ジシアンについて

中村 倭文夫*

Cyanogen.

Shizuo NAKAMURA*

I. 序 説

ジシアンは1815年 Gay-Lussac によって発見された。この発見は一箇の原子のような働きをする原子団 (radical) という概念の導入に役立ったという意味で学問的に有名である。ジシアンはシアン化銀を熱分解することによってはじめてつくられた。ジシアンは無色の気体であって、あたかも Cl, Br のように結合していて塩化物、臭化物のようなシアン化物を与えると共に、これをアルカリに溶かすと、下式で示されるようにシアン化ナトリウムとシアン酸ナトリウムを生ずる点もハロゲンに似ている。

これらのことは初歩の無機化学教科書においてわれわれの学んだところである。19世紀は化学の勃興期である。当時の化学者は精力的な研究業績を幾多残しているが、この頃ジシアンも大いに注目され1800年代の文献が非常に多い。これをハロゲン類似のものと考えて、何とかしてハロゲンのような反応を見出そうとの意図を持った研究がかなり多い。しかし無機塩以外のものについてはこの類似性は乏しいようであって、非常な関心にもかかわらず、応用の途が開けなかった。ここにジシアンが今日まで工業原料になり得なかった運命があるように思う。ジシアンに関する研究は第二次大戦以後また活発になっている。それは恐らくシアン化水素が工業原料として大きく伸びてきたことに刺激されている。私は青酸の価格が低廉になり、ジシアンの製造原価が、低くなれば工業原料として利用される道は十分に開けてくると思う。

ジシアンの特徴を簡単にのべると、常温常圧では無色

で臭の比較的小さい気体であって、冷すと凝縮して液体になるが、少し温度を下げると固化する。液体の範囲が狭い。三重結合が2つあるので、大きなエネルギーをもっており、酸素との等モル混合気は、酸素-アセチレンよりも、はるかに高い4640°Kに達する。しかし、その割に安定な化合物で、予想に反し不活性なところのある化合物である。不活性というよりはむしろ応答が、遅いというべきであろう。

II. ジシアンの毒性

ジシアン取り扱いについては「その毒性如何」という第一問に遭遇することが多い。

「ジシアンは猛毒であって青酸と同程度の毒性をもっている」と記されているが、実際に取り扱ってみると青酸に比して毒性はかなり低いように思う。ジシアンの含まれた気体を時々ポンプで抜出して部屋に放出することがあったが、眼は刺激されてもそれほど気分が悪くならなかった。ジシアン1分子は水にとけて、HCN1分子ができるので、もし血液内にジシアンを注射すれば、等モルの青酸と等しい毒性を示すことであろう。しかし人体が受ける毒害は通常呼吸器、皮膚その他粘膜からであるので、ジシアンが青酸に比べて溶解速度、反応速度ともに著しく遅いことが、このように見掛の毒性の差になって現われてくるのではなからうか。空気中の許容濃度は10 ppmであると記されている¹⁾が Mc Nerney と Schrenk の実験²⁾によれば、牡の白兎は10,000 ppmのジシアンを含む空気に頸下はだかの皮膚を8時間さらされて有害な影響はなく、白ネズミの呼吸器に対しても明かに持続時間の影響があることが報告され、図1のようなグラフが示されている。これはジシアンの作用速度が遅いことを物語っていると見てよい。

しかし青酸が強い臭気をもっているのに比てジシアンの臭気があまり強くないことは安全の点から、警戒を要することである。ただ馴れてくると眼の粘膜が刺激され

* 相模中央化学研究所 ()

* Sagami Chemical Research Center. ()

図1 白鼠の呼吸器に対するジシアンの作用

ることによって、気が付く様になる。このことは記憶しておいてよいと思う。

III. ジシアンの物理的性質

物理的性質については、ジシアンは、二酸化炭素と似たところがあるように思われる。共に直線分子であることによる類似かも知れない。表1にジシアンの物理定数をあげる。

表1 ジシアンの物理定数

分子量	52.04	臨 界 圧	58.2atm
沸 点	-21.17°C	臨 界 温 度	126.6°C
三 重 点	-27.9°C (552.2mm)	昇 華 熱	7.750kcal/mol (-27.9°C)
気体比重	2.335g/l	融 解 熱	1.904kcal/mol (")
液体比重	0.9577(-26.37°C)	蒸 発 熱	5.846kcal/mol (")

図2 C_2N_2 の蒸気圧曲線

図3 ジシアンの赤外吸収スペクトル

図4 ジシアンのラマンスペクトル

なおジシアンの蒸気圧曲線を図2に示し、赤外線吸収およびラマン効果のチャートをそれぞれ、図3,4にかけける。ジシアンは直線型分子であって原子間距離は³⁾ C-C: $1.37 \pm 0.02 \text{ \AA}$, C≡N: $1.16 \pm 0.02 \text{ \AA}$ である。

溶解度 溶解度については、正確に測定された記録があまりない⁴⁾。概括していえることは、ジシアンはアセトニトリル、アクリルニトリル、DMF、DMSO、アセトン、ジオキサン、エステル類等にはよく溶け、エタノール、ベンゼン、クロロホルム等はこれに次ぎ、水にはやや低く、20~30°Cで、2~3g/100g水程度である。塩酸、硫酸、酢酸等にもかなりとけるが放置するとしだいに反応する。アルカリにはよくとけるが、これは単なる溶解ではなく、化学反応を起しているのである。ジシアンを溶解しない液体がガス留の封液に必要となるが、あまり適当なものがない。流動パラフィンには若干溶けるが使い方しだいで使用できる。濃厚食塩、またはこれに塩酸を加えたものが、ジシアンの封液にしばしば用いられる。水銀にはほとんど溶けないから諸測定に封液として用い得るが量の多い時は都合が悪い。

溶解速度 ジシアンについては特に溶解速度を問題に

する必要がある。水または酸に対する気体ジシアンの溶解速度は青酸に比較して非常に遅い。気体の溶解速度ばかりではなく加圧液化した常温のジシアンが、水、塩酸、硫酸に溶解する際、非常に時間のかかるのは奇異に感じられる。はじめは一見水と油のように、振とうしても2液層に分離するが、振とうを繰返すうちにしだいに溶解して、ある飽和点に達する。濃硫酸に対するジシアンと青酸の溶解速度の差も著しい。青酸はもちろん化学変化を起し熱しても再び青酸を発生しないが、ジシアンの場合は溶解速度もおそく一たん溶けても、温度をあげると再び気体ジシアンが出てくる。反応速度もおそく、常温では何日もかかって反応して行く。

IV. ジシアンの安定性

ジシアンの安定性についてはWelcher, Berets および Sentz の研究⁵⁾がまとまっているので、これを骨子として記述することにする。ジシアンは非常に反応性に富んだ化合物であると一般に理解されていた。生成熱がアセチレンの 53.5 kcal

より高い 73.8 kcal³⁾ であり、すでにのべたように単体のハロゲンに似た性質もある。またハロゲン化反応に似たシアノ化反応が容易に行なわれるという報文もあり、アミン系の化合物とたやすく反応したり酸素や空気との混合物が容易に爆発する⁶⁾とも書かれている。さらに青酸やクロルシアンが爆発的に重合することから、同じシアノ基をもつエネルギーの高いジシアンが同様に反応するであろうと考えることはむしろ当然であった。

