単色光と分解反応の関係、分解反応と構造の関係を調べることを試みた。

本報告ではジアゾニウム塩の合成と、その中の2試料の分解反応の測定を記す。

## 2 実験

## 2.1 試料の合成

2.1.1 *o*-Methoxybenzenediazonium  
fluoroborate

*o*-アニシジン 9.8 g を 2.5 倍当量の弗化硼素酸と適量の水に溶かし、10°C以下に保ってかきまぜながら、当量の亜硝酸ナトリウムを水溶液にして滴下した。反応が終了したことを確かめてから 0°Cに冷し、吸引ろ過し、冷した5%弗化硼素酸、次に冷メタノール、最後に冷エーテルで洗った<sup>2)</sup>。収量は 11.3 g であった。再結晶をメタノールで行った。

2.1.2 *m*-Methoxybenzenediazonium  
fluoroborate

*m*-アニシジン 9.8 g を 2.1.1と同じ方法でジアゾ化した。収量は 15.4 g であった。

2.1.3 *p*-Methoxybenzenediazonium  
fluoroborate

*p*-アニシジン 4.9 g を 2.1.1と同じ方法でジアゾ化した。収量は 6.7 g であった。再結晶をアセトンで行った。

2.1.4 *o*-Dimethylaminobenzenediazonium fluo-  
roborate

*o*-ブロムニトロベンゼン 42 g をピリジン 300 ml に溶かし、塩酸ジメチルアミン 30 g を水 10 ml に溶かした液と、重炭酸ナトリウム 50 g を加えて10時間加熱した後、水蒸気蒸留、減圧蒸留をして*o*-ジメチルアミノニトロベンゼンを得た<sup>3)</sup>。bp 149—151°C/19mmHg, 収量は 32 g であった。

次に、鉄粉 20 g に水 20 ml, 塩酸 1 ml を加え、90°C でかきまぜながら*o*-ジメチルアミノニトロベンゼン 19.6 g を滴下した。加え終わったら 95—100°C に30分間保った後、塩酸 2 ml を加えて更に95—100°C に30分間保った。ろ過し、炭酸ナトリウムでアルカリ性にした後、塩化ナトリウムを加えてからエーテルで抽出し、硫酸ナトリウムで脱水した後、塩化水素を吹き込んで*o*-ジメチルアミノアニリン塩酸塩を得た。収量は 10 g であった。

ジアゾ化は 2.1.1と同じ方法で行った。収量は 4.5 g であった。再結晶をメタノールで行った。

2.1.5 *m*-Dimethylaminobenzenediazonium fluo-  
roborate

*m*-ジメチルアミノニトロベンゼン 25 g を 2.1.4と同じ方法で還元して得た *m*-ジメチルアミノアニリン塩酸塩を 2.1.1と同じ方法でジアゾ化した。しかし、ジアゾニウム塩の結晶を採取することは出来なかった。

2.1.6 *p*-Dimethylaminobenzenediazonium fluo-  
roborate

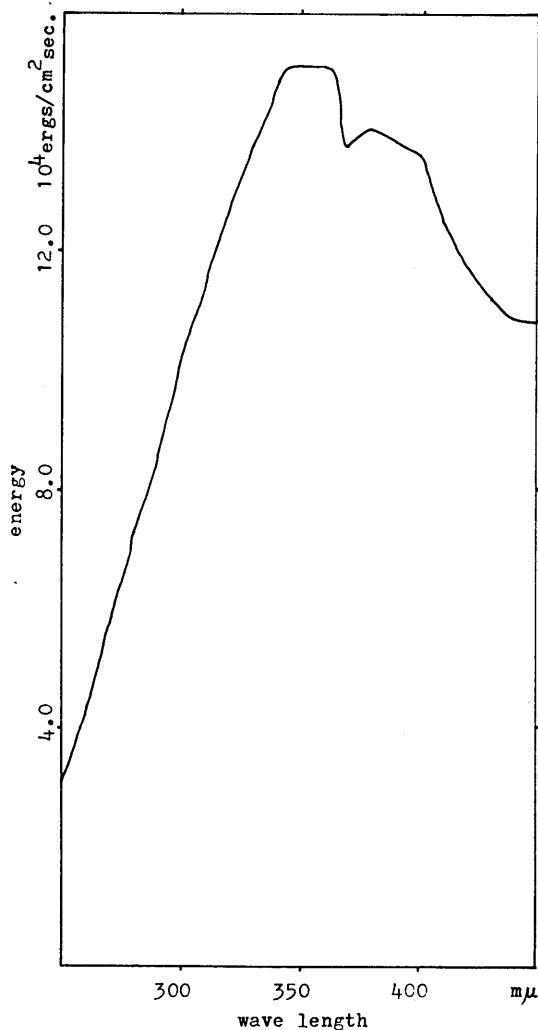


Fig. 1 Spectral energy of the Xe-lamp(2KW).

