

(昭和 46 年 6 月 7 日受理)

テトラシアノニッケル(II) 錯体を用いる芳香族第一級アミンより芳香族ニトリルの製法

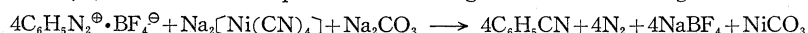
浦野文良*・鈴木邦夫*・関屋 実*

Preparation of Aromatic Nitriles from Aromatic Primary Amines using Tetracyanonickelate (II).

Fumiyoshi URANO*, Kunio SUZUKI* and Minoru SEKIYA*

The reaction of tetracyanonickelate (II) ion with benzenediazonium chloride, which gives benzonitrile, has been studied in order to disclose the stoichiometric relationship and optimum conditions. The results obtained are summarized as follows.

1) In the presence of sodium carbonate or sodium phosphate, it is possible to use four moles of benzenediazonium salt against one mole of sodium tetracyanonickelate (II). The reaction equation is such as given in the following.



2) The yield of benzonitrile considerably varies with the pH of the reaction solution. The optimum pH is *ca.* 10.

3) The reaction is inhibited by free cyanide ion.

Proper conditions thus obtained with benzenediazonium salt have been applied to formation of nitriles from thirteen aromatic diazonium salts.

I. 緒 言

芳香族ジアゾニウム塩より芳香族ニトリルを得る反応として、銅系触媒を用いる Sandmeyer 反応および Gattermann 反応がよく知られている。前者は銅(I)塩を、後者は活性銅粉を用いる点で区別される。このような銅系触媒を用いる方法のほかに、ニッケル塩を用いる方法も知られている。すなわち、Korczynski¹⁾らにより初めてニッケル塩が有効であることが報告され、その後今日までにいくつかの報告²⁾がなされている。これらの方法は一般に、ニッケル塩にシアン化アルカリ金属を加えた溶液にジアゾニウム塩を作用させる方法であるが、その

反応の化学量論量は明らかでなく、使用量およびその条件はまちまちであるので、著者らはこのニッケル塩を用いる芳香族ニトリルの製法の最良条件の検討を試みた。

著者らは、具体例としてベンゼンジアゾニウム塩からベンゼンニトリル生成反応をとりあげて検討した。アニリンの塩酸溶液をジアゾ化した塩化ベンゼンジアゾニウムを対象とする反応であるが、種々の条件検討は安定なジアゾニウム塩として知られているテトラフルオルホウ酸ベンゼンジアゾニウムを先にとりあげて行なった。

かくて反応種としてのテトラシアノニッケル(II)錯体を明らかにし、これが反応に対して有効に働く諸条件、すなわち反応の化学量論量、反応液の pH および塩類効果などを検討した。著者らは、このようにしてベンゼンジアゾニウム塩からベンゼンニトリルを合成する最良条件を見出し、さらにこの方法を取り入れて広く芳香

* 静岡薬科大学 ()

* Shizuoka College of Pharmacy ()

族ニトリルの生成反応を検討した。

II. ベンゼンジアゾニウム塩よりベンゾニトリルの生成

1. 実験

i. 試料の調製

a. テトラシアノニッケル(II)酸ナトリウム 製法: 硫酸ニッケル($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)の濃水溶液をつくり、これに4倍モル相当量のシアン化ナトリウムの濃水溶液を加温しながらかくはんしつつ徐々に加えた。はじめに沈殿するシアン化ニッケルは、さらに加えると溶解し、冷却すると橙黄色の結晶が析出。水から再結晶して橙黄色針状晶。IR スペクトル cm^{-1} : 2116 (-CN) (文献値³⁾, 2124 cm^{-1})。錯塩中の Ni^{2+} および CN^- の定量分析: 試料を精秤して水に溶解したのち、0.1 N 硝酸銀溶液を加えてシアン化銀を完全に沈殿させ、これを口過水洗して口液の一定量を取り、 Ni^{2+} の定量は水酸化ナトリウム溶液で中和し、指示薬ムレキシドおよび塩化アンモニウムを加えて0.01 M EDTA 溶液で滴定。分析値 Ni^{2+} 22.02%。 $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ としての計算値 Ni^{2+} 22.33%。 CN^- の定量はさきの口液の一定量に濃硝酸および鉄ミョウバン少量を加え、過剰の Ag^+ の滴定による。分析値 CN^- 39.42%。 $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ としての計算値 CN^- 39.60%。

