ベンゼンジアゾニウムクロリドと各種金属シアノ錯体の反応による
ベンゾニトリルおよび副産物の生成¹⁾

滝野吉雄, 沢西直美, 雀地真弓, 長谷川良夫, 入谷信彦
静岡薬科大学²⁾

Formation of Benzonitrile and By-products in the Reaction of Benzene-
diazoniumchloride and Metal Cyanocomplexes¹⁾

YOSHIO TAKINO, NAOMI SAWANISHI, MAYUMI SUZUMECHI,
YOSHIO HASEGAWA, and NOBUHIKO IRITANI
*Shizuoka College of Pharmacy*²⁾

(Received July 18, 1972)

Catalytic effect of some metal cyano complexes on the Sandmeyer reaction was examined by determination of benzonitrile using gas-liquid chromatography. The catalytic action of copper- and nickel-cyano complex was effective but the other metal-cyano complexes, such as those of silver, gold, cadmium, cobalt, chromium, iron, manganese, mercury, palladium, platinum, and zinc were weak or negligible.

A difference in catalytic action between copper- and nickelcyano complex was seen in the effect of reaction conditions. Good yield of benzonitrile was obtained with the former by all pH ranges in the solution, but with the latter, only in alkaline solution.

The Sandmeyer reaction did not run quantitatively and some kind of by-products were obtained. As the main by-product, phenol was detected and determined when the reaction was run in acidic solution. In neutral and alkaline solution, two other acidic products were found. They were separated by alumina column chromatography and recrystallized from methanol-water mixture to yellow microplates, mp 151°, and reddish brown needles, mp 134°. The former was identified as *p*-hydroxyazobenzene and the latter as 2,4-bisphenylazophenol.

芳香族第一アミンからジアゾニウム塩を経て、該当するニトリルを得る Sandmeyer 反応において、第 1 銅のシアノ錯体が触媒試薬として有効であることが古くから知られている。1926 年 Korczynski³⁾ らが、この銅のシアノ錯体にかえてニッケルのシアノ錯体を触媒として用い、高収率でニトリルを得て以来、現在までにこれに関するいくつかの報告⁴⁾ がなされている。

著者らは金属錯体の触媒作用に関する研究の一部としてこのニトリル生成反応をとりあげた。まず最初に、芳香族第一アミンとしてアニリンをえらび、常法によってジアゾ化したのち、銅ニッケルに限らず、各種の金属のシアノ錯体と反応させて (1) 式によって生成するベンゾニトリルをガスクロマトグラフィー⁵⁾ で定量し、それぞれのシアノ錯体による収量を比較した (Table I)。

その結果は、Korczynski らの報告のように、ニッケルおよび銅のシアノ錯体に顕著な活性がみられた。他の金属のシアノ錯体では、Ag, Fe(II), Mn, Hg, Au, Fe(III) にわずかの反応性があり、Cd, Co, Cr, Pd, Pt, Zn に

1) 日本薬学会第 91 年会で発表, 福岡, 1971 年 4 月。

2) Location: Oshika, Shizuoka.

3) A. Korczynski, B. Fandrich, *Compt. Rend.* **183**, 421 (1926) [*C.A.* **21**, 77].

4) J.A. McRae, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 4550 (1930); F.R. Storrie, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1746; C. de Milt, M. Sortor, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1954 (1940); A. Albert, D. Magrath, *J. Chem. Soc.*, **1944**, 678; H.H. Hodgson, F. Heyworth, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1131, 浦野文良, 鈴木邦夫, 関屋 実, 有機合成化学, **30**, 154 (1972).

5) 滝野吉雄, 沢西直美, 清水久子, 分析化学, **21**, 92 (1972).