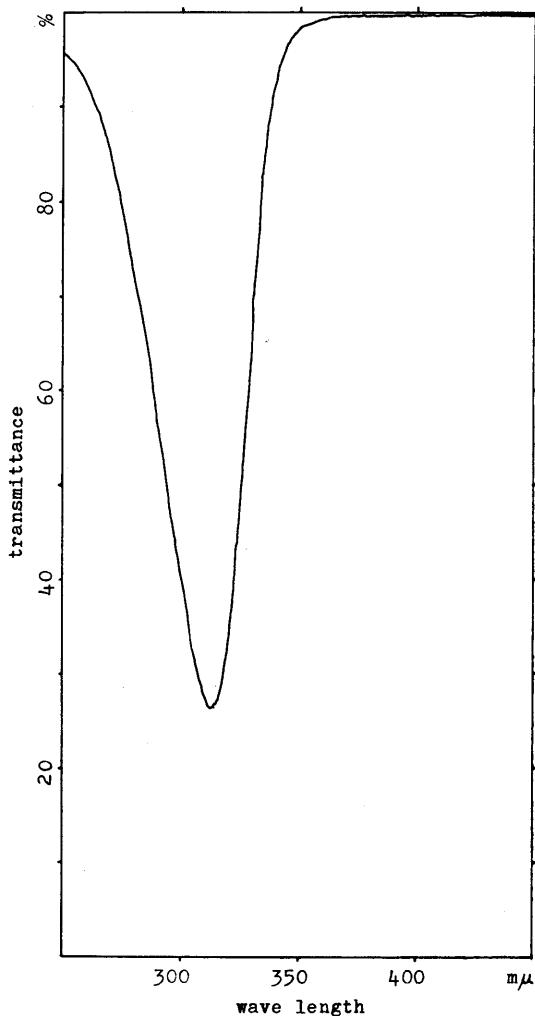


Fig. 2 Spectral transmittance of  $6.0 \times 10^{-5} \text{M}$  *p*-methoxybenzenediazonium fluoroborate in  $1.0 \times 10^{-2} \text{N}$  Sulfuric acid.

*p*-ジメチルアミノアニリン25gを2.1.1と同じ方法でジアゾ化した。収量は22gであった。

### 2.1.7 *o*-Diethylaminobenzenediazonium fluoroborate

*o*-ジエチルアミノニトロベンゼン25gを2.1.4と同じ方法で還元して得た*o*-ジエチルアミノアニリン塩酸塩を2.1.1と同じ方法でジアゾ化した。収量は0.3gであった。

### 2.1.8 *m*-Diethylaminobenzenediazonium fluoroborate

硫酸212mlを氷浴で冷し、かきまぜながらジエチルアミノリン66.5gを少しずつ加える。これを5-10°Cに保って硫酸20mlと硝酸20mlの混合液を滴下する。加え終わってから1時間かきまぜた後、600mlの水水中へ反応液を

移し、濃アンモニア水を沈殿が明橙色になるまで滴下する。この沈殿は*p*-ジエチルアミノニトロベンゼンであり、吸引ろ過する。更にろ液がpH3になるまで濃アンモニア水を滴下する。抽出をエーテルで行い、減圧蒸留により*m*-ジエチルアミノニトロベンゼンを得た<sup>4)</sup>。bp 193-194°C/25 mmHg, 収量は28.2gであった。