確かに酸素と混合して燃焼させると高い熱量を発生するが、ジシアンはそれ程不安定なものでないことが彼らの研究で明かにされている。ジシアンの分子はCNが対称的に直線に並んだ形をとり、青酸やアセトニトリルのように電子を引き込むシアノ基に対して電子を押し出そうとするメチル基や水素原子が存在するものと異なり、2つのCNが引合った構造をもっているため、一般のシアノ基をもった化合物のように反応しない。このような構造のためにC-C結合の解離エネルギーも高く120~130 kcal⁷⁾と推算されていて一般に考えられやすい次の反応はあまり起らない。

彼らはホウケイ酸ガラス封管に封じこんだジシアン(65°C, 17 atm)が変化しはじめるまでの日数を、添加物を種々取り換えたものについて観察している。その結果モネルメタル、ステンレス鋼、銅線、二酸化炭素、青酸は変化開始までの日数がかかり(23日)、水、濃硫酸、氷酢酸、シアン化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等は早く変化を起させる(6~9日)が重合する過程で誘導的に反応が促進されて高速度で進行する現象はみられない。また、ジシアンは安定剤を加えることなく、モネルメタルまたはステンレス鋼の容器に保存できる。

彼らはさらに機械的ショックに対する安定性を3通りの実験によって確かめている。その第1はホウケイ酸ガラスでつくった封管中に約0.7 mlのジシアンを封じこんだものを鋼鉄の凹面板上におき5.5 ftの上方から17 lbsの鋼鉄を落とす実験である。すなわち94 ft-lbsの衝撃(雷汞の起爆は1 ft-lbs、黒色火薬の起爆は14 ft-lbs)を与えても、固体、液体固体の共存、液体のいずれの封管もデトネーションが起っているとは認められなかった。

その第2はアルミニウム管径1", 肉厚0.133"に発火栓を2~3個所とりつけ、これをマグネトーで発火させる試験である。これは高所からジシアンのボンベを落した時に与える条件以上にしたもので、第一の実験よりも緩かであるが、船の運搬等を考慮したものであるという。97 gのジシアンが分解するとTNT 300 gに相当するエネルギーを出すはずであるが、デトネーションは起っていない。

その第3は鋼鉄管径1", 長8", 肉厚0.133"に種々の状態のジシアンを、詰めたものに弾丸を90 ftの距離から射込む試験をした。これは非常に激しいもので、弾丸が容器内を通りぬけて後の壁を貫通するとき最大のショックを与えるはずであるが、結果は弾丸の入口も出口も孔の大きさに差がなくジシアンが分解した炭素も何処にも検出されずデトネーションは起っていない。

これらの実験の結果、ジシアンボンベの実験室での取り扱い、船による輸送についても別に危険はないと結論している。

ジシアンの高温における安定性については、CullisとYates⁹⁾の研究に明かにされている。すなわち純粋なジシアンを300 mlの石英の容器に容れ100°Cないし1200°Cにおいて実験し特に最も重合しやすい300°Cないし600°Cについて、十分注意を払って実験をした結果、14日後も全然重合または分解による変化が認められなかったことを圧力の変化とガスクロマトグラフによる

試験によって確かめパラシアンの生成はジシアン中に混入するわずかの不純物によるものであると述べている。

以上ジシアンが意外に安定である例をのべたのであるが、空気または酸素と混合して点火すれば、もちろん爆発的に反応するものであるから、取り扱いの注意を怠ってはいけないと思う。不明の場合はアセチレンと同程度の注意が必要であろう。

V. ジシアンの燃焼焰

すでにのべたように、ジシアンはエネルギーの高い化合物で酸素によって燃焼させれば、高温を得ることが期待できる。

ジシアンの燃焼熱: 261.94 kcal/mol

ジシアンの燃焼およびその焰に関する研究は1800年代よりなされ、後1950年代に再研究されているが、これらを要約すると、次のようになる。ジシアンは炭化水素と異なって酸素に対して安定であってなかなか反応しないが、ある温度になると、激しく燃焼する。炭化水素を1000°Cに熱すれば、クラッキングをおこし、水素は離れて酸素があれば結合する。炭素は裸になり、C₂バンドが現われ、酸素が少ければ煤を生ずるに到る。これに対してジシアンのクラッキングは中々起らず、したがってC₂程度ではできにくい。ジシアンを空気と混じてバーナーも1000°Cで燃焼させると焰は3つのゾーンに分れる。外側はCOの燃焼焰であり、中間はピンク色でCNのバンドを示し、内側は、紫色でやはりCNバンドを示す。水蒸気がわずかに存在するとNHのバンドも認められる。この焰に酸素を混じて行くと、その様相は変化する。まずピンク色の光輝が強くなり、内側の紫のゾーンが消えてゆく。もちろん外側の青い焰の光も強くなる。酸素が20%になると、ピンク部分の上部は白色を呈し、酸素が30%になると、ピンクの部分のほとんど白色になり、その長さも短くなる。ただその裾の部分だけが、ピンク色を呈している。酸素40%ないし50%になると、白色の極端に短い内焰と青色の長い外焰となってゆく、白色部は炭素アーク灯のように光輝が高い。この焰のスペクトルは、ジシアン-空気の焰と全く異なり、C₂バンドが非常に発達する。水蒸気が一般には存在するので、CH 4315 Å, NH 3360 Å, OH 3064 Å, 2811 Å等が現われる。さらに強い発達したβ-NO系が2300 Å以下にのびている。これに比べてCN系統のバンドは比較的弱い。そして炭化水素の焰と異なってススを生じない。この混合気に水を加えて行くと、C₂バンドは弱くなって完全になくなるのに対しCN紫色バンドは強くなって行く。ジシアンの量を過剰にして行なった場合は、色がだいたい色に

なり、微妙な変化をする。以上の観測から考えられるようにジシアン燃焼には2つのルートがあるらしい。1つは

$$(\text{CN})_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{C}_2 + 2\text{NO}$$

のように窒素が剝奪される高温下の反応と今1つは何等の作用でCNラジカルができこれが酸素と反応する比較的低温の反応である。空気中の窒素や水蒸気はC₂の生成を妨げているらしい。2つの酸化ルートのあることを裏書するように Thomas, Gaydon と Brewer⁹⁾ の研究が報告されている。すなわち (CN)₂-O₂ 焰の C₂ および CN の回転スペクトルの解析による温度測定の結果、次のような測定値を得ている。

C ₂ 反応部分 (CN) ₂ >O ₂ の焰	4500°K±400°K
C ₂ 反応部分 (CN) ₂ =O ₂ の焰	4700°K±400°K
C ₂ 外周焰 (CN) ₂ >O ₂ の焰	3500°K±400°K
CN 反応部分 (CN) ₂ >O ₂ の焰	2700°K±400°K
CN 反応部分 (CN) ₂ =O ₂ の焰	3150°K±400°K
CN 外周焰 (CN) ₂ >O ₂ の焰	2450°K±400°K

