

7. 芳香族三塩化アンチモン錯化物（第4報）

友 野 元

On Aromatic Antimony Trichloride Complex. (IV)

Hajime Tomono

(Ogiu Laboratory)

Free radical in solution of the benzenediazonium salts has been fully discussed by Hey and Waters. A similar mechanism is probable in the decomposition of the benzenediazonium tetrachloroantimonite complex. The experimental results in the preceding part are discussed and interpreted in this part. The decomposition reaction involves generally an ionic fission and a non-ionic fission. Both types of fission occur simultaneously in the decomposition of the complex, even in polar solvents.

反 應 の 考 察

Benzenediazonium tetrachloroantimonite の分解は媒体と共存する場合、Benzenediazonium chloride の分解と密接不可分の関係にある事は既に前号に於て詳述した²³⁾。

この意味に於て先づ Benzenediazonium chloride の分解挙動に就て検討を加える事にする。

Benzenediazonium chloride が水溶液中で分解するに際して、遊離基による分解のみを続けるとすれば、Benzenediazonium chloride の濃度が、より稀薄であるだけ分解生成物として、Benzene が不可欠であり、濃度の上昇に従つて、Chlorobenzene, Phenol, Biphenyl 誘導体の生成が顯著になるに到るものと考えられる。他方、それ等の形成が顯著になるに従つて、相対的に Benzene の存在は少量になる事を考慮しても猶、此の反應の過程中には Benzene の形成が持続される。従つて主生成物としては、Benzene, Phenol, Chlorobenzene, Biphenyl, Polyphenyl, 及び酸化によつて之等の化合物が形成し得る諸酸化生成物となり、一方発生瓦斯中には、酸素、水素を窒素瓦斯中に含むに到るものと考えられる。この事實は実験的にも証明し得る²⁴⁾ から、此の点からしても端的に発生瓦斯を全部窒素と見てこれに基く諸種の推論は、全幅的には信頼を、をき難くなる。次に、Phenol が主生成物とされる事態は、次の如く解される。即ち、反應系中に $\cdot\text{OH}$ の存在が $\cdot\text{Cl}$ の存在に比較して、その存在確率が大きく、又遊離基と中性分子との衝突による第三物質の形成が、遊離基同志の衝突による第三物質の形成に比して、より多く、所謂、有効衝突を考慮すべきものであろう。そうとしても、従來考えられている様に、²⁵⁾ Phenol の収率が屢々側反應によつ

て減少する，例えば，Diazo 化合物と生成した Phenol との Coupling もその一つであるが，この Coupling を妨げる爲には，Diazonium chloride の分解媒体が強酸性である事を要するならば，此の場合，Chlorobenzene を形成し乍らも，媒体の酸性の大部分を，反應によつて形成される塩酸に俟つのみである。此の様な状態に於ても尙，Phenol が主生成物である，と云ふ事實は，極言すれば，選択的衝突を行う，かの感を抱かしめられるものである。又反應の進展が Chlorobenzene の形成を考慮に入れる楷程に達する迄は，媒体は反應による生成塩酸によつて酸性を増加する，と考えられる限り，初期から存在する塩酸の増加は，此の反應に於ける Chlorobenzene の收率を増加せしめる結果となり²⁶⁾，しかも猶，Phenol が伴生する以上，益々 Benzene の存在が，減少する事は当然であるが，尙，Benzene の存在は無視し得ない。然し乍ら，従來の實驗的結果を要約すれば，第1表の如くである。

第一表(A) 媒体中に於ける Benzenediazonium Chloride の分解

Medium	添加物	生成物
H ₂ O	Cu ₂ Cl ₂	Phenol, Chlorobenzene, Biphenyl, (Benzene)
	HCl	Chlorobenzene (Resin)
	Cu+HCl	Chlorobenzene, Phenol
	NaOH	Chlorobenzene Biphenyl Phenol (Resin)
acetic acid		Phenylacetate (1mole 57% 10mole 75%), Chlorobenzene
	CH ₃ COOK	Phenylacetate (100%)
benzene	AlCl ₃	Chlorobenzene, Biphenyl
methanol		Anisol, Benzene, Aldehyde