還元は2.1.4と同じ方法で行った。ジアゾ化は2.1.1と同じ方法で行ったが、結晶を採取することが出来なかった。

### 2.1.9 *p*-Diethylaminobenzenediazonium fluoroborate

*p*-ジエチルアミノアニリン25gを2.1.1と同じ方法でジアゾ化した。収量は23gであった。

## 2.2 反応の装置

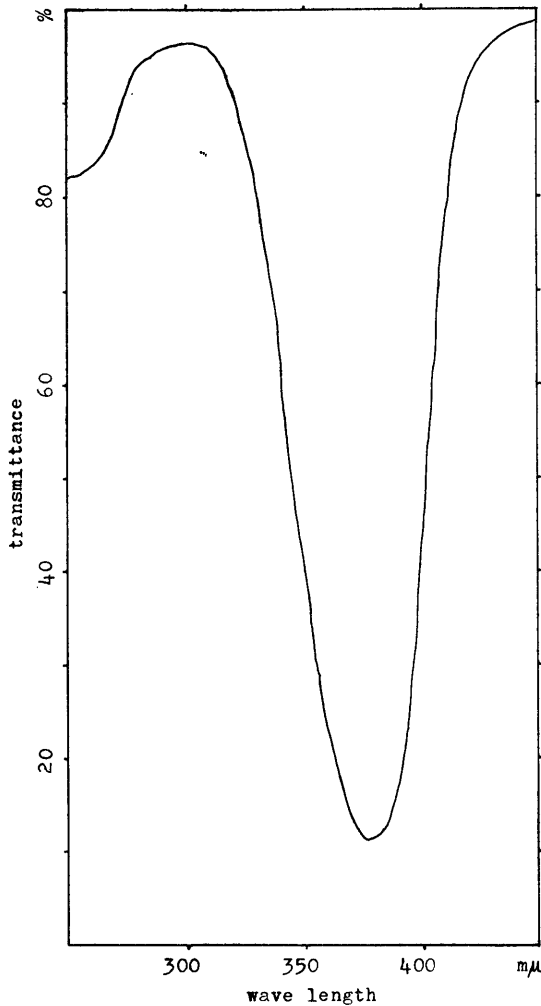


Fig. 3 Spectral transmittance of  $6.0 \times 10^{-5}$  M *p*-dimethylaminobenzenediazonium fluoroborate in  $1.0 \times 10^{-2}$  N sulfuric acid.

光源にキセノンランプ (2 KW) を用い、回折格子で分光した単色光を試料に照射する機構の日本分光 CRM-F A 形回折格子照射分光器を用いて反応を行った。照射する単色光は  $\pm 15 \text{ m}\mu$  であり、波長とエネルギーの関係は Fig. 1 の通りである。

### 2.3 測定の結果

試料の  $1.0 \times 10^{-2}$  N 硫酸水溶液の UV 吸収スペクトルは Fig. 2, 3 の通りである。日本分光 ORD/UV-5 形分光光度計で測定した。

反応は試料の  $1.0 \times 10^{-2}$  N 硫酸水溶液について室温で行った。反応量の定量は吸収スペクトル法によった。*p*-Methoxybenzenediazonium fluoroborate と *p*-Dimethylaminobenzenediazonium fluoroborate の測定の結果は Fig. 4, 5 の通りである。試料の濃度は  $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

