酸アミドと金属アルコキシドとの反応によるニトリルの合成^{*1,*2}

(昭和44年11月14日受理)

好野 則夫・好野 雄^{*3}

チタン、ジルコンのテトラアルコキシドとそのモノクロル誘導体およびスズテトラアルコキシドと酸アミドとをモル比 1:3 で酸アミドを過剰とし、反応温度を 120~210°C まで上げて反応させることにより、アンモニアガスが発生し、ニトリル、アルコールおよびエステルが併発的に得られた。また、残渣中から金属オキシド・アルコキシドあるいはそのポリマーが得られた。得られたニトリル、アルコールおよびエステルの混合留分をガスクロマトグラフィーで測定したところ、テトラアルコキシドを原料とした場合、その比は 1:1:1 であり、モノクロル誘導体を原料とした場合は 2:1:1 であった。

1 緒 言

チタン、ジルコンおよびスズの四塩化物とアンモニアまたはアミンとの反応に関する研究は多数報告されており^{1~4)}、また、四塩化チタンおよび四塩化ジルコンと酸アミドとの反応に関する報告も二、三ある^{5~7)}。著者は第1報でクロロイソプロピルチタナートとアミドとの反応⁸⁾を、第2報でクロロイソプロピルジルコナートとアミドとの反応⁹⁾を報告したが、今回は第1報、第2報で報告したテトラアルコキシドが酸アミドと付加反応を起こさないことに注目し、反応モル比および反応温度を前報と変えることにより、酸アミドとの単なる付加反応ではなく、アンモニアガスを発生しながらニトリル、アルコールおよびエステルが併発的に生じることを見出した。また、すでに報告したモノクロル誘導体と酸アミドとの反応においても反応条件を変えることにより、テトラアルコキシドと酸アミドとの反応と類似した反応が起こることも見出した。しかしながら、これらと同じ条件で反応させても、塩素原子を2個以上含むアルコキシドでは、単なる酸アミドとの付加反応しか起こらないことが明らかになった。

従来ニトリルの合成にはシアン化合物を用いる反応として次のようなものがあり、

また、酸アミドの脱水による方法がある。

本研究の結果、ニトリルはシアン化合物や普通に用いられる脱水剤を使わずに金属アルコキシドを用いて合成できることが明らかになった。

2 実 験

2.1 原料の調製

テトラアルキルチタナート、 $Ti(OR)_4$ ($R=i-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_6H_{13}$) のうち、前二者は四塩化チタンとアルコールとからアンモニアガスを縮合剤として合成し、後者は $Ti(O^nC_4H_9)_4$ と n -ヘキシルアルコールとのアルコール交換反応により合成した。クロルアルキルチタナート、 $TiCl_n(OR)_{4-n}$ ($R=i-C_3H_7$, $n-C_4H_9$) は、Bradley^{10,11)}の方法で合成した。テトライソプロピルジルコナート、モノクロルトリイソプロピルジルコナートは第2報の方法で合成した。スズテトラアルコキシド、 $Sn(OR)_4$ ($R=t-C_4H_9$, $n-C_6H_{13}$) は、四塩化スズと t -ブチルアルコールとをジエチルアミンを縮合剤として合成し、 $Sn(O^nC_6H_{13})_4$ は $Sn(O^iC_4H_9)_4$ と n -ヘキシルアルコールとのアルコール交換反応により合成した。上記原料の分析値、沸点を表1に示す。

用いた酸アミドはアセトアミド (mp 81°C)、プロピオン酸アミド (79°C)、カプロン酸アミド (104°C)、カプリル酸アミド (107.5°C)、カプリン酸アミド (99.5°C)、ラウリン酸アミド (94°C)、ミリスチン酸アミド (99.5°C)、パルミチン酸アミド (102°C) およびステアリン酸アミド (109°C) で、アセトアミドとステアリン酸アミドは市販品をメチルアルコールで再結晶し、プロピオン酸アミド~カプリン酸アミドは市販の酸塩化物とアンモニアガスから合成した。また、ラウリン酸アミド~パルミチン酸アミドは市販

*1 この報文を「金属有機化合物の合成および反応性に関する研究 (第3報)」とする。

*2 前報 (第2報), 好野則夫, 好野 雄, 工化, 72, 2293 (1969)。

*3 Norio YOSHINO, Takeshi YOSHINO 東京理科大学工学部工業化学科: 東京都新宿区神楽坂。

1) Fowles, McGregor, *J. Chem. Soc.*, 1958, 136.

2) Carnell, Fowles, *ibid*, 1959, 4113.