b. テトラフルオルホウ酸ベンゼンジアゾニウム

長期間保存できないので、そのつど次のような製法にしたがって調製した。アニリンの塩酸溶液を定法にしたがって亜硝酸ナトリウムによってジアゾ化してジアゾニウム塩の溶液をつくり、これに42% フッ化ホウ素酸溶液(アニリンと等量使用)を滴下し、析出結晶をすばやく口過、冷水、メタノール、エーテルの順に洗浄し冷暗所で乾燥。mp 100°C (分解)。

ii. 実験操作法

a. テトラシアノニッケル(II)酸ナトリウム溶液の調製 テトラシアノニッケル(II)酸ナトリウム($\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)の一定量を取り、水に溶解しあとに記した各種の塩類(主に緩衝剤として)を加えて溶解し、さらに水を加えて一定量としテトラシアノニッケル(II)酸ナトリウムの濃度が1/6 mol/l になるようにする。

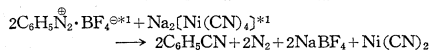
b. 反応の操作法 調製したテトラシアノニッケル(II)酸ナトリウム溶液をビーカーにとり、60°C に保ち強弱にかまげながらテトラフルオルホウ酸ベンゼンジアゾニウム 19.2g (0.1 モル) を加える。加える方法はテトラフルオルホウ酸ベンゼンジアゾニウムの粉末を3等

分し、2分毎に3回で加える手法によった。反応の進行は激しい窒素ガスの発生によって認められた。加え終わったのち5分間かくはんを続け、反応液を水蒸気蒸留し、油層をベンゼン抽出、ベンゼン溶液を無水硫酸マグネシウムで乾燥しベンゼンを留去、残液を減圧蒸留してベンゾニトリル (bp 81~83°C/18 mmHg, n_D^{20} 1.5281) を得、秤量し IR スペクトルで確認した。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{liquid}} \text{cm}^{-1}$: 2215 (-CN)。

2. 実験結果および考察 錯イオンが関与する水溶液の反応では錯平衡の問題が考えられ、このため著者らはテトラシアノニッケル(II)錯体によるベンゾニトリル生成反応の反応液のpHを検討し、その結果つぎに記すように、ベンゾニトリルの収率は反応液のpHによって大きく変動することがわかった。

中性からアルカリ性の間の種々のpHで反応を行なうため、ホウ酸ナトリウム-塩化アンモニウムおよびホウ酸ナトリウム-炭酸ナトリウムを緩衝剤として用いて、種々のpHのテトラシアノニッケル(II)酸ナトリウム溶液をつくり、これを用いて反応を行なった。テトラフルオルホウ酸ベンゼンジアゾニウムに対してテトラシアノニッケル(II)錯体を2:1のモル比で行なった実験結果は表1のように、pHによってベンゾニトリルの収率がかなり変動し、pH 10付近にもっとも収率の高い最適条件があることがわかった。

表1 反応液のpHの影響



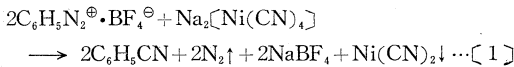
緩衝剤 ²⁾	g	反応液のpH	収率 % ³⁾
NH_4Cl	100	7.50~5.75	28
"	50	8.40~6.42	29
—	—	9.51~8.95	37
Na_2CO_3	5	9.72~8.99	39
"	13	9.95~9.32	43
"	15	10.10~9.42	55
"	30	10.23~9.78	50
"	70	10.84~10.35	41
"	115	11.00~10.73	28
"	130	11.20~11.18	23

*1 モル比: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{BF}_4^{\ominus} / \text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{\ominus} = 2/1$ 。反応温度: 60°C。

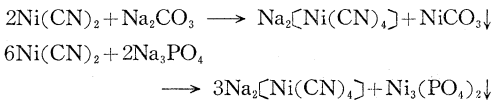
*2 錯塩 $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.05モルの水溶液 300ml に含まれる緩衝剤 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0.1モル)- NH_4Cl または $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0.1モル)- Na_2CO_3 の中の NH_4Cl または Na_2CO_3 の量。

*3 テトラフルオルホウ酸ベンゼンジアゾニウムから計算。

テトラフルオルホウ酸ベンゼンジアゾニウムとテトラシアノニッケル(II)酸ナトリウムとの間の反応は、次式のように考えられ、2:1で反応しシアン化ニッケルを沈殿する。



