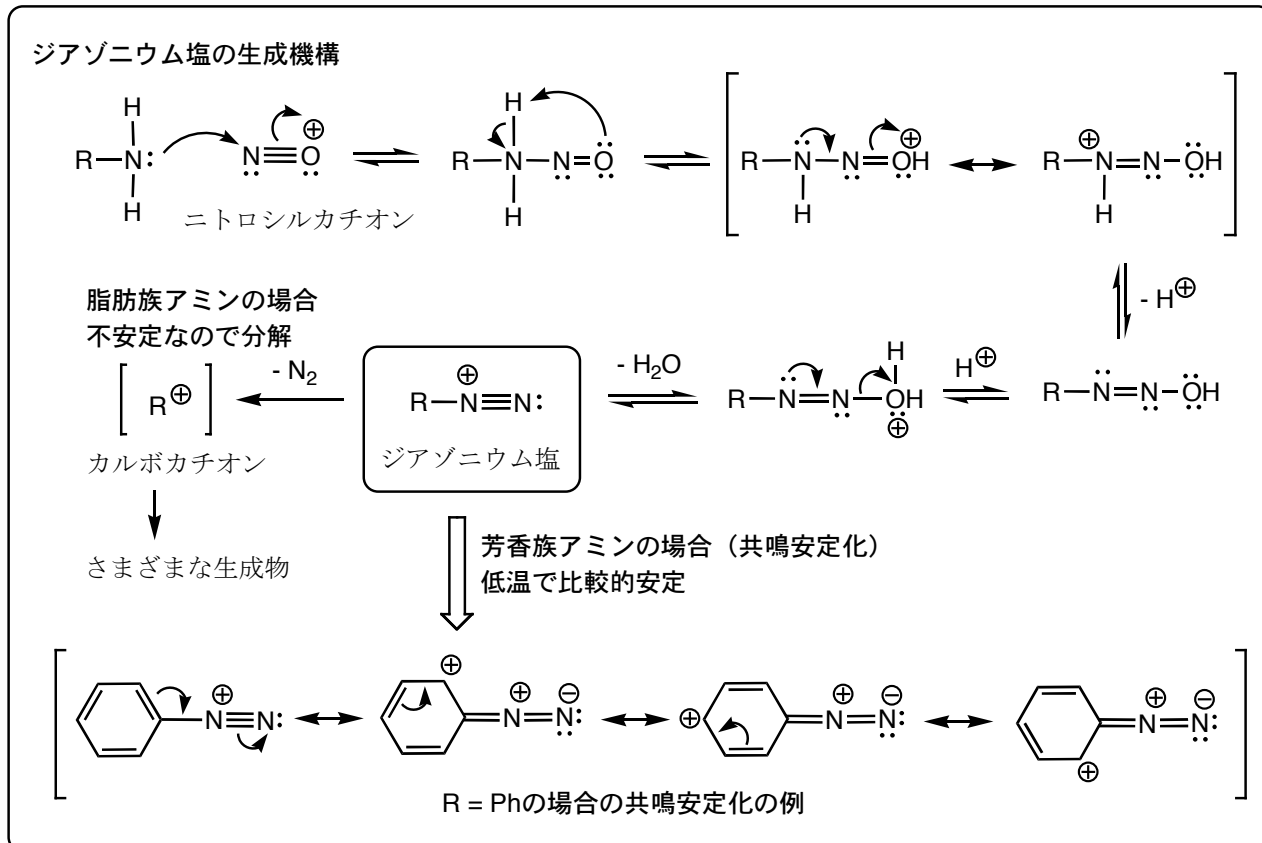




## 第1級アミン p.386

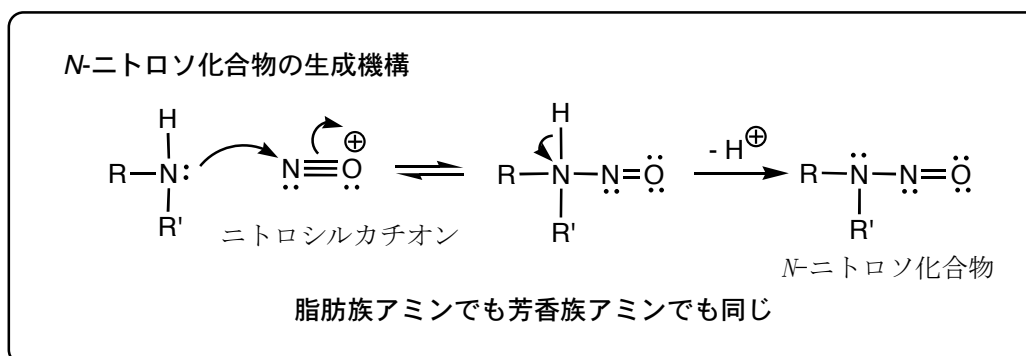
第1級アミンの場合には *N*-ニトロソ化合物を経てジアゾニウム塩が生成する。芳香族アミンから生成するジアゾニウム塩は共鳴安定化により、低温では比較的安定な化合物である。しかしながら、脂肪族アミンの場合には共鳴安定化が受けられないために著しく不安定であり、窒素ガスを発生してカルボカチオンとなり、これがさらに種々の反応を起こして複雑な生成物を与える。



芳香族ジアゾニウム塩はジアゾニオ基 ( $N_2^+$ ) を種々の求核試薬で置換することができるので大変有用な化合物である (教科書 p.386-387)。特にジアゾニオ基をハロゲンに置き換える Sandmeyer 反応 (ザンドマイヤー反応) が有名である。他にもシアノ基 (CN) や水酸基 (OH) にも簡単に置換できる。