1950年代の研究は(CN)₂-O₂ 焰の到達し得る温度についての検討が1つの目標になっているがこれはロケット燃料の研究の一部と考えてよいようである。Conway, Grosse らの一連の報文¹⁰⁻¹²⁾ もこれを追っていて、熱力学的諸数値から理論的に計算した値と、実測の結果の値とを比較している。

ジシアンは燃焼生成物として水を生じない。水は高温になると解離するので、水を生ずる焰はその解離温度より以上にはなかなか上り得ない。アセチレンが3000°C以上になり得ないのもその理由による。ジシアンの燃焼生成物であるCOとN₂は高温において非常に安定で、解離温度はH₂OやHFより高い。ConwayらはN₂の解離エネルギーの値として提出されている、226,000 cal/mol と 170,240 cal/mol の両者を用いて、計算し、その到達温度：4850°K と 4325°K の値を得、(CN)₂-O₂：50~50% 混合物について、実測値 4640°K±140°K を測定している。測定方法はリチウムの輝線スペクトルの太陽光による逆転を使用しているのであるが、実測値よりしてN₂の解離エネルギーは前者(226,000 cal/mol)を

採るべきだと結論している。表2に彼らの得た数字をあげておく。

彼らはさらに圧を高くして燃焼させた場合の到達可能温度についても計算を行ない、次の値を得ている。

1 atm : 4835°K,	2 atm : 4900°K
5 atm : 4985°K,	6.8 atm (=100 psia) : 5015°K
10 atm : 5050°K	

バーナー上の(CN)₂-O₂の焰の吹き飛び現象、引き込まれる現象も彼らによって測定されているが、混合比を変えた際の前者の変化はCH₄-O₂ 焰に比してはるかに低く、後者の限界速度は圧力に対して鋭敏であるが1気圧では低い。(CN)₂-O₂ 当量混合物の焰が引き込まれる限界速度は1 atm で 270 cm/sec, 50 psia で 12 m/sec である。

VI. パラシアン

ジシアンを取り扱っているとしばしば起こることであるが、黒カッ色の固体ができることに遭遇する。これはパラシアンと呼ばれるもので、1829年すでにJohnstonによって発見されたという。シアン化銀またはシアン化水銀を熱分解し、ジシアンを発生させる時に、黒カッ色の固体として残る。Troost と Hautefeuille¹³⁾ はこれをシアンの重合物と考え、パラシアンの生成、分解について研究している。パラシアンは多くの研究者によって種々な反応の際に生成することを確認されているが、シアン化銀、シアン酸銀、シアン化水銀、ヨウ化シアン、ヨウ化シアヌル等の加熱、ジシアン自体の加熱光重合、または放射線重合、シアン塩の電気分解等々いづれもシアンまたはジシアンを経てパラシアンに到るものである。それぞれの報告は200°C, 300°Cあるいは400°C, 500°Cにシアン化合物またはジシアンを熱しているが、一般的にはジシアンからパラシアンに変化し易い温度は300°Cないし600°Cであり、その際介在する出発物質、その分解物または不純物によって進行状況が異なる。圧力を高くすれば、温度がやや低くても反応は進行しやすい。Troost と Hautefeuille によれば、ジシアンを常圧で500°Cに保つと、非常にゆっくりとパラシアンになると記しているが、Cullis と Yates⁸⁾ の研究では非常に純粋にしたジシアンは変化しないことを確認している。微量の不純物の影響が大きい反応であろう。

一たん生成したパラシアンは860°Cに熱するとジシアンガスに容易に変化し、これを冷所に凝縮させるとシアンの液体または固体になる。さらに温度をあげ、1200°C近辺に熱すると、炭素と窒素へと分解する反応が起る。Troost と Hautefeuille¹³⁾ はパラシアンと平衡を保

表 2 C₂N₂-O₂ 焰の温度測定 °K

O ₂ %	C ₂ N ₂ %	測 定 値	計 算 値
25.3	74.7	2580, 2640	
26.8	73.2	3090, 3120	
33.3	66.7	3270	3,200
36.5	63.5	3333	
50.0	50.0	4640	4,835
62.0	38.0	4453	
66.7	33.3	4003, 4043, 4073, 4143	3,700

つジシアン蒸気として表3に示す値を測定している。

表3 パラシアンの蒸気圧

温度℃	蒸気圧 mm	温度℃	蒸気圧 mm	温度℃	蒸気圧 mm
502	54	575	129*	601	318
506	56	587	157	629	868*
559	123*	599	275*	640	1310

*は AgCN より得たパラシアン, 他は Hg(CN)₂ より得たもの

彼らも Terwen¹⁴⁾ もジシアンの固体とパラシアンとをあかかも、黄リンと赤リンの Monotropy の関係として種々説明している。液体のジシアンは適当な触媒と接触させておくとしだいにパラシアンに変る。また安定なパラシアンは気化させて、エネルギーを与え、これを凝縮させるとエネルギーの高いジシアンの液体または固体を与えるというのである。パラシアンとジシアンの気体が直接平衡を保っているのか途中微量のモノシアンが、平衡に介在しているのか、議論の余地のあるところであろう。

しかし厳密な意味で物理定数の一定なパラシアンが常にできることはあり得ないのではないかと、すなわちいろいろなルートを経て生成するパラシアンが分子構造上、(あるいは結晶構造上) 常に同じものになるかどうか、まだ疑問の余地がある。Bircumshaw, Tailer および Wiffen¹⁵⁾ はオキサミド (CONH₂) を脱水して得たパラシアンとシアン化水銀からつくったものとが明かに異なった性質を示していることを、その赤外吸収スペクトルおよび熱をかけあるいは濃硫酸で処理したもののスペクトル等から確認している。われわれもいろいろな条件下で生成したパラシアンの赤外吸収が必ずしも同一でない事を経験している。

パラシアンの構造については、いろいろな構造式が出されてをりこれらを下に示すがこの中でも(1)の構造が

(1)

(2)

(3)

(4)

最も可能性があろう。実際には(1)を主体としところどころが不規則になって(2)または(3)の構造の混じったものではあるまいか。

VII. ジシアンの合成

Gay Lussac がジシアンを発見したのはシアン化銀の熱分解によった。兩来、実験室においてジシアンを得るにはシアン化銀、シアン化水銀、その他重金属のシアン化物の分解がしばしば用いられている。AgCN または AuCN, Hg(CN)₂, Hg(CN)₂ と HgCl₂, Cu(CN)₂, Cu(CN)₂ と MnO₂-AcOH, Cu(CN)₂ と FeCl₃, CuCN と FeCl₃ 等が報告されているが、実験室において特に純粋なジシアンを得る目的には Hg(CN)₂^{9,13)} または AgCN^{8,13,14)} が良い。その中でも Hg(CN)₂ を熱してつくる場合は、分解温度においてパラシアンの黒カッ色固体ができると同時に、Hg(CN)₂ が昇華してくるので精製に手を要するのに対して、AgCN の場合はその心配がない。次に銀塩を用いた場合の実験室的製法を示す。

ジシアンの合成法 その1 硝酸銀の飽和水溶液と、78% のシアン化カリウム水溶液から得た沈殿をただちに口過し混在する塩化銀を除くために熱アンモニア水(比重 0.88) から再結晶を繰返して得た、塩素を含まない白色結晶を 140℃ よりやや上の温度で4日間乾燥し、アンモニアと水を追出す。さらに、220~330℃ に熱してアンモニアを完全に追い出し、次に 330~380℃ に温度を上げると分解してジシアンが出てくる。これを P₂O₅ の上を通して乾燥し、冷却して液化採取する。