第一表(B) p-Methylbenzenediazonium chloride の分解

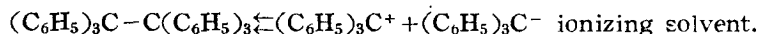
Medium	添加物	生成物
H ₂ O	HCl	p-Chlorotoluene, p-Cresol
	Cu ₂ Cl ₂	p-Chlorotoluene, (p-Cresol)
	Cu+HCl	p-Chlorotoluene
benzene	AlCl ₃	p-Chlorotoluene

第一表(C) p-Nitrobenzenediazonium chloride の分解

Medium	添加物	生成物
H ₂ O	Cu ₂ Cl ₂	p-Chloronitrobenzene, p'-Dinitrobiphenyl
Alcohol		Nitrobenzene.

第1表に於て、Cu 或は Cu_2Cl_2 の様な触媒を添加した場合には反應は非常に單純になる。この單純さは、触媒の作用圏内に於て、分解生成物が、イオン過程を踏むものと推定する事が最も穩当であらう。さすれば、 Cu_2Cl_2 添加の場合に於ては、之よりも非対称性を減少する Cu 添加の場合に比較して、Biphenyl の生成が、極めて微量である事が納得出来る。窒素瓦斯の發生が媒体によつて難易を示すこと、又触媒の添加によつて、それが容易になることも次の様に解する事が出来る。即ち、触媒の存在する場合には、その作用圏内に來る被触媒分子が蒙るところの或種の変形が媒体の影響による変形を遙に越えるか、或は又同一方向に顯著であるか、いずれにしてもその deformation が、終には、被触媒分子の有機基の性質と相俟つて、反應形式をイオン形式への決定に迄誘うに到る。従つて、窒素瓦斯を發生すると云う現象自身は、Benzenediazonium chloride を構造する残余部分の窒素瓦斯發生後の反應形式には何等の動向を與えるものではない、と解釈する事が出来る。

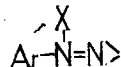
此の事に関連して、Hexaphenylethane が溶媒に溶解して、Triphenylmethyl に解離する場合、極性溶媒と非極性溶媒とに於ける解離の状態を異にして次の様になる。²⁷⁾



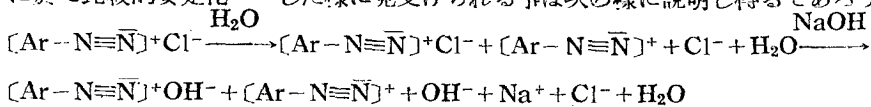
更に、尙複雑化した之等の型に於ては、遊離基へのみの解離をする様な²⁸⁾事も、解離型に及ぼす媒体の影響として、同様に考えてよいであらう。

又 p-Methylbenzenediazonium chloride²⁹⁾ と p-Nitrobenzenediazonium chloride³⁰⁾ との類似条件下に於ける分解に當つて、芳香核に有する置換基の電子的相反性が、一見前者に於ては、多分にその分解様式を、イオンの様式に近づけるに反し、後者に於ては、依然として遊離基的反應形式を持ち続ける事が推定される。更に p-Methylbenzenediazonium chloride が、Benzene の様な非極性溶媒中であるにも拘らず、その溶液の AlCl_3 触媒添加による分解が、一見殆んどイオン形式を踏む様に考えられる事は、以上の推定を一應可能なものにすると共に、之等に作用する時の触媒の機作の一端を窺うに足る。