3) Fowles, Osborne, *ibid*, 1959, 2275.

4) W. R. Trost, *Can. J. Chem.*, 30, 835 (1952).

5) J. Archambault, R. Rivest, *ibid*, 36, 1461 (1958).

6) J. Archambault, R. Rivest, *ibid*, 38, 1331 (1960).

7) A. Crearfield, E. J. Malkiewicz, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 237 (1963)。

8) 好野則夫, 好野 雄, 工化, 71, 1025 (1968)。

9) 好野則夫, 好野 雄, 工化, 72, 2293 (1969)。

表 1

	金属% (計算値)	Cl% (計算値)	bp
$Ti(O^iC_3H_7)_4$	16.88 (16.85)	—	136°C/1 mmHg
$Ti(O^nC_4H_9)_4$	14.20 (14.07)	—	170°C/2 mmHg
$Ti(O^nC_6H_{13})_4$	10.60 (10.58)	—	193°C/0.7 mmHg
$TiCl(O^iC_3H_7)_3$	18.27 (18.38)	13.68 (13.60)	120°C/3 mmHg
$TiCl(O^nC_4H_9)_3$	15.81 (15.82)	10.51 (10.42)	163°C/1 mmHg
$TiCl_2(O^iC_3H_7)_2$	18.18 (18.07)	26.63 (26.75)	140°C/3 mmHg
$TiCl_3(O^nC_4H_9)$	20.96 (21.07)	45.97 (46.78)	135°C/15 mmHg
$Zr(O^iC_3H_7)_4$	28.73 (28.85)	—	197°C/1 mmHg
$ZrCl(O^iC_3H_7)_3$	30.06 (30.01)	11.72 (11.66)	—
$Sn(O^iC_4H_9)_4$	28.90 (28.87)	—	90°C/2 mmHg
$Sn(O^nC_6H_{13})_4$	22.72 (22.68)	—	—

10) D. C. Bradley, D. C. Hancock, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1952, 2773.

11) D. C. Bradley, F. M. El-Halim, R. C. Mehrotra, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4609.

の酸を塩化チオニルで酸塩化物とし、さらにアンモニアガスと反応させて合成した。なお、使用した溶剤は第1報と同様の方法で精製した。

2・2 テトラ *n*-ブチルチタナートとアセトアミドとの反応

2・2・1 テトラ *n*-ブチルチタナートとアセトアミドとの反応 (その1) 温度計、還流冷却器およびかきまぜ機を装備した 200 ml 四つ口フラスコにアセトアミド 17.7 g (0.3 mol) とテトラ *n*-ブチルチタナート 34.0 g (0.1 mol) とをとり、*n*-ヘキサン約 50 ml を加え、その沸点 (69°C) で 30 時間かきまぜながら還流する。還流 10 時間目頃から還流冷却器の上端からアンモニアガスが発生する (ネスラー試薬で確認)。反応開始時分散状態であったアセトアミドは、反応終了時には一様の溶液になる。その溶液を 200 ml クライゼンフラスコに移し、始めアスピレーターで減圧し、ついで真空ポンプで 1 mmHg に到達するまで減圧蒸留を続ける。この際、温度は 70°C 以下で行なう。フラスコ中には粘稠な液体に固体が分散した状態のものが残るので、再び *n*-ヘキサンを加えろ過し固体を除去した後、再び減圧して加えた *n*-ヘキサンを除くと粘稠な淡黄色液体が得られる。固体は元素分析および融点測定の結果未反応のアセトアミドであることを確認した。

一方、液体は元素分析、分子量測定の結果、チタニウムオキシンドアルコキシンド (4 量体) であることがわかり、性状、分子量ともに Bradley ら¹²⁾ の方法で合成した $\text{Ti}(\text{O}^n\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ とまったく同じであった。

2・2・2 テトラ *n*-ブチルチタナートとアセトアミドとの反応 (その2) 2・2・1 の実験では、金属を含む化合物を重点的に調べたが、その他の生成物は減圧のため逃がしてしまった。そこで、ここでは留分を主体として実験した。

温度計を装備した 100 ml クライゼンフラスコにアセトアミド 17.7 g (0.3 mol) とテトラ *n*-ブチルチタナート 34.0 g (0.1 mol) とをとり、内温 150°C に保つと、反応開始後 10 分位で沸騰が始まり、無色の液体が bp 75~126°C で 23.0 g 留出し、排気口よりアンモニアガスが出る。クライゼンフラスコ中にはチタンを含む化合物と未反応のアセトアミドが残る。