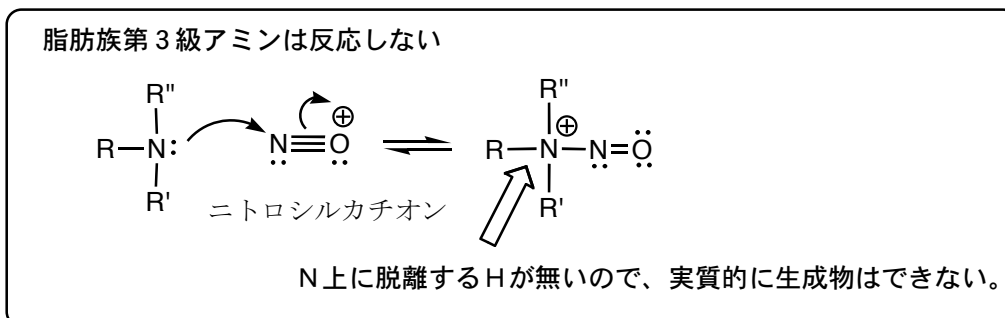
### 1) 第2級アミン 教科書該当ページなし

第2級アミンの場合には脂肪族、芳香族いずれの場合でも *N*-ニトロソ化合物が生成する。

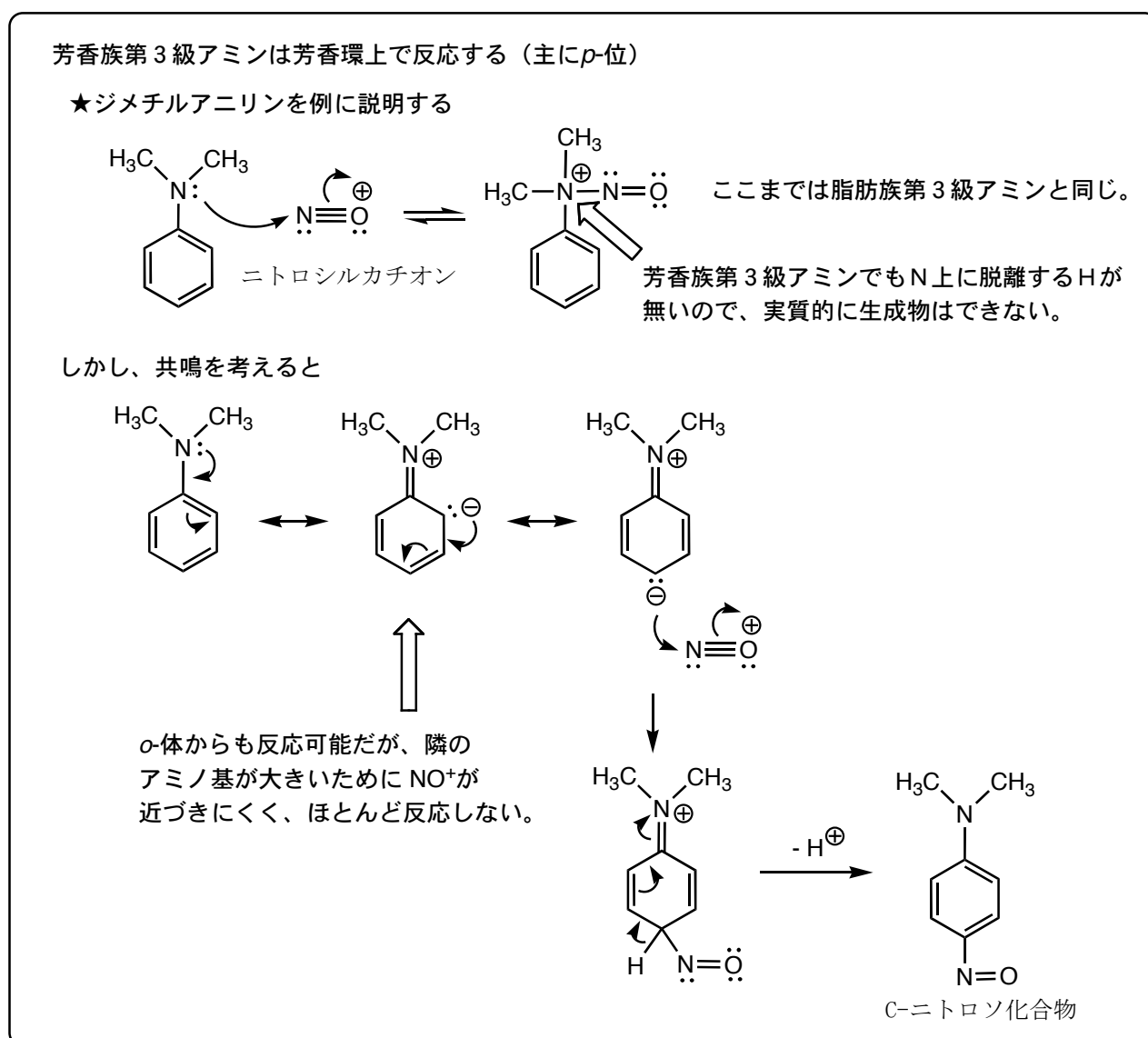


## 2) 第3級アミン 教科書該当ページなし

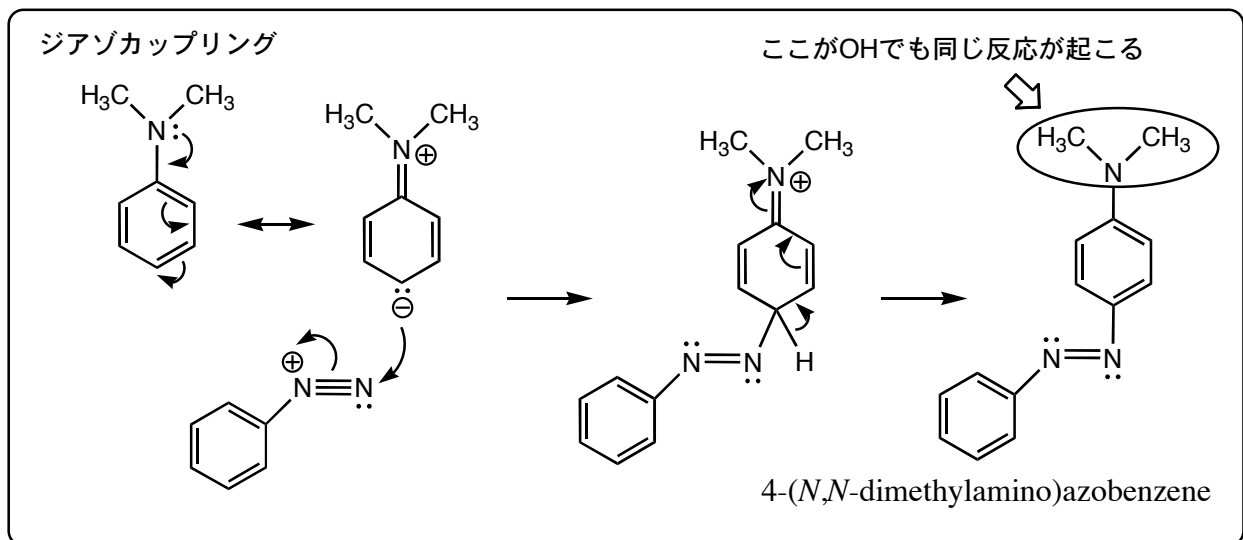
第3級アミンの場合には脂肪族アミンでは反応しない。これは脂肪族アミンの場合、ニトロシルカチオンへ付加した後、N上に脱離するプロトン(H)が無いからである。



一方、芳香族アミンでも状況は同じであるが、芳香族化合物は第3級アミンと芳香環との間で共鳴が可能であるために芳香環上でニトロソ化反応が起こる。アミノ基は電子供与基であるため芳香環上の電子密度は高まっており、ニトロシルカチオンは求電子試薬なので好都合である。