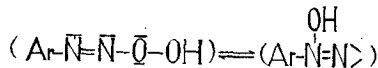
以上の見地から、芳香族の Diazonium chloride は媒体に溶解しても、 ArN_2Cl と云う不解離分子として存在する場合、及び媒体の極性、会合様式等から $[\text{Ar}-\text{N}_2]^+$ と Cl^- とに分離して存在する場合とを生じて、窒素瓦斯の離脱に當つて、不解離分子型からは、イオンへの分解をも、遊離基をも、或は又、後述する一つの型への分解をもなし、 $[\text{Ar}-\text{N}_2]^+$ からは、イオンのみを放出するに止るとすれば、多くの媒体中に於て、遊離基的反應形式だけでなく、イオン形式の反應をも含み得る事になり、極性溶媒中に於て、或は又極性を助長せしめる様な反應条件下に於ては、之れがイオン型を主として移行すると、理解出来る。又窒素瓦斯の發生は、遊離基形式に當つては、 $\text{Ar}-\bar{\text{N}}=\bar{\text{N}}-\text{X}$ なる形式よりも寧ろ、



形式を探り、此の構造に於ける窒素原子間の結合が、中性窒素分子形式への復歸の際に、Ar 及び X を夫々遊離基として放出するものと、考える。そこでこの形式から窒素瓦斯が発生するとして、窒素群に二個の電子を供給するものは、Ar 及び X の型及び媒体から蒙る影響等の綜合された効果によつて決定される。今二個の電子が、何れか一方から供給されるものとするれば、此の場合に Ar 及び X 夫々と N との間の切断を予想するならば、Ar 及び X は共にイオン型を採ることになる。勿論窒素分子の遊離は、より困難になるであろうが $[\text{Ar}-\text{N}_2]^+$ からであれば Ar はイオンとして出現し、反應系の温度上昇などが、此の型を誘發することも当然考慮される事柄である。かくして、 $\text{Ar}-\bar{\text{N}}=\bar{\text{N}}-\text{X}$ と $\text{Ar}-\overset{\text{X}}{\text{N}}=\text{N}$ とは一種の平衡關係に在ると想定する。此の想定に立脚して、Benzenediazonium chloride がアルカリ性溶液中に於て比較的安定化³¹⁾した様に見受けられる事は次の様に説明し得るであろう。即ち



上式に於てアルカリに依る過剰の OH^- が不解離分子 $\text{Ar}-\text{N}_2\text{OH}$ の形を遙に増加せしめ、それだけ $[\text{Ar}-\text{N}\equiv\bar{\text{N}}]^+$ の解離型は減少する。不解離分子 $\text{Ar}-\text{N}_2\text{OH}$ は



の平衡に入るが、之はアルカリ溶液に於て水素原子の proton 的性質による $[\text{Ar}-\bar{\text{N}}=\bar{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\text{O}}]^-$ 或は、 $[\text{Ar}-\bar{\text{N}}=\text{N}]^-$ のイオンが形成される。單に、この事からだけでも、中性状態からの窒素離脱に比較して、アルカリ性に於ける窒素離脱は、より困難であり、此のイオンは恐らく、 $[\text{Ar}-\text{N}\equiv\bar{\text{N}}]^+$ よりも尙一層窒素瓦斯の發生は困難であるものと推定される。

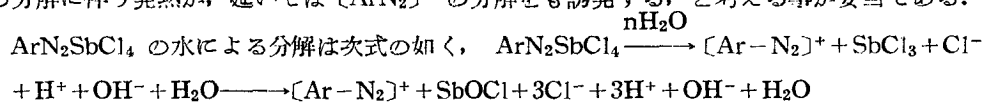
上記の見解を更に進展すれば、例えば、Benzenediazonium chloride から、Chlorobenzene の形成を、遊離基に起因するもの、或は又イオンに依る反應と、敢て區別する事なく、