シアン化ニッケルは反応にあずからないが、ニッケル塩が水に不溶であるような他の弱酸の塩の存在では、シアン化ニッケルも次式のようにテトラシアノニッケル(II)錯体を生成し、テトラフルオールホウ酸ベンゼンジアゾニウムと反応すると考えられる。



実際にシアン化ニッケルは、ホウ酸ナトリウム-炭酸ナトリウム緩衝剤およびホウ酸ナトリウム-リン酸三ナトリウム緩衝剤の存在で、テトラフルオールホウ酸ベンゼンジアゾニウムからベンゾニトリルを生成させることが表2のように確かめられた。

表2 Na₂B₄O₇-Na₂CO₃ または Na₂B₄O₇-Na₃PO₄ 存在下におけるシアン化ニッケルとテトラフルオールホウ酸ベンゼンジアゾニウムとの反応*1

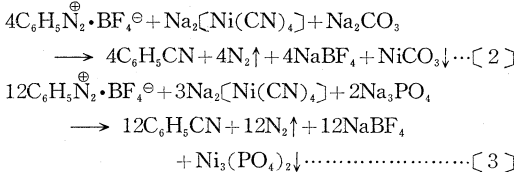
緩衝剤 g	反応液*2 の pH	収率 %
Na ₂ CO ₃ 40	10.05~9.65	41
Na ₃ PO ₄ 25	10.20~9.70	44

*1 モル比: C₆H₅N₂[⊕]·BF₄[⊖]/Ni(CN)₂=2/1

反応温度: 60°C

*2 Ni(CN)₂·4H₂O 0.05 モル, Na₂B₄O₇ 0.06 モルおよび緩衝剤を溶かした 150 ml の水溶液。

このことから、ホウ酸ナトリウム-炭酸ナトリウムおよびホウ酸ナトリウム-リン酸三ナトリウム緩衝剤の存在では、次式のようにテトラシアノニッケル(II)酸ナトリウム1モルに対し、テトラフルオールホウ酸ベンゼンジアゾニウム4モルの反応が可能と思われた。



このような観点でホウ酸ナトリウム-炭酸ナトリウム緩衝剤を用いて、テトラシアノニッケル(II)錯体に対

表3 モル比 C₆H₅N₂[⊕]·BF₄[⊖]/Na₂[Ni(CN)₄] に対するベンゾニトリルの収率

錯塩溶液: Na₂[Ni(CN)₄] (0.05 モル), Na₂B₄O₇ (0.1 モル) と Na₂CO₃ 15 g を溶かした 300 ml の水溶液 (pH=10.10)。反応温度: 60°C

Na ₂ [Ni(CN) ₄] に対する C ₆ H ₅ N ₂ [⊕] ·BF ₄ [⊖] のモル比	Na ₂ [Ni(CN) ₄] からのベンゾニトリルの収率* (%)
16	92
8	64
4	45
2	28

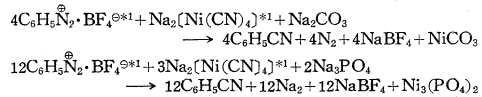
* Na₂[Ni(CN)₄] よりベンゾニトリル4モル相当量生ずるとしての収率

するテトラフルオールホウ酸ベンゼンジアゾニウムの量を増して行なった実験結果を表3に記す。

テトラフルオールホウ酸ベンゼンジアゾニウムをさきの〔2〕式に対応する4倍モル相当量を用いた場合には、表3のようにテトラシアノニッケル(II)錯体からの収率は45%になり、テトラフルオールホウ酸ベンゼンジアゾニウムの量をさらに増加するとその収率はますます増加し、16倍モル相当量の使用によってはその収率は92%に達し、これはテトラシアノニッケル(II)錯体の4個のシアノ配位子が全て反応にあずかることを示しており、先の式が立証されたものと考えられる。

このような結果からテトラシアノニッケル(II)錯体がテトラフルオールホウ酸ベンゼンジアゾニウムと反応するとき、炭酸ナトリウムやリン酸三ナトリウムが共存すると、その反応は〔2〕式および〔3〕式にしたがうと考えられ、この観点に立つてホウ酸ナトリウム-炭酸ナトリウム緩衝剤およびホウ酸ナトリウム-リン酸三ナトリウム緩衝剤を用いた、pH10付近における実験結果を表4に記す。