この方法は高価な銀を用いねばならないので、量を多く採取する必要がある場合には適しない。実験室で数百グラムの単位でジシアンを製造するには、硫酸銅とシアン化カリまたはシアン化ナトリウムの複分解によってできるシアン化第二銅の分解反応^{4,6,16~19)} を利用するのが適当であり、一般に使用されている。1回に数十グラムのジシアンをつくる例を次に示す。

ジシアンの合成法 その2 硫酸銅結晶粉末(90℃に加温)上に濃シアン化ナトリウム水溶液をあたたためて滴下漏斗より滴下し、発生してくるガスは冷却器でまず水を除き、塩化カルシウムで乾かしたのちドライアイス等の寒剤で -55℃ 以下に冷却し、固体としてとる。発生ガス中には、二酸化炭素とシアン化水素が混じってくる。後者は水洗によっても比較的簡単に除くことができるが、前者は簡単に行かないので、一度固体としてとったものを再々蒸留することによって除く。この方法はジシアンの物理定数測定など、厳密な研究の試料製造には適しない。この反応の化学方程式を次にあげておく。

反応フラスコ中にはシアン化第一銅が残存しているので当量の塩化第二鉄を加えれば次式にしたがってさらにジシアンが発生する。

VIII. ジシアンの工業的製造法

ジシアンは工業原料製造の規模においては未だ生産されていない。ここにいう工業的製造法とは工業生産に適当した製造方法の意味である。天然ガス中、あるいは石炭の乾留生成物中には種々の含有率でジシアンが検出されるが、これは結局回収されないで終わっている。

ジシアンの工業的製法としてすでに数多くの特許が各国で公表されているが、工業的製法である限り廉価な原料を用いてできるだけ経済的な工程によって製造するのでなければならない。この意味からも第二次大戦以後工業原料として大いに利用されるようになった青酸を原料とする方法が現在最も適当であると思う。

青酸はかつては金属ナトリウムと木炭とアンモニアから製造されたシアン化ナトリウムを原料としていたのが、現在では直接天然ガスとアンモニア混合物の酸化による Andrussov 法によって製造される上に、Sohio 法によるアクリルニトリル製造の副産物として多量に副生される。一時はこの副生青酸をいかに有効に利用するかが、アクリルニトリル製造業者の一大課題でさえあった。

青酸を原料としたジシアンの製造法特許は数多い。これを大別してみると、酸化剤に i) 空気または酸素を使うもの²⁰⁾, ii) 塩素を使うもの²¹⁾, iii) 二酸化窒素を使うもの²²⁾, iv) 金属酸化物を用いるもの²³⁾, v) 触媒による脱水素²⁴⁾, vi) 不飽和有機化合物による脱水素²⁵⁾による反応等がある。反応形式は固体触媒-気相反応もあれば、液相中の反応もあり、温度も常温より 1000°C まで種々ある。申請会社別にみると、米国の The Pure Oil Company とドイツの Rohm & Haas GmbH が多いのに気がつく。前者は青酸を 100~400°C 気相において、二酸化窒素で酸化する方法を主とし、後者は青酸を 300~800°C 気相において銀その他金触媒を用いて酸素で酸化することを主としている。われわれの研究所においては上記の方法と違った方法によるジシアンの製造法²⁶⁾の研究をすすめている。その基本になる反応は以下に述べるものであって、われわれの発見した反応であ

る。青酸と二酸化窒素を第二銅塩水溶液に接触せしめると、常温以下あるいは 0°C においてもただちに反応してジシアンと酸化窒素 (NO) を発生する。そして条件を適当に選ぶことによって青酸の反応率を 97~98% にし、(CN)₂ の収率を 95% 以上にすることができる。この際すでにのべたようにジシアンが水と反応して二酸化炭素を生ずるが、同時に窒素も混合してくる。この副反応と平行して、オキサミドもわずかに沈殿する。これらの副反応を最小におさえることが、実際にジシアンを生産する場合の一ポイントである。この反応において有利なことは、触媒として働く銅イオンが安定なものであって、操作ロス以外には考えられないことであり、酸化剤としての二酸化窒素は NO の形で回収し、酸素で酸化して循環的に使用できることであり、したがって副反応によって消費せられる部分を補充してやるだけでよい。

これらの副反応は pH が高い程、温度が高い程、圧力が高い程、そしてジシアンと水との接触時間が長い程起りやすい。

Tennessee Valley Authority²⁷⁾ では、ジシアンを経て、オキサミドをつくる製造研究を実施したが、その方法は The Pure Oil Company の USP 2,884,308 と CuO の懸濁液を用いる USP 2,841,472 の方法を組合せたような方法である。すなわち青酸と二酸化窒素の反応によって生成するガス中の未反応の青酸を CuO の懸濁液中で Cu(CN)₂ とし、これを CuCN とジシアンに分ける。CuCN はさらに口過して固体とし、CuO とジシアンに分解する方法である。

以上に述べたほかに、ジシアンの製法として炭素と窒素の直接結合によってつくることが考えられ、試みられているが、安定な N₂ を活性化するには非常に高温か、特別な方法でエネルギーを与えなければならず、また固体の炭素をいかにして表面積を大きくするかの工夫が必要である。とにかく工業的に見込のある方法は未だ発明されていないと思う。これらの試みを以下に列挙する。

i) 鉄を溶媒として炭素をこれにとかし、1800°C において窒素ガスを吹込みジシアンを造る²⁸⁾。

ii) 窒素気流中炭素アーク灯により合成する。温度

がまだ十分に研究されていないということである。その理由は今まで述べたことからある程度察することができ。

ジシアンの化学反応研究は必然的にその工業的利用に結びつくものであるから、まずこの章では合成原料として工業的に利用するという点から眺めてみよう。

アンモニアが工業化されていない頃の考えに炭素と窒素を直接結合させてジシアンを造り、これを水で分解して一酸化炭素、二酸化炭素、およびアンモニアに分解するアンモニア合成法があった²⁸⁾が、現代では意味がない。

すでに述べたようにハロゲン分子になぞらえたジシアンの利用は多くの人によって考えられ研究されているが、未だシアノ化試剤としての道は開けていない。

水酸化ナトリウムに吸収させて青化ナトリウムとシアノ酸ナトリウムをつくることはできる。しかしシアノ酸ソーダは現在では尿素と炭酸ナトリウムとの加熱分解で製造され、純度は高くないが除草剤として廉価に販売されているので、今直ちに工業的製法になり得ない。水素添加してエチレンジアミンをつくることもできるが、経済的に、エチレンジクロリド-アンモニア法に勝るようにするにはかなりの研究を要する。

ジシアンを加水分解すれば緩効性窒素肥料の性質をもつオキサミドができこれをさらに加水分解するとシュウ酸ができる。これら一連の研究はわれわれの研究所において進められている。