留出物を 100 ml フラスコに移し、ウイドマー精留管を付けて精留すると 80~81°C でアセトニトリルが得られ、115~126°C で *n*-ブチルアルコール、酢酸ブチルの混合物が留出する。これらの留分は赤外吸収スペクトル、ガスクロマトグラフィーにより同定した。

クライゼンフラスコ中の残分は 2・2・1 と同様にして未反応のアセトアミドと淡黄色固体とに分けた。淡黄色固体は元素分析の結果チタニウムオキシンド *n*-ブトキシンド型のポリマーであることが確認された。結果を表 2 に示す。

同様の反応を温度を 150~165°C, 170~180°C, 180~200°C などに分けて最高 210°C まで上げて行なったところ、温度が高いほど留出物の量は増し、残分中のチタン化合物は重合度が増加した。結果を表 2 に示す。

一方、留出物を DOP を充填剤としてガスクロマトグラフィーにかけてみると生成物の割合はモル比にしてアセトニトリル：ブチルアルコール：酢酸ブチル=1:0.93:1.11 であった。

その他の金属アルコキシンドと酸アミドとの反応も同様にして行ない、ニトリル、アルコールおよびエステルを得た。

2・3 モノクロロトリ *n*-ブチルチタナートとアセトアミドとの反応

2・2・2 と同様の装置を用いて、モノクロロ *n*-ブチルチタナート 30.2 g (0.1 mol) とアセトアミド 17.7 g (0.3 mol) とを反応させた。温度は 120~180°C までとした。モノクロロ誘導体の場合、テトラアルコキシンドよりも反応はいくらか激しく、150°C 以下で反応が起こり、留出物が出はじめた。2・2・2 の場合と同様に、温度の高いほど留出物の量は多かった。また残分中のチタン化合物には塩素が検出されず、分析結果からチタニウムオキシンドアルコキシンド型の重合物であることがわかった。残分中の白色粉末はソックスレー抽出器でベンゼンで十分洗浄し、元素分析したところベンゼンに溶け込んだ物質は未反応のアセトアミドで、ベンゼンに溶けない物質からはアセトアミド塩酸塩と塩化アンモニウムの等モル混合物に等しい元素分析値を示した。また、2・2・2 と同じくガスクロマトグラフィーにより、アセトニトリル：ブチルアルコール：酢酸ブチル=2:0.92:1.01 であった。

また、2・2・1 と同様の *n*-ヘキサンを溶媒とした反応では、チタニウムオキシンドアルコキシンドが得られ、分析値、性状ともテトラブチルチタナートから得たものとほとんど同じであった。その他の金属を含むモノクロロ誘導体に関する反応も同様にして行ない表 2 の結果を得た。

また、塩素原子を 2 個以上含む金属アルコキシンドと過剰の酸アミドとを反応させたところ、前報と同じく付加反応を起こすだけであった。

なお、スズアルコキシンドのクロロ誘導体は合成が困難であるため、本研究に使用することができなかった。

2・4 元素分析および赤外吸収スペクトル測定法

第1報参照。

3 実験結果

2・2・2 における留出物を精留した結果、アセトニトリルは単離することができたが、*n*-ブチルアルコールと酢酸ブチルとは沸点が近いので分離することはできなかった。しかしながら、ガスクロマトグラフィーにより保持時間を測定し、それらが *n*-ブチルアルコールと酢酸ブチルであることを確認し、さらに赤外吸収スペクトルで両者の等モル混合物と同じ吸収スペクトルが現われたことより、これらを確認した。単離したアセトニトリルの赤外吸収スペクトルは市販の特級アセトニトリルの赤外吸収スペクトルとまったく一致した。

次に残分中の白色固体は、融点および元素分析 (%) の結果 mp 81°C, C 40.52, H 8.50, N 23.81 を得た。 CH_3CONH_2 としての計算値 (%) C 40.67, H 8.53, N 23.71 からみて、この白色固体は未反応のアセトアミドであると思われる。淡黄色粘稠液は元素分析 (%) の結果 Ti 22.81, H 8.32, C 43.53, N 0.00 で $\text{Ti}(\text{O}^n\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ としての計算値 (%) Ti 22.80, H 8.63, C 45.73, N 0.00 と一致した。また、分子量測定の結果 826 で $\text{Ti}(\text{O}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ としての計算値 210.1 の 4 倍すなわち 4 量体としての値とよく一致した。2・2・1 で得られたチタニウムオキシンドアルコキシンドの赤外吸収スペクトル (図 3) は、Bradley ら¹²⁾ の方法で合成したチタニウムオキシンドアルコキシンドの赤外吸収スペクトル

12) D. C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1957, 469.