と云う経路による一つの新しい型を提出する事が出来る。Hantsch が、Potassium acetate を含む醋酸溶液中の Benzenediazonium chloride から、100%に及ぶ Phenylacetate を生成するのを認めた事³²⁾は、この Diazonium chloride が、塩酸を含有する水溶液中に於ても遊離基的な分解挙動を持つ、と推論する限り、醋酸溶液中に於ても、当然遊離基的な反應形式を無視し得ない、従つて、Phenylacetate のみの生成は、上記の反應様式によつて始めて、了解し得るであろう。又 p-Methylbenzenediazonium chloride の Benzene 溶液に AlCl_3 を添加した際の反應³³⁾、に就ての理解も極めて容易である。前記の後述する反

應形式一とは、この様な様式を指す。

扱て、芳香族の三塩化アンチモン錯化物の分解に就ては、窒素、アンチモン間の束縛は、前記の Benzenediazonium chloride の窒素、塩素間の制約に比較して一層不安定の感があり、その不安定性の一端は、 $[\text{SbCl}_4]^-$ から SbCl_3 が還元する事による錯化物内の擾亂に基づくものであろう。この事は前報に記載³⁴⁾した様に、残存塩酸の完全除去によつて発現する分解が、それを暗示する。又この際の黒褐色油状の分解生成物中から見出された、多くの Chlorobenzene は SbCl_3 の離脱によつて生じた $\text{Ar-N}_2\text{Cl}$ 或は $[\text{Ar-N}_2]^+$ 及び Cl^- から生成したものであるに相違ないのであるが、何れから生成したものであるかは決定する事は出来ない。何れからでも生成が可能であることは前述したところである。唯こゝに Phenylstibonic acid——反応成績体は Phenylantimon tetrachloride であるが単離の操作により、Phenylstibonic acid に変化する——が単離可能な程度に生成しない事は、 $\cdot\text{Ar}$ が、この場合に SbCl_3 と有効衝突を多くなし得ない、と云う点で注意すべきである。しかも生成した油状物中には $\cdot\text{Ar}$ としての反応過程を看過し得ないものがある。従つて、 $\text{Ar-N}_2\text{Cl}$ の分解に伴う発熱が、延いては $[\text{ArN}_2]^+$ の分解をも誘発する、と考える事が妥当である。



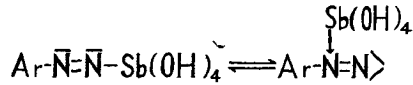
と云う経過から、溶液は塩酸々性を呈し、生成した SbOCl はこの稀薄な塩酸に多少溶解しているはずであるが、殆んど總ては、沈澱として、この錯化物が持つ反応系の外にある。又酸性を呈するに到つたこの媒体は、 ArN_2Cl の不解離型 Benzenediazonium chloride を構成せしめる方向に好都合である。従つて、これ等の原因によつて、Phenylstibonic acid の生成が困難であり、此の際の分解生成物の總ては、前記の Benzenediazonium chloride の水溶液の反応によつて説明される。即ち、第二表に記載の様に、Phenol, Chlorobenzene, Biphenyl 及び痕跡の Benzene が得られる事は所期の如くである。又発生瓦斯中に水素を含有する事も、よく了解する事が出来る。

アルカリ水溶液中に Benzenediazonium tetrachloroantimonite complex を投入する際に生起する反応に関しては、次の様に説明される。錯化物は先づ水中に投入された場合と同様に、 $[\text{Ar-N}_2]^+$ と $[\text{SbCl}_4]^-$ とに解離するが、 $[\text{SbCl}_4]^-$ は更に、 SbCl_3 と Cl^- とに、そして更に $\text{Sb}(\text{OH})_3$ を生ずる。然して溶媒は尙アルカリ性を保持している爲に、 $\text{Sb}(\text{OH})_3$ は Antimon 固有の amphoteric character によつて、 H_2SbO_3^- と H^+ とに解離し、この様にして溶媒中の主要部分は、



となつて、塩素イオンは Na^+ の爲に束縛され、溶媒全体のアルカリ性は不解離型の $\text{Ar-N}_2\text{Cl}$

N_2OH^- 及び $\text{ArN}_2\text{H}_2\text{SbO}_3$ の形成となり、その上、 $\text{ArN}_2\text{H}_2\text{SbO}_3$ は H_2SbO_3 の加水イオンによる $\text{ArN}_2\text{Sb}(\text{OH})_4$ の生成に迄発展するに及んで、之が前述の様に、