硫化水素と反応すればチオキサミド $H_2N-CS-CS-NH_2$ ができるが、この化合物の用途はまだ開発されていない。

比較的数多く発表されているのがアミン³⁵⁾との反応である。このほかアルコール^{36~38)}、フェノール^{17, 39~41)}、アルデヒド⁴⁰⁾、グリニャール試剤^{43, 44)}、ヒドラジン^{45~47)}、グアニジン^{48~51)}、アジ化水素酸⁵²⁾ および活性水素をもった化合物^{53~60)} との反応が発表されているが、未だ工業的利用価値のあるものはほとんどない。しかし、これらの反応の中で医薬品の合成等、いわゆる Fine Chemical Industry に利用され得るものはかなりあると思う。

化学反応を工業的に利用するという意味からは離れるが、すでにのべた、ジシアン-酸素燐が $4000^\circ C$ 以上の高温を与えるという性質は、充分利用の途のある事実であることを、ここに記しておく。

XI. ジシアンの加水反応

加水分解反応には、アルカリによる加水分解と、酸による加水分解とがあるが、ここでは後者について述べる

ことにする。

一般にニトリル類は加水分解してアミドになりカルボン酸になるが、ジシアンの場合はアセトニトリル、アクリルニトリル、青酸等に比べて反応速度の遅いことが、一つの特徴である。加水分解によってゆっくりとオキサミドが生成するが、この化合物の溶解度が非常に小さいため沈殿として析出し、常温においては一応この段階でとまる。温度が高い場合はシュウ酸が少しづつ生成して行く。加水分解剤には種々な試剤が用いられるが、塩酸^{27, 61)}、アセトアルデヒド⁴²⁾、過酸化水素^{62~64)}、塩酸-酢酸⁶⁵⁾、硫酸-酸化水銀⁶⁶⁾、硫酸-酸化カドミウム⁶⁶⁾(または亜鉛)が適当である。われわれもこれらを追試しいずれも有効にオキサミドを与えることを確認した。

オキサミドを与える加水分解反応以外にジシアンの片方のシアノ基だけが加水分解される反応がある^{67, 68)}。生成物はシアノフォルムアミドである。

以下これらの反応をやや詳しく述べよう。

i. 硫酸-酸化水銀による加水反応 Travagli は 15~35% 硫酸 150 ml に対して HgO 0.2~2 g を加えた溶液を温度 $25\sim65^\circ C$ の範囲で $(CN)_2$ を反応させた結果次のような結論を得ている。

i) HgO の量は 1~1.2 g まではオキサミドの生成量を増すが、それ以上加えてもほとんど影響がない。

ii) 硫酸の適当な濃度は 20~25% の範囲にあり、それ以下ではオキサミドの生成少なく、それ以上の濃度ではオキサミドからシュウ酸への加水分解が起る。

iii) 反応温度は $35^\circ C$ あるいは $40^\circ C$ 以下がよい。これ以上の温度では、オキサミドの加水分解がおけると同時に、水銀がオキサミドに伴って、沈殿するおそれがある。

iv) 25% 硫酸 150 ml に HgO 1~1.2 g を加えたものを用いて $40^\circ C$ で 4.6~4.7 g の $(CN)_2$ を加水分解すれば、ほとんど理論値に近い収量でオキサミドが得られる。

この反応は HgO 触媒によるアセチレンの加水分解に似ている。オキサミドの結晶の析出速度も速い部に属する。

2. アセトアルデヒドとジシアンの反応 アセトアルデヒド水溶液とジシアンの反応は、1859 年 Liebig によってリンゴ酸を合成しようとしてなされた。予想と全く違った反応がおこりオキサミドができたことが報告されている。Langenbeck はこれを追試し、途中アセトアルデヒドの付加化合物 $C_4H_5O_3N_2$ をとり出し、これが分解してアセトアルデヒドとオキサミド各 1 分子ができることを認めた。そして中間化合物を

$\text{H}_2\text{N}-\dot{\text{C}}=\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ であると推定している。

アセトアルデヒドによるジシアンの加水分解の反応は比解的遅い。

3. 過酸化水素による加水分解反応 一般にニトリル類は過酸化水素によって加水分解反応が起り酸アミドを生ずる。

これは触媒反応というよりは H_2O_2 が $-\text{C}\equiv\text{N}$ に付加して分解する反応であってシアノ基 1 箇に対して過酸化水素 1 分子が費される。ジシアンの場合は

であるから、青酸に過酸化水素を働かせることによってオキサミドを生成する。

4. 塩酸または硫酸とジシアンの反応について 酸に対するジシアンの反応は青酸の反応に比べて非常に遅い。青酸を 20~30% の塩酸に混合すると常温においても急激に発熱して次のような反応を完結し CO を放出する。

95% 硫酸を 0°C に冷却し青酸を気体として吹き込むと、ほとんど完全に吸収されて了い粘度は上昇する。常温に放置すると CO を放出し粘調な液となり CO の中には SO_2 も微量混じってくる。青酸は再び回収されることはない。

ジシアンの場合はこれと異なる。

i) 28% 塩酸に対する反応

約 9 ml の 28% 塩酸の上に $(\text{CN})_2$ 約 0.5 ml (0°C にて) を凝縮させ、管を封じ、0°C 自圧にて振とうし混合させるが油と水を混ざる場合のように何回も 2 液相に分れる。それでもしだいに溶解して行く。初期は溶解混合した状態で圧を減ずるか温度を上げるとジシアンは分離してくる。この封管のまま 10°C に保つと 1.5 時間の後にオキサミドの析出沈殿がはじまり結晶はどんどん増加して行く。沈殿の析出がはじまる迄の、この溶液のラマン効果は、ジシアンの線のみを示し、 $\text{C}\equiv\text{N}$ の線の強度の変化も認められなかった。HCl の付加化合物の生成が律速反応であって、これが分解してオキサミドができるのは速かに起る反応であるような印象を受ける。

ii) 濃硫酸に対する反応

i) と同様な方法で濃硫酸とジシアンを 0°C における

容積比 10:1 に混合し、そのラマン効果を追跡したところ、常温において $\text{C}\equiv\text{N}$ の線が完全に消えるのに 10 日を要した。反応後も無色透明な液であるが、これを水に注ぐとオキサミドが析出してくる。すなわち硫酸と結合して、一種の付加化合物(ラマン効果では検出できなかった。)ができて、これが水を加えることによってオキサミドに変化するらしい。なおオキサミドは濃硫酸によく溶ける。

5. シアノフォルムアミドの生成反応^{67,68)} ジシアンにごく少量の水を含んだ酸、たとえば 0.5% の水を含む氷酢酸を加え封管内で熱すると $\text{NC}-\text{CO}-\text{NH}_2$ になるが非常に長時間を要する。しかし Welcher によれば適当な溶媒と添加物を使うことによって、水の量を多くし、反応を速かにすることができるといふ。たとえば、ギ酸、酢酸、クロル酢酸、リシノレイン酸、シュウ酸、コハク酸またはクエン酸を用い、アセトニトリルを溶媒に混ざるか、あるいはこれらにリン酸系の酸を加えることによってジシアンを加圧下に加水し、70% 前後の収率で $\text{NC}-\text{CONH}_2$ ができると報じている。シアノフォルムアミドは殺線虫剤または殺ソ剤としての効果があるといわれている。