図 1 2・2・2 のガスクロマトグラム

カラム 1 m, 充填剤 DOP, 温度 93.5°C, キャリヤーガス He 35 ml/min
(a): アセトニトリル, (b): *n*-ブチルアルコール, (c): 酢酸ブチル

図 2 2・3 のガスクロマトグラム

カラム 1 m, 充填剤 DOP, 温度 101°C, キャリヤーガス He 36 ml/min
(a): アセトニトリル, (b): *n*-ブチルアルコール, (c): 酢酸ブチル

図 3 2・2・1 で得られた $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4\text{O}$ の赤外吸収スペクトル

ルとまったく一致した。

また、2・2・2 の方法で得たポリマーは、反応温度が高くなるにしたがって Ti% が増し、性状も粘稠液から黄色固体へと変化していった。元素分析値は表 2 に示すとおりである。実験番号(13)以下では、反応温度が高いため残分の未反応酸アミドとポリマーとがゲル状あるいは炭化してしまい、分離が不可能であった。

実験番号	反応系 (g)	反応温度 (℃)	留分収量 (g)	ポリマー		未反応物 その他 (g)
				収量(g)	金属(%)	
Ti(O ⁿ Bu) ₄ : CH ₃ CONH ₂						
(1)	34.0 : 17.7	150~165	31.6	11.0	30.19	6.5
(2)	34.0 : 17.7	170~180	32.7	11.6	30.94	6.0
(3)	34.0 : 17.7	180~200	34.2	13.1	31.22	2.7
TiCl(O ⁿ Bu) ₃ : CH ₃ CONH ₂						
(4)	30.3 : 17.7	130~140	17.3	14.7	28.25	10.6
(5)	30.3 : 17.7	140~160	17.4	14.5	29.74	9.0
(6)	30.3 : 17.7	160~180	23.3	11.9	31.20	9.8
Ti(O ⁱ Pr) ₄ : CH ₃ CONH ₂						
(7)	28.4 : 17.7	140~150	25.3	8.0	31.89	11.8
TiCl(O ⁱ Pr) ₃ : CH ₃ CONH ₂						
(8)	26.1 : 17.7	120~135	23.0	4.9	34.51	15.1
Zr(O ⁿ Pr) ₄ : CH ₃ CONH ₂						
(9)	32.8 : 17.7	120~145	25.2	18.8	35.96	6.1
ZrCl(O ⁿ Pr) ₃ : CH ₃ CONH ₂						
(10)	20.9 : 12.2	120~140	17.1	0.3	35.55	14.3
Ti(O ⁿ C ₆ H ₁₃) ₄ : CH ₃ CONH ₂						
(11)	23.0 : 9.0	160~180	19.4	9.7	24.63	1.9
Ti(O ⁿ Bu) ₄ : C ₂ H ₅ CONH ₂						
(12)	16.0 : 10.3	130~160	17.9	5.7	33.34	1.0
Ti(O ⁿ Bu) ₄ : C ₅ H ₁₁ CONH ₂						
(13)	15.2 : 15.4	160~170	20.3	—	—	—
Ti(O ⁿ Bu) ₄ : C ₇ H ₁₅ CONH ₂						
(14)	9.9 : 12.5	180~210	18.0	—	—	—
Ti(O ⁿ Bu) ₄ : C ₉ H ₁₉ CONH ₂						
(15)	6.6 : 10.0	180~210 ^{a)}	13.4	—	—	—
Ti(O ⁿ Bu) ₄ : C ₁₁ H ₂₃ CONH ₂						
(16)	5.7 : 10.0	160~180 ^{b)}	12.1	—	—	—
Ti(O ⁿ Bu) ₄ : C ₁₃ H ₂₇ CONH ₂						
(17)	5.0 : 10.0	160~180 ^{c)}	10.6	—	—	—
Ti(O ⁿ Bu) ₄ : C ₁₅ H ₃₁ CONH ₂						
(18)	4.4 : 10.0	180~200 ^{d)}	10.4	—	—	—
Ti(O ⁿ Bu) ₄ : C ₁₇ H ₃₅ CONH ₂						
(19)	4.2 : 10.0	190~200 ^{e)}	10.2	—	—	—
Sn(O ⁿ Bu) ₄ : CH ₃ CONH ₂						
(20)	17.1 : 7.4	120~140	9.5	—	—	—
Sn(O ⁿ C ₆ H ₁₃) ₄ : CH ₃ CONH ₂						
(21)	20.9 : 7.1	180~200	11.4	—	—	—