表4 反応液の pH の影響



緩衝剤*2 g	反応液の pH	収率 %*3
Na ₂ CO ₃ 33	9.90~9.38	42
" 40	10.08~9.65	43
" 50	10.20~9.75	34
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O 75	10.15~9.65	44
" 85	10.30~9.70	52
" 98	10.53~10.10	30

*1 モル比: C₆H₅N₂[⊕]·BF₄[⊖]/Na₂[Ni(CN)₄]=4/1。反応温度: 60°C。

*2 錯塩 Na₂[Ni(CN)₄] 0.025 モルの水溶液 150 ml に含まれる緩衝剤 Na₂B₄O₇ (0.06モル)-Na₂CO₃ または Na₂B₄O₇ (0.06 モル)-Na₃PO₄ の中の Na₂CO₃ または Na₃PO₄ の量。

*3 テトラフルオールホウ酸ベンゼンジアゾニウムから計算。

炭酸ナトリウムやリン酸三ナトリウムのかわりに、シアン化ナトリウムを用いてさらに実験を行なった。シアン化ナトリウムの存在では、〔1〕式で生ずるシアン化ニッケルからテトラシアノニッケル(II)錯体を再生できるからである。前と同様にホウ酸ナトリウム-シアン化ナトリウム緩衝剤を用いて pH 10 付近の実験を行なったが、表5 No 3 に示すように、この場合ベンゾニトリルの収率は非常に低下した。この結果から、過剰のシアン化物イオンは反応を阻害すると考えられる。〔1〕式で生ずるシアン化ニッケルをテトラシアノニッケル(II)酸ナトリウムに変えるには、用いたテトラシアノニッケル(II)酸ナトリウムに対し2モル相当量のシアン化ナ

トリウムが必要であるが、この理論量を越えないシアン化ナトリウムを炭酸ナトリウムと共に用いて、pH 10付近で行なった実験(表5, No 4)でも収率がかなり減少した。このことは反応のはじめにテトラシアノニッケル(II)酸イオンと共存するシアン化物イオンがなくてはならないことを意味している。このような反応における遊離シアン化物イオンの阻害作用の原因については明らかではないが、ベンズニトリル生成反応の条件として注目すべきものと思う。

表5 塩類効果

モル比: $C_6H_5NH_2 \cdot BF_3 / Na_2[Ni(CN)_4] = 4/1$.
反応温度: 60°C

No.	緩衝剤*	g	反応液の pH	収率%
1	Na_3PO_4	60	10.00~9.40	41
2	Na_2CO_3	40	10.08~9.65	43
3	NaCN	20	10.06~9.80	4
4	$\begin{cases} Na_2CO_3 \\ NaCN \end{cases}$	$\begin{matrix} 37 \\ 1.2 \end{matrix}$	10.07~9.70	26

* 錯塩 $Na_2[Ni(CN)_4]$ (0.025 モル) の水溶液 150 ml に含まれる緩衝剤 $Na_2B_4O_7$ (0.06 モル)- Na_3PO_4 , $Na_2B_4O_7$ (0.06 モル)- Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7$ (0.06 モル)-NaCN または $Na_2B_4O_7$ (0.06 モル)- Na_2CO_3 -NaCN の中の Na_3PO_4 , Na_2CO_3 または NaCN の量。

3. 総括および製造条件の検討 テトラフルオルホウ酸ベンゼンジアゾニウムとテトラシアノニッケル(II)錯体との反応によってベンズニトリルを得る反応の条件について、いままでに得られた知見を要約すれば次のようになる。

1) 反応液の pH によってベンズニトリルの収率が変動し、至適 pH は約 10 である。

2) 炭酸ナトリウムまたはリン酸三ナトリウムの共存においては、テトラシアノニッケル(II)錯体の4個のシアノ配位子が同等に反応にあずかる。

3) 反応液中の遊離シアン化物イオンは反応を阻害する。

テトラフルオルホウ酸ベンゼンジアゾニウムを用いて得られたこの反応についての以上のような新しい知見を、通常行なわれる塩化ベンゼンジアゾニウムを用いる反応にとり入れて実験した。すなわち、テトラシアノニッケル(II)酸ナトリウムの溶液をホウ酸ナトリウム-炭酸ナトリウム緩衝剤またはホウ酸ナトリウム-リン酸三ナトリウム緩衝剤によって pH 10 付近とし、これにアニリン(錯体に対し4倍モル相当量)の塩酸溶液から得られた塩化ベンゼンジアゾニウム溶液を加え、60°Cで反応させた。その実験結果を表6(No. 1 および No 1')に記す。表のように先とほぼ同様にベンズニトリルが得られた。