と云う形から窒素瓦斯を離脱せしめるものと考へれば、この反應に於ては、Chlorobenzene の生成を欠く原因も、Phenol, Biphenyl, 及び酸化によつて生成する樹脂様物質の副成の下に、所期の Phenylstibonic acid の生成の原因も共に了解する事が出来る。

Methanol 中に於ける錯化物の挙動は、前報記載³⁵⁾ の様に、錯化物は、Benzendiazonium chloride と SbCl_3 とに解離するが、 SbCl_3 は Methanol に可溶な爲に、不解離型 ArN_2Cl と SbCl_3 及び錯化物の不解離部との間に、平衡関係があると推定せられる。 ArN_2Cl は更に、 $[\text{Ar}-\text{N}_2]^+$ と Cl^- とを解離すると云う事も、條件によればあり得る筈であるが、Methanol 程度の極性溶媒中では、この様な解離は極く僅少にとゞまるであろう。それ故に錯化物は Methanol 中に於ては、大部分 Benzendiazonium chloride の不解離分子として存在し、その分解生成物も亦、Benzendiazonium chloride が Methanol に対する反應の結果得られる生成物と類似して居る。

Acetone 溶液中では、錯化物の分解によつて、Phenylstibonic acid を比較的好收量で得られる事は、分解時に於ても、錯化物の不解離型の残存を物語るものと云えよう。錯化物に残存する微量の塩酸、又は錯化物の解離によつて生じた Benzendiazonium chloride が、Acetone 中で分解して生ずる塩酸¹³⁾ の爲に Acetone の脱水縮合を促して生成する水分を考慮に入れるならば、無水 Acetone 溶液に於ける分解とは云えないかも知れない。然し少量の水の存在が、Phenylstibonic acid の生成に好結果を與えている事は事實である。

錯化物の醋酸中に於ける挙動は、その分解生成物中、水素置換体の減少、或は又、Phenylacetate の形成等、多分にイオンの反應形式の優位を認める。

錯化物は、無水醋酸、Ether、及び Benzene に対して殆んど不溶であり、従つてその分解反應は無溶媒のそれに類似し、媒体中での錯化物の分解とは、やゝ異り、むしろ遊離基的反應形式を伴つて然も、大体に於て、イオンの反應形式をとると、推論出来る。Benzene の場合、Biphenyl の著しい收量の増加は、錯化物分子から生じた、Phenyl radical と Benzene との反應によつて生成したものと理解出来る。

P 位置に Ethoxy 基が存在する場合、分解生成物中、塩素置換体を増加する傾向から推論するとこの場合には、やゝイオン反應的挙動が深められると云える。それに対し、p 位置に、Nitro 基が存在する場合には、生成物中可成り著しい Resin の伴生が認められ、イオン反應形式の抑制を思わせる。

第二表(A) Benzenediazonium tetrachloroantimonite Complex の分解

分解条件				分解生成物					
媒体	添加物	温度	Phenyls-tibonic acid	Benzene	Chlorobenzene	Biphenyl	Phenol	其他	
H ₂ O	NaOH	80°		Trace	Trace	10	80	Resin	
		-5°	37			少量	少量	Resin	
CH ₃ OH	C Cu Cu ₂ Cl ₂ CuO	45°		28	51	少量		Anisol Resin	
		20°	40	Trace	41	少量		Resin	
		9°	10		20	少量			
		37°	72		11	Trace			
		33°	71		少量	Trace			
CH ₃ COCH ₃	H ₂ O Cu Cu ₂ Cl ₂	45°	少量	19	50	10		Monochloroacetone	
		37°	10	18	39	少量	Trace		
		10-12°	20	21	36	少量			
		10-12°	60	10	20	少量			
CH ₃ COOH	Cu Cu ₂ Cl ₂	90°		15	57	少量		Phenylacetate Resin	
		50-75°	20	少量	60	少量			
		50-78°	39	少量	18	少量			
$\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{matrix}$	Cu Cu ₂ Cl ₂	90-100°		10	80	少量		Resin	
		65°	39	Trace	18				
		67°	60	10	18				
Ether	Cu	37°		Trace	77			Resin	
Benzene		80°			27	47		Resin	