なお、ジアゾカップリング (p.387) も同様に考えると理解できる。

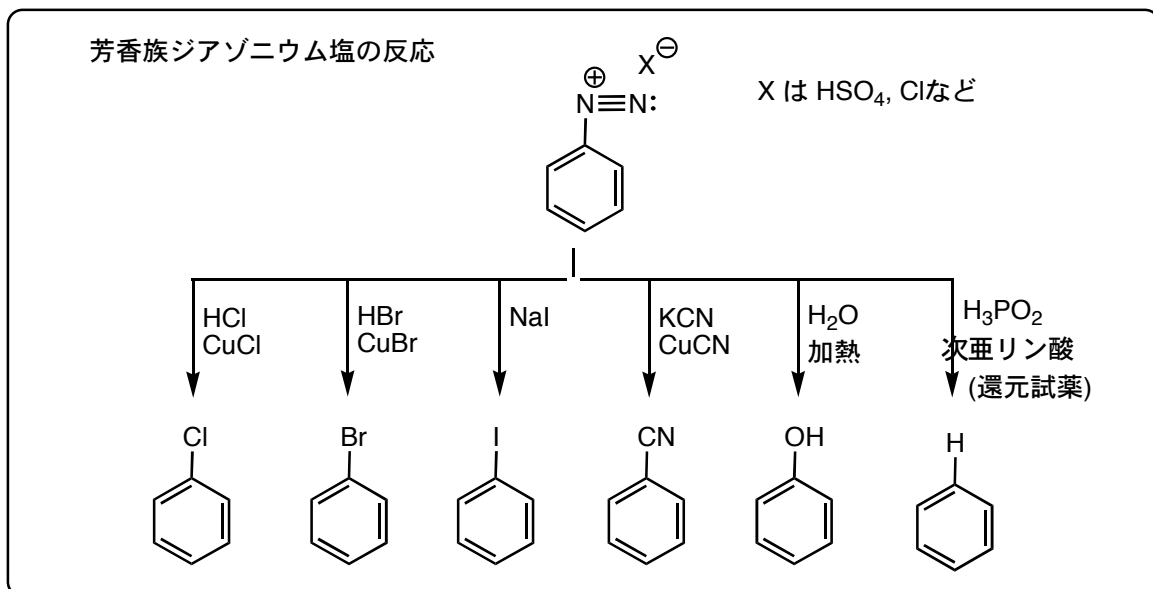


### 3) 芳香族ジアゾニウム塩の反応

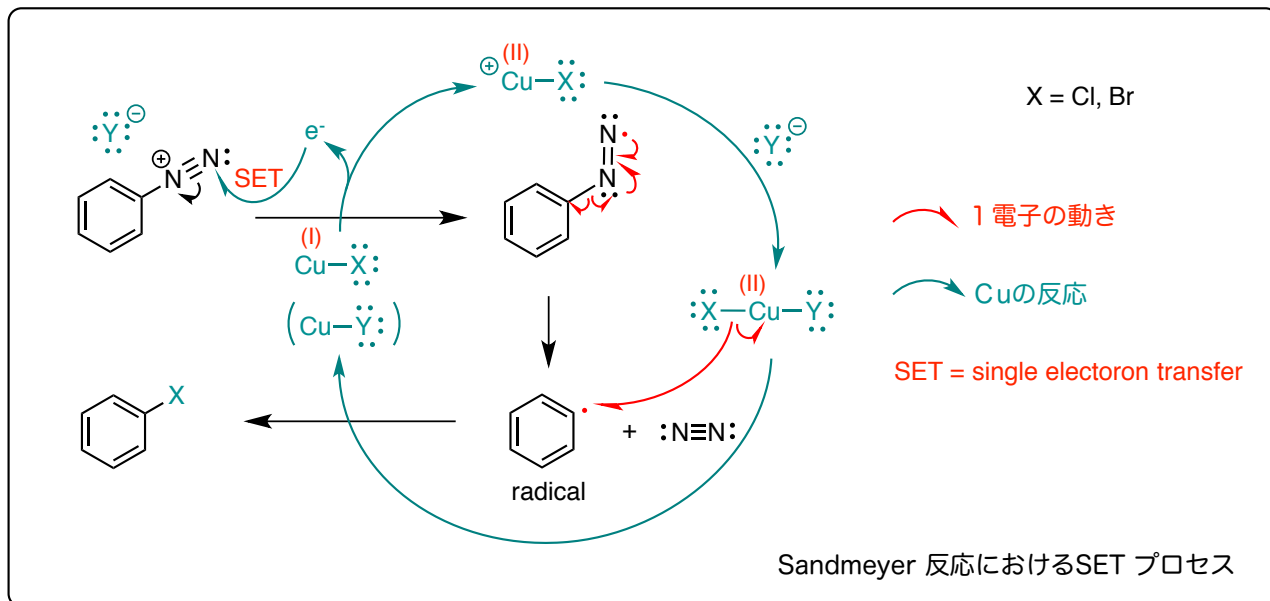
1級の芳香族アミンから導かれた芳香族ジアゾニウム塩は色々な反応をする。ジアゾニウム自体が安定な有機化合物ではないため、反応温度が高いと分解し、水と反応してフェノール体を生じる。

Sandmeyer 反応とよばれる Cl, Br, CN の置換反応では銅塩の存在が必須である。これは、Sandmeyer 反応において、銅が SET プロセス (ラジカル反応経路) を起こす原動力となり、酸化—還元機構で反応は進行するためである。一方、I などの求核性が高い試薬では、銅塩なしでも反応が進行する。

さらに、次亜リン酸のような強力な還元剤は、炭化水素への還元を可能にする。



Sandmeyer 反応の反応機構を次に示す。



次亜リン酸によるジアゾニウム塩の還元反応も同様に SET プロセスで進行すると考えられている。