XII. ジシアンの水添または還元反応

1. 水素との反応 ジシアンと水素を反応させると青酸を生じ、

の平衡が成立つが 550~675°C においてはほとんど右に寄っており、625°C に 48 時間保つことによって HCN が 98% になると報じられている⁶⁹⁾。

2. 比較的低温におけるジシアンの還元 種々のものが生成する。Failey⁷⁰⁾によれば、ジシアンをスズと塩酸で還元してエチレンジアミン ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) を得ている。確かにジシアンを種々の還元剤を用いて液相水添をすればエチレンジアミンを得るが、同時にメチルアミン (CH_3NH_2)、エチルアミン ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$)、アンモニア等が生成するので、必ずしも収率は良くない。

3. ジシアンとヨウ化水素の反応 ジシアンにヨウ化水素酸を反応させると、還元反応と加水分解反応が同時に起り、

グリシン⁷¹⁾が生成することが報告されている。

XIII. シアノ化反応

有機化合物のハロゲン化反応の場合は、ハロゲンが先

ず解離するが、エネルギーの高い状態に励起されて反応が始まる。ジシアンの場合は解離エネルギーが高いので、同様な反応を行なわせるには、高温において反応させねばならない。またハロゲンが、

のように解離し、 Cl^+ が重要な役割を果すのであるが、 CN^+ は生成しにくく、したがって反応様相も異なるはずである。解離エネルギーの比較は次のようである。

Cl_2	Br_2	$(\text{CN})_2$
58kcal/mol	45kcal/mol	120~130kcal/mol

無触媒の場合メタンとジシアンまたはエタンとジシアンの反応は700°C以上で起り、アセトニトリルおよびアクリルニトリル⁷³⁾がそれぞれできる。同様にエチレンとジシアン⁷³⁾ではアクリルニトリルと青酸を生ずる。1500°Cで触媒を用いるとエチレンとジシアンから低収率でサクシノニトリル ($\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$)⁷⁴⁾ ができることが報告されている。しかし工業的にはアクリルニトリルやアセトニトリルはプロピレンとアンモニアの酸化(Sohio法)によって得られるからジシアンの有効な反応とはいえない。ジシアンによるシアノ化反応はできるだけ低い温度で実施すべきであろう。ジシアンの特異な性質を利用した反応の中でシアノ化反応とも考えられるものを以下に示すことにする。

1. ジシアンとブタジエンの反応 ジシアンを工業的に利用しようとする者は、ジシアンとブタジエンからアジポニトリルを合成したいと考える人が多い。その試みは Janz, Ascah と Keenan⁷⁵⁾ によってなされたが、予期に反して2-シアノピリジンが得られた。彼等は温度480°C、常圧において、ジシアン：ブタジエンを1：1のモル比で無触媒の反応器の中を器内通過時間98sec、全時間13時間で反応させ、未反応物ならびに反応生成物としての混合物84.5%を得た。その中からガス分を除き凝縮物として38.5%を、さらにこれを3留分に分け、中央留分として38.5%×47% すなわち18.1%の2-シアノピリジンを得ている。前後の留分にはβ-ムコニトリル ($\text{NC}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CN}$) のないことをたしかめ、後留分から2,2'-ジピリジルと2-シアノ-2-ピコリンらしい物質を取り出し、前留分は主として4-ビニルシクロヘキセンであることを知った。この反応は温度を変えると生成物の収量も変化し470~700°Cの間で接触時間0~100secの条件では480°Cにおいて2-シアノピリジンの収率が最高であること、600°C付近では4-ビニルシクロヘキセンが非常に減ってくることを確認している。

ジシアンの $-\text{C}\equiv\text{N}$ はブタジエンに対し、無水マレイ

ン酸のような dienophilic な性質を示し、Diels-Alder型の反応をしている。

ここに注目すべきことはジシアンが他のニトリル類、すなわちアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、青酸等に比して、この反応の Space timeyield が特別に高いことである。理由は明かではないが $(\text{CN})_2$ の dienophilicity が最も大きいというべきであろう。彼らはさらにこの反応の触媒⁷⁶⁾について研究し Al_2O_3 上に13%の Cr_2O_3 を加えたものが効力のあることを明らかにしている。

2. ジシアンと芳香族化合物との反応 ジシアンと芳香族炭化水素との反応の場合には、シアノ化反応が一応行なわれているように思われる。以下数例についてこれを示す。

i 高温における反応 Janz の研究によれば⁷⁷⁾、ベンゼンとジシアンとを当量混合して、500°Cで20sec接触させるだけの場合は、シアノベンゼンが微量であるが、640°Cでは少量、750°Cではかなりの量の生成がみられる。しかし同時にビフェニルもできる。この際ジシアンを過剰に使うと、ビフェニルは減り、パラシアノもあまりできない。745°Cにおいて当量の2倍以上のジシアンを用いて2~3secの接触時間で反応させると、ベンゼンに対し、42%のシアノベンゼンと1~5%のジシアノベンゼンができる。この反応は充テン物等によって影響され、収率の減少を起す。

シアノベンゼンにさらにジシアンを作用させる場合は、720°C、1.5倍の $(\text{CN})_2$ を用いる条件で、2secの接

触時間では転化率 14%, 収率 26%, 18sec の接触時間では転化率 20%, 収率 63% で, ジシアンベンゼンができるという。このジシアンベンゼンは, テレフトロニトリル 65~85% イソフトロニトリル 15~35% で, オルト体が生成しないところが特徴的である。

ナフタリンとジシアンの反応の場合は 350~400°C 付近で 1-シアノナフタリンができると報告されている。Merz と Weith⁷⁸⁾ によれば 350°C 付近にてナフタリンと $\text{Hg}(\text{CN})_2$ とを長時間接触させ, HCN の発生を認め, 加水分解して α -ナフトエ酸を検出しているが収率は低い。

ii 常温付近における反応 Vorländer⁷⁹⁾ の研究によると, ジシアンと塩化水素ガスの混合物をベンゼン中に AlCl_3 を混和したものの中に 40°C にて通じて反応させ, 反応生成物を希塩酸で処理したところ, シアン化ベンゾイル ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCN}$) 24% と, ベンズニトリル ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$) 6% が得られ, ベンジル ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$) が微量できた。ベンゼンの沸点または凝固点で反応させると収率はもっと低いという。

彼はこの反応を次のように説明している。

ベンゼン核を有するその他の化合物についてもやはり同様な反応が行なわれる。

以上の諸反応より推察するに, ジシアンは dienophilic であると同様にベンゼン核との親和性も見逃せない。芳香核へのシアノ化反応が果して $(\text{CN})_2 \rightarrow 2\text{CN}$ の解離によって生じた CN ラジカルの反応であるか, もしくは (2) の (i) の例にみるような $(\text{CN})_2$ のままで付加したのち C-C 結合がきれる反応であるか, まだそれについての十分なデータが得られていないように思う。ジシアンについては在来あまり研究がなされていないように思われるので, 研究が進展すれば, いずれ適当なシアノ化反応が見出されることと思う。

以上の外にジシアンと各種化合物との反応について述べるべきであるが, 紙面の都合上割愛しなければならない。幸にして Chemical Review⁸⁰⁾ に一応の記載があるのでこれを参考にして戴き度い。以下に化合物の種類と参考文献を例挙して筆をおくことにする。