反応のおわりにはニッケル部分は〔2〕式および〔3〕式

表6 錯塩溶液の再生

モル比: $C_6H_5NH_2/Na_2[Ni(CN)_4] = 4/1$.
反応温度: 60°C
錯塩溶液: $Na_2[Ni(CN)_4]$ 0.025 モルおよび緩衝剤を溶かした 150 ml の水溶液。

$Na_2B_4O_7$ (0.06モル)- Na_2CO_3 (40g) 緩衝剤

No	再生に要した NaCN の追加量	反応液の pH	収率%
1	—	10.05~9.75	61
2	3g	10.10~9.75	56
3	3g	10.20~9.65	54
4	3g+ NH_4Cl 2g	10.01~9.40	48

$Na_2B_4O_7$ (0.06 モル)- Na_3PO_4 (85g) 緩衝剤

No	再生に要した NaCN の追加量	反応液の pH	収率%
1'	—	10.30~10.15	60
2'	3g	10.30~9.95	57
3'	3g	10.30~9.80	54
4'	3g	10.12~9.40	47

でみられるように、炭酸ニッケルまたはリン酸ニッケルとして存在し、これらはシアン化ナトリウムを加えることによってテトラシアノニッケル(II)錯体を容易に再生する。銅系触媒〔銅(I)塩および活性銅粉の空気酸化〕では比較的困難な触媒の再生が、この場合に容易に行なえるならばベンズニトリルの製造に非常に有利と思われるので、反応後ベンズニトリルを水蒸気蒸留した残液に、シアン化ナトリウムを過剰にならないように、遊離シアン化物イオンをヨウ化カリウムと硝酸銀を用いて調べながら加え、この溶液(この溶液の pH は 10 付近になる)を次の反応の錯体溶液として反復して反応を行なった。表6にその実験結果を示す。表6のように、このような錯体の再生の実験によっても大した収率の減少もなく、実際に有利に行ない得ることがわかった。


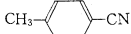


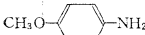
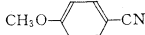








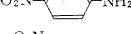
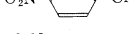
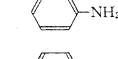
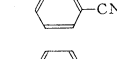
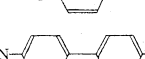
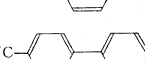
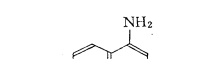
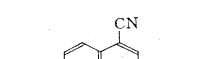




III. 一般芳香族ニトリルへの応用

1. 概要および結果 前項において塩化ベンゼンジアゾニウムとテトラシアノニッケル(II)錯体との反応で、ベンズニトリルを得る有利な反応条件が確立されたものと思われる。これらの条件はテトラシアノニッケル(II)錯体が有効に反応する条件と考えられるので、同様な条件を他の芳香族ジアゾニウム塩のニトリル化に応用し、この方法を拡張した。13種の芳香族第一級アミンを対象として、2. に記した実験方法にもとづいて、緩衝剤としてホウ酸ナトリウム-炭酸ナトリウムおよびホウ酸ナトリウム-リン酸三ナトリウムを用いる2つの場合について実験し、表7に記した収率でそれぞれ相当するニトリルを得た。表にみられるように、一般にホウ酸ナトリウム-リン酸三ナトリウム緩衝剤を用いた場合のほうが、ホウ酸ナトリウム-炭酸ナトリウム緩衝剤を用

いた場合よりもよい収率でニトリルが得られた。

表7 各種芳香族アミンよりニトリルの生成

モル比: $\text{ArNH}_2/\text{Na}_2(\text{Ni}(\text{CN})_2)_2=4/1$ 。
 反応温度: 60°C
 錯塩溶液: NiSO_4 0.025 モル, NaCN 0.1 モル, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.06 モルおよび Na_2CO_3 (30 g) または $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (20 g) を溶かした 150 ml の水溶液。

芳香族第一級アミン	生成物	収率 %	
		$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ 緩衝剤	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{Na}_3\text{PO}_4$ 緩衝剤
		58	77
		43	50
		49	—
		68	—
		69	74
		47	49
		15	33
		63	70
		45	49
		65	68
		59	—
		56	—
		—	51