TABLE I. Yields of Benzonitrile

Complex	Benzonitrile (%)	Complex	Benzonitrile (%)
KAg(CN) ₂	7	K ₄ Fe(CN) ₆	7
KAu(CN) ₄	4	K ₂ Hg(CN) ₄	5
K ₂ Cd(CN) ₄	0	K ₄ Mn(CN) ₆	6
K ₃ Co(CN) ₆	0	K ₂ Ni(CN) ₄	64
K ₃ Cr(CN) ₆	0	K ₂ Pd(CN) ₄	0
K ₃ Cu(CN) ₄	53	K ₂ Pt(CN) ₄	0
K ₃ Fe(CN) ₆	4	K ₂ Zn(CN) ₄	0

は反応性が見られなかった。このようなシアノ錯体の反応性の要因は、錯体についてはその立体構造、電子配置、錯安定度定数、配位子交換速度、中心金属については、電気陰性度、イオン半径などが考えられるが、これらの要因の組合せはとくに溶液中においてはきわめて複雑微妙であり、表示の数値から特定の規則性を導き出すことはできなかった。

つぎに著者らはテトラシアノニッケル (II) 酸カリウムおよびテトラシアノ銅 (I) 酸カリウムを用いて、反応液の液性とベンズニトリルの生成量の関係を調査した。その結果は Fig. 1 に示すように、明らかに両者の間に差違がみられた。

すなわち、テトラシアノニッケル酸カリウムの場合、ベンズニトリルの生成量は反応液の pH に影響され、酸性側では低く、アルカリ性側になるにつれて高くなっている。ところがテトラシアノ銅酸カリウムの場合、反応液の液性に関係なくほぼ一定で、むしろ酸性側でやや高くなっている。このように pH によって両者のベンズニトリル生成の状況が異なるのは恐らく $[H^+]$ による錯体の分解生成体の触媒能の有無に帰因するものと推定される。

ベンズニトリル生成反応が定量的には進行せず、またベンズニトリルが無色であるにもかかわらず、反応溶液が赤褐色を呈することなどから、副産物の生成が予想される。そこで著者らはこの反応における副産物の検出、確認を試みた。まず、各 pH において、ベンゼンジアゾニウムクロリドにテトラシアノニッケル酸カリウムを作用させた際の反応液についてガスクロマトグラフィー⁵⁾によりフェノールを検出定量した。その副生状況を Fig. 2 に示す。

フェノールはアルカリ性側では検出されず、pH 6 前後から酸性が強くなるにつれて多量に生成することがわかった。またテトラシアノニッケル酸カリウムに限らず、他の金属シアノ錯体を使用した場合にも同じ状況が観察された。アルカリ性側で反応させた溶液を酸性とし、エーテルで抽出した溶液につきカラムクロマトグラフィーをおこない、そのフラクションから黄色小葉状結晶 (I) と赤褐色針状結晶 (II) を単離した。これらは、いずれも酸性物質で、融点、元素分析値、マススペクトル、IR スペクトルおよび標準品との比較から、I は *p*-

Fig. 1. Relationship between pH of the Solution and Yield of Benzonitrile

Fig. 2. Relationship between pH of the Solution and Yield of Phenol

hydroxyazobenzene, II は 2,4-bisphenylazophenol であることが判明した。したがって、アルカリ性側での反応では、一旦フェノールが副生し、これがアルカリの存在で直ちに未反応のベンゼンジアゾニウムクロリドとカップリングして (2) 式に示すように I および II を生じたものと考えられる。

なおアルカリ性側で反応させた溶液について、ベンゼンを展開剤とするシリカゲル薄層クロマトグラフィー (TLC) をおこなうと、上記の副産物以外に中性および塩基性物質として、なお、5 種類以上の副産物の存在がみられるが、これらの確認については目下検討中である。

実験の部

試薬・装置 各種金属シアノ錯体— $\text{K}_2\text{Cd}(\text{CN})_4$, $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6$, $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$, $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$, $\text{K}_4\text{Mn}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, $\text{K}_3\text{Pd}(\text{CN})_4$, $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$, $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$: 各金属の塩の水溶液に計算量のシアニ化カリウム溶液を加えて生成するシアニ化物の沈殿を浮取し、水洗後、さらに計算量のシアニ化カリウム溶液を加え、加温して沈殿を溶解させ、浮過して不溶物を除き、母液を濃縮して結晶を析出させ、水から再結晶をくりかえし、精製した。使用に際しては 110° で 10 時間減圧乾燥して無水物とした。なお主要な錯体である $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ および $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ については分析を行ない、組成をチェックした。Anal. Calcd. $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$: Cu, 22.30; C, 16.86; N, 19.66. Found: Cu, 22.17; C, 16.43; N, 19.52. Calcd. $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$: Ni, 24.36; C, 16.86; N, 43.19. Found: Ni, 24.53; C, 16.43; N, 42.76.