カセイアルカリ 81)

アルカリアミド 82)

アンモニア 83) 84) 85)

硫化水素 86) 87) 88)

アミン類 89) 90) 91) 92) 93)

ヒドラジンおよび誘導体 45) 46) 47) 94) 95) 96) 97)

セミカルバジド, アミノグアニジン 98)

ヒドロキシラミンおよび誘導体 99) 100) 101)

グアニジンおよび誘導体 48) 49) 50) 51) 102)

チオ尿素 103) 104)

グリニヤール試薬 43) 44) 105) 106) 107) 108)

アルコール類 109) 36) 37) 38)

グリコール 110)

フェノール類 39) 40) 41)

チオール類, チオフェノール類 111)

アルデヒド 42) 112)

アジ化水素 52), ジアゾアルカン 113)

活性水素をもつ化合物 53) 54) 55) 56) 57) 58) 59) 60)

フェニルアセチレンナトリウム 114)

(昭和 42 年 10 月 2 日受理)

文 献

- 1) A.B. Elkins, "Chemistry of Industrial Toxicity" p. 93 (1950) John Wiley and Sons, Inc.
- 2) J.M. McNerney, H.H. Schrenk, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **21** 121 (1960)
- 3) L. Pauling, H.D. Springall, K.G. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* **61** 927 (1939)
- 4) J.W. Knowlton, E.J. Prosen, *J. Research Natl. Bur. Standards* **46** 489 (1951)
- 5) R.P. Welcher, D.J. Berets, L.E. Sentz, *Ind. Eng. Chem.* **49** 1755 (1957)
- 6) G. Pannetier, P. Laffitte, *Compt. rend.* **226** 341 (1948)
- 7) N.C. Robertson, R.N. Pease, *J. Chem. Phys.* **10** 490 (1942)
- 8) C.F. Cullis, J.G. Yates, *J. Chem. Soc.* **1964** 2833
- 9) N. Thomas, A.G. Gaydon, L. Brewer, *J. Chem. Phys.* **20** 369 (1952)
- 10) R.H. Wilson, Jr., J.B. Conway, A. Engelbrecht, A.V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.* **73** 5514 (1951)
- 11) J.B. Conway, R.H. Wilson, Jr., A.V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 499 (1953)
- 12) J.B. Conway, A.V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 2972 (1958)
- 13) M.M.L. Troost, P. Hautefeuille, *Compt. rend.*

- 66 735, 795 (1868)
- 14) J.W. Terwen, *Z. Physik. Chem.* **91** 469 (1916)
- 15) L.L. Bircumshaw, F.M. Tayler, D.H. Wiffen, *J. Chem. Soc.* **1954** 931
- 16) C. Noir, M. Tchong-Datchange, *Compt. rend.* **187** 126 (1928)
- 17) G. Hahn, W. Leopold, *Ber.* **68** 1974 (1935)
- 18) T. Wallis, *Ann.* **345** 362 (1906)
- 19) G. Brauer, "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry" (2nd Edition) Vol 1 660~662 (1963)
- 20) *USP* 2, 712, 493 (1955); 2, 955, 022 (1960); 3, 065, 057 (1962); 3, 239, 309 (1966); *GP* 1, 040, 521 (1959); *GP* 1, 056, 101 (1959); 1, 079, 611 (1960); 1, 197, 860 (1965); *BP* 932, 520 (1963)
- 21) *USP* 2, 399, 361 (1946)
- 22) *USP* 2, 884, 308 (1959); 3, 020, 126 (1962); 3, 065, 056 (1962); 3, 135, 528 (1964); *GP* 1, 156, 062 (1963); 1, 182, 216 (1964); *BP* 855, 493 (1960); 865, 333 (1961)
- 23) *USP* 2, 841, 472 (1958); 2, 955, 021 (1958)
- 24) *USP* 3, 031, 265 (1962); *GP* 1, 079, 612 (1960)
- 25) *GP* 926, 055 (1955)
- 26) S. Nakamura, *Ind. Eng. Chem. Research Results Service Ms No.* 67-454; 英国特許公報 1, 084, 477 (Sept. 20, 1967)
- 27) T.V.A. Report, Development in Technology of Fertilizer Production 4th Demonstration Aug. 1962 p 46
- 28) G. Erlwein, *GP* 199, 973 (1906)
- 29) R.E. Isbell, *Anal. Chem.* **35** 255 (1963)
- 30) 有泉昌, 能尾信一, 原竜三郎, *工化* **46** 237 (1943)
- 31) 池田早苗, 西田義郎, *分析化学* **13** 133, 433 (1964)
- 32) 後藤克己, 大蔵武, *分析化学* **4** 175 (1955)
- 33) 武井信典, *分析化学* **4** 479 (1955)
- 34) E.J. Brown, W.D. Willhide, K.L. Elmore, *J. Electrochem. Soc.* **111** 123 (1964)
- 35) H.M. Woodburn et al., *J. Org. Chem.* **14** 555 (1949); **15** 535, 541 (1950); **16** 1389 (1951); **17** 1235 (1952); **19** 863 (1954); **22** 846, 895 (1957); **23** 819 (1958)
- 36) A. Pinner, F. Klein, *Ber.* **11** 1475 (1878)
- 37) B. Tollens, *Ber.* **5** 621 (1872)
- 38) R. Wagner, B. Tollens, *Ber.* **5** 1045 (1872)
- 39) P. Karrer, J. Ferla, *Helv. Chim. Acta.* **4** 203 (1921)
- 40) H. Knobloch, E. Schraufstätter, *Chem. Ber.* **81** 224 (1948)
- 41) E. Schraufstätter, *Chem. Ber.* **81** 235 (1948)
- 42) W. Langenbeck, *Ann.* **469** 16 (1929)
- 43) V. Grignard, *Compt. rend.* **152** 388 (1911)
- 44) E.E. Blaise, *Compt. rend.* **132** 38 (1901)
- 45) T. Curtius, G.M. Dedichen, *J. prakt. Chem.* **50** 245 (1894)
- 46) G.M. Dedichen, *Chem. Zentr.* **1937 I.** 86
- 47) E.L. Rinman, *Ber.* **30** 1193 (1897)
- 48) A.W. Hoffmann, *Ann.* **67** 159 (1848)
- 49) A.W. Hoffmann, *Ber.* **2** 688 (1869)
- 50) F. Berger, *Ber.* **12** 1855 (1879)
- 51) O. Landgrebe, *Ber.* **10** 1587 (1877)
- 52) E. Oliveri-Mandalā, T. Passlacqua, *Gazz. chim. ital.* **41 II** 430 (1911)
- 53) M. Nenki, *Ber.* **5** 886 (1872)
- 54) W. Traube, *Ber.* **31** 191, 2938, 2946 (1898)
- 55) C. Hoepner, *Ann.* **332** 118 (1904)
- 56) W. Traube, *Ann.* **332** 104 (1904)
- 57) M. Braumann, *Ann.* **332** 133 (1904)
- 58) W. Sander, *Ann.* **332** 155 (1904)
- 59) H.M. Woodburn, T.J. Dolce, *J. Org. Chem.* **25** 452 (1960)
- 60) H. Fischer, K. Schneller, W. Zerweck, *Ber.* **55** 2390 (1922)
- 61) R. Schmitt, L. Glutz, *Ber.* **1** 66 (1868)
- 62) B. Radziszewski, *Ber.* **18** 355 (1885)
- 63) R.C. Scheridan, E.H. Brown, *J. Org. Chem.* **30** 668 (1965)
- 64) M.M. Berthelot, L. Péan de Saint-Gilles, *Compt. rend.* **56** 1170 (1862)
- 65) W.L. Fierce et al., *USP* 3, 037, 055 (1962)
- 66) G. Travagli, *Gazz. chim. ital.* **66** 525 (1936)
- 67) R.P. Welcher, *USP* 2, 804, 470 (1957)
- 68) R.P. Welcher, *USP* 2, 804, 471 (1957)
- 69) N.C. Robertson, R.N. Pease, *J. Am. Chem. Soc.* **64** 1880 (1942)
- 70) T. Fairley, *J. Chem. Soc.* **17** 363 (1864)
- 71) A. Emmerling, *Ber.* **6** 1351 (1873)
- 72) W.L. Fierce, W.J. Sandner, *USP* 2, 809, 987 (1957)
- 73) W.L. Fierce, W.J. Sandner, *USP* 2, 803, 642 (1957)
- 74) G.W. Ayers, W.L. Fierce, *USP* 2, 780, 638 (1957)
- 75) G.J. Janz, R.G. Ascah, A.G. Keenan, *Can. J. Research* **25B** 272, 283 (1947)
- 76) G.J. Janz, W.J.H. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.* **77** 3014 (1955)
- 77) G.J. Janz, *J. Am. Chem. Soc.* **74** 4529 (1952)
- 78) V. Merz, W. Weith, *Ber.* **10** 746 (1877)
- 79) D. Vorländer, *Ber.* **44** 2455 (1911)
- 80) T.A. Brotherton, J.W. Lynn, *Chem. Rev.* **59** 841~83 (1959)
- 81) R. Naumann, *Z. Elektrochem.* **16** 772 (1910)
- 82) A. Perret, R. Perrot, *compt. rend.* **199** 955 (1934)
- 83) O. Jacobson, A. Emmerling, *Ber.* **4** 949 (1871)
- 84) K.H. Geib, P. Harteck, *Ber.* **66 B** 1815 (1933)
- 85) W.L. Fierce, C. Lake, W.J. Sandner, *USP* 3, 020, 246 (1962)
- 86) G. Jander, H. Schmidt, *Wien Chemiker-Ztg.* **46** 49 (1943)
- 87) R. Anschütz, *Ann.* **254** 262 (1889)
- 88) G.B. De La Mater, *USP* 2, 732, 401 (1956)