2. 実験

i. 一般的実験法 硫酸ニッケル 0.025 モルを水に溶解し, シアン化ナトリウム 0.1 モルの溶液を加えてテトラシアノニッケル(II) 錯体を生成させ, さらにホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 22.8 g および無水炭酸ナトリウム 30 g またはリン酸三ナトリウム ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 20 g を加え, 全量を 150 ml とした。この錯体溶液は pH 10 付近である。別に芳香族第一級アミン 0.1 モルを 20% 塩酸 50 ml に溶解させ 0~5°C で亜硝酸ナトリウム 0.11 モルの溶液を加えてジアゾ化した。得られたジアゾニウム塩の溶液を炭酸ナトリウム溶液で中和

し, ただちに先の錯体溶液の中に 60°C で激しくかくはんしながら加えた。加えるに要した時間は約 2 分間, 後さらに 5 分間かくはんした。

一般にニトリルの分離は反応液の水蒸気蒸留によった。油状のニトリルの場合は留出液をベンゼン抽出し, 無水硫酸マグネシウムで乾燥後ベンゼンを留去, 残液を減圧蒸留した。ただし次のものは水蒸気蒸留できないため, 他の操作で分離した。

m-ニトロベンゾニトリル, *p*-ニトロベンゾニトリルおよび 4,4'-ジシアンビフェニルの場合はこれらが水に不溶のため反応液に析出。*m*-および *p*-ニトロベンゾニトリルの場合は反応液をクロロホルムで抽出。4,4'-ジシアンビフェニルの場合は, 析出物をろ取, 10% 塩酸で洗い残渣をエタノールで抽出して無機塩を分離し, エタノールを蒸発して得た。8-シアンキノリンの場合は, これが水に可溶のため反応液中に溶けているので, イソプロピルエーテルを溶媒とする連続抽出によって得た。*p*-シアン安息香酸の場合は, 反応液に 20% 塩酸を加えて酸性として析出させた。

ii. 生成物の確認 13 種の芳香族第一級アミンを原料として得られた芳香族ニトリルの同定確認法について次に記す。

o-メトキシベンゾニトリル: 無色液体。bp 146.5~147.5°C/27 mmHg (文献値⁴⁾ 147~149°C/24 mmHg)。分析値 C 72.66%, H 5.44%, N 10.58%。C₈H₇NO としての計算値 C 72.16%, H 5.30%, N 10.52%。 n_D^{20} 1.5418。IR スペクトル $\nu_{\text{max}}^{\text{liquid}}$ cm⁻¹: 2218 (-CN)。

p-メトキシベンゾニトリル: 水から再結晶して無色針状晶。mp 59~60°C (文献値⁵⁾ 59°C)。分析値 C 72.27%, H 5.36%, N 10.75%。C₈H₇NO としての計算値 C 72.16%, H 5.30%, N 10.52%。IR スペクトル $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 2210 (-CN)。

o-メチルベンゾニトリル: 無色液体 (bp 92~93°C/20 mmHg (文献値⁶⁾ 94~96°C/20 mmHg)。分析値 C 81.81%, H 6.19%, N 12.03%。C₈H₇N としての計算値 C 82.02%, H 6.02%, N 11.96%。 n_D^{20} 1.5270。IR スペクトル $\nu_{\text{max}}^{\text{liquid}}$ cm⁻¹: 2216 (-CN)。

p-メチルベンゾニトリル: メタノールから再結晶して無色針状晶。mp 27.5°C (文献値⁵⁾ 29°C) bp 93.5~94°C/14 mmHg。分析値 C 82.20%, H 5.97%, N 11.97%。C₈H₇N としての計算値 C 82.02%, H 6.02%, N

11.96%。IR スペクトル $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2215 (-CN)。

o-クロロベンズニトリル: エタノールから再結晶して無色針状晶。mp 43°C (文献値⁷⁾ 43~44°C)。分析値 C 61.02%, H 3.00%, N 10.09%。C₇H₄NCl としての計算値 C 61.11%, H 2.93%, N 10.18%。IR スペクトル $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2214 (-CN)。

m-クロロベンズニトリル: エタノールから再結晶して無色針状晶。mp 39~40°C (文献値^{1,4)} 40~41°C)。分析値 C 60.93%, H 3.02%, N 10.17%。C₇H₄NCl としての計算値 C 61.11%, H 2.93%, N 10.18%。IR スペクトル $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2222 (-CN)。

p-クロロベンズニトリル: エタノールから再結晶して無色針状晶。mp 89~90°C (文献値⁸⁾ 89~90°C)。分析値 C 61.24%, H 3.05%, N 10.11%。C₇H₄NCl としての計算値 C 61.11%, H 2.93%, N 10.18%。IR スペクトル $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2216 (-CN)。