$\text{KAg}(\text{CN})_2$, $\text{KAu}(\text{CN})_4$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ —市販品を水から再結晶して使用した。

アニリン・塩酸溶液—アニリン 14.9000 g を塩酸 (17.5%) 150 ml に溶解し水を加えて正確に 1000 ml とした。

亜硝酸ナトリウム水溶液—亜硝酸ナトリウム 15 g を水に溶解し正確に 1000 ml とした。冷却保存。

2,4-Bisphenylazophenol (II)—アニリン約 5 g を常法によりジアゾ化し、冷飽和炭酸ナトリウムで中和。別にフェノール約 2.5 g を 10% NaOH 20 ml に溶解し、冷水でうすめ、低温に保ち、かきまぜながら前記ジアゾ化中和液を加え、析出した結晶を浮取し、水洗、結晶をビーカーにとり、冷メタノールを加えてかきまぜ、可溶分をのぞき、不溶分を水、メタノール混合溶媒から再結晶した。mp 134° . Anal. Calcd. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{ON}_4$: C, 71.51; H, 4.67; N, 18.53. Found: C, 71.08; H, 4.66; N, 18.27.

その他の試薬—いずれも特級品または精製品を使用した。

ガスクロマトグラフ—柳本製作所 GCG 550FP 型。カラム: ϕ 0.4 cm $\times$ 2 m. 固定相液体: 5% APG-L+1% PEG 6000. 担体: Celite 545, 60—80 mesh.

ベンゼンジアゾニウムクロリドと各種金属シアノ錯体の反応 アニリン・塩酸溶液 20 ml をコニカルビーカーにとり、氷冷下、かきまぜながら NaNO_2 溶液 20 ml を加え、2 時間反応させたのち、冷飽和炭酸ナトリウム水溶液を加え、pH 7 に中和。一方金属シアノ錯体をアニリン 1 モルに対し、錯体 1/4 モルの割合ではかりとり、pH 10 に調節した $\text{NH}_3\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$ 緩衝液 20 ml に溶解し、この上にジアゾ化液を加え、Allihn 冷却器を装して 60° で 5 分間反応させた。なお反応終了液について再度 pH を測定し反応中 pH 変化のないことを確かめた。 $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ と $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ の触媒能を比較する実験では、 $\text{HCl}\text{--}\text{NH}_4\text{Cl}\text{--}\text{NH}_3$ 緩衝液を用いて反応時の pH を調節した。

ガスクロマトグラフィーによるベンゾニトリルおよびフェノールの定量 上記反応終了液を分液ロートにとり、エーテル 30—40 ml で抽出し、抽出液に内部標準物質として *n*-ドデカンの一用量を正確に加え、よく混合したのち、その 1—2 μl についてつぎの条件でガスクロマトグラフィーを行ない、ベンゾニトリルおよびフェノールを定量した。⁹⁾ キャリヤーガス: N_2 ; 流速: 30 ml/min; 昇温範囲: $80\text{--}160^\circ$ 昇温速度: $4^\circ/\text{min}$.

副産物中酸性物質の分離、確認 反応終了液のエーテル抽出液に 5% NaOH を加えてふりまぜ、水層の部分に 10% HCl を加えて酸性とし、再びエーテルで抽出。この抽出液の一部を内径 2.5 cm 長さ 25 cm のアルミナカラムのトップに加えて吸着させ、クロロホルムで展開した。黄色帯および赤褐色帯をそれぞれ分取しクロロホルムを留去したのち残留物をメタノール、水混液から再結晶し、前者から黄色小葉状結晶 (I), mp 151° . Anal.

Found, C, 72.73; H, 5.03; N, 14.10. 後者からは赤褐色針状晶 (II), mp 134°. *Anal.* Found, C, 71.19; H, 4.68; N, 18.04 を得た. I は *p*-hydroxyazobenzene の標品と, II は 2,4-bisphenylazophenol の標品と, それぞれ, 赤外スペクトル, 質量スペクトルが一致し, かつ混融テストにおいて融点降下を示さなかったので, I は *p*-hydroxyazobenzene, II は 2,4-bisphenylazophenol であることがわかった.

謝辞 おわりに, 本研究にあたり, 有益な御助言を賜った本学 関屋 実教授, ならびに元素分析, 質量分析を担当していただいた本学分析センターの成田九州男, 河村久代, 内田三夫の諸氏に深謝致します.