a), b) は 20 mmHg, c) は 10 mmHg, d), e) は 2 mmHg.
得られたポリマーは 300°C でも溶融しない。

4 考 察

4・1 反応方程式

4・2 反応過程

テトラ *n*-ブチルチタナートおよびモノクロロトリ *n*-ブチルチタナートとアセトアミドとの反応を例にとれば、反応過程は次のように考えれば説明がつく。

テトラブチルチタネートの $-\text{O}^n\text{Bu}$ が 1 分子の CH_3CONH_2 の $\text{CH}_3\text{CO}-$ とエステルを作り、残った $-\text{NH}_2$ が Ti 原子に共有結合で結ばれる (I)。もう 1 分子の CH_3CONH_2 は (I) の存在下で CH_3CN と H_2O とに分解され、その H_2O が (I) と反応して ${}^n\text{BuOH}$ を作り、一部加水分解された (II) を生じる。(II) は NH_3 を遊離して (III) を生じる。

次にモノクロル誘導体の場合は 1 分子のモノクロル誘導体 (IV) の $-\text{O}^n\text{Bu}$ と 1 分子の CH_3CONH_2 (VI) から上記と同様にエステルを生じ (X) を生じる。一方、もう 1 分子のモノクロル誘導体 (V) と CH_3CONH_2 (VII), (VIII) から 2 mol の CH_3CN と 1 mol の ${}^n\text{BuOH}$, HCl を生じ (V) は (XI) になる。ここで生じた HCl は CH_3CONH_2 (IX) と反応してアミド塩酸塩を形成する。また、(XI) が H_2O を遊離して (XII) になるため、この H_2O が (X) と反応して (XIII) を作り、(XIII) は NH_3 を遊離して (XIV) になる。(X) が (XIII) になる時に生じた HCl と、(XIII) から遊離した NH_3 とが反応して NH_4Cl を作る。

5 結 論

チタン、ジルコンのテトラアルコキシドとそのモノクロル誘導体およびスズテトラアルコキシドと過剰の酸アミドとを反応させることにより、ニトリル、アルコールおよびエステルが併発的に得られた。この方法を用いれば、従来ニトリルの合成に用いたシアン化合物あるいは脱水剤を使用せずに、簡単にニトリルが合成できることを見出した。

ポリホスホニトリル酸エステルの合成とその応用

(昭和 44 年 12 月 11 日 受理)

奥橋 朋弥・渡辺 泰明^{*1}

塩化ホスホニトリルとヒドロキノンナトリウム塩とからポリホスホニトリル酸エステルを合成し、耐熱性ワニスとしての応用について研究を行なった。重縮合反応は 1,1,2,2-テトラクロロエタン中で、ピリジン-ヨウ化ナトリウム触媒の存在下で行なうのが特にすぐれており、ケトン、アルコール、エステル等の有機溶媒に可溶性の重縮合体を得た。得られる重縮合体は、赤外吸収スペクトルおよび還元粘度の測定から鎖中にホスホニトリル環を含み、多くのフェノール性水酸基を含有した低重合体であることがわかった。また重縮合体を *n*-ブタノールに溶解したワニスを金属表面に塗布し、150°C で 2 時間および 220°C で 1 時間加熱硬化して得られる塗膜は、金属との密着性にすぐれ、常用 200°C 付近の耐熱性を有し、しかも耐薬品性および電気絶縁性にすぐれていることを明らかにした。

1 緒 言

一般に塩化ホスホニトリル $(\text{PNCl}_2)_n$ ($n=3\sim 11$) は、五塩化リンと塩化アンモニウムとから合成され、特に $(\text{PNCl}_2)_{3-4}$ で示される環状の 3 量体と 4 量体の混合物が耐熱性重合体の原料として注目されている。

塩化ホスホニトリルと 2 価フェノールとの重縮合反応から、耐

熱性・耐加水分解性にすぐれた重縮合体を得んとする試みは古くから行なわれており、Brown¹⁾ は 2 価フェノールのナトリウム塩と塩化ホスホニトリルの反応を試みたが、期待したような重合体は得られなかったと報告している。一方、Redfarn²⁻⁴⁾ によれば、塩化ホスホニトリルと 2 価フェノールを加熱溶解してその生

^{*1} Tomomi OKUHASHI, Yasuaki WATANABE 帝人株式会社 社中央研究所：東京都日野市平山。

1) C. J. Brown, *J. Polymer Sci.*, 5, 465 (1950).
2) C. A. Redfarn, U. S. P., 2866773.
3) C. A. Redfarn, Brit. P., 812126.
4) 日特公, 昭 37-11247.