1-ナフトニトリル: リグロインから再結晶し無色針状晶。mp 36°C (文献値⁹⁾ 36.5~37.5°C), bp 156~156.5°C/21 mmHg (文献値⁹⁾ 160~161°C/20 mmHg)。分析値 C 86.40%, H 4.82%, N 9.10%。C₁₁H₇N としての計算値 C 86.25%, H 4.61%, N 9.15%。IR スペクトル $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2215 (-CN)。

m-ニトロベンズニトリル: 水から再結晶して黄色針状晶。mp 115°C (文献値⁹⁾ 110~113°C)。分析値 C 56.53%, H 2.77%, N 18.81%。C₇H₄N₂O₂ としての計算値 C 56.76%, H 2.72%, N 18.91%。IR スペクトル $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2224 (-CN)。

p-ニトロベンズニトリル: 水から再結晶して黄色リン片状晶。mp 147.5°C (文献値⁹⁾ 145~146°C)。分析値 C 56.67%, H 2.81%, N 18.71%。C₇H₄N₂O₂ としての計算値 C 56.76%, H 2.72%, N 18.91%。IR スペクトル $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2250 (-CN)。

p-シアン安息香酸: 昇華して淡黄色粉末。mp 218.5°C (文献値^{2a)} 219°C)。分析値 C 65.56%, H 3.49%, N 9.56%。C₈H₅NO₂ としての計算値 C 65.30%, H 3.43%, N 9.52%。IR スペクトル $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2220

(-CN)。

4,4'-ジシアンビフェニル: エタノールから再結晶して黄色針状晶。mp 232~233°C (文献値^{2b)} 232~234°C)。分析値 C 81.86%, H 4.47%, N 13.48%。C₁₄H₈N₂ としての計算値 C 82.33%, H 3.95%, N 13.72%。IR スペクトル $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2216 (-CN)。

8-シアンキノリン: 10%エタノールから再結晶して淡黄色針状晶。mp 81~82°C (文献値¹⁰⁾ 82~83.5°C)。分析値 C 77.59%, H 3.89%, N 17.96%。C₁₀H₆N₂ としての計算値 C 77.90%, H 3.92%, N 18.17%。IR スペクトル $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2214 (-CN)。

謝辞 終りに本研究に際し、化学分析の上でご教唆を頂いた本学入谷信彦教授に感謝致します。また元素分析を行なっていただいた本学分析センターの成田九州男氏およびその他の方々に感謝致します。

文 献

- 1) A. Korczynski, B. Fandrich, *Compt. Rend.* **183** 442 (1926)
- 2a) A. Albert, D. Magrath, *J. Chem. Soc.* **1944** 678
- b) C. de Milt, M. Sartor, *J. Am. Chem. Soc.* **62** 1954 (1940)
- c) F.R. Storrie, *J. Chem. Soc.* **1937** 1746; J.A. McRae, *J. Am. Chem. Soc.* **52** 4550 (1930)
- 3) R.A. Penneman, R. Bain, G. Gilbert, L.H. Jones, R.S. Nyholm, G.K.N. Reddy, *J. Chem. Soc.* **1963** 2263
- 4) R.M. Herbst, K.R. Wilson, *J. Org. Chem.* **22** 1142 (1952)
- 5) W. Gerrard, M.F. Lappert, J.W. Wallis, *J. Chem. Soc.* **1960** 2178
- 6) *Organic Synthesis, Coll. Vol. 1* p. 514
- 7) J.F. Norris, A.J. Klemka, *J. Am. Chem. Soc.* **62** 1423 (1940)
- 8) C.R. Hauser, G. Vermillion, *J. Am. Chem. Soc.* **63** 1224 (1941)
- 9) 板橋国夫, 有合化 **17** 330 (1959)
- 10) L.F. Fieser, E.B. Hershberg, *J. Am. Chem. Soc.* **62** 1644 (1940)