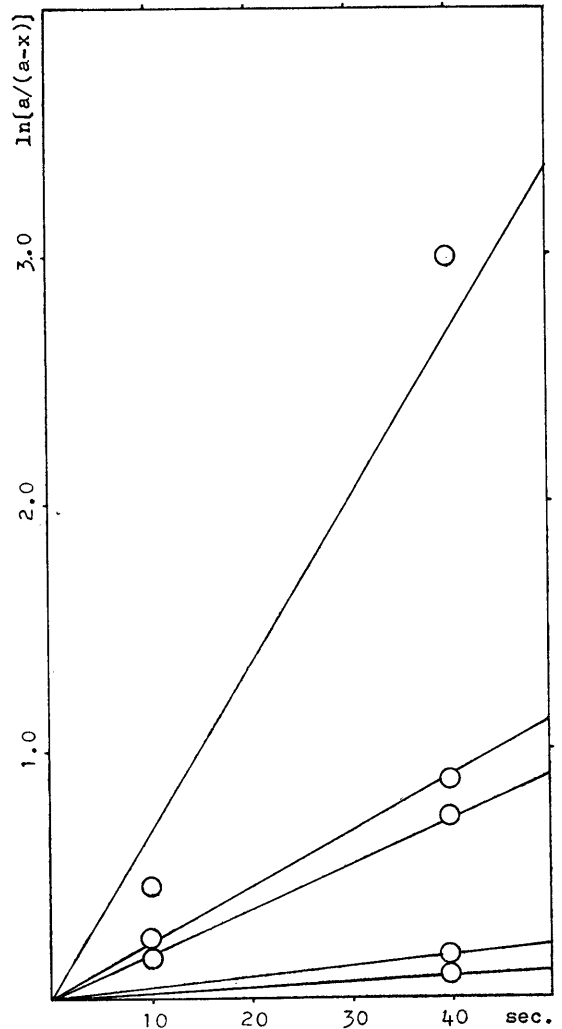


Fig. 4 Spectral photodecomposition of *p*-methoxybenzenediazonium fluoroborate by the Xe-lamp (2KW) in  $1.0 \times 10^{-2}$  N sulfuric acid.

である。

単色光による分解反応は 1 次反応とみなすことが出来る。反応速度常数は Table 1 の通りである。

以上は、現在までに得た実験の結果を記すに止めた。結果の考察は、残っている試料についての実験の結果を得た上でを行い、次回に報告する予定である。

### 文 献

- 1) D. Schulte-Frohlinde und H. Blume, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, **59**, 282-298 (1968).
- 2) *Organic Reactions*, Vol. V, 205 (1949).
- 3) Shirley, *Preparation of Organic Intermediates*.
- 4) *Organic Syntheses*, Coll. Vol. **3**, 658 (1955).

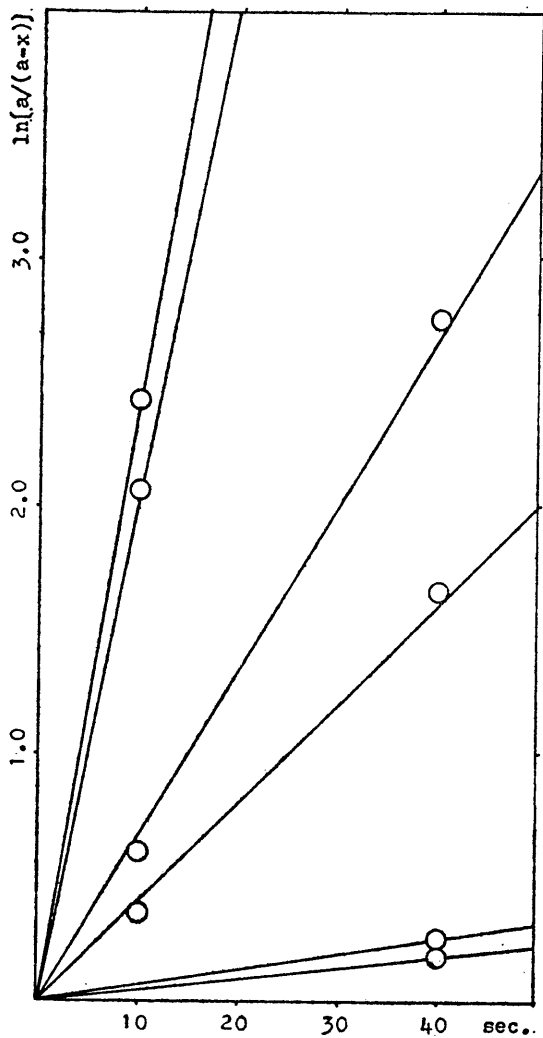


Fig. 5 Spectral photodecomposition of *p*-dimethylaminobenzenediazonium fluoroborate by the Xe-lamp (2KW) in  $1.0 \times 10^{-2}$ N sulfuric acid.

Table 1 The rate constants of spectral photodecomposition by the Xe-lamp(2KW).

Xe-Lamp 2KW Wave Length $m\mu$	<i>p</i> -methoxybenzenediazonium fluoroborate rate const.	<i>p</i> -dimethylaminobenzenediazonium fluoroborate rate const.
280	$0.19 \times 10^{-1}$	
307	$0.68 \times 10^{-1}$	
334	$0.23 \times 10^{-1}$	$0.67 \times 10^{-1}$
361		$2.07 \times 10^{-1}$
388		$2.44 \times 10^{-1}$
415		$0.40 \times 10^{-1}$