第二表(B) 置換体 Complex の分解

置換基	分解条件			分解生成物					
	媒体	添加物	温度	Stibonic acid	H置換体	Cl置換体	Biphenyl誘導體	Phenol誘導體	其他
p-CH ₃	H ₂ O	NaOH	80°			少量	4	14	Resin
			-5°	92			少量	少量	Resin
	CH ₃ COCH ₃	Cu ₂ Cl ₂	56°		17	49	0.4		Resin
			15°	87	少量	少量	Trace		
p-C ₂ H ₅ O	CH ₃ COCH ₃	Cu ₂ Cl ₂	56°		15	56			Resin
			15°	48*		10			Resin
p-NO ₂	H ₂ O	NaOH	-2°	70			Trace	Trace	Resin
	CH ₃ COCH ₃	Cu ₂ Cl ₂	10°		12	52	Trace		Resin
			0°	55	少量	26	Trace		Resin

* Oxy をパラに持つ Ar.Stibonic chloride が不安定で直ちに SbCl₃ と Diphenyl 誘導體に分解する爲に、事実上より遙かに、少なく記載されて来る。(36)

SbCl_3 からの $[\text{SbCl}_4]^-$ 或は $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ の形成が、本来 Sb に所属する孤電子対をして、Sb との親和性をより疎遠とし、又一方之等のイオンの形成条件たる媒体の性質が、夫々 $[]^+ []^-$ を以て表示される coupled ion 型の強制となり、同時に Diazo 窒素に現われる六個荷電子の状態と相俟つて、分子としての窒素離脱に際して、電子の受授を容易ならしめ、其処に前号に記載³⁷⁾ の所謂 Sb が一見 V 價として出現する状態を理解する。

以上の見解により第二表に記載の分解生成物全般に互る生成模様を理解し得るが、其処に従來の求電子性、又は反電子性置換基の存在と云う事に立脚して、溶媒の影響下に、反應の如何なる場合にイオン型になり、又遊離基となるか、又その場合に於ても事実遊離基として遊離する状態を経由する程度が、どの様なものであるか、と云う様な、より立入つた説明に關しては現在之等の事を明確に説明する事は困難であり今後の研究に俟たねばならぬ問題と考える。

本研究は文部省科学研究費を以て行つた。又御懇篤な御鞭達と御教示を賜わつた荻生、中井教授、豊田講師、竝に熱心な御協力を與えられた東龍夫氏に対し謹んで謝意を表す。

文 献

- 23) 本誌 21集 42, 22集 49.
- 24) 本誌 21集 44.
- 25) N. V. Sidgwick "Organic Chemistry of Nitrogen" 404 (Oxford Univ. Press. London)
- 26) K. Gasirowski, A. Waÿss. B 18 337 (1885)
- 27) M. Gomberg, F. W. Sulliran J, A. C. S 44 1811 (1922)
- 28) Schlenk B 55 2285 (1922)
- 29) T. Sandmeyer B 17 2651.
- 30) R. Willstätter, L. Kalb B 39 3478
- 31) C. Schraube, C. Schmidt B 27 522
- 32) A. Hantsch B 33 2527, 2535, 2536
- 33) Möhlau, Berger B 26 1998
- 34) 本誌 21集 42.
- 35) 本誌 21集 43
- 36) W. Christiansen. "Organic Derivatives of Antimony" 52. 153 (The Chemical Catalog Co. New York)
- 37) 本誌 21集 42.

(昭和25年12月15日受理)