- 89) A. Senf, *J. prakt. Chem.* [2] **35** 129, 130 (1887)
- 90) A.W. Hoffmann, *Ann.* **66** 130 (1848)
- 91) J. Strakosch, *Ber.* **5** 693 (1872)
- 92) A.W. Hoffmann, *Ber.* **20** 2251 (1887)
- 93) O. Hinberg, E. Schwantes, *Ber.* **36** 4039 (1903)
- 94) E. Bamberger, P. de Gruyter, *Ber.* **26** 2385 (1893)
- 95) J.A. Bladin, *Ber.* **18** 1544 (1885)
- 96) E. Fischer, *Ann.* **190** 138 (1878)
- 97) E.V. Meyer, A. Senf, *J. prakt. Chem.* **35** 531 (1887)
- 98) J. Thiele, K. Schleussner, *Ann.* **295** 161 (1897)
- 99) E. Fischer, *Ber.* **22** 1930 (1889)
- 100) F. Tiemann, *Ber.* **22** 1936 (1889)
- 101) D. Vorländer, F. Hoelkeskamp, P. Gunther, *Ber.* **65 B** 359 (1932)
- 102) A.W. Hoffmann, *Ber.* **3** 763 (1870)
- 103) P.A. Starke, *USP* **1**, 306, 862
- 104) R. Andreasch, *Ber.* **14** 1447 (1881)
- 105) K.R. Lynn, *Australian J. Chem.* **7** 303 (1954)
- 106) H.M. Woodburn, L.B. Lathroum, *J. Org. Chem.* **19** 285 (1954)
- 107) J.F. Eastham, V.F. Raaen, *Proc. Chem. Soc.* **1958** 149
- 108) E. Frankland, C.C. Graham, *J. Chem. Soc.* **37** 740 (1880)
- 109) J.U. Nef, *Ann.* **287** 265, 313 (1895)
- 110) H.M. Woodburn, A.B. Whitehouse, B.G. Paulter, *J. Org. Chem.* **24** 210 (1959)
- 111) H.M. Woodburn, C.E. Sroog, *J. Org. Chem.* **17** 371 (1952)
- 112) Attfield, *J. Chem. Soc.* **16** 94 (1863)
- 113) A. Peratoner, E. Azzarello, *Gazz. chim. ital.* **38** 76, 84, 88 (1907)
- 114) C. Moureu, I. Lazennec, *Bull. soc. chim.* [3] **35** 520 (1906)

—書 評—

Organic Reaction Mechanisms, 1966.

B.Capon, M.J. Perkins, C.W. Rees 編
Interscience Publishers, -John
Wiley & Sons, Newyork,
(1967). 481 ページ. 13ドル。

本書は昨年から刊行がはじまった有機反応メカニズムに関する文献集成シリーズの第2巻である。毎年その年度内に発表された主要文献を、反応の種類によって分類し、要点を解説し、時には批判を加えている。このような1年ごとの survey が最近いろいろな分野で刊行されるようになったのは、年々発表される論文の数が多くなりすぎて個々の研究者では情報処理を完全に行い得なくなったためである。有機反応メカニズム関係では、従来 *Advances in Physical Organic Chemistry* のようなシリーズがあるが、これは *Chemical Reviews* と同じようにいくつかのトピックについてまとめたものであった。物理有機化学の対象が有機分子の物性、立体化学、反応メ

カニズムまでを含んだ非常に広範囲なものになっている。現在では、この分野だけの文献についてもそのすべてに目を通すことが不可能なので、本シリーズによって多数の見落していた報文を教えられた。この第2巻は1966年度に発表された約2000の論文を整理したものである。本シリーズの主要目的が、「できるだけ広範囲に調査し、迅速に出版する」という点にあるため、個々の論文の紹介の仕方が編集者の主観によってまちまちで、必ずしも原著者が主眼と考えた点と一致していないのは止むを得ないであろう。

内容項目は、(1)古典的、非古典的カルボニウムイオン、(2)脂肪族親核置換、(3)脂肪族親電子置換、(4)脱離反応、(5)付加反応、(6)芳香族置換反応、(7)芳香環のラジカルおよび親電子置換、(8)分子内転位、(9)ラジカル反応、(10)カルベンおよびニトレン、(11)アルデヒドおよびケトンの反応、(12)酸(カルボン酸以外の有機酸も含む)とその誘導体の反応、(13)光化学、(14)酸化と還元、である。Cross reference として著者名索引と事項名索引がついており、後者には1966年版の第1巻で取りあげた文献の事項名もまとめられている。

(小林